



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ABDIAS GOMES DOS SANTOS

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS MATERIAIS OBTIDOS NO  
PROCESSO DE CURA DOS ELETRODOS E OS IMPACTOS NO  
PROCESSO DE ATIVAÇÃO (PRIMEIRA CARGA) E O  
DESEMPENHO ELÉTRICO E DE CICLAGEM DA BATERIA DE  
CHUMBO**

Recife  
2025

ABDIAS GOMES DOS SANTOS

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS MATERIAIS OBTIDOS NO  
PROCESSO DE CURA DOS ELETRODOS E OS IMPACTOS NO  
PROCESSO DE ATIVAÇÃO (PRIMEIRA CARGA) E O  
DESEMPENHO ELÉTRICO E DE CICLAGEM DA BATERIA DE  
CHUMBO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em engenharia mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia mecânica. Área de concentração: Materiais e processo de fabricação

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Nadège Sophie Bouchonneau da Silva

Coorientadores: Dr<sup>a</sup> Magda Rosângela Santos Vieira e Dr. Flávio José da Silva

Recife  
2025

### Catálogo de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Santos, Abdias Gomes dos.

Estudo da correlação entre os materiais obtidos no processo de cura dos eletrodos e os impactos no processo de ativação (primeira carga) e o desempenho elétrico e de ciclagem da bateria de chumbo / Abdias Gomes dos Santos. - Recife, 2025. 153f.: il.

Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2025.

Orientação: Nadège Sophie Bouchonneau da Silva.

Coorientação: Magda Rosângela Santos Vieira.

Coorientação: Flávio José da Silva.

1. Bateria chumbo ácido; 2. Processo de cura; 3. Desempenho em ciclagem. I. Silva, Nadège Sophie Bouchonneau da. II. Vieira, Magda Rosângela Santos. III. Silva, Flávio José da. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ABDIAS GOMES DOS SANTOS

ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS MATERIAIS OBTIDOS NO  
PROCESSO DE CURA DOS ELETRODOS E OS IMPACTOS NO PROCESSO DE  
ATIVAÇÃO (PRIMEIRA CARGA) E O DESEMPENHO ELÉTRICO E DE  
CICLAGEM DA BATERIA DE CHUMBO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências de Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 14/11/2025

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Nadège Sophie Bouchonneau da Silva (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araújo Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares (Examinador Externo)  
Universidade Federal Fluminense



APROVACAO DA BANCA Nº 193/2025 - DEMEC (11.65.55) (Nº do Protocolo: NÃO  
PROTOCOLADO)

*(Assinado digitalmente em 04/12/2025 09:14 )*

KLEBER GONCALVES BEZERRA ALVES  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
DEMEC (11.65.55)  
Matrícula: ###104#4

*(Assinado digitalmente em 05/12/2025 09:23 )*

NADEGE SOPHIE BOUCHONNEAU DA SILVA  
VICE-COORDENADOR  
PPGEMEC (11.65.17)  
Matrícula: ###483#8

Visualize o documento original em <http://sipac.ufpe.br/documentos/> informando seu número: **193**, ano: **2025**, tipo:  
**APROVACAO DA BANCA**, data de emissão: **28/11/2025** e o código de verificação: **a71b03a1c3**

*Esse trabalho é em memória dos meus  
bisavôs Maria Tavares Barbosa e Abdias  
Lins Barbosa, que de algum lugar se  
orgulham do caminho que me orientaram a  
trilhar*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por permitir que eu desfrute das emoções e dos conhecimentos que a vida pode ofertar;

A Maria José Gomes dos Santos e José Ramos dos Santos Macedo que me deram o dom da vida e foram os primeiros mestres na escola da vida;

A minha princesa Clara Farias Gomes e Guilherme Moura Gomes por entender os momentos em que o pai precisa estudar e trabalhar;

Aos irmãos Davi e Danilo Gomes dos Santos pelo apoio e ajuda sempre com conselhos e pelos momentos de fraternidade que ainda podemos desfrutar mesmo em tempos difíceis;

A orientadora Dr<sup>a</sup>. Nadège Sophie Bouchonneau da Silva e aos co-orientadores Dr. Flavio José da Silva e co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Magda Rosângela Santos Veira pela paciência e pela confiança na transmissão dos conhecimentos tanto no domínio acadêmico como para a toda vida;

Ao INTM e CompoLab na Figura do professor Dr. Severino Leopoldino Urtiga filho, pelo suporte e infraestrutura para a realização de alguns dos ensaios obtidos nesse trabalho;

Ao corpo técnico do CompoLab em especial Rubens de Andrade Santos, Janaina André Sirino, Walter Leandro Cordeiro da Silva e Ivanilda Ramos de Melo, por todo apoio durante os ensaios;

Ao Dr. Euzebio Skovroinski por auxiliar na execução de alguns dos experimentos, apoio e incentivo do desenvolvimento intelectual.

A Toda a turma do programa de pós-graduação de 2021.1, pelos momentos de troca de experiência e apoio.

“A jornada do conhecimento é desafiadora, repleta de obstáculos que nos testam a cada passo. Mas é com resiliência e dedicação que transformamos dificuldades em conquistas, tornando o impossível de hoje no alicerce do sucesso de amanhã. Sou grato aos mestres que, ao longo do caminho, iluminaram minha trajetória e me inspiraram a nunca parar. Graças a eles, sigo em frente, superando meus próprios limites, com a certeza de que um dia também serei um mestre. E, como eles, darei o meu melhor para construir dias melhores para todos.” (Autor)

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tempo de residência no processo de cura (30, 45 e 60 horas) e da temperatura durante esse processo (55 e 90 °C) sobre o desempenho de baterias em ciclagem, conforme normas internacionais. As alterações morfológicas dos eletrodos foram acompanhadas ao longo do processo por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de raios X (DRX), análise de área superficial e porosidade. Os resultados dessas análises foram correlacionados com o desempenho das baterias em termos de ativação, capacidade nominal, desempenho em partida, ciclagem a 50% e 17,5% de profundidade de descarga, e avaliação em final de vida dos componentes. Os resultados indicaram que o tempo de cura está associado à eficiência na formação de uma rede tridimensional que conecta o material ativo. Entretanto, a temperatura de cura exerceu maior influência sobre o desempenho em ciclagem. Baterias com eletrodos contendo 7% de cristais 4BS em comparação a baterias contendo apenas 3% apresentaram 30 e 20% maior desempenho de ciclagem nos ensaios a 50 e 17,5% de profundidade de descarga respectivamente, evidenciando que não é o tempo de cura, mas os produtos formados, que determinam o desempenho final. Observou-se ainda que a temperatura influencia diretamente a conversão de 3BS em 4BS e o tamanho desses materiais. Cristais formados a 90 °C apresentaram crescimento 400% maior do que os formados a 55 °C, exibindo elevada resistência que impossibilitou sua conversão em material ativo positivo, inviabilizando o funcionamento da bateria. Em todas as condições avaliadas, a vida útil das baterias foi limitada pelo fenômeno de estratificação do eletrólito, que atingiu diferenças de densidade próximas a 40 g/L já nos quatro primeiros ciclos. Para investigar essa limitação, foi desenvolvido, testado e validado um sistema de medição que apresentou erro inferior a 1% em comparação a equipamentos comerciais. Os resultados ressaltam que a estratificação deve ser solucionada em estudos futuros antes de iniciar testes com aditivos, pois, caso contrário, a avaliação de seus efeitos não seria precisa, podendo levar a conclusões equivocadas.

**Palavras-chave:** Bateria chumbo ácido, processo de cura, tempo e temperatura na cura e desempenho em ciclagem.

## ABSTRACT

This work aimed to evaluate the influence of residence time in the curing process (30, 45, and 60 hours) and the temperature during this process (55 and 90 °C) on the cycling performance of batteries, in accordance with international standards. The morphological changes of the electrodes were monitored throughout the process by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), surface area analysis, and porosity measurements. The results of these analyses were correlated with battery performance in terms of activation, nominal capacity, cranking performance, cycling at 50% and 17.5% depth of discharge, and end-of-life component evaluation. The results indicated that curing time is associated with the efficiency of forming a three-dimensional network that connects the active material. However, curing temperature exerted a greater influence on cycling performance. Batteries with electrodes containing 7% 4BS crystals, compared to batteries containing only 3%, showed 30% and 20% higher cycling performance in tests at 50% and 17.5% depth of discharge, respectively, demonstrating that it is not the curing time but the products formed that determine final performance. It was also observed that temperature directly influences the conversion of 3BS into 4BS and the size of these materials. Crystals formed at 90 °C exhibited growth 400% greater than those formed at 55 °C, showing high strength that prevented their conversion into positive active material, rendering the battery inoperative. Under all evaluated conditions, battery lifetime was limited by the electrolyte stratification phenomenon, which reached density differences close to 40 g/L within the first four cycles. To investigate this limitation, a measurement system was developed, tested, and validated, showing error below 1% compared to commercial instruments. The results highlight that stratification must be addressed in future studies before beginning tests with additives, otherwise the evaluation of their effects would not be accurate and could lead to misleading conclusions.

**Keywords:** Lead-acid battery, curing process, curing time and temperature, and cycling performance.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	(a) Célula de uma bateria com 2V; (b) bateria com células conectadas em paralelo com 4V.	32
Figura 2 –	Fluxo das reações eletroquímicas	32
Figura 3 –	Esquema das reações de descarga da bateria.	33
Figura 4 –	Esquema das reações de carga das baterias	34
Figura 5 –	Principais componentes da bateria.	35
Figura 6 –	Esquema da montagem de um elemento, disposição dos componentes	35
Figura 7 –	Placas de mesma polaridade conectadas aos straps	36
Figura 8 –	(Esquerda) Grade fundida e (direita) grade expandida, detalhe na região da orelha.	37
Figura 9 –	Correlação de $H_2SO_4$ e tensão da bateria [60].	45
Figura 10 –	Placa envelopada com um separador de PE	46
Figura 11 –	Separador AGM (a) na bateria sem o strap (b)isolado	47
Figura 12 –	(Direita)placa positiva e (esquerda)negativa.	49
Figura 13 –	Forma natural do $\alpha$ -PbO e $\beta$ -PbO	51
Figura 14 –	Diagrama de pourbaix do chumbo em meio acido	55
Figura 15 –	Evolução da formação do dióxido de chumbo na bateria.	60
Figura 16 –	Esquema da formação dos cristais de sulfato.	61
Figura 17 –	Esquema da eletroquímica da bateria.	62
Figura 18 –	Diagrama de fase da liga Pb-Ca	64
Figura 19 –	Esquema do material particulado que dará origem a uma estrutura dimensional	67
Figura 20 –	Esquema da união entre o dos materiais da massa e do conjunto com a grade.	70
Figura 21	Fluxograma resumido do trabalho do estudo da variável tempo no processo de cura	72
Figura 22 –	Fluxograma resumido do trabalho do estudo da variável temperatura no processo de cura.	73
Figura 23 –	Fluxograma resumido do trabalho do desenvolvimento do método de avaliação da estratificação.	73
Figura 24 –	(a)Masseira Industrial Oxmaster da fabricante Wirtz;(b) Massa positiva.	74
Figura 25 –	Avaliação do teor de Pb residual (Pb livre) presente na pasta no início do processo de cura.	76
Figura 26 –	Equipamento de composição química das ligas de Pb. (Spark)	77
Figura 27 –	Eletrodo para medição do fenômeno de estratificação.	81

Figura 28 –	(a1 e b1) Óxido obtido no reator atrito, (a2 e b2) Óxido obtido no reator Barton.	85
Figura 29 –	Material positivo, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60horas de cura respectivamente(linhas).	87
Figura 30 –	Material negativo, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60horas de cura respectivamente(linhas)	88
Figura 31 –	Diferentes períodos de cura do eletrodo positivo de 30, 45 e 60h (de baixo para cima).	89
Figura 32 –	DRX de Resultado dos diferentes períodos de cura do eletrodo negativo de 30, 45 e 60h.(baixo para cima).	90
Figura 33–	Material ativo positivo ativado, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60horas de cura(linhas).	93
Figura 34 –	Material ativo negativo ativado, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60horas de cura(linhas).	94
Figura 35 –	DRX dos eletrodos positivos com cura de 30, 45 e 60h (baixo para cima) após a ativação.	95
Figura 36 –	DRX dos eletrodos negativos de 30, 45 e 60h (baixo para cima) após a ativação da bateria.	96
Figura 37 –	Resultados comparativo entre as baterias produzidas com cura de 30,45 e 60h em 3 testes de capacidade.	98
Figura 38 –	Resultado do ensaio de CCA nas amostras.	99
Figura 39 –	Resultado de desempenho de ciclagem das baterias de 30,45 e 60h	101
Figura 40 –	Resultado do teardown das baterias após o teste de ciclagem a 50% de DoD.	102
Figura 41 –	Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	102
Figura 42 –	Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior.	103
Figura 43 –	Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	104
Figura 44 –	Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior.	104



Figura 45 –	Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	105
Figura 46 –	Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior.	105
Figura 47 –	DRX das placas de 30h após ensaio de 50% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	107
Figura 48 –	DRX das placas de 45h após ensaio de 50% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	107
Figura 49 –	DRX das placas de 60h após ensaio de 50% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	108
Figura 50 –	Resultado de desempenho em ciclagem de 17,5% para amostras de 30, 45 e 60h.	109
Figura 51 –	Resultado da análise de teardown após o ensaio de ciclagem em 17,5%	110
Figura 52 –	Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	112
Figura 53 –	Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior.	112
Figura 54 –	Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	113
Figura 55 –	Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior	113
Figura 56 –	Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	114
Figura 57 –	Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior.	114
Figura 58 –	Material ativo negativo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior.	115
Figura 59 –	Material ativo negativo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior	115
Figura 60 –	Material ativo negativo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	116

Figura 61 –	Material ativo negativo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior	116
Figura 62 –	Material ativo negativo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior.	117
Figura 63 –	Material ativo negativo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior.	117
Figura 64 –	DRX das placas positivas de 30h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	118
Figura 65 –	DRX das placas positivas de 45h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	119
Figura 66 –	DRX das placas positivas de 60h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo)	119
Figura 67 –	DRX das placas negativas de 30h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	120
Figura 68 –	DRX das placas negativas de 45h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	120
Figura 69 –	DRX das placas negativas de 60h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo).	121
Figura 70 –	Material positivo curado com 90°C, amplificação de 2,5K(a), 5K(b) e 10K(c).	123
Figura 71 –	Material positivo curado com 55°C, amplificação de 2,5K(a), 5K(b) e 10K(c).	123
Figura 72 –	Difratograma dos materiais curados com 90°C (Cima) e 55°C (Baixo).	124
Figura 73 –	Ilustração do fenômeno de estratificação no eletrodo.	129
Figura 74 –	Comportamento do eletrodo de chumbo ao longo dos 400 ciclos entre os potenciais +1,3 e 2,2V (vs ESC) a uma taxa de varredura de 10 mV.s <sup>-1</sup> , voltamograma(a), picos de corrente catódica(b).	131
Figura 75 –	Comportamento do eletrodo de chumbo ao longo dos 400 ciclos entre os potenciais -1,1V e 0 (vs ESC) a uma taxa de varredura de 10 mV.s <sup>-1</sup> , voltamograma(a), picos de corrente anódica(b).	133
Figura 76 –	Morfologia dos eletrodos negativo(a) e positivo(b), após o processo de ativação por meio da voltametria	134
Figura 77 –	Resultados dos picos cristalográficos no eletrodo negativo(a) e positivo(b) após ativação, identificação nos números de referência JCPDS (Pb, 96-101-1120), (PbO, 96-231-0434), ( $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> , 96-900-9092) e ( $\beta$ -PbO <sub>2</sub> , 96-900-9092).	135

Figura 78–	Montagem da análise realizada (a). Gráfico de resposta do potencial do eletrodo em função da densidade do eletrólito (b).	136
Figura 79 –	Montagem simplificada dos eletrodos no interior de uma da célula da bateria.	138
Figura 80 –	Resultado dos valores de densidade na região superior e inferior das 6 células da bateria	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tabela de pureza do chumbo para a fabricação das baterias.	52
Tabela 2 –	Resumo das propriedades dos óxidos Barton e atrito.	54
Tabela 3 –	Impureza padrão para o chumbo primário e secundário.	63
Tabela 4 –	Formulações das pastas positivas e negativas	75
Tabela 5 –	Algoritmo de testes da ciclagem 50%DoD	80
Tabela 6 –	Algoritmo de testes da ciclagem 17,5% DoD	80
Tabela 7 –	Resultado de composição das ligas	84
Tabela 8 –	Propriedades comparativas dos óxidos Barton e atrito.	85
Tabela 9 –	Área superficial e porosidade das placas positivas(P) e negativas(N) curadas com 30, 45 e 60h.	91
Tabela 10 –	Análise da área específica e porosidade nas amostras negativas (N) e positivas (P) com curas de 30, 45 e 60h.	97
Tabela 11 –	Área superficial e porosidade das placas positivas(P) e negativas(N) curadas com 55 e 90°C	125
Tabela 12 –	Resumo do resultado entre Amper-hora aplicado e o PbO <sub>2</sub> obtido no processo de ativação da bateria com placas curadas com 90°C	126

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>1.1</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>21</b>
<b>1.1.3</b>	<b>Justificativa</b>	<b>22</b>
<b>1.1.4</b>	<b>Abordagem metodológica</b>	<b>23</b>
<b>1.2</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO DAS BATERIAS</b>	<b>24</b>
<b>1.2.1</b>	<b>SLI – Start Ligth Ignition</b>	<b>24</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Deep-Cycle ou baterias de tração</b>	<b>25</b>
<b>1.2.3</b>	<b>Baterias para veículos Híbrido e puramente elétrico</b>	<b>26</b>
<b>1.2.4</b>	<b>Battery Energy Storage System – BESS (Aplicação estacionária)</b>	<b>28</b>
<b>1.2.5</b>	<b>Baterias para distribuição de energias renováveis (Integração de tecnologias)</b>	<b>28</b>
<b>2</b>	<b>BATERIAS DE CHUMBO ÁCIDO: CONCEITOS</b>	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>REAÇÕES ELETROQUÍMICAS</b>	<b>33</b>
<b>2.2</b>	<b>PRINCIPAIS COMPONENTES DOS ACUMULADORES DE CHUMBO</b>	<b>35</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Grades</b>	<b>37</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Materiais ativos</b>	<b>40</b>
<b>2.2.2.1</b>	<b>2.2.2.1 PAM</b>	<b>41</b>
<b>2.2.2.2</b>	<b>2.2.2.2 NAM</b>	<b>43</b>
<b>2.2.2.3</b>	<b>2.2.2.3 Ácido sulfúrico</b>	<b>45</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Separador</b>	<b>46</b>
<b>2.2.4</b>	<b>As placas</b>	<b>48</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Os principais materiais que compõem a bateria</b>	<b>49</b>
<b>2.2.5.1</b>	<b>O chumbo - Pb</b>	<b>49</b>

2.2.5.2	O Óxido de chumbo - PbO	50
2.2.5.3	Cristais de sulfato (PbSO <sub>4</sub> , 1BS, 3BS e 4BS)	54
2.2.5.3.1	<i>Sulfato de chumbo - PbSO<sub>4</sub></i>	55
2.2.5.3.2	<i>Sulfato de chumbo monobásico PbO.PbSO<sub>4</sub> (1BS)</i>	56
2.2.5.3.3	<i>Sulfato de chumbo tribásico- 3PbO.PbSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (3BS)</i>	57
2.2.5.3.4	<i>Sulfato de chumbo tetrabásico- 4PbO.PbSO<sub>4</sub> (4BS)</i>	58
2.2.5.4	Dióxido de chumbo PbO <sub>n</sub> (1<n<2)	59
<b>2.2.6</b>	<b>O fenômeno da corrosão e evolução dos gases</b>	<b>60</b>
2.3	O CHUMBO E SUAS LIGAS	62
<b>2.3.1</b>	<b>Especificação da pureza para o chumbo usado na indústria de acumuladores</b>	63
<b>2.3.2</b>	<b>Pb e suas ligas aplicadas em acumuladores</b>	<b>63</b>
2.3.2.2	A Liga com base Pb-Ca	65
2.3.2.3	Liga de Pb-Sn	65
2.4	O PROCESSO DE CURA	66
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	72
3.1	PRODUÇÃO DA PASTA	74
3.2	PROCESSO DE CURA	75
3.3	MONTAGEM E ATIVAÇÃO DAS BATERIAS	77
3.4	POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL	77
3.5	ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO DA LIGA	77
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	78
3.7	DIFRATOMETRIA DE RAIOS -X	78
3.8	AVALIAÇÃO DO PbO <sub>2</sub> VIA MÉTODO ANALÍTICO	78
3.9	ENSAIOS ELÉTRICOS DE DESEMPENHO DA BATERIA	79
3.10	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS PARA MEDIÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO	81

3.11	ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS PARA MEDIÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO	82
3.12	AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS ELETRODOS E CALIBRAÇÃO	83
3.13	AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS ELETRODOS <i>IN LOCO</i>	83
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	84
4.1	COMPOSIÇÃO DAS LIGAS USADAS	84
4.2	SELEÇÃO DO ÓXIDO	84
4.3	PLACAS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA	86
4.4	PLACAS ATIVADAS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA	92
4.5	DESEMPENHO ELÉTRICO DAS BATERIAS COM ELETRODOS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA.	97
4.6	DESEMPENHO EM CICLAGEM 50%DoD DAS BATERIAS COM ELETRODOS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA.	100
4.7	DESEMPENHO EM CICLAGEM 17,5%DoD DAS BATERIAS COM ELETRODOS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA.	108
4.8	AVALIAÇÃO DA VARIÁVEL TEMPERATURA	122
4.9	AVALIAÇÃO DO FENÔMENO DE ESTRATIFICAÇÃO – LIMITAÇÃO DE DESEMPENHO DA BATERIA	127
4.10	CONCEPÇÃO DO SISTEMA DE AVALIAÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO	128
4.11	CARACTERIZAÇÃO MORFOLOGICA E COMPOSICIONAL – MEV E DRX DOS MATERIAIS DOS ELETRODOS	134
4.12	AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS ELETRODOS E CALIBRAÇÃO	135
4.13	APLICAÇÃO PRÁTICA DO MÉTODO DE MEDIÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO	137
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	141
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	142
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	143

## 1.INTRODUÇÃO

Em 26 de Março de 1860, Gaston Planté (1834 a 1889) demonstrou em uma palestra intitulada '*Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance*' para a Academia Francesa de Ciências a primeira bateria recarregável de chumbo, um marco histórico, praticamente a certidão de nascimento da bateria com tecnologia de chumbo [1].

Quando apresentou a bateria de chumbo a mais de 160 anos Gaston Planté não poderia ter previsto sua tecnologia estimulando uma indústria multibilionária atuando nos mais diversos segmentos, diretamente na rede elétrica como fonte de energias ininterruptas, tracionamento em veículos industriais, como fonte de alimentação para a partida de locomotivas e nos mais diversos níveis de aplicação da indústria automotiva [2,3], essa última aplicação que ganha maior destaque pela funcionalidade dependendo dos níveis de eletrificação veicular, onde atua como fonte de energia para a partida do veículo a combustão ou um dispositivo de segurança no caso da falha da bateria de íons de lítio em um veículo 100% elétrico[2,4].

Apesar do uso de apenas 30 a 40% da sua densidade energética contra 90% das baterias de lítio quando comparado ao limite teórico da tecnologia, as baterias de chumbo não são inflamáveis, são feitas de materiais abundantes e possui uma reciclabilidade de 99% o que minimiza o impacto ambiental [5]

Essa tecnologia responde por 70% do mercado global de armazenamento de energia, com uma receita de 80 bilhões de dólares e cerca de 600 gigawatts-hora (GWh) da produção total em 2018 [6] as baterias de chumbo-ácido têm o potencial econômico para fornecer armazenamento de energia dentro de US\$ 20/kWh valor que representa cerca de 60% do valor praticado pelas tecnologias de íons de lítio – LIB [6].

Quando se observa o mercado automotivo, a bateria de chumbo possui valor bastante atrativo para aplicações em veículos híbridos e elétricos nas mais diversas aplicações, podendo ser aplicado, uma vez que a tecnologia pode evoluir a ponto de fornecer os ciclos necessários para tal aplicação sendo necessário realizar algumas atividades para avaliar quais são os limitantes de desempenho das baterias e superá-los.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é aprimorar o desempenho de ciclagem das baterias de chumbo, elevando seu nível de performance e tornando-as mais competitivas diante das novas tecnologias de acumuladores elétricos que vêm surgindo com o avanço da eletrificação.

### 1.1.2 Objetivos específicos

O presente trabalho visa aprimorar o desempenho de ciclagem de baterias com tecnologia de chumbo por meio da compreensão aprofundada e caracterização dos materiais obtidos no processo de cura dos eletrodos.

Para isso, foi realizada as seguintes atividades:

- Definido o tipo de óxido, grade e formulação do material precursor do material ativo que será utilizado na preparação dos eletrodos;
- Definido qual os valores da variável tempo no estudo da cura, com base no final da conversão do chumbo livre presente na massa no início do processo de formação da estrutura tridimensional que conecta a massa precursora do material ativo nas grades;
- Confeccionado e ativado as baterias com eletrodos produzidos com as diferentes variáveis de tempo e temperatura;
- Realizado o ensaio de ciclagem a 50% de profundidade de descarga conforme norma DIN EN 50342-1:2015 nas baterias produzidas com as diferentes variáveis de tempo e temperatura, com o objetivo de avaliar o desgaste do eletrodo positivo;
- Realizado o ensaio de ciclagem a 17,5% de profundidade de descarga conforme norma DIN EN 50342-1:2015 nas baterias produzidas com as diferentes variáveis de tempo e temperatura, com o objetivo de avaliar o desgaste do eletrodo negativo;
- Realizado a caracterização de microscopia eletrônica de varredura – MEV e difração de Raio X – DRX nos eletrodos desde a confecção até o final

de vida para avaliar a morfologia e produtos de reação ao longo da produção até o final de vida;

- Realizado a técnica de área superficial específica e porosidade via adsorção de nitrogênio (BET) para servir de base para concluir junto aos resultados de desempenho elétrico das baterias produzidas com eletrodos com diferentes variáveis de tempo e temperatura;
- Realizados ensaios paralelos para comprovar os fenômenos de estratificação que ocorrem na bateria e estão intimamente ligados ao desempenho dela em ciclagem;
- Identificado os principais fatores que limitam a vida útil das baterias de chumbo-ácido em condição de ciclagem;
- Fornecido os subsídios técnicos e científicos que orientem o desenvolvimento de novos processos de fabricação, capazes de elevar a eficiência, a durabilidade e a competitividade das baterias frente às exigências atuais e futuras do setor de armazenamento de energia.

### **1.1.2 Justificativa**

O mercado de baterias de chumbo é um mercado consolidado e presente em todas as regiões do mundo, que ao longo da história não sofreu pressão evolutiva, mas que com o aumento do rigor do controle das emissões globais, acelerando cada vez mais a eletrificação das coisas, precisa evoluir de forma exponencial ou perderão espaço para outras tecnologias emergentes [7,8].

Com o aquecimento global, os governos ao longo de todo o mundo estão realizando políticas públicas exigindo a redução do uso de combustíveis fósseis e emissão de gases do efeito estufa. Um dos setores de maior responsabilidade pelo atingimento das métricas exigidas é o de mobilidade, onde as frotas devem ao longo dos anos ser mais eficientes e sustentável, e nesse cenário a eletrificação veicular se tornou um dos caminhos pela adequação das exigências globais, mas para isso, precisam de acumuladores elétricos que atendam as novas necessidades.

Quando se trata de evolução das baterias de chumbo o foco é destinado a modificações como uso de aditivos nos eletrodos, que são os responsáveis pelos fenômenos eletroquímicos que resultam no desempenho do produto ou em

um desenvolvimento de nova arquitetura para a bateria de chumbo, nesse caso realizando modificações geométricas disruptivas e reposicionando componentes, eliminando ou criando novos [9-25].

As modificações nos eletrodos geralmente são aceitas com maior frequência, uma vez que o investimento de implementação em larga escala geralmente é baixo e historicamente quando bem realizado, gera mudanças significativas de desempenho do produto.

### **1.1.3 Abordagem metodológica**

Inicialmente foi desenvolvido uma revisão sobre o estado da arte da produção das baterias e da eletroquímica da bateria ao longo dos anos, foram desenvolvidos contatos com membros internacionais do CBI - *Consortium for Battery Innovation*, e produtores de baterias para a troca de experiência e de conhecimento técnico e a partir das informações obtidas foram realizadas as seguintes atividades:

- Construção de procedimentos para elaboração de cada etapa de desenvolvimento, listando a técnica, ferramentas, insumos e equipamentos necessários para realizar a atividade;
- Estudo das formas de produção do eletrodo na busca de um modelo com menor variação possível onde iniciaram as discussões sobre o uso do óxido obtido pelo reator tipo atrito ou barton;
- A produção dos eletrodos para estudo das variáveis desejadas com base em uma preparação e formulação de referência apresentadas em outras literaturas e próximo ao aplicado na indústria;
  - Caracterização dos eletrodos quanto a morfologia e porosidade;
  - Produção das baterias seguindo padrões rigorosos de qualidade como a medição de peso dos eletrodos e espessura, respeito a repetição dos parâmetros para todas as amostras;
  - Coleta e caracterização dos eletrodos após ativação (primeira carga) para correlacionar a morfologia obtida anteriormente;
  - Testes de desempenho da bateria conforme norma internacional para servir de referência;

- Coleta e caracterização dos eletrodos após os testes de desempenho elétrico;
- Realização de estudos paralelos para comprovar fenômenos obtidos ao longo dos testes.
- Apresentar soluções para a melhoria do desempenho das baterias de chumbo em aplicação de ciclagem

Os testes de desempenho foram realizados em duplicata para maior segurança estatística dos resultados, na caracterização foram coletadas amostras de diferentes regiões do mesmo eletrodo na busca de identificar possíveis fenômenos.

## 1.2 CLASSIFICAÇÃO DAS BATERIAS

Ao final da segunda guerra mundial a produção de baterias de chumbo cresceu vertiginosamente impulsionado pelo crescimento industrial, telecomunicação. Atualmente com a eletrificação veicular e uso das energias renováveis a aplicação das baterias de chumbo tem se intensificado e diversificado, graças a sua robustez, tolerância a variações de temperatura, ter uma tecnologia madura, apresentar baixo custo e já ser amplamente aplicada na indústria apresentando assim uma cadeia de fornecedores consolidado, vale destacar que cada bateria de chumbo recebe uma determinada formulação e configuração baseado em sua aplicação, a seguir algumas das principais aplicações das baterias de chumbo.

### 1.2.1 SLI – *Start Ligth Ignition*

As baterias classificadas como SLI são os modelos mais comuns aos olhos da população, são as baterias destinadas a realizar a partida nos veículos a combustão e em alguns casos auxiliar na partida dos veículos elétricos, além dessa função, são responsáveis por manter a iluminação e o funcionamento os dispositivos de baixa tensão do veículo, as baterias SLI não são aplicadas no segmento automotivo, marítimo e motocicletas [17].

As baterias SLI são projetadas para disponibilizar descargas rápidas geralmente de alta potência para colocar em funcionamento os motores de partida dos veículos, apresentam uma vida útil próxima dos 3 anos após ativação, de baixa ou zero manutenção.

Os principais parâmetros de avaliação de qualidade desse produto é o valor de partida a frio (CCA – Cold Cranking Ampere) definido como a quantidade de corrente elétrica que uma bateria consegue fornecer em um período de 30 segundos em uma temperatura (-18 ou -30°C dependendo do cliente) apresentando um critério de aprovação de manutenção da tensão superior a 7,2V [18].

A capacidade em regime de descarga “n” ( $C_n$ ) representa a quantidade de amperes-hora entregue pela bateria até a mesma atingir em um período determinado, geralmente 20 horas [18].

São projetos com eletrodos delgados de alta área superficial para suportar as solicitações de corrente. As baterias SLI representaram em 2010 um mercado mundial de US\$ 38,2 bilhões, um mercado crescente de alto grau de maturidade e competitividade [19].

Devido a necessidade de mínima manutenção associado a alta confiabilidade e baixo custo, esses tipos de baterias aos poucos estão migrando para aplicações em veículos com maiores níveis de eletrificação, na escala dos híbridos até os puramente elétricos, oferecendo assim uma oportunidade significativa no mercado futuro [20].

### **1.2.2 *Deep-Cycle* ou baterias de tração**

Algumas aplicações de baterias exigem uma alta profundidade de descarga, essa descarga não ocorre de forma instantânea como é o caso de uma bateria SLI, as *Deep-cycle* ou baterias de ciclo profundo, que são projetadas para suportar 100% de profundidade de descarga, essa de forma gradativa seguido da capacidade de recuperação da carga sem danos ao produto. São baterias aplicadas ao tracionamento de veículos 100% elétrico leves como é o caso de *E-bikes*, *E-rickshaw*, triciclos elétricos, LSEV – *Low speed electric vehicle*, dentre outros, são produto usado a micromobilidade [15].

Os principais parâmetros de avaliação de qualidade desse produto dizem respeito ao número de ciclos que consegue realizar ao longo da sua vida, e a relação peso/capacidade, o primeiro equivale ao combustível do veículo a combustão, enquanto o segundo diz respeito a quanto de peso é proveniente das baterias e o quanto de autonomia o veículo consegue realizar em detrimento a esse peso.

Quando maior o peso total do veículo mais energia esse vai demandar exigindo assim uma bateria de maior capacidade, que vai apresentar maior peso, gerando um ciclo [4,21,22].

O projeto desse produto geralmente contempla eletrodos espessos e de ligas de alta resistência a corrosão, o material ativo é aditivado com materiais que auxiliam o produto a ter uma boa recuperação após um ciclo de descarga profunda evitando assim uma perda de capacidade ao longo dos ciclos e um final de vida prematuro [5,23].

As baterias de ciclo profundo têm sido amplamente utilizadas em países populosos como China e Índia apresentando uma boa atuação como solução de micro mobilidade de baixa emissão de carbono. O governo chinês estimou que havia aproximadamente 80 milhões de *E-bikes* na China em 2010, onde 95% das *E-bikes* são alimentadas por baterias de chumbo-ácido. O tamanho do mercado para baterias de bicicletas elétricas em 2010 foi de US\$ 13,6 bilhões e mediante o cenário de eletrificação dos meios de transporte, o uso dessa tecnologia apresenta bastante atratividade para pequenos e médios deslocamentos nos grandes centros [6].

### **1.2.3 Baterias para veículos híbrido e puramente elétrico**

Ao longo dos anos os governos ao longo do mundo vêm impondo a indústria automobilística metas de emissão global, na Conferência da Organização das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP27) os países assinaram um tratado da redução das emissões de CO<sub>2</sub>, dessa forma a eletrificação dos veículos se tornou uma necessidade para atingimento das metas e manutenção dos negócios [24-30].

Ações rápidas como a hibridização dos veículos já é realidade para enquadramento dos veículos as metas globais, a implementação de dispositivos

como o Star-Stop que desliga o motor do automóvel nos semáforos e o liga novamente quando o motorista libera consegue realizar uma economia de combustível avaliado em média de 80 litros de combustível/ano [31].

Associado a tecnologia start stop vem uma eletrônica sofisticada como o uso de carregadores inteligentes para auxiliar a bateria que precisa dar mais que 4 vezes o número de partidas que um veículo convencional, desempenho esse que não é possível com uma bateria SLI.

As baterias para veículos Micro-híbrido e híbrido são baterias projetadas para em conjunto com o veículo suportar um número maior de ciclos ao longo da vida além das demais funcionalidades de uma bateria SLI. São consideradas baterias melhoradas a Enhanced Flooded Battery -EFB ou bateria flooded melhorada são versões melhoradas da tecnologia SLI [33-36].

Os principais parâmetros de desempenho dessa tecnologia além dos já apresentados na tecnologia SLI é o desempenho em aceitação de carga dinâmica – DCA (Dynamic Charge Acceptance) que é a eficiência da bateria no processo de conversão de energia elétrica em energia química com o mínimo possível de perda calculado ao longo da vida simulada da bateria, e o número de ciclos da bateria onde é estimado que essa tecnologia deva suportar mais de 10.000 solicitações que um veículo convencional [37].

No projeto dessa bateria são usados os projetos da bateria SLI aplicando materiais de maior resistência a corrosão, associado a um maior controle de contaminantes, por serem aplicados em um veículo com alternador inteligente, essa bateria permite um uso de uma maior quantidade de aditivos de carbono na formulação do material ativo negativo o que não é possível em um produto aplicado em um alternador convencional por conta do efeito adverso de consumo d'água por sobrecarga na bateria [38-42].

O sistema star-stop ganhou bastante uso na Europa onde se gastam até um terço do tempo parado durante as viagens e no mercado asiático por conta do nível de congestionamento, por outro lado países de dimensões continentais como EUA e Brasil onde o fluxo de mobilidade é constante a tecnologia não ganhou uma aceitação do público por mudanças de hábito na dirigibilidade e pouco uso da tecnologia [43].

#### **1.2.4 Battery Energy Storage System – BESS (aplicação estacionária)**

As baterias estacionárias servem geralmente como um dispositivo de segurança em aplicações críticas, evitando interrupções não programadas, prolongando a vida útil de equipamentos eletrônicos sensíveis, evitando problemas gravíssimos como a parada de um sistema hospitalar.

No desempenho de funcionamento da bateria são avaliados o tempo de vida em estado de flutuação que são sobrecargas que mantêm a bateria completamente carregada sem intensificar os fenômenos de corrosão e perda d'água que são reações paralelas, o número de ciclos e a capacidade do produto de resistir a variações climáticas [44-50].

No projeto das baterias SLA são aplicados elementos de alto grau de pureza, de resistência a variações climáticas, eletrodos robustos e formulação de material ativo capaz de suportar a sobre cargas elétricas, geralmente essas baterias são projetadas para uma vida útil de 12 a 15 anos [51].

O uso generalizado de baterias de chumbo-ácido como fontes de energia de reserva para várias aplicações críticas por mais de um século conquistou a confiança dos usuários finais, atualmente, as baterias estacionárias de chumbo-ácido são aplicadas em sistemas de vários megawatts de potência e tornaram-se componentes vitais em todas as aplicações industriais e tiveram um mercado estimado de US\$ 3,99 bilhões em 2010 [52].

Uma percepção da necessidade de energia de backup para sustentar o funcionamento de negócios críticos resultou em receita de mercado constante para essas baterias, as baterias estacionárias estão evoluindo baseado em novas aplicações como a integração entre fontes renováveis e postos de recarga acelerando assim o processo de eletrificação veicular.

#### **1.2.5 Baterias para distribuição de energias renováveis (integração de tecnologias)**

Com a evolução das fazendas de energia e os produtores pontuais conectados à rede tem surgido uma série de desafios para a indústria. As concessionárias vêm enfrentando problemas com a penetração de energia gerada no sistema causando harmônicos colocando todo o sistema em risco, esse problema tende a ser intensificado no futuro próximo, as baterias deverão



ser instaladas para a modulação dessa geração recebendo uma energia “suja” e aplicando a rede uma energia “limpa” permitindo assim um controle e previsibilidade para atuação da concessionária na produção de energia conforme números de consumo obtidas da própria rede [53].

Ao aplicar uma energia renovável direto na rede essa pode carregar consigo senóides e harmônicos que podem ser somados as de outro produtor pontual, colocando todo o sistema em risco, uma vez que o distribuidor não consegue diferenciar o que são picos de consumo ou picos de ruído podendo levar a uma falha da rede levando a um apagão.

As baterias para essa aplicação são similares às baterias para aplicação em sistemas estacionários, a grande diferença entre as baterias usadas no sistema se dá ao fato da energia armazenada ser proveniente de energias renováveis e não de fontes de concessionárias [54].

A chave da performance dessas baterias é o tempo de vida em condições de manutenção a 20% de profundidade de carga por um período de 5 a 6 anos, executando nesse tempo cerca de 1500 ciclos. A bateria para esta aplicação serve principalmente para instalações fotovoltaicas (PV) o tamanho do mercado mundial de baterias para esta aplicação foi de US\$ 599 milhões em 2010 [55].

Assim é possível avaliar que a tecnologia de chumbo ácido pode ser aplicada em diversos segmentos da indústria e que depende apenas da evolução da tecnologia para a continuidade da aplicação para isso basta entender a necessidade e desenvolver um produto específico para tal finalidade [56-60].

## **2. BATERIAS DE CHUMBO ÁCIDO: CONCEITOS**

O acumulador elétrico é um dispositivo que converte a energia química contida nos seus materiais ativos em energia elétrica por meio de uma reação de oxidação-redução eletroquímica (redox), esse tipo de reação envolve a transferência de elétrons de um material para outro através de um circuito elétrico. No caso de um sistema recarregável, o acumulador é recarregado por uma inversão desse processo [61-68].

Constituem a bateria:

- Ânodo – Eletrodo negativo, fornece os elétrons para o circuito externo, sendo oxidado durante a semi reação eletroquímica (reações de descarga);

- Catodo – Eletrodo positivo, atua como receptor de elétrons do circuito externo, nele ocorre a semirreação de redução durante o processo eletroquímico (descarga).
- Eletrólito – Condutor iônico que tem a função de via para a transferência de cargas, íons, entre anodo e catodo. O eletrólito geralmente é líquido, como água, solventes, sais ou álcalis para conferir condutividade iônica.

Os eletrodos são formados das grades de chumbo e materiais ativos Pb e PbO<sub>2</sub> nos respectivos eletrodos negativos e positivos.

As grades servem como coletores e os materiais ativos são responsáveis pelas reações. Durante a descarga cristais de PbSO<sub>4</sub> nucleiam e podem ser convertidos de volta para Pb e PbO<sub>2</sub>, durante o processo de carga.

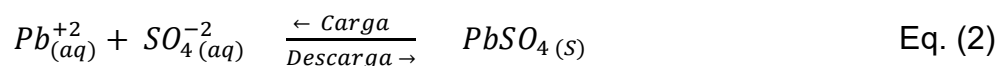
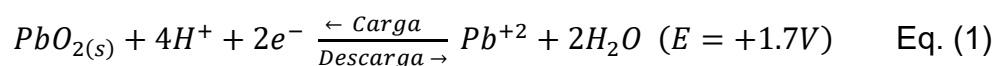
A conversão dos cristais de sulfato em material ativo é um processo termodinâmico e cineticamente mais exigente devido à baixa solubilidade dos cristais de PbSO<sub>4</sub> e a competição com reações termodinamicamente mais favorecido e indesejadas, como a separação das moléculas de água evoluindo os gases O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> [69-71].

A tensão da bateria é resultado da diferença de potencial entre os seus materiais ativos presentes. Na tecnologia de chumbo o anodo é o formado de chumbo esponjoso (Pb) e o catodo é o bióxido de chumbo (PbO<sub>2</sub>).

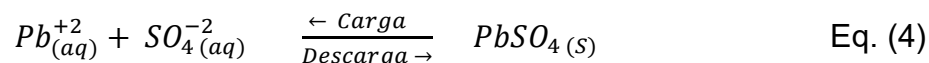
Durante as descargas os materiais ativos são convertidos em sulfato de chumbo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as semirreações ocorrem nos potenciais de -0,3V e +1,7V, dessa forma a diferença de potencial entre os eletrodos da bateria atinge o valor de 2V.

As semirreações e equação simplificada do funcionamento da bateria pode ser visualizado nas equações 1-5 a seguir [72-75].

