



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE SAÚDE DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**FABIANA REGINA GRIGOLO LUCZKIEVICZ**

**GURAPUAVA-PR**

**2011**

**FABIANA REGINA GRIGOLO LUCZKIEVICZ**

**DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE SAÚDE DA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Físico-Química, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2011

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

L943d Luczkiewicz, Fabiana Regina Grigolo  
Determinação do estado de saúde da bateria chumbo-ácido /  
Fabiana Regina Grigolo Luczkiewicz. -- Guarapuava, 2011  
xii, 74 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de  
Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Físico-Química, 2011

Orientador: Mauro Chierici Lopes

Banca examinadora: Alexandre Urbano

Edgard Moreira Ganzarolli

Bibliografia

1. Química. 2. Bateria chumbo-ácido. 3. Capacidade de carga – bateria chumbo-ácido.  
I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química aplicada.

CDD 541.37

A minha família, pois são pessoas tão queridas e especiais, que seria impossível ter feito  
alguma coisa sem elas.

Obrigada por fazerem parte de meu mundo!

## AGRADECIMENTOS

Existem pessoas em nossa vida que nos deixam felizes pelo simples fato de terem cruzado o nosso caminho. Algumas percorrem ao nosso lado, mas outras apenas vemos entre um passo e outro. A muitas devemos agradecer e a outras é nosso dever amar para sempre. A algumas, que mesmo distantes estão sempre presentes, um agradecimento especial.

A Deus, o autor da vida e princípio de todas as coisas, pela força para continuar na caminhada em busca de meus objetivos.

Aos meus pais Hermes e Iracema, pela presença, incentivo, apoio e, acima de tudo, pelo exemplo de vida.

Ao meu esposo Cleone, pela paciência e amor incondicional, por entender minha ausência, meus momentos de desespero... Por estar sempre comigo, me incentivando de forma incansável.

Ao orientador, Professor Mauro, acima de tudo pela confiança e oportunidade. Por aceitar minhas limitações de tempo, me incentivar sempre e acreditar em mim. Por mostrar-me os caminhos da ciência de forma inspiradora.

Aos demais professores do Mestrado, que entenderam as minhas restrições de tempo e consideraram meu esforço, me auxiliando nas dificuldades.

Ao LINE – Laboratório de Interfaces e Eletroquímica, pela infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Ao professor Fauze Jacó Anaissi e ao LNLS pela realização das análises de MEV.

A Inplasul – Indústria de Plásticos Sudoeste Ltda., pela disponibilidade de tempo. Por permitir a conciliação de minhas atividades na Empresa com grande parte do Mestrado.

A Epagri – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, que desde os primeiros dias de trabalho permitiu minhas ausências, concedendo-me toda a liberdade necessária para o desenvolvimento das atividades.

Aos meus tios Neide e Valdir, pela hospitalidade e preocupação.

Aos alunos de IC João e Cristiano, que muito me auxiliaram com as medidas mais lentas, dispendo-se a me acompanhar nos trabalhos de finais de semana e monitoraram todos os processos quando eu estive ausente. Sem a ajuda de vocês, isto não seria possível!

A todos os meus amigos e colegas, que me ajudaram de uma forma ou outra; são pessoas também muito especiais que não preciso citar seus nomes, pois elas sabem quem são.

*De tudo ficaram três coisas:  
A certeza de estaremos sempre começando, a certeza de que  
é preciso continuar e a certeza de que seremos  
interrompidos.  
Fazer da interrupção um caminho novo. Fazer da queda,  
um passo de dança, do medo uma escada, do sonho uma  
ponte e da procura, um encontro.*

*Fernando Sabino*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1. Sistemas Eletroquímicos.....</b>	<b>4</b>
<b>3.2. Baterias Chumbo-Ácido.....</b>	<b>5</b>
<b>3.3. Aplicações das Baterias Chumbo-Ácido .....</b>	<b>7</b>
<b>3.4. Componentes da Bateria Chumbo-Ácido .....</b>	<b>8</b>
<b>3.5. Funcionamento da Bateria Chumbo-Ácido.....</b>	<b>10</b>
3.5.1. Descarga da Bateria Chumbo-Ácido .....	11
3.5.2. Carga da Bateria Chumbo-Ácido .....	12
<b>3.6. Voltagem de Descarga e Voltagem de Carga .....</b>	<b>13</b>
<b>3.7. Capacidade da Bateria .....</b>	<b>14</b>
3.7.1. Capacidade Nominal .....	14
<b>3.8. Variação da Capacidade com a Corrente e Equação de Peukert .....</b>	<b>15</b>
<b>3.9. Comparação entre Baterias Diferentes .....</b>	<b>17</b>
<b>3.10. Vida Cíclica .....</b>	<b>18</b>
<b>3.11. Auto-Descarga .....</b>	<b>18</b>
<b>3.12. Mecanismos de Envelhecimento da Bateria Chumbo-Ácido .....</b>	<b>19</b>
3.12.1. Sulfatação .....	19
3.12.2. Corrosão da Grade Positiva .....	20
3.12.3. Degradação do Material Ativo Positivo .....	21
<b>3.13. Profundidade de Descarga (<i>DOD</i>) .....</b>	<b>21</b>
<b>3.14. Estado de Saúde (<i>SOH</i>) .....</b>	<b>22</b>
<b>3.15. Estado de Carga (<i>SOC</i>) .....</b>	<b>23</b>

<b>3.16. Determinação do SOC e SOH .....</b>	<b>24</b>
3.16.1. Método baseado em Medidas de Tensão .....	24
3.16.2. Método baseado na Medida de Propriedades Físicas do Eletrólito .....	24
3.16.3. Método baseado na Medida do Potencial de Circuito Aberto .....	24
<b>3.17. “Coup de Fouet” .....</b>	<b>25</b>
3.17.1. O “Coup de Fouet” da Descarga .....	27
3.17.2. O “Coup de Fouet” da Carga .....	28
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1. Eletrodos de Trabalho .....</b>	<b>30</b>
4.1.1. Eletrodos Tubulares .....	30
4.1.2. Eletrodos Empastados .....	31
4.1.3. Eletrodos Planos .....	32
4.1.4. Formação dos Eletrodos .....	32
<b>4.2. Contra-Eletrodo .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3. Eletrodo de Referência .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4. Montagem da Cella .....</b>	<b>35</b>
<b>4.5. Ciclos Galvanostáticos .....</b>	<b>36</b>
<b>4.6. Ciclos de Envelhecimento das Baterias .....</b>	<b>37</b>
<b>4.7. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>37</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1. Caracterização dos Eletrodos.....</b>	<b>39</b>
5.1.1. Eletrodos Planos (Eletrodos de Planté).....	39
5.1.2. Eletrodos Tubulares.....	45
5.1.3. Eletrodos Empastados.....	47
<b>5.2. Comportamento do “coup de fouet” .....</b>	<b>52</b>
5.2.1. “Coup de fouet” da descarga.....	53
5.2.2. “Coup de fouet” da carga .....	57
<b>5.3 Determinação da capacidade a partir do “coup de fouet”.....</b>	<b>60</b>
<b>5.4. Mecanismos de envelhecimento das baterias.....</b>	<b>66</b>

<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Ampere
Ah	Ampere-hora
C	Coulomb
C/20	Capacidade da bateria em determinada corrente cuja descarga dura 20 horas
C/5	Capacidade da bateria em determinada corrente cuja descarga dura 5 horas
Cm	Centímetro
DOD	<i>Depth of Discharge</i> (Profundidade de Descarga)
E	Potencial
$e^-$	Elétron
$E_c$	Potencial da célula na carga
$E_d$	Potencial da célula na descarga
$E_{eq}$	Potencial da célula no equilíbrio
$E_{mín}$	Potencial mínimo
$E_p$	Potencial de patamar
$E_{pol}$	Potencial de polarização na carga
$E_{pol}'$	Potencial de polarização na descarga
g	Gramas
Grid	<i>Grade</i>
H	Hidrogênio
h	Hora
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
Hg	Mercúrio
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Mercúrio
I	Corrente
iR	Queda ôhmica devido à resistência interna
K	Constante característica da bateria
M	Molar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama

mV	Milivolt
n	Constante característica da bateria
NAM	<i>Negative Active Mass</i> (Material Ativo Negativo)
O	Oxigênio
PAM	<i>Positive Active Mass</i> ( Material Ativo Positivo)
Pb	Chumbo
Pb(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Chumbo II
PbO	Óxido de chumbo
PbO <sub>2</sub>	Dióxido de chumbo
PbSO <sub>4</sub>	Sulfato de chumbo
PG39A	Modelo do equipamento utilizando para a realização dos ciclos galvanostáticos
PSOC	<i>Partial State of Charge</i> (Estado Parcial de Carga)
Q	Capacidade de carga
RAPS	<i>Remote Area Power Supply</i> (Sistemas de Alimentação em Áreas Remotas)
s	Segundos
SLI	<i>Starting, Light and Ignition</i>
SOC	<i>State of Charge</i> (Estado de Carga)
SOH	<i>State of Health</i> (Estado de Saúde)
t	Tempo
V	Volts
$\eta_{ano}$	Sobrepotencial Anódico
$\eta_{cat}$	Sobrepotencial Catódico

## RESUMO

Fabiana Regina Grigolo Luczkiewicz. Determinação do Estado de Saúde da Bateria Chumbo-Ácido.

Neste trabalho, um novo método para a determinação da capacidade e do estado de saúde das baterias de chumbo-ácido é proposto. O método sugerido utiliza apenas um ponto característico da descarga, ao final do “*coup de fouet*”, ao qual é aplicada a equação de Peukert. Enquanto o método tradicional através de descargas completas exige experimentos de até 20 horas, o método proposto permite a estimativa dos mesmos parâmetros em apenas 3% do tempo total. O método ainda permite estimar os parâmetros da equação de Peukert, importantes para a caracterização morfológica do material ativo da bateria. A metodologia em estudo foi testada para eletrodos tubulares, empastados e planos através da aplicação de ciclos galvanostáticos em diferentes correntes. Além disso, o trabalho permite esclarecer diversos pontos sobre fatores que interferem no mecanismo de formação do “*coup de fouet*”, sobre o qual pouco ainda é conhecido.

**Palavras-Chave:** Bateria chumbo-ácido, Estado de Saúde, Capacidade de carga, “*Coup de fouet*”.

## ABSTRACT

Fabiana Regina Grigolo Luczkiewicz. Determination the State of Health of the Lead-Acid Battery.

In this work, a new method for the determination of capacity and state of health of lead-acid batteries is proposed. The proposed method uses only one characteristic point of the discharge curve at the end of the "coup de fouet" by applying Peukert's equation. While the traditional method using full discharges requires experiments of up to 20 hours for measurement of the battery capacity, the proposed method allows the estimation of the same parameter in only 3% of total time. The method also allows estimating the parameters of the Peukert equation, important for the morphological characterization of the battery active material. The method under study was tested for plans, pasted and tubular electrodes, by applying galvanostatic charge/discharge cycles at different currents. Moreover, the work allows clarify several points about the mechanism of formation of the "coup de fouet" about which little is known.

**Keywords:** Lead-Acid Batteries, State of Health, Charge Capacity, "*Coup de fouet*".

## 1. INTRODUÇÃO

Após a descoberta da eletricidade e o desenvolvimento tecnológico, a sociedade moderna tem se tornado cada vez mais dependente da energia elétrica para suprir suas necessidades.

Seja para iluminação, sistemas de telecomunicações, ignição para veículos de transporte e de tração, enfim, para as mais variadas aplicações, a energia elétrica é imprescindível para o ser humano e representa um fator importante para o desenvolvimento tecnológico e econômico.

Diante desta realidade, a demanda para a utilização de fontes de energias alternativas menos poluentes e mais eficientes vem crescendo e, com isso, sistemas confiáveis de acúmulo de energia estão sendo utilizados em larga escala. Sistemas de baterias são os que possuem maior campo de aplicação, pois são capazes de fornecer energia estável, ininterrupta e de qualidade. Além disso, são fabricados com baixo custo, possuem simples manutenção e baixo índice de falhas.

Neste cenário, destacam-se as baterias chumbo-ácido, capazes de fornecer elevada potência e grande quantidade de energia de forma segura e com baixo custo. Suas aplicações principais são como acumuladores para partida, ignição e iluminação de veículos, em sistemas *no-break* para computadores, na tração de veículos elétricos, em sistemas de alarme e iluminação de emergência, centrais telefônicas e subestações de energia elétrica.

Devido a sua importância econômica e tecnológica, as baterias chumbo-ácido têm sido alvo de muitas pesquisas e estudos científicos. Como suas aplicações exigem confiabilidade, torna-se imprescindível o monitoramento do sistema para conhecer seu estado de carga (*SOC* - do inglês *State of Charge*) e garantir o funcionamento adequado por determinados períodos de tempo.

Atualmente, os métodos disponíveis para avaliar a capacidade de carga das baterias não satisfazem às necessidades de quem as utiliza devido ao longo tempo de duração da análise e/ou ao elevado custo de equipamentos envolvidos nos testes.

Métodos convencionais, como a avaliação através de uma descarga completa, por exemplo, apesar de precisos possuem algumas desvantagens, pois envolvem a retirada da bateria de operação e também requerem longo tempo de análise, visto que de acordo com a corrente utilizada, a descarga pode demorar mais de 20 horas (C/20). Normalmente, a

descarga é considerada completa quando a voltagem da célula é inferior a 1,75 V.

Métodos mais sofisticados, através da impedância eletroquímica, por exemplo, são precisos e menos demorados, porém exigem um equipamento complexo e de alto custo, o que os torna inviável.

Diante desta carência, novas técnicas de determinação, capazes de avaliar a capacidade de carga da bateria com rapidez e menor custo estão em desenvolvimento. Metodologias envolvendo o “*coup de fouet*”, um fenômeno característico que ocorre no início da carga e da descarga das baterias chumbo-ácido, também estão em estudo, relacionando os potenciais mínimo e de patamar com o estado de saúde (*SOH* - do inglês *State of Health*) da bateria.

Um estudo aprofundado deste fenômeno e a proposta de uma nova técnica de determinação do estado de saúde das baterias chumbo-ácido utilizando o “*coup de fouet*” são os objetivos deste trabalho. Este método proposto utiliza um ponto específico ao final do fenômeno e o relaciona com o tempo total de descarga para a aplicação da equação de Peukert. Com a validação desta técnica, surge uma nova metodologia, simples, confiável, rápida e de baixo custo que pode ser aplicada nos bancos de baterias para a determinação do seu estado de saúde.

A presente pesquisa está estruturada, nesta dissertação, em seis capítulos principais, que abrangem:

Capítulo 1: introdução ao trabalho desenvolvido;

Capítulo 2: objetivos específicos da pesquisa;

Capítulo 3: revisão literária sobre as baterias chumbo-ácido, seus fenômenos, funcionamento, tipos e aplicações;

Capítulo 4: materiais e metodologias utilizadas para o desenvolvimento da parte experimental do trabalho;

Capítulo 5: resultados experimentais obtidos, suas interpretações e discussão baseada na literatura;

Capítulo 6: conclusões do trabalho proposto e sugestões para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Avaliar possíveis fatores que interferem na formação do “*coup de fouet*” e, baseado neste fenômeno, desenvolver um método alternativo, confiável e de baixo custo para determinar a capacidade de carga da bateria chumbo-ácido.

### 2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Estudar o “*coup de fouet*” da carga e da descarga para compreender a sua formação na bateria chumbo-ácido;
- ✓ Relacionar o fenômeno com a capacidade da bateria, estudando métodos já testados de determinação do estado de saúde a partir do “*coup de fouet*”.
- ✓ Propor um novo método, mais rápido que os já existentes e de menor custo, para determinar a capacidade da bateria utilizando o “*coup de fouet*”.
- ✓ Comprovar a eficiência deste método em baterias novas e envelhecidas produzidas com placas positivas tubulares, empastadas e planas.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Sistemas Eletroquímicos

O incentivo para o desenvolvimento de fontes eletroquímicas de corrente nasceu com as experiências de Galvani em 1789. Baseado nestas experiências, Volta desenhou as primeiras fontes de corrente práticas (a pilha de Volta) e formulou a primeira teoria sobre a produção de corrente eletroquímica. Volta introduziu a “teoria do contato”, de acordo com a qual, a origem da corrente deve ser procurada na região de contato entre pares de metais. Seu trabalho, apresentado à Real Sociedade de Londres foi o ponto de partida para a criação de numerosas fontes de corrente, denominadas células primárias galvânicas [1].

Até 1890, novas fontes eletroquímicas de corrente foram encontradas empiricamente. Paralelamente crescia o questionamento sobre a origem desta corrente. Na época, se sabia que a eletrólise estava relacionada com a ação da corrente no eletrólito, assim, era esperado que a geração de corrente fosse um fenômeno químico, o que levou a revisar a teoria do contato de Volta. À luz dos novos conceitos da época, uma fonte eletroquímica de corrente era formada por dois condutores de corrente eletrônicos, de materiais diferentes, imersos num eletrólito de condução iônica [2].

Em 1803-1805 Ritter observou que o fluxo de corrente entre dois eletrodos iguais, mergulhados num eletrólito, (cobre/cloreto de sódio/cobre) dava origem a uma polarização. Após desligada a fonte externa de corrente, o sistema polarizado gerava uma corrente no sentido oposto. Era o ponto de partida para o desenvolvimento das células secundárias de energia ou dos sistemas de armazenamento de energia [1].

As baterias são sistemas de geração de energia elétrica através de uma reação química. Elas podem ser classificadas em primárias e secundárias, de acordo com sua capacidade de recarga: as baterias primárias, após sua completa descarga são descartadas e as baterias secundárias são sistemas que permitem recargas ao longo de sua vida útil, através de passagem de corrente elétrica na direção oposta à corrente de descarga [3].

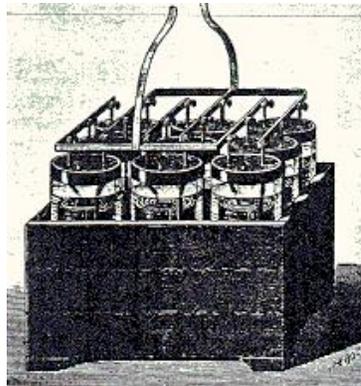
Na descarga de uma bateria, a diferença de potencial eletroquímico entre os eletrodos positivo e negativo é a força eletromotriz que permite o fluxo de elétrons no circuito. No ânodo, ocorre a oxidação do material ativo (perda de elétrons) e no cátodo ocorre a redução do material ativo (elétrons são recebidos). Durante a carga, a bateria se comporta como uma

célula eletrolítica, onde há uma fonte externa que fornece a corrente elétrica necessária para oxidar (reduzir) o material ativo que foi reduzido (oxidado) durante a descarga, permitindo a conversão de energia química em energia elétrica.

As baterias secundárias possuem inúmeras aplicações, das quais merecem destaque: partida, iluminação e ignição de veículos, utilização em sistemas “*no break*” para computadores, tração de veículos elétricos, sistemas de alarme e iluminação de emergência, utilização em centrais telefônicas e subestações de energia elétrica.

### 3.2. Baterias Chumbo-Ácido

As baterias chumbo-ácido são as mais antigas baterias recarregáveis – secundárias – da história. A primeira foi inventada em 1859 pelo físico francês Gaston Planté, a qual era composta por nove células em paralelo, cada uma delas constituída de duas folhas de chumbo separadas por tiras de borracha enroladas na forma de espiral, imersas em solução de  $H_2SO_4$  10% (Figura 1). Os eletrodos eram eletroquimicamente formados, ou seja, através da passagem de corrente elétrica a superfície de uma das placas de chumbo era convertida a  $PbO_2$  (positiva) e a da outra a chumbo esponjoso (negativa). Vários ciclos de carga, descarga e repouso eram necessários para dar, inicialmente, carga a bateria. Este processo, denominado formação cíclica, era muito lento [3].

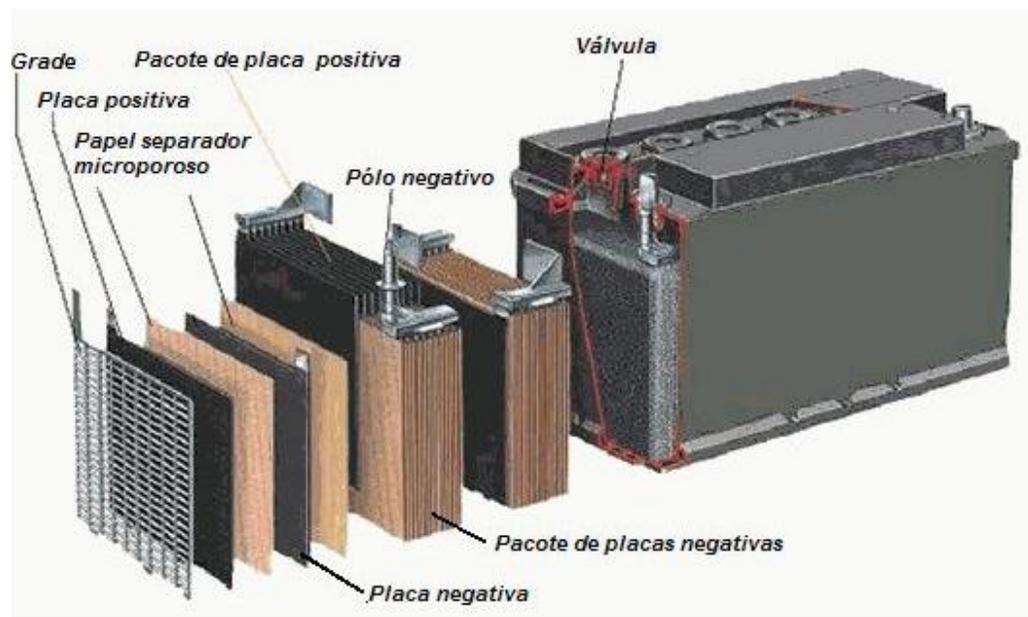


**Figura 1.** Primeira bateria chumbo-ácido da história, criada por Gaston Planté, em 1859 [3].

Muitas inovações e tecnologia separam a bateria de Planté dos modelos atuais. A partir do ano 1886, as baterias de chumbo ácido encontraram uma ampla gama de aplicações e as pesquisas se concentraram na aceleração do processo de formação, no desenvolvimento de

novos processos de fabricação e teorias de funcionamento [4]. Com a chegada da indústria automotiva, no começo do século 20, se iniciou uma nova era para as baterias de chumbo-ácido, com um crescimento exponencial, tanto na área de pesquisas como de aplicação. Como consequência destas novas aplicações, especialmente das que se encontram em desenvolvimento para o carro elétrico, para os sistemas fotovoltaicos, para os grandes sistemas estacionários de armazenamento de energia, para as novas baterias automotivas de 36-42 V e na área das baterias seladas, as exigências sobre as tradicionais baterias de chumbo ácido, tipo industriais, têm crescido dramaticamente [1].

A Figura 2 apresenta todos os componentes de uma bateria moderna.



**Figura 2.** Componentes de uma bateria chumbo-ácido do tipo *SLI* produzida com placas positivas empastadas [5].

Mesmo com as novas baterias de alta densidade energética (parâmetro expresso em Wh/Kg), como as de lítio, a bateria chumbo-ácido é a principal utilizada atualmente. Em virtude da disponibilidade dos componentes, do domínio do processo de fabricação, do baixo índice de auto-descarga e, principalmente, do baixo custo de produção, a bateria chumbo-ácido domina o mercado para automóveis e sistemas de alimentação ininterrupta.

Ao longo da sua existência a bateria chumbo-ácido evoluiu muito. A utilização de ligas juntamente com eletrólito gelificado permitiram a construção de baterias seladas, que não

necessitam da reposição de água ou eletrólito. Estas baterias seladas devem ser livres de antimônio, por isso são normalmente constituídas de ligas chumbo-cálcio.

### 3.3. Aplicações das Baterias Chumbo-Ácido

Quanto às suas aplicações, as baterias de chumbo-ácido podem ser classificadas em três grupos principais:

1. Baterias *SLI* (do inglês *Start, Light and Ignition*) que são as baterias automotivas, utilizadas para dar partida a motores à combustão interna e para fornecer energia ao sistema elétrico do automóvel quando este não está em funcionamento. Estas baterias são dimensionadas para fornecer altas correntes (400 - 450 A) durante curtos períodos de tempo (aproximadamente 30s) no momento da partida do carro. São produzidas com placas positivas empastadas [3].
2. Baterias tracionárias, que funcionam em regimes mais severos, necessitando de potência, energia e longa vida cíclica, principalmente quando operam em ciclos de descarga profunda. São utilizadas em veículos e máquinas elétricas e podem ser do tipo empastadas (com placas mais espessas) ou tubulares [2].
3. Baterias estacionárias, utilizadas em sistemas de telecomunicação, sistemas de iluminação de emergência, centrais de computação e outros. Estas baterias necessitam transmitir confiabilidade, visto que são especialmente projetadas como fonte de reserva de energia e potência, para serem empregadas em caso de falhas das fontes principais de energia. Estes sistemas utilizam placas positivas empastadas, planas ou tubulares [2].

Atualmente, 85% das baterias comercializadas são do tipo *SLI*, entretanto o crescimento explosivo do setor de telecomunicações, o surgimento do carro elétrico e a aplicação em sistemas de fornecimento de energia em áreas remotas estão provocando a rápida transformação deste mercado.

Estas baterias utilizadas em áreas remotas (*RAPS - Remote-Area Power-Supply*) poderiam ser classificadas como um quarto tipo, pois seu regime de operação é em estado parcial de carga (*PSOC - Partial State of Charge*). Os sistemas *RAPS* são utilizados em locais onde não há acesso adequado ao fornecimento de energia, devido ao isolamento geográfico e o alto custo de instalação de redes de eletricidade, e devem fornecer energia contínua para os

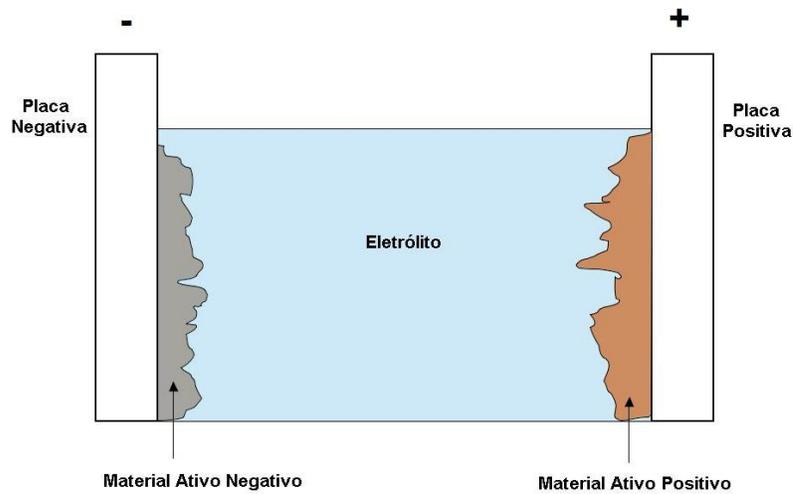
mais variados tipos de aplicação [6].

Devido às condições severas de operação, sistemas de controle são necessários para a eficiência operacional dos sistemas *RAPS*. Uma estratégia é a operação em estado parcial de carga (*PSOC*), ou seja, neste regime, as baterias nunca operam completamente carregadas, mas sim, com cerca de 70 a 90% de sua capacidade de carga por longos períodos de tempo, entre ciclos de recarga completos [6].

O sistema de operação em estado parcial de carga reduz significativamente a sobrecarga, quando comparado ao regime de operação convencional, e conseqüentemente diminui a perda de eletrólito durante a carga. Em seus trabalhos, Newnhan e Baldsing [7], demonstraram que a eficiência de carga das baterias deste tipo de sistema operando em *PSOC* é de 99%, enquanto para operação em *SOC* é de, aproximadamente, 70%.

### 3.4. Componentes da Bateria Chumbo-Ácido

A Figura 3 mostra um esquema simplificado para demonstrar os principais componentes em uma bateria.



**Figura 3.** Representação esquemática de uma bateria chumbo-ácido e seus principais componentes: placas positiva e negativa, material ativo e eletrólito [8].

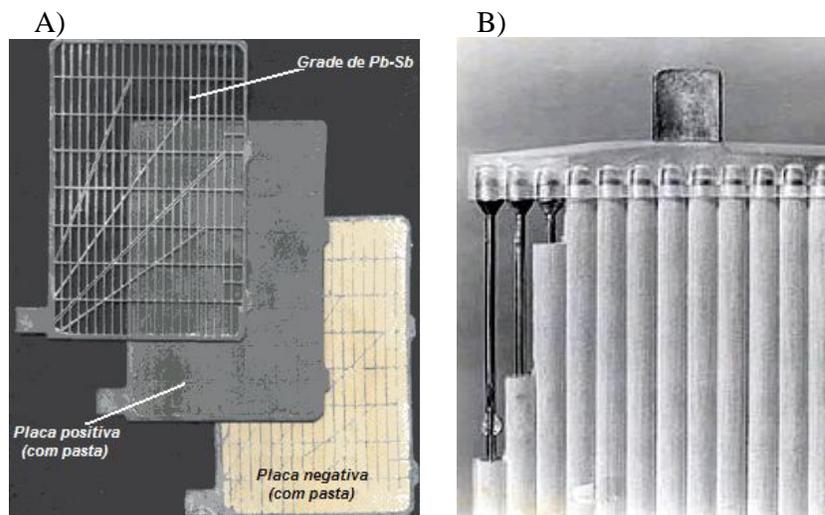
Na Figura 3, é possível identificar os cinco componentes principais da bateria: placas positiva e negativa, material ativo positivo e negativo e eletrólito. Uma bateria completa (comercial) possui, além destes cinco componentes, separadores, alguns aditivos (expansores

e inibidores), grade e caixa de sustentação.

A bateria chumbo-ácido é dividida em diversos compartimentos ligados em série para atingir a voltagem desejada (normalmente, seis compartimentos totalizando 12 V). Em cada compartimento existem dois elementos constituídos por placas unidas em paralelo, um contendo placas negativas e outro, placas positivas que ficam intercaladas após a montagem. Os compartimentos são preenchidos com solução de  $H_2SO_4$  e as conexões são feitas com chumbo através das divisórias dos compartimentos.

Os materiais ativos da placa positiva e negativa são provenientes da oxidação e redução eletroquímica de uma pasta constituída de sulfatos básicos de chumbo. Na placa positiva, há a formação de  $PbO_2$  e na placa negativa, chumbo esponjoso. As placas negativas sempre possuem formato empastado; as positivas podem ser empastadas, planas ou tubulares.

As placas empastadas são constituídas por grades de chumbo recobertas pela pasta de sulfatos básicos de chumbo (Figura 4 A). As placas tubulares são constituídas por vários tubos porosos feitos com fibras de plástico resistente ao  $H_2SO_4$ , preenchidos com a mesma pasta, contendo cada um, uma haste central de chumbo como coletor de corrente (Figura 4 B). As placas planas são produzidas pela oxidação eletroquímica de uma placa de chumbo metálico através de um processo semelhante ao utilizado por Planté em 1859, quando construiu a primeira bateria chumbo-ácido [3].



**Figura 4.** Placa positiva empastada (A) [5] e Placa positiva tubular (B) [9].

O eletrólito de uma bateria chumbo-ácido é uma solução aquosa preparada com ácido

sulfúrico concentrado e água destilada. A concentração do eletrólito depende de diversos fatores, como a temperatura de trabalho, tipo de bateria e a quantidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disponível para a reação de descarga, uma vez que o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é consumido nesta reação.

Os separadores são utilizados na bateria para separar os eletrodos, impedindo o contato elétrico a fim de prevenir curto-circuito no interior do sistema. Este componente não participa das reações, mas é muito importante, pois permite maior aproximação entre as placas positiva e negativa, de forma que é possível colocar um número maior de placas por compartimento [3].

Os principais tipos de aditivos utilizados na bateria são expansores e inibidores. Os expansores são utilizados na placa negativa e auxiliam na manutenção da porosidade do eletrodo, pois atuam reduzindo a velocidade de cristalização do PbSO<sub>4</sub> durante a descarga da bateria. Os inibidores, também utilizados na placa negativa, suprimem o desprendimento de hidrogênio durante a carga, impedindo a adsorção de metais ao chumbo.

A grade exerce papel fundamental no comportamento do eletrodo, pois é responsável pela sustentação mecânica do material ativo e pelo transporte de corrente elétrica. Por isso, algumas propriedades, como dureza e resistência mecânica são muito importantes, para facilitar o contato com a massa ativa e a distribuição da corrente. Outro fator importante é a resistência à corrosão, pois a grade do eletrodo positivo é submetida a potenciais altamente positivos que podem causar sua deterioração. Os materiais mais utilizados, atualmente, para a produção das grades são ligas de Chumbo-Antimônio e Chumbo-Cálcio [3].

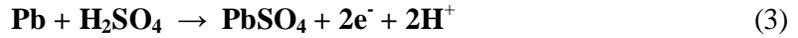
As caixas de sustentação são produzidas a partir da injeção de material polimérico sintético, como copolímeros de polipropileno e polietileno. Possuem forma retangular e divisão de compartimentos, onde existem ranhuras para o acúmulo de materiais que podem desprender-se das placas, evitando assim o risco de curto circuito entre as placas positiva e negativa. As baterias não seladas possuem uma abertura em cada compartimento para reposição do eletrólito e saída dos gases.

### **3.5. Funcionamento da Bateria Chumbo-Ácido**

Em uma bateria chumbo-ácido, as reações de carga e descarga podem ser expressas pela equação 1:

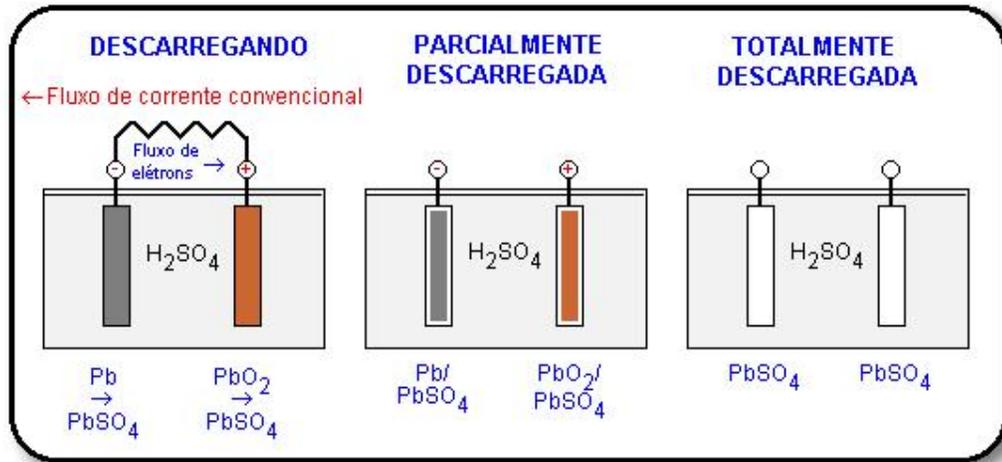


A equação 1 mostra a formação do  $\text{PbSO}_4$  nas placas positiva e negativa. Desmembrando a equação de acordo com as semi-reações que ocorrem em cada eletrodo, são obtidas as equações 2 (eletrodo positivo) e 3 (eletrodo negativo).



### 3.5.1. Descarga da Bateria Chumbo-Ácido

A Figura 5 representa o processo de descarga de uma bateria chumbo-ácido.



**Figura 5.** Comportamento dos componentes principais durante o processo de descarga de uma bateria chumbo-ácido [10].

Quando inicia a passagem de corrente de descarga, o eletrodo positivo vai a potenciais mais catódicos, promovendo a redução do seu material ativo ( $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ ), enquanto o eletrodo negativo vai a potenciais mais anódicos promovendo a oxidação de seu material ativo ( $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ ) [11]. Quando estas reações já não são suficientes para manter a corrente solicitada, o eletrodo positivo busca reações a potenciais mais catódicos e o eletrodo negativo busca reações a potenciais mais anódicos, fazendo com que a voltagem da célula diminua.

Normalmente, são denominados potenciais de corte os potenciais de cada eletrodo ao

final da descarga e considera-se que a descarga chegou ao final quando a voltagem da célula é inferior a 1,75 V. Para descargas mais curtas (correntes mais altas) algumas normas adotam valores de voltagem final de 1,33V ou 1,0 V. Quando a descarga prossegue além do potencial de corte, os eletrodos sofrem uma mudança brusca de potencial e as reações já não são mais aquelas indicadas pelas equações 2 e 3. No eletrodo positivo, ocorre a reação de formação de Pb e posteriormente a reação de desprendimento de hidrogênio. No eletrodo negativo, ocorre a formação de PbO<sub>2</sub> e posteriormente a reação de desprendimento de oxigênio, invertendo o potencial da célula [3].

### 3.5.2. Carga da Bateria Chumbo-Ácido

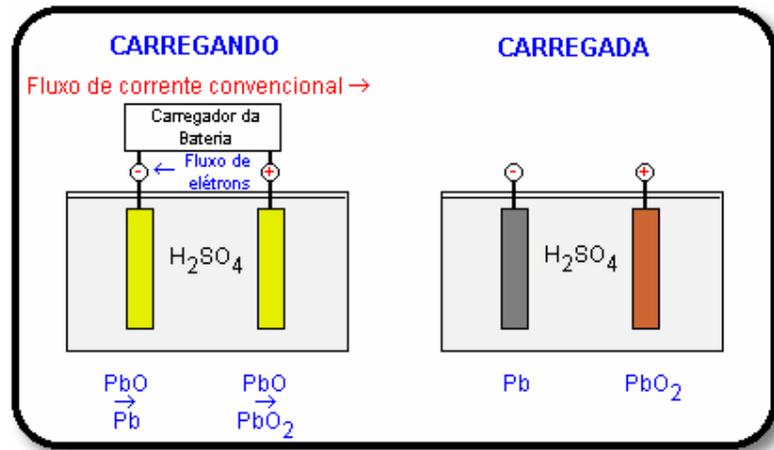
Quando a carga inicia, o eletrodo positivo vai a um potencial mais anódico, onde ocorre a oxidação do PbSO<sub>4</sub> a PbO<sub>2</sub>. Por sua vez, o eletrodo negativo vai a um potencial mais catódico, onde ocorre a redução do PbSO<sub>4</sub> a Pb [3].

A medida que o processo de carga avança, começam a aparecer reações paralelas que impedem que a eficiência de carga seja 100%, ou seja, para que a bateria recupere sua condição inicial através do processo de carga é necessário maior energia. A eficiência do processo de carga é definida como a razão entre a quantidade de energia cedida pela bateria durante a descarga e a quantidade de energia que é necessário fornecer à bateria para repor as condições iniciais [12].

No eletrodo positivo, ocorre a oxidação da água acompanhada do desprendimento de oxigênio. No eletrodo negativo, ocorre a redução do H<sup>+</sup> acompanhada de desprendimento de hidrogênio. Se o processo de carga persiste, os potenciais dos eletrodos vão atingir os patamares correspondentes às reações de eletrólise da água. As equações 4 e 5 mostram as reações que ocorrem nos eletrodos negativos e positivo, respectivamente [3]. Normalmente, é considerado que uma bateria deve ser substituída quando apresenta eficiência de carga igual ou inferior a 80%.