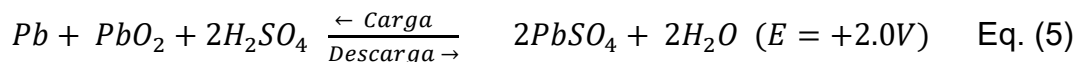
- Eletrodo positivo – semirreação



- Eletrodo negativo – semirreação



- Reação geral



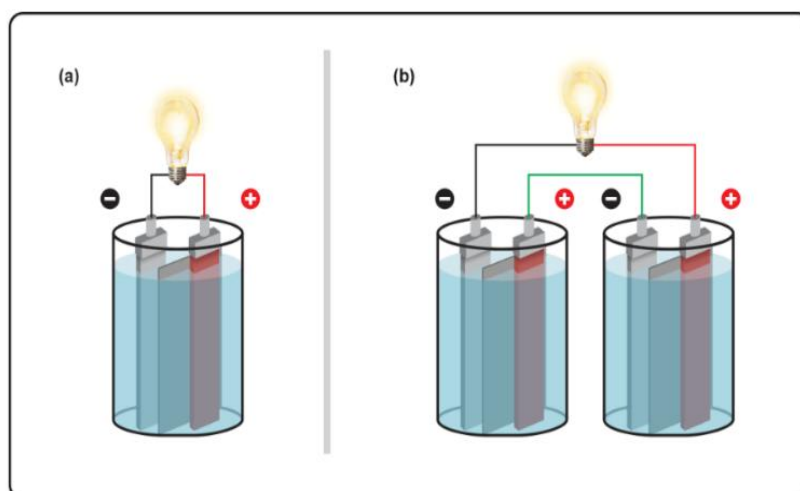
Na prática o valor real mensurado da bateria é ligeiramente maior que +2.0V/célula resultado do efeito da temperatura e da densidade do eletrólito que quanto maior, maior a tensão. No projeto da bateria a capacidade é determinado pela quantidade de material ativo distribuído nas células, esse material ativo no caso da positiva é PbO<sub>2</sub> e na negativa é o Pb e a quantidade de ácido sulfúrico disponível na solução, a capacidade será limitada pela limitação de um desses reagentes durante a reação de descarga da bateria.

Na bateria o material ativo é o somatório do material ativo disponível nos eletrodos de mesma polaridade presente na célula, por exemplo, no eletrodo positivo a quantidade de PbO<sub>2</sub> é a quantidade do somatório do PbO<sub>2</sub> presente em todos os eletrodos da célula.

Para uma maior durabilidade da bateria essa distribuição deve ser uniforme, todos os eletrodos de mesma polaridade na célula devem conter a mesma quantidade de material ativo para durante o seu uso o seu funcionamento ocorrer igual aos demais eletrodos sem desbalanceamento

Os eletrodos de mesma polaridade são conectados em série, quando se deseja maior tensão das baterias, são realizadas as ligações em paralelo entre células vizinhas dessa forma o potencial da bateria é amplificado em múltiplos que corresponde ao número de células (Figura 1), no caso de uma bateria automotiva que possui 6 células conectadas internamente o potencial obtido é de 12V [76-80].

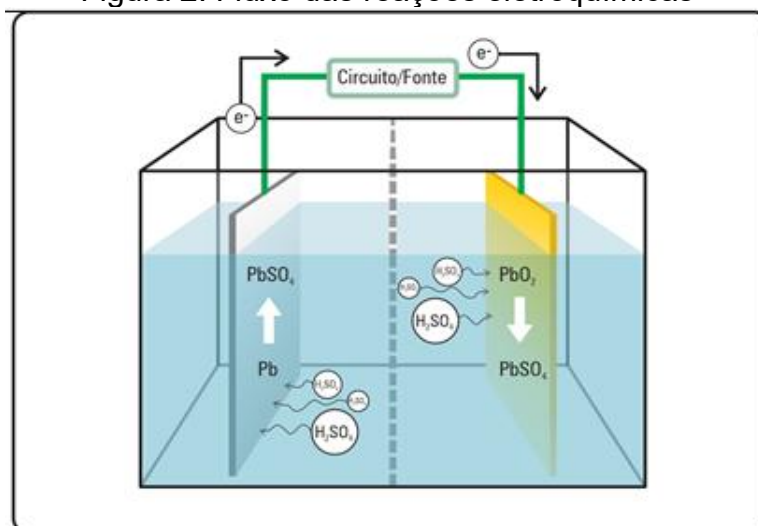
Figura 1. (a) Célula de uma bateria com 2V; (b) bateria com células conectadas em paralelo com 4V



Fonte: Autor (2025)

Durante o processo de descarga os materiais ativos são convertidos em sulfato de chumbo e água ao reagir com o ácido sulfúrico presente no eletrólito, como apresentado na equação de 1 a 4, o esquema simplificado dos fenômenos pode ser visto na Figura 2 que mostra o processo de descarga, no processo de carga é necessário apenas o entendimento com a inversão dos sentidos das setas de fluxo [81-86].

Figura 2. Fluxo das reações eletroquímicas



Fonte: Autor (2025)

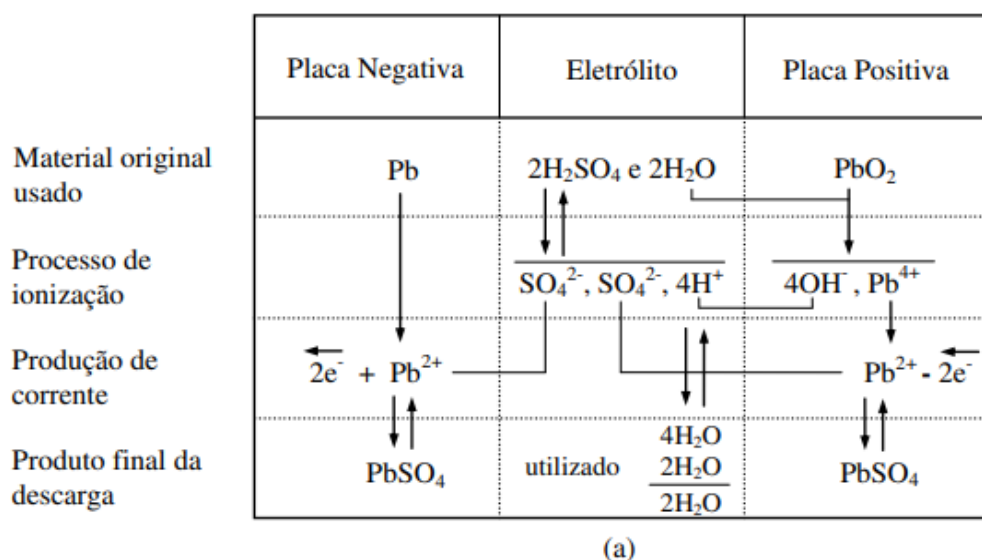
Os processos básicos de eletrodo, no anodo e catodo, envolvem um mecanismo de dissolução-precipitação que será discutido posteriormente.

## 2.1 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Os processos básicos de eletrodo no anodo e no catodo, envolvem um mecanismo de dissolução-precipitação, e não um transporte de íons em estado sólido [87].

Durante a descarga, o chumbo é ionizado de Pb para  $Pb^{2+}$  que reage com o íon sulfato  $SO_4^{-2}$  proveniente da decomposição do ácido sulfúrico, formando o  $PbSO_4$ , a decomposição também libera  $H^+$  que reage com o dióxido de chumbo que foi reduzido a  $PbO(OH)_2$  e em presença de íon sulfato  $SO_4^{-2}$  e  $H^+$  é convertido em  $PbSO_4$  e  $H_2O$ , o esquema das reações pode ser visto na Figura 3 a seguir [88].

Figura 3. Esquema das reações de descarga da bateria

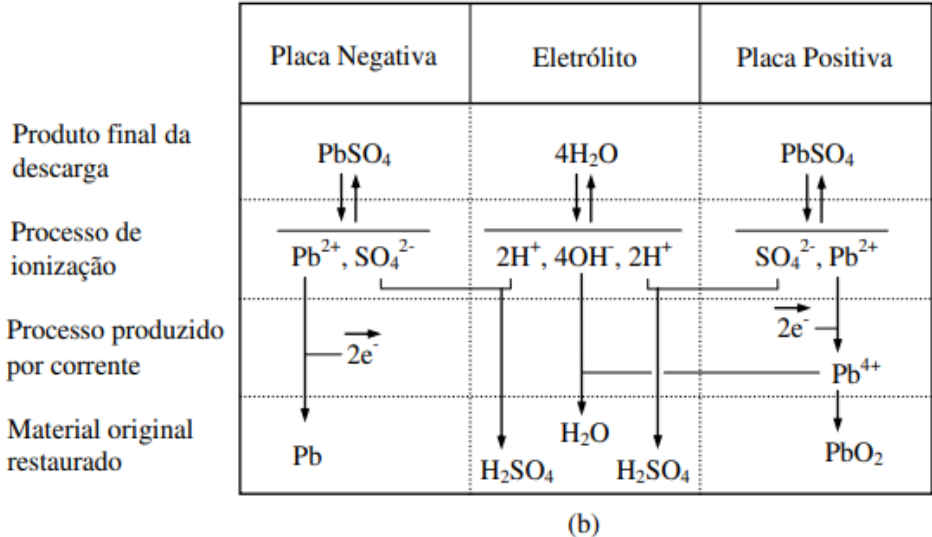


Fonte: Autor (2025)

No processo de recarga a diferença de potencial provoca o fenômeno de rompimento das ligações de sulfato liberando as espécies iônicas  $Pb^{2+}$  e  $SO_4^{-2}$ , os íons sulfatos recombina-se com os íons de  $H^+$  presente no electrolito formando o  $H_2SO_4$ , no eletrodo negativo os elétrons reduzem o material ativo do  $PbSO_4$  para Pb esponjoso e o no eletrodo positivo provocam o efeito de oxidação de espécies como o  $PbO$  e  $PbSO_4$  para  $PbO_2$  as reações nas baterias com tecnologia de chumbo são reversíveis, permitindo assim o maior número de ciclos quanto possível e eficiente for a reação, uma vez que as reações não são 100% reversíveis, alguns cristais de sulfato são formado na superfície dos

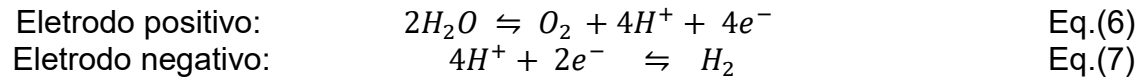
eletrodos e ao longo dos ciclos esses cristais têm seu tamanho aumentado atingindo um tamanho tal onde a quantidade de energia suficiente para revertê-los torna esse processo impossível, resultando na perda de eficiência da bateria, o ciclo de recarga pode ser visto na Figura 4 abaixo [89-93].

Figura 4. Esquema das reações de carga da bateria

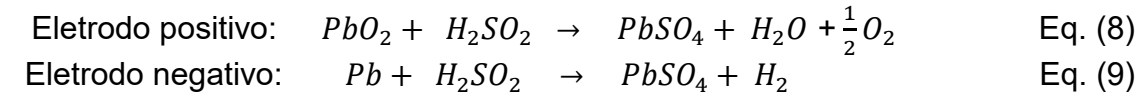


Fonte: Autor (2025)

Quando o acumulador é submetido ao processo de recarga, além das reações apresentadas na Figura 4, ocorre, paralelamente, outra reação, que é conhecida como eletrólise da água, que se intensifica principalmente no final do processo, gerando oxigênio gasoso na superfície da placa positiva, e hidrogênio, também na forma gasosa, na placa negativa, conforme apresentado nas equações 6 e 7 seguir [89-93].



Termodinamicamente instável os eletrodos naturalmente sofrem o processo de descarga conforme descrito nas equações 8 e 9 seguir.



## 2.2 PRINCIPAIS COMPONENTES DOS ACUMULADORES DE CHUMBO

Os acumuladores com tecnologia de chumbo são obtidos da montagem de componentes distribuídos em uma arquitetura que permita a otimização do espaço disponível no interior do conjunto plástico para a distribuição do material ativo, e componentes auxiliares no funcionamento, a Figura 5 a seguir apresenta os principais componentes de uma bateria SLI.

Figura 5. Principais componentes da bateria

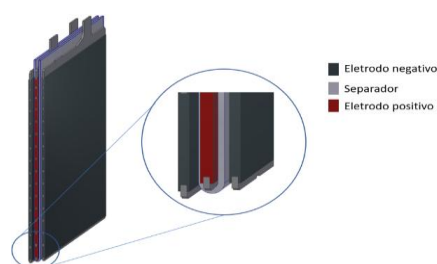


Fonte: Autor (2025)

As placas positivas e negativas são formadas da junção das grades coletoras mais a deposição do material que terá respectiva polaridade e passou por um processo de adesão química em uma estufa com temperatura e umidade controlada, esse material ainda não pode ser considerado como material ativo porque não passou pelo processo de ativação. [94-100]

No processo de montagem no interior do conjunto plástico, ocorre a intercalação dos eletrodos positivos e negativos afastados por um separador que não permite o contato mecânico entre os eletrodos, mas permite a mobilidade iônica como mostrado na Figura 6. [94-100]

Figura 6. Esquema da montagem de um elemento, disposição dos componentes

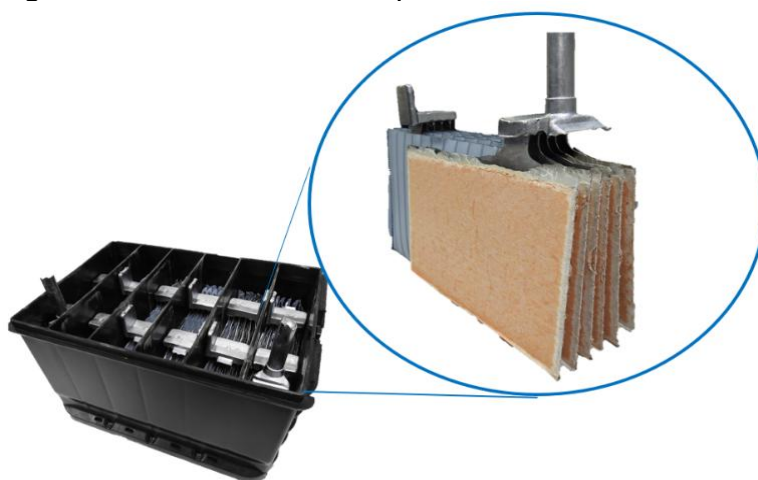


Fonte: Autor (2025)

Após o embaralhamento dos eletrodos, cada conjunto de placas de mesma polaridade são conectadas entre si por um barramento de chumbo, por uma região específica da grade denominado de bandeira ou “orelha” (Figura 7), a união em série é responsável pela soma do desempenho do material ativo que será responsável pela capacidade da bateria [94-100].

O strap é um barramento de chumbo ao qual serão soldados os eletrodos de mesma polaridade, ele possui geometria que permite a conexão com o strap da célula vizinha realizando assim uma ligação em paralelo, no caso dos elementos das extremidades o strap apresenta uma geometria que lembra um poste, esse que será soldado ao terminal dos conjuntos plásticos realizando assim a conexão do meio interno ao externo da bateria onde será conectada a fonte de alimentação externa [101].

Figura 7. Placas de mesma polaridade conectadas aos straps



Fonte: Autor (2025)

O conjunto plástico composto por caixa, tampa e sobretampa tem a função de padronizar as dimensões externas do produto, proteger os componentes internos mantendo uma reserva de eletrólito, permitindo apenas a saída dos gases.

A seguir daremos uma abordagem das características e funções dos componentes mais relevantes da bateria, a classificação de importância se deu pela contribuição das reações ao longo dos ciclos de carga e descarga, sendo ignorados os componentes que apresentam apenas características estéticas ou estrutural.



### 2.2.1 Grades

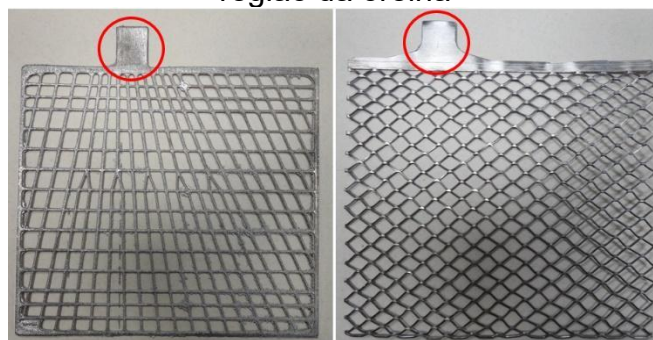
A grade pode ou não ser concebida com chumbo e suas ligas, são diversas as frentes de trabalho para o uso de materiais alternativos para a composição das grades, todos materiais inertes ao ácido sulfúrico como o carbono, alumínio e titânio [101-105].

As grades das baterias devem apresentar uma excelente condutividade elétrica desempenhando a função de “corrente sanguínea” dos eletrodos nos processos de carga e descarga além da função estrutural para suportar a material ativo desempenhando a função de “espinha dorsal do eletrodo”. [106]

O peso das grades representa 21% e 27% do peso das baterias do tipo LSI e Tração respectivamente, por isso são desenvolvidos trabalhos para aumentar a resistência à corrosão dos materiais aplicados, podendo assim reduzir a quantidade de material aplicado sem perda de desempenho [107].

As grades de chumbo aplicadas a indústria geralmente são produzidas em processos de fundição intermitente, fundição contínua, laminação-expansão ou laminação-forjamento, cada um dos processos agrega características eletroquímicas e estruturais aos materiais, em todos os casos o formato do componente obtido são estruturas retangulares com um ressalto em um dos seus contornos que recebe o nome de bandeira ou popularmente conhecido como “orelha” como pode ser visto na Figura 8. [108]

Figura 8. (Esquerda) Grade fundida e (direita) grade expandida, detalhe na região da orelha



Fonte: Autor (2025)

Durante o projeto desse componente deve ser levado em consideração as seguintes propriedades dos materiais:

Propriedade mecânica – As grades devem suportar a esforços ao longo do processo de fabricação e ao longo da vida, ligas de alta ductilidade como é o caso das ligas de Pb e PbSn são mais difíceis de processar que as ligas de baixa ductilidade como o PbCa [84,85]. Geralmente ao longo do processo são aplicados pontos de referência no material, como o exemplo de furações que serve para tracionamento do material, caso o material apresente um alto valor de ductilidade a referência pode sofrer deformação em algum momento ao longo do processo, o que causa uma parada de produção para ajustes na referência

Grades sem resistência mecânica exigem um maquinário mais sofisticado e maiores investimentos, por isso as ligas de chumbo aplicado na indústria usam de elementos de liga como o cálcio e o antimônio que agregam resistência mecânica ao produto, apenas em produtos especiais de alto valor agregado são aplicados chumbo sem esses elementos de liga [2,15].

Propriedade de fundição – Ao longo do processo o chumbo é fundido, o trabalho em estado líquido ocorre em todos os processos na indústria de baterias, é necessário que ocorra o preenchimento de moldes com o desenho negativo do produto desejado, sejam as grades fundidas ou as barras que posteriormente serão laminadas e depois expandidas ou forjada, dessa forma o produto deve apresentar um bom índice de fluidez sem a necessidade de altas temperaturas garantindo assim o bom preenchimento dos moldes em alta produtividade e com baixo custo [8-13].

Ligas que apresentam baixa fluidez conferem ao produto falhas de preenchimento e ligas com alto teor de contração podem apresentar falhas de rechupe, a escolha do material deve estar alinhada com as técnicas de processamento ou o resultado pode não ser satisfatório.

Boa soldabilidade – O produto deve ser pensado em todos os passos de produção, evitando assim problemas futuros, durante o processo de montagem os eletrodos são soldados nos straps, os straps soldadas com straps da célula vizinha e com os terminais no caso dos straps da extremidade, em todos os casos o material deve apresentar uma boa soldabilidade ou qualquer uma das uniões pode apresentar um potencial de falha da bateria, o que pode resultar em uma falha prematura e inesperada.

Resistência à corrosão a elevado potencial – O eletrodo positivo em funcionamento está submetido a tensões superiores a +1,7V em presença de

ácido sulfúrico, muitas vezes em um vão motor de um veículo ou em uma casa de máquinas e equipamentos sob temperatura elevada.

As condições supracitadas resultam em corrosão progressiva do material das grades, quanto maior a resistência a corrosão maior o tempo que a grade leva até o colapso.

Do ponto de vista econômico quanto maior a resistência a corrosão, menor é a necessidade da aplicação da quantidade de material para a obtenção de um mesmo desempenho de vida, o que resulta em economia e maior competitividade do produto [89,99].

Propriedades elétrica da camada de corrosão formada nas grades positivas – Enquanto as pesquisas no desenvolvimento de novas tecnologias de grade não evoluem, o uso das grades de chumbo será mantido, nesse caso o material precursor está submetido ao processo corrosivo que resulta em uma camada de corrosão com propriedades eletroquímicas específicas que podem influenciar drasticamente no desempenho da bateria, o uso de ligas de estanho por exemplo no processo de corrosão são formados óxidos semicondutores que auxiliam na recuperação da descarga profunda da bateria, o inverso pode ser visto na aplicação de uma grade de chumbo puro que apresentam uma camada de corrosão de alta resistência elétrica, a altas profundidades de descargas a bateria forma uma camada isolante levando o material a falha, fenômeno descrito pelo próprio Planté em suas publicações. [14,15,64]

Além da definição do material conforme parâmetros descritos, PAVLOV 2011 propõe o uso de fatores para o projeto geométrico das grades, são os conceitos do fator “ $\alpha$ ” e “ $\gamma$ ” a saber:

O fator  $\alpha$  é a relação entre a massa da grade e a massa do material ativo positivo, é um fator de eficiência energética, correlaciona o quanto do eletrodo é composto de material ativo e material estrutural, esse fator dar competitividade aos produtos da indústria, onde para baterias automotivas o valor varia entre 0,35 e 0,6 [68].

$$\alpha = \frac{W_{Grade}}{(W_{Grade} + W_{AM})} \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde:

$W_{Grade}$  = peso da grade

$W_{AM}$  = peso do material ativo

O fator  $\gamma$  é a relação entre a quantidade de material ativo positivo e a área superficial em contato da grade com esse material, representa a utilização efetiva material ativo, onde quanto menor o fator melhor, uma vez que a condutividade elétrica do chumbo é de 106 a 107 S/m e a condutividade do  $\text{PbO}_2$  é de 103 a 104 S/m, deve ser utilizado projetos que minimizem essa diferença que são impactadas diretamente pelo uso de grades mais espessas ou maior número de filetes de grades buscando assim distribuir os elétrons reduzindo sobrecarga traduzido em redução da taxa de corrosão da grade. estudos mostram que a utilização da massa aumenta de 25% para 92% com a redução do espaço entre os filetes de 6mm para 0,1-0,2 mm [68].

$$\gamma = \frac{W_{Grade}}{S_{Grade}} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde:

$W_{Grade}$  = peso da grade

$S_{Grade}$  = Área de contato entre material ativo e grade

Os fatores  $\alpha$  e  $\gamma$  estão diretamente conectados uma vez que crescer o número de filetes resulta na elevação do peso da grade, o ganho da eficiência resulta em uma bateria mais pesada de maior custo, a atividade de projetar uma grade não é uma tarefa fácil e geralmente demanda do conhecimento das propriedades dos materiais e processos de fabricação, além do suporte de ferramentas computacionais para a realização de simulações até a otimização do projeto [68].

### 2.2.2 Materiais ativos

São classificados com materiais ativos todos os materiais que participam das reações de carga e descarga do acumulador como pode ser visto na equação (6), são os responsáveis por realizar as reações eletroquímicas e podem ser limitantes dessa reação causando assim a limitação das propriedades das baterias. [22,23,41,68]

Muitas vezes o ácido sulfúrico é negligenciado por sempre ser aplicado em excesso, no caso das baterias do tipo *flooded*, que são baterias imundadas com reserva de eletrólito e derramam ao ter o conjunto plástico violado, com a

evolução das baterias e o aparecimento das baterias VRLA – *Valve Regulated lead acid*, o ácido se mostrou limitante da tecnologia sendo bem estudado e dimensionado para o projeto dos acumuladores, dessa forma ganhando papel de destaque assim como os outros materiais ativos, pelo grau de importância o ácido será discutido adiante, tendo a atenção por enquanto voltado para o PAM e NAM. [68,96]

O material ativo positivo representa 19 e 21% do peso das baterias SLI e aplicação tracionaria respectivamente, formado do dióxido de chumbo -  $PbO_2$ , esses valores para material ativo negativo representa 17% e 19% material esse formado de chumbo poroso Pb. [41]

No início Gaston Planté produzia os materiais ativos por meios de folhas de chumbo e ciclos de carga e descarga, a bateria na época apesar de uma boa potência elétrica apresentava uma fraca reserva de capacidade descarregando em pouco tempo, só em 1939 pesquisas visando a produção do material ativo a parte e posterior deposição as grades formando assim os eletrodos apresentaram resultados surpreendente, surgiu o conceito da masseira como é conhecido atualmente é usado na indústria de produção de baterias [44].

Durante o trabalho o sulfato de chumbo foi produzido a partir da mistura do óxido de chumbo que depois foi depositado nas grades seguindo para uma ativação por meio da aplicação de potencial nos eletrodos.

#### 2.2.2.1 PAM

Para o PAM tem-se o peso molecular de 239,21g e dois elétrons participam da reação de carga e descarga do  $PbO_2/PbSO_4$  segundo a equação 12 o equivalente do peso de  $PbO_2$  é de:

$$g_{PbO_2}^{eq} = 239,21/2 = 119,605g \quad \text{Eq(12)}$$

A eletroquímica equivalente ao peso do  $PbO_2$  é de:

$$\delta_{PbO_2}^{eq} = 119,605/26,8 = 4,463g \text{ PbO}_2 \text{ Ah}^{-1} \quad \text{Eq(13)}$$

Quando 1Ah de eletricidade flui através da célula de chumbo, 4,463g de  $PbO_2$  é reduzido a  $PbSO_4$  ou o inverso durante a carga. Vale reforçar que esse

valor é teórico, na prática a eficiência atinge valores próximos dos 50% o valor para 8,926g PbO<sub>2</sub> por Ah da bateria [68].

O trabalho realizado na busca da evolução do material ativo positivo busca a melhoria no aumento da eficiência de uso por meio do uso de aditivos que aceleram o processo de ativação do produto ou melhoria das características elétricas, como apresentado a seguir [1,48].

**Aditivo de ativação** – São materiais que facilitam a conversão da pasta de PbSO<sub>4</sub> em PbO<sub>2</sub>. Durante o período de ativação o eletrodo negativo é ativado seguido do efeito de saturação causando um efeito dielétrico resultando na diminuição da conversão do PbSO<sub>4</sub> em PbO<sub>2</sub>, nesse caso são adicionados aditivos eletro condutor para a melhoria do fluxo de elétrons na placa como o óxido de titânio (TiO), óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) ou material que rapidamente converta-se em material ativo como é o caso do zarcão (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). [30,51]

**Reatividade do material ativo** – Alguns aditivos podem ser utilizados na busca de uma maior eficiência do PAM, melhorando assim as características elétricas, algumas técnicas de aumento da porosidade do material são aplicadas com o uso de materiais como carbono que são oxidados elevando a quantidade de poros melhorando assim a reatividade do material ativo. [36,43,46,54]

**Adesão massa grade** – A adesão do material ativo na grade é outra característica que resulta em desempenho, nos processos modernos pode ocorrer a contaminação da superfície das grades com óleos lubrificantes reduzindo assim a adesão da pasta precursora do material ativo a grade, após observação desse fenômeno, frentes de estudos foram criadas para a melhoria dessa adesão concluindo que quanto melhor mais eficiente é o material ativo. Atualmente diversos trabalhos estão em desenvolvimento como o uso do sulfato de sódio realizando maior corrosão química da grade melhorando assim a eficiência da adesão do material [68].

**Maior ciclagem** - As baterias do futuro demandam de uma maior vida, maior número de ciclos ao longo da vida, nesse contexto produzir um PAM que suporte aos ciclos de carga e descarga e cada vez maiores profundidades de descargas é necessário. São encontrados trabalhos no desenvolvimento de formulações com o uso de aditivos que formam no PAM uma cadeia tridimensional resistente aos “pulsos” de carga e descarga, como é o caso do uso do trióxido de antimônio. [68]

Em outras frentes são usados materiais que retardam a formação dos cristais de sulfato ou que nucleiam para que os mesmos se distribuem na superfície do material se mantendo pequeno e de fácil conversão, e nos casos mais extremos aplicando materiais que dissociam o cristal com é o caso do sulfato de sódio evitando assim uma perda de área de reação e por consequência a perda de desempenho da bateria. [68]

#### 2.2.2.2 NAM

O material ativo negativo é responsável por fornecer elétrons durante o processo de descarga, quando maior a eletronegatividade da superfície do material maior o desempenho energético da bateria

A massa atômica do Pb é igual a 207,21g e dois elétrons participam da reação de carga e descarga da da bateria:

$$g_{pb}^{eq} = 207,21/2 = 103,61g \quad \text{Eq(14)}$$

Para determinar a eletroquímica equivalente por peso de Pb por Ah, vamos simbolizar 0 como a unidade de peso equivalente eletroquímico por Ah para converter o material ativo.

$$\delta_{pb}^0 = 103,61/26,8 = 3,866g \text{ PbO}_2 \text{ Ah}^{-1} \quad \text{Eq.(15)}$$

Onde para 1Ah de eletricidade fluir na célula de chumbo 3,866g de Pb precisa ser oxidada, esse é o valor teórico de máximo aproveitamento, na pratica a eficiência é de aproximadamente 45% desse material elevando o valor para 8,58g em pedía de Pb oxidado para liberar 1Ah [34,68].

As principais linhas de pesquisa do NAM estão voltadas para o aumento da área de reação e do desempenho elétrico do material por meio do uso principalmente de aditivos na formulação do material ativo.

Aditivos Expansores são materiais usados para assegurar um aumento da área de reação do material auxiliando na formação de uma estrutura porosa garantindo assim maior reatividade e desempenho em ciclagem, geralmente materiais orgânicos. [60]

Ao longo dos ciclos os poros do NAM vão gradativamente se fechando o que resulta em perda de desempenho do acumulador, nos testes de aceitação de carga dinâmica DCA não ficou claro a relação entre poros e desempenho e esse deve ser desmistificado para atender as demandas da eletrificação veicular. [22,53]

Os Aditivos para melhoria do desempenho elétrico são aditivos de carbono, por esse apresentar características alotrópicas podem ter os mais diversos efeitos possíveis.

Classificado como capacitivo ou condutivo os aditivos de carbono desempenham o papel ao qual é classificado, em alguns casos retendo a carga em excesso como um capacitor e redistribuindo para o material ativo ao longo do tempo permitindo a realização das reações eletroquímicas com o mínimo de perda possível, esses carbonos geralmente apresentam uma área superficial alta, e em outros casos o carbono desempenha um papel de condutor melhorando a mobilidade eletrônica na estrutura do material, carbonos de baixa área superficial. [22]

Para o NAM é necessária uma formulação onde o material ativo apresente um desempenho tanto condutivo quanto capacitivo o que leva a solicitação de dosagens significativas de carbono, esse geralmente apresenta teor de impureza obtido ao longo do seu processo de produção podendo causar contaminação da bateria, cabe ao projetista levar em consideração todos esses fatores para a formulação do material ativo negativo da bateria.

O campo de estudo da aplicação de aditivos vem se intensificando principalmente devido às novas demandas de eletrificação veicular que exige cada vez mais das baterias.

Como reforço mecânico ambas os materiais ativos usam de fibras sintéticas de alta resistência a meios ácidos, com a finalidade de formar uma cadeia tridimensional conectando o material ativo melhorando assim a resistência mecânica e desempenho dos materiais [32,66,69].

O uso de aditivos nos materiais ativos está em constante estudo para fomentar a cadeia de fornecedores e fabricantes de bateria que com o aumento da eficiência pode reduzir material ativo e por consequência peso e custo do produto.

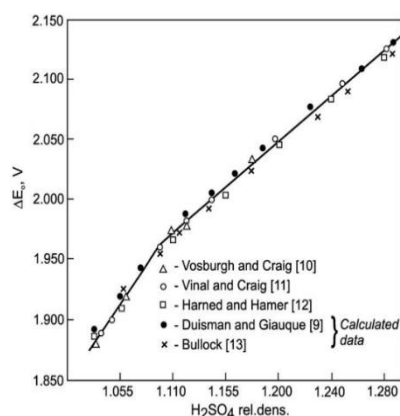


### 2.2.2.3 Ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico é um dos materiais ativos participando por participar das reações de geração a acumulação de energia, comercializado na forma líquida, inodoro, oleoso e viscoso com viscosidade de  $1,84\text{kg.l}^{-1}$ . O eletrólito composto por ácido sulfúrico diluído representa valores próximos a 28 e 19% do peso das baterias LSI e tração respectivamente, durante a reação de descarga a quantidade de ácido diluído no eletrólito é reduzida drasticamente por conta das reações de sulfatação, ao atingir uma quantidade insuficiente o acumulador interrompe as reações eletroquímicas. [41]

Baseados na terceira lei da termodinâmica que a força eletromotriz da célula tem relação linear e direta com a concentração de ácido sulfúrico entre 1.10 e 1.28g/L, como apresentado na Figura 9 a seguir. [68]

Figura 9. Correlação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e tensão da bateria [60]



Fonte: *Lead-Acid Batteries science and technology(2011)*

Os estudos mostraram que quanto maior a concentração do ácido sulfúrico na solução maior a FLM da célula ou em outras palavras, maior a tensão de circuito aberto da célula e pode ser estimado pela equação 16 abaixo.

$$\Delta E = d + 0,845 \quad \text{Eq. (16)}$$

Onde:

d = densidade do eletrólito em g/L

Com base nos cálculos estequiométricos tem peso molecular de 98,08g é divalente

$$g_{\text{H}_2\text{SO}_2}^{eq} = 98,08/2 = 49,04\text{g} \quad \text{Eq. (17)}$$

Quando 2 gramas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  participa da reação, flui 26,8Ah através da célula, dessa forma é possível calcular o peso de material necessário para cada Ah da bateria.

$$\delta_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = (2 \times 49,04) / 26,8 = 3,66 \text{g H}_2\text{SO}_4 \text{ Ah}^{-1} \quad \text{Eq. (18)}$$

A eficiência do eletrólito depende da sua concentração chegando ao valor máximo em 5M (densidade próximo de 1.239g/l ou relação mássica de 33% em peso de ácido puro na água) cujo rendimento é de 61,5%, para aplicação industrial o valor então é de 5,9512g para cada 1Ah [41,68].

Com base nos cálculos de eficiência dos materiais ativos é possível concluir que são necessários 8,58g de Pb, 8,93g de  $\text{PbO}_2$  e 18,03g de eletrólito (33% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído em água na proporção mássica) provando que o eletrólito que muitas vezes é negligenciado é o principal componente do funcionamento da bateria e por muitas vezes o limitante da reação.

### 2.2.3 Separador

O separador Figura 10 tem recebido uma atenção importante ao longo do desenvolvimento das baterias de chumbo, inicialmente fabricados de chapa de madeira evoluíram para o polietileno - PE e derivados de compostos poliméricos de ultra-alto peso molecular geralmente obtidos da sílica e óleos [41].

Figura 10. Placa envelopada com um separador de PE



Fonte: Autor (2025).

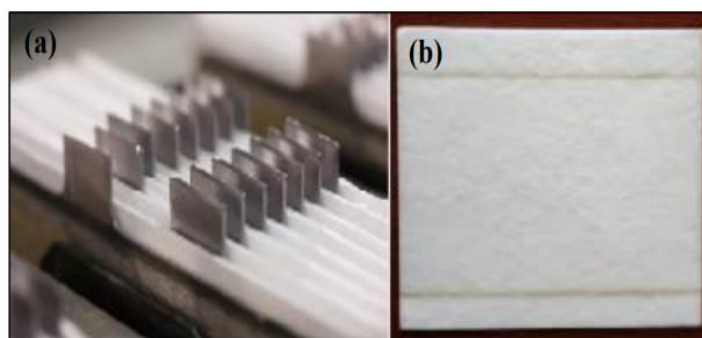
Inicialmente desempenhando apenas funções estruturais permitindo a mobilidade iônica e evitando o contato físico que causaria um curto e falha da bateria, os separadores têm incorporado aditivos especiais para auxiliar a bateria a atingir um maior desempenho como é o caso do uso de aditivos para evitar a precipitação de sulfato nos poros que pode formar uma ponte de ligação entre os eletrodos gerando o defeito denominado de micro curto, o uso da borracha para absorção de íons de antimônio evitando o deslocamento do potencial de hidrogênio prometendo assim um menor consumo de água da bateria, produto oferecido pelas empresas Microporus<sup>TM</sup> e Daramic<sup>TM</sup> [68].

No projeto o separador deve apresentar estabilidade química e estrutural em meio ácido, deve suportar a oxidação resultante das reações do eletrodo positivo. O design deve assegurar reserva de eletrólito e guiar os gases gerados no interior da bateria ao longo do funcionamento evitando o aprisionamento de bolhas que causam problemas de desempenho [68].

Uma nova classe de separadores para aplicações especiais tem uma função vital no funcionamento da bateria, são os separadores de fibra de vidro os *absorbed glass mat* – AGM aplicado em baterias que usam da tecnologia de recombinação dos gases garantindo assim um menor consumo d'água e maior longevidade do produto [68].

O separador de AGM (Figura 11) é composto por um agregado de fibras de 0,1 a 0,2  $\mu\text{m}$  de diâmetro, composto geralmente de 85% de borosilicato e 15% de fibra polimérica (em geral polietileno ou polipropileno) esse último atuando como reforço dando maior resistência mecânica ao separador.

Figura 11. Separador AGM (a) na bateria sem o Strap e (b) isolado



Fonte: Autor (2025)

Diferente do funcionamento do separador de PE, o separador AGM é montado de forma comprimida nas baterias reguladas por válvula garantindo a molhabilidade das placas resultando uma menor resistência interna da bateria e maior desempenho em ciclagem. A chave do uso correto desse tipo especial de separadores é o preenchimento de 98% do espaço vazio dos seus poros mantendo 2% para o uso como canais por onde o oxigênio evoluído no eletrodo positivo possa ir de encontro com o eletrodo negativo onde lá recombina fenômeno conhecido como o ciclo do oxigênio fechado - CoC (Closed oxygen cycle - COC). [68]

Os separadores estão evoluindo saindo da posição de coadjuvante para a posição de protagonistas para auxiliar as baterias em seu processo de evolução e acredita-se que nos próximos anos esse componente receba a mesma importância que é dado para os materiais ativos.

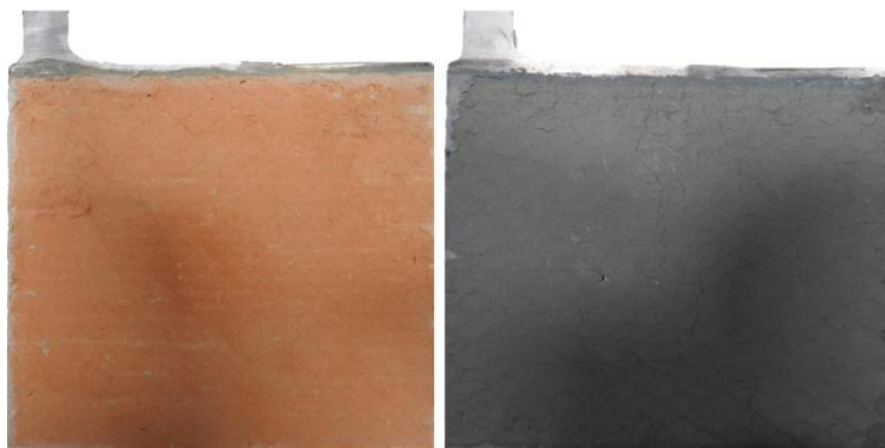
#### **2.2.4 As placas**

O processo de confecção do eletrodo inicia com a produção da massa precursora do material ativo, nas masseiras que são equipamento geralmente de 1 tonelada, com controle de temperatura e em alguns casos capaz de produzir vácuo, realiar a troca de temperatura, retardando ou evitando possíveis reações indesejadas, durante a preparação da pasta são adicionadas o óxido de chumbo, ácido sulfúrico e aditivos especiais conforme projeto da bateria, formando assim cristais de sulfato de chumbo ( $PbSO_4$ ), cristais monobásico (1BS), tribásico (3BS) ou tetrabásico (3BS) mais adiante discutiremos sobre cada um dos componentes pelas características que os mesmos agregam ao material ativo. [36,43]

A pasta produzida é então depositada das grades de chumbo seguindo para um processo de cura em câmaras com umidade e temperatura controlada onde a pasta passa por processos metassomáticos e coalescência formando uma estrutura porosa tridimensional, essa estrutura adere a superfície da grade que passou por um processo de corrosão química formando uma condição de união entre os componentes,

na Figura 12 pode ser visto o exemplo de placas positivas e negativas [70].

Figura 12. (Direita)placa positiva e (esquerda)negativa



Fonte: Autor (2025)

As placas são o “coração” das baterias, entendimento e domínio dos fenômenos que ocorrem em sua concepção levam a produção de baterias de alto desempenho e competitividade.

Os principais parâmetros estudados na confecção das placas dizem respeito a eficiência da adesão da massa a grade e as morfologias produzidas na masseira e no processo de cura com base em parâmetros de processo ou uso de aditivos e o impacto dessas mudanças no desempenho da bateria. [58,101]

A formulação das placas é um segredo industrial e muito do conhecimento está limitado à indústria, dessa forma infelizmente os estudos dos parâmetros para a concepção de eletrodos de alta eficiência estão limitados a cadeia de produtores de baterias de chumbo, fornecedores e institutos ligados a eles.

## **2.2.5 Os principais materiais que compõem a bateria**

### **2.2.5.1 O chumbo - Pb**

O chumbo representa cerca de 55% do peso da bateria de chumbo, presente na natureza de diversas formas minerais como a anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ); a cerussita ( $\text{PbCO}_3$ ); a Cotonita ( $\text{PbCl}_2$ ); o Galênio( $\text{PbS}$ ); o litargírio ( $\text{PbO}$ ), dentre outros. Bastante utilizado geralmente na indústria de acumuladores pela formação de compostos susceptíveis à mudança de valência e na indústria nuclear por apresentar-se estável sob incidência de radiações. [65]

E o 36º elemento constituinte da crosta terrestre, de coloração cinza azulado, de número atômico 82, densidade de 11,34g/cm³ e ponto de fusão 327°C, dúctil e de excelente resistência à corrosão atmosférica, resultado de uma formação de óxido insolúvel na superfície do material. [68,81]

O chumbo geralmente recebe elementos de liga para conferir características especiais para uso, como é o caso do elemento cálcio para acrescentar dureza, resultado da formação de uma solução sólida resultado da precipitação de compostos como o  $Pb_3Ca_2$  [72,92].

Nas baterias os elementos de liga são adicionados buscando características eletroquímicas associadas a resistência mecânica, como foi o caso da substituição do antimônio pelo cálcio, assegurando a dureza do material sem o efeito negativo do elevado consumo de água inerente ao antimônio, em seguida a adição do estanho a liga PbCa para melhorar o desempenho de resistência a corrosão da liga de cálcio com a formação do  $Sn_3Ca_2$  ao invés do composto  $Pb_3Ca$ , sendo esse último solúvel em solução ácida a elevadas temperaturas [72,92].

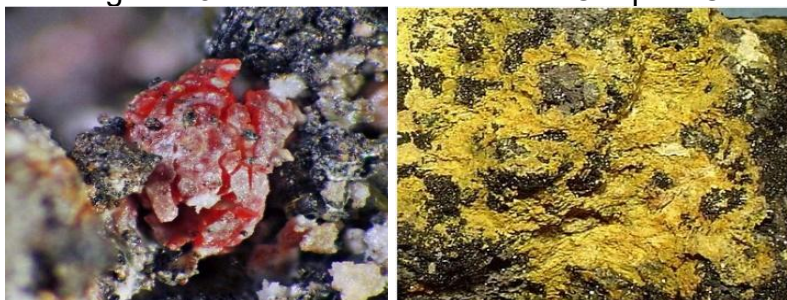
São realizados diversos estudos sobre as ligas de chumbo buscando um material para aplicação das grades e componentes para elevar as propriedades da bateria.

#### 2.2.5.2 O Óxido de chumbo - PbO

A estrutura atômica do chumbo tem quatro elétrons de valência, dois dos quais estão nos orbitais 6p e dois nos orbitais 6s. Como os orbitais estão apenas parcialmente preenchidos, o chumbo pode formar uma grande variedade de óxidos. [41]

No estado simples o chumbo forma o monóxido de chumbo na proporção de 1:1, esse material se apresenta em duas formas polimórficas, o  $\alpha$ -PbO conhecido como litargírio, se apresenta na coloração vermelha Figura 13, com estrutura cristalina tetragonal ela é estável a baixas temperaturas, o polimorfo  $\beta$ -PbO conhecido como massicote, possui uma estrutura cristalina ortorrômbica estável em altas temperaturas, a temperatura de transição de  $\alpha$ -PbO para  $\beta$ -PbO é de cerca de 480°C e um método eficiente para a identificação de ambos os óxidos na bateria é pela difração de raio X. [68]

Figura 13 – Forma natural do  $\alpha$ -PbO e  $\beta$ -PbO



Fonte: Autor (2025)

Na indústria de acumuladores o PbO é obtido a partir da oxidação térmica parcial do chumbo, na qual obtém-se 70 a 80% PbO e o restante de material não oxidado denominado de chumbo livre. Acima de 30% em peso, o material torna-se tão reativo no ar que pode ocorrer combustão instantânea com consequências desagradáveis para equipamentos e instalações de produção.

A proporção de cada fase do PbO depende do método de manufatura de cada fabricante, mas a fase  $\alpha$ -PbO encontra-se geralmente em menor proporção (5-6%). A proporção relativa dos dois polimórficos PbO são importantes para a produção das placas das baterias. O  $\alpha$ -PbO favorece sulfato de chumbo tribásico ( $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), enquanto  $\beta$ -PbO favorece sulfato de chumbo tetrabásico ( $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) esses compostos merecem atenção e serão discutidos ao longo desse documento [36].

A pureza do chumbo é um fator importantíssimo para a qualidade das baterias, uma vez que ele pode carregar impurezas para o interior da célula e essa pode ser atraída eletroquimicamente para um dos eletrodos, quando isso ocorre a impureza pode gerar reações indesejadas, parte da energia que deveria carregar a bateria acaba realizando reações parasitas e a eficiência de recarga é reduzida, além das reações indesejadas provocar aumento da evolução do oxigênio no eletrodo positivo ou do hidrogênio no eletrodo negativo.

Outro ponto de atenção diz respeito a assegurar um óxido de elevado grau de pureza, e em sua grande maioria estabilizado de reações de oxidação, uma vez que na produção desse componentes, os reatores provocam a reação do material mas ao final do processo o produto ainda está com reações de oxidação incompleta, logo é necessário a estabilização desse material para um maior controle do processo. A seguir a Tabela 1 apresenta os valores de pureza especificados.

Tabela 1. Tabela de pureza do chumbo para a fabricação das baterias

<b>MATERIAL</b>	<b>BATERIA FLOODED (MAX. M/M %)</b>	<b>BATERIA REGULADA POR VÁLVULA (MAX. M/M %)</b>
<b>CHUMBO</b>	99.97-99.99	99.99
<b>TRAÇO DE ELEMENTOS</b>	0.03-0.01	0.01
<b>ANTIMÔNIO</b>	0.001	0.0005
<b>ARSÊNIO</b>	0.001	0.0005
<b>BISMUTO</b>	0.03	0.025
<b>CÁDMIO</b>	0.001	0.001
<b>COBRE</b>	0.0015	0.001
<b>FERRO</b>	0.001	0.001
<b>MANGANÊS</b>	0.0005	0.0001
<b>NÍQUEL</b>	0.005	0.0002*
<b>SELÊNIO</b>	0.0005	0.001
<b>PRATA</b>	0.005	0.0025
<b>TELÚRIO</b>	0.0005	0.0001*
<b>ESTANHO</b>	0.001	0.001
<b>TÁLIO</b>	0.01	0.01
<b>ZINCO</b>	0.001	0.001

Fonte: Adaptado de *Lead-Acid Batteries science and technology 2011* [57,68,91]

A forma de obtenção do óxido na indústria pode ser pelo moinho de bolas ou processo Barton, no primeiro caso pequenas peças de chumbo são inseridas no interior de um moinho de bolas e lá ficam se chocando mecanicamente, a cada impacto o chumbo é convertido em óxido, no processo Barton o chumbo na forma líquida é inserido no interior de um reator onde pás a alta velocidade atingem o chumbo em atmosfera húmida provocando assim a sua oxidação, nos dois processos a separação do material oxidado é feito por meio de classificadores que devolvem as partículas com dimensional fora do especificado para o interior do reator e envia o material classificado para os silos de armazenamento ou para a produção.

Não é possível concluir qual é o melhor método por cada um dos processos apresentar suas vantagens e por empresas usarem processos



distintos e apresentarem baterias de excelente desempenho com base em normas mundiais.

As principais propriedades que exercem efeitos significativos sobre o desempenho do óxido de chumbo no material ativo são descritas a seguir.

**Absorção do ácido ou reatividade** - Esta é uma característica um tanto subjetiva, mas geralmente é determinada, pois fornece um indicador prático útil dos atributos de mistura de pasta do óxido. O parâmetro fornece uma medida aproximada da área de superfície molhável do óxido. A reatividade é expressa como o peso (mg) de ácido sulfúrico absorvido por grama de óxido e os valores médios de absorção são de 240 e 160 mg (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).g<sup>-1</sup> para os óxidos obtidos nos reatores de atrito e Barton respectivamente. [41,68]

**Área superficial** – A melhor área superficial replica no eletrodo uma maior reatividade, estudos apresentam que esse valor ocorre com uma mistura mássica de 15% de β-PbO com 85% de α-PbO. Existem crenças de que partículas com morfologia plana apresentam maior desempenho, por esse motivo alguns fabricantes reprocessam o óxido de chumbo usando moinhos de martelo. [41,68]

**Densidade aparente** – Teste usando para avaliar a qualidade do óxido entre bateladas, considerado como um teste complementar, o óxido preenche um recipiente de volume conhecido e depois é pesado (incluindo poros e espaços vazios no recipiente) a diferença entre medições dá uma ideia de modificação na qualidade do óxido. [41,68]

**O teor de chumbo livre** – No núcleo de uma partícula oxidado ainda é presente chumbo metálico, e com o uso de produtos químicos é possível avaliar a quantidade desse chumbo livre presente, realizando a separação entre o peso de material oxidado e material metálico, esse teste dá uma excelente indicação da qualidade do óxido produzido. [41,68]

**Custo** - Com aproximadamente 50% do teor de chumbo das baterias sendo na forma de óxido, o custo deste componente tem um importante efeito sobre os custos de fabricação, o que é justificável a aplicação de investimentos em P&D na busca de óxidos com maiores níveis de qualidade.

Os valores obtidos da literatura publicada resultaram na Tabela 2 sobre as propriedades desejadas dos óxidos de bateria.

Tabela 2. Resumo das propriedades dos óxidos Barton e atrito

<b>Valores chave das propriedades do óxido de chumbo</b>	
<b>Propriedades</b>	Estado da Arte
<b>Pureza</b>	Tabela 1
<b>Polimorfismo</b>	60 -70 m/m% $\alpha$ -PbO
	15 -20 m/m% $\beta$ -PbO
<b>Tamanho da partícula</b>	2-10 $\mu\text{m}$
<b>Área superficial específica</b>	0.4 -1.8 $\text{m}^2.\text{mg}^{-1}$
	2.4-2.8 $\text{m}^2.\text{mg}^{-1}$
<b>Volume do poro</b>	0,2 $\text{Cm}^3.\text{mg}^{-1}$
<b>Formato</b>	floco, preferencial ao esférico
<b>Volume aparente</b>	3 $\text{g}.\text{Cm}^{-3}$
<b>Densidade aparente</b>	0.92 (Atrito)
	1.53 (Barton)
<b>Absorção de ácido</b>	240 $\text{mg H}_2\text{SO}_4/\text{g Óxido}$ (Atrito)
	140-160 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g Óxido}$ (Barton)

Fonte: Adaptado de *Lead-Acid Batteries science and technology*, 2011[68,90]

A Tabela 2 pode servir de referência, porém, cada fabricante de bateria tende a manter o segredo na concepção e propriedades do óxido produzido, os valores tendem a variar dependendo da aplicação da bateria.

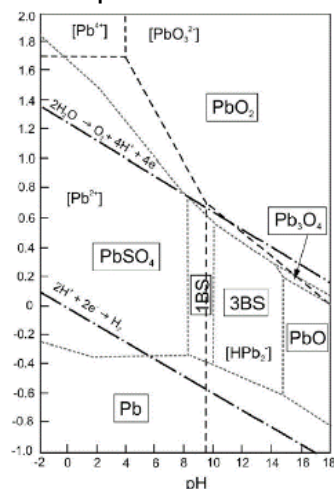
Espera-se que mais informações numéricas se tornem disponíveis para avaliação e discussão do tema, através dos resultados do programa de pesquisa que está sendo conduzido pelo *Advanced Lead-Acid Battery Consortium* que tem o objetivo de estabelecer valores realistas de propriedades dos óxidos para que o progresso em direção ao próximo marco no desempenho desse componente possa ser mapeado e alcançados. [20]

#### 2.2.5.3 Cristais de sulfato ( $\text{PbSO}_4$ , 1BS, 3BS e 4BS)

Pourbaix realizou estudos que correlacionam o produto termodinamicamente estável formado no chumbo em solução de ácido sulfúrico em diferentes potenciais e PH, o diagrama de pourbaix é importante para nortear quais são os materiais encontrados ao longo dos processos e servem de referência para a explicação de fenômenos, onde por meio de equipamento de medição de potencial da meia célula (apenas um potencial) e com um densímetro é possível inferir as espécies que devem ser encontradas no estudo

da bateria. O diagrama de pourbaix do chumbo em meio ácido pode ser visto na Figura 14.

Figura 14. Diagrama de pourbaix do chumbo em meio ácido



Fonte: *Lead-Acid Batteries science and technology* (2011) [68]

O diagrama de Pourbaix é bastante utilizado no estudo das baterias de chumbo ácido, uma vez que ela auxilia na explicação de diversos fenômenos ao longo da concepção e funcionamento da bateria, principalmente na formação dos sulfatos tanto na forma pura como  $\text{PbSO}_4$  quando na combinação com o óxido de chumbo na formação do sulfato monobásico -1BS, tribásico- 3BS ou tetrabásico – 4BS, as características de cada um desses componentes serão abordadas a seguir. [41,68]

#### 2.2.5.3.1 Sulfato de chumbo - $\text{PbSO}_4$

Material apresentando cristalinidade ortorrômbica que só é modificada a temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$  passando para uma forma cúbica. O sulfato de chumbo é isomórfico com os sulfatos de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) e de estrôncio ( $\text{SrSO}_4$ ) o primeiro bastante usado para a nucleante dos cristais de sulfato de forma estratégica durante alguns processos como a descarga evitando assim a formação de grandes cristais de difícil conversão, tem uma coloração branca e pode ser encontrado ao final da vida dos eletrodos das baterias de chumbo.

O sulfato de chumbo tem baixa solubilidade em água  $0,0425\text{g.l}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $0,056\text{g.l}^{-1}$  a  $40^\circ\text{C}$ , em presença de ácido sulfúrico a solubilidade depende da concentração, o  $\text{PbSO}_4$  junto ao  $\text{PbO}$  formam diferentes cristais (1BS, 3BS e

4BS) que garantem propriedades ao desempenho da bateria, cada um desses cristais serão discutidos com maior profundidade nesse documento. [68]

O sulfato é formado da polarização do chumbo em solução de PH inferior a 8, esse material pode ser formado na masseira durante a preparação da pasta resultado da reação de chumbo livre com ácido sulfúrico concentrado sendo convertido em 3BS no processo de cura ou em  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> no processo de ativação da bateria [13,14,84].

O sulfato também é formado na superfície dos eletrodos durante o processo de descarga, devem ser utilizados mecanismos para evitar a concentração desse material formando cristais grandes de difícil conversão o que causaria uma perda de desempenho da bateria. Dependendo do material usado na grade também pode ser formado na interface grade/material ativo causando uma redução drástica do funcionamento da bateria e por consequência uma falha prematura [34].

#### *2.2.5.3.2 Sulfato de chumbo monobásico PbO.PbSO<sub>4</sub> (1BS)*

É uma substância cristalina monoclinica constituída de cristais com morfologia longa e fina com valores entre 1-3 $\mu$ m, de baixa solubilidade em água 0.044 g.l<sup>-1</sup> a 0°C, que é formada quando o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é adicionado ao PbO durante a preparação da massa precursor do material ativo, dentro de um intervalo de pH muito estreito, equivalente à concentração de 8-15% de massa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO [41].

Durante a produção da massa precursora do material ativo deve-se tomar cuidados evitando possíveis concentrações de ácido mesmo que de forma pontual ao PbO o que resultaria em uma concentração na formação dos cristais de 1BS. Estudos apontam que a quantidade formada desse material na massa não deve ser superior a 5-8% o que levaria a uma diminuição substancial do desempenho da bateria resultado da oxidação na ativação para o  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> devido o alto teor de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presente na composição, resultando em uma estrutura esquelética do PAM composta de agregados finos de grande superfície mas que será desintegrado facilmente ao longo dos ciclos, dessa forma os fabricantes geralmente evitam exceder 4% na relação H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO[68].

Os cristais de 1BS são formados já nos primeiros minutos na masseira e tem facilidade de formação influenciado pela presença de  $\beta$ -PbO que nucleia a formação, com base nas propriedades metassomáticas dos materiais da masseira o 1BS pode ser convertido em 3BS em presença do chumbo hidratado, mas essa ocorre em uma taxa muito pequena.[41]

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

O sulfato de chumbo tribásico é um material cristalino de geometria prismática de comprimento geralmente entre 1-4 $\mu\text{m}$  e 0,2-0,8 $\mu\text{m}$  na seção transversal, apresentando densidade próximo a 6,5g.cm<sup>-3</sup>, tem baixa solubilidade em água 0.0262 g.l<sup>-1</sup> a 0°C.[41]

O sulfato tribásico é obtido na preparação da massa precursora do material ativo com temperaturas inferiores a 70°C e formulações com a relação mássica de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  superior a 8% a essa formação também será presente um pouco de PbO dependendo do tamanho da partícula dessa, reforçando que valores entre 8 e 7% da relação mássica de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  gera cristais de 1BS reduzindo o desempenho do produto, para eliminar essa possibilidade os fabricantes passam para uma relação mássica de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  para valores superiores a 10%. A manutenção do 3BS formado na masseira deve ser feito no processo de cura mantendo o processo de residência com temperaturas inferiores aos 60°C ou os cristais serão convertidos gradativamente em 4BS [36,43].

O cristal 3BS é considerado o cristal da “energia” por agregar a bateria um maior desempenho de capacidade inicial, trabalhos mostram que uma bateria com 12% de relação mássica de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  apresenta uma capacidade inicial bastante elevada, porém, um curto ciclo de vida.[68]

Por serem pequenos os cristais 3BS forma aglomerados de alta superfície de reação mas de baixa conexão entre cristais, ao longo do uso, os cristais sofrem uma variação volumétrica o que resulta em um stress mecânico na estrutura causando a quebra das conexões e perda de material ativo (degradação da massa), dessa forma evita-se o uso de preparações 3BS no PAM uma vez que esse sofre esse efeito de variação volumétrica, a preferência do uso desses cristais é para aplicação no NAM uma vez que essa estrutura

pouco sofre com variações volumétricas e precisam de uma alta área de superfície somado a uma alta reatividade.[41]

#### 2.2.5.3.4 Sulfato de chumbo tetrabásico- $4\text{PbO}.\text{PbSO}_4$ (4BS)

Os cristais 4BS são cristais prismáticos grandes quando comparados aos outros cristais de sulfato de chumbo, possuem comprimento próximo de valores entre 10-100  $\mu\text{m}$  e diâmetro circunscrito na seção transversal com valores entre 3-15  $\mu\text{m}$ . [34]

Para a formação dos cristais 4BS a formulação deve ser preparada com a relação mássica de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  com valores próximo de 4 e 6% e temperatura superiores a  $70^\circ\text{C}$ , nessa condição temos a maior quantidade de formação desse material, onde 3BS é convertido em 4BS, ao longo do aumento da relação mássica de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  para valores próximos de 8% ocorre a formação de uma mistura com todos os cristais (1BS, 3BS e 4BS) e para valores superiores a 12% volta a predominância da formação de cristais 3BS e 1BS. Também é possível converter cristais de 3BS no processo de cura da pasta se for mantido umidade relativa próximo de 100% e temperatura superiores a  $60^\circ\text{C}$ , nessas condições os cristais de 3BS são convertidos em 4BS, nesse caso de conversão não é comumente aplicado à indústria pelo custo de energia para realizar uma conversão que poderia ter sido realizado na masseira.[36,43]

Os cristais 4BS são conhecidos como os cristais “estruturais”, o material ativo formado com essa estrutura consegue agregar a bateria uma alta capacidade de ciclagem, porém com baixa capacidade energética inicial. Pesquisadores correlacionam o tamanho dos cristais ao desempenho de ciclagem da bateria, outra linha de pesquisa correlaciona a formação do cristal 4BS e não ao seu tamanho,

Aditivos nucleantes de 4BS são propostos no mercado, dentre eles podemos citar o Surecure e o curingbond que são ofertados para a formação de pequenos cristais de 4BS mantendo assim o desempenho de ciclagem sem a perda da capacidade do produto, em todo o caso a formação de um material ativo para aplicação nos eletrodos positivos que suporte aos fenômenos de pulsação volumétrica que ocorrem ao longo dos ciclos de carga e descarga do material [10].

#### 2.2.5.4 Dióxido de chumbo $\text{PbO}_n$ ( $1 < n < 2$ )

O dióxido de chumbo é o material de cor negra, formado durante a ativação do material ativo positivo, na verdade a proporção atômica entre chumbo e oxigênio não é 1:2 como na fórmula do  $\text{PbO}_2$  ele é um composto policristalino com quatro variantes:  $\alpha\text{-PbO}_2$ ,  $\beta\text{-PbO}_2$ , amorfo-  $\text{PbO}_2$  e instável falso tetragonal, o foco será maior nas duas primeiras variantes por estarem presentes em maior quantidade na bateria e já serem objetos de diversos estudos. [68]

O  $\beta\text{-PbO}_2$  é obtido da conversão do cristal de  $\text{PbSO}_4$ , 1BS e 3BS, e o  $\alpha\text{-PbO}_2$  da conversão dos cristais 4BS a diferença de atividade eletroquímica mostra que o  $\beta\text{-PbO}_2$  possui 1,5 a 3 vezes mais capacidade que o  $\alpha\text{-PbO}_2$  a explicação apresentada para esse fenômeno é a diferença de tamanho entre as partículas sendo o  $\beta\text{-PbO}_2$  duas vezes maior que o  $\alpha\text{-PbO}_2$  outros pesquisadores atribuem essa diferença energética aos parâmetros da rede cristalina onde o  $\alpha\text{-PbO}_2$  possui a mesma disposição de rede que o  $\text{PbSO}_4$  atuando como um nucleante no processo de descarga resultando em uma reação mais superficial protegendo as regiões mais profundas do eletrodo, O sulfato de chumbo recém gerado crescerá apenas na mesma região que o sulfato antigo, evitando a formação de cristais nas camadas mais profundas do material ativo, esse fenômeno não ocorre como o  $\beta\text{-PbO}_2$  que possui parâmetros de rede bastante diferente do sulfato de chumbo. [41]

Durante os ciclos o  $\alpha\text{-PbO}_2$  é convertido em  $\beta\text{-PbO}_2$  o que resulta em um aumento da capacidade da bateria, ao passar dos ciclos as ligações entre as partículas de  $\beta\text{-PbO}_2$  vão enfraquecendo e quebrando por conta do efeito da variação volumétrica do material. [68]

As densidades de corrente também influenciam no ciclo de vida do material, para altas densidades uma camada de dióxido de chumbo amolecida e fácil de ser removida por ocorrer por conta das reações que tem preferência na superfície do eletrodo, para baixas densidades de corrente o material atinge maiores profundidades nos poros do material sendo esse mais difícil de remover. Temperatura, densidade de corrente, concentração da solução e profundidade de descarga podem afetar a estrutura cristalina do sulfato de chumbo, levando a

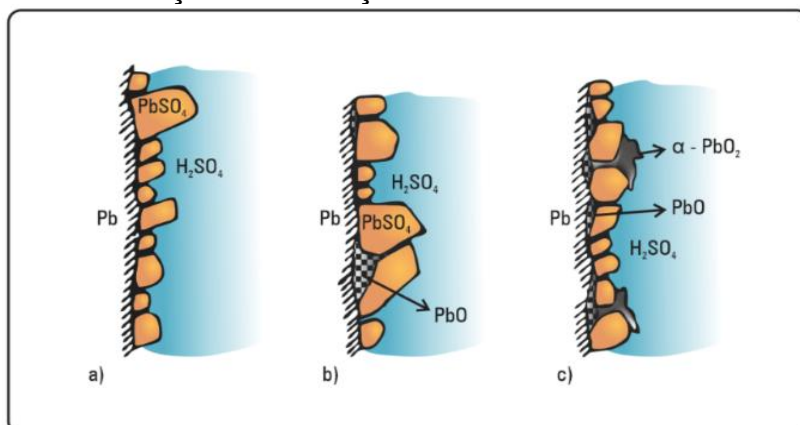
um ciclo de vida diferente, por isso no projeto da bateria é necessário o conhecimento do uso da bateria e assim definir a melhor formulação.

### 2.2.6 O fenômeno da corrosão e evolução dos gases

Durante o funcionamento a camada de chumbo anódica pode ter diferentes composições e morfologias dependendo do potencial aplicado, o que resulta significativamente na performance da bateria.

O Sulfato de chumbo é polarizado entre -0,95 a -0,4V(Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ao elevar o potencial para valores entre -0,4 a +0,95V (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) são formados os óxidos (subcamadas formadas abaixo do PbSO<sub>4</sub>) e em potenciais maiores que +0,95V são formados os dióxidos de chumbo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, como apresentado na Figura 15 [84,85].

Figura 15. Evolução da formação do dióxido de chumbo na bateria



Fonte: Adaptado de Lead-Acid Batteries science and technology (2011)

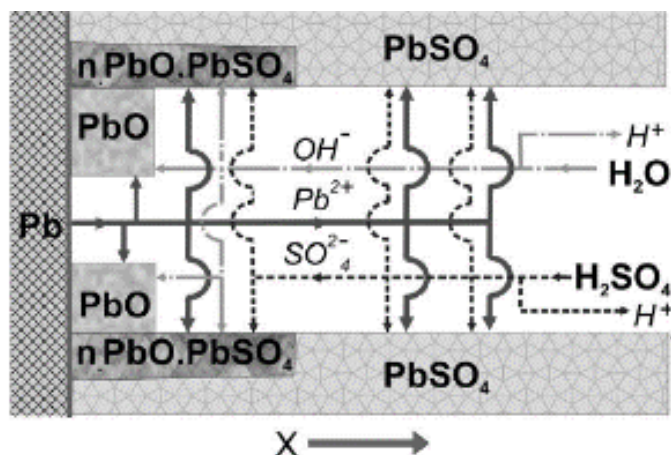
A formação de uma camada de PbSO<sub>4</sub> na superfície do anodo gera uma barreira impermeável para  $SO_4^{2-}$  e  $HSO_4^-$  mas permeável para prótons permitindo assim uso de técnicas como a voltametria cíclica para avaliar a formação do  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e a redução desses compostos para n.PbOx, PbSO<sub>4</sub> no potencial de 1,65V (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [84,85,96].

A formação da barreira reduz o PH no interior dos poros criando assim um ambiente que permite a formando PbO do material da grade que cresce até provocar a movimentação dos cristais de sulfato, quando isso ocorre, ocorre a entrada de ácido para o interior dos poros formando mais sulfato e recomeçando



todo o ciclo, o esquema da corrosão e no poro é apresentada na Figura 16 a seguir.

Figura 16. Esquema da formação dos cristais de sulfato

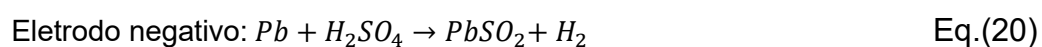
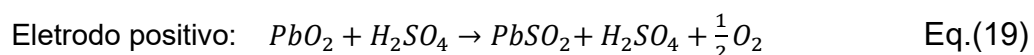


Fonte: *Lead-Acid Batteries science and technology* (2011)

Com base no diagrama de Pourbaix deve-se esperar que o  $H_2$  evolua primeiro durante a carga da bateria, no entanto, devido ao alto sobrepotencial de evolução de hidrogênio no Pb, na prática não ocorre, em vez disso, o  $PbSO_4$  é reduzido a Pb primeiro e, depois que o potencial aumenta, a evolução do  $H_2$  começa. Processos semelhantes também ocorrem nos eletrodos positivo para a evolução do oxigênio onde primeiro é convertido o  $PbO_2$  e só depois ocorre a evolução do oxigênio [84,85,86].

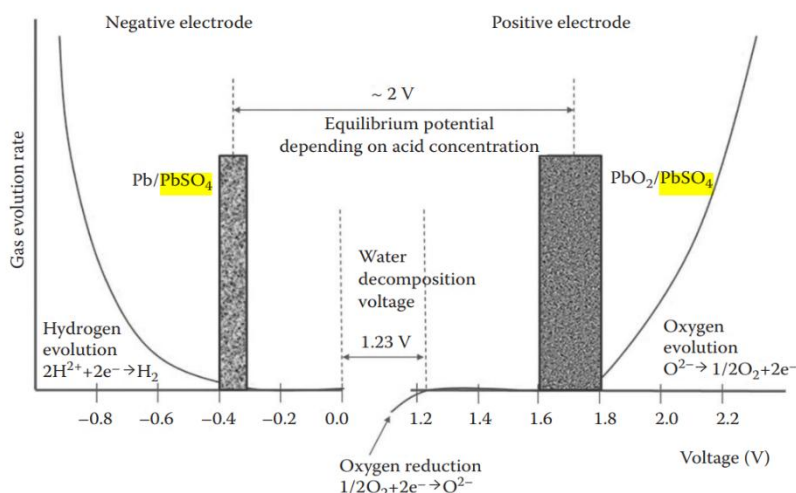
As reações de evolução do  $H_2$  e  $O_2$  ocorrem em uma taxa baixa quando os materiais de chumbo e  $H_2SO_4$  na célula são de alto grau de pureza. Até agora não foi estabelecido inequivocamente quais são os processos elementares que impedem tão fortemente os processos de evolução de  $H_2$  e  $O_2$  [14,15, 22, 84].

A bateria de chumbo pode naturalmente descarregar, em presença de ácido sulfúrico, fenômeno conhecido como autodescarga pode ser explicado pelas equações a seguir.



Os fenômenos na bateria de chumbo como a evolução do  $H_2$  e  $O_2$  potencial de trabalho dos eletrodos, regiões de transição do material ativo, pode ser visto na Figura 17 a seguir.

Figura 17. Esquema da eletroquímica da bateria



Fonte: Adaptado de *Lead-Acid Batteries science and technology* (2011)

## 2.3 O CHUMBO E SUAS LIGAS

### 2.3.1 Especificação da pureza para o chumbo usado na indústria de acumuladores

A pureza do chumbo usado nos acumuladores deve ser levada em consideração uma vez que esse pode afetar o desempenho do material causando modificações nos potenciais das reações eletroquímicas acelerando ou retardando algumas reações além das possibilidades de entrarem na camada de corrosão, tornando-se parte da composição das massas ativas formadas e, portanto, afetam os processos eletroquímicos. [82]

A impureza tem sido foco de atenção dos pesquisadores que avaliam o impacto desses materiais no desempenho da bateria, buscando estipular valores aceitáveis de concentração, como uma regra: um chumbo puro deve conter 99,99% Pb. A Tabela 3 resume o nível de impureza no chumbo admissível para a fabricação de acumuladores, de procedência primária que é chumbo obtido de fontes minerais e para o chumbo secundário que é obtido do reprocessamento do chumbo geralmente de baterias inservíveis [68].

Tabela 3. Impureza padrão para o chumbo primário e secundário.

Elemento	Derivação Primária	Derivação Secundária	Elemento	Derivação Primária	Derivação Secundária
Al	<0,0001	<0,0001	Mn	<0,00005	<0,00005
Sb	0,0005	0,0003	Ni	0,0001	0,0001
As	<0,0001	0,0001	Se	<0,00005	<0,00005
Bi	0,006	0,018	Ag	0,00050	0,0017
Co	<0,00005	<0,00005	Sn	0,0001	0,0001
Cr	<0,00005	<0,00005	Te	<0,00005	<0,00005
Cu	0,0004	0,0003	S	<0,0001	<0,0001
Fe	<0,0001	<0,0001	Zn	0,0006	0,0001

Fonte: Adaptado de *Lead-Acid Batteries science and technology* (2011). [68].

Cada elemento pode gerar um efeito maléfico a bateria, os materiais metálicos aceleram o processo de autodescarga da bateria, materiais compostos de cloro geram uma maior degradação do material ativo, o cobre e antimônio elevam o consumo de água da bateria, dessa forma o controle do teor de impureza é de extrema importância para o correto funcionamento do acumulador [41,68].

### 2.3.2 Pb e suas ligas aplicadas em acumuladores

O Pb puro apresentou ao longo dos anos um bom desempenho em flutuação na condição de sobrecarga, mas para uso em ciclagem desde o primeiro momento que foi usado por Planté apresentou problemas, ao descer a grandes profundidades o chumbo puro forma uma camada de elevada resistência elétrica impedindo o acumulador de ser recarregado [44].

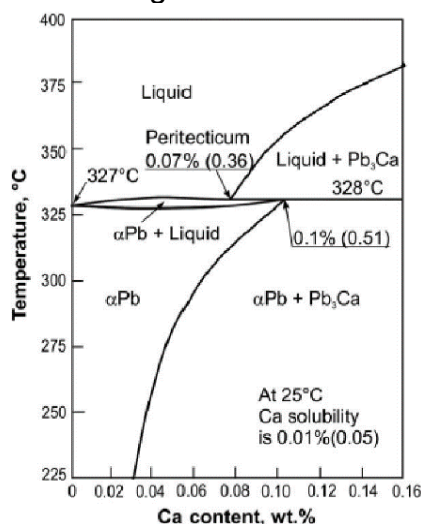
O fenômeno foi atribuído a formação generalizada de uma camada de  $PbSO_4$  e  $PbO$  o que impede a mobilidade eletrônica, o chumbo é bastante usado na fabricação de baterias de chumbo, mas na aplicação em componentes e na produção do óxido, o uso em grades não é comum.

A necessidade dos acumuladores de trabalhar em condição de ciclagem levou os pesquisadores a aplicarem elementos de liga evitando assim essa formação da camada de passivação generalizada, também foi necessário elevar a resistência mecânica do material uma vez que a mesma deveria ser processada por maquinários robustos, nessa linha a adição do antimônio a liga iniciou o processo de industrialização das baterias, esse elemento de liga ainda é aplicado em alguns tipos de bateria atualmente [4].

### 2.3.2.2 A Liga com base Pb-Ca

As ligas de chumbo-cálcio foram introduzidas nos anos de 1930. Inicialmente, eram binárias e sua composição apresentava baixa quantidade de cálcio o motivo da aplicação da liga de cálcio foi a processabilidade dessas ligas, estudos mostraram que para teores que 700ppm de cálcio a liga apresentava um endurecimento significativo ao longo do tempo e o máximo de dureza foi obtido com 0,11% m/m de cálcio, o endurecimento da liga é explicado pela precipitação da fase  $Pb_3Ca$  responsável por um contorno de grão irregular observado na microestrutura dessas ligas (jagged ou puzzle-like), o diagrama de fase da liga Pb-Ca é apresentado na Figura 18 a seguir [36].

Figura 18. Diagrama de fase da liga Pb-Ca.



Fonte: *Lead-Acid Batteries science and technology* (2011).

Percebe-se que quanto menor é a concentração de cálcio, maior será o tempo necessário para obtenção da dureza. Para uma liga com 0,06%, o início do endurecimento ocorre em alguns minutos; para a obtenção do mesmo efeito é necessária uma hora, para uma liga composta de 0,04% ppm de massa de cálcio [36].

Atualmente as ligas de cálcio ocupam a posição de domínio na indústria em substituição do antimônio e possuem classificação conforme o teor de cálcio aplicado.

Ligas com baixo cálcio (0,02-0,04% m/m Ca) – são utilizadas para aplicação em baterias que trabalham em estado estacionário, no eletrodo negativo.

Médio cálcio (0,06-0,10% $m/m$ .Ca) – são aplicadas em eletrodos negativos e positivos para baterias do tipo SLI.

Alto cálcio (0,10-0,15% $m/m$  Ca) – são aplicadas as grades negativas de baterias para baterias do tipo SLI.

O cálcio conseguiu resolver o problema da dureza na substituição do antimônio visando a concepção de baterias livres de manutenção mas não conseguiu resolver o problema da ciclagem profunda, as grades de chumbo cálcio não suportam uma vida longa em ciclagem, outro problema foi a alta taxa de corrosão do material, foi observado que o  $Pb_3Ca$  é solúvel em meio ácido a altas temperaturas, o que elevou o teor de corrosão do material, o que fomentou a cadeia de pesquisas para a adição de outros elementos de liga melhorando assim o desempenho em ciclagem e diminuindo o efeito da corrosão, surgem as ligas com o estanho [68].

#### 2.3.2.3 Liga de Pb-Sn

O estanho se mostrou um excelente elemento de liga na redução da corrosão do material da grade fenômeno atribuído a corrosão é seletiva e preferencial às regiões ricas em estanho. Em pequenas quantidades de Sn (0,3-0,6% $m/m$ ) promovem o crescimento significativo da aceitação de carga do acumulador quando comparado com o chumbo puro. [85]

A adição do de 0,6-0,7%  $m/m$  Sn ao Pb puro na grade positiva eliminou o problema da perda prematura de capacidade que ocorre no chumbo puro, efeito atribuído ao aumento da condutividade das ligas contendo Sn é associado à formação de uma estrutura semicondutora de SnO ou  $SnO_2$  dopando o PbO [92].

O problema no uso da liga binária do Pb-Sn é a baixa resistência mecânica, o elemento de liga Sn foi adicionado a liga de cálcio buscando um equilíbrio entre os pontos positivos e negativos das ligas, ao adicionar o Sn na liga de cálcio ocorre a formação preferencial do precipitado  $Sn_3Ca_2$  evitando assim o  $Pb_3Ca$  que é solúvel, melhorando a resistência a corrosão da liga. [68]

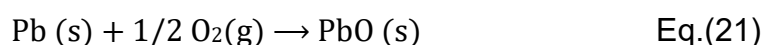
Com a necessidade da evolução do desempenho da bateria, as empresas tem investido na modernidade dos equipamentos permitindo assim o uso da liga binária de Pb-Sn, nessa linha tem surgido baterias de alto desempenho como a bateria espiral que tem uma configuração de uma bobina empastada que é enrolada e inserida no vaso, ou a tecnologia LTPP- Lead tin pure plate com

grades finas de alto desempenho e resistência a corrosão de chumbo estanho, e os eletrodos com deposição da liga de Pb-Sn como alguns modelos de baterias bipolar que apresenta uma nova arquitetura da bateria de chumbo [68].

## 2.4 ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE CURA

O processo de cura envolve a aplicação dos eletrodos, compostos por uma grade e pasta, em uma estufa com controle de temperatura e umidade. Esse processo é amplamente estudado tanto do ponto de vista fundamental quanto para aplicação industrial, devido à sua influência direta no desempenho das baterias [65].

Durante a cura das placas, é essencial garantir que ocorra: (a) a oxidação do chumbo livre remanescente na pasta, um processo que depende da presença de água e oxigênio, A água atua como catalisador, enquanto o oxigênio é o agente oxidante, sendo fundamental que a quantidade de água não impeça a entrada de oxigênio [74].



Estudos indicam que a quantidade de água afeta diretamente a velocidade dessa reação e que o controle deve ser exercido tanto na superfície quanto no interior da placa. A velocidade máxima de reação ocorre quando o conteúdo de água está entre 6 e 9% em peso. Assim, é crucial controlar rigorosamente o teor de água no início e durante o processo de cura, em toda a extensão da placa, para garantir uma rápida redução do chumbo livre [75].

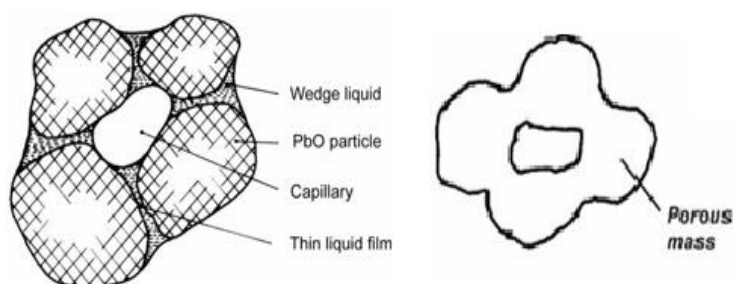
Manter um bom nível de umidade na atmosfera ao redor da placa ajuda a controlar a perda de umidade da mesma. No entanto, é igualmente importante evitar que a umidade aumente excessivamente por condensação de vapor durante a oxidação do chumbo livre, pois isso poderia bloquear a entrada de oxigênio, prejudicando o processo.

Durante o processo de cura, ocorre a corrosão das grades para garantir uma boa adesão entre a grade e a pasta resultando na adesão da massa ao material da grade de modo que a placa possa ser manuseada sem perda de material, e para assegurar que o material ativo futuro fique firmemente fixado à

grade. Esse processo também depende da água como catalisador, pois envolve, essencialmente, a oxidação do chumbo, que necessita de oxigênio como agente oxidante. Portanto, é crucial que a presença de água não impeça a entrada de oxigênio, também essencial nessa etapa [72,75].

Após a oxidação do Pb residual ocorre propriamente o processo de cura onde ocorre à recristalização da pasta dando lugar ao material precursor. Este é um processo que necessita só de água, onde pequenas partículas, majoritariamente amorfas, se dissolvem, enquanto cristais maiores se formam, conforme descrito pela equação de Ostwald-Freundlich. Para que esses fenômenos ocorram de maneira eficiente, o teor de umidade da pasta deve ser mantido entre 6% e 11%. Esse processo é realizado em câmaras com recirculação de ar e controle preciso de temperatura e umidade. Durante essa fase, as partículas de PbO, envoltas em um filme líquido, solubilizam o PbO, criando ligações entre as partículas e formando uma rede cristalina, coesão da massa. As regiões onde essas ligações ocorrem são chamadas de "necks". A Figura 19 apresenta um esquema da formação dessa rede cristalina a partir de partículas de PbO envoltas por um filme líquido [65].

Figura 19. Esquema do material particulado que dará origem a uma estrutura dimensional



Fonte: Lead-Acid Batteries science and technology, (2011)

Após a formação das ligações, um processo tem adquirido importância nos últimos anos, que diz respeito à transformação parcial ou total dos cristais de 3BS ( $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em cristais de 4BS ( $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ).



Para a conversão, cristais 3BS reagem com o PbO gerando 4BS e água, esse processo ocorre via dissolução/precipitação, nesse estágio os poros formados durante a produção da estrutura tridimensional podem sofrer modificações.

O processo de cura 3BS mais lento quando comparado ao processo 4BS uma vez que a energia calorífica de ativação do primeiro é menor, a atmosfera deve ser mantida em valores próximos a 40 e 50°C o que não resulta em transformação de 4BS, para a conversão a temperatura deve ser elevada, mas com a atenção para a manutenção da umidade, daí a recomendação do uso de vapor de água para o controle do calor e umidade juntos [25].

Para a produção dos cristais 4BS as placas devem ser curadas com temperaturas próximas a 90°C com 100% de umidade, nessa condição pequenos cristais de 3BS se combinam formando cristais maiores de 4BS. [51]. Quanto maior a temperatura maior a velocidade de transição do 3BS para 4BS porém ao exceder a temperatura de 100°C pode aparecer protuberâncias na superfície das placas [65].

A formação de 3BS ou 4BS está relacionada à formação dos poros. Cristais maiores de 4BS tem maior permissibilidade para entrada do ácido nas camadas mais profundas do eletrodo, à medida que o eletrólito penetra no interior dos poros o PH vai se elevando, no processo de ativação o material formado é função do PH do eletrólito presente [36]. A formação do 4BS resulta em uma ativação favorecendo a formação de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> que está relacionado a um maior número de ciclos de vida para a bateria, na formação do 3BS por sua vez está relacionado a formação de uma maior camada de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> que resultará em maior desempenho energético [74].

A literatura não deixa claro o motivo da formação de cristais 4BS favorecem a formação do  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, uma vez que em presença ácida a formação de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> é favorecido, e os cristais de 4BS possuem maior volume e agregam maior porosidade o material resultando em maior permissividade de difusão do ácido e uma propensão a formação de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Pesquisadores mostraram que a câmara de cura pode interferir no processo, sistemas com ar circulando tem maior eficiência que equipamentos com outros sistemas, os estudos também mostraram que quanto menor a câmara de cura melhor é o desempenho do processo e consistência da placa, e



que a retenção da umidade a 65 °C pode garantir uma consistência na perda d'água e na oxidação do chumbo livre [65].

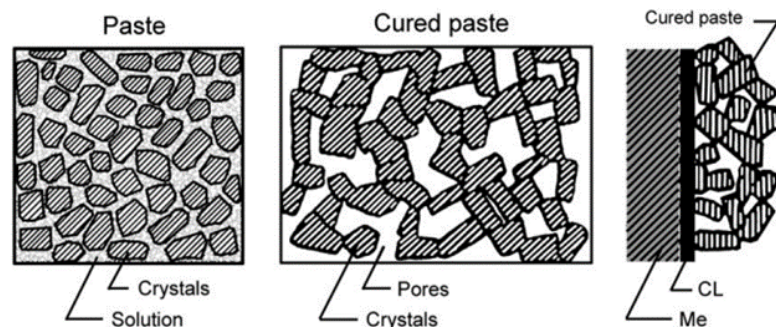
O controle das câmaras de cura é essencial na fabricação de placas de baterias, visando otimizar o desempenho do processo. Recomenda-se que as câmaras permaneçam fechadas durante toda a cura, dessa forma é necessário aguardar a ocupação total da câmara ou projetar câmaras específicas para cada lote de produção das placas.

A boa circulação de ar deve ser assegurada para manter condições uniformes de temperatura e umidade, evitando choques que possam comprometer a integridade das placas. Ventiladores e calefadores são utilizados para regular o fluxo e a temperatura do ar, enquanto sistemas de umidificação controlam a umidade nas câmaras. A construção das câmaras deve prevenir perdas de calor, utilizando materiais resistentes à umidade e à corrosão. O monitoramento do sistema com medidores de fluxo e temperatura é fundamental para ajustes e otimização do processo [75].

Para assegurar um bom produto todo o processo de cura deve ser acompanhado, ao final deve ser obtido uma morfologia tridimensional contendo poros resultado da interligação dos cristais, a figura 20 apresenta um esquema com os fenômenos presente no processo de cura, apresentando a formação dos poros e da camada de interface entre a grade o material ativo.

A Cura pode ser considerada um dos mais, se não o mais importante dos processos na produção das baterias com tecnologia de chumbo, e geralmente as empresas produtoras guardam as informações da cura por ser uma marca registrada de cada empresa, por esse processo ser tão importante no desempenho dos produtos

Figura 20. Esquema da união entre o dos materiais da massa e do conjunto com a grade



Fonte: Adaptado de (Adaptado de Lead-Acid Batteries science and technology, (2011) [68]

A cura pode afetar significativamente no desempenho das baterias de chumbo [25], o processo tem como objetivo dar rigidez a pasta formando uma estrutura tridimensional capaz de suportar aos esforços mecânicos presentes durante as reações eletroquímicas, oxidar o chumbo livre remanescente do óxido convertendo em materiais ativos que participam das reações e corroer as grades para permitir assim uma adesão da interface massa/grade [103]

Os principais pontos que deve ser observado no processo de cura são:

Boa adesão entre grade e pasta, para isso deve-se evitar que as grades fiquem expostas ao ar e umidade evitando assim carbonatação na superfície [74].