A Figura 6 representa o processo de carga da bateria chumbo-ácido.



**Figura 6.** Comportamento de uma bateria chumbo-ácido durante o processo de carga [10].

### 3.6. Voltagem de Descarga e Voltagem de Carga

Durante a passagem de corrente, a voltagem da célula se desloca do seu valor de equilíbrio. Esta diferença de voltagem é denominada voltagem de polarização e pode ser expressa pelas equações 6 e 7, para a carga e a descarga respectivamente:

$$E_c = E_{eq} + E_{pol} \quad (6)$$

$$E_d = E_{eq} + E'_{pol} \quad (7)$$

Nestas equações,  $E_c$  e  $E_d$  é a voltagem da célula durante a carga e a descarga, respectivamente;  $E_{eq}$  é a voltagem da célula em equilíbrio e  $E_{pol}$  e  $E'_{pol}$  são as voltagens da polarização durante a carga e a descarga, respectivamente.

Esta voltagem de polarização pode ser atribuída à queda ôhmica devido à resistência interna da célula e também a polarização dos eletrodos. A resistência interna da célula é dada pela soma das resistências dos seus constituintes, como eletrólito, grade, conectores, separadores, material ativo. A polarização dos eletrodos está associada com o potencial gasto no processo de transferência de carga que envolve os sobrepotenciais de ativação, nucleação e cristalização, concentração, etc [3].

Separando estas duas contribuições, as equações 8 e 9 podem ser escritas, onde  $\eta_{\text{cat}}$  e  $\eta_{\text{ano}}$  são os sobrepotenciais anódico e catódico que vão depender dos processos cinéticos dominantes para determinada condição de carga ou descarga e  $iR$  é a queda ôhmica devido a resistência interna da célula.

$$E_c = E_{\text{eq}} + \eta_{\text{cat}} + \eta_{\text{ano}} + iR \quad (8)$$

$$E_d = E_{\text{eq}} - \eta_{\text{cat}} - \eta_{\text{ano}} - iR \quad (9)$$

### 3.7. Capacidade da Bateria

A capacidade de uma bateria é a quantidade de carga elétrica que ela pode fornecer, a corrente constante, até que esteja completamente descarregada. Logo, pode ser expressa da seguinte forma:

$$Q = I_d t_d \quad (10)$$

onde  $I_d$  e  $t_d$  são a corrente e o tempo de descarga respectivamente. Usualmente a corrente é expressa em Amperes (A), o tempo em horas (h) e a capacidade em Ampere-hora.(Ah). Em unidades do Sistema Internacional, a corrente é expressa em Amperes, o tempo em segundos (s) e a capacidade em Coulombs (C).

A bateria é considerada completamente descarregada quando a diferença de potencial entre os seus terminais atinge um valor mínimo previamente estabelecido, denominado potencial de corte. O potencial de corte varia de acordo com o tipo de bateria e com a norma técnica utilizada, sendo mais comumente usado o valor de 1,75 V por elemento.

#### 3.7.1. Capacidade Nominal

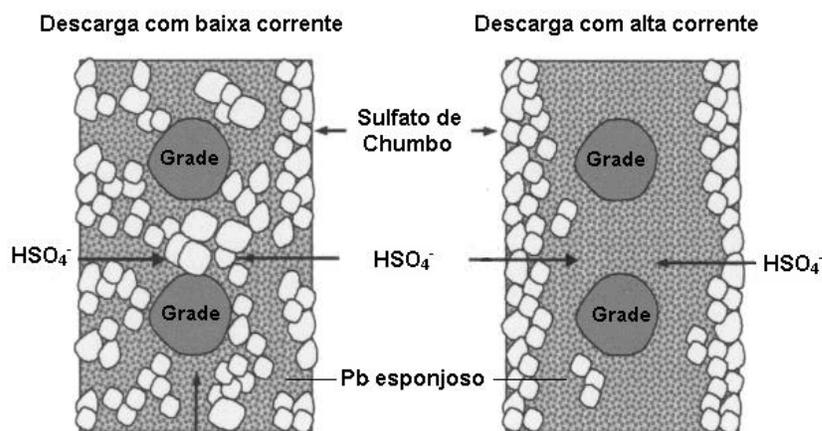
A capacidade nominal de uma bateria é aquela indicada pelo fabricante quando a bateria está nova. Para baterias do tipo SLI, as capacidades nominais são avaliadas na taxa C/5 enquanto para baterias estacionárias, são avaliadas na taxa C/20 (termos explicados no item 3.9) [3].

### 3.8. Variação da Capacidade com a Corrente e Equação de Peukert

Do ponto de vista puramente teórico poderia se esperar que a capacidade da bateria fosse independente da corrente de descarga. Assim, uma bateria de capacidade 10 Ah, produziria igualmente uma descarga de 10 horas a 1 Ampere ou uma descarga de 1 hora a 10 Amperes. Em outras palavras, o tempo de descarga seria inversamente proporcional à corrente de descarga. Entretanto, devido a diversos efeitos não lineares, quanto maior a corrente de descarga, menor a capacidade da bateria.

O fato de o material ativo das placas não ser totalmente utilizado durante uma descarga pode estar relacionado ao caráter isolante do  $\text{PbSO}_4$  gerado nas placas positiva e negativa durante a descarga, o que gera o aumento da resistência interna da bateria [3]. Este processo resulta em uma queda no potencial da bateria durante uma descarga, os quais continuam até que se atinja o potencial de corte. Desta forma, o material ativo das baterias nunca é totalmente utilizado em condições normais de funcionamento, isso porque o potencial de corte limita a quantidade de material ativo que reage durante uma descarga. Para determinar o quanto de material ativo foi consumido, existe o coeficiente de utilização de massa, definido pela razão entre a carga efetivamente retirada, durante uma descarga, e a carga teórica de uma determinada quantidade de material ativo presente na bateria [2].

A Figura 7 demonstra o comportamento da placa negativa durante descargas a correntes maiores e menores, apontando para a formação de sulfato de chumbo na superfície.



**Figura 7.** Placa negativa de uma bateria chumbo-ácido submetida a diferentes correntes de descarga [8].

A quantidade de carga que pode ser obtida em uma descarga depende da corrente de descarga. Em descargas a correntes muito altas, apenas a parte superficial do material ativo é transformada, pois o ácido sulfúrico nos poros do material ativo é rapidamente consumido, impedindo o prosseguimento das reações de descarga. Em descargas a correntes menores, há maior tempo para a difusão do ácido sulfúrico, fazendo com que as partes mais internas do material sejam também transformadas [3].

A equação de Peukert (11) é uma relação empírica entre a corrente e o tempo de descarga que é válida para todos os tipos de baterias:

$$I_d^n \cdot t_d = K \quad (11)$$

onde  $n$  e  $K$  são constantes características da bateria. Substituindo a equação 10 na equação 11, a equação de Peukert pode ser expressa em termos de capacidade:

$$Q = K \cdot I_d^{1-n} \quad (12)$$

A determinação dos coeficientes,  $n$  e  $K$ , da equação de Peukert é extremamente importante para o monitoramento das baterias. Em especial, o coeficiente  $n$ , que varia tipicamente entre 1 e 2, indica a eficiência de descarga. Na situação ideal mencionada acima,  $n=1$  e a capacidade é independente da corrente de descarga. Nesta situação hipotética, sempre a mesma quantidade de material ativo é utilizada na descarga. Nas situações práticas, à medida que a corrente aumenta, a capacidade diminui indicando que uma fração cada vez menor do material ativo é utilizada. Quanto maior o valor de  $n$ , mais severo é este efeito.

A constante  $K$  está relacionada com a quantidade de material ativo efetivamente disponível para a reação de descarga. Esta quantidade depende da área superficial do material ativo e da acessibilidade da corrente elétrica e do eletrólito através da estrutura porosa do material. Desta forma, nem sempre uma massa total de material ativo maior resulta em um maior valor de  $K$ , podendo ocorrer o contrário dependendo da porosidade do material e do contato elétrico entre as partículas.

A capacidade de uma bateria sofre variação de acordo com alguns fatores externos, principalmente com a temperatura.

### **3.9. Comparação entre Baterias Diferentes.**

Dentre os inúmeros fatores responsáveis pela relação não linear entre capacidade e corrente de descarga, os principais são: limitações difusionais nos poros de menor diâmetro, aquecimento da placa devido ao efeito Joule, aumento da resistência devido à formação de sulfato de chumbo. Todos estes fatores estão na realidade relacionados com a densidade de corrente e não com a corrente de descarga [3].

Pela razão mencionada acima, para comparar a capacidade de duas baterias distintas deveríamos descarregá-las na mesma densidade de corrente. Entretanto, devido à estrutura porosa da placa, é difícil determinar a área real dos eletrodos com precisão e, conseqüentemente a densidade real de corrente. Para contornar este problema, as capacidades são referidas em relação ao tempo total de descarga, utilizando a notação  $C/X$  onde  $X$  é o tempo total de descarga em horas. Assume-se implicitamente que descargas que demoram o mesmo tempo foram realizadas na mesma densidade de corrente e a notação  $C/X$  é frequentemente referida como taxa de descarga. Assim uma bateria com capacidade de 100 Ah na taxa  $C/20$ , fornecerá 5 A ( $100/20$ ) durante 20 horas. Para compararmos com outra bateria, devemos utilizar o valor da sua capacidade na mesma taxa  $C/20$ , que eventualmente corresponderá a um valor de corrente diferente de 5A.

### **3.10. Vida Cíclica**

Após um ciclo de carga/descarga, é fundamental para as baterias secundárias que o material ativo tenha sido restituído ao seu estado inicial para que a sua capacidade seja mantida. Porém, ao longo de alguns ciclos ocorre um declínio gradual da capacidade da bateria. A vida cíclica é definida como o número de ciclos de carga e descarga obtidos em testes laboratoriais até que a capacidade da bateria seja reduzida a 80% da capacidade inicial. [3].

A vida cíclica de uma bateria chumbo-ácido produzida com placas positivas empastadas é de aproximadamente 800 ciclos; para uma bateria com placas tubulares, é de 1300 a 1500 ciclos [13].

### 3.11. Auto-Descarga

As baterias chumbo-ácido têm tendência à descarga espontânea. Muitas vezes, necessitam ser armazenadas durante longos períodos. Porém, quando uma bateria é mantida em circuito aberto, algumas reações indesejáveis (as reações paralelas descritas nas equações 4 e 5) ocorrem entre o material ativo e o eletrólito ou impurezas nele contidas.

Estas reações consomem o material ativo dando lugar a formação de sulfato de chumbo e, dependendo das condições, podem levar a descarga total da bateria em alguns meses. Este processo é conhecido como auto-descarga [3].

A auto-descarga é acentuada com o aumento da temperatura ou da concentração do ácido sulfúrico. A energia armazenada na bateria se perde a uma razão de 0,01 a 0,30V/mês a 25°C. Com o aumento da temperatura, a bateria apresenta taxa de auto-descarga maior: a 35°C a perda de energia é o dobro em relação a 25°C [14]. Normalmente, os valores típicos de auto-descarga mensal para as baterias chumbo-ácido comuns estão entre 4 e 6% [15].

Devido ao processo de auto-descarga, quando uma bateria deve ficar armazenada por longos períodos, após o processo de formação, as placas são lavadas e secadas em gás inerte e a bateria é montada sem a colocação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estas baterias são denominadas seco-carregadas e podem ser armazenadas por longos períodos sem perda de capacidade. Quando o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é adicionado, a bateria pode ser utilizada sem necessidade de carga prévia [3].

### 3.12. Mecanismos de Envelhecimento da Bateria Chumbo-Ácido

A bateria chumbo-ácido é destinada a sofrer desgaste mesmo sob condições ideais de operação, pois é suscetível, ao longo de sua utilização, a mudanças químicas e morfológicas que ocasionam a redução da sua capacidade. Os principais fatores que promovem o envelhecimento das baterias são: i) a sulfatação, que consiste na formação de cristais de sulfato de chumbo eletroquimicamente inativos; ii) a corrosão da grade e iii) a degradação da estrutura morfológica do material ativo, diminuindo sua área superficial e resultando na queda de material ativo.

O envelhecimento de uma bateria está intimamente relacionado com a profundidade de descarga e a temperatura de funcionamento [8]. A temperatura de funcionamento torna-se um fator de envelhecimento porque aumenta a corrosão, causando a degradação dos

componentes da bateria. A temperatura mais elevada ajuda a bateria a funcionar de forma mais eficiente, pois aumenta a capacidade da mesma, porém causa o envelhecimento mais rápido.

Outros fatores, como a taxa de descarga, também interferem na durabilidade da bateria chumbo-ácido. Quanto maior a corrente durante o processo de descarga, maior será a sulfatação da bateria, aumentando a resistência interna e reduzindo sua capacidade [3].

O conhecimento destas mudanças internas e as condições de uso da bateria podem facilitar uma estimativa mais precisa do seu estado de saúde (*SOH*), pois é o ambiente e as condições de uso que irão determinar o mecanismo dominante de envelhecimento e, conseqüentemente, o tipo e a extensão da perda de desempenho que pode ser esperado [8].

Em geral, considera-se que a bateria deve ser substituída quando sua capacidade é inferior a 80% da capacidade nominal. Um parâmetro importante para a tecnologia de baterias é a sua vida cíclica, definida como o número de ciclos de carga e descarga até que a capacidade atinja 80% da capacidade nominal [3].

Abaixo, são descritos os principais fatores que promovem o envelhecimento das baterias.

#### 3.12.1. Sulfatação

Ao longo de sua vida, uma bateria sofre uma série de reações químicas irreversíveis que fazem sua performance elétrica diminuir. O principal meio pelo qual este envelhecimento é identificado é o aumento da resistência interna, que causa a queda do potencial de pico e a diminuição da capacidade da bateria.

A sulfatação é uma das causas mais frequentemente citadas da redução do desempenho da bateria, pois a formação de sulfato de chumbo em ambos os eletrodos é natural das reações de descarga. O problema ocorre quando este sulfato de chumbo cristaliza em uma forma que não é mais eletroquimicamente ativa, um processo conhecido como sulfatação dura. Estes cristais permanecem na superfície dos eletrodos, bloqueando o material ativo que está mais profundo e, conseqüentemente, causando a diminuição da capacidade da bateria [8].

O exato processo físico-químico responsável pela sulfatação dura ainda é uma área ativa da pesquisa, entretanto é comumente considerado que o principal causador desse mecanismo é o armazenamento e operação da bateria em baixo estado de carga (*SOC*) por

longos períodos de tempo [3].

Também há a informação de que a tendência de formação de cristais maiores de sulfato de chumbo é maior quando há baixas concentrações de ácido, onde a solubilidade do  $Pb^{2+}$  é maior. Correntes altas de descarga e temperaturas elevadas também promovem a sulfatação dura [8].

Atualmente, é concebível que a sulfatação pode ocorrer sem redução significativa de capacidade ou aumento da resistência interna se a bateria for produzida com excesso de material ativo negativo e ácido sulfúrico, tornando o material ativo positivo o reagente limitante das reações eletroquímicas, o que não é incomum em baterias comercializadas hoje [2]. O tempo necessário para que o processo de sulfatação leve a uma perda de capacidade de uma bateria nova, deixada descarregada, após a recarga, é de aproximadamente três meses [8].

### 3.12.2. Corrosão da Grade Positiva

As grades dos eletrodos positivo e negativo de uma bateria são condutores de elétrons entre o circuito externo e o material ativo durante as reações de carga e descarga. A grade positiva foi identificada como sendo particularmente sensível a corrosão devido a seu contato com o dióxido de chumbo, um arranjo termodinamicamente instável, pois ambos estão em circuito aberto e facilitam reações de corrosão [3].

A primeira vista, é possível acreditar que este tipo de reação que ocorre no eletrodo positivo não é algo ruim, uma vez que aumenta potencialmente a capacidade de adicionar mais material ativo positivo. No entanto, a substituição da grade condutora por óxido de chumbo, substancialmente mais resistivo, causa o aumento da resistência interna da bateria. Além disso, o óxido de chumbo ocupa maior espaço que o volume da liga de chumbo a qual substitui, o que gera stress mecânico da grade, que pode eventualmente causar o rompimento da mesma [8].

Numerosos avanços no desenvolvimento de grades positivas têm sido feitos nos últimos quarenta anos e modernas ligas de chumbo, contendo cálcio, estanho, prata e outros aditivos, foram criadas para a redução drástica da taxa de corrosão [8].

### 3.12.3. Degradação do Material Ativo Positivo

A degradação da massa ativa positiva ocorre quando as partículas de  $\text{PbO}_2$  começam a perder a atração entre si. Normalmente, a perda completa de contato ocorre a ponto do  $\text{PbO}_2$  não participar das reações de carga e descarga.

Este processo de degradação é causado por transformações morfológicas da natureza da substância, devido a expansão da massa ativa durante a descarga, onde há a formação do  $\text{PbSO}_4$ , de maior volume e a contração do material ativo na carga, quando o  $\text{PbO}_2$ , de menor volume é formado [3].

A expansão e a contração da massa ativa causam mudanças na estrutura de ligação entre as partículas de  $\text{PbO}_2$ , fazendo com que as distâncias de ligação percam a coerência entre si, formando cristais únicos [8].

O efeito mais evidente de degradação do material ativo positivo é o aumento da resistência elétrica em locais onde o  $\text{PbO}_2$  participa de mais ciclos, uma vez que nestes pontos a resistência interna é elevada até que não haja mais a participação do  $\text{PbO}_2$  em reações eletroquímicas.

### 3.13. Profundidade de Descarga (*DOD - Depth of Discharge*)

Um parâmetro muito importante e que influencia a vida útil de uma bateria chumbo-ácido é a profundidade de descarga. Na prática, uma bateria poderia ser descarregada até que a tensão entre o terminal positivo e negativo atingisse 0 V. Neste caso teria sido retirada toda a energia armazenada no sistema. Mas, nestas condições de descarga a bateria rapidamente iria perder sua vida útil. Assim, para proteger as baterias e garantir uma longa vida útil é estabelecido o potencial final de descarga, que evita a retirada de toda a carga presente nas placas. A profundidade de descarga é o percentual de carga retirado da bateria numa determinada descarga, considerando que 0% de profundidade de descarga é quando não se descarrega nada, ou seja a bateria permanece 100% carregada e 100% de profundidade de descarga é quando retiramos toda a carga da bateria até atingir o potencial final de descarga estabelecido [4].

A profundidade de descarga indica, em termos percentuais, quanto da capacidade nominal da bateria foi retirada a partir do estado de plena carga.

Quando uma bateria é descarregada parcialmente, sem atingir o potencial de corte, diz-se que ela está em um estado parcial de carga e define-se a profundidade de descarga (DOD, do inglês *Depth Of Discharge*) através da seguinte expressão:

$$DOD = \frac{Q_{utilizada}}{Q_{nominal}} \quad (13)$$

### 3.14. Estado de Saúde (SOH)

O estado de saúde (SOH – do inglês *State of Health*) é um indicador estimativo da capacidade de uma bateria, em comparação com uma bateria nova. É um importante parâmetro de avaliação, pois determina o seu tempo de vida útil (número de ciclos) e auxilia na manutenção dos sistemas eletrônicos abastecidos com estas baterias [16]. Reflete o estado geral da bateria e sua capacidade de desempenho, levando em conta fatores como carga, resistência interna, tensão e auto-descarga [17].

O SOH é a razão entre a capacidade de descarga de uma bateria completamente carregada ( $Q$ ) com a sua capacidade nominal ( $Q_{nominal}$ ), conforme a equação abaixo:

$$SOH = \frac{Q}{Q_{nominal}} \quad (14)$$

Obviamente, a capacidade  $Q$  deve ser avaliada na mesma taxa que a capacidade nominal.