Para curas de elevadas temperaturas, o aumento do aporte térmico deve ser realizado de forma gradativa, se realizado muito rápido o material ativo pode sofrer um desequilíbrio de formação de fase nas regiões mais internas o que resultaria em um desempenho ruim da bateria [51].

Para diferentes estágios de cura a umidade deve ser ajustada, com os aportes térmicos regiões da placa podem ficar secas e apresentar rachaduras levando a uma adesão ruim entre massa/massa [47].

Alguns estudos mostram que a interface material ativa e grande sofre influência dependendo da tecnologia de obtenção da grade, em outras palavras a tecnologia tem grande influência na formação da camada de corrosão formada no contato entre a grade e massa e que influenciará no desempenho da bateria [46].

O processo de cura 4BS tem um custo superior ao das curas 3BS por conta da temperatura, para contornar podem ser usados aditivos como “4BS seed” que corresponde a materiais com mesma estrutura cristalina que serve

para nuclear a formação de cristais 4BS mesmo em baixas temperaturas e dessa forma obter cristais 4BS mesmo em condições de formação de cristais 3BS. [25]

Os aditivos buscam agregar características a estrutura formada no processo de cura minimizando o efeito negativo do processo pela escolha de um dos processos de cura como é o caso do uso de materiais minerais como o silicato de alumínio na placa positiva curadas para a formação do 3BS, o material formação de uma textura superficial e uma melhor formação dos cristais no processo [51].

O Uso de carbono no eletrodo positivo também se faz presente para melhoria da porosidade do eletrodo positivo, ao ativar a bateria, o carbono presente no eletrodo oxida permitindo assim uma estrutura de maior porosidade e eficiência energética, dessa forma é possível combinar formações 3BS de menor porosidade com materiais que compensam essa deficiência [82].

Para o eletrodo negativo o estudo do uso de aditivos para auxiliar na formação dos poros como é o caso do uso de derivados de lignina, os lignosulfonatos são uma solução econômica é necessária para garantir um maior tempo de vida da bateria, evitando assim a formação de grandes cristais de  $\text{PbSO}_4$  no processo de descarga [82]

O sulfato de sódio é usado no eletrodo negativo como um nucleante facilitando a formação de pequenos cristais de  $\text{PbSO}_4$  e assim como os lignosulfonatos evita a formação de grandes cristais ao longo do uso da bateria em condições de ciclagem, a formação de pequenos cristais aumenta a eficiência no processo de conversão dos mesmos para Pb no processo de recarga da bateria [75].

O carbono usado no material negativo tem influência na formação da morfologia durante o processo de ativação, ele também é responsável por melhorar o desempenho do eletrodo agindo de como um material condutor que melhora a mobilidade elétrica em uma rede cristalina obtida no processo de cura, ou atua como um capacitor protegendo a estrutura formada contra grandes pulsos de corrente proveniente como é o caso de um freio regenerativo, o carbono retém o excesso de energia e redistribui para o material ativo a medida que a mesma aceita, uma vez que a processo eletroquímico de carga da bateria é controlada pela taxa da reação de conversão do material [107].

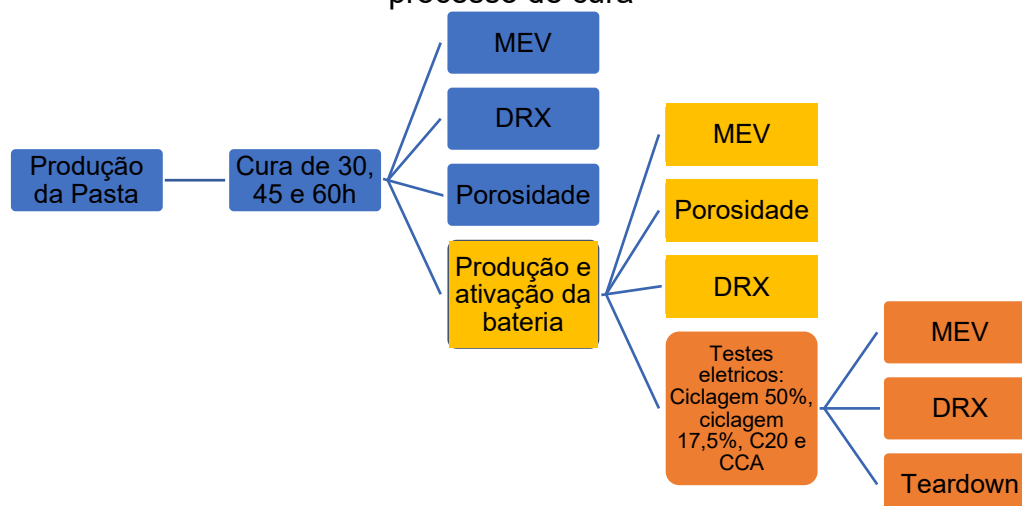
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e métodos empregados ao longo do estudo, com ênfase na escolha e uso de óxido de chumbo, o procedimento e escolha da receita de preparação da pasta, a etapa de empastamento das grades, o processo de cura e suas variáveis de estudo, a montagem e ativação das baterias e a aplicação de testes de desempenho elétrico e ciclagem, seguindo padrões e normas internacionais, e por fim a realização dos estudos dos componentes no final de vida.

Para a evolução morfológica do material ativo desde a preparação da bateria até o final da vida, foram utilizadas as técnicas de caracterização de Microscopia eletrônica de varredura - MEV a análise de Difração de raio X - DRX, além das técnicas de porosidade, a caracterização do desempenho da bateria que seguiu normas internacionais rigorosas e análise de final de vida dos componentes das baterias conhecido internacionalmente com análise de *teardown*

A primeira parte do estudo teve como objetivo avaliar o efeito do tempo de cura na bateria, o fluxograma das atividades pode ser observado na Figura 21.

Figura 21. Fluxograma resumido do trabalho do estudo da variável tempo no processo de cura

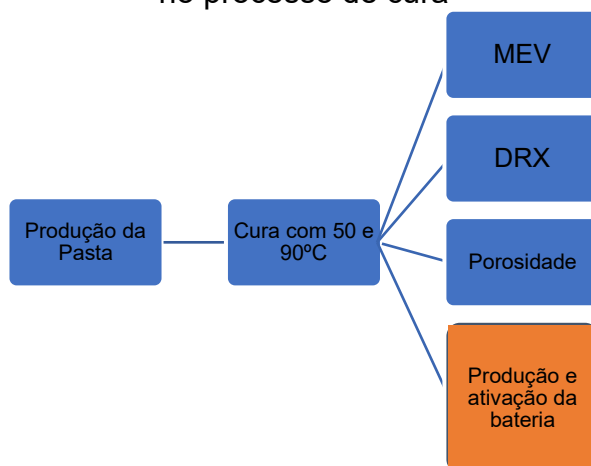


Fonte: Autor (2025)

Após a conclusão da fase de estudo da variável tempo, foi iniciado o estudo da segunda variável: a temperatura. A Figura 22 apresenta o fluxograma

das atividades realizadas durante a análise da variável temperatura no processo de cura.

Figura 22. Fluxograma resumido do trabalho do estudo da variável temperatura no processo de cura



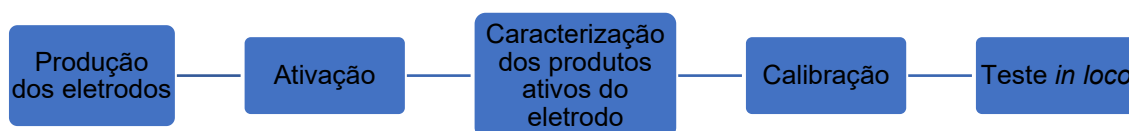
Fonte: Autor (2025)

Os resultados obtidos ao longo dos estudos exigiram o desenvolvimento de um método para análise do fenômeno da estratificação. Durante o processo, foi necessário conceber o método baseado na diferença de potencial entre o par eletroquímico  $\text{PbO}_2$  e  $\text{Pb}$ , concepção do eletrodo, sua ativação, caracterização dos produtos obtidos na ativação, calibração e testes *in loco*.

A fase do trabalho consiste na confecção, ativação, caracterização dos eletrodos de referência usando o princípio de funcionamento da bateria, com as técnicas de voltametria cíclica e caracterização por meio de MEV e DRX, além da calibração e teste *in loco*.

O fluxograma da Figura 23 a seguir resume as atividades desenvolvidas nesta etapa da pesquisa.

Figura 23. Fluxograma resumido do trabalho do desenvolvimento do método de avaliação da estratificação



Fonte: Autor (2025)

### 3.1 PRODUÇÃO DA PASTA

Para a produção das pastas foi realizada uma seleção baseada na variação da qualidade do óxido de chumbo produzido pelos reatores Barton e Atrito, com a finalidade de garantir um produto base de fácil reprodutibilidade.

A produção das pastas foi realizada em uma masseira industrial do tipo Oxmaster com controle interno de temperatura da fabricante Wirtz, equipamento com capacidade para bateladas intermitentes de 1ton (Figura 24a), o óxido selecionado foi obtido pelo processo bartor contendo 72,02% de PbO e o restante de Pb, a referência das pastas foi obtida de trabalhos anteriores de Pavlov et al [74]

Figura 24. (a)Masseira Industrial Oxmaster da fabricante Wirtz;(b) Massa positiva  
(a) (b)



Fonte: Auto (2025)

Para a produção da pasta positiva, foi utilizado um procedimento com relação mássica de  $H_2SO_4/PbO$  de 5,0%, mantendo-se a temperatura abaixo de  $50^\circ C$ . O tempo de mistura dos componentes foi de 8 minutos, seguido de 30 minutos de mistura da pasta, com o objetivo de promover a formação de cristais de 3BS[69].

Na produção da pasta negativa, seguiu-se o mesmo procedimento com relação mássica de  $H_2SO_4/PbO$  de 5,0%, sendo adicionados expansores em uma proporção de 0,2%,  $BaSO_4$  a 0,8% e carbono a 0,2%, todos em relação à massa de óxido utilizada. O tempo de mistura dos componentes foi de 8 minutos, seguido por 30 minutos de mistura da pasta.

Para o empaste foram utilizadas grades com tecnologia expandida composta de ligas de PbSnCa. Foram depositados 80g de material nos eletrodos positivos e 72g nos eletrodos negativos, em ambas as pastas foram utilizadas fibra sintética como na proporção de 1%.

Na Tabela 4 é apresentado um resumo com as formulações supracitadas.

Tabela 4 - Formulações das pastas positivas e negativas

Pasta Positiva		Pasta Negativa	
Composto	Concentração	Composto	Concentração
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO</b>	5.0%,	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO</b>	4.0%,
<b>Fibra</b>	1%	<b>Fibra</b>	1%
<b>PbO</b>	72,02%	<b>PbO</b>	72,02%
<b>Expansor</b>	N/A	<b>Expansor</b>	0,2%
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	N/A	<b>BaSO<sub>4</sub></b>	0,8%
<b>Carbono</b>	N/A	<b>Carbono</b>	0,2%

Fonte: Influence of paste composition and curing program used for the production of positive plates with PbSnCa grids on the performance of lead acid batteries (2003) [69]

Ao final da preparação, amostras foram recolhidas de diferentes pontos para assegurar que o procedimento não gerou zonas onde a mistura não ocorreu de forma homogênea e para validar se a produção obtida foi de cristais 3BS.

No estudo da variável tempo de cura, após a produção da pasta positiva e negativa as grades empastadas foram divididas em três grupos, sendo destinados a 3 estufas de cura com diferentes tempos de residência, dessa forma eliminando qualquer possível variação que pudesse ser adicionada nos processos de produção da pasta e/ou no processo de empaste.

No estudo da variável temperatura, após a produção da pasta positiva, as grades empastadas foram divididas em dois grupos, sendo um deles destinado a uma estufa diferentes temperaturas como veremos no tópico a seguir.

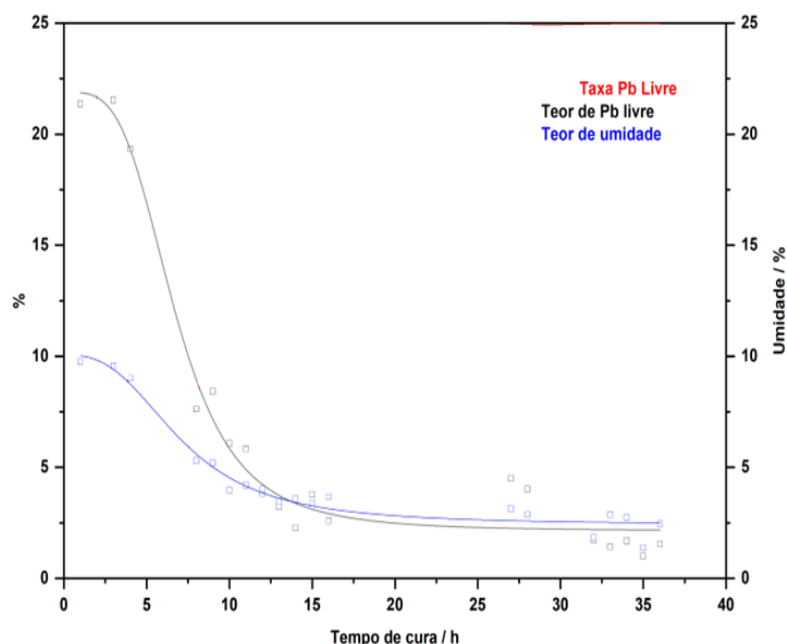
### 3.2 PROCESSO DE CURA

O processo de cura foi realizado em estufas da International Thermal Systems- ITS com temperatura e umidade controladas, para o estudo da variável tempo.

Foi realizado um estudo preliminar para definir o tempo ao qual o teor de chumbo residual do processo de produção da pasta oxida, com o objetivo de definir os tempos de cura para realização do estudo sem a possibilidade do efeito da interferência da reação no processo o que resultaria em um efeito combinado com a variável oxidação de chumbo livre. A análise da oxidação do chumbo remanescente do processo de produção da pasta mostrou que o decaimento da

concentração ocorre até as 15 primeiras horas de cura como mostrado na Figura 25 a seguir, o comportamento da oxidação da massa pode ser observado em trabalhos anteriores [14].

Figura 25. Avaliação do teor de Pb residual (Pb livre) presente na pasta no início do processo de cura



Fonte: Autor (2025)

Com base no valor de final de oxidação do chumbo residual, as placas foram acondicionadas em temperatura de 55°C e umidade de 95%, nas condições de 30, 45 e 60h, seguindo para o procedimento de secagem a 60°C onde a umidade é removida gradativamente até atingir um valor residual inferior a 1% na placa.

No estudo da variável temperatura, o tempo foi fixado em 45h e umidade de 95%, com as temperaturas nas condições de 55 e 90°C, seguindo para o procedimento de secagem igual o realizado no estudo da variável tempo.

Para assegurar a umidade residual na praça foi utilizado uma balança térmica de umidade da marca Beli-thermo modelo G64Am-0,0001g-60g (220V).

### 3.3 MONTAGEM E ATIVAÇÃO DAS BATERIAS



Foram montadas baterias com os eletrodos de 30, 45 e 60h de cura, em conjuntos plásticos monobloco para aplicação do tipo SLI grupo 42 padrão BCI – *Battery Council International*, para baterias do tipo SLI, composto de 6 elementos formados por 8 placas positivas e 9 placas negativas separados por um separador tipo LR da empresa ENTEK. No processo de ativação foram aplicados 270Ah total.

### 3.4 POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL

Os testes de porosidade foram realizados no porosímetro de mercúrio e a análise de área superficial através do equipamento TriStar II, ambos da Micromeritics, seguindo os procedimentos conforme ISO 15901-1 Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by Mercury porosimetry and gas adsorption part 1- mercury porosimetry e BS ISO 9277:2022 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption. BET Method.

### 3.5 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO DA LIGA

As composições químicas das ligas de chumbo utilizadas neste trabalho foram analisadas no Laboratório Químico da Fábrica de Baterias Moura (Unidade 01) (Belo Jardim-PE). O equipamento utilizado foi um analisador de metais da marca AMETEK e modelo Spectrolab, cuja leitura da composição é feita com base num espectrômetro de emissão óptica (Spark). As medidas foram realizadas em três diferentes regiões da amostra e adotou-se como resultado a média aritmética obtida a partir das três medidas. Na Figura 26 é apresentada uma fotografia do equipamento e detalhe de uma amostra em teste.

Figura 26. Equipamento de composição química das ligas de Pb. (Spark)



Fonte: Autor (2025).

### 3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Para análise de microscopia foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN e modelo MIRA 3, equipado com EDS, as análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), no campus Recife da UFPE.

### 3.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS -X

Os ensaios de DRX foram conduzidos no COMPOLAB (DEMEC/ UFPE), visando a identificação das fases cristalinas nos produtos do processo de cura, ativação e final de vida em ciclagem da bateria e os produtos obtidos na ativação dos eletrodos para avaliação da estratificação.

Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com potência de 3 KW com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 ma. A velocidade de varredura foi de  $2\theta$ /segundo, com ângulo  $2\theta$  percorrido entre 8 a  $35^\circ$ , para o tratamento dos dados foi utilizado o software HighScore Plus.

### 3.8 AVALIACAO DO $\text{PbO}_2$ VIA METODO ANALITICO

O método consiste na remoção de 25g de material ativo em diversas áreas do eletrodo, o material é lavado com auxílio de funil e papel filtro faixa preta até a água do filtrado atingir pH 7,0, a massa é então secado em estufa com temperatura  $105\pm 5^\circ\text{C}$  por 4 horas, o material é então peneirado em malha 100 mesh, são retirados exatamente 0,5g da amostra (M1) , o material é transferido para um becker de 250ml onde são adicionados 50ml de solução de solvente contendo (400g de acetato de sódio P.A. em 300ml de água pura, 100ml de ácido acético P.A. e 20g de iodeto de potássio P.A.), e agitado com auxílio do imã e agitador magnético para dissolução dos cristais. A titulação é feita de forma intermitente com solução de tiosulfato de sódio 0,1N, quando não mais for identificado partículas e observar-se uma coloração amarelo pálido, deve-se interromper a titulação e adicionar aproximadamente 2ml do indicador de amido a 1% (1g de amido com 105ml de água pura em fervura, água por mais 5ml). Ao adicionar o indicador a solução torna-se azul, volta-se a titular até a solução se apresentar incolor

O cálculo realizado é então realizado conforme descrito na equação a seguir:

$$\% \text{ PbO}_2 = \frac{11,96 \times N \times V}{M1} \quad \text{Eq(23)}$$

Onde

V = volume da solução de tiosulfato de sódio em mL

M1 = Massa da alíquota em gramas

N= Normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,1N)

11,96 = Constante de correção

### 3.9 ENSAIOS ELÉTRICOS DE DESEMPENHO DA BATERIA

Todos os ensaios elétricos foram realizados conforme norma DIN EN 50342-1:2015 [42], os ensaios elétricos foram realizados com auxílio de um digatron modelo UBT 30-0/18-32ME com carga e descargas com tensão entre -30 a 30A e tensão de -16 a 18V, no ensaio de partida a frio foi utilizado um teste de alta descarga da Idevices modelo IDCLTHR 2000A CF-12V de 380VAC-3F+T/17KVA/36A.

O teste de **capacidade nominal C20** – tem como procedimento a descarga do acumulador em plena carga, por meio de uma corrente constante de 3A até a tensão do acumulador atingir o valor de 10,5V, a capacidade em Ah obtidas até atingir a tensão registrada [42].

O teste de **Cold Crank Amps CCA** – Tem como procedimento, partindo de uma bateria totalmente carregada, e acondicionamento de -18h por 48h, realizar uma descarga com corrente de 460A por 10s, pausa de 10s seguido de outra descarga com 250A até a bateria atingir 6V, são registrados a tensão da bateria ao final das duas primeiras descargas e o tempo total de teste [42].

O teste de **ciclagem a 50%DoD** tem como início um pré-teste com uma descarga exaustiva inicialmente com corrente de C20 = 3A seguido da descarga por meio de uma lâmpada de 10w por um período de 7 dias, a bateria é recarregada, seguido de um teste de C20 e CCA para posterior aplicação da descarga cíclica entre 100 e 50% de profundidade de descarga seguindo o algoritmo da Tabela 5 a seguir [42].

Tabela 5. Algoritmo de testes da ciclagem 50%DoD

Passo	Ação	Corrente	Critério de parada	Temp. teste	Tempo
1	Descarga	15A	$V \leq 10V$	40°C	2h
2	Carga	15A	$V=15,6V$ e Carga total $\geq 1.08$ da capacidade nominal	40°C	$\leq 5h$
3	Carga	3A	Carga total $\geq 1.08$ da capacidade nominal	40°C	$\leq 1h$
4	Repetição		Step 1 até 3 até um dos critérios ser atendido		

Fonte: Adaptado da norma DIN EN 50342-1:2015 [42]

O teste de **ciclagem a 17,5%DoD** tem como início um pré teste o ensaio de C20 e CCA seguindo para uma carga e com a bateria em plena carga realizar a ciclagem conforme o algoritmo apresentado na Tabela 6, o algoritmo deve ser repetido até a bateria atingir algum dos critérios de parada.

Tabela 6. Algoritmo de testes da ciclagem 17,5% DoD a 26°C

Passo	Processo	Corrente	Critério de parada	Tempo
1	Descarga	12A	$V \leq 10V$	2,5h
2	Carga	21A; 14,4V	$\leq 10V$	2400s
3	Descarga	21A	$\leq 10V$	1800s
5	Repetição 2-3		Atingir um dos critérios de parada	85 vezes
6	Carga	6A; 16V		18h
7	Descarga	3A	Até $V \leq 10,5V$	
8	Carga	15A		24h
9	Repetição 1-9		Atingir um dos critérios de parada	

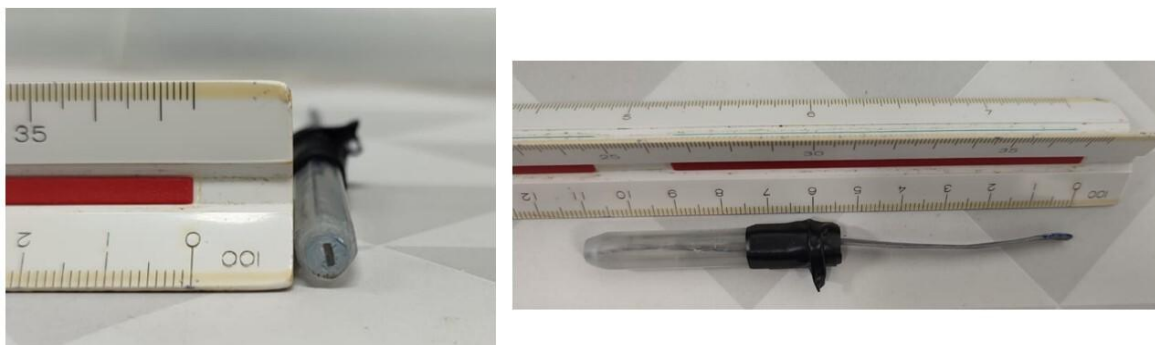
Fonte: Adaptado da norma DIN EN 50342-1:2015 [42]

### 3.10 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS PARA MEDIÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO

Os eletrodos foram produzidos com núcleo de chumbo puro, revestido por um invólucro de resina comercial inerte ao ácido sulfúrico. Durante a preparação, fitas de chumbo com seção transversal retangular de 1x4 mm e comprimento de 110 mm foram obtidas por fundição. O chumbo foi fundido em um cadinho com capacidade de 75 kg, aquecido por resistência elétrica, com controle de temperatura realizado por termopares do tipo J. O material fundido foi então vertido em moldes metálicos. Para a fabricação do invólucro de resina, utilizou-se Araldite CY 248 BR e o endurecedor Hardener HY 950 BR, na proporção de 10% de endurecedor por unidade mássica de resina [109].

Os moldes para confecção dos eletrodos foram produzidos com o auxílio de uma impressora 3D da marca Ender 3D, utilizando os softwares Autodesk Inventor, para modelagem CAD 3D, e CURA 3D, para geração do código G-code para comunicação com a impressora. O material utilizado na impressão dos moldes foi acrilonitrila butadieno estireno (ABS). A geometria adotada foi hexagonal, com diâmetro circunscrito de 5 mm e comprimento de 55 mm. Após o tempo de cura e secagem de 24 horas, os eletrodos foram desmoldados. A Figura 27, apresenta um dos eletrodos obtidos pelo processo descrito [109].

Figura 27. Eletrodo para medição do fenômeno de estratificação.



Fonte: Autor (2025).

Após o período de cura de 24h o material foi desmoldado e lixado em papel metalográfico de carbeto de silício (SiC) para assegurar a planicidade da superfície. Em seguida os eletrodos foram submetidos ao processo de ativação eletroquímica.

### 3.11 ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS PARA MEDIÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO

Os eletrodos são aplicados em pares no eletrólito da bateria para avaliação da diferença de potencial localmente. Para isso foi necessário ativar eletroquimicamente os eletrodos, formando o  $\text{PbO}_2$  na superfície do eletrodo positivo e Pb esponjoso no eletrodo negativo, de modo a obter a diferença de potencial quando imersos no eletrólito.

Todos os ensaios eletroquímicos conduzidos em células de corrosão da marca Biologic, contendo 500 ml de ácido sulfúrico a uma concentração de 5M, mantidos a uma temperatura média de 25 °C [28]. Para controle dos parâmetros e aquisição de dados, foi utilizado um potenciostato modelo VSP 1246 da BioLogic SAS, em conjunto com a interface do software EC-LAB 11.01. A montagem para a realização dos testes foi composta de três eletrodos, o primeiro o eletrodo de referência de Calomelano Saturado (ECS), o segundo uma barra de grafite como contra-eletrodo e o terceiro foi o eletrodo objeto do estudo.

Antes do início da preparação eletroquímica, o eletrodo de trabalho passou pelo processo de lixamento em papel metalográfico de carbeto de silício (SiC) seguindo as sequências de 320, 600, 1200 e 4000#, e polimento com pasta diamantada nas granulometrias de 3 e 1  $\mu\text{m}$  seguido e polimento final com o uso de sílica coloidal com granulometria de 0,02  $\mu\text{m}$ , seguido de lavagens com água deionizada e etanol para remoção de possíveis sujidades da superfície.

Após a montagem para ativação dos eletrodos, o mesmo foi submetido ao potencial de -1,3V durante 10 minutos para assegurar a isenção de possíveis óxidos, que se formaram durante a preparação. Na ativação do eletrodo positivo aplicado uma voltametria cíclica entre as faixas de potencial de +1,3 V a +2,2 V (vs ECS), no eletrodo negativo foi aplicado uma faixa de potenciais de -1,1V até 0 (vs ECS), a taxa de varredura aplicada em ambos os eletrodos foi de 10 mV.s<sup>-1</sup>, foi utilizado como eletrólito uma solução de 5M a 25°C, sempre considerando normas e método para condução potenciodinâmica [109]. A voltametria tem como objetivo acrescentar a superfície dos eletrodos porosidade e a construção dos materiais ativos.

### 3.12 AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS ELETRODOS E CALIBRAÇÃO

Para validar o sistema de medição e calibração do par de eletrodos, foi realizado um ensaio comparativo utilizando soluções controladas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com densidade variando entre 1040 até 1400g/cm<sup>3</sup>, valores estes dentro da faixa de trabalho encontrado nas baterias. A densidade de cada solução foi verificada com base na medição em triplicata utilizando um densímetro portátil digital da marca Anton Paar modelo DMA 35, com resolução de 0,0001 g/cm<sup>3</sup>.

Todos os resultados foram realizados em ambiente controlado com temperatura de  $25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$  [28], para a coleta da diferença de potencial apresentado pelos eletrodos foi utilizado um dataloger de marca Graphtec modelo GL240 com coleta de dado de 100ms, o teste de validação do funcionamento dos eletrodos e método foi realizado em triplicata assegurando assim reprodutividade dos resultados.

### 3.13 AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS ELETRODOS *IN LOCO*

Para avaliação do sistema de medição na prática, os eletrodos foram aplicados em pares em células de baterias de chumbo-ácido comerciais destinadas a aplicações automotivas, com capacidade 60Ah. As baterias foram submetidas a condição de estratificação, por meio de descarga constante de 20h até atingir a tensão de 10,5V, condição essa de descarga de 100% conforme norma ABNT NBR 15940:2013[17]. Após a descarga, as baterias foram recarregadas e passaram por uma pausa de 4 horas para estabilização da polaridade. Os valores da diferença de potencial obtidos pelos eletrodos foram medidos, e a densidade foi calculada convertendo esses valores usando as curvas de calibração obtidas conforme descrito no tópico 3.4. Os valores de densidade foram comparados com o obtido pelo densímetro portátil densímetro portátil digital da marca Anton Paar modelo DMA 35 com resolução de 0,0001 g/cm<sup>3</sup>.

Foi considerada apenas a medição na região superior para a comparação, uma vez que o método é igual e a medição na região inferior poderia causar agitação do eletrólito, introduzindo erros no sistema de medição.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPOSIÇÃO DAS LIGAS USADAS

A grade utilizada foi confeccionada a partir da liga PbSnCa e para a produção do óxido de Pb, partiu-se de Pb puro, a escolha foi baseado em trabalhos que utilizaram ligas com os mesmos elementos servindo assim de referência para discussões futuras [32,74]. A análise composicional de ambas as ligas é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Resultado de composição das ligas

<b>Elemento</b>	<b>Composição (%)</b>	
<b>Liga</b>	<b>Pb</b>	<b>PbSnCa</b>
<b>Pb</b>	99,998	98,951
<b>Sb</b>	0,0001	0
<b>Bi</b>	0,0001	0
<b>Sn</b>	0	1,00
<b>Ca</b>	0	0,049

Fonte: Autor (2025).

Os demais elementos não apresentaram valores significativos.

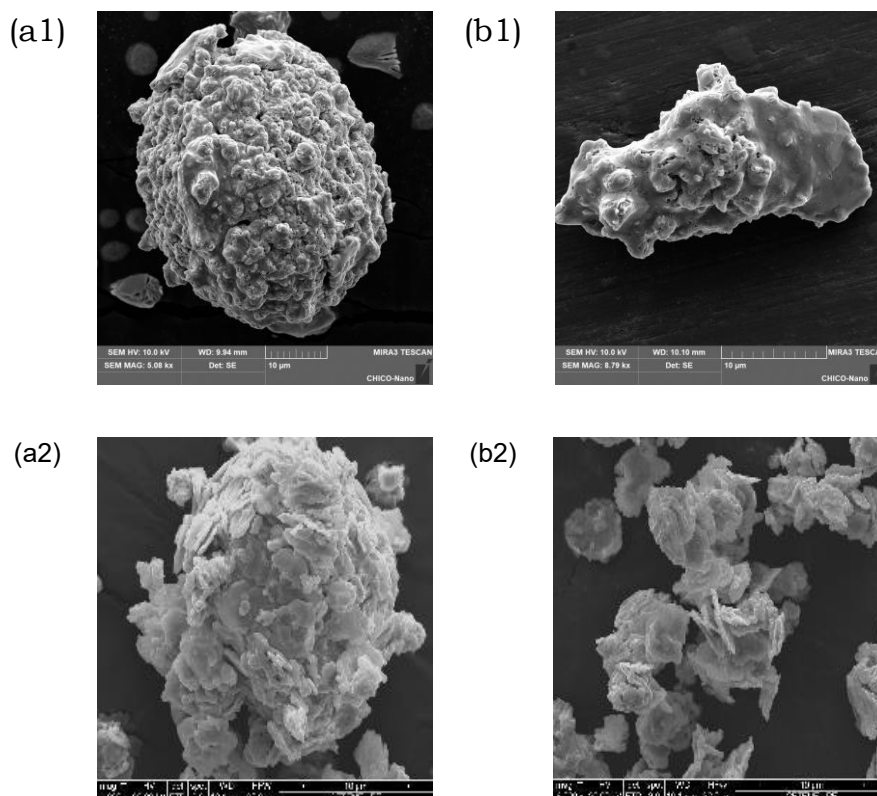
#### 4.2 SELEÇÃO DO ÓXIDO

Para a escolha do óxido para a produção foram realizadas as análises de MEV de ambos os tipos de óxido, o resultado pode ser visto na Figura 28.

As amostras coletadas mostraram que o óxido obtido via processo de atrito (a1 e b1) resultam em partículas com morfologia irregular de maior dificuldade de produtividade, as amostras de óxido obtidas pelo processo Barton (a2 e b2) apresentam uma morfologia flocular de maior homogeneidade que se aglomeram formando uma partícula maior. Os resultados mostram que o óxido obtido do processo Barton possui maior homogeneidade que a partícula obtida no processo por atrito, esses resultados estão em convergência com os observados na literatura [14,93]. Propriedades como, absorção de ácido e densidade podem ser vistos na Tabela 8.

Figura 28. (a1 e b1) Óxido obtido no reator atrito, (a2 e b2) Óxido obtido no reator Barton, amplificação 10Kx.





Fonte: Autor (2025)

Tabela 8. Propriedades comparativas dos óxidos Barton e atrito.

Características	Amostra Barton	Amostra Atrito
% de chumbo livre	25 ±3	27 ±9
Absorção de ácido (g/óxido por mg/de ácido)	190,95 ±10	220,0 ±25
Densidade Aparente (g/pol³)	25 ±3	21 ±5

Fonte: Autor (2025)

Os resultados mostram um maior valor médio do chumbo livre e absorção de ácido para a partícula obtida via atrito. Para todas as características investigadas, foram observados que as partículas obtidas no reator de atrito apresentam maiores valores estatísticos de desvio de medição quando comparado ao óxido obtido pelo processo Barton.

As partículas obtidas pelo método de atrito apresentaram morfologia randômica, enquanto o óxido obtido via processo Barton, apresenta um padrão morfológico que assemelha a flocos, ou agrupamentos desses flocos, os resultados são convergentes com o descrito na literatura [14,93].

#### 4.3 PLACAS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA

As Figuras 29 e Figura 30 apresentam respectivamente, as análises de MEV da superfície das grades empastadas (conforme descrição dos itens 3.1 e 3.2), positivas e negativas, obtidas ao final do procedimento de secagem nos tempos de 30, 45 e 60h.

O material positivo apresentou a formação de cristais 3BS bem delineados, resultados esses convergentes com os encontrados na literatura [74], onde o controle da temperatura e a proporção entre  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  de 5% e a manutenção da temperatura abaixo de  $50^\circ\text{C}$  resulta na formação desses cristais. Não foi observada a presença de cristais de sulfato remanescente do processo de cura. Na ampliação de 80K (conjunto de Figuras “e”) é possível observar que quanto maior o tempo de cura, maior a interação entre os cristais, podendo ser observada uma estrutura em cadeia. A região de interface é denominada de “*Neck*”, que é obtida através do processo de solubilização do material em presença de elevada umidade, seguindo-se da retirada controlada do mesmo durante o procedimento de secagem [9,25].

Os *necks* apresentam uma função importante para a condução elétrica no material ativo, pois durante os processos de ativação, este funciona como vias para a mobilidade elétrica, permitindo assim que os elétrons acessem todas as regiões da massa [25].

Durante o processo de carga e descarga da bateria, o material ativo “pulsa” e as ligações ou *necks* são responsáveis por evitar a perda de eficiência do material ativo, resultado da formação de regiões isoladas do material ativo, que não mantém conexão e por consequência, não participam das reações eletroquímicas [25].

O material negativo apresentou a formação de cristais 3BS, é possível observar a presença de pequenos cristais que também são 3BS, o sulfato de bário adicionado na preparação da massa funciona como um agente nucleador, auxiliando na concepção de um maior número de cristais na busca de um aumento da área de reação do material [14]. Não foi observada uma melhor adesão entre cristais no material ativo negativo, em contrapartida, foi observada uma adesão entre os cristais de pequena dimensão com os maiores.

Figura 29. Material positivo, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60horas de cura respectivamente(linhas)

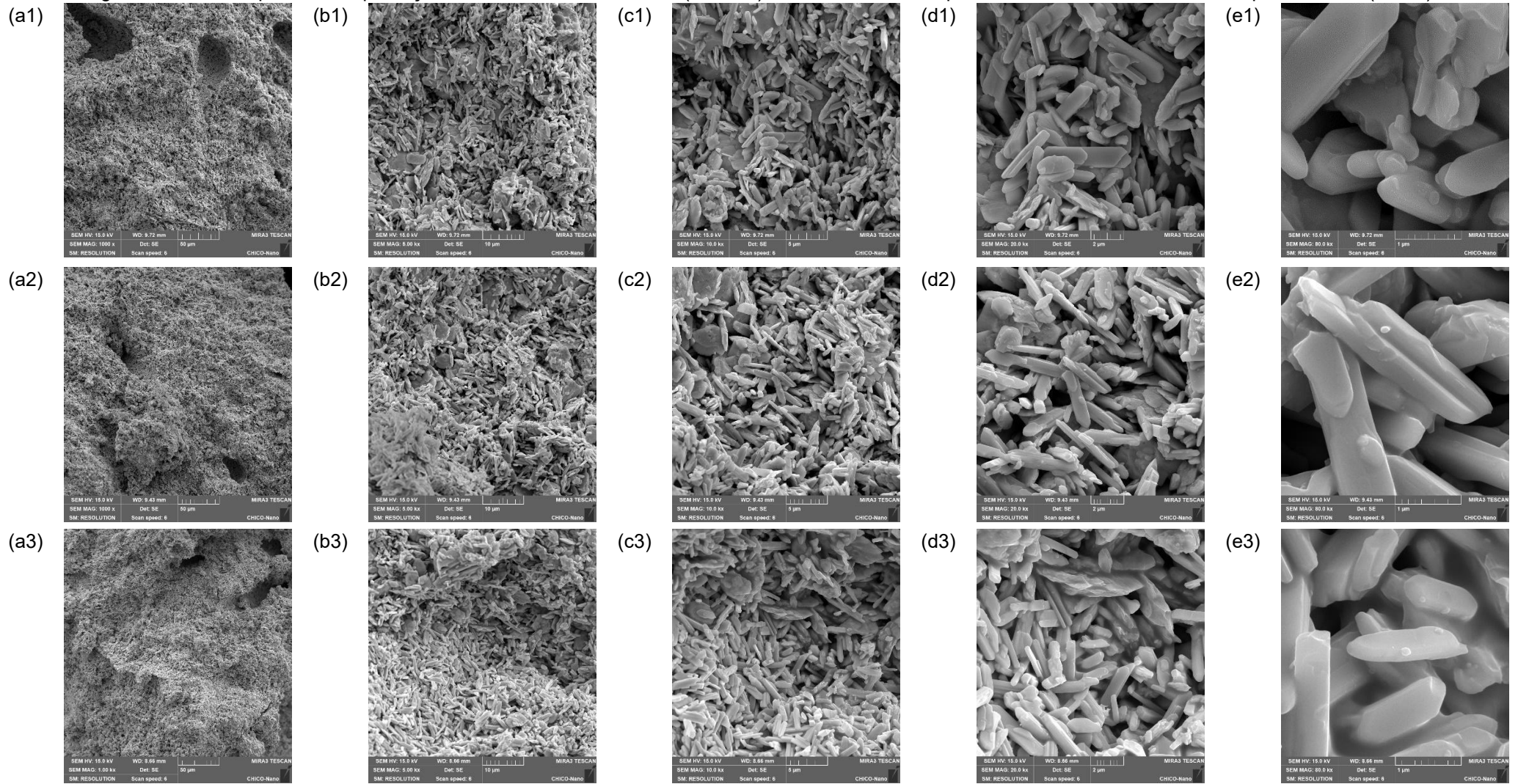
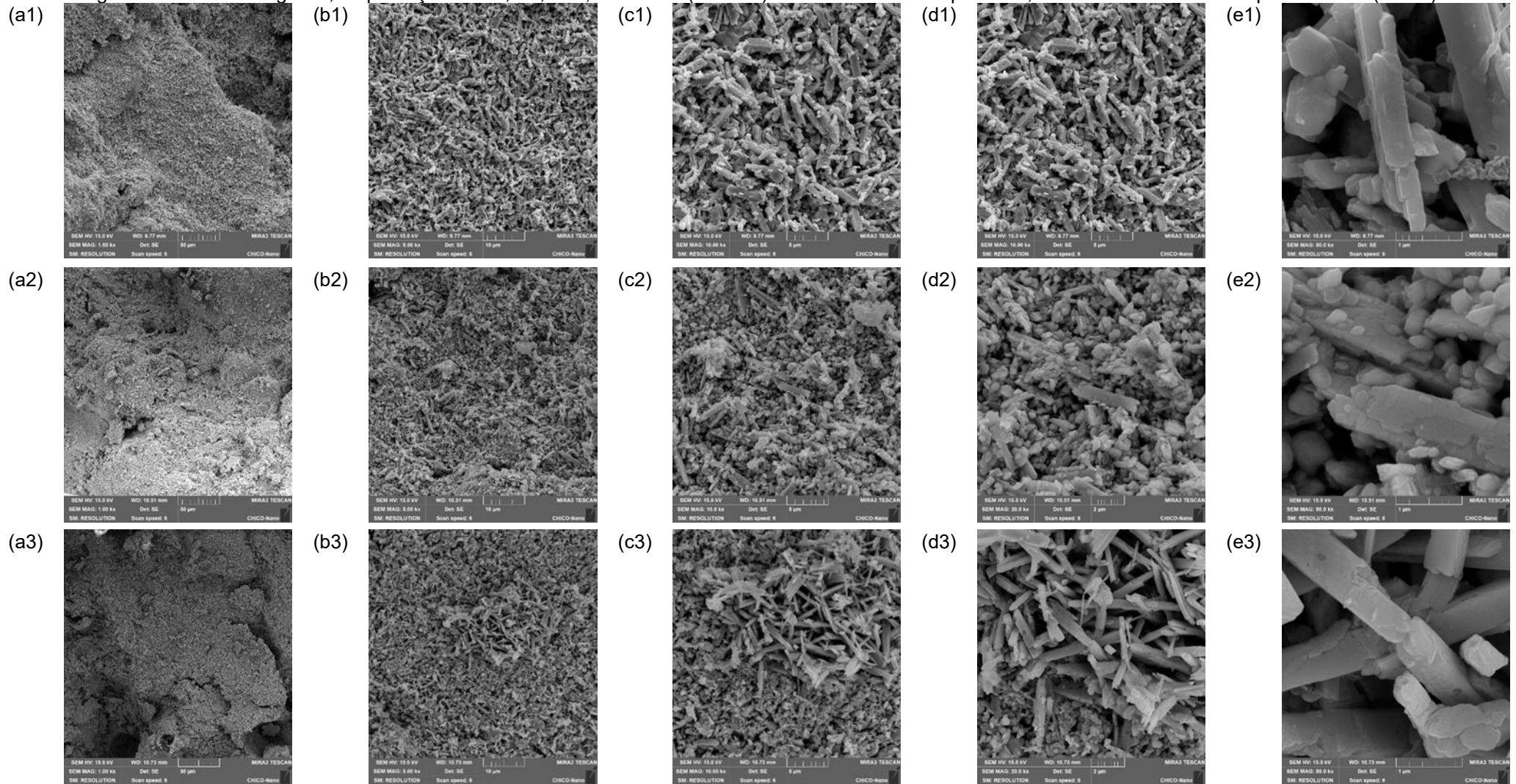


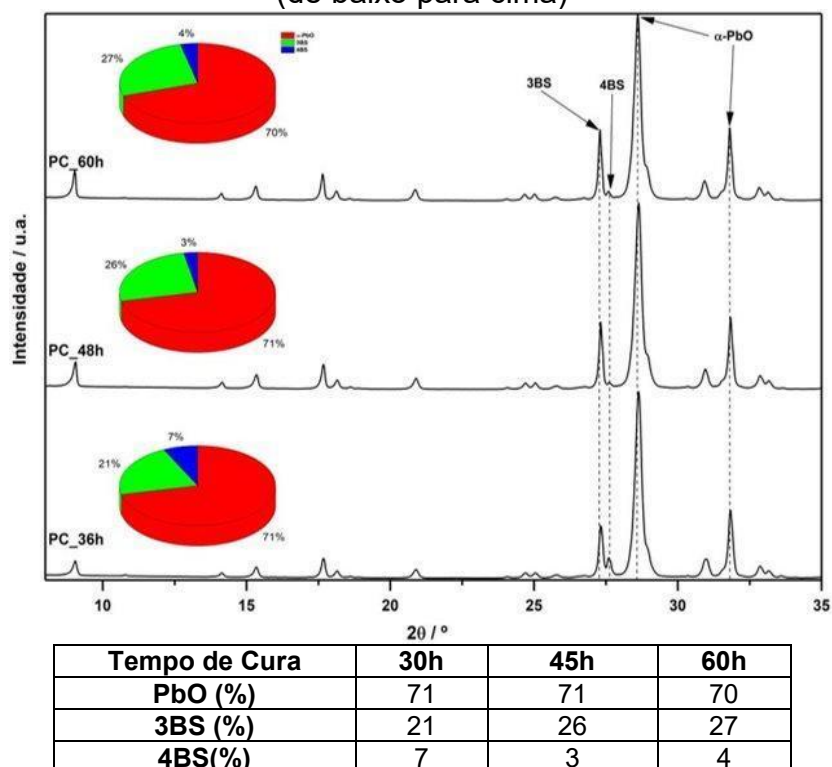


Figura 30. Material negativo, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60 horas de cura respectivamente(linhas)



Na Figura 31, são apresentados os difratogramas obtidos, respectivamente, para as placas positivas e negativas, para os tempos de 30, 45 e 60h de cura.