Durante a vida útil de uma bateria, o seu desempenho ou “saúde” tende a deteriorar-se gradualmente, devido às alterações físicas e químicas irreversíveis que ocorrem no interior do sistema. A finalidade da determinação do SOH é fornecer uma indicação do desempenho que pode ser esperado da bateria no seu estado atual ou apontar quanto tempo de vida útil já foi consumido e quanto ainda resta antes da substituição do equipamento [8]

A determinação do estado de saúde da bateria leva em conta alguns parâmetros da mesma que mudam com a idade, como a impedância e a resistência interna [8]. Alterações nestes parâmetros normalmente significam que outras mudanças no desempenho da bateria podem ter ocorrido, como perda da capacidade nominal, corrosão ou aumento da temperatura

durante a operação, por exemplo [18].

Como o *SOH* é determinado em comparativo à uma condição da bateria nova, o sistema de medição deve sempre manter esta condição determinada para a avaliação. Por exemplo, se a impedância é o parâmetro que está sendo monitorado, o sistema deve manter este parâmetro como referência para todas as medidas. Da mesma forma para o uso de ciclos de carga / descarga [8].

### 3.15. Estado de Carga (*SOC*)

O estado de carga (*SOC*, do inglês *State of Charge*) é um importante parâmetro da bateria e está relacionado com a carga elétrica armazenada. Aponta para a capacidade disponível, ou seja, o quanto uma bateria está carregada em comparação com a sua capacidade nominal. Teoricamente, quando uma bateria está totalmente carregada possui *SOC* igual a 100% e quando está completamente descarregada, possui *SOC* igual a 0% [4].

O *SOC* é simplesmente a capacidade remanescente de uma bateria em estado parcial de carga:

$$SOC = \frac{Q_{\text{remanescente}}}{Q_{\text{nominal}}} = \frac{Q_{\text{nominal}} - Q_{\text{utilizada}}}{Q_{\text{nominal}}} = 1 - DOD \quad (15)$$

### 3.16. Determinação do *SOC* e *SOH*

As definições 14 e 15 mostram que as determinações do *SOC* e *SOH* da bateria envolvem ambas a determinação da capacidade da bateria em uma taxa específica. A diferença é que o *SOC* é estimado para uma bateria em estado parcial de carga enquanto o *SOH* é estimado para uma bateria completamente carregada.

Dentre os diversos métodos utilizados, o mais direto e confiável é realizar uma descarga até *DOD* de 100%. O principal método utilizado atualmente para a determinação do *SOH* é a submissão da bateria a um ciclo completo de carga e descarga para obtenção da capacidade atual, ou seja, na descarga avalia-se a quantidade de carga disponível na bateria (processo espontâneo) [16]. Apesar de preciso, este método não é vantajoso, pois além de o tempo de análise ser longo dependendo do valor da corrente elétrica utilizada, a bateria deve

ser retirada de operação durante este período de avaliação.

Alguns métodos que utilizam medidas das variáveis das baterias, como tensão e impedância eletroquímica também são utilizados para a determinação da capacidade das baterias.

#### 3.16.1. Método baseado em Medidas de Tensão

A metodologia envolvendo medidas de tensão, embora seja muito popular, não é muito precisa, pois este sistema relaciona a tensão da bateria durante a descarga com a carga remanescente. Apesar de a tensão da bateria diminuir continuamente durante a descarga, a relação entre os valores da tensão e da carga ainda disponível na bateria varia consideravelmente em função da temperatura e da corrente de descarga. Para eliminar o erro de estimativa, seria necessário conhecer a dependência da tensão pela temperatura e a corrente de descarga, porém esta medida algorítmica tornaria o método complexo e caro [4].

#### 3.16.2. Método baseado na Medida de Propriedades Físicas do Eletrólito

Este método consiste na relação da densidade do eletrólito com a capacidade da bateria e é amplamente utilizado para a determinação do *SOC* de baterias chumbo-ácido não seladas. A densidade da solução é medida direta ou indiretamente, por concentração de íons, condutividade, viscosidade, entre outros [19].

Os problemas relacionados com esta técnica são a estratificação do eletrólito, a perda de água e estabilidade dos sensores em longo prazo. Os dois primeiros podem ser evitados pela circulação do eletrólito e sistemas de reabastecimento de água. Outra desvantagem é a imprecisão da técnica em processo a altas correntes, pois nestes casos a baixa difusão do eletrólito é uma fonte de erros [19].

#### 3.16.3. Método baseado na Medida do Potencial de Circuito Aberto

Esta técnica relaciona de maneira linear o potencial de circuito aberto da célula e o estado de carga da bateria e é aplicada em baterias onde são comuns longos períodos de circuito aberto.

Em casos em que os períodos de circuito aberto ocorrem apenas esporadicamente, é necessária a combinação desta com outras técnicas para garantir a indicação contínua do *SOC*. Um fator importante a ser considerado é o que se entende por período de descanso. Geralmente, um fluxo de corrente mínima é necessário para monitorar alguns aparelhos e, nestes casos, o potencial de circuito aberto nunca é alcançado. Além disso, a estratificação do eletrólito também pode gerar resultados imprecisos nesta medida [19].

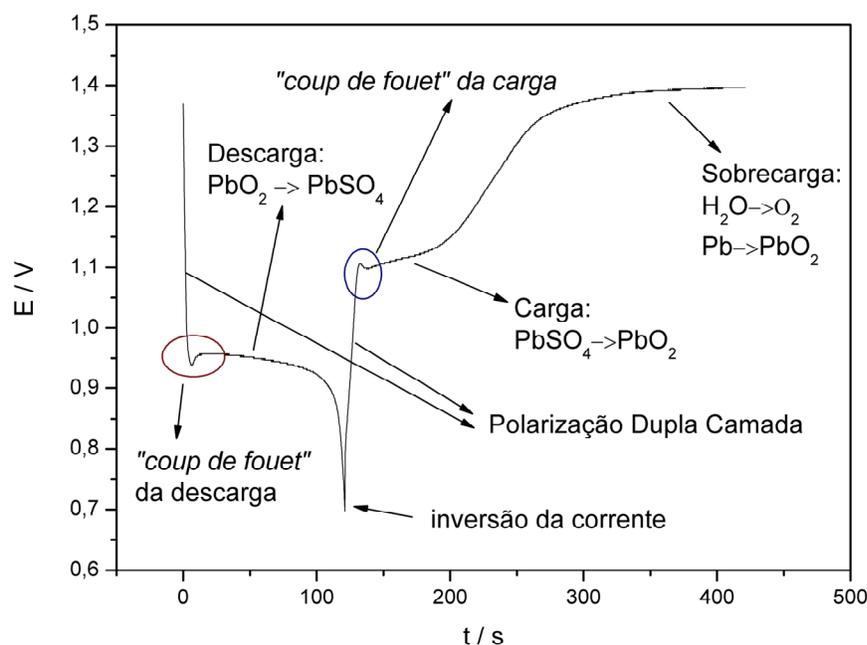
Outras metodologias sofisticadas e precisas para a determinação da capacidade das baterias estão sendo desenvolvidas atualmente. Técnicas como a utilização de Inteligência artificial e Lógica Fuzzy (Lógica Difusa) estão sendo aplicadas, principalmente em países onde os veículos elétricos já são uma realidade [4]. Porém, o elevado custo e a necessidade de supercomputadores, são limitações para o uso destas técnicas. Medidas de impedância eletroquímica também são utilizadas, porém também são limitadas devido ao elevado custo dos equipamentos necessários para a análise.

Neste trabalho, será aprofundada a revisão sobre os métodos que utilizam o fenômeno “*coup de fouet*” para determinação da capacidade da bateria, pois a proposta de uma nova metodologia utilizando este fenômeno é o tema da presente pesquisa.

### **3.17. “*Coup de fouet*”**

O “*coup de fouet*” é um fenômeno particular das baterias chumbo-ácido, que ocorre no início da descarga de uma bateria já totalmente carregada. É caracterizado por uma queda de potencial de aproximadamente 10 a 30 mV por célula, com duração de alguns minutos ou menos, dependendo das condições de funcionamento da bateria, que é finalizado quando uma tensão de patamar é atingida [20].

A Figura 8 mostra uma curva de descarga/carga (cronopotenciometria) típica para uma placa positiva da bateria de chumbo-ácido sob controle galvanostático (corrente constante), indicando os principais processos físico-químicos correspondentes. O sistema é inicialmente submetido a uma corrente catódica (descarga) até atingir o potencial de corte (700 mV) e depois submetido a uma corrente anódica (carga).



**Figura 8:** Variação do potencial em função do tempo, para um eletrodo de Pb/PbO<sub>2</sub> em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4.6M durante um ciclo de descarga e carga a 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Quando se inicia a carga ou a descarga, uma variação abrupta de potencial ocorre devido à polarização da dupla camada elétrica na interface material ativo/eletrólito. Quando os potenciais apropriados são atingidos, as reações de carga e descarga se iniciam e o potencial é mantido praticamente constante. Entre as regiões de controle capacitivo e faradaico aparecem os fenômenos denominados como “*coup de fouet*” da descarga (círculo vermelho) e da carga (círculo azul).

O termo “*coup de fouet*” é uma expressão francesa que pode ser traduzida como o “estalar do chicote”, indicando um comportamento inercial nos processos de carga e descarga [20]. Assim, um sobrepotencial adicional seria necessário para “colocar as reações em movimento” que, uma vez iniciadas, prosseguem com potencial praticamente constante.

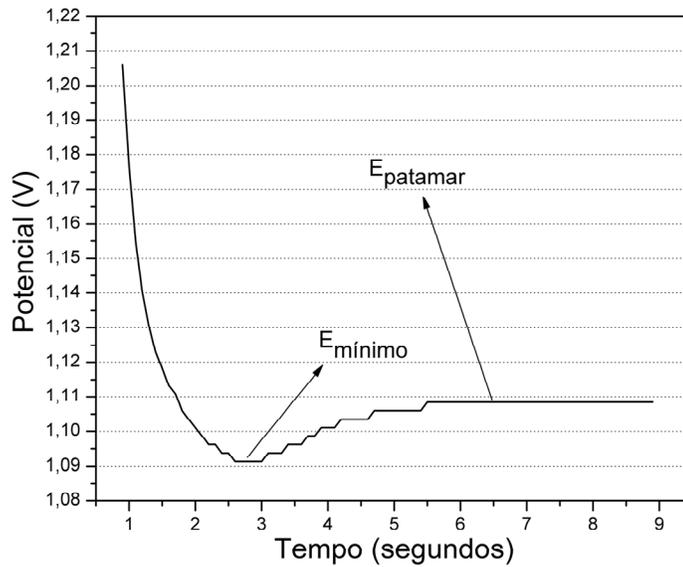
O fenômeno “*coup de fouet*” é muito complexo e poucos autores têm dedicado suas pesquisas para determinar o mecanismo responsável por esta queda de tensão. Conforme Pascoe e Anbuky [20], este fenômeno é atribuído às reações eletroquímicas que ocorrem no interior da bateria chumbo-ácido. Berndt e Voss [21] atribuem este fenômeno à supersaturação do eletrólito durante os primeiros instantes da descarga, o que causaria a cristalização de núcleos de PbSO<sub>4</sub> sobre o Pb<sup>2+</sup>. Pavlov e colaboradores [22,23] afirmam que durante a

sobrecarga, o  $\text{PbO}_2$  amorfo absorve oxigênio, transformando-se em cristais de  $\text{PbO}_2$  durante a descarga. Oliveira e Lopes [17] consideram que o “*coup de fouet*” está relacionado com uma camada dielétrica de  $\text{PbO}_2$  na interface  $\text{Pb}/\text{PbO}_2$  formada pela evolução de oxigênio durante a sobrecarga.

### 3.17.1. O “*Coup de Fouet*” da Descarga

Os primeiros trabalhos publicados na literatura atribuem o fenômeno a um sobrepotencial para a nucleação dos cristais de  $\text{PbSO}_4$  sobre a superfície de  $\text{PbO}_2$  [20]. A idéia é originada pelo fato de que o “*coup de fouet*” só aparece em baterias completamente carregadas. Assim, a carga completa seria necessária para eliminar todos os cristais de  $\text{PbSO}_4$  que agiriam com agentes nucleantes, eliminando o sobrepotencial de nucleação. Embora esta idéia seja amplamente aceita, publicações mais recentes mostram diversas evidências experimentais contrárias: i) microscopias eletrônicas de varredura mostram que, mesmo em placas completamente carregadas, existem cristais de  $\text{PbSO}_4$  [24]; ii) placas sulfatadas apresentam “*coup de fouet*” [24]; iii) a variação da carga do “*coup de fouet*” em função da densidade de corrente e a variação do sobrepotencial em função da concentração de ácido sulfúrico não correspondem ao previsto pelas teorias de nucleação e crescimento [17]; iv) eletrodos de  $\text{PbO}_2$  depositados sobre grafite não apresentam “*coup de fouet*” [17]; v) sob condições hidrodinâmicas, isto é, com o eletrólito sob circulação forçada, a amplitude do “*coup de fouet*” diminui [25].

Pascoe e Anbuky [26] foram os primeiros a propor o uso do “*coup de fouet*” na estimativa da capacidade de baterias. Os autores estudaram o comportamento da voltagem no ponto de mínimo ( $E_{\text{mín}}$ ) em função da capacidade da bateria e encontraram uma correlação linear entre ambos. Com base nesta correlação, os autores propõem um modelo linear para estimar a capacidade de baterias, envolvendo a correlação acima mencionada e o efeito da temperatura [26, 27]. A Figura 9 mostra uma ampliação da região do “*coup de fouet*”, apontando para os potenciais mínimo ( $E_{\text{mín}}$ ) e de patamar ( $E_p$ ). Estimativas mais sofisticadas, envolvendo outros parâmetros experimentais, foram propostas com base no mesmo tipo de modelo [28]. Bose e colaboradores encontraram o mesmo tipo de correlação em baterias envelhecidas, sugerindo que o método pode ser utilizado para avaliar o *SOH* de baterias [29, 30].



**Figura 9:** Ampliação da região do “*coup de fouet*” de descarga, apontando para os potenciais mínimo ( $E_{\text{mín}}$ ) e de patamar ( $E_p$ ).

O fato de que a estimativa do *SOH* pode ser feita em apenas alguns minutos sem necessidade de descarregar completamente a bateria é extremamente vantajoso e tem sido objeto de inúmeras patentes [31, 32]. Entretanto, o potencial  $E_{\text{mín}}$  sofre a influência de diversos outros parâmetros experimentais que colocam em dúvida a aplicabilidade do método. Por exemplo, Dellaile e colaboradores [24] verificaram que  $E_{\text{mín}}$  depende do tempo de circuito aberto após a carga, questionando a aplicabilidade do método para baterias com regimes irregulares de ciclagem. Além disso, a variação de  $E_{\text{mín}}$  segue padrão idêntico à variação do potencial de patamar, indicando que este comportamento reflete a resistência interna da bateria e não um fenômeno particular que ocorre na região do “*coup de fouet*”, sendo, portanto mais prático e confiável medir a resistência interna por métodos diretos.

### 3.17.2. O “*Coup de Fouet*” da Carga

O “*coup de fouet*” da carga tem recebido muito menos atenção do que o fenômeno correspondente na descarga. Com exceção dos trabalhos originais de 1965 [13], apenas um trabalho recente [24] discute este fenômeno. Os autores encontraram diversas similaridades entre o “*coup de fouet*” da descarga e da carga, sugerindo uma origem comum para os dois fenômenos. Segundo estes autores, nenhuma explicação para o “*coup de fouet*” da carga e da

descarga pode ser validada com as evidências presentemente conhecidas, entretanto limitações por transporte de massa estão provavelmente envolvidas no mecanismo.

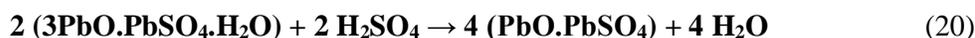
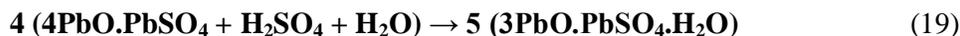
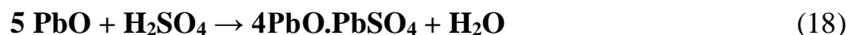
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Eletrodos de trabalho

Todos os eletrodos avaliados neste trabalho foram produzidos em laboratório. Foram estudados eletrodos tubulares, placas empastadas e eletrodos planos. Os parâmetros utilizados na formação dos eletrodos foram baseados no processo de fabricação industrial das baterias comercialmente disponíveis.

#### 4.1.1. Eletrodos Tubulares

Os eletrodos produzidos em formato tubular foram formados por uma pasta de sulfato tribásico de chumbo, obtida pela mistura macerada de PbO (10g), ácido sulfúrico 6 M (0,6 mL) e água (2,4 mL), com densidade final de 4,0 g/cm<sup>3</sup>. As reações químicas que ocorrem durante a formação da pasta podem ser expressas pelas equações a seguir [6]:



Esta pasta foi colocada em tubos cilíndricos de poliestireno, utilizadas na indústria de baterias, com área total de 2,76 cm<sup>2</sup>, já fixados na parte inferior por um suporte adequado de polipropileno. Em cada eletrodo, foi colocado aproximadamente 0,7g de pasta. A definição da área do eletrodo levou em consideração as correntes de carga e descarga, de acordo com os

limites aceitáveis para os equipamentos disponíveis.

Os coletores de corrente utilizados foram hastes de chumbo puro e da liga chumbo-antimônio, colocadas no centro do tubo cilíndrico e fixadas no orifício do suporte inferior. Na parte superior, foram soldadas em haste de cobre dentro de um tubo de vidro, utilizando como solda uma liga de chumbo-estanho. Este tipo de arranjo apresenta inúmeras vantagens, pois o contato elétrico é bastante eficiente e o tubo de vidro confere certa rigidez mecânica aos eletrodos, além de proteger o contato elétrico da ação corrosiva do ácido sulfúrico.

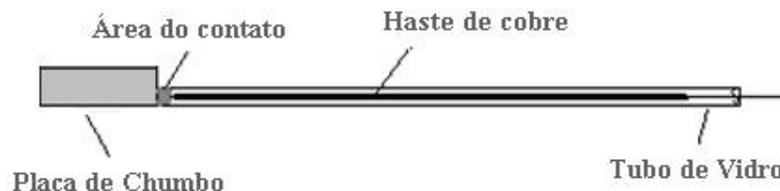
A Figura 10 apresenta um eletrodo tubular produzido no laboratório.



**Figura 10.** Eletrodo tubular constituído por pasta de sulfato tribásico de chumbo após a formação em solução de  $H_2SO_4$ .

#### 4.1.2. Eletrodos Empastados

Os eletrodos empastados utilizados neste trabalho foram recortados de uma placa positiva de bateria industrial e apresentavam área geométrica de, aproximadamente,  $0,5 \text{ cm}^2$  e massa da pasta de cerca de 125 mg. A área do eletrodo foi definida tendo como base os limites aceitáveis pelos equipamentos disponíveis para a realização dos ciclos galvanostáticos. Em cada placa, foi deixada uma extremidade da grade que, através de um suporte metálico, foi afixada a um fio de cobre, utilizado para o contato elétrico. Para impedir a área de contato elétrico com o eletrólito, um tubo de vidro foi afixado ao início da grade através de uma cola de secagem rápida, a base de resina epóxi. Este arranjo apresenta boa resistência e impede a corrosão da área de contato. A Figura 11 apresenta um esquema da placa empastada.



**Figura 11.** Esquema de um eletrodo empastado produzido em laboratório, utilizando parte de uma placa positiva de bateria industrial.

#### 4.1.3. Eletrodos planos

Os eletrodos planos foram produzidos utilizando moldes desenvolvidos a partir de resina de silicone. O eletrodo plano é constituído por uma haste de chumbo puro ou da liga chumbo-antimônio (máximo 3% de antimônio) envolta por uma espessa camada de resina epóxi inerte. Através de uma solda de chumbo-estanho, a haste de chumbo puro foi afixada a um fio de cobre, com a finalidade de manter o contato elétrico.

Os eletrodos planos foram produzidos em diferentes áreas geométricas para avaliação da capacidade. A Figura 12 mostra estes eletrodos.

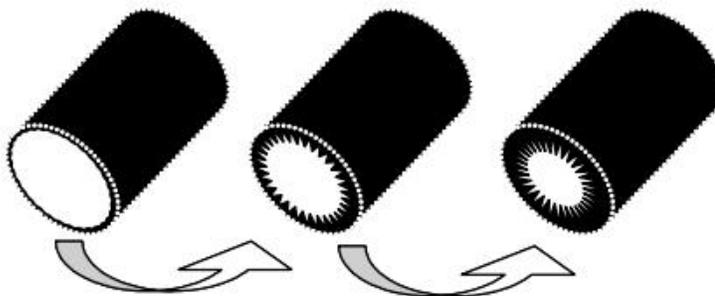


**Figura 12.** Eletrodos planos (Planté) produzidos em laboratório com diferentes áreas geométricas.

#### 4.1.4. Formação dos eletrodos

O processo de formação dos eletrodos foi realizado utilizando metodologia semelhante aos parâmetros utilizados pela indústria de baterias. A referência [2] apresenta a descrição completa do processo de produção das baterias chumbo-ácido comercialmente disponíveis.

A formação dos eletrodos tubulares e empastados foi realizada em solução de ácido sulfúrico 0,86 M com corrente constante de 10 mA. O final da formação era detectado através da mudança de coloração e forte evolução gasosa em ambas as placas assegurando um tempo mínimo de formação de 48 horas. O eletrodo tubular que antes da formação era amarelado tornou-se preto e a placa positiva empastada que apresentava tonalidade rósea também ficou preta. Previamente à formação, os eletrodos eram mantidos em circuito aberto durante duas horas para a entrada de  $H_2SO_4$  nos poros da pasta e a conseqüente sulfatação da superfície da placa. Este processo (conhecido como “*soaking*”, na indústria de baterias) é muito importante na formação dos eletrodos, pois a produção de um filme de pequenos cristais de sulfato de chumbo na superfície dificulta a sulfatação do restante do material precursor. A Figura 13 apresenta um esquema do fechamento dos macroporos da placa positiva durante o período de imersão da bateria na solução de ácido sulfúrico, devido a formação de cristais de sulfato na superfície [33].



**Figura 13.** Esquema de como ocorre o fechamento dos macroporos de uma placa de bateria durante o processo de “*soaking*” em solução de ácido sulfúrico [2].

Após a formação, a solução eletrolítica foi substituída por ácido sulfúrico de concentração 4,6 M, para o desenvolvimento de todas as medidas.

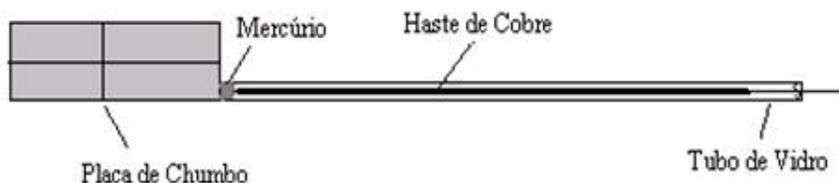
Os eletrodos planos foram formados por 30 ciclos consecutivos de carga e descarga, com corrente de descarga de  $10 \text{ mA/cm}^2$  durante 4 horas e corrente de carga de  $5 \text{ mA/cm}^2$  durante 20 horas. Na superfície do eletrodo plano, após a formação, foi possível observar uma pequena camada escura, característica do  $PbO_2$ .

## 4.2. Contra-Eletrodo

O contra-eletrodo de chumbo esponjoso utilizado foi recortado de uma placa negativa de uma bateria industrial, e apresentava área geométrica (considerando as duas faces) de aproximadamente  $2,0 \text{ cm}^2$  e massa de pasta de cerca de 0,5g.

Antes de proceder o corte da placa, o material das áreas adjacentes ao material a ser recortado, era retirado. Para tanto, a ligação entre as pastas da placa a ser recortada e dos retângulos adjacentes era rompida cuidadosamente riscando-se o contorno com um estilete até a separação completa do material. Áreas cujas pastas apresentassem trincas ou partes desprendidas não eram utilizadas.

Em cada placa, uma extremidade da grade era deixada para fazer o contato elétrico com a haste de cobre. Este contato era realizado através de um tubo de vidro com algumas gotas de mercúrio. A fixação da grade ao tubo de vidro foi realizada com a utilização de uma cola de resina epóxi. A Figura 14 mostra um esquema do contra-eletrodo pronto.



**Figura 14.** Desenho esquemático de um contra eletrodo de chumbo esponjoso, recortado de uma placa negativa da bateria industrial, montado em laboratório.

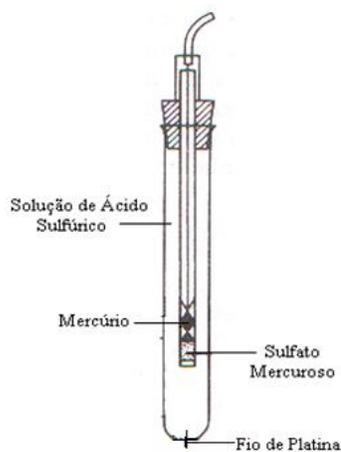
## 4.3 Eletrodo de Referência

O eletrodo de referência utilizado foi de mercúrio / sulfato mercurioso ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na qual a concentração de ácido sulfúrico utilizada foi sempre a mesma da solução de trabalho. O potencial do eletrodo de referência em relação ao padrão de hidrogênio é de 0,620V [6].

A montagem do eletrodo consiste em adicionar mercúrio até cobrir o fio de platina, acrescentar a mistura macerada de sulfato de mercúrio I e mercúrio metálico e, a seguir, encher o tubo de vidro com a solução de ácido sulfúrico de concentração adequada.

Após o preparo, o eletrodo deve ficar imerso por 24 horas para estabilização. A Figura

15 apresenta o desenho do eletrodo de referência utilizado.

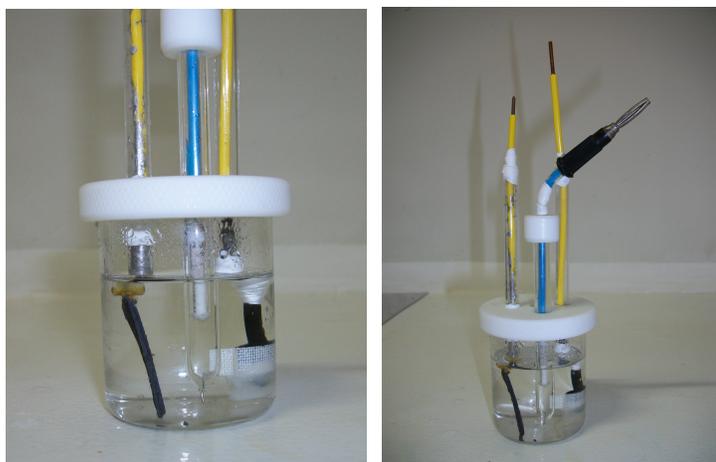


**Figura 15.** Esquema de um eletrodo de referência de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

#### 4.4. Montagem da cela

Foram utilizadas celas eletrolíticas convencionais de três eletrodos e um único compartimento. Os eletrodos foram presos na cela utilizando fita teflon, na altura do recipiente, de maneira a manterem-se firmes e sem contato entre si na solução.

A Figura 16 mostra uma cela montada:



**Figura 16.** Cella eletroquímica montada com os três componentes: eletrodos de trabalho, de referência e contra-eletrodo.

#### 4.5. Ciclos Galvanostáticos

Para a realização dos ciclos galvanostáticos, foi utilizado um potenciostato da marca Omnimetra, modelo PG39A (Figura 17).



**Figura 17.** Potenciostato modelo PG39 A, da Omnimetra, utilizado para o desenvolvimento dos ciclos galvanostáticos [34].

Para os eletrodos de trabalho tubulares e empastados, após a formação e a substituição da solução de ácido sulfúrico 0,86 M pela concentração de 4,6 M, foi iniciada a estabilização, que consistiu em cinco ciclos de carga e descarga. As cargas dos ciclos de estabilização foram feitas a 10 mA por cinco horas e as descargas a 10 mA durante duas horas.

Após inúmeras medidas preliminares, com diferentes correntes de descarga, foram estabelecidos os seguintes critérios para a realização dos ciclos galvanostáticos: correntes absolutas de descarga 3, 5, 7, 10, 15 e 25 mA, até um potencial de corte de 700 mV em relação ao eletrodo de referência; corrente absoluta de carga 10 mA até o potencial de 1,35 V e a partir daí, por um tempo fixo de cinco horas. Estas correntes foram escolhidas levando em conta principalmente o tempo de descarga, para se obter capacidades entre os valores de  $C/5$  e  $C/20$  normalmente avaliados para baterias comerciais. A corrente e o tempo de carga foram definidos com o objetivo de garantir a sobrecarga da bateria.

Para os eletrodos planos, foram definidos dois tipos de ensaio: 1) cinco ciclos consecutivos de carga e descarga a densidades geométricas de corrente de 10 e 25 mA, respectivamente, sendo a descarga até o potencial de corte de 700 mV em relação ao eletrodo de referência e a carga até o potencial de 1,6V; 2) ciclos de descarga às densidades geométricas de corrente de 0,5; 1,5; 3,0; 5,0; 10 e 25 mA/cm<sup>2</sup> até o potencial de corte de 700 mV e carga de 10 mA/cm<sup>2</sup>, até o potencial de 1,6 V e por mais o tempo fixo de 90 segundos.

Estes parâmetros foram selecionados com o objetivo de avaliar o comportamento do eletrodo plano após a ciclagem e de se obter resultados em densidades geométricas de corrente extremas, ou seja, muito baixas ou elevadas, levando em consideração a área dos eletrodos.

Para os eletrodos tubulares e empastados, foram utilizadas correntes absolutas de carga e descarga, porque para estes não é possível conhecer a área geométrica, uma vez que a porosidade do eletrodo afeta a sua área superficial e com o aumento de ciclos, a mesma tende a ser alterada. Já para os eletrodos planos, são utilizadas densidades geométricas porque a área do eletrodo é conhecida e não muda de acordo com os ciclos de carga e descarga.

#### **4.6. Ciclos de Envelhecimento das Baterias**

As baterias produzidas com eletrodos positivos tubulares foram submetidas a ciclos de carga e descarga e períodos de circuito aberto para promover o desgaste da bateria, a fim de avaliar se o método proposto para a determinação da capacidade permanece válido ao longo da vida útil do acumulador.

Com base nos dados obtidos nas primeiras descargas, foram definidos os parâmetros a serem utilizados para a ciclagem.

Cada ciclo completo apresentou a duração de 24 horas, divididos da seguinte forma: as 10 primeiras horas em corrente de carga a 14 mA; as próximas 8 horas em descarga à corrente constante de 3,5 mA e posteriormente, após descarregadas, mantidas por 6 horas em circuito aberto.

#### **4.7. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para avaliar a área superficial e a porosidade dos eletrodos positivos empastados e tubulares formados, as amostras foram submetidas a análises de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

A preparação das amostras para esta análise, consistiu na lavagem dos eletrodos com água destilada em abundância e na imersão das placas por alguns minutos, para a retirada do ácido do interior dos poros. Após estes procedimentos, as amostras foram secadas em estufa a 50°C. Depois de seco, o material ativo foi extraído das placas, com a ajuda de uma espátula,

com cuidado para manter a estrutura porosa original.

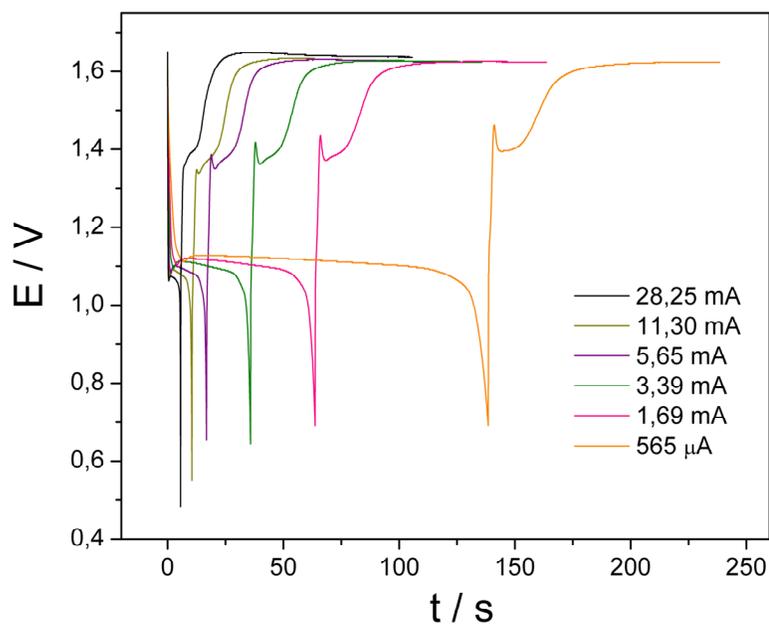
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos Eletrodos

Os tipos de eletrodos estudados possuem porosidade e superfícies ativas muito diferentes. Uma vez que a densidade real de corrente não é conhecida, a comparação entre os eletrodos distintos se faz através dos tempos de descarga, supondo implicitamente que tempos iguais de descarga equivalem a densidades de corrente iguais. Para uma caracterização adequada em uma ampla faixa de correntes, a determinação dos coeficientes de Peukert, segundo a equação 11, é bastante importante.

#### 5.1.1. Eletrodos Planos (Eletrodos de Planté)

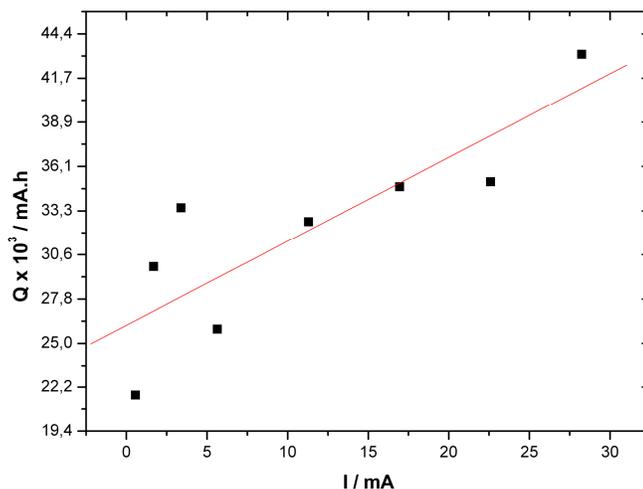
A Figura 18 mostra curvas de carga e descarga em diferentes correntes para um eletrodo plano.



**Figura 18.** Curvas de carga e descarga típicas para eletrodos planos. Cargas realizadas a  $10 \text{ mA/cm}^2$  até atingir o potencial de patamar ( $1.6\text{V}$ ) e depois por mais  $300 \text{ s}$ . Descargas realizadas até o potencial de corte de  $700 \text{ mV}$ . Correntes de descarga indicadas na Figura. Área do eletrodo  $1,13 \text{ cm}^2$ .

O comportamento típico para um eletrodo positivo de bateria de chumbo-ácido é reproduzido nas curvas de descarga. Os patamares de carga, descarga e sobrecarga estão claramente definidos. É interessante notar que o patamar de sobrecarga ocorre em potenciais relativamente elevados (1.6V). Este fato é consequência das elevadas densidades de corrente utilizadas na descarga. Quando comparadas com as descargas em eletrodos empastados e tubulares este ponto ficará mais evidente.

O comportamento em relação à capacidade é diferente de uma bateria típica, conforme pode ser visto na Figura 19.



**Figura 19.** Comportamento da capacidade de uma bateria produzida com eletrodo plano em diversas correntes de descarga. Área do eletrodo 1.1 cm<sup>2</sup>. A linha vermelha é apenas para indicar a tendência crescente.

Observa-se na Figura 19 uma tendência de aumento da capacidade com o aumento da corrente. Esta tendência não têm significado físico e ocorre na direção contrária ao normalmente observado nas baterias comerciais. Este aumento de capacidade pode ser atribuído a dois efeitos: aumento da porosidade do eletrodo ao longo dos ciclos de carga e descarga e oxidação do substrato de Pb a PbO<sub>2</sub> durante a sobrecarga com conseqüente aumento da quantidade de material ativo.

O efeito de variação de área superficial ao longo dos ciclos é bastante conhecido, visto que as primeiras baterias de chumbo-ácido, denominadas baterias de Plantè (em homenagem ao seu inventor Gaston Plantè), eram constituídas de folhas de chumbo sobre as quais o PbO<sub>2</sub> era formado galvanostaticamente de forma muito similar aos eletrodos apresentados neste

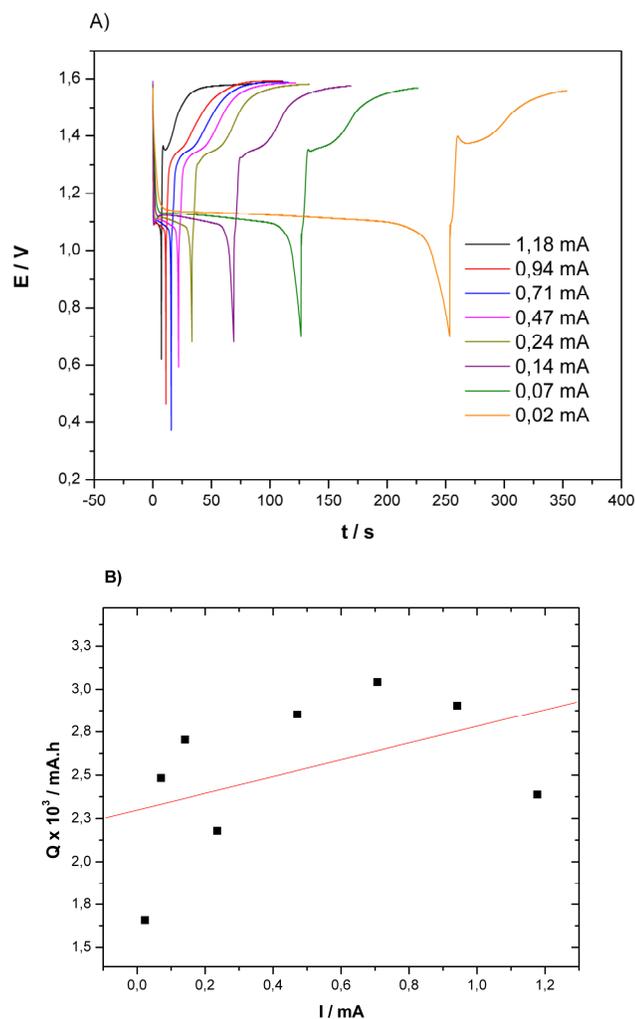
trabalho. Nestas baterias, a capacidade aumentava drasticamente ao longo dos primeiros ciclos devido à variação de área superficial do material ativo provocada pela diferença de volume molar entre o sulfato de chumbo e o dióxido de chumbo, conforme indicado na Tabela 1 [13].