Figura 31. DRX de diferentes períodos de cura do eletrodo positivo de 30, 45 e 60h (de baixo para cima)



Fonte: Autor (2025)

O difratograma dos eletrodos positivos indica a presença dos cristais 3BS, 4BS e  $\alpha$ -PbO.

Nas amostras de 30h foi observado a presença de 7% de cristais 4BS, a maior quantidade quando comparado às demais amostras, o processo é atribuído ao tempo de entrada do material na estufa, como essa foi a primeira parte da massa que foi produzida e encaminhada a estufa, o material estava em processo de oxidação do chumbo livre, processo esse exotérmico, liberando calor que causou o aumento da temperatura a valores ligeiramente superiores a 55°C causando a conversão de alguns cristais de 3BS em 4BS [75].

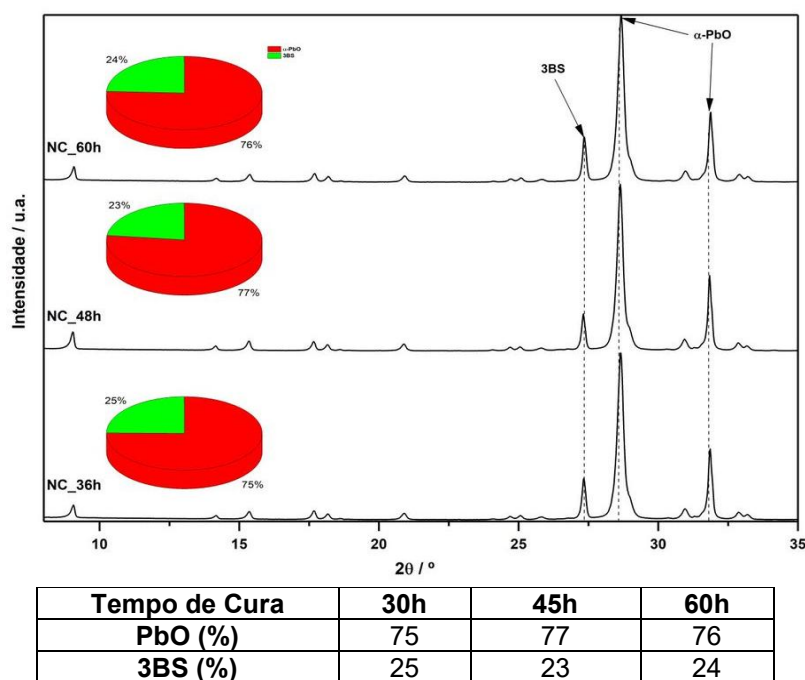
A amostra de 45h e 60h apresentaram a formação dos cristais de 3BS e 4BS em proporções próximas entre si.

A literatura apresenta os cristais 3BS como cristais responsáveis pelo desempenho energético da bateria, os cristais 4BS são considerados como os cristais

de longevidade, sendo o primeiro obtido em exposição a temperaturas inferiores a 60°C e o segundo a temperatura superior [51].

A presença de um maior teor de 4BS na cura de 30h merece uma investigação adicional, onde o tempo de enchimento das estufas e a quantidade de energia inicial proveniente da oxidação do chumbo presente no óxido de chumbo pode impactar no resultado final dos produtos do processo, convertendo uma parte dos cristais 3BS em cristais 4BS, os eletrodos respeitaram o tempo de residência de 30h conforme planejamento. O resultado dos difratogramas do eletrodo negativo com diferentes tempos de cura pode ser observado na Figura 32.

Figura 32. Resultado dos diferentes períodos de cura do eletrodo negativo de 30, 45 e 60h (baixo para cima)



Fonte: Autor (2025)

O difratograma dos eletrodos negativos apresentou a formação de 3BS e  $\alpha$ -PbO, a diferença entre as amostras é pouco significativa, não foi observado a presença do carbono e sulfato de bário o resultado é atribuído a pequena quantidade presente desses materiais no material, o resultado converge com resultados observados na literatura uma vez que a temperatura não excedeu os 55°C [14].

As placas com as diferentes configurações de cura foram coletadas, as amostras das placas com as massas negativas (N) e positiva (P) com os diferentes períodos de cura (30h, 45h e 60h) foram caracterizadas quanto a porosidade e área

específica, os resultados obtidos foram compilados e podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9. Área superficial e porosidade das placas positivas(P) e negativas(N) curadas com 30, 45 e 60h

	<b>N-30h</b>	<b>N-45h</b>	<b>N-60h</b>	<b>P-30h</b>	<b>P-45h</b>	<b>P-60h</b>
<i>Área específica<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>	2,23	2,24	2,34	0,73	0,66	0,72
<i>Área de microporos<sub>t-Plot</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>	0,19	0,18	0,19	0,21	0,23	0,21
<i>Área externa<sub>t-Plot</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>	2,03	2,06	2,15	0,52	0,43	0,52
<i>Porosidade (%)</i>	47,9	49,6	45,9	49,6	50,9	50,3
<i>Área total dos poros (m<sup>2</sup>/g)</i>	1,18	2,16	2,27	0,71	0,76	0,70
<i>Diâmetro médio dos poros (4V/A - µm)</i>	0,40	0,23	0,21	0,62	0,67	0,61
<i>Densidade (g/mL)</i>	4,09	4,08	4,08	4,01	4,01	4,02

Fonte: Autor (2025)

O resultado mostra que a área específica do eletrodo positivo é maior que o negativo, não foi observado uma diferença significativa da área entre eletrodos de mesma polaridade.

O valor de porosidade entre as amostras negativas foi maior para a amostras de 45h seguido das amostras de 30h, mesmo assim os valores não apresentam variação significativa uma vez que foram produzidas em uma estufa industrial.

O diâmetro do médio dos poros da amostra de 30h apresentou valor próximo ao dobro das demais amostras, o resultado pode ser atribuído à formação de pequenos cristais 3BS por meio da nucleação efeito causado pelo do sulfato de bário [14].

A amostra de 30h apresentou metade da área total de poros, o que pode ser justificado também pela falha na formação dos pequenos cristais 3BS os demais valores não apresentam variações significativas.

O resultado mostra que o efeito do tempo de cura tem influência na ativação do efeito dos aditivos, nesse caso o uso do nucleante, que visa o aumento da área de reação do material negativo que quando ativado será inferior ao do eletrodo positivo podendo reduzir o desempenho da bateria [14,67,107].

#### 4.4 PLACAS ATIVADAS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA

Após concepção das placas as baterias foram montadas e ativadas conforme descrito no tópico 3.3, e novamente foram coletadas amostras e analisadas, na coleta os materiais foram lavados com água desmineralizada e secada para evitar a descarga do material ativo negativo em presença do ar, os resultados podem ser no conjunto de figuras 33(positiva) e Figuras 34 (Negativa).

Os eletrodos positivos apresentam a formação dos cristais de  $\text{PbO}_2$  nas estruturas antes formada de cristais de  $\text{PbSO}_4$  em todas as condições, as estruturas formadas por cristais 3BS, 4BS e  $\alpha\text{-PbO}$  foram convertidas em cristais de  $\text{PbO}_2$ , esse resultado era esperado, baseado em trabalho presentes na literatura, que mostram que durante a ativação os cristais de sulfato e o óxido de chumbo que formou a estrutura tridimensional no processo de cura é convertido em cristais de  $\text{PbO}_2$  mantendo a estrutura precursora [72,74].

O eletrodo com 45h de cura, apresenta cristais de sulfato que não foi convertido durante o processo de ativação da bateria (aumento de 5K – Figura B2), esse cristal pode ser justificado pela presença de zonas com déficit de ligações onde a corrente elétrica não consegue acessar, regiões onde não formaram a ligação com a estrutura tridimensional se mantem isolado e em presença do eletrólito são convertidos em cristais de sulfato.

Quando observado a microscopia do eletrodo negativo ativado Figura 33 (negativas) é possível observar a presença de cristais de Pb, que foram formadas tomando como base a estruturas formadas no processo de cura. Os resultados obtidos foram semelhantes independente do tempo de cura, o resultado era esperado com base em trabalhos disponíveis na literatura [72,74].

No eletrodo com cura de 45h é possível observar a presença de um cristal de sulfato (aumento de 5K – Figura B2) referenciado por uma seta vermelha, o fenômeno ocorreu pela falta de conexão com o restante do material ativo se mantendo isolado ao longo do processo de ativação [74].

A Figura 34 do eletrodo de cura de 60h (aumento de 1K – Figura A2) apresenta a fibra, representada por uma seta verde, usada para uma melhor adesão do material atuando como um reforço mecânico que liga diferentes regiões do material.



Figura 33. Material ativo positivo ativado, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60horas de cura(linhas)

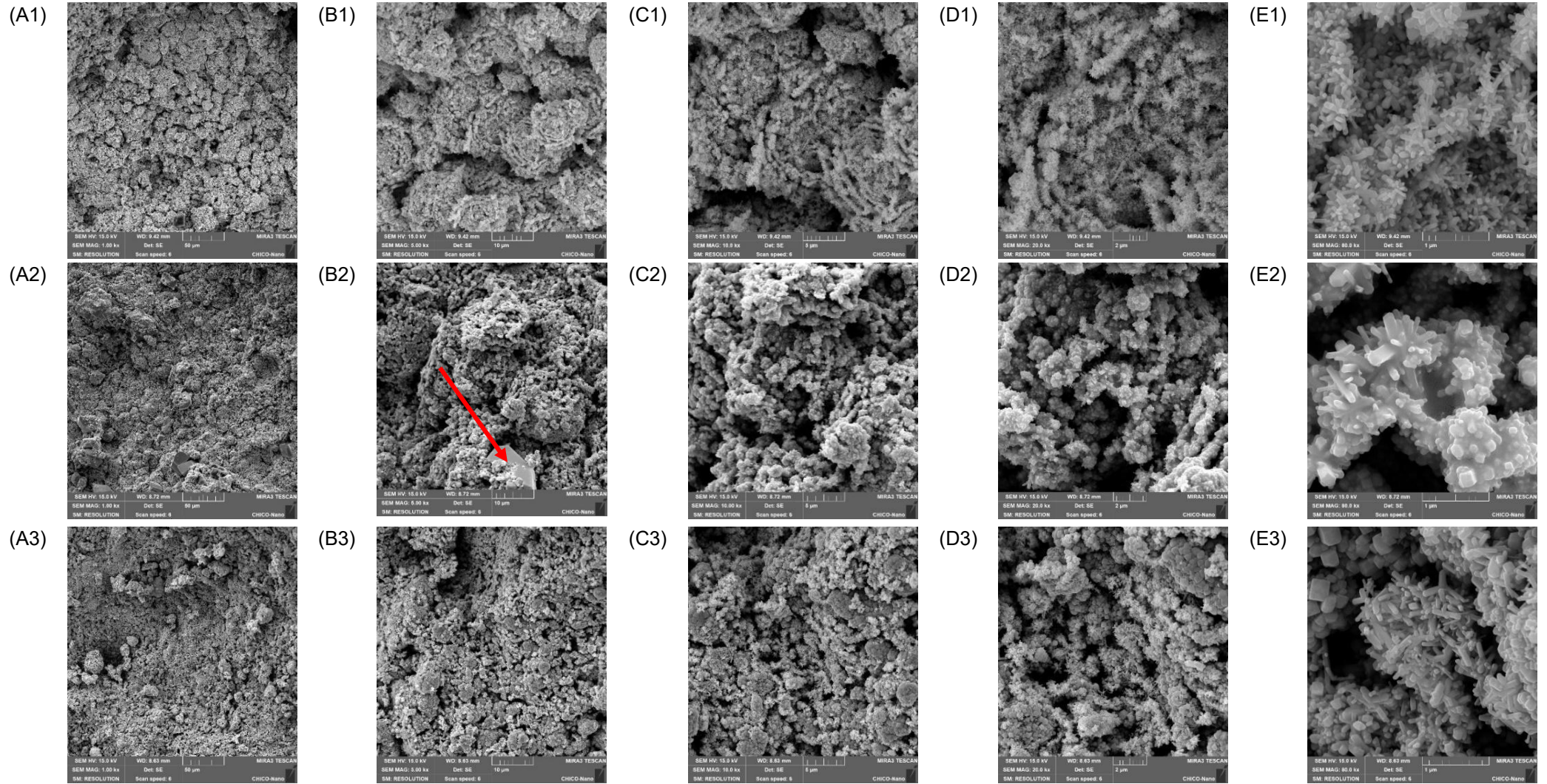
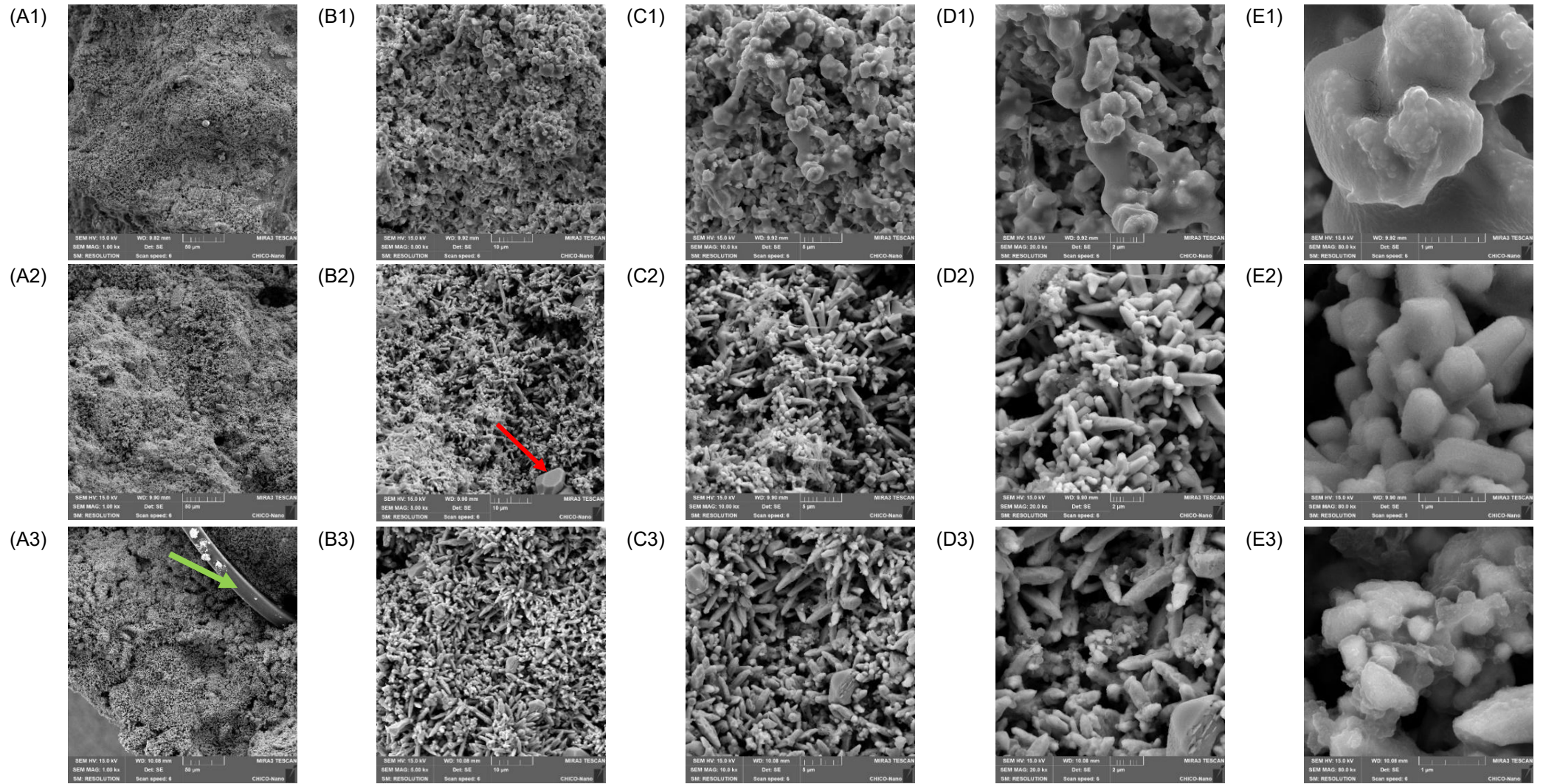


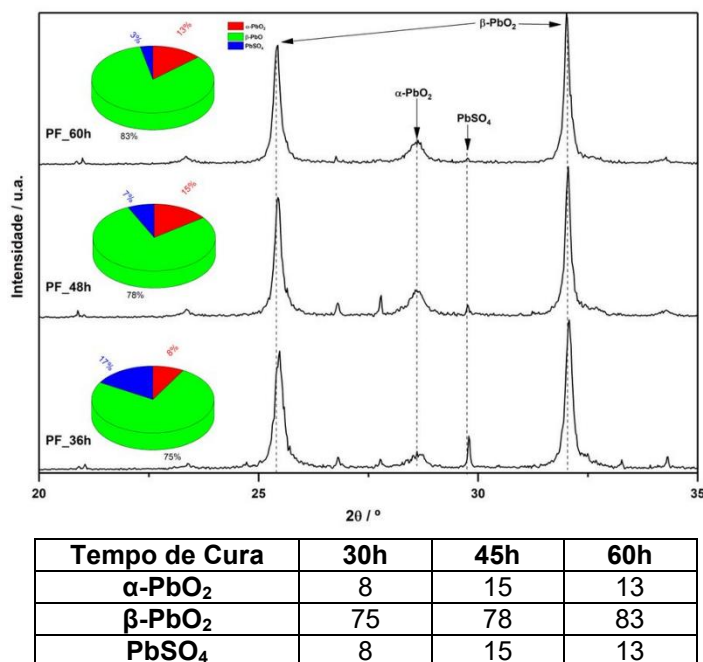


Figura 34 Material ativo negativo ativado, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas) e amostras com tempo de 30, 45 e 60 horas de cura(linhas)



As placas ativadas passaram pela análise de difração de raio-X para complementar a caracterização, com o objetivo de avaliar quais as morfologias cristalinas presentes no material ativo, o difratograma da placa positiva ativada pode ser observado na Figura 35.

Figura 35. DRX dos eletrodos positivos com cura de 30, 45 e 60h (baixo para cima) após a ativação



Fonte: Autor (2025).

O resultado mostra que o eletrodo positivo com cura de 60h teve o maior percentual de material convertido em PbO<sub>2</sub> nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e o restante do material composto de PbSO<sub>4</sub> residual, o segundo eletrodo com maior taxa de conversão foi o eletrodo de 45h, o resultado fortalece a o conceito de que um maior tempo de cura resulta em uma maior conexão entre os cristais formando uma rede de distribuição elétrica auxiliando no desempenho no processo de ativação da bateria.

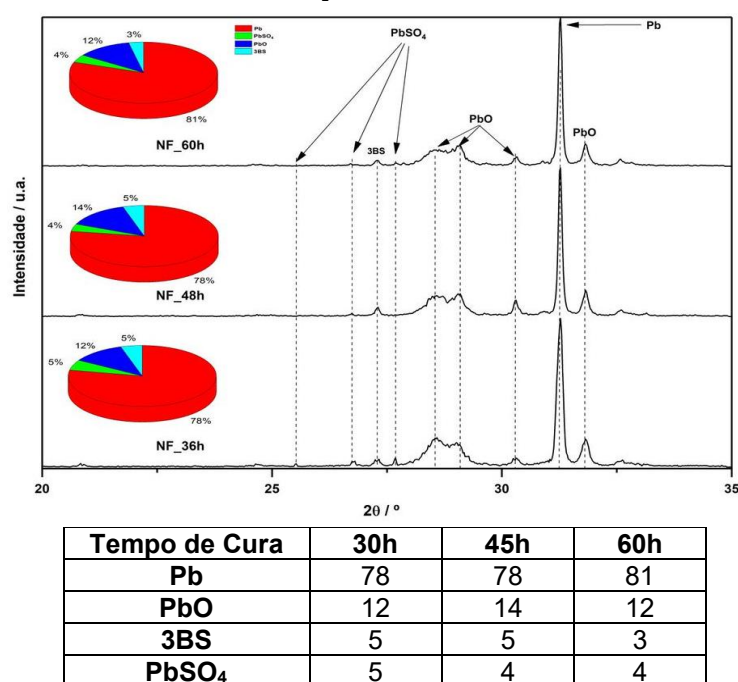
O eletrodo com 30h apresentou uma quantidade de 17% de material ativo não ativado, esse resultado é atribuído a falta de conexão de determinadas regiões causando uma deficiência de mobilidade eletrônica e por consequência ativação.

Foi observado uma diferença na proporção de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> no eletrodo com menor tempo de cura em comparação aos demais, esse material é considerado como material ativo estrutural, é formado em presença de menor concentração de ácido

durante o processo de ativação, a presença de cristais de 4BS que ocupam maior volume permitem a entrada de ácido com maior facilidade no interior dos poros e por consequência criam um ambiente de menor formação do  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, além disso a própria conexão tridimensional com falhas resulta em regiões que não ativam e continuam como o PbSO<sub>4</sub> [14,82].

O DRX da placa negativa ativada também foi realizado, o resultado pode ser visto na Figura 36 abaixo.

Figura 36. DRX dos eletrodos negativos de 30, 45 e 60h (baixo para cima) após a ativação da bateria



Fonte: Autor (2025)

O resultado apresenta a formação de Pb onde antes era a estrutura tridimensional obtida no processo de cura, também é observado a presença de materiais residuais do processo de cura, o PbSO<sub>4</sub>, PbO e 3BS, resultados esses esperados, com base em trabalhos encontrados na literatura [14,74]. O material ativo negativo com cura de 60h cura apresentou uma maior taxa de conversão do material precursor em chumbo metálico, chegando a 81% contra 78% dos outros eletrodos com 30 e 45h de processo, o resultado mostra que um tempo de cura prolongado resulta em uma maior conexão entre os cristais formado melhorando o processo de ativação da bateria.

O ensaio de porosidade foi realizado nas placas após o processo de ativação, foi possível realizar apenas a análise de BET por conta da reação do mercúrio e do chumbo presente no material ativo negativo podendo gerar amalgama o que resultaria em conclusões precipitadas, o resultado do ensaio BET pode ser visto na Tabela 10.

Tabela 10. Análise da área específica e porosidade nas amostras negativas (N) e positivas (P) com curas de 30, 45 e 60h

	<b><i>N-30h</i></b>	<b><i>N-45h</i></b>	<b><i>N-60h</i></b>	<b><i>P-30h</i></b>	<b><i>P-45h</i></b>	<b><i>P-60h</i></b>
Área específica <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0,91	0,82	0,80	4,42	3,65	3,71
Área de microporos <sub>t-Plot</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0,23	0,33	0,37	0,07	0,06	0,07
Área externa <sub>t-Plot</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0,68	0,48	0,43	4,35	5,59	3,63

Fonte: Autor (2025).

O resultado apresenta uma área específica maior nos eletrodos positivos quando comparado aos eletrodos negativos, esse resultado era esperado, uma vez que diversos trabalhos da literatura que são voltados a melhoria de desempenho das baterias, são realizados para aumentar a área superficial do material negativo, que são responsáveis por limitar as reações. [11,14,96]

Os eletrodos positivos com menor tempo de cura apresentaram uma maior área específica o que efeito atribuído à presença de maior quantidade de material não convertido em Pb, e PbO<sub>2</sub> o PbSO<sub>4</sub> são cristais maiores e o que resulta em uma maior área específica.

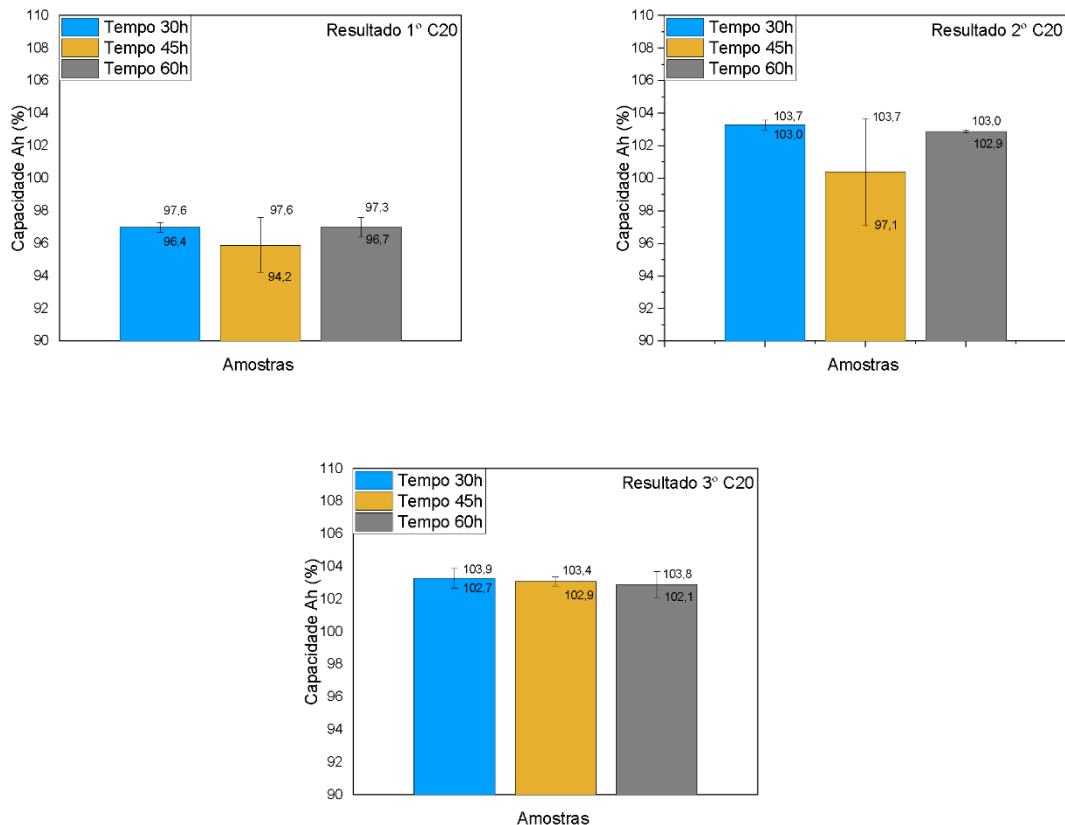
#### 4.5 DESEMPENHO ELÉTRICO DAS BATERIAS COM ELETRODOS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA

As baterias foram montadas conforme procedimento descrito no tópico 3.3 seguindo para os testes de desempenho elétrico descrito no tópico 3.8, o resultado do teste de capacidade realizado em triplicata e em cada bateria composta por eletrodos curados por 30, 45 e 60h podem ser vistos na Figura 37.

Os resultados mostraram um ganho de desempenho médio ao longo dos ensaios de capacidade, esse resultado é atribuído a ativação remanescente da bateria ao longo dos ciclos, diversos trabalhos na literatura propõe o uso de uma ativação com pulsos de descarga entre longos períodos de carga, esse efeito causa o “pulsar” do material ativo provocando a liberação de gases que podem bloquear a entrada do

ácido a camadas mais profundas dos poros evitando assim a ativação completa da bateria [40,111]. Ao realizar o ciclo completo de descarga e recarregar a bateria sofre o mesmo efeito completando sua ativação.

Figura 37. Resultados comparativos entre as baterias produzidas com cura de 30,45 e 60h em 3 testes de capacidade.



Fonte: Autor (2025)

O resultado apresentou maior desvio amostral inicial na amostra de 45h, mas estatisticamente as amostras não apresentaram diferença entre valores após os três ciclos, para o efeito de capacidade o resultado de aumento de cura não apresentou efeitos significativos ao desempenho da bateria, essa conclusão pode ser tomada com base no controle da adição dos reagentes da reação, uma vez que as placas foram pesadas e a quantidade de eletrólito aplicada foram iguais para todas as amostras, evitando assim erros proveniente de excesso de alguns dos reagentes da reação eletroquímica de carga/descarga.

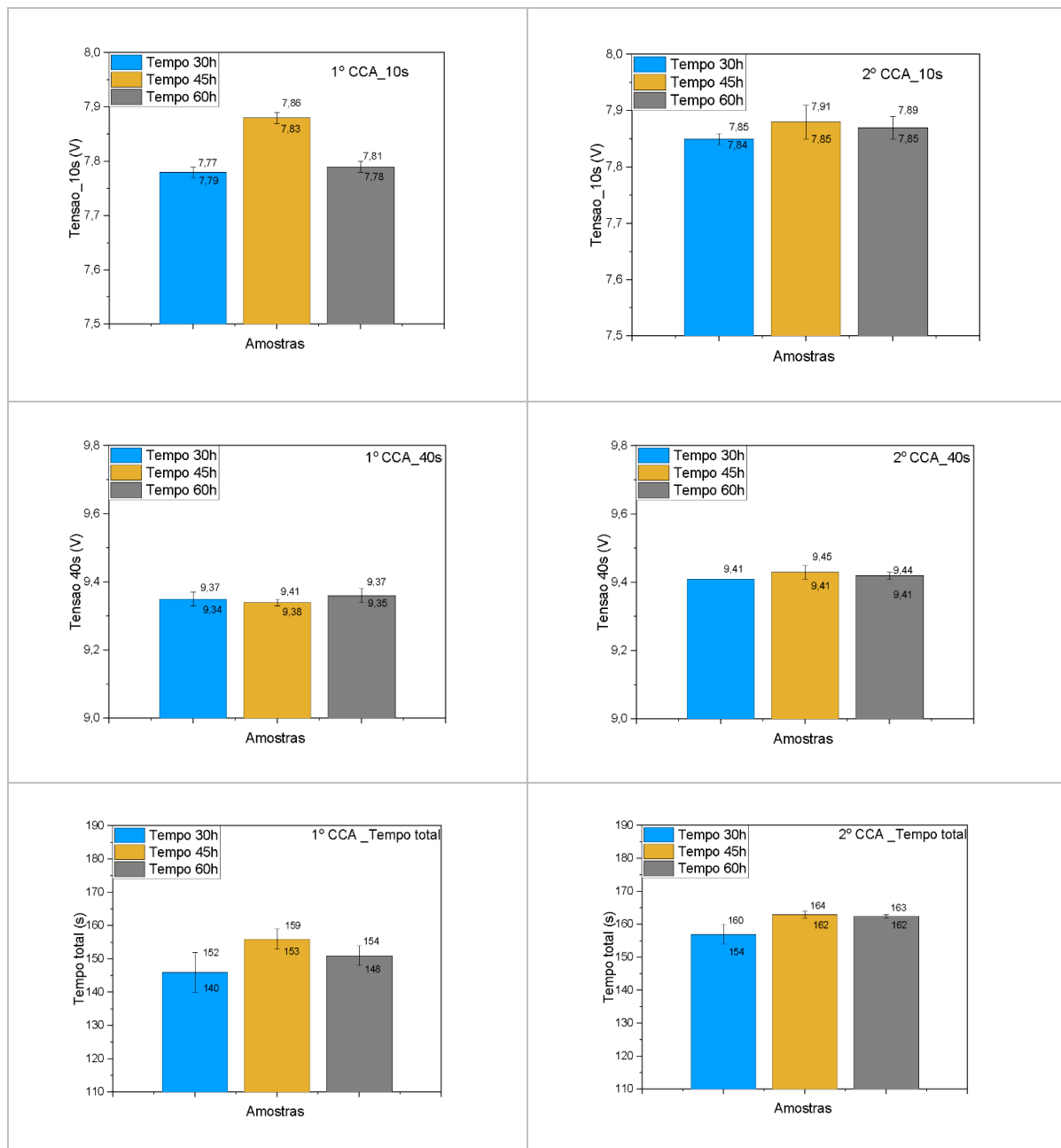
As baterias realizaram o testes que simula a partida de um veículo em uma condição extrema conforme apresentado no tópico 3.8, a primeira fase do teste



consiste uma descarga a uma corrente alta em um período de 10s apresentando informações sobre a área superficial do eletrodo, por se tratar de uma corrente elevada em um curto período onde os eletrodos não consegue reagir por completo, uma pausa de 30s é realizado para estabilização dos eletrodos e uma segunda descarga é realizada para provocar a reação de todo o material ativo do eletrodo.

O resultado dos testes de partida a frio ou CCA pode ser visto na Figura 38.

Figura 38. Resultado do ensaio de CCA nas amostras



Fonte: Autor (2025)

Mais uma vez foi observado uma melhoria de desempenho nos resultados da primeira para a segunda rodada de testes, esse efeito mais uma vez é atribuído a formação remanescente do material ativo uma vez que entre testes a bateria foi recarregada.

Não é possível observar diferenças significativas no segundo ciclo de testes entre as baterias na 1ª fase do teste, na 2ª fase é possível observar uma redução do desempenho da bateria composto de eletrodos com 30h de cura em comparação as outras mesmo assim o valor é bastante próximo e não pode ser dito que é algo inerente ao material, se essa afirmativa fosse verdade a sensibilidade seria muito maior uma vez que a quantidade de material e a respectiva área desse material representa um valor significativo e qualquer variação apresentaria um valor perceptivo.

Uma das hipóteses diz respeito ao condicionamento da bateria que é de  $-18^{\circ}\text{C}$  ao realizar o teste o abrir e fechar do freezer pode provocar uma pequena variação nessa temperatura o que resulta em uma maior ou menor desempenho da bateria uma vez que a temperatura é catalizadora das reações eletroquímicas.

#### 4.6 DESEMPENHO EM CICLAGEM 50%DoD DAS BATERIAS COM ELETRODOS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA

O teste de ciclagem a profundidade de 50% foi realizado conforme descrito no tópico 3.8, ao longo dos ciclos ao final de cada descarga o valor de tensão da bateria foi registrado, o conjunto dos valores dessa tensão ao longo dos ciclos forma o gráfico de desempenho das baterias.

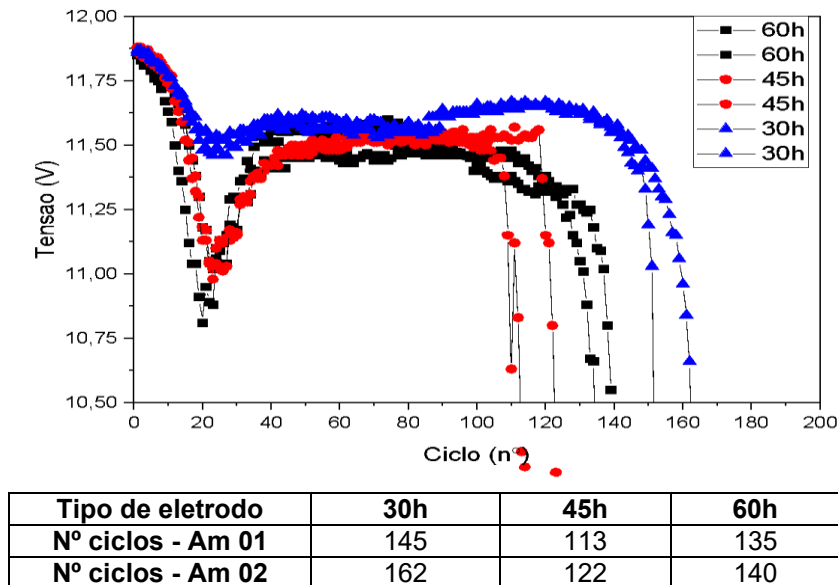
O gráfico de desempenho das baterias produzidas com eletrodos com 30, 45 e 60h de cura pode ser visualizado na Figura 39.

O gráfico mostra uma região inicial até por volta de 20 ciclos de um decaimento no valor final da tensão das baterias, seguido por uma região de estabilidade e o decaimento progressivo até atingir o valor de tensão de final do teste, valor esse de 10,5V.

O decaimento inicial diz respeito a parcela de  $\alpha\text{-PbO}_2$  presente nos eletrodos positivos que possui caráter estrutural e será convertido em energético  $\beta\text{-PbO}_2$  ao longo dos ciclos, apresentando a recuperação de desempenho até atingir a estabilidade onde todo o  $\alpha\text{-PbO}_2$  foi convertido em  $\beta\text{-PbO}_2$  [74,75]



Figura 39. Resultado de desempenho de ciclagem das baterias de 30,45 e 60h



Fonte: Autor (2025)

O resultado mostrou que a bateria produzida com a cura de 30h apresentou melhor desempenho seguido da bateria com 60 e 45h respectivamente, o resultado pode ser atribuído a quantidade de 4BS presente nas amostras de 30h após o processo de cura, com o dobro da quantidade que as baterias de 45 e 60h de cura. A produção e desempenho das baterias com 4BS é objeto de diversos estudos [25,46].

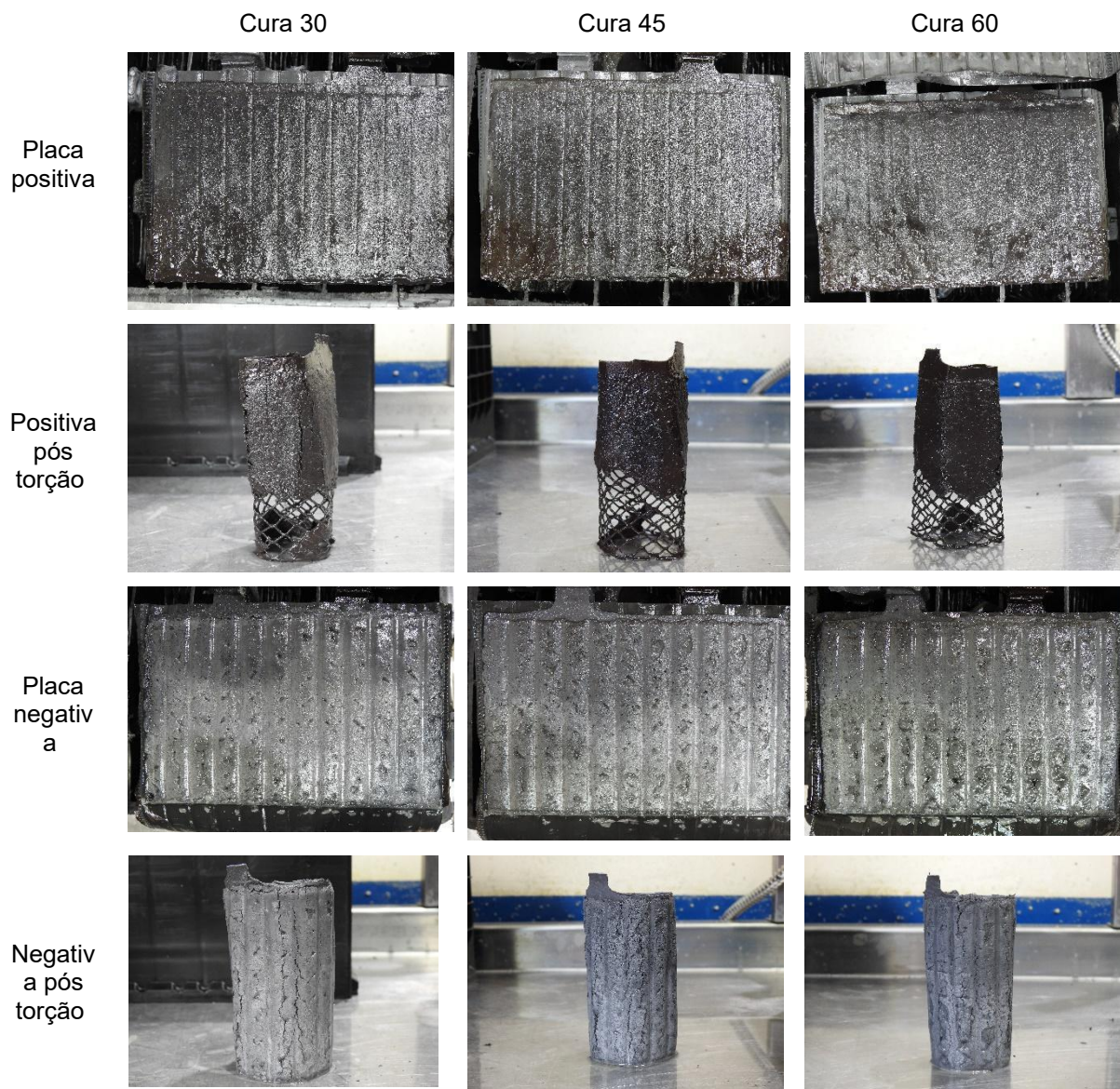
Quando comparado apenas o desempenho das baterias de 45 e 60h de cura que apresentaram mesma quantidade de 4BS, a bateria de 60h apresentou um melhor desempenho, o resultado pode ser atribuído a uma melhor ligações do material ativo formando a cadeia tridimensional logo no processo de cura.

As baterias foram cuidadosamente abertas e seus eletrodos avaliados ao final do ensaio, conhecido como *teardown*, a técnica é usada para coletar informações dos componentes ao final do ensaio, e assim definir qual foi o limitante do desempenho da bateria.

A figura 40 a seguir apresenta o aspecto visual dos eletrodos ao final do ensaio de ciclagem em 50% de DoD das baterias com os eletrodos de 30, 45 e 60h de cura.

O *teardown* mostrou o material ativo positivo apresentou sinais de degradação principalmente na parte inferior do eletrodo, as grades podem ser visualizadas, o que leva a concluir que o modo de falha foi a degradação do material ativo positivo ao longo dos ciclos, dando maior ênfase a degradação na região inferior dos eletrodos.

Figura 40. Resultado do teardown das baterias após o teste de ciclagem a 50% de DoD

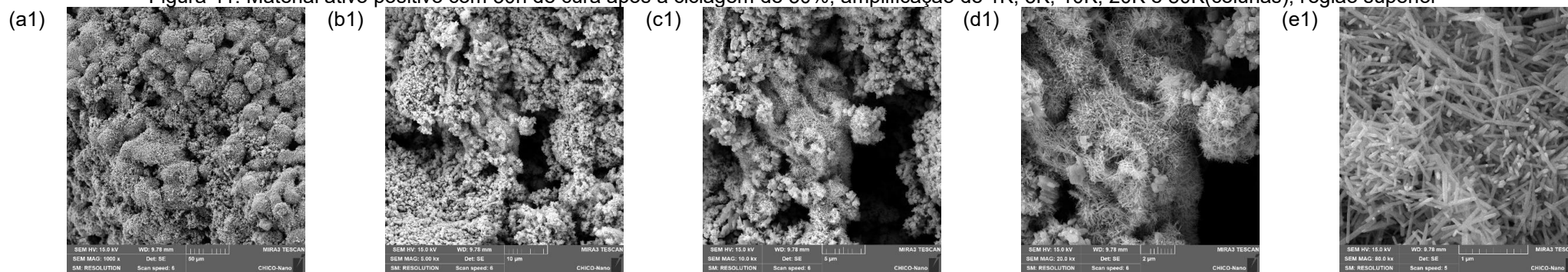


Fonte: Autor (2025)

O eletrodo negativo não apresentou sinais severos de degradação e mesmo após a torção não apresentou desprendimento do material do eletrodo, o ensaio mostra que o eletrodo negativo não foi responsável pelo final do teste.