**Tabela 1.** Características Físico-Químicas dos constituintes da bateria chumbo-ácido [13]

<b>Substância</b>	<b>Massa Molar (g / mol)</b>	<b>Densidade (Kg / L)</b>	<b>Volume Molar por mol de Pb (cm<sup>3</sup> / mol)</b>
Pb	207,19	11,341	18,25
PbO	223,19	9,35	23,9
3PbO.PbSO <sub>4</sub>	990,83	6,5 – 7,0	38,0 – 35,0
PbSO <sub>4</sub>	303,25	6,3	48,2
β-PbO <sub>2</sub>	239,19	9,5	25,15
α-PbO <sub>2</sub>	239,19	9,8	24,3

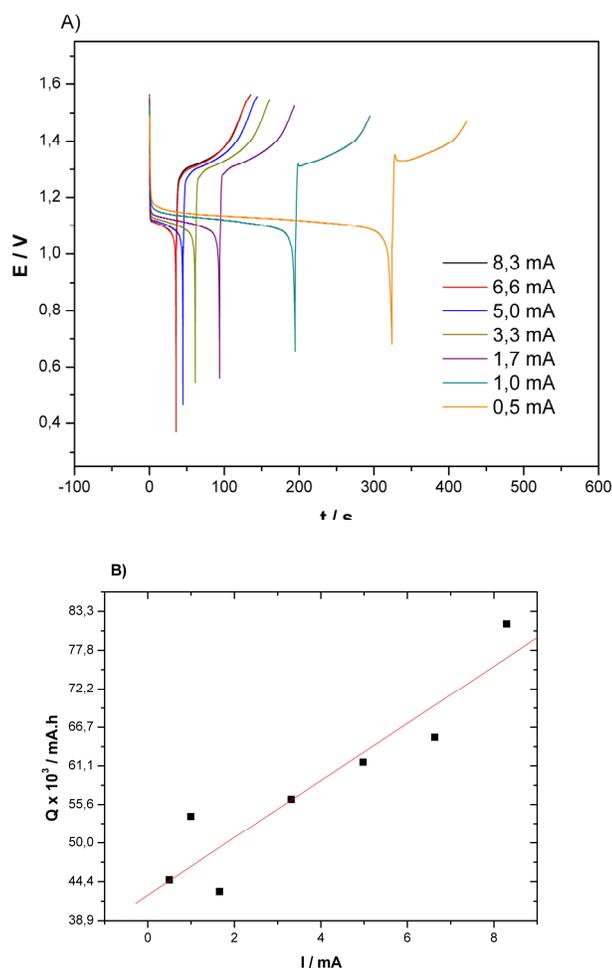
A variação de porosidade, embora benéfica do ponto de vista da densidade energética, se excessiva, acaba provocando a desagregação e queda do material ativo. Modernamente, o material ativo de baterias é produzido a partir de uma pasta de sulfato tribásico de chumbo (3PbO.PbSO<sub>4</sub>), cujo volume molar é significativamente menor do que o do PbSO<sub>4</sub>, estabelecendo um compromisso ideal entre a formação de porosidade e a estrutura mecânica do material ativo.

As Figuras 20 e 21 mostram descargas galvanostáticas típicas para eletrodos planos formados sobre substratos de áreas diferentes. Na Figura 20, utilizou-se uma sobrecarga de 100s após atingir o potencial de 1.6V.



**Figura 20.** A) Curvas de carga e descarga típicas para eletrodos planos. Cargas realizadas a  $10 \text{ mA/cm}^2$  até atingir o potencial de patamar (1.6V) e depois por mais 100 s. Correntes de descarga indicadas na Figura. Descargas realizadas até o potencial de corte de 700 mV. B) Capacidade em função da corrente de descarga. Área do eletrodo  $0.05 \text{ cm}^2$ . A linha vermelha é apenas para indicar a tendência crescente.

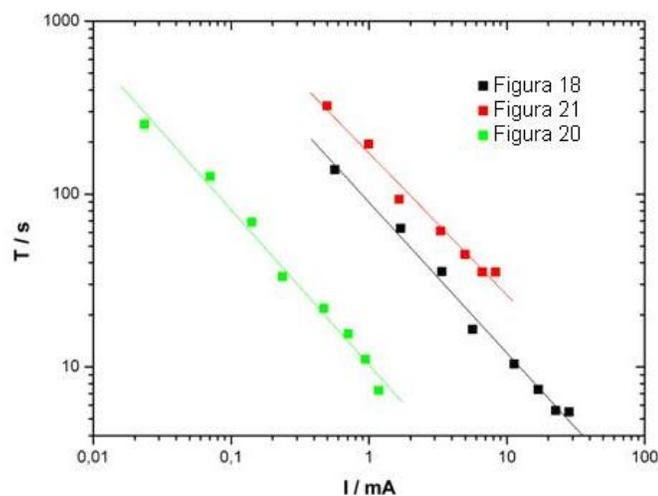
Na Figura 21, a descarga era iniciada assim que o potencial atingia 1.6 V, ou seja, sem o período de sobrecarga.



**Figura 21.** A) Curvas de carga e descarga típicas para eletrodos planos. Cargas realizadas a  $10 \text{ mA/cm}^2$  até atingir o potencial de patamar (1.6V). Correntes de descargas descritas na Figura. Descargas realizadas até o potencial de corte de 700 mV. B) Capacidade do eletrodo em função da corrente de descarga. Área do eletrodo  $0,33 \text{ cm}^2$ . A linha vermelha é apenas para indicar a tendência crescente

Nestes experimentos procurou-se minimizar a sobrecarga de forma a eliminar o efeito do aumento da quantidade de material ativo, entretanto a mesma tendência de aumento da capacidade é verificada, indicando que o aumento de porosidade mencionado acima é o responsável pelo aumento de capacidade.

Aplicando a equação de Peukert, conforme descrito no item 3.8, aos dados das Figuras 18, 20A e 21A, obtém-se a Figura 22.



**Figura 22.** Aplicação da equação de Peukert para os dados representados nas Figuras 18, 20 e 21.

Observa-se o comportamento linear esperado, com os valores para as constantes  $\log K$  e  $n$  indicados na Tabela 2. O valor de  $n < 1$  indica o aumento da capacidade com a corrente que, conforme já discutido, não tem significado físico e é resultado da alteração da porosidade do material ao longo dos ciclos.

**Tabela 2.** Valores das constantes  $n$  e  $\log K$  obtidas para eletrodos planos submetidos a diferentes condições de sobrecarga, com os respectivos valores de coeficiente de correlação linear.

Condição do Eletrodo	$n$	Log $K$	R
Com sobrecarga	0,87	1,95	0,996
Sobrecarga minimizada	0,82	2,23	0,991
Sem sobrecarga	0,90	1,01	0,994

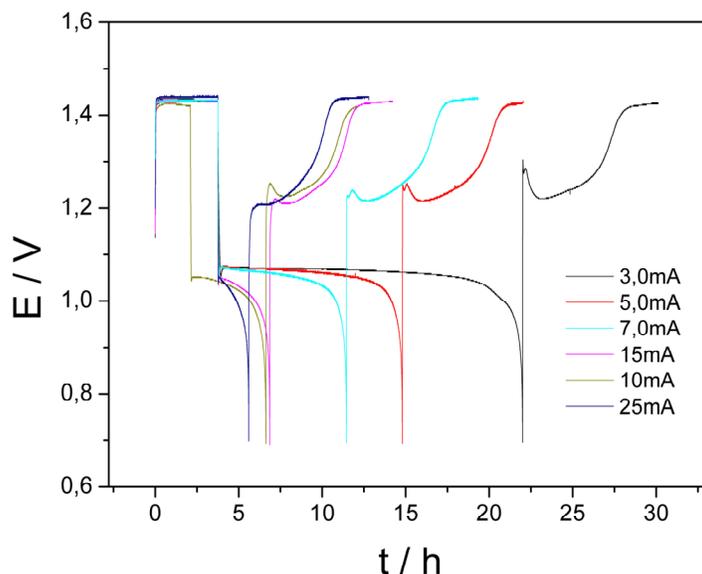
Uma vez que os eletrodos foram formados sobre substratos de áreas geométricas muito diferentes, a quantidade de material ativo em cada eletrodo é diferente, resultando em capacidades distintas e valores distintos do coeficiente  $K$ . É surpreendente que o eletrodo de maior área (Figura 18) tenha apresentado capacidades menores que o eletrodo de área intermediária (Figura 21). Possivelmente, o excesso de sobrecarga, danificou o eletrodo da

Figura 18, reduzindo a sua capacidade.

Apesar das diferenças entre as áreas dos substratos e das diferenças entre as sobrecargas aplicadas, todos os eletrodos respondem à equação de Peukert de forma bastante satisfatória e com coeficientes  $n$  relativamente próximos. Isto mostra que o coeficiente  $n$  depende essencialmente a estrutura morfológica da placa que é determinada pelo processo de fabricação do eletrodo.

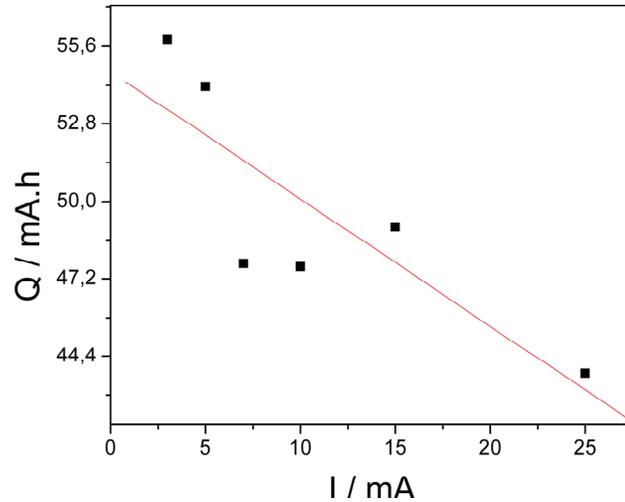
### 5.1.2 Eletrodos Tubulares

Curvas cronopotenciométricas típicas obtidas para eletrodos tubulares produzidos em laboratório estão representadas na Figura 23. O comportamento típico é novamente observado. Os patamares de carga, descarga e sobrecarga estão bem definidos e o “*coup de fouet*” da carga e da descarga estão bem caracterizados. É importante notar que as descargas mais lentas são da ordem de 20 horas, ou seja, muito superiores às descargas mais lentas dos eletrodos planos que são da ordem de 300 s, indicando que as densidades de corrente reais envolvidas são muito menores.



**Figura 23.** Comportamento típico de um eletrodo tubular submetido a ciclos de carga e descarga utilizando diferentes correntes de descarga. Cargas realizadas a 10 mA até atingir o potencial de 1.35 V e depois por mais 1h. Correntes de descarga indicadas na Figura. Descargas realizadas até o potencial de corte de 700 mV.

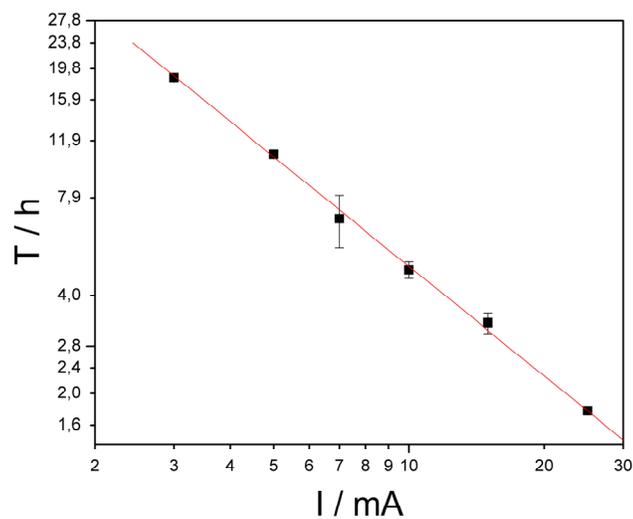
A Figura 24 mostra a variação típica da capacidade dos eletrodos tubulares em função da corrente de descarga.



**Figura 24.** Capacidade dos eletrodos tubulares em função da corrente de descarga. A linha vermelha é apenas para indicar a tendência decrescente.

Nesta figura, observa-se uma queda de capacidade aproximadamente linear em função da corrente. À medida que a corrente de descarga cresce, a capacidade cai como consequência da limitação difusional do eletrólito nos poros do material ativo. Isto é, a velocidade de transporte dos íons  $H^+$  e  $SO_4^{2-}$  nos poros do material ativo não é suficientemente alta para acompanhar as maiores correntes de descarga, limitando a descarga nas regiões mais internas da placa.

A Figura 25 mostra a linearização da equação de Peukert para as placas tubulares, considerando todas as replicatas realizadas e o erro experimental correspondente.

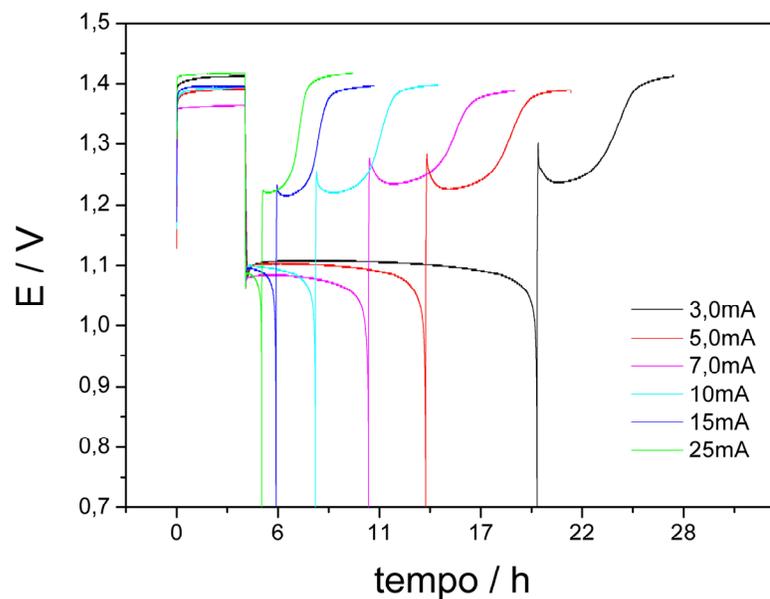


**Figura 25.** Comportamento típico do eletrodo tubular após a linearização da equação de Peukert.

A Figura 25 demonstra a excelente reprodutibilidade dos resultados, indicando que o método de preparação dos eletrodos foi bastante adequado. Este é um fator extremamente importante para a confiabilidade do método da estimativa da capacidade que será proposto mais adiante neste trabalho. A regressão linear mostra um ajuste muito bom ( $R=0.9999$ ) e resultou em  $n = 1.12$  e  $\log K = 5.5$ .

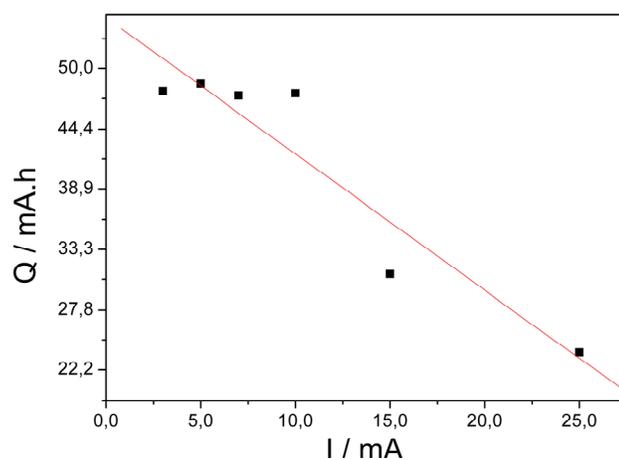
### 5.1.3. Eletrodos Empastados

Curvas cronopotenciométricas típicas obtidas para eletrodos empastados estão representadas na Figura 26.



**Figura 26.** Comportamento típico de um eletrodo empastado submetido a ciclos de carga e descarga utilizando diferentes correntes de descarga. Cargas realizadas a 10 mA até atingir o potencial de 1.35 V e depois por mais 1h. Correntes de descarga indicadas na Figura. Descargas realizadas até o potencial de corte de 700 mV.

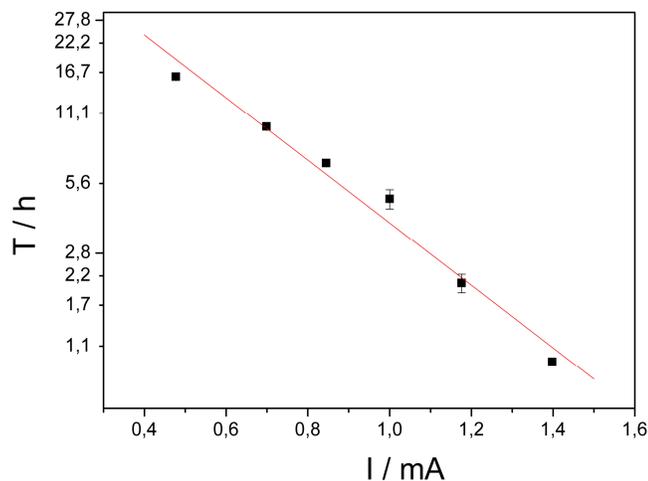
Novamente, na Figura 26, observa-se o comportamento típico já relatado com o aparecimento do “*coup de fouet*” da descarga e da carga. Na Figura 27 avalia-se o comportamento da capacidade em função da corrente.



**Figura 27.** Comportamento típico da capacidade de um eletrodo empastado em função do aumento da corrente de descarga.

Na Figura 27 novamente pode-se observar a tendência de queda da capacidade com o aumento da corrente e este resultado mostra-se mais acentuado para as correntes maiores.

A mesma linearização da equação de Peukert realizada para os eletrodos tubulares acima, foi desenvolvida para as placas empastadas. O resultado obtido para uma placa está apresentado na Figura 28, considerando o erro experimental (avaliado a partir de medidas feitas com a mesma placa).



**Figura 28.** Linearização da equação de Peukert para ciclos realizados em eletrodos empastados, relacionando tempo e corrente de descarga e considerando o erro experimental.

Considerando a regressão linear, os valores de  $n$  e  $\log K$  encontrados foram 1,34 e 5,2, respectivamente, com  $R=0,997$ .

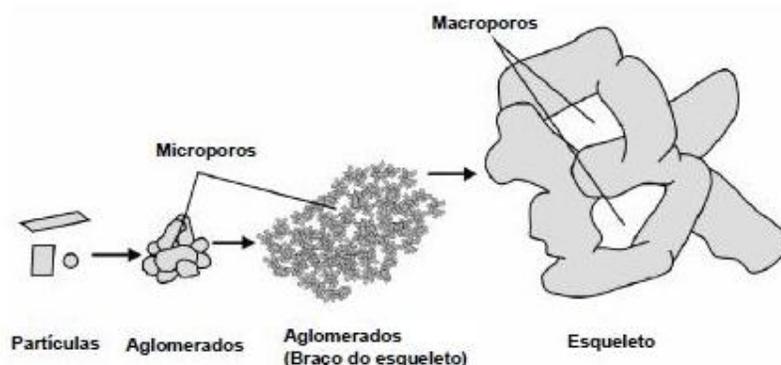
Estes eletrodos empastados, conforme descrito no item 4.1.2., foram produzidos com placas positivas de baterias industriais. Desta forma, não há muita reprodutibilidade de resultado entre as placas, uma vez que não temos controle sobre o processo de produção. Assim, não é possível utilizar medidas em diferentes placas como replicatas. Para cada placa obtém-se um valor de  $n$  diferente que varia entre 1.35 e 1.45.

Uma vez mais, diferenças nos processos de fabricação dos eletrodos resultam em materiais com morfologias distintas e conseqüentemente diferentes parâmetros de Peukert.

No caso dos eletrodos planos, formados por filmes pouco espessos sobre um substrato plano, a quantidade de material ativo é limitada e conseqüentemente o valor de  $K$  é bem menor. No caso dos eletrodos empastados e tubulares, capacidades muito maiores são obtidas,

resultando em um valor maior para  $K$ . É importante ressaltar que embora os valores de  $K$  sejam muito próximos para eletrodos empastados e tubulares, nestes últimos, a massa de material ativo adicionada é muito superior. Esta comparação nos leva a concluir que as placas tubulares têm área de contato com o eletrólito muito menor do que as placas empastadas. Isto sugere que as placas tubulares possuem somente macroporos enquanto as placas empastadas possuem macroporos e microporos. Estes resultados podem ser interpretados considerando o modelo proposto por Pavlov para o material ativo positivo [35].

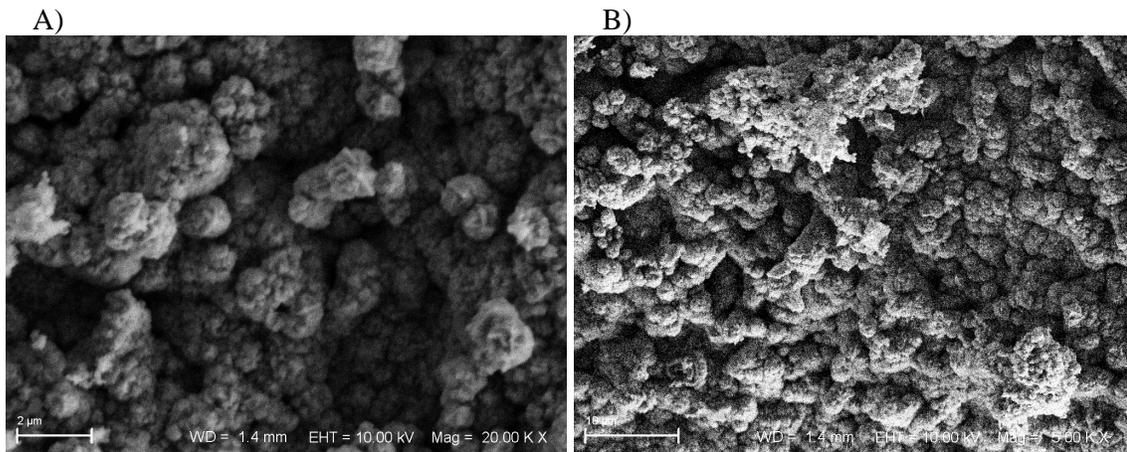
A Figura 29 apresenta um esquema da estrutura de uma placa positiva, apontando para a diferença entre macro e microporos.



**Figura 29.** Esquema dos elementos estruturais básicos do material ativo positivo [8].

Enquanto os macroporos são responsáveis pelo armazenamento e transporte do eletrólito, os microporos são responsáveis pela elevada área superficial do material. Assim, é possível inferir que a placa tubular preparada em nosso laboratório apresenta pouca microporosidade comparada com a placa produzida na indústria.

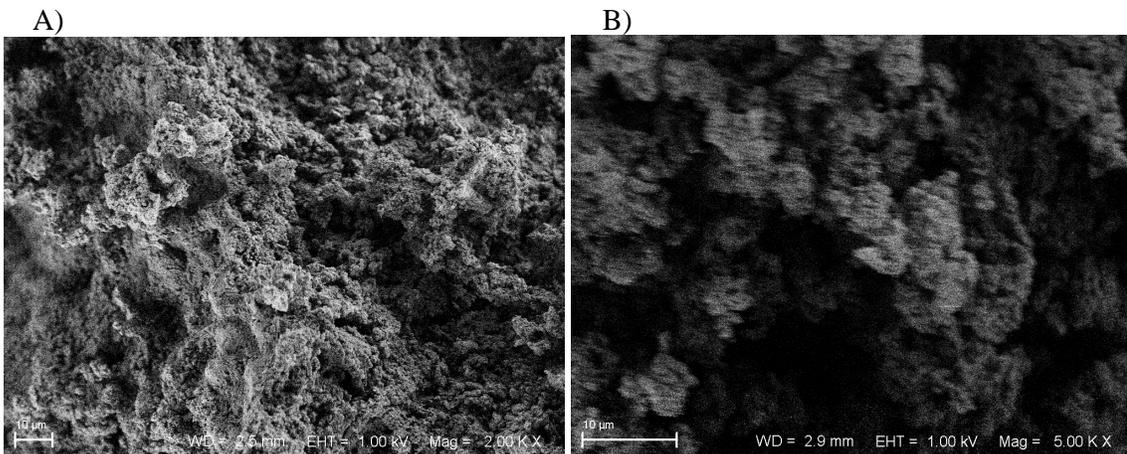
As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de eletrodos empastados e tubulares, mostradas respectivamente nas Figuras 30 e 31 confirmam esta suposição.



**Figura 30.** Micrografias do material ativo de placas empastadas. Aumento de 2000x (A) e 5000x (B).

A Figura 30 mostra claramente os aglomerados de partículas responsáveis pela microporosidade do material ativo dos eletrodos empastados. Na Figura 30 A, os macroporos são claramente percebidos.

Na Figura 31, observa-se claramente que a estrutura de aglomerados de partículas não está devidamente formada, resultando em um material com superfície mais compacta e com grandes macroporos.



**Figura 31.** Micrografias do material ativo de uma placa tubular. Aumento de 2000x (A) e 5000x (B).

Estas diferenças morfológicas também permitem explicar a diferença encontrada nos valores do parâmetro  $n$ . A limitação difusional é muito mais severa quando a microporosidade está presente, levando a um valor de  $n$  mais alto para as placas empastadas.

## 5.2. Comportamento do “*coup de fouet*”

O “*coup de fouet*” é um fenômeno particular das baterias de chumbo-ácido, que aparece em ambas as placas, mas com uma predominância muito maior na placa positiva [36]. No início da descarga de placas completamente carregadas, ocorre um decréscimo do potencial abaixo do patamar até um valor mínimo seguido de um novo aumento até o potencial de patamar, formando um vale ou mínimo, denominado “*coup de fouet*” da descarga, conforme mostrado na Figura 8. No início da carga de placas descarregadas até o potencial de corte, ocorre um aumento do potencial acima do patamar até um valor máximo seguido de uma nova diminuição até atingir o patamar da carga, formando um pico ou máximo, denominado “*coup de fouet*” da carga, conforme mostrado na Figura 8.

Uma das características mais distintivas do “*coup de fouet*” é que ambos os fenômenos não aparecem em placas que sofreram cargas ou descargas parciais, o que deu origem a expressão francesa que pode ser traduzida como o estalar do chicote, significando um componente inercial do sistema, ou seja, a necessidade de uma energia extra para iniciar a carga ou a descarga.

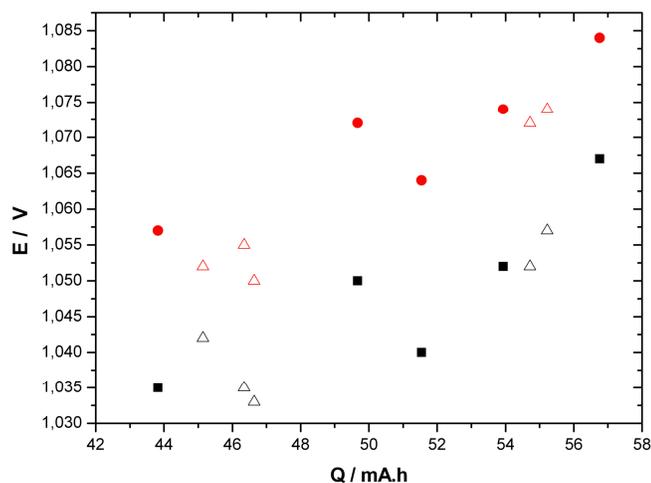
Embora os fenômenos tenham sido observados pela primeira vez na década de 50 [13], não existe uma explicação definitiva para o seu aparecimento, conforme apontamos na introdução deste trabalho. O “*coup de fouet*” da descarga tem sido proposto como um indicador do estado de carga e/ou estado de saúde da bateria [18, 20, 24, 26, 28, 29, 30, 36] a partir de relações empíricas sem o devido conhecimento do seu mecanismo de funcionamento. Assim o estudo mais detalhado do “*coup de fouet*” da descarga pode levar a proposição de métodos mais adequados da avaliação da capacidade. Uma vez que os dois fenômenos apresentam muitas similaridades é sugerido que ambos tenham uma origem comum, logo o estudo do “*coup de fouet*” da carga pode ajudar a esclarecer a natureza do fenômeno.

Nesta seção apresentaremos alguns resultados que contribuem para o entendimento do mecanismo de formação dos dois fenômenos. Na seção seguinte, orientados pelo

conhecimento adquirido, propomos uma nova relação empírica para a estimativa da capacidade.

### 5.2.1. “Coup de fouet” da descarga

A determinação da capacidade através do “*coup de fouet*” proposta na literatura [18, 20, 26, 28, 29, 30] baseia-se em uma relação empírica entre o potencial de mínimo e a capacidade da bateria. Na Figura 32 estão apresentados os potenciais mínimos e de patamar (para efeito comparativo) em função da capacidade para dois eletrodos tubulares estudados no presente trabalho.



**Figura 32.** Comportamento do potencial de patamar (em vermelho) e do potencial de mínimo (em preto) em função da capacidade, para duas placas tubulares estudadas.

Pode-se observar uma tendência crescente do potencial de mínimo em função da capacidade, entretanto, o comportamento não é monotônico e uma regressão linear resulta em um coeficiente de correlação muito baixo (aproximadamente 0.85). Isto mostra que o uso da relação proposta por Pascoe e Anbuky [26, 28] resultaria em grande erro na estimativa de capacidade destas placas. A situação é similar para os outros tipos de eletrodos estudados.

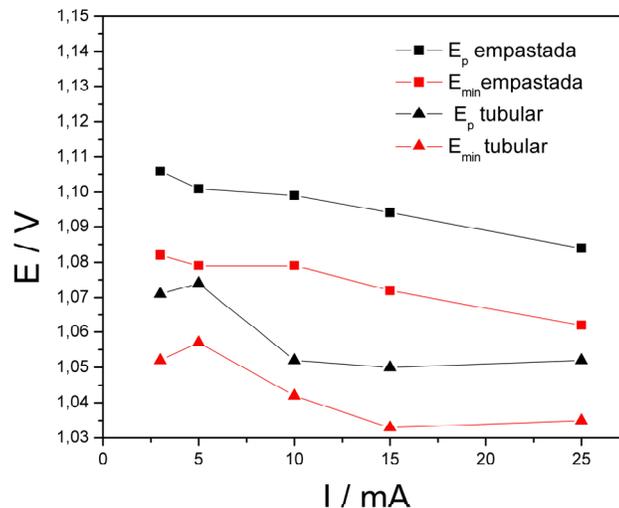
Mais importante ainda é o fato de que o parâmetro  $E_{\min}$  é claramente influenciado pelo potencial de patamar. Neste caso, as variações do potencial de mínimo não são

exclusivamente devidas ao fenômeno relacionado ao “*coup de fouet*”, mas são influenciadas por fenômenos que provocam a variação do potencial de patamar, como a concentração do eletrólito, resistência interna da bateria, temperatura, etc. Portanto, o estudo do potencial de mínimo não é adequado para entender o fenômeno em questão. Além disso, a estimativa da capacidade pode ser inadequada se algum fator que interfere no potencial de patamar estiver presente. Por exemplo, mais adiante neste texto (item 5.4), será mostrado um caso em que a resistência interna do eletrodo é elevada, provocando uma queda brusca no potencial de mínimo, sem haver uma queda correspondente na capacidade do eletrodo.

A maneira correta de analisar a resposta do “*coup de fouet*” às condições experimentais é acompanhar a variação do sobrepotencial relacionado ao fenômeno e definido pela equação 22.

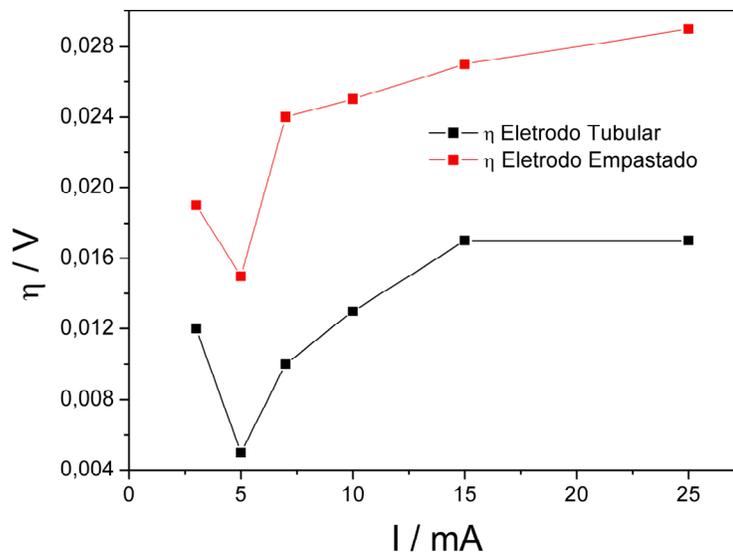
$$\eta = E_p - E_{\min} \quad (22)$$

Uma vez que a maioria dos trabalhos acompanha a variação de  $E_{\min}$  as interpretações obtidas podem ser inadequadas. Uma demonstração clara de que existe um sobrepotencial associado ao “*coup de fouet*” é dada pelos experimentos nos quais a corrente de descarga é variada. Na Figura 33, estão representadas as variações típicas de  $E_p$  e  $E_{\min}$  com a densidade de corrente para placas tubulares e empastadas.



**Figura 33.** Variação dos potenciais mínimo ( $E_{\min}$ ) e de patamar ( $E_p$ ) para o “*coup de fouet*” de placas empastadas e tubulares em diferentes correntes de descarga.

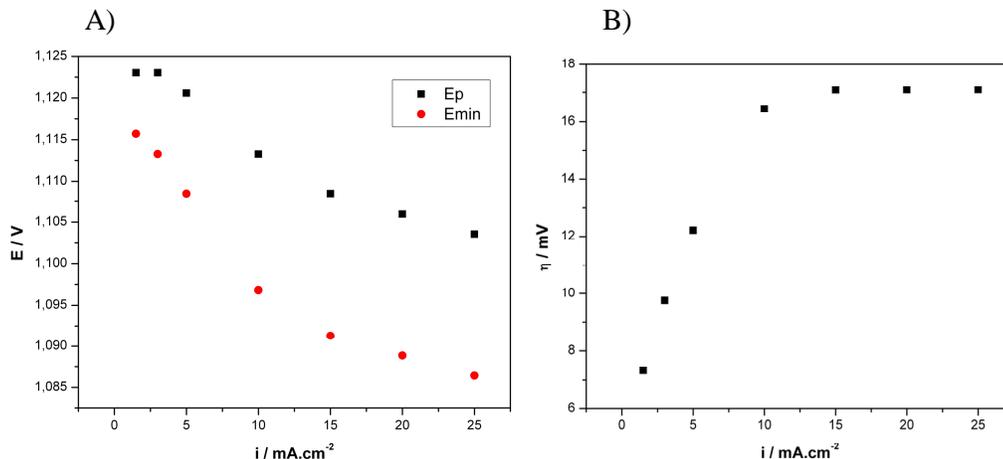
Os resultados observados na Figura 33 mostram a variação esperada para o potencial de patamar, isto é, o deslocamento para valores mais catódicos, à medida que a corrente aumenta. O potencial de mínimo, influenciado pelo potencial de patamar, segue a mesma tendência, porém quando o sobrepotencial é calculado um claro padrão emerge, conforme pode ser visto na Figura 34.



**Figura 34.** Valores do sobrepotencial do “*coup de fouet*” da descarga de eletrodos tubulares e empastados em diferentes correntes.

É evidenciado na Figura 34 que o sobrepotencial associado ao “*coup de fouet*” tende a aumentar com o aumento da corrente (comportamento característico de sobrepotenciais de qualquer natureza). É também digno de nota que o sobrepotencial tende a um valor máximo a partir de certo valor de corrente, que o sobrepotencial das placas tubulares é significativamente menor que o das placas empastadas e tende a valores constantes mais rapidamente.

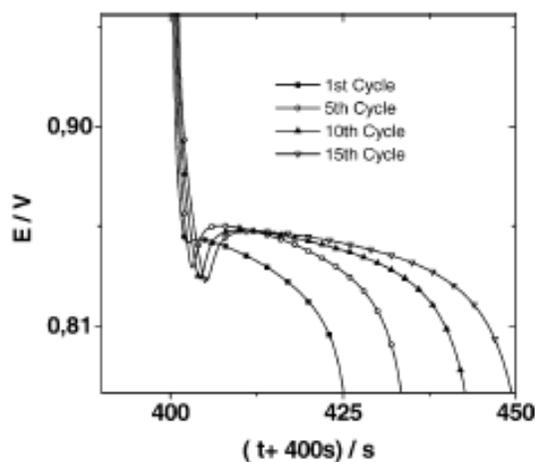
A Figura 35 mostra que os eletrodos planos apresentam comportamento semelhante aos eletrodos empastados e tubulares em relação à variação de  $E_p$ ,  $E_{mín}$  e  $\eta$  em função da corrente de descarga. Neste caso, a queda de potencial é mais abrupta em função das densidades de correntes mais altas. O valor de sobrepotencial máximo é 18 mV, próximo ao das placas tubulares.



**Figura 35.** A) Comportamento dos potenciais mínimo ( $E_{\text{mín}}$ ) e de patamar ( $E_p$ ) e B) do sobrepotencial ( $\eta$ ) para o “*coup de fouet*” de eletrodos planos em função da corrente de descarga.

Estes resultados, quando comparados com os resultados apresentados no item 5.1 sugerem que o sobrepotencial do “*coup de fouet*” é de origem difusional e, por essa razão, seu valor está relacionado com a morfologia da placa. Isto é, no caso de eletrodos empastados, com alta microporosidade e altos valores de  $n$ , o sobrepotencial  $\eta$  é mais elevado, enquanto para eletrodos tubulares e planos, o valor é mais baixo.

Uma demonstração mais evidente de que o “*coup de fouet*” está relacionado com a porosidade do material ativo é mostrada na Figura 36, retirada da referência 17.



**Figura 36.** Ciclos consecutivos de carga e descarga para um eletrodo plano mantendo constante a sobrecarga [17].

A Figura 36 mostra descargas galvanostáticas obtidas a partir de ciclos consecutivos de carga e descarga para um eletrodo plano. Nesta Figura, observa-se o aumento da capacidade ao longo dos ciclos, resultado do aumento da porosidade do material ativo, conforme já discutido no item 5.1. À medida que a porosidade aumenta, o sobrepotencial associado ao “*coup de fouet*” também aumenta até atingir um valor constante. No primeiro ciclo, quando a porosidade ainda é muito pequena, o “*coup de fouet*” não aparece. Este resultado mostra claramente a necessidade de uma estrutura porosa para que ocorra o aparecimento do fenômeno.

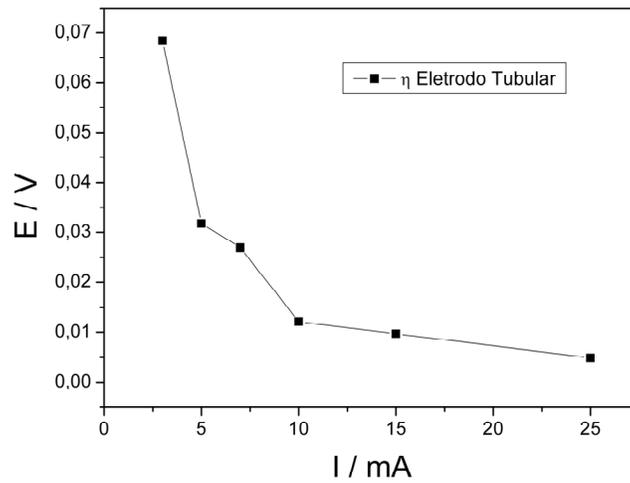
Uma outra demonstração ainda mais evidente deste fato foi obtida por outro pesquisador do nosso grupo. Neste trabalho foram estudados eletrodos de PbO<sub>2</sub> sobre grafite, depositados de forma a obter filmes contínuos, sem porosidade [37]. Estes filmes quando submetidos à ciclagem em meio de ácido sulfúrico, aumentam drasticamente a sua porosidade. Para eletrodos não ciclados, não se observa a formação do “*coup de fouet*”. Após um certo número de ciclos, o fenômeno aparece.