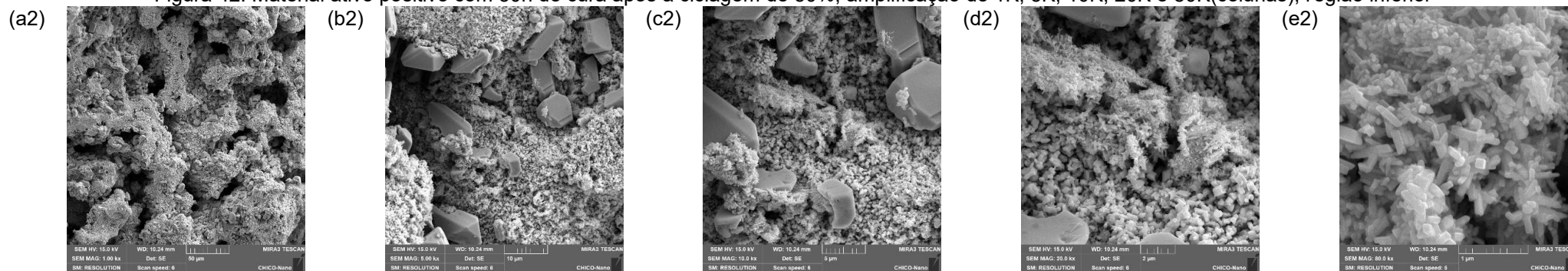
O material do eletrodo positivo ao final dos ciclos foi coletado e a microscopia realizada, como objetivo de entender o motivo da degradação do material ativo apenas na região inferior do eletrodo positivo, os resultados podem ser observados nas Figuras 41, 42 (30h de cura), Figuras 43, 44 (45h de cura) e Figuras 45 e 46. (60h de cura).

Figura 41. Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



Fonte: Autor (2025)

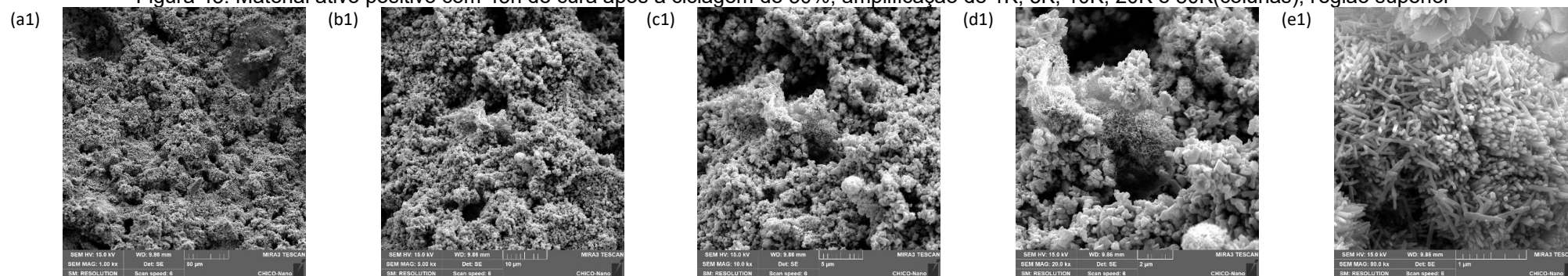
Figura 42. Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



Fonte: Autor (2025)

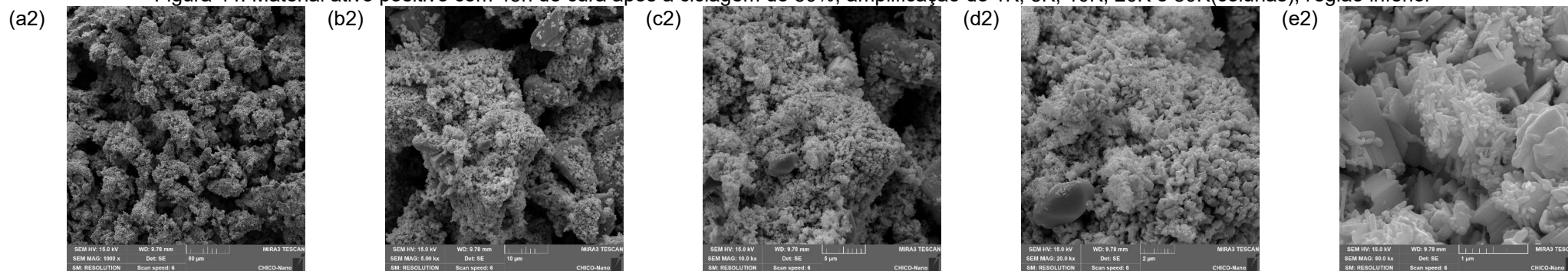


Figura 43. Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



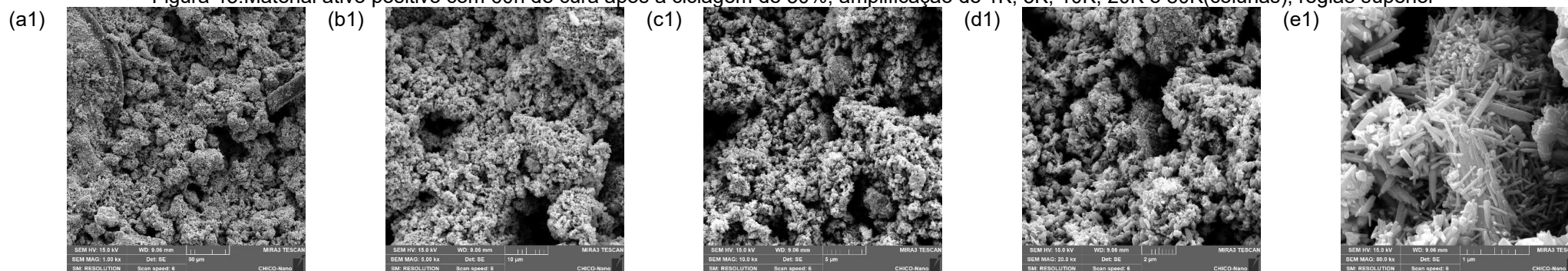
Fonte: Autor (2025)

Figura 44. Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



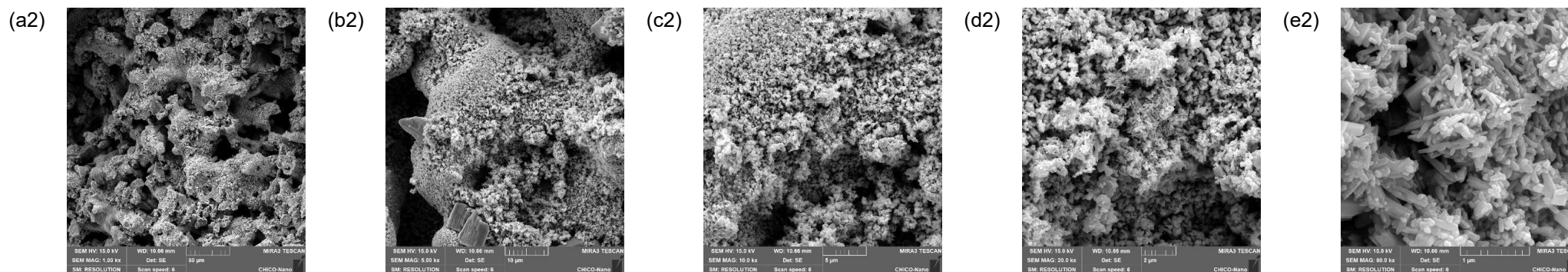
Fonte: Autor (2025)

Figura 45. Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



Fonte: Autor (2025)

Figura 46. Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 50%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



Fonte: Autor (2025)

O resultado apresenta sulfatação intensificada na região inferior dos eletrodos, a região superior dos eletrodos não apresentou de cristais de sulfato, é possível observar a presença de cristais de  $\text{PbO}_2$ , podendo concluir que a região inferior do eletrodo foi severamente solicitada enquanto a região superior pouco sofreu ao longo dos ciclos, o resultado converge com as características dos eletrodos na análise de *teardown*.

No conjunto de imagens de amplificação 1K- inferior (a2) nas Figuras 38, 40, e 42 é possível observar uma maior degradação do material ativo positivo apresentado na forma de erosões, quando comparado com as respectivas figuras localizadas na região superior do eletrodo.

O resultado mostra que a parte inferior do eletrodo é mais solicitado que a região superior, os fenômenos que podem contribuir para isso é a resistência a passagem da corrente elétrica das regiões por essa região estar mais distante das ligações dos eletrodos com os barramentos, outro fenômeno que pode ser elencado é o da estratificação onde o eletrólito que é composto por ácido sulfúrico e água tem seus componentes separados ao longo dos ciclos de carga e descarga, trabalhos que apresentaram comportamentos próximos podem ser observado na literatura [62,89].

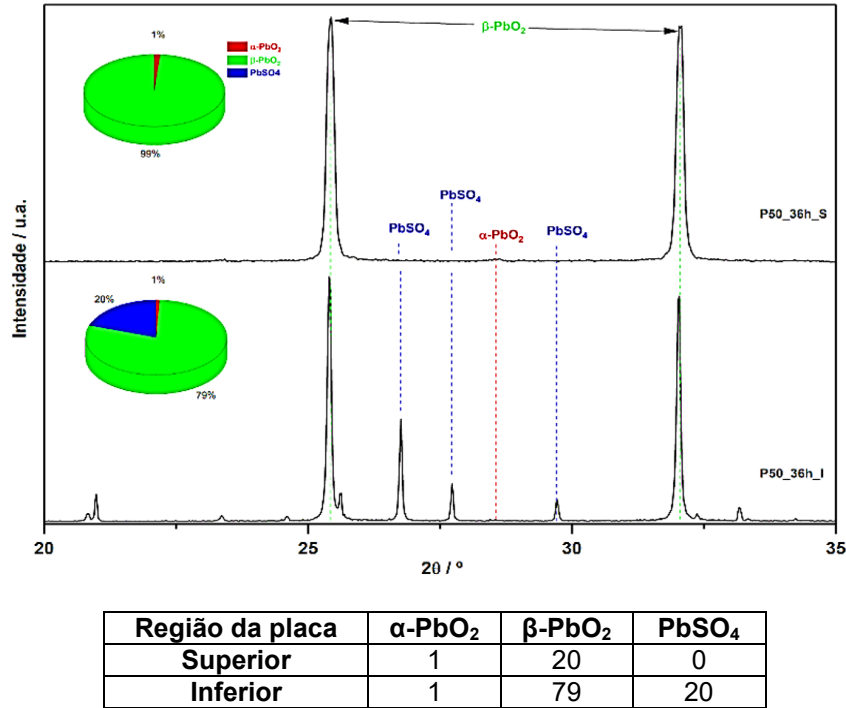
Ao descarregar, o ácido presente no eletrólito adentra no interior dos eletrodos para reação de sulfatação, e o processo de carga esse ácido retorna ao eletrólito, na ausência de um agente agitador do eletrólito a mistura não é eficiente e a separação entre os componentes inicia e vai se intensificando ao longo dos ciclos [89].

Na região inferior do eletrodo o ácido em maior concentração associado uma maior resistência a passagem da corrente elétrica para realizar a recarga provoca o processo de sulfatação irreversível levando o eletrodo a perda de eficiência até a falha [62].

A análise de DRX foi realizado para complementar os resultados obtidos, foram coletadas amostras de eletrodos após a ciclagem 50%DoD das baterias com 30,45 e 60h, e a análise realizada na região superior e inferior do mesmo eletrodo, o resultado pode ser visto nas Figuras 47, 48 e 49.

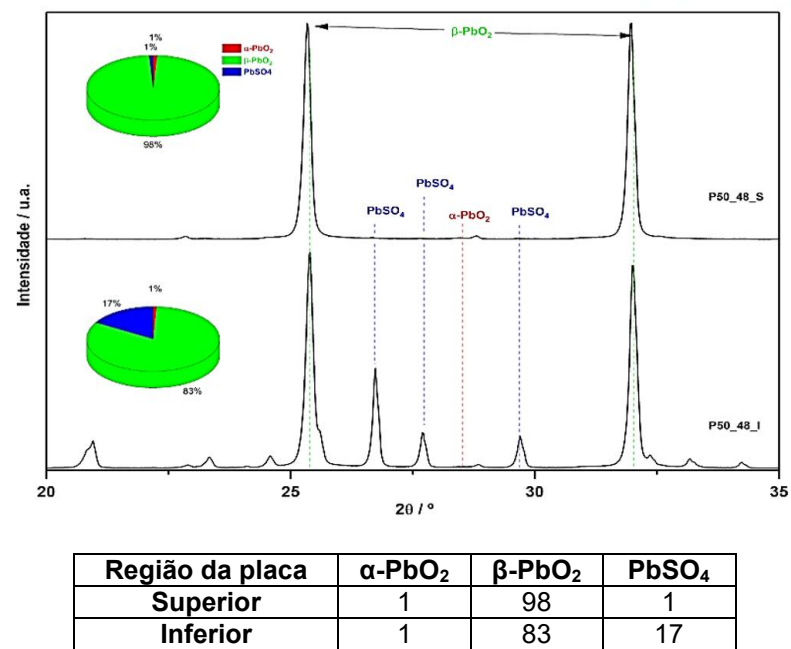
Em todos os casos o valor do  $\alpha\text{-PbO}_2$  foi praticamente zerado, quando comparado com os resultados do DRX logo após a ativação, esse fenômeno mostra que o  $\alpha\text{-PbO}_2$  ao longo dos ciclos é convertido em  $\beta\text{-PbO}_2$  ao longo dos ciclos como discutido em alguns trabalhos encontrados na literatura [14,43]

Figura 47. DRX das placas de 30h após ensaio de 50% regiões superior (cima) e inferior(baixo)



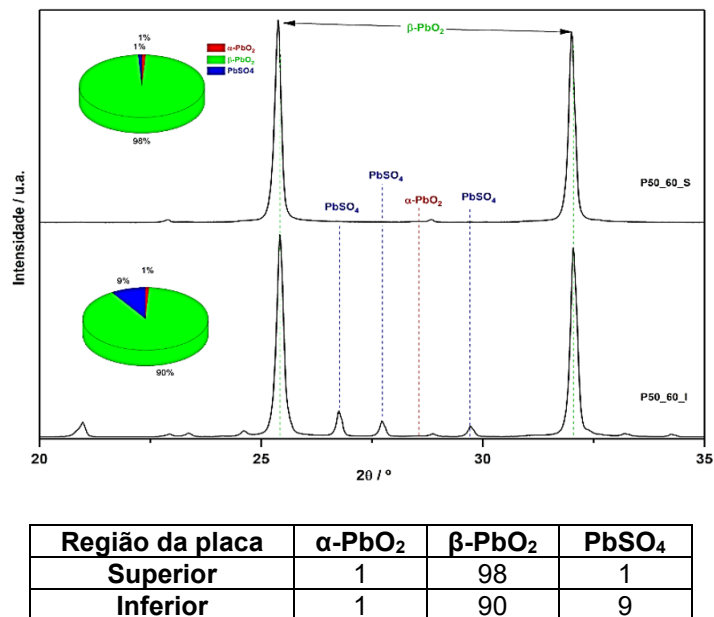
Fonte: Autor (2025).

Figura 48. DRX das placas de 45h após ensaio de 50% regiões superior (cima) e inferior(baixo).



Fonte: Autor (2025).

Figura 49. DRX das placas de 60h após ensaio de 50% regiões superior (cima) e inferior(baixo).



Fonte Autor (2023)

Em todos os casos é possível observar uma maior quantidade do  $\text{PbSO}_4$  na região inferior das placas e na região superior é mantido a maior quantidade de material ativo original, no caso o  $\text{PbO}_2$ . O resultado reforça a teoria da estratificação da placa, exigindo mais da região inferior dos eletrodos até a falha [43,62,89].

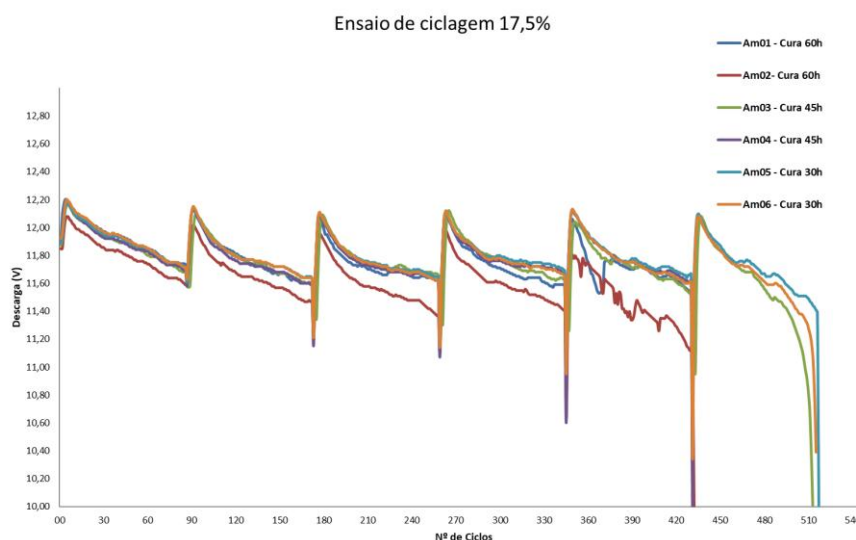
#### 4.7 DESEMPENHO EM CICLAGEM 17,5%DoD DAS BATERIAS COM ELETRODOS COM DIFERENTES TEMPOS DE CURA

As baterias produzidas com os eletrodos com 30, 45 e 60h, passaram pelo processo de ciclagem 17,5% conforme descrito no tópico 3.8, esse teste condiciona a bateria a realizar ciclos de carga e descarga em um intervalo entre 50 e 67,5% de sua plena carga, estado conhecido com estado parcial de carga, onde a bateria não está com 100% ou mais de sua carga durante a realização do teste.

Durante o teste são realizados 85 ciclos na condição descrita seguido de uma descarga de 100% e recarga completa iniciando um novo ciclo, até em algum momento a bateria atingir a tensão inferior a 10V. Ao final de cada processo de descarga o valor da tensão é registrado, e os valores compõem o gráfico de desempenho da bateria ao longo dos ciclos como pode ser visto na Figura 50.



Figura 50. Curva de desempenho em ciclagem de 17,5% para amostras de 30, 45 e 60h e número de ciclos até 10V



Tempo de cura	30h	45h	60h
<b>Resultado 1</b>	515	431	431
<b>Resultado 2</b>	517	517	432

Fonte: Autor (2025)

O resultado apresenta ciclos de decaimento dos valores no gráfico que correspondem aos 85 microciclos, ao final é observado uma queda acentuada e uma recuperação, que corresponde a descarga e recarga completa, a bateria é novamente condicionada a 50% de sua carga e reinicia os microciclos.

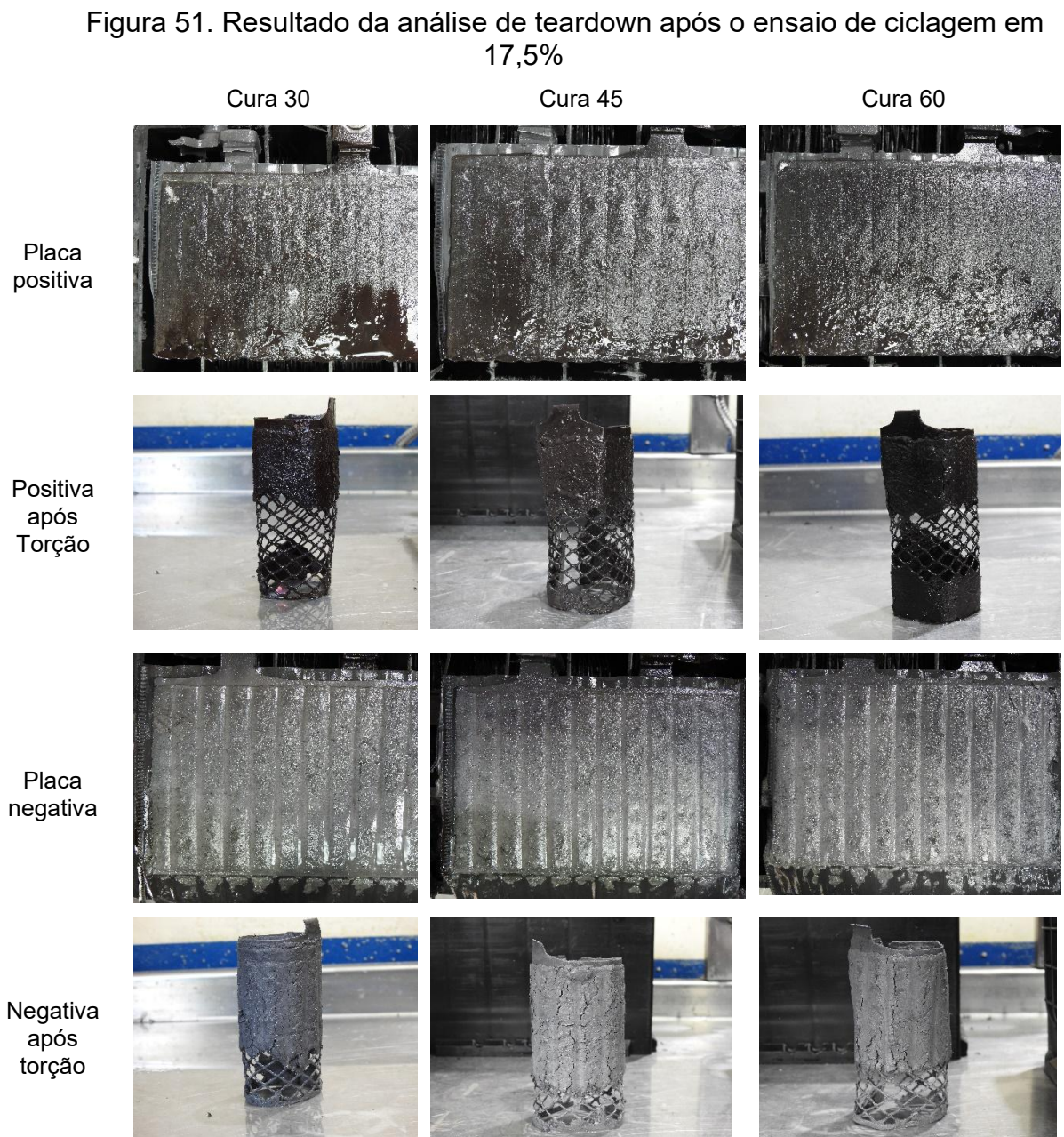
O melhor desempenho foi atribuído a bateria com 30h por apresentar maior valor médio de ciclagem além da reprodutividade entre as amostras, a cura de 45h apresentou o segundo melhor desempenho médio, e o pior desempenho foi atribuído a cura de 60h.

O resultado da bateria com 30h pode ser atribuído a presença dos cristais 4BS no eletrodo positivo, além disso, o resultado do MEV da cura dos eletrodos mostrou que menor foi a formação de pequenos cristais de 3BS quanto menor foi a cura, resultado da ausência de energia de ativação do aditivo nucleante.

o resultado leva a uma reflexão, onde nas estruturas composto por pequenos cristais formados pela nucleação do sulfato de bário pode não ser resistente ao longo dos ciclos, então o aditivo pode crescer a área do eletrodo negativo, mas pode ter um efeito colateral de perda de ciclagem em baixo estado de carga se não for

corretamente dosado, a afirmação tem base em estudos encontrados na literatura, mas precisa de um maior aprofundamento [14,74].

A análise de *teardown* foi realizado nas baterias ao final do ensaio para avaliar a integridade dos componentes, o resultado pode ser observado na Figura 51.



Fonte: Autor (2025)

E possível observar que diferente do resultado obtido no ensaio de 50% de DoD, o ensaio de 17,5% de DoD causou danos aos materiais tanto do eletrodo negativo quanto positivo.

A presença da grade é vista em ambos os eletrodos, ocorreu a degradação do material ativo positivo e negativo na região inferior dos eletrodos, os resultados foram semelhantes para todas as configurações, mais uma vez sinais de estratificação são apresentados [62,89].

O material ativo de ambos os eletrodos foi coletado para avaliação, para a análise a placa foi dividida em duas regiões, superior e inferior onde a análise foi feita, os resultados podem ser vistos nas Figuras 52 a 63.

O resultado mostra que os eletrodos positivos apresentaram presença de cristais de sulfato apenas na região inferior. Os eletrodos negativos apresentaram mesmo efeito, porém, em maior intensidade onde é possível observar uma morfologia indicando que ocorreu o fechamento dos poros resultado da formação do sulfato.

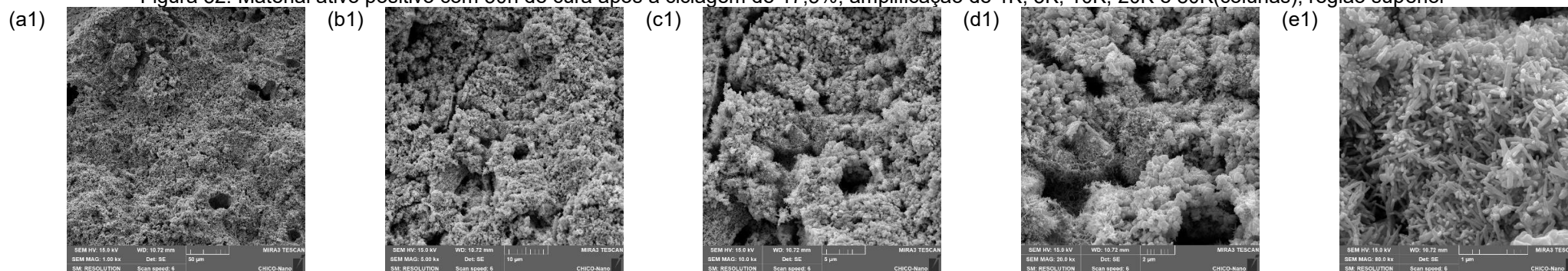
Os cristais de sulfato deveriam ter sofrido o processo de conversão nos processos de recarga e a presença dos cristais não deveria ser algo exclusivo da região inferior dos eletrodos, o resultado mostra um desequilíbrio na utilização do eletrodo que ocorreu ao longo dos ciclos da bateria.

Os resultados mostram que assim como no ensaio de 50% de DoD o efeito da estratificação da bateria ocorre ao longo dos ciclos de carga e descarga, e na ausência de uma agitação para realizar a mistura nos componentes do eletrólito, o mesmo é dividido em concentrações por regiões causando um desbalanceamento do uso do eletrodo que vai reduzindo assim gradativamente a capacidade da bateria até a sua falha.

A teoria concebida no fenômeno diz respeito ao fenômeno de estratificação, onde durante o processo de descarga da bateria ao longo dos ciclos, o ácido sulfúrico é absorvido para formar o sulfato de chumbo das placas. No processo de recarga o ácido sulfúrico sai das placas e não consegue se misturar com o eletrólito com facilidade.

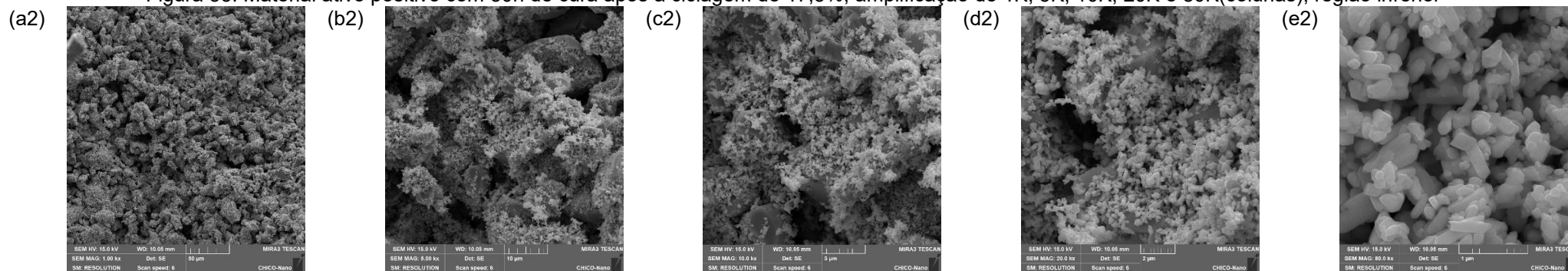
A diferença de densidade entre o ácido sulfúrico que sai das placas e o eletrólito resulta em uma estratificação, o ácido concentra na região inferior do elemento aumentando a densidade daquela região e causando uma diferença entre região superior e inferior da placa.

Figura 52. Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



Fonte: Autor (2025)

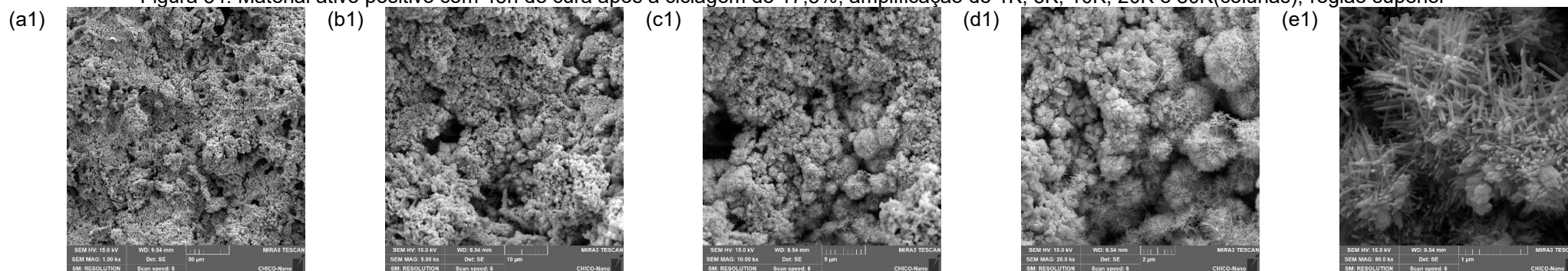
Figura 53. Material ativo positivo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



Fonte: Autor (2025)

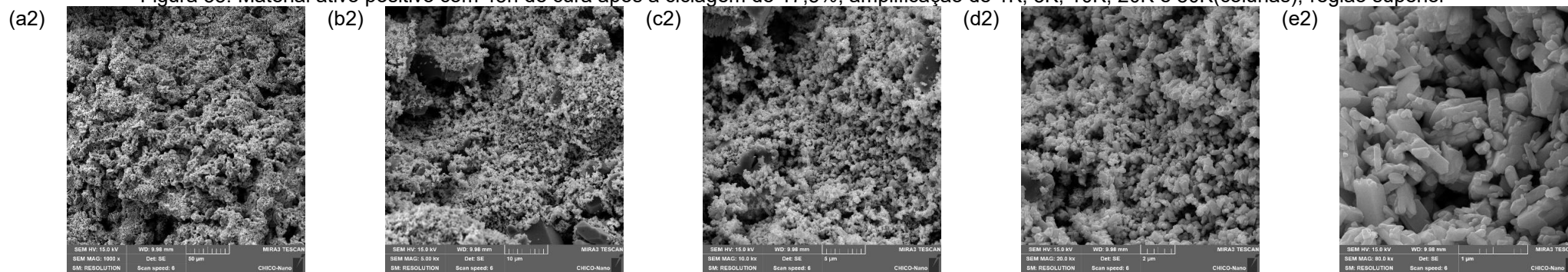


Figura 54. Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



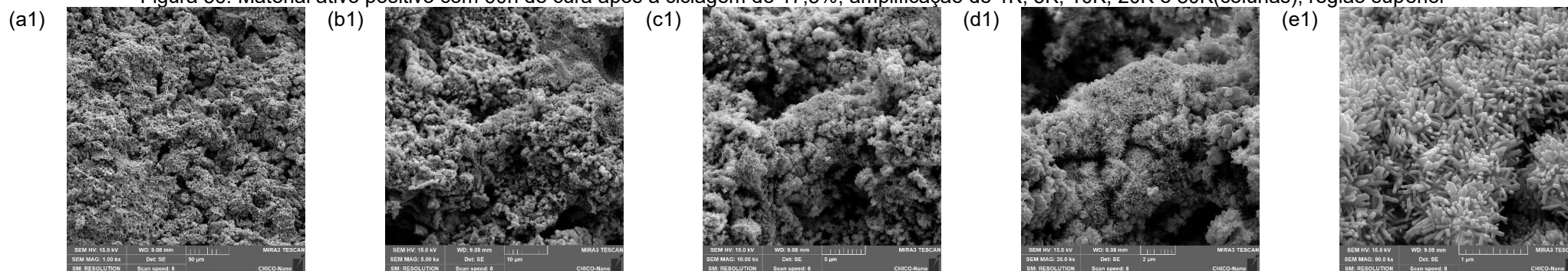
Fonte: Autor (2025)

Figura 55. Material ativo positivo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



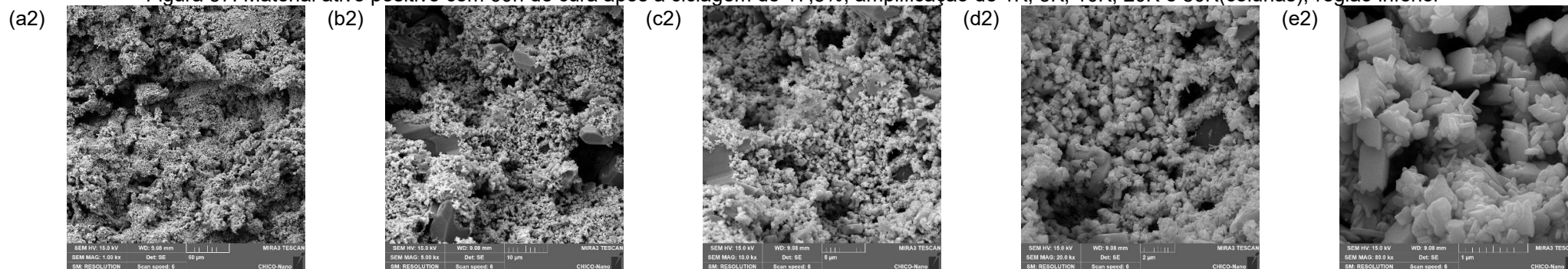
Fonte: Autor (2025)

Figura 56. Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



Fonte: Autor (2025).

Figura 57. Material ativo positivo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



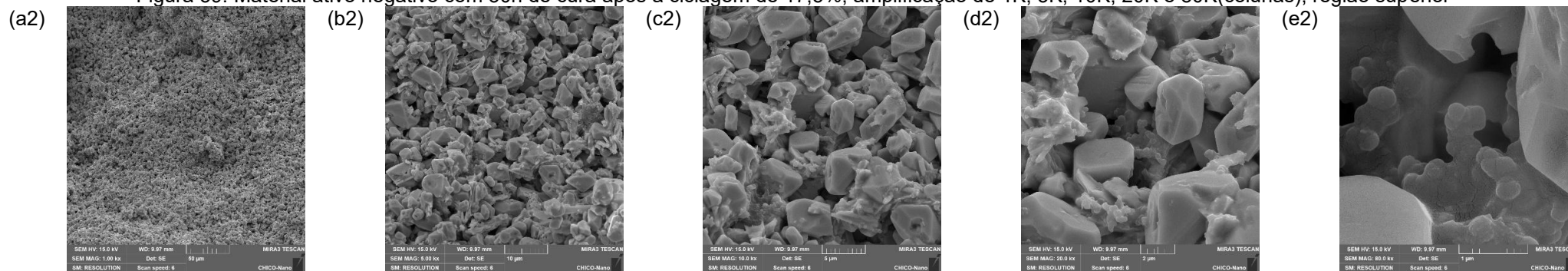
Fonte: Autor (2025).

Figura 58. Material ativo negativo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



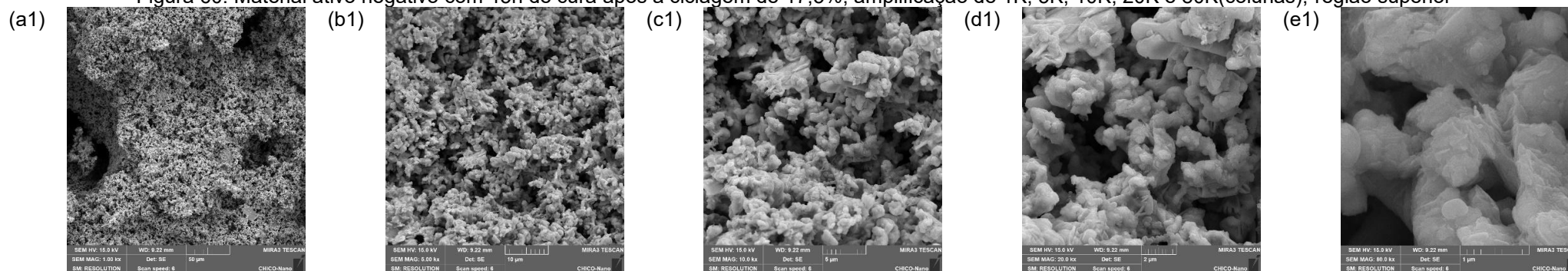
Fonte: Autor (2025)

Figura 59. Material ativo negativo com 30h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



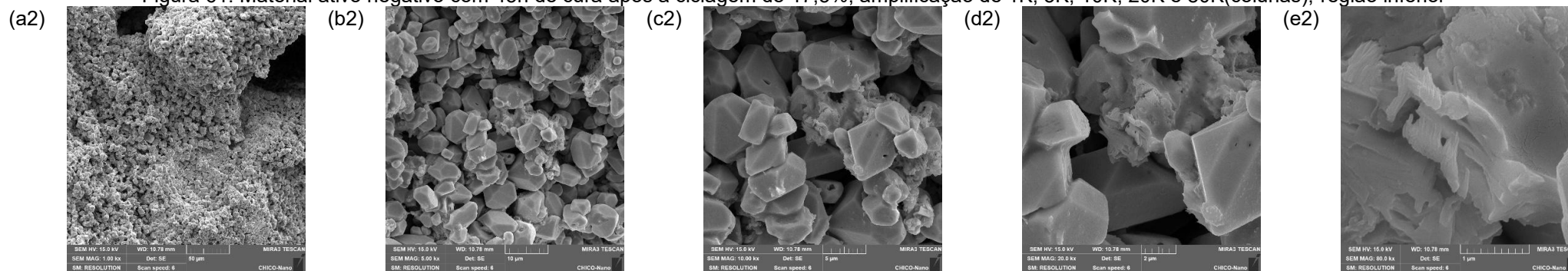
Fonte: Autor (2025)

Figura 60. Material ativo negativo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



Fonte: Autor (2025)

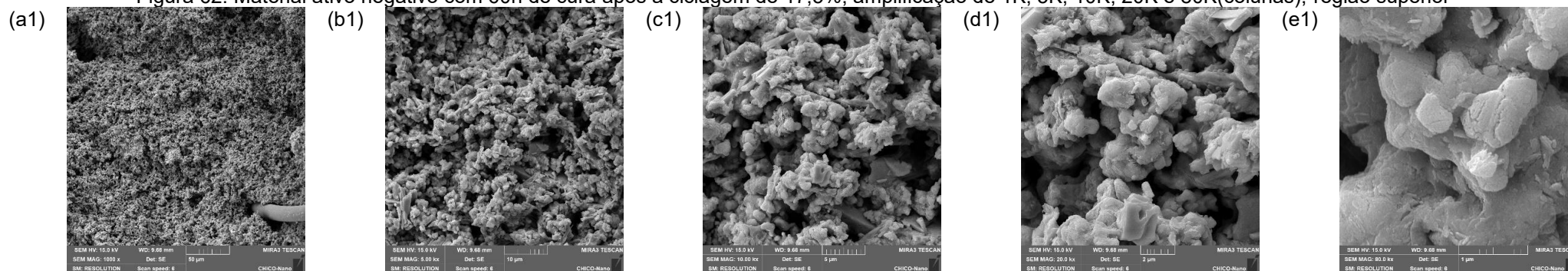
Figura 61. Material ativo negativo com 45h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



Fonte: Autor (2025)

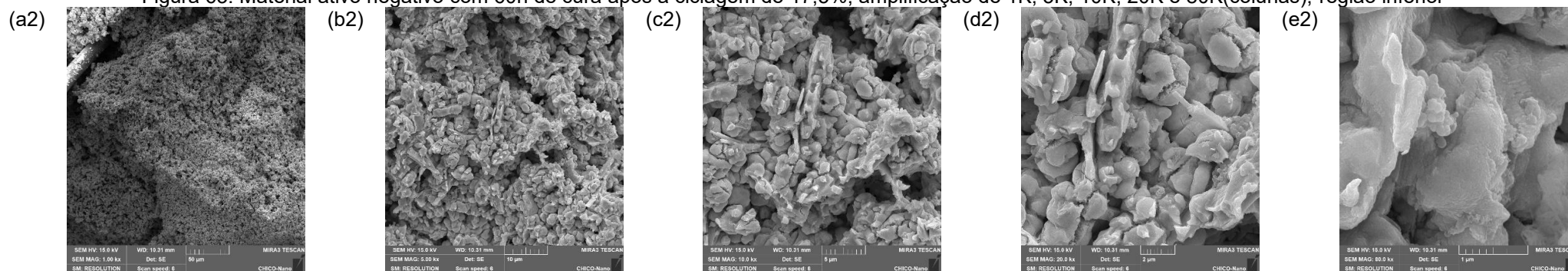


Figura 62. Material ativo negativo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região superior



Fonte: Autor (2025)

Figura 63. Material ativo negativo com 60h de cura após a ciclagem de 17,5%, amplificação de 1K, 5K, 10K, 20K e 80K(colunas), região inferior



Fonte: Autor (2025)

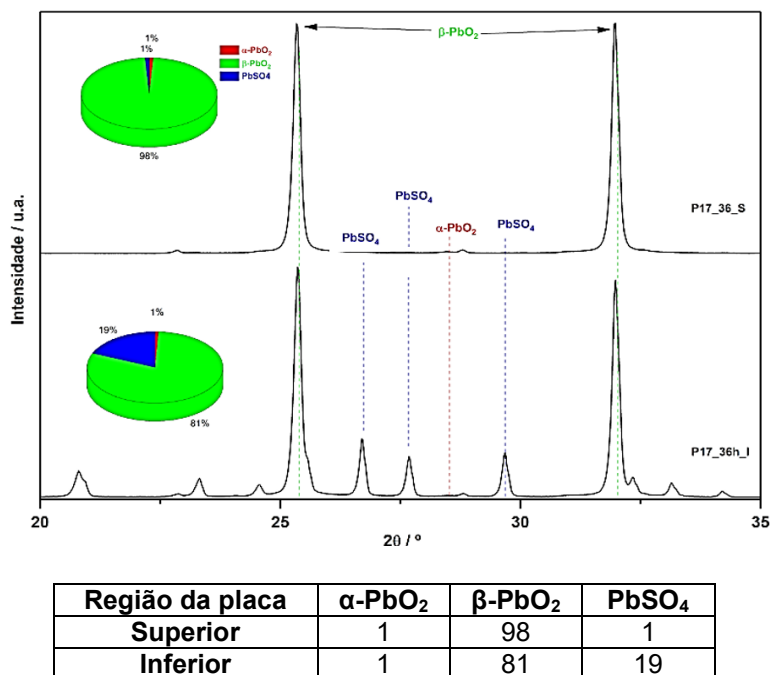
Para um maior aprofundamento e confirmação dos fenômenos foi realizado o ensaio de DRX das baterias com os eletrodos curados com 30, 45 e 60h ao final da ciclagem, os corpos de prova foram preparados com a separação entre a região superior e inferior do eletrodo após o teste, para avaliação de diferentes morfologias em um mesmo eletrodo, o que pode indicar que a estratificação também ocorreu [74].