Todos estes resultados permitem inferir que a origem do “*coup de fouet*” é a limitação de transporte do eletrólito nos poros do material ativo. No caso de eletrodos planos, constituídos por filmes finos e pouco porosos, uma altíssima densidade de corrente é necessária para se observar o fenômeno. No caso de eletrodos tubulares, mais espessos, o fenômeno é observado, porém devido a características morfológicas do material ativo (predomínio de macroporosidade) o sobrepotencial associado é menor comparativamente aos eletrodos empastados.

#### 5.2.2. “*Coup de fouet*” da carga

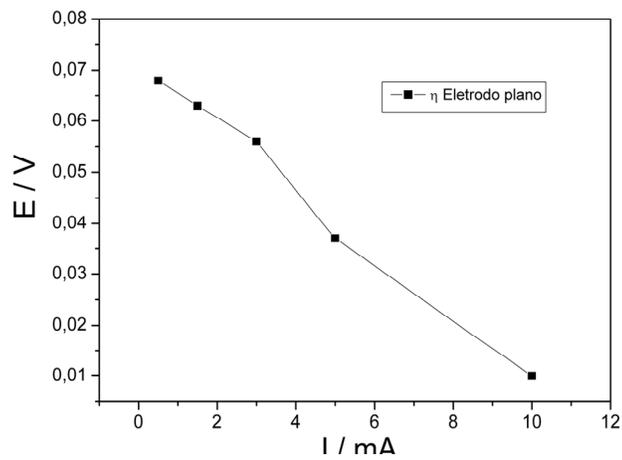
Uma vez que o foco do presente trabalho foi o “*coup de fouet*” da descarga, nesta seção apresentaremos apenas alguns resultados que colocam em dúvida a suposição de que o “*coup de fouet*” da carga é originado pelo mesmo fenômeno.

A primeira evidência neste sentido é a dependência do “*coup de fouet*” da carga com a densidade de corrente da descarga antecedente, conforme pode ser visto na Figura 37.



**Figura 37.** Variação do sobrepotencial associado ao “*coup de fouet*” da carga em função da densidade de corrente de descarga precedente.

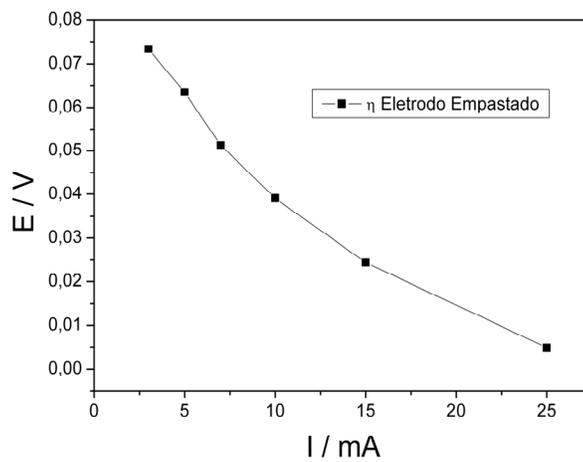
O mesmo tipo de comportamento pode ser observado para eletrodos planos, na Figura 38 e eletrodos empastados na Figura 39.



**Figura 38.** Variação do sobrepotencial associado ao “*coup de fouet*” da carga em função da densidade de corrente de descarga precedente para eletrodos planos.

Em todos os eletrodos, é possível observar que quando mantida a corrente de carga constante, variando a corrente de descarga, a intensidade do “*coup de fouet*” depende diretamente da corrente de descarga anterior. Em correntes mais elevadas, o fenômeno não é

verificado.

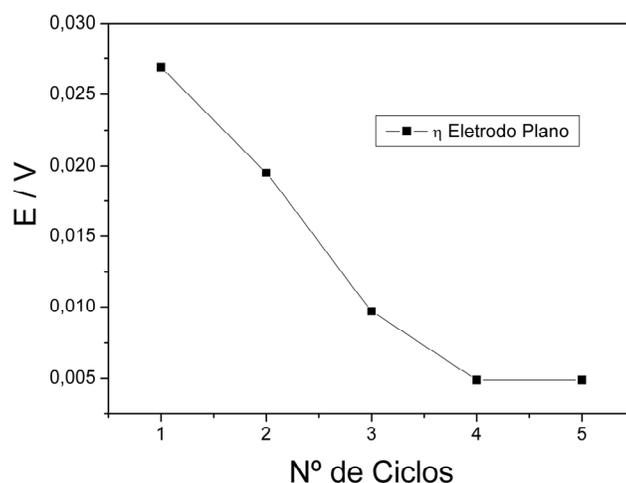


**Figura 39.** Variação do sobrepotencial associado ao “*coup de fouet*” da carga em função da densidade de corrente de descarga precedente para eletrodos empastados.

Em primeiro lugar é importante ressaltar que não existe um fenômeno similar para o “*coup de fouet*” da descarga. Este último não depende da corrente de carga anterior, desde que seja mantida a quantidade de sobrecarga.

Além disso, a tendência observada para o “*coup de fouet*” sugere que a origem do fenômeno seja a resistividade elétrica do sulfato de chumbo. Quanto menor a corrente da descarga anterior, maior a profundidade de descarga, logo, maior é a quantidade de sulfato formada, justificando maior sobrepotencial do “*coup de fouet*”.

A Figura 40 mostra os valores de sobrepotencial do “*coup de fouet*” da carga para eletrodos planos submetidos a ciclos consecutivos de carga e descarga a densidade de corrente constante.



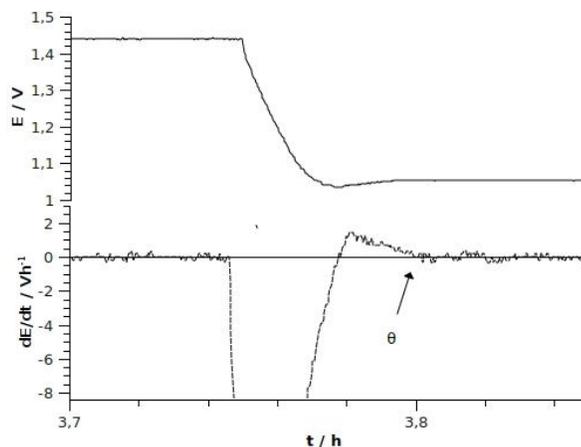
**Figura 40.** Sobrepotencial do “*coup de fouet*” da carga para eletrodos planos submetidos a ciclos consecutivos de carga e descarga. Corrente de carga  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  e corrente de descarga a  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Uma vez mais observa-se um comportamento completamente diferente daquele observado para o “*coup de fouet*” da descarga. Durante ciclos sucessivos o “*coup de fouet*” da descarga aumenta de intensidade até atingir um valor constante. A Figura 40 mostra o comportamento oposto, isto é, o fenômeno da carga diminui de intensidade com o número de ciclos.

### 5.3 Determinação da capacidade a partir do “*coup de fouet*”

Neste trabalho, está sendo proposto um método inédito de estimativa da capacidade das baterias. Mais do que isso, este método permite obter a constante  $n$ , o coeficiente de Peukert. A determinação deste coeficiente é muito importante para, além de estimar o estado de saúde das baterias, conhecer as características morfológicas dos eletrodos.

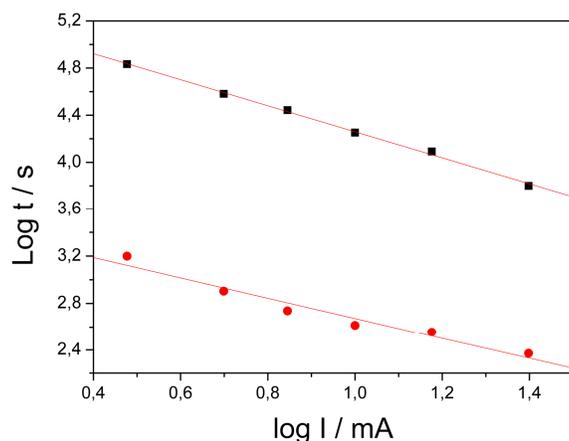
A Figura 41 (curva superior) mostra uma ampliação do início da descarga, evidenciando a região do “*coup de fouet*”.



**Figura 41.** Ampliação da Região do “*coup de fouet*” da descarga (curva superior) e derivada do potencial no final do “*coup de fouet*”, apontando para o tempo  $\theta$ .

O tempo em que o potencial atinge o patamar de descarga ( $\theta$ ), determinando o final do “*coup de fouet*”, permite definir um ponto característico da curva de descarga. Este ponto é facilmente detectável através da derivada do potencial, como é mostrado na Figura 41, (curva inferior). Antes do início da descarga, o potencial encontra-se no patamar de desprendimento de oxigênio e é praticamente constante, logo a derivada é nula. Quando a descarga se inicia, o potencial decresce rapidamente e a sua derivada é negativa. Ao passar pelo potencial mínimo, a derivada passa por zero e se torna positiva. Após o término do “*coup de fouet*”, o patamar de descarga é atingido e novamente a derivada do potencial é praticamente nula. Logo, podemos definir o tempo  $\theta$  como o tempo no qual a derivada do potencial volta a ser zero após o potencial de mínimo.

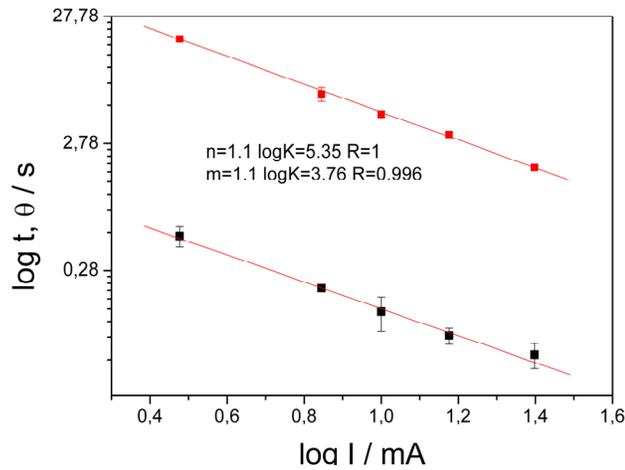
Uma vez definido este tempo característico pode-se utilizá-lo na equação 11 em substituição ao tempo total de descarga. Na Figura 42 é possível verificar a linearização da equação de Peukert para o tempo total de descarga (reta superior) e para o tempo  $\theta$  (reta inferior) para um eletrodo tubular.



**Figura 42.** Representação da equação de Peukert, para um eletrodo tubular, utilizando o tempo total de descarga (reta superior) e o tempo  $\theta$  (reta inferior)

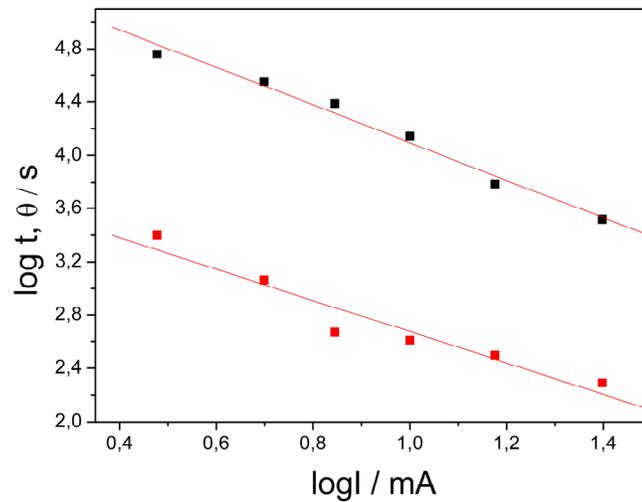
A equação de Peukert pode ser linearizada para representar o logaritmo do tempo de descarga em função do logaritmo da corrente, onde o coeficiente angular da reta obtida é igual a constante  $n$ , característica da bateria. A Figura 42 aponta para resultados muito importantes, pois as retas são praticamente paralelas, mostrando que a equação de Peukert é válida quando se usa o  $\theta$ .

Na Figura 43, está demonstrado o resultado obtido para as replicatas realizadas para eletrodos tubulares, levando em conta o erro experimental. Considerando a constante  $n$  como característica da linearização utilizando o tempo total da descarga e adotando  $m$  como o mesmo parâmetro, porém para a equação utilizando o tempo  $\theta$ , é possível observar que o coeficiente é o mesmo para os dois casos ( $n = m = 1,1$ ). Isso equivale a dizer que a relação entre o tempo total da descarga e o tempo  $\theta$  é constante, ou seja, o tempo  $\theta$  pode ser utilizado para determinar a capacidade da bateria.



**Figura 43.** Linearização da equação de Peukert para eletrodos tubulares, considerando o erro experimental, utilizando o tempo total da descarga (reta superior) e o tempo  $\theta$  (reta inferior).

Para os eletrodos empastados, resultados muito semelhantes foram encontrados, isto é, as retas obtidas com a linearização da equação de Peukert utilizando os tempos  $t$  e  $\theta$  são praticamente paralelas, conforme mostrado na Figura 44.



**Figura 44.** Linearização da equação de Peukert para uma placa empastada, utilizando o tempo total da descarga (reta superior) e o tempo  $\theta$  (reta inferior).

Entretanto, em função da maior irreprodutibilidade entre placas distintas, neste caso, consideramos o valor obtido para cada eletrodo individual. O erro na determinação dos

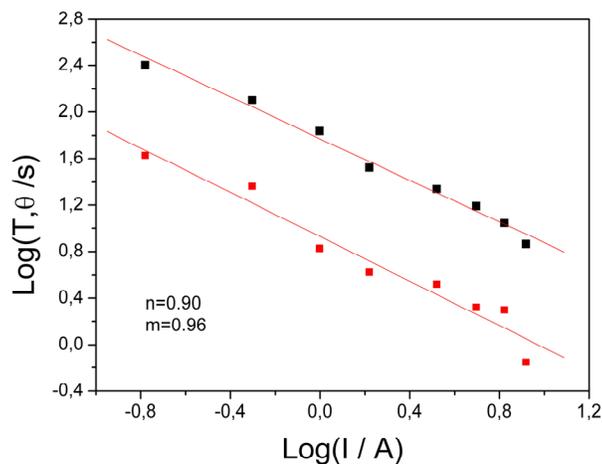
parâmetros é maior do que no caso das tubulares e não se verifica uma igualdade numérica entre os parâmetro  $n$  e  $m$ . Na tabela 3 estão apresentados alguns valores determinados para placas empastadas distintas.

**Tabela 3.** Valores de  $n$  e  $m$  obtidos para placas empastadas com os respectivos valores de regressão linear obtidos na linearização da equação de Peukert.

Eletrodo	$n$	R	$m$	R
1	1.3	0.990	1,1	0,972
2	1.4	0.992	1.2	0,962

Observa-se nesta tabela que os coeficientes de correlação são bem menores, indicando a maior irreprodutibilidade dos experimentos, conseqüência da origem das placas. Apesar de não haver igualdade numérica entre os valores de  $n$  e  $m$  eles parecem seguir a mesma relação ( $n/m = 0.85$ ). Mantida esta relação constante, ainda é possível a utilização do método para a determinação do parâmetro  $n$  e para a estimativa da capacidade, mas é evidente que neste caso novos experimentos devem ser realizados para confirmar esta suposição.

A Figura 45 mostra os resultados obtidos da aplicação da equação de Peukert utilizando o tempo  $\theta$  para eletrodos planos, para diferentes correntes de descarga. Nestes resultados também é possível observar a relação entre o tempo total da descarga e o tempo  $\theta$  pois, novamente, as retas são paralelas. Neste caso, foram encontrados valores para  $n$  e  $m$ , inferiores a 1, o que não tem significado físico, conforme explicado no item 5.1.1. Mesmo assim, observa-se uma razoável concordância entre os valores de  $m$  e  $n$ .



**Figura 45.** Representação de Peukert para eletrodos planos (considerando replicatas e erro experimental), utilizando o tempo total da descarga (reta superior) e o tempo  $\theta$  (reta inferior) para diferentes densidades de corrente.

A Tabela 4 mostra uma comparação entre os tempos necessários para a determinação da capacidade das baterias utilizando o método atual de descarga completa e a técnica proposta, que utiliza o tempo  $\theta$  em substituição do tempo total da descarga.

**Tabela 4.** Tempos necessários para a descarga completa ( $t_d$ ) de uma bateria chumbo-ácido em determinadas correntes ( $I_d$ ) e para determinação da capacidade utilizando o tempo  $\theta$  ( $t_\theta$ ). Relação percentual entre  $t_\theta / t_d$ .

<b>Eletrodo</b>	<b><math>I_d</math></b>	<b><math>t_d</math> (min)</b>	<b><math>t_\theta</math> (min)</b>	<b><math>t_\theta / t_d</math> (%)</b>
Empastado	3.0	959,62	41,68	<b>4,3</b>
	10.0	286,2	4,32	<b>1,5</b>
Tubular	3.0	1137	26,35	<b>2,3</b>
	10.0	298	6,9	<b>2,5</b>

Este método de determinação da capacidade sugerido é totalmente inédito, sendo esta a primeira proposta apresentada que sugere uma relação direta entre o “*coup de fouet*” e o coeficiente de Peukert  $n$ . Esta técnica apresenta inúmeras vantagens sobre as metodologias atuais, pois permite estimar a capacidade da bateria em menor tempo (como pode ser visto na

Tabela 4) através de medidas curtas.

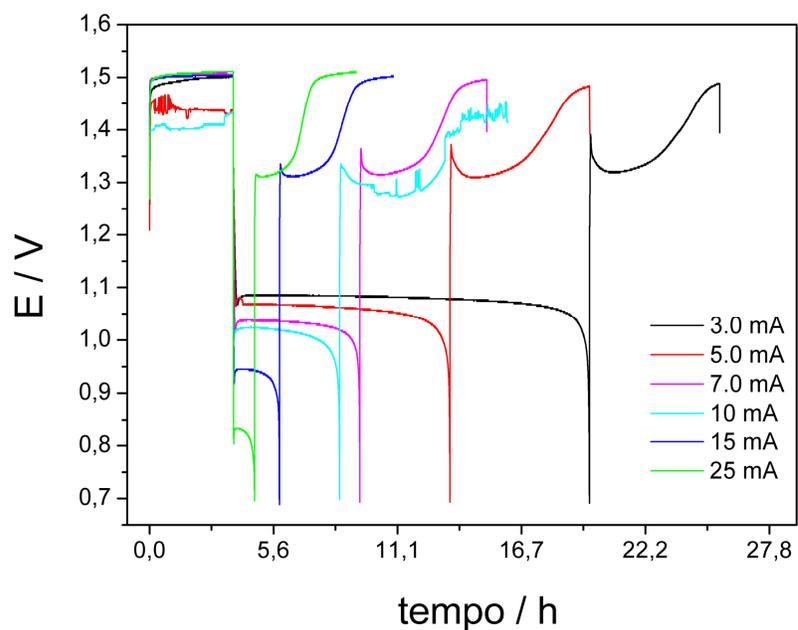
Este estudo realizado para eletrodos tubulares, planos e empastados aponta para resultados muito satisfatórios, pois permite estabelecer uma relação entre o tempo total da descarga e um determinado ponto da curva, no final do “*coup de fouet*”. Estes resultados demonstram que é possível estimar a capacidade da bateria utilizando uma descarga que dura aproximadamente 3% da descarga total e por um método considerado de baixo custo, visto que não envolve equipamentos caros e não exige a retirada da bateria de operação por longo tempo.

#### **5.4. Mecanismos de envelhecimento das baterias**

Para a utilização do método proposto neste trabalho na determinação do estado de saúde da bateria