O difratograma de raio X para as amostras dos eletrodos positivos das baterias com 30, 45 e 60h de cura após a ciclagem de 17,5% de DoD podem ser visualizados nas Figuras 64, 65 e 66.

Assim como foi no ensaio de 50% de DoD, é observado a redução do  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  em comparação aos valores dos eletrodos das baterias antes de passar pelo processo de ciclagem, o resultado mais uma vez reforça a teoria da conversão do  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  em  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  ao longo dos ciclos da bateria [14,43].

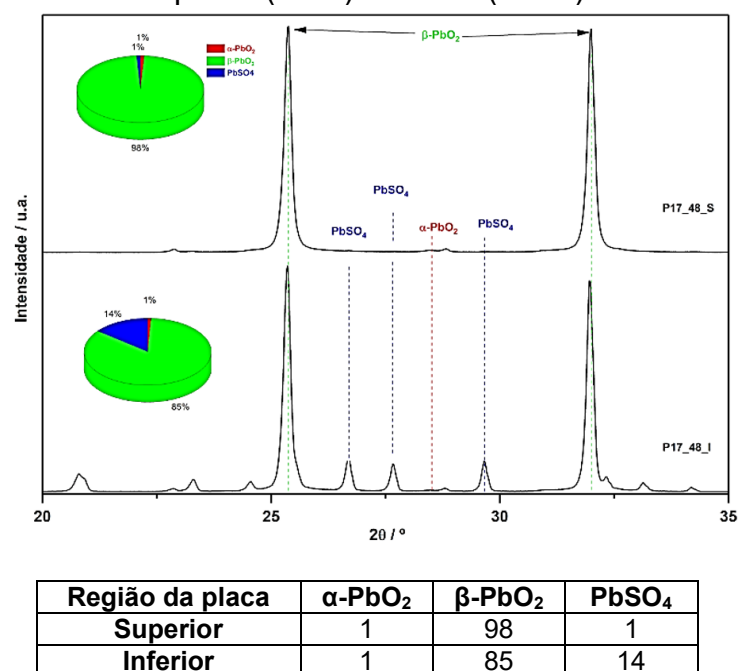
Em todos os casos foi observado uma diferença na morfologia entre a região superior e inferior do mesmo eletrodo, o segundo sempre com uma quantia significativa de sulfato enquanto a primeira ausente desse material.

Figura 64. DRX das placas positivas de 30h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo).



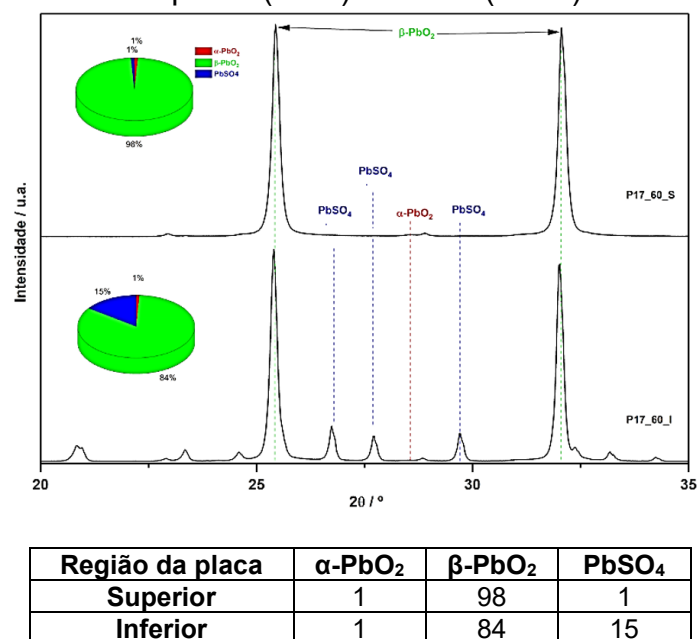
Fonte: Autor (2025)

Figura 65. DRX das placas positivas de 45h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo).



Fonte: Autor (2025)

Figura 66. DRX das placas positivas de 60h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo)

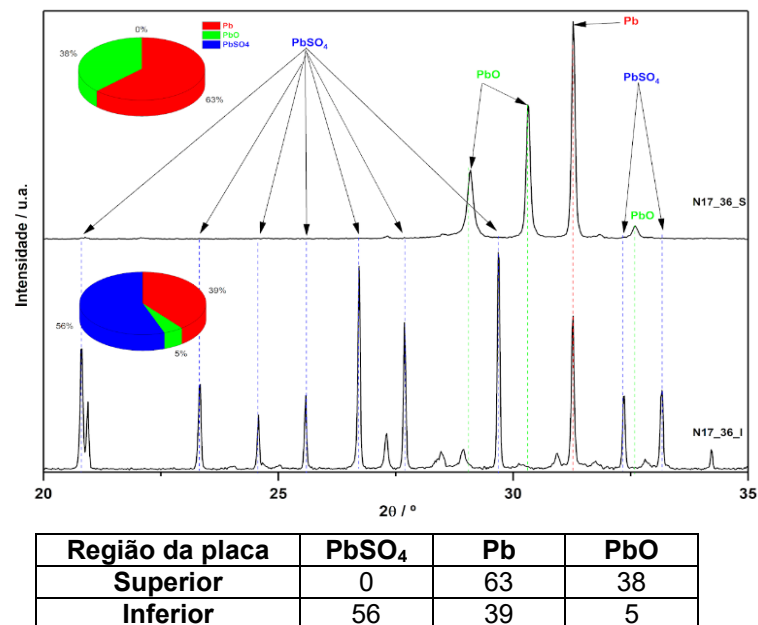


Fonte: Autor (2025)

A análise de DRX também foi realizada nos eletrodos negativos para avaliar se existe a presença de produtos da reação distintas para diferentes

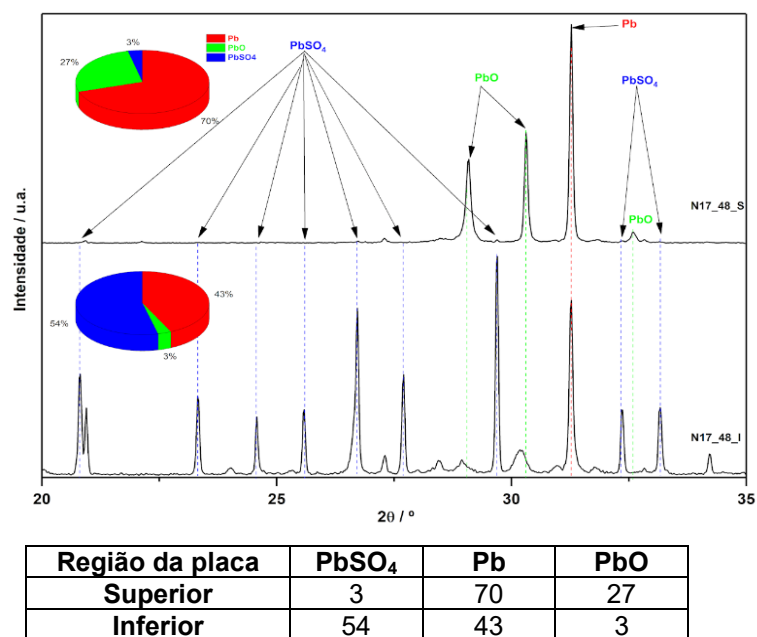
regiões da mesma placa ou se esse fenômeno é apenas algo que ocorre no eletrodo positivo, os resultados podem ser vistos nas Figuras 67, 68 e 69.

Figura 67. DRX das placas negativas de 30h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo)



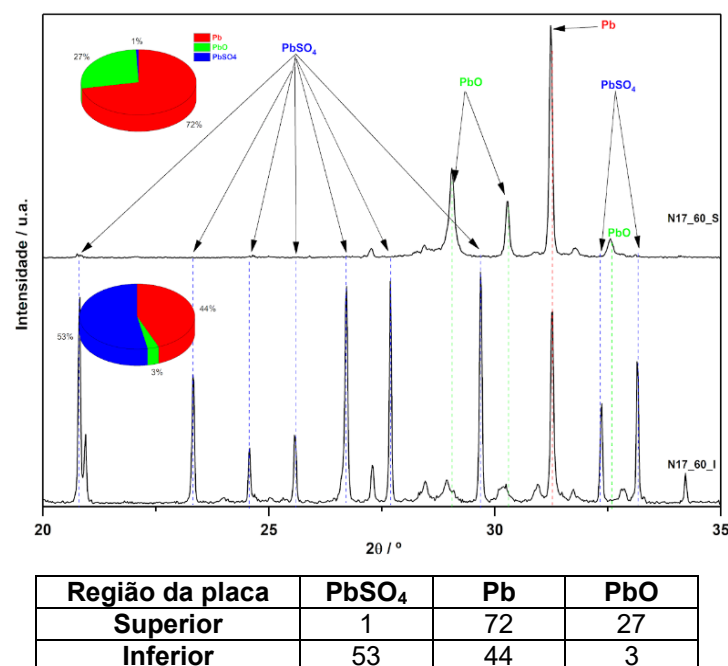
Fonte: Autor (2025)

Figura 68. DRX das placas negativas de 45h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo)



Fonte: Autor (2025)

Figura 69. DRX das placas negativas de 60h após ensaio de 17,5% regiões superior (cima) e inferior(baixo)



Fonte: Autor (2025)

Os resultados mostraram um comportamento semelhante dos eletrodos negativos para as baterias independente do tempo de cura, existe uma diferença significativa entre os produtos das reações na região inferior e superior de um mesmo eletrodo ao final do ensaio.

A presença da  $PbO$  na região superior da placa pode ser atribuída ao armazenamento das amostras secas até o momento das análises, em presença do oxigênio da atmosfera o material pode ter sofrido uma oxidação parcial mesmo com os cuidados e armazenamento.

Na região superior dos eletrodos é mantido a morfologia próxima ao obtido antes da ciclagem, e na região inferior existe a presença de sulfato em grandes concentrações chegando a valores superiores a 50% do material.

Com base em todo o conjunto de resultados obtidos nas baterias que realizaram o ensaio de 17,5% é possível inferir que o efeito de estratificação está acontecendo ao longo dos ciclos e que esse fenômeno causa a degradação do material ativo preferencialmente na região inferior dos eletrodos por conta da concentração do ácido sulfúrico, como resposta a bateria tem seu desempenho limitado.

Mesmo observando que o causador da falha da bateria é o efeito de estratificação, é possível concluir que a presença de cristais 4BS inferiu um ganho de desempenho nas baterias e que o tempo de cura apenas não apresentou impacto significativo frente aos materiais obtidos no processo de cura.

Em outras palavras a bateria pode chegar a novos patamares de desempenho se o efeito de estratificação for eliminado, baterias com formação de cristais 4BS no eletrodo positivo tendem a apresentar melhor desempenho ao produto, esse resultado pode ser visto em outros trabalhos na literatura, mas é necessário avaliar o quanto de 4BS é o valor ideal para otimizar o desempenho das baterias [14,74].

#### 4.8 AVALIAÇÃO DA VARIÁVEL TEMPERATURA

Com o objetivo de aprofundar os conhecimentos adquiridos e dar continuidade aos estudos anteriores, foi necessário avaliar a variável temperatura no estudo. Esse estudo tem como foco avaliar o impacto dos cristais 4BS, observados na primeira fase do trabalho.

Nesta nova etapa, busca-se investigar a influência da formação de cristais 4BS durante o processo de cura do material precursor do material ativo do eletrodo positivo, e seu impacto no desempenho da bateria.

Para tal avaliação, foram produzidas placas positivas a partir da mesma massa de produção do estudo da variável tempo de cura, seguidas por processos de cura realizados em diferentes temperaturas. Após a cura, as placas foram caracterizadas, e as baterias foram montadas e ativadas.

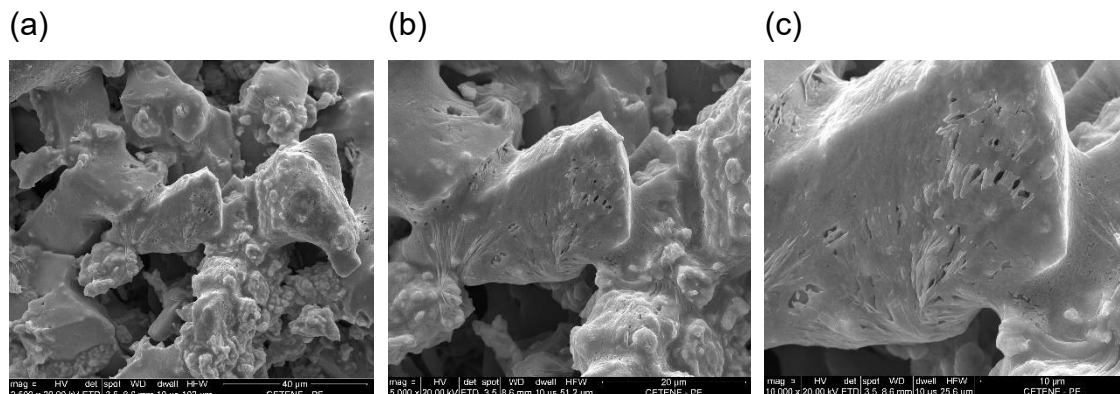
O método de preparação da massa segue o procedimento descrito no tópico 3.1 deste material.

Ao final da produção da massa, as placas positivas foram empastadas e levadas para o processo de cura ao mesmo momento, ação essa para evitar a adição de variáveis além das quais se deseja avaliar.

O tempo de cura escolhido foi de 45h, com a modificação na temperatura das estufas, sendo uma delas a 55°C conforme estudo anterior e outra com 90°C valor esse com base em estudos de conversão dos cristais 3BS em 4BS obtidos na literatura [75].

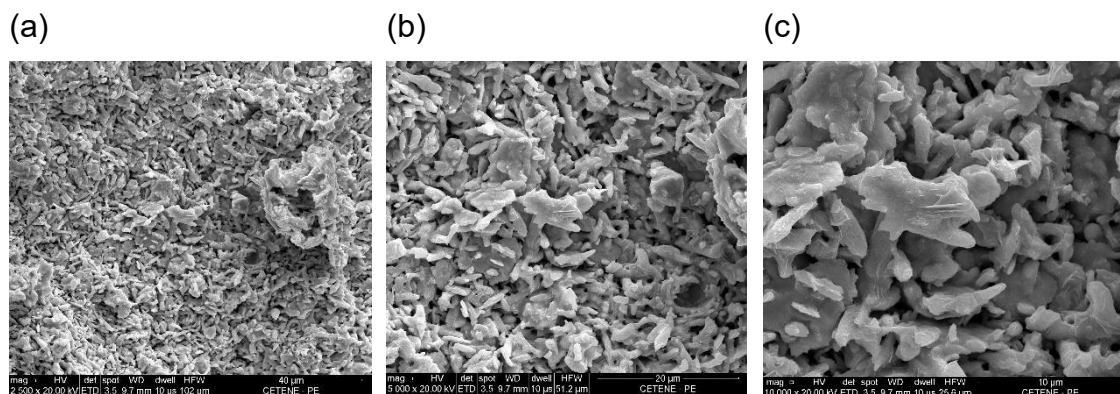
Ao final do processo de cura os eletrodos com 55 e 90°C foram caracterizados pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura, os resultados podem ser visualizados nas figuras 70 e 71.

Figura 70. Material positivo curado com 90°C, amplificação de 2,5K(a), 5K(b) e 10K(c)



Fonte: Autor (2025)

Figura 71. Material positivo curado com 55°C, amplificação de 2,5K(a), 5K(b) e 10K(c)



Fonte: Autor (2025)

O resultado da microscopia mostra que o material obtido na cura de 90°C apresenta morfologia com cristais de grandes dimensões, também é possível observar uma estrutura tridimensional e grande porosidade, com base na literatura é possível afirmar que esses são cristais 4BS [14,74,75].

O material obtido no processo de cura a 55°C não apresentou diferenças morfológicas significativas em relação ao que foi observado no estudo anterior sobre o tempo de cura. Trata-se de cristais 3BS, esse resultado reforça a

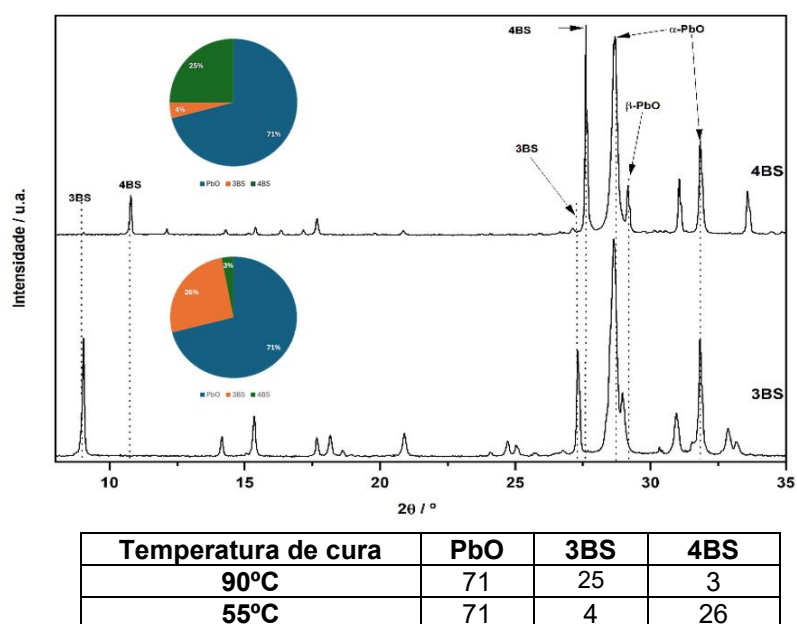
reprodutibilidade dos dados obtidos até o momento, confirmando a consistência do processo.

Durante o processo de cura o aporte térmico converter os cristais 3BS em 4BS, esse último apresenta estrutura mecânica mais estável e resistente à degradação, quando comparado a materiais formados por cristais menores.

A presença de cristais de grande dimensão resulta em ligações de grandes dimensões no processo de dissolução e formação na estrutura tridimensional. Durante o ciclo de uso da bateria, o material ativo passa por um "pulso", causado pela variação volumétrica associada às reações eletroquímicas que convertem  $\text{PbO}_2$  em  $\text{PbSO}_4$  durante a descarga e o retorno a  $\text{PbO}_2$  no processo de recarga [14]. Esse movimento cíclico exige que os cristais estejam bem interligados. A conexão entre os cristais, formada durante o processo de cura, gera uma estrutura tridimensional mais robusta, capaz de resistir melhor às tensões mecânicas. Essa robustez evita a ruptura dessas conexões ao longo do uso, prevenindo o desprendimento ou degradação do material ativo [74,75].

Com o objetivo de realizar a confirmação do material presente nos produtos das reações de cura de 55 e 90°C, foi realizado uma análise de difração de raio- X nos materiais, o resultado pode ser observado na figura 72.

Figura 72. Difratoograma dos materiais curados com 90°C (Cima) e 55°C (Baixo).



Fonte: (Autor)2025



O difratograma revela que o material curado a 90°C apresentou a formação de cristais 4BS, sem a presença significativa de picos correspondentes aos cristais 3BS. Por outro lado, o material curado a 55°C mostrou uma predominância de cristais 3BS, com a ausência de picos significativos relacionados ao material 4BS, é importante ressaltar que na pasta precursora o produto predominante era de cristais 3BS, o que mostra que os cristais 3BS foram convertidos no processo de cura em 4BS conforme resultados encontrados na literatura [14,74,75].

Esses resultados levam à conclusão de que a formação dos cristais 3BS ou 4BS está diretamente relacionada à quantidade de energia na forma de calor disponível para as reações. Em temperaturas mais baixas, ocorre uma predominância na formação de cristais 3BS, enquanto em temperaturas elevadas, a formação de cristais 4BS é favorecida [74,75].

A análise de porosidade foi realizada para avaliar a área de reação dos materiais, e a acessibilidade do eletrólito aos sítios ativos do material permitindo assim um maior número de reações eletroquímicas, essa avaliação permite avaliar a disponibilidade de área de reação para o processo de ativação da bateria. O Resultado de porosidade das massas pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11. Área superficial e porosidade das placas positivas(P) e negativas(N) curadas com 55 e 90°C

	<b>Cura 90°C</b>	<b>Cura 55°C</b>
<i>Área específica<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>	0,81	0,72
<i>Área de microporos<sub>t-Plot</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>	0,32	0,21
<i>Área externa<sub>t-Plot</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>	0,4	0,52
<i>Porosidade (%)</i>	50,1	50,4
<i>Área total dos poros (m<sup>2</sup>/g)</i>	0,86	0,70
<i>Diâmetro médio dos poros (4V/A - μm)</i>	0,82	0,62
<i>Densidade (g/mL)</i>	4,0	4,01

Fonte: Autor (2025)

O resultado da porosidade do eletrodo positivo mostra que a formação de cristais 4BS aumentou a área específica do material em comparação a bateria com predominância de cristais 3BS, o diâmetro médio dos poros mostra que o efeito da formação do 4BS causou um aumento dos poros permitindo a acessibilidade do ácido no interior da placa durante o processo de ativação da bateria [74].

As baterias foram montadas conforme o procedimento descrito no tópico 3.3, utilizando eletrodos positivos obtidos a partir dos processos de cura a 55 e 90°C, para eletrodo negativo foram utilizadas as placas produzidas para o estudo do tempo de cura a cura com 55°C e tempo de 60h, as placas foram pesadas para evitar possíveis erros causados pela diferença na quantidade de material aplicado nas baterias.

Após a montagem, as baterias passaram pelo processo de ativação, durante o qual os eletrodos recebem a primeira carga, gerando a diferença de potencial da bateria.

No processo de ativação foram aplicados 270Ah total, para assegurar a correta ativação da bateria a análise de PbO<sub>2</sub> foi realizada pelo método analítico conforme descrito no tópico 3.3.

Após a primeira tentativa de ativação, foram realizadas mais duas tentativas, utilizando cargas de 360 Ah e 600 Ah, correspondendo a 4,5x e 10x a capacidade nominal da bateria, respectivamente. Em todas as situações, a bateria com o eletrodo curado a 90 °C não conseguiu atingir a condição de eletrodo ativado, em outras palavras, a bateria não recebeu a primeira carga, conforme demonstrado no resumo dos valores de PbO<sub>2</sub> apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resumo do resultado entre Amper-hora aplicado e o PbO<sub>2</sub> obtido no processo de ativação da bateria com placas curadas com 90°C

Carga aplicada para ativação (Ah)	PbO <sub>2</sub> (%)
270	42
360	48
600	56

Fonte: Autor (2025)

Os resultados mostraram que o eletrodo positivo formado a 90°C não conseguiu converter totalmente em material ativo ( $\text{PbO}_2$ ), mesmo após a aplicação de 600 Ah, valores inferiores de  $\text{PbO}_2$  inferiores a 95% mostram a falta de eficiência na conversão dos cristais 4BS. A ativação da bateria foi comprometida, pois, durante esse processo, além da conversão dos cristais de sulfato, ocorre a evolução de oxigênio e hidrogênio resultado de uma elevada aplicação de potencial, resultando na perda de água do eletrólito, que não pode ser reposta devido às limitações impostas pela geometria das caixas das baterias.

O resultado mostrou que grandes quantidades de 4BS acabou gerando uma estrutura tridimensional de grandes cristais de difícil conversão por apresentar características isolantes, a conclusão parcial mostra que excesso de cristais podem trazer características isolantes ao material resultando na não ativação da bateria.

Trabalhos futuros destinados ao balanço da relação de cristais 3BS e 4BS para maior desempenho das baterias pode ser realizado, assim como a aplicação de materiais semicondutores como o óxido de estanho para atuar como material dopante e assim facilitar a conversão dos grandes cristais de 4BS [87].

Proporções otimizadas de cristais 3BS e 4BS já se mostrou eficiente para o ganho de desempenho de ciclagem em baterias, no caso em questão, os pequenos cristais 3BS foram convertidos com maior facilidade a  $\text{PbO}_2$  servindo como material condutor dopando o restante do material e facilitando assim a conversão dos cristais 4BS presentes. Os cristais 3BS agregam maior energia enquanto 4BS maior desempenho em ciclagem, dependendo do nível de solicitação em ciclagem e da profundidade de descarga, a proporção 3BS e 4BS podem necessitar de ajustes, mas se mostra como a chave para um desempenho otimizado da bateria [14,75].

#### 4.9 AVALIAÇÃO DO FENOMENO DE ESTRATIFICAÇÃO – LIMITAÇÃO DE DESEMPENHO DA BATERIA

A morfologia dos eletrodos após a falha nos ensaios de ciclagem chamou a atenção, foi possível observar que o mesmo eletrodo apresentou

características de uso completamente distintas dependendo da região analisada, o resultado leva a crer que o fenômeno de estratificação do eletrólito está ocorrendo levando a falha prematura da bateria, e que a estratificação é um fenômeno natural que ocorre ao longo dos ciclos da bateria.

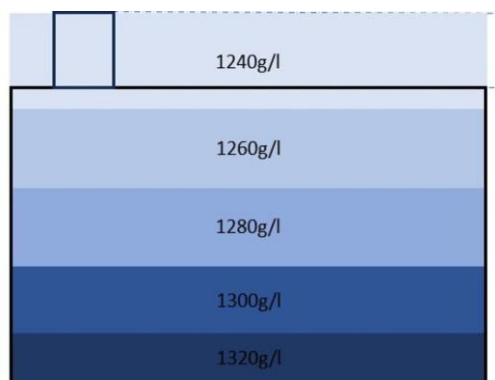
Na busca por um produto com novos patamares de desempenho primeiro deve ser comprovado que o fenômeno de estratificação está ocorrendo e que esse é inerente ao processo de uso da bateria, se comprovado, é possível concluir que a estratificação é responsável pela limitação do desempenho da bateria de chumbo e que para atingir níveis de desempenho jamais praticados é necessário primeiro evitar os efeitos negativos que esse efeito causa ao produto, e só então é possível realizar estudos com aditivos de desempenho, ou do contrário o fenômeno de estratificação vai continuar causando a falha mascarando o efeito positivo dos aditivos.

A terceira fase desse trabalho visa a identificação do fenômeno da estratificação da bateria, para isso é proposto a construção de um mecanismo de medição in loco para validar que o fenômeno está realmente ocorrendo.

#### 4.10 CONCEPÇÃO DO SISTEMA DE AVALIAÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO

A estratificação do eletrólito é a separação dos seus componentes, conforme ilustrado na Figura 73. Nesse processo, o ácido sulfúrico mais denso se acumula no fundo da célula, enquanto a água, menos densa, se concentra na parte superior. Essa separação cria um desequilíbrio na célula, onde uma região é mais solicitada ao longo das solicitações de carga e descarga enquanto outras não atuam, o eletrodo entra em condição onde uma região descarregada pode atrapalhar a região carregada, todo o desequilíbrio pode levar à falha prematura dos materiais eletroquímicos uma vez que ter material ativo e não utilizar provoca uma sobrecarga no eletrodo, se todo o eletrodo se comportar de forma uniforme, todo o efeito será distribuído ao longo de todo o eletrólito e esse componente passa a ter uma maior durabilidade e longevidade. A estratificação já foi apresentada em trabalhos na literatura [29,43,44].

Figura 73. Ilustração do fenômeno de estratificação no eletrodo.



Fonte: Autor (2025)

Identificar o fenômeno de estratificação não é uma tarefa simples, O potencial de uma bateria de chumbo está diretamente relacionado à concentração de ácido no eletrólito [14]. Uma vez que o eletrólito está em contato com todas as regiões do eletrodo o valor de tensão obtido será uma média das infinitesimais partes do eletrodo ocultando assim o fenômeno.

Além disso, a medição utilizando instrumentos de inserção, como um densímetro digital, pode causar a agitação no eletrólito, introduzindo erros na leitura, além disso, Instrumentos de medição usados para análise de densidade do eletrólito para coletar dados em tempo real geralmente são de alto custo, por serem concebidos de materiais nobres resistente ao ácido sulfúrico.

Para resolver esse problema, a terceira fase desse estudo propõe a produção de eletrodos de baixo custo que possam ser instalados no interior da bateria, permitindo a medição pontual da densidade do eletrólito. Uma vez inseridos, esses eletrodos não interferem na medição, eliminando erros causados por possíveis agitações do eletrólito. Dessa forma, a densidade do eletrólito pode ser medida em diferentes pontos com precisão.

O princípio de funcionamento desse sistema baseia-se em uma "mini bateria", que gera uma diferença de potencial entre o bióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) e chumbo esponjoso (Pb). Esses materiais apresentam uma correlação linear com a concentração de ácido, como mostrado na Equação 24[14].

$$\text{Diferença de potencial (V)} = \text{densidade (g/cm}^3\text{)} + 0,84 \quad \text{Eq. (24)}$$

A diferença de potencial gerada pode ser medida externamente, fornecendo informações sobre a densidade do eletrólito, auxiliando nos estudos futuros sobre a estratificação e o impacto desse fenômeno no desempenho das baterias.

Os eletrodos são aplicados em pares no eletrólito da bateria para avaliação da diferença de potencial entre eles e localmente. Para isso foi necessário ativar eletroquimicamente os eletrodos, formando o  $\text{PbO}_2$  na superfície do eletrodo positivo e Pb esponjoso no eletrodo negativo, de modo a formar uma mini bateria e obter a diferença de potencial que é função do eletrólito em apenas uma região.

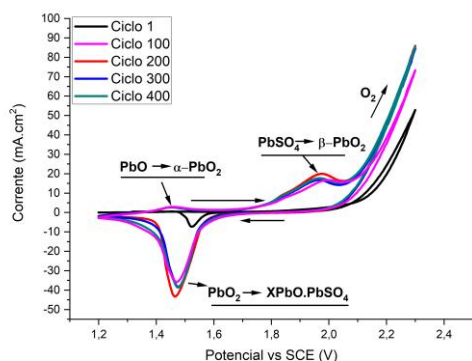
A técnica de voltametria cíclica é a técnica comumente utilizada por pesquisadores para simular eletrodos de chumbo em operação, permitindo prever comportamentos eletroquímicos durante o uso [45,56,57]. Essa técnica pode ser utilizada para obter uma maior eficiência dos eletrodos, promovendo uma camada de corrosão porosa na superfície, resultando em uma estrutura tridimensional de  $\text{PbO}_2$  e Pb conferindo uma maior estabilidade aos resultados das medições [71,73,87,88].

Os eletrodos foram concebidos conforme descrito no tópico 3.10, para a ativação dos eletrodos positivos, eles foram submetidos a ácido sulfúrico diluído, com concentração de 5M a 25°C. Utilizando o galvanostato, os eletrodos positivos realizaram uma voltametria entre os potenciais de +1,3 e 2,2V (vs ESC) a uma taxa de varredura de 10  $\text{mV.s}^{-1}$ . O voltamograma obtido ao longo de 400 ciclos e o gráfico que confronta os valores dos picos catódicos ao longo dos ciclos pode ser observado na Figura 74.

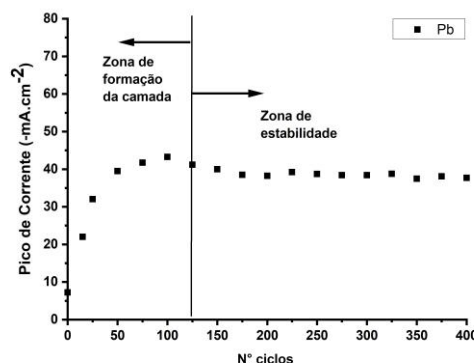
Em contato com o ácido, o material de base sofre o processo de dissolução-precipitação, resultando na formação de uma camada de cristais de sulfato de chumbo  $\text{PbSO}_4$ . Após a formação dessa camada, ocorre o bloqueio dos íons sulfato, levando a um aumento do pH de neutro a alcalino no interior dos poros que possibilita a formação de caráter básico, com o óxido de chumbo  $\text{PbO}$ , no material de base. O crescimento do  $\text{PbO}$  movimenta os cristais de sulfato, permitindo a passagem de íons sulfato, reiniciando o processo de crescimento das camadas de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  e seus compostos. Esse fenômeno de aumento localizado do pH em eletrodos positivos de baterias de chumbo foi amplamente discutido na literatura [14,35,87,88]

Figura 74. Comportamento do eletrodo de chumbo ao longo dos 400 ciclos entre os potenciais +1,3 e 2,2V (vs ESC) a uma taxa de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , voltamograma(a), picos de corrente catódica(b)

(a)



(b)



Fonte: Autor (2025).

Com base na Figura 74(a), durante o deslocamento no sentido anódico o, região superior da curva no sentido da esquerda para direita, o PbO formado é convertido em  $\alpha\text{-PbO}_2$  em potencial próximo a +1,3V. Em potenciais próximos a +2,0V os cristais de  $\text{PbSO}_4$  são convertidos em  $\beta\text{-PbO}_2$ . Ao aumentar o potencial a valores superiores a +2,0V, ocorre a evolução do oxigênio  $\text{O}_2$ , o que favorece a formação de uma camada de corrosão do material, uma vez que o oxigênio gerado auxilia na conversão de PbO e  $\text{PbSO}_4$  em  $\text{PbO}_2$  [87,88].

No deslocamento catódico, região inferior da curva no sentido da direita para esquerda, é observado um único pico de redução de  $\text{PbO}_2$  a sulfatos de chumbo do tipo  $\text{XPbO.PbSO}_4$ , resultados semelhantes ao voltamograma obtidos na literatura para Pb e suas ligas [35,87,88,110]. Ao longo dos ciclos ocorre a modificação da superfície do material esse comportamento é atribuído a modificação na superfície do eletrodo formando assim uma camada porosa tridimensional de  $\text{PbO}_2$  na extremidade do material.

A quantificação da camada formada ao longo do voltamograma pode ser realizada por meio da análise da corrente do pico catódico, permitindo avaliar a atividade eletroquímica da conversão do  $\text{PbO}_2$  presente na superfície do material, que retorna à sua forma anterior, PbO ou  $\text{PbSO}_4$ , sem a interferência do efeito da evolução de  $\text{O}_2$ . Na Figura 74(b), é possível observar variações

significativas no comportamento eletroquímico do material até aproximadamente o ciclo 125, momento em que o sistema atinge um comportamento próximo da estabilidade. Esse padrão reflete a formação e posterior manutenção da camada de corrosão, os ciclos posteriores a esse pouco vão influenciar na superfície do material [110].

Quando a estabilidade é alcançada na voltametria cíclica, pode-se concluir que o material desenvolveu a máxima superfície porosa de  $\text{PbO}_2$ , objetivo da ativação eletroquímica e que integra a estrutura porosa do eletrodo positivo, garantindo assim uma maior estabilidade dos resultados de medição e por consequência uma maior estabilidade do instrumento de medição.

No eletrodo negativo, também concebido conforme descrito no tópico 3.10, o objetivo da ativação é formar uma superfície porosa de chumbo metálico. Para obter esse material, o eletrodo, imerso em ácido sulfúrico, é submetido a voltametria cíclica com potenciais variando entre -1,1V e 0 (vs ESC) a uma taxa de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Quando exposto à solução ácida, o chumbo na extremidade do eletrodo passa por um processo de dissolução-precipitação semelhante ao descrito para o eletrodo positivo, formando uma camada de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}$ , que modifica a superfície do material. À medida que o potencial é deslocado para valores negativos, esses materiais são novamente convertidos em Pb, mas com uma maior porosidade agregada.

O voltamograma obtido ao longo dos ciclos nos potenciais negativos, bem como o gráfico que compara os valores dos picos catódicos ao longo de 400 ciclos, pode ser visto na Figura 75.

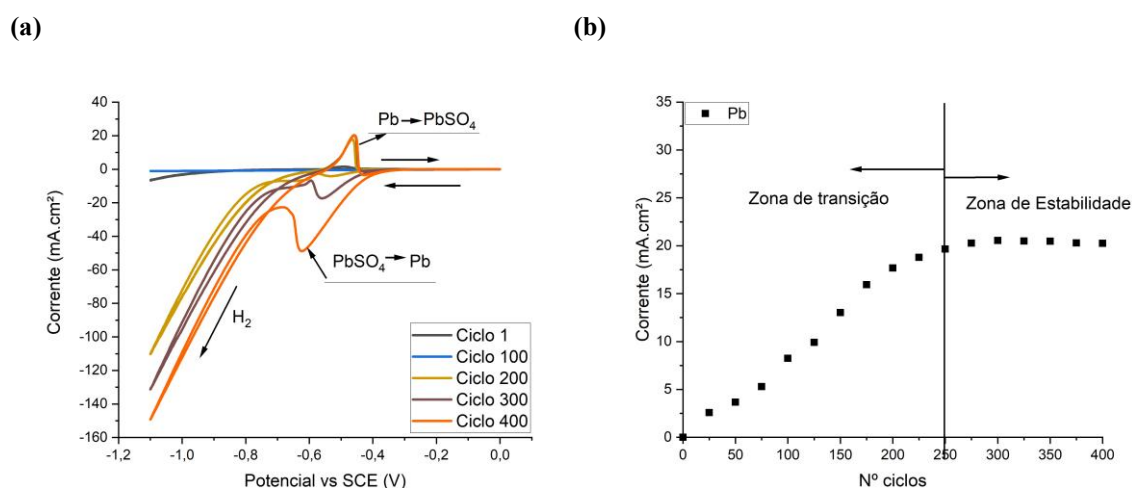
O voltamograma apresentado na Figura 75(a), apresenta o comportamento eletroquímico do material. No deslocamento no sentido catódico, região inferior no sentido da direita para esquerda, observa-se o pico de conversão do  $\text{PbO}$  e  $\text{PbSO}_4$  em Pb, seguido da evolução do hidrogênio, no sentido anódico, região superior no sentido da esquerda para direita, é possível avaliar a atividade eletroquímica de conversão do Pb em  $\text{PbSO}_4$  todas as reações podem ser embasadas no diagrama de Pourbaix para o chumbo em solução ácida.

Assim como no caso da formação de uma superfície porosa no eletrodo positivo para uma maior estabilidade da medição, o eletrodo negativo também forma ao longo dos ciclos uma estrutura porosa, resultado da conversão da



superfície em sulfato de chumbo e em chumbo metálico novamente, resultado do efeito de dissolução precipitação do material, e assim como o eletrodo positivo essa porosidade agrega uma maior estabilidade ao instrumento de medição [110].

Figura 75. Comportamento do eletrodo de chumbo ao longo dos 400 ciclos entre os potenciais -1,1V e 0 (vs ESC) a uma taxa de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup>, voltamograma(a), picos de corrente anódica(b).



Fonte: Autor (2025).

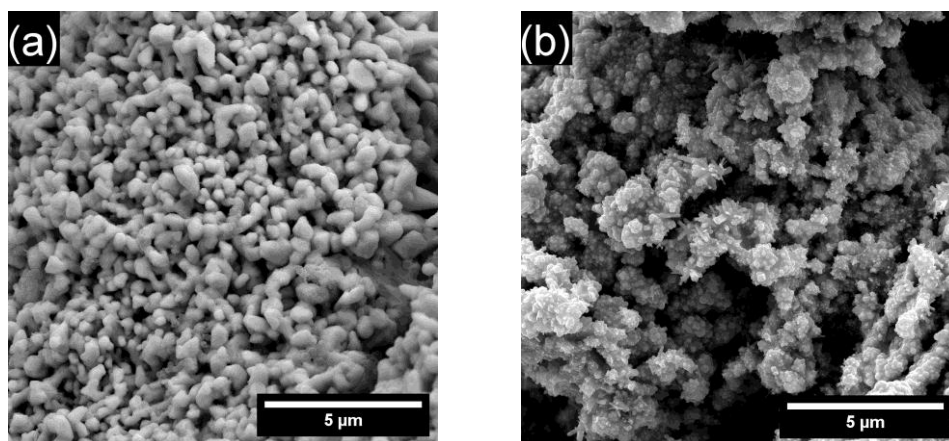
Para uma avaliação do comportamento eletroquímico da superfície do material é observada a corrente do pico anódico, uma vez que este não é afetado pela evolução de hidrogênio. Na Figura 75 (b) é possível observar que o material passou por um processo de modificação superficial até atingir uma região de estabilidade próximo de 250 ciclos. Inicialmente, o processo de sulfatação do material de base causou uma modificação significativa na superfície do eletrodo, levando ao desenvolvimento de uma porosidade superficial e à estabilização da atividade eletroquímica, indicando a ativação do eletrodo negativo

Ambos os eletrodos passaram pelo processo de caracterização dos materiais após o processo de ativação como apresentado a seguir.

#### 4.11 CARACTERIZAÇÃO MORFOLOGICA E COMPOSICIONAL – MEV E DRX DOS MATERIAIS DOS ELETRODOS

Após o processo de ativação dos eletrodos, os materiais obtidos foram caracterizados para avaliação de sua composição e morfologia. Os eletrodos foram lavados com água desmineralizada e secos com álcool isopropílico e com auxílio de um jato de ar quente. A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uma ampliação de 40 vezes. Os resultados podem ser observados na Figura 76.

Figura 76. Morfologia dos eletrodos negativo(a) e positivo(b), após o processo de ativação por meio da voltametria



Fonte: Autor (2025).

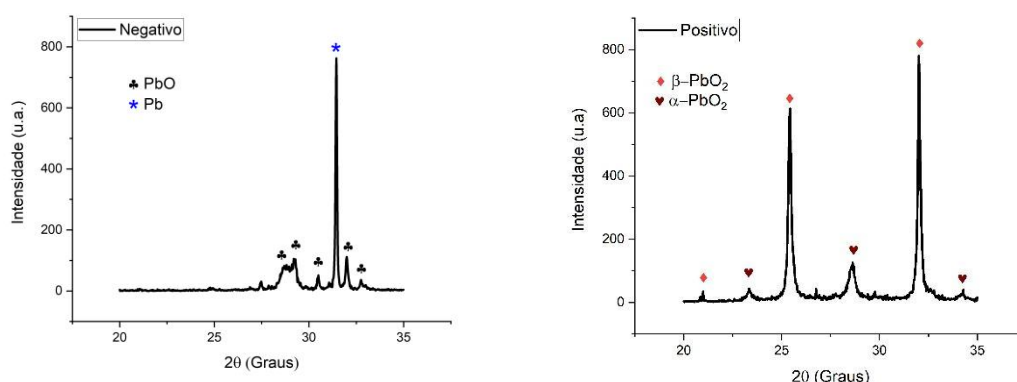
Em ambos os casos, observa-se uma morfologia uniforme, porosa e tridimensional. O material do eletrodo negativo, mostrado na Figura 76(a), apresenta um aspecto alveolar interconectado. Enquanto o material do eletrodo positivo exibe uma morfologia composta por pequenos cristais conectados a uma estrutura principal, resultados esses esperados com base em resultados obtidos na literatura [87,88,101,110].

Para avaliar os componentes presentes em cada eletrodo, foi realizada uma análise de difração de raios X (DRX) após o processo de ativação. Os resultados dessa análise podem ser observados nas Figuras 77.

O resultado da difração de raios X para o eletrodo negativo, apresentado na Figura 77(a), revela que o material obtido é chumbo (Pb). A presença de PbO é explicada pela oxidação do material durante no intervalo entre a ativação e

realização da análise, uma vez que ele só é formado nas condições do ensaio se também houver a presença do  $\text{PbSO}_4$ , que não foi identificado [14,35,86,110].

Figura 77. Resultados dos picos cristalográficos no eletrodo negativo(a) e positivo(b) após ativação, identificação nos números de referência JCPDS ( $\text{Pb}$ , 96-101-1120), ( $\text{PbO}$ , 96-231-0434), ( $\alpha\text{-PbO}_2$ , 96-900-9092) e ( $\beta\text{-PbO}_2$ , 96-900-9092).



Fonte: Autor (2025).

Para o eletrodo positivo, apresentado na Figura 77(b), foi identificada a presença de  $\text{PbO}_2$  nas fases alfa e beta. A presença desse material era esperada, sendo o primeiro deles concebido da formação do  $\text{PbO}$  e o segundo do  $\text{PbSO}_4$  os resultados convergem com os apresentados no diagrama de Pourbaix para o chumbo em meio ácido [14,101]. Com base nos resultados do MEV e DRX é possível afirmar que os eletrodos foram ativados, formando o material sensível a presença do ácido responsáveis pela criação da diferença de potencial e assim realizar a medição da densidade de forma pontual.

#### 4.12 AVALIAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS ELETRODOS E CALIBRAÇÃO

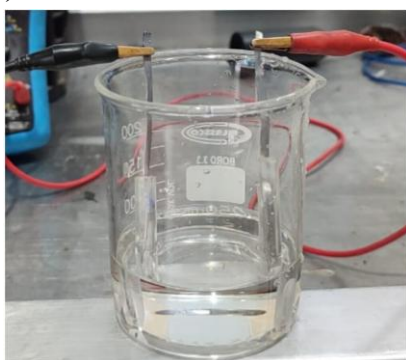
Para validar o sistema de medição e calibração do par de eletrodos, foi realizado um ensaio comparativo utilizando soluções controladas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com densidade variando entre 1040 até 1400g/cm<sup>3</sup> (Figura 78(a)), valores esses dentro da faixa de trabalho encontrado nas baterias. A densidade de cada

solução foi verificada com base na medição em triplicata conforme procedimento descrito no tópico 3.12

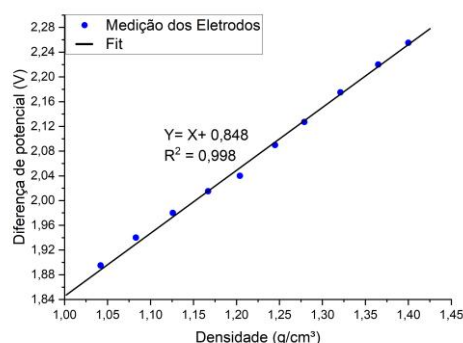
Os resultados obtidos foram usados para construir a curva de calibração do sistema de medição baseada na diferença de potencial. A correlação entre a diferença de potencial medida e a densidade da solução ácida pode ser observada na Figura 78(b). Os pontos medidos foram ajustados matematicamente, e o ajuste foi avaliado pelo coeficiente de determinação  $R^2$ , que mostra a correlação entre as variáveis e fornece a equação de ajuste.

Figura 78. Montagem da análise realizada (a). Gráfico de resposta do potencial do eletrodo em função da densidade do eletrólito (b)

(a)



(b)



Fonte: Autor (2025)

Os resultados obtidos para a diferença de potencial mostraram uma excelente correlação com a densidade real do eletrólito ao qual os eletrodos foram expostos. Esse resultado era esperado, uma vez que os materiais presentes nos eletrodos positivo e negativo,  $PbO_2$  e  $Pb$ , respectivamente, exibem diferenças de potencial que dependem da concentração do ácido a que estão submetidos, esse é o princípio de funcionamento de uma bateria de chumbo [8,14,41].

O coeficiente de determinação  $R^2$  indicou que o modelo linear oferece uma boa correlação entre a linha de regressão e os dados experimentais. Os resultados demonstram que é viável realizar medições da densidade do eletrólito da bateria utilizando o método de diferença de potencial, através da correlação linear apresentada.

#### 4.13 APLICAÇÃO PRÁTICA DO MÉTODO DE MEDIÇÃO DA ESTRATIFICAÇÃO

Para avaliação do sistema de medição na prática, os eletrodos foram aplicados em pares em células de baterias de chumbo-ácido comerciais destinadas a aplicações automotivas, com capacidade 60Ah. As baterias foram submetidas a condição ciclagem, por meio de descarga constante de 20h até atingir a tensão de 10,5V, condição essa de descarga de 100% conforme norma ABNT NBR 15940:2013[17]. Após a descarga, as baterias foram recarregadas e passaram por uma pausa de 4 horas para estabilização da polaridade. Os valores da diferença de potencial obtidos pelos eletrodos foram medidos, e a densidade foi calculada convertendo esses valores usando as curvas de calibração obtidas conforme descrito no tópico 2.4. Os valores de densidade foram comparados com o obtido pelo densímetro portátil densímetro portátil digital da marca Anton Paar modelo DMA 35 com resolução de 0,0001 g/cm<sup>3</sup>.

Foi considerado que a medição na região superior é suficiente para a comparação, uma vez que o método é igual e a medição na região inferior poderia causar agitação do eletrólito, introduzindo erros no sistema de medição.

Para a utilização prática do método de medição, foi empregada uma bateria modelo M60GD de 60Ah, destinada a aplicações de partida em veículos de combustão. A bateria possui 6 células conectadas em série, com cada célula contendo um conjunto de eletrodos positivo e negativo, separados mecanicamente por um separador de polietileno. Esse separador permite a passagem iônica, mas previne o contato mecânico que poderia resultar em curto-circuito e mau funcionamento da bateria. O conjunto está submerso em uma solução de ácido sulfúrico com densidade próxima a 1.280 g/cm<sup>3</sup>.

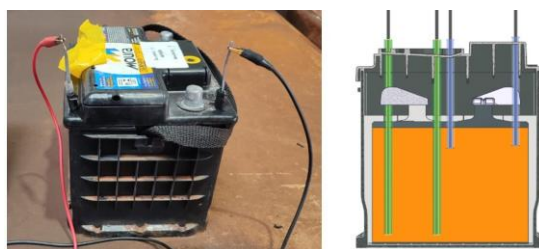
Ao realizar uma descarga o material ativo presente nos eletrodos reage com o ácido presente no eletrólito, no processo de recarga o ácido realiza o fluxo inverso, saindo do interior das placas em direção ao eletrólito. Na ausência de agitação, o ácido mais denso tende a ir para o fundo da célula, no segundo ciclo de descarga na região inferior da célula com maior densidade. Esse fenômeno causa o uso desequilibrado do eletrodo, onde a região superior, com menor densidade e disponibilidade de elétrons reage facilmente, enquanto a região inferior com maior densidade e maior resistência a chegada de elétrons passa a

não ser utilizado de forma eficiente e passa a sofrer deposição de cristais de sulfato irreversível [55].

Durante os ciclos de carga o material ativo reage com o ácido presente formando o sulfato de chumbo e reduzindo a densidade do eletrólito. Na recarga o ácido no interior das placas é devolvido a solução, e os eletrodos experimentam variações em seus potenciais. Como descrito na Seção 3.1, o eletrodo positivo atinge potenciais de evolução de  $O_2$  e o eletrodo negativo atinge potenciais de evolução de  $H_2$ , os quais agitam naturalmente o eletrólito, promovendo uma mistura homogênea da solução. No entanto, com o avanço das tecnologias de carregamento inteligente dos veículos, o potencial aplicado nos eletrodos tendem sido cada vez mais eficiente, minimizando a geração de gases  $O_2$  e  $H_2$ , o que pode resultar em uma mistura menos eficiente do eletrólito e, conseqüentemente, acentuar o efeito de estratificação [8].

Para a aplicação prática do método, foram instalados dois pares de eletrodos: um na região superior da célula e outro na região inferior, como ilustrado na Figura 79. Um par foi responsável pela coleta da diferença de potencial na região superior do eletrólito, enquanto o outro par realizou a coleta na região inferior da mesma célula.

Figura 79. Montagem simplificada dos eletrodos no interior de uma da célula da bateria(esquerda) e esquema da vista em corta da bateria com dois pares de eletrodos de medição, na região superior em azul e inferior em verde (direita).



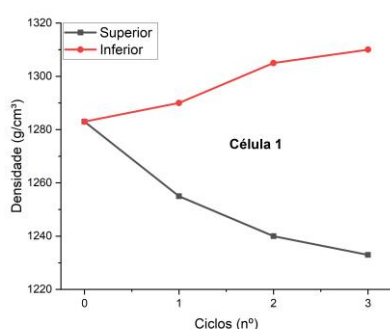
Fonte: Autor (2025).

Uma recarga lenta e elevadas profundidades de recarga da bateria intensificam o processo de estratificação [29]. Após a montagem, a bateria foi submetida a uma descarga de 20 horas, visando extrair 100% da sua capacidade, conforme especificado pela NBR 15940:2013. Em seguida, foi

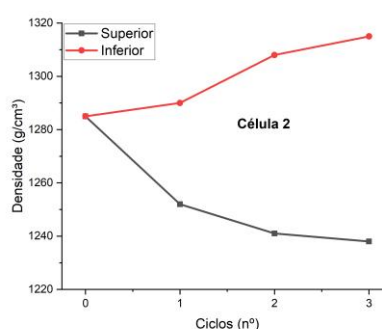
realizada uma recarga e a bateria foi deixada em pausa por 4 horas para estabilização da polaridade. Durante este período, a diferença de potencial entre os eletrodos foi registrada e os valores foram convertidos conforme descrito no tópico 3.13. Os resultados da densidade ao longo dos ciclos, nas seis células da bateria, podem ser observados na Figura 80.

Figura 80. Resultado dos valores de densidade na região superior e inferior das 6 células da bateria

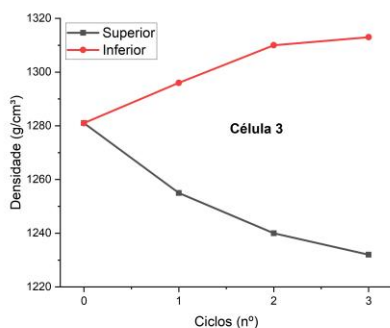
(a)



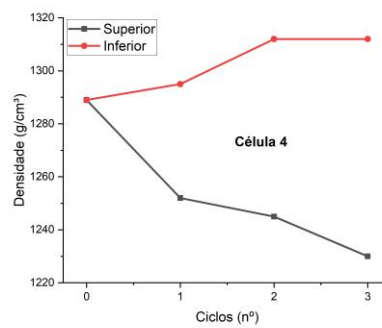
(b)



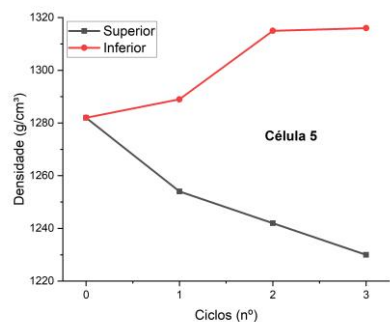
(c)



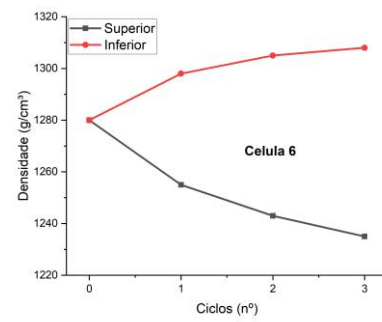
(d)



(e)



(f)



Fonte: Autor (2025).

As Figuras 80(a-f) apresentam o efeito da estratificação mensurado nas 6 células da bateria pelo método proposto, onde a região inferior do eletrólito tem aumento de densidade enquanto a região superior tem redução ao longo dos ciclos. Os valores obtidos para a superfície foram comparados com aqueles medidos pelo densímetro digital portátil Anton Paar, modelo DMA 35, apresentando uma excelente correlação com uma diferença de  $\pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ . Não foi possível realizar a comparação na região inferior da célula devido à possibilidade de agitação do eletrólito provocada pela inserção do dispositivo do densímetro, o que poderia descaracterizar o ensaio.

O método proposto se mostrou eficaz como uma ferramenta de medição para avaliar o efeito da estratificação em baterias de chumbo. Além disso, ele pode servir como base para futuras pesquisas focadas em minimizar esse efeito, contribuindo para um melhor desempenho das baterias de chumbo e suas novas aplicações.

O resultado mostra que o efeito da estratificação do eletrólito na bateria de chumbo é presente, e vai ocorrer sempre que ocorrer um ciclo de carga e descarga com a intensidade dependente das características da descarga como a profundidade e velocidade, resultados similares podem ser observado na literatura [29,43,44].

Associado aos resultados obtidos os ensaios de desempenho é possível afirmar que reduzir o efeito da estratificação na bateria de chumbo resultará em um melhor desempenho. O uso de aditivos de desempenho pode ter resultados contaminados pelo efeito da estratificação, onde mesmo aplicando aditivos, a estratificação pode ter um impacto significativo no produto resultando em um desempenho que pode ser atribuída de forma errada ao desempenho do aditivo testado.

Sem a resolução do fenômeno de estratificação, principalmente em aplicações em veículos com alternador inteligente que não aplica sobrecarga gerando a geração de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  que agitaria o eletrólito e minimizaria o efeito da estratificação, as baterias de chumbo terão seu desempenho limitado.



## 5. CONCLUSÃO

Por meio desse trabalho foi possível concluir:

O tempo de cura influencia diretamente na construção de ligações dando uma maior ancoragem a todo o material ativo o que pode auxiliar durante o processo de ciclagem, mas não é determinante para o resultado de ciclagem da bateria;

O processo de ciclagem foi afetado com maior intensidade pelas morfologias obtidas no processo de cura e não pelo tempo do processo;

A formação de 4BS em valores de 7% em massa foi suficiente para dar uma maior longevidade a bateria no ensaio de 50% de DOD, o ganho foi em torno de 30% e no ensaio de 17,5% DoD de 20% O tempo de cura não se mostrou como a principal variável de longevidade;

A explicação da formação dos cristais 4BS diz respeito a temperatura na estufa, durante o procedimento de cura a estufa busca atingir a temperatura setada, mas a pasta ainda passa pelo processo de conversão do chumbo livre processo esse exotérmico o que pode levar à estufa a atingir temperaturas mais elevadas por curtos períodos;

A formação de cristais 4BS a temperaturas de 90°C por um período de 45h foi suficiente para converter quase toda a estrutura 3BS em 4BS, o tamanho dos cristais formado foi de 400% maior que a 55°C e resultou em uma resistência elétrica que impediu a realização da primeira carga da bateria.

Ao longo dos ciclos ocorre uma tendência do material residual que não foi ativado sofrer o processo de ativação, é possível observar a conversão dos cristais de  $\alpha\text{-PbO}_2$  em  $\beta\text{-PbO}_2$

Durante o processo de ciclagem ocorre a estratificação onde o ácido do eletrólito adentra nos eletrodos no processo de descarga e retorna ao eletrólito no processo de carga e que se não tiver uma forma de agitação do eletrólito vai ocorrer a separação por efeito de densidade;

O ensaio de 50% de profundidade de descarga apresentou uma maior agressão ao eletrodo positivo resultado de uma maior variação nesse potencial;

O ensaio de 17,5% apresentou efeito de degradação no eletrodo negativo, os microciclos resultam em uma maior variação nesse potencial o que leva a degradação do material;

O processo de estratificação provoca a falha da bateria por criar zonas de maior agressão aos eletrodos, região inferior de maior quantidade de ácido e por consequência de maior polaridade.

Cristais de 4BS devem ser formados em pequena quantidade para que seja possível a conversão e o ganho de desempenho de ciclagem do material.

O sistema de medição proposto apresentou resultados satisfatórios e pode ser aprimorado para avaliação durante os ensaios.

A bateria apresentará maior longevidade em ciclos de carga e descarga se os eletrodos forem construídos com predominância de 3BS e teores de 4BS próximos a 7%, além da implementação de um mecanismo que converta ou evite a ocorrência de estratificação.

## **6. TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão de trabalhos futuros é possível elencar um conjunto de atividades listadas a seguir:

- Correlação entre a quantidade de 3BS e 4BS presente nos materiais ativos e os desempenhos energéticos e de ciclagem;
- Avaliação da relação entre o tamanho do particulado de 4BS e a quantidade de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> formado e a energia necessária de ativação;
- Avaliação da relação entre o uso de aditivos nucleantes de cristais 3BS e o tempo de cura no eletrodo negativo com o desempenho em ciclagem a 17,5% de profundidade;
- Proposição de soluções contra o problema da estratificação ao longo dos ciclos da bateria;
- Uso de aditivos ou novas arquiteturas de baterias para reduzir o efeito de sulfatação causado ao longo dos ciclos na região inferior dos eletrodos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KURZWEIL P., "**Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery – The genesis of the first practical rechargeable battery**" Journal of Power Sources, v. 195, pp. 4424-4434, Jul 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.126>
- [2] HU, X., HAN, J., TANG, X., LIN, X., **Powertrain Design and Control in Electrified Vehicles: A Critical Review**, IEEE Transactions on Transportation Electrification, vol. 7, no. 3, pp. 1990-2009, Sept. 2021, DOI: [10.1109/TTE.2021.3056432](https://doi.org/10.1109/TTE.2021.3056432)
- [3] YONG. J.Y., RAMACHANDARAMURTHY. V.K., TAN. M.K., *et al.* **A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V.49, pp 365-385, Sep.2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.130>
- [4] CONSORTIUM FOR BATTERY INNOVATION **Technical Roadmap 2022**. [CBI-2021-Technical Roadmap FINAL.pdf \(batteryinnovation.org\)](https://batteryinnovation.org/CBI-2021-Technical_Roadmap_FINAL.pdf)
- [5] CHOUDHARY, D., SANGWAN, K.S., SINGH, A., **Blockchain-enabled architecture for lead acid battery circularity**. Scientific reports, v. 14, 16467, Jul. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-67404-z>
- [6] JOEY JUNG, LEI ZHANG, JIUJUN ZHANG, "**Lead-acid Battery technoLogies Fundamentals, Materials, and Applications**", Boca Raton, CRC Press, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1201/b18665>.
- [7] GARCHE, J., **Advanced battery systems - the end of the lead–acid battery ?**, Chem. Phys ,issue 3, pp. 356-367, Jan.2001. DOI: <https://doi.org/10.1039/B005451H>
- [8] MOSELEY, P., RAND, D., GARCHE, J., et al., **Lead-Acid Batteries for future Automobiles**, 1 ed, Oxford, Elsevier,2017. DOI: DOI: [10.1016/B978-0-444-63700-0.00021-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00021-0)
- [9] CRUZ- YUSTA M, J. MORALES J., SÁNCHEZ., **Positive thin electrodes obtained from hydrothermally synthesized 4BS for lead-acid batteries**, J. of Power Sources, v.157, Issue 1, pp 579-583, 2006, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.081>
- [10] FOUZIA M., MATRAKOVA M., ZERROUAL., *et al*, **Effect of a mineral additive on the electrical performances of the positive plate of lead acid Battery**, Journal of Power Sources 279 (2015) 146 e150, DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.01.008](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.008)

- [11] LACH J., WRÓBEL K., *et al.*, **Applications of carbon in lead-acid batteries: a review**, J. of Solid State Electrochemistry, v.23, pp 693-705, (2019), DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-018-04174-5>
- [12] MA, L., NIE, Z., XI, X., *et al.*, **The study of carbon-based lead foam as positive current collector of lead acid battery**, J. of Porous Materials, v.20. pp. 557-562, Oct.2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9628-4>
- [13] WANG, L., ZHANG, H., ZHANG, W., CAO, G., *et al.*, Enhancing cycle performance of lead-carbon battery anodes by lead-doped porous carbon composite and graphite additives, Materials letters, v.206, pp 113-116, Nov. 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.120>
- [14] PAVLOV, D., **Lead-Acid Batteries science and technology**, 1ed, The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Amsterdam, Elsevier, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-16975-1>
- [15] GARCHE. J., DIER; C., MOSELEY. P., OGUMI. Z., RAND. D., SCROSATI. B., **Encyclopedia of electrochemical power source**, 2ed, The Netherlands- Amsterdam, Radarweg 29, 1043 NX, Elsevier - 2011. SBN: 9780444527455
- [16] BAGSHAW. N.E., **“Lead alloys: past, present and future”** Journal of Power Sources, v. 53, n. 1, pp. 25-30, Jan. 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)01973-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01973-Y)
- [17] Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. (2013b). NBR 15940:2013: **Baterias chumbo-ácido para uso em veículos rodoviários automotores de quatro ou mais rodas: especificação e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro: ABN
- [18] QUIAO, S., YANDING, Y., YINGHAO, L., ZHEN, W., *et al.*, **Application of Engine Intelligent Start-Stop System in Technology of Vehicle Fuel Saving**, 2014 Sixth International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation, Zhangjiajie, China, 2014, pp. 128-131, DOI: [10.1109/IC](https://doi.org/10.1109/IC)
- [19] ASSERGHINE, A., BABY, A., GAO, E., *et al.*, **Inducing and realtime monitoring of lead (de)sulfation processes using scanning electrochemical microscopy for applications in the refurbishment of lead-acid batteries**, Electrochim. Acta, v.475, pp.1-9, Jan.2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143620>
- [20] BOURGUIGNON, G., MAITRE. A., ROCCA. E., STEINMETZ. J., TOURCHEAUX. L., **“Electrochemical study in sulphuric acid of the hardening L1 phases of Pb-Ca-Sn alloys”**, Journal of Power Sources, v.113, n. 2, pp. 301-307, Jan. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00525-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00525-6)

- [21] JAMES, E.H., MAKIKO, S., LEON, S., LARISSA, S.N., ISABELLE, S., *et al.*, **Global warming in the pipeline**, Oxford Open Climate Change, v.3, Issue 1, 2023, DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfclm/kgad008>
- [22] LETCHER, T.M., **Global warming—a complex situation**, Climate Change (Third Edition), pp 3-17, Mar.2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821575-3.00001-3>
- [23] QIN, M., SU Y.H., ZHAO, Z., MIRZA, N., **The politics of climate: Does factionalism impede U.S. carbon neutrality ?**, Economic Analysis and Policy, v.78, pp 954-966, Jun.2023, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eap.2023.04.039>
- [24] ZHANG, H, DAI, h., LAI, H., WANG, W., **U.S. withdrawal from the Paris Agreement: Reasons, impacts, and China's response**, Advances in Climate Change Research, v.8, Issue 4, pp 220-225, Dec.2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.accre.2017.09.002>
- [25] BODEN D.P., LOOSEMORE D.V., BOTTS G.D., **SURECURE® — A new material to reduce curing time and improve curing reproducibility of lead-acid batteries**, J. of Power Sources 158 (2006) 1133–1139.
- [26] ABD EI-LATEEF, H.M., ELROUBY, M., SHINLKAMY, H.A.S., **Influence of phytic acid on corrosion behavior and charge-discharge processes of Pb-2%In alloy anode for lead-acid battery applications**, J. of Molecular Structure, v. 1306, 137938, Jun.2024, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137938>
- [27] ALKIRE R.D., KOLB D.M., **Advanced in electrochemical sciences and engineering**, 8ed, The Netherlands- Wiley interscience, New York - 2003. DOI: 10.1002/SERIES6122
- [28] ANSELL, C., TRONDAL, J., **Governing Turbulence: An Organizational-Institutional Agenda**, Perspectives on Public Management and Governance, V. 1, Issue 1, pp 43-57, Mar. 2018, DOI: <https://doi.org/10.1093/ppmgov/>
- [29] APATEANU, L., HOLLENKAMP, A.F., KOOP, M.J., **Electrolyte stratification in lead/acid batteries: Effect of grid antimony and relationship to capacity loss**, J. of Power Sources, v. 46, Issue 2-3, pp 239-250, Dec. 1993, DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)90022-S](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90022-S)
- [30] ASTM International. ASTM G 59 – 97, **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic**. v.03.02., 2020., DOI: 10.1520/G0059-97R20
- [31] BARD, A.J., FAULKNER, L.R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2 ed., New York, Jonh Wiley & Son, Dez.2002. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1021637209564>

- [32] BOURGUIGNON. G., **Amélioration du comportement électrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaïque**, Tese de D.Sc., Thèse faculté des Sciences et tecnologia, Nancy, França, 2013. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746835>
- [33] BRYAN, K., KOMRO, F.G., MANABE, S., SPELMAN, M.J., **Transient climate response to increasing atmospheric carbon dioxide**, Science, v.215, pp 56-58, Jan 1982, DOI: [10.1126/science.215.4528.56](https://doi.org/10.1126/science.215.4528.56)
- [34] BURASHNIKOVA, M.M., KAZARINOV, I. A., ZOTOVA, I. V., **“Nature of Contact Corrosion Layers on Lead Alloys: A Study by Impedance Spectroscopy”**, Journal of Power Sources, v. 207, pp. 19-29, Jun.2012, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.042>
- [35] BURASHNIKOVA, M.M., ZOTOVA, I.V., KAZARINOV, I.V., **“Pb-Ca-Sn-Ba Alloys for Valve Regulated Lead Acid Batteries”**, Engineering, v. 5, pp 9-15, Oct.2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/eng.2013.510A002>
- [36] CASTILLO, A., GAYME, D.F., **Grid-scale energy storage applications in renewable energy integration: A survey**, v. 87, pp 885-894, Nov. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.063>
- [37] CHAKRABARTY, D., **The Politics of Climate Change Is More Than the Politics of Capitalism**, Sage journal, v.34, Issue 2-3, Feb.2017, DOI: <https://doi.org/10.1177/0263276417690236>
- [38] CHEN, H.Y., WU, L., REN, C., *et al.*, **The effect and mechanism of bismuth doped lead oxide on the performance of lead–acid batteries**, J. of Power Sources, v. 95, n.1-2, pp 108-118, Mar.2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00640-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00640-6)
- [39] HOSSAIN, M.D., ISLAM, M.M., HOSSAIN M.J., *et al.*, **Effects of additives on the morphology and stability of PbO<sub>2</sub> films electrodeposited on nickel substrate for light weight lead-acid battery application**, J. of Energy Storage, v.27, pp.1-9, Feb.2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101108>
- [40] D'ALKAINE, C.V., DE SOUZA, L.M.M., IMPINNISI P.R., *et al.*, **Processes involved in charging of discharged lead-acid battery electrodes by pulse methods. I. Qualitative analysis for flat negative electrodes**, J. Power Sources, v.158, pp. 997-1003, Aug.2006, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.030>.
- [41] DANIEL. C., BESENHARD. J.O., **Handbook of battery materials**, second, completely revised and enlarged edition, Wiley-VCH verlag GmbH 1 Co. KGaA, Boschstr.12,69469 Weinheim, Germany 2011. DOI: [10.1007/s10008-012-1695-6](https://doi.org/10.1007/s10008-012-1695-6)

- [42] DIN EN 50342-1:2015 - **Lead-acid starter batteries - Part 1: General requirements and methods of test** (Baterias de arranque de chumbo-ácido - Parte 1: Requisitos gerais e métodos de teste, 2021: DOI: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/clc/48cc34fb-3b89-43a5-8f99-dada08b13385/en-50342-1-2015-a2> 2021?srsId=AfmBOopg0DRjIJHrhN6efJHN7PD6HNNH74kFqBmCrzAtaO9\_DN mCcLVgh
- [43] EBNER, E., BORGER, A., GELBKE, M., ZENA, E., et al., **Temperature-dependent formation of vertical concentration gradients in lead-acid batteries under PSoC operation – Part 1: Acid stratification**, *Electrochimica Acta*, v. 90, pp 219-225, Feb.2013, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.013>
- [44] EKLUND, A., KARLSSON, R.I., **Free convection and stratification of electrolyte in the lead—acid cell without/ with a separator during cycling**, *Electrochimica Acta*, v. 37, issue 4, pp 681-694, Jul. 1991, DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)80071-S](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)80071-S)
- [45] EL SAYED, A., MOHRAN, H.S., SHILKAMY H.A., **Role of indium alloying with lead as a means to reduce the passivation phenomena in lead/acid batteries**, *Int. J. Electrochem.* v.2014, 2014 DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/932654>
- [46] FAN Z., MA B., LIU W., LI F., ZHOU Y., et al., **Tetrabasic Lead Sulphate Micro-Rods as Positive Active Material for Lead Acid Battery**, *International Journal of Electrochemical Science*, v.13, Issue 6, pp 6083-6097, 2018, DOI: <https://doi.org/10.20964/2018.06.79>
- [47] FERGA E.E., GEYERA L., POORUNB A., **The influence of pickling and curing processes in the manufacture of positive tubular eletrode on the performance of lead acid batteries**; *J. of Power Sources*, v.116, 2003, pp 211–218, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00693-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00693-6)
- [48] FREDERIC. R., **Etude et compréhension des mecanismes de vieillissement des alliages de plomb-calcium**, Tese de D.Sc., l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, França, 2007. <http://pastel.hal.science/pastel-00002514/document>
- [49] GAO, P., LIU Y., LV, W., et al., **Methanothermal reduction of mixtures of PbSO<sub>4</sub> and PbO<sub>2</sub> to synthesize ultrafine α-PbO powders for lead acid batteries**. *J Power Sources*, v.265, pp.192-200, Nov.2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.045>
- [50] GARCIA L.R., OSÓRIO. W.R., GARCIA. L.R.," **Correlação entre propriedades mecânicas e arranjo dendrítico de ligas Sn-Zn utilizadas em solda sem presença de chumbo** " *Jornal Matéria*, v.14, n.2, pp. 767-776, Aug 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-70762009000200001>



- [51] GRUGEON- DEWAELE., LARUELLE S., JOLIVEAU-VALLAT F., et al., **Synthesis and electrochemical preformances of tribasic and tetrabasic lead sulfates prepared by reactive grinding**, J. of Power Sources, v.72, issue 2, pp 126-131, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02697-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02697-9)
- [52] HANSEN, J., JOHNSON, D., LACIS, A., LEBEDEFF, S., LEE, P., et al., **Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide**, v.213, Issue 4511, Aug. 1981, DOI: [DOI: 10.1126/science.213.4511.957](https://doi.org/10.1126/science.213.4511.957)
- [53] KIEHNE. H.A., **Battery Technology Handbook** , 2ed,Expert-verlag GmbH, Fachverlag fur Wirtschaft & Technik Wankelstrasse 12, D-71272, Renningen-Malsheim, Germany -2003, DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203911853>
- [54] KIM M., KIM M., RI C., et al., **Study on synthesis and application of tetrabasic lead sulfate as the positive active material additive for lead-acid batterie**, Royal Society Open Science, Volume 6, Issue 7, Jul 2019, DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.190882>
- [55] LANG X., WANG D., HU C., et al., **The use of nanometer tetrabasic lead sulfate as positive active material additive for valve regulated lead-acid battery**, J. of Power Sources, v.270, pp 9-13, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.101>
- [56] LI, A., CHENI, Y., CHEN, H., et al., **“Electrochemical behavior and application of lead–lanthanum alloys for positive grids of lead-acid batteries”**, J. of Power Sources, v. 189, n. 2, pp. 1204-1211, Apr. 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.093>
- [57] LI, D.G., CHEN, D.R., WANG J.D., CHEN H.S.,. **Influences of temperature, H2SO4 concentration and Sn content on corrosion behaviors of PbSn alloy in sulfuric acid solution**. J. Power Sources. v.196, pp. 8798-8801, Oct.2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.082>
- [58] LINDEN, D., REDDY. T.B., **Handbook of batteries**, 3ed, The McGraw-Hill Companies, Inc - 2002. ISBN: 978-0-07-162419-0
- [59] LIU, D., LIN, N., ZHANG, W., et al., **Development of titanium-based positive grids for lead acid batteries with enhanced lightweight, corrosion resistance and lifetime**, J. of Energy Storage, V.73, Part A, Dez.2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108880>
- [60] LIU, J., MENG, Z., **Innovation Model Analysis of New Energy Vehicles: Taking Toyota, Tesla and BYD as an Example**, Procedia Engineering, v.174, pp 965-972, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.248>
- [61] LIU, W., MA, B., Fu, Y. et al. **Electrochemical property of  $\alpha$ -PbO prepared from the spent negative powders of lead acid batteries**. J. Solid State



Electrochem, v.21, pp. 35-46, Jul.2016, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3333-1>

[62] MATTERA. F, BENCHETRIT. D., MARTIN J.L., POTTEAU E., **Irreversible sulphation in photovoltaic batteries**, J. of Power Sources, v.116, Issues 1–2, pp 248-256, 2003, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00698-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00698-5)

[63] MAYYAS, A., STEWARD, D., MANN, M., **The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries**, Sustainable Materials and Technologies, v.19, e00087, Apr.2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00087>

[64] MELCHOR-MARTÍNEZ E.M., MACIAS-GARBETT R., MALACARA-BECERRA, A., *et al.* **Environmental impact of emerging contaminants from battery waste: A mini review**, Case Stud. Chem. Environ. Eng, v.3, pp.1-8, Jun.2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.10010>

[65] MOHAMED SHAFIF M., SENTHIL KUMAR P., MURTHY K.S.N. *et al.*, **Influence of Process Parameters on Paste Morphology in Lead-Acid Battery Cured Plates**, International Journal of Electrochemical Science, v.6, issue 1, pp 1452-3981, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14977-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14977-7)

[66] NAIM M.T., LARA-SERRANO M., ROMERO A.F., *et al.* **Characterization of lignin and lignin-derivatives from biomass. Application as expander of Lead-acid Battery**, Arabian Journal of Chemistry, v.15, issue 10, (2022), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104127>

[67] NIE, L., ZHANG, D., HU, J., *et al.*, **Lead formate synthesized from the lead compounds in spent lead-acid batteries and its use in high performance ones**, J. of Solid State Electrochemistry, v.28, pp.545-553, Oct. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05698-1>

[68] OBEMAIER, M., ROSA, L.P., **Mudança climática e adaptação no Brasil: uma análise crítica, estudos avançados 27** (78), AGO. 2013, DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-40142013000200011>

[69] ORAZEM M.E., TRIBOLLET. B., **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, 1ed, Published by, H, New Jersey, Jhon Wiley & Song, 2008. DOI:10.1002/9780470381588

[70] OSÓRIO, W.R., PEIXOTO, L.C GARCIA, A, **“Comparison of electrochemical performance of as-cast Pb-1wt.%Sn and Pb-1 wt.%Sb alloys for lead- acid battery components”**, J. of Power Sources, v. 196, n. 2, pp. 1726-1730, Marc.2010. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2009.09.054](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.054).

[71] OSÓRIO, W.R., PEIXOTO, L.C GARCIA, A., **“Electrochemical corrosion of Pb–1 wt% Sn and Pb–2.5 wt% Sn alloys for lead-acid battery**

**applications**", J. of Power Sources, v. 194, pp. 1120-1127, Dez.2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.051>

[72] PALMER. V.R., **Estudo da Sulfatação durante a Formação de Placas Positivas Empastadas de Bateria de chumbo-ácido**, Dissertação de M.Sc., UFPA, Curitiba-PR, Brasil, 2008. DOI: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/20693>

[73] PANG F., WU Y., LIU X., *et al.*, "Preparation of PbBaSnAl positive grid alloys and their electro-chemical corrosion properties in sulfuric acid", J. of Energy Storage, v. 72, part A, Nov.2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108300>

[74] PAVLOV D., M. DIMITROV, T. ROGACHEV, L. BOGDANOVA; **Influence of paste composition and curing program used for the production of positive plates with PbSnCa grids on the performance of lead acid batteries**; J. of power sources 114 (2003) 137-159. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00593-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00593-1)

[75] PAVLOV D., KAPKOV N., **High- Temperature curing of lead-acid positive plates**; 1990 J. Electrochem. Soc. 137 21, DOI: 10.1149/1.2086369

[76] PEIXOTO, L.C., OSÓRIO, W.R., GARCIA, A., "The interrelation between mechanical properties, corrosion resistance and microstructure of Pb-Sn casting alloy for lead-acid battery components " J. Power Sources, v. 195, n. 2, pp. 621-630, Jan.2010.Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.011>

[77] PÉREZ-GONZÁLEZ, F.A., CAMURRI, C.G., CARRASCO, C.A., *et al.*, **Precipitation in a lead calcium tin anode, Materials Characterization**, V.64, pp. 62-68, Feb.2012, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.11.013>

[78] PRENGAMAN R.D., " **Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing**" J. of Power Sources, v. 95 n. 1-2, pp. 224-233, Mar 2001. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00620-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00620-0)

[79] PRENGAMAN, R.D., **Improvements to active material for VRLA batteries**, J. Power Sources, v.144, pp. 426-437, Jun.2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.11.004>

[80] QUEIROZ, M.B., **Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação**, Tese de D.Sc., UAEQ/UFCG, Campina Grandes, PB, Brasil, 2014. DOI: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/2214>

[81] QUEIROZ, M.B., DUARTE, R.C.O., LIMA, J.F., VILAR, E.O., **Comparative evaluation of grid corrosion of lead-acid batteries formed by casting and rolling process**. J. Power Sources. v.596, pp. 1-9, Mar.2024, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234113>

- [82] RAND. D.A.J., HILL, R.J., MCDONAGH. M., **Improving the curing of positive plates for lead/acid batteries**, J. of Power Sources, v.3issue 1-4, pp 203-125, 1990,Doi: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)80072-L](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)80072-L)
- [83] RAND, D.A.J., MOSELEY. P.T., GARCHE. J., *et al.*, “**Valve regulated lead-acid batteries**”, 1ed, The Boulevard, Oxford, Elsevier, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.09.009>.
- [84] RICE D.M., MANDERS J.E., “**A review of soft-lead specification in light of the requirements of valve-regulated lead/acid batteries**” Journal of Power Sources, v. 67, n. 1-2, pp. 251-255, Jul-Agu. 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02511-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02511-1)
- [85] ROMERO A.F. URRA O., BLECUA M., OCON P., VALENCIANO J., TRINIDAD F. “**Effect on water consumption by metallic impurities into electrolyte of lead-acid batteries**” Journal of Energy Storage, v.42, Oct. 202, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103025>
- [86] SANHUEZA. A.E.C., **Desenvolvimentos na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido**: Processos alternativos de recuperação de chumbo, Tese de D.Sc., UNESP, Bauru, SP, Brasil, 2007. DOI: [https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNSP\\_aae8e46bb2578b770aca7d1d94b24495](https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNSP_aae8e46bb2578b770aca7d1d94b24495)
- [87] SANTOS, A.G.; VIEIRA, M.R.S.; URTIGA FILHO, S.L. *et al.*, “**Influence of Sn addition on the corrosion resistance and recharge capacity of Pb-1, 5wt%Sn alloy for positive grids of lead acid batteries**” Revista Matéria, v.24, n.1, Set.2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190001.0640>
- [88] SANTOS A.G., VIEIRA M.R.S., BUCHONNEAU N., *et al.* “**The effect of Ca and Bi addition on the mechanical strength, corrosion resistance, and Rechargeability of Pb1.5Sn alloy for the positive grid of lead-acid batteries**” Heliyon, Volume 10, Issue 19, e38536. Oct. 2024, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38536>
- [89] SCHULTE D., SAUER D.U., ELLEN EBNER E., *et al.*, “**Stratifiability index**” – **A quantitative assessment of acid stratification in flooded lead acid batteries**, J. of Power Sources, v. 269, pp 704-715, 2014, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.155>
- [90] SHELDON T.L., DUA R., **Effectiveness of China's plug-in electric vehicle subsidy**, Energy Economics, v.88, May 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2020.104773>
- [91] SHULTE D., SANDERS T., WAAG W., **Automatic device for continuous measurement of potential distribution and acid stratification in flooded**

**lead-acid batteries**, J. of Power Sources, v.221, pp 114-121, 2013, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.072>

[92] STEYER P., STEINMETZ. J., HILGER J.P., **"The effect of the lead alloy hardening process in electric vehicle storage batteries on corrosion resistance "**, Journal of the electrochemical society, v.145 ,n.9, pp. 3183-3189, 1998, DOI: 10.1149/1.1838784

[93] SZELA R., MATECKI S., GARGUL K., **Lead Oxide Production in Barton Reactor—Effect of Increased Air Humidity on Lead Oxide Production Parameters.** Materials 2022, 15, 4941. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15144941>

[94] TIMOTHY, W.E., ABBAS, H. M., The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries, J. of Power Sources, v.195, PP-4525-4529, Jul.2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.118>

[95] TSUBAKINO. H., TAGAMI. M., IOKU. S., YAMAMOTO, A., **"Precipitation in lead-calcium alloys containing tin "** Metallurgical and Materials Transactions A Physical Metallurgy and Materials Science, v. 27, n 6, pp. 1675-1682, Jun 1996, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02649824>

[96] WERTZ. J.A., CLOUGH. T.J., **"Development of advanced lead acid batteries for electric vehicles. The use of additives to increase performance and extend life. I. AGM cells"** Conference: Battery Conference on Applications and Advances, Agu 2002. DOI: [10.1109/BCAA.1999.795988](https://doi.org/10.1109/BCAA.1999.795988)

[97] WERTZ. J.A., CLOUGH. T.J., **"Life and capacity improvements in lead acid batteries through metal control additives "** The sixteenth annual battery conference on application and advance. Pg 87. 200, DOI: [10.1109/BCAA.2001.905105](https://doi.org/10.1109/BCAA.2001.905105)

[98] WOLYNEC. S., **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, 1ed, The Netherlands- Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo -SP, 2003. ISBN 10: 8531407494

[99] WU, G., ZHANG, X., DONG, Z., **Powertrain architectures of electrified vehicles: Review, classification and comparison**, Journal of the Franklin Institute, v.352, pp 425-448, Feb.2015, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfranklin.2014.04.01>

[100] WU, Y., ZHANG, L., **Can the development of electric vehicles reduce the emission of air pollutants and greenhouse gases in developing countries ?**, Transportation Research Part D: Transport and Environment, v.51, pp 129-145, Mar.2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2016.12.007>

[101] XU, J., LIU, X., LI, X., DONG, C., **"Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions"**, J. of Power

Sources, v. 155, n. 2, pp. 420-427, Apr. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.026>.

[102] YANG, Y., BREMNER, S., MENICTAS, C., KA, Y., **Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review**, v.91, pp 109-125, Aug. 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.047>

[103] YAMASAKI N., KE J., TANG W., **Hydrothermal curing of lead/acid battery positive plates**, J. of Power Source, v.36, issue 1, pp 95-110, Oct.1991, DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80048-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80048-3)

[104] YI, Y., YAPENG, H., HUI, H., et al., **“Construction of conductive oxide layer on the surface of lead alloy grid for the long life of lead acid batteries”** v. 52, Part B, Aug.2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104877>

[105] ZEUADA H.M., MAKHLOUF M.M., **Role of annealing temperatures on structure polymorphism, linear and nonlinear optical Properties of nanostructured lead dioxide thin films**, Optical Materials v.54, april 2016, pg 181 -189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.031>

[106] ZHANG, K., LIU, W., MA, B., et al., **Lead sulfate used as the positive active material of lead acid batteries**. J Solid State Electrochem, v.20, pp.2267–2273, May.2016, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3243-2>

[107] ZHANG, Y., ZHOU, C., YANG, G., et al., **Advances and challenges in improvement of the electrochemical performance for lead-acid batteries: A comprehensive review**, J. of Power Sources, v.520, 230800, Feb.2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230800>

[108] ZHAO, X., MA, Y., SHAO, S., MA. T., **What Determines Consumers' Acceptance of Electric Vehicles: A Survey in Shanghai, China**, Energ. Econ. (2021), v.108, Apr. 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2021.105805>

[109] SANTOS, A.G., VIEIRA, M.R.S., BOUCHONNEAU, N., *et al*, **Desenvolvimento e validação de um método eletroquímico para medição da densidade de eletrólito e avaliação da estratificação em baterias de chumbo**, *Matéria*, v. 30, e20240605, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0605>

[110] SANTOS, A.G., VIEIRA, M.R.S., BOUCHONNEAU, N., *et al*, **Nova abordagem dinâmica para caracterização eletroquímica dos produtos de corrosão em ligas de chumbo: análise das regiões de formação e consolidação da camada de corrosão e aplicação prática nas ligas Pb e Pb1,5%Sn**, *Matéria*, v. 30, e20240605, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0541>

[111] Flamarion B. Diniz, Lucila Ester P. Borges, Benício de B. Neto., **A comparative study of pulsed current formation for positive plates of automotive lead acid batteries**, Journal of Power Sources, Volume 109, Issue 1, 2002, Pages 184-188, ISSN 0378-7753., DOI <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302000654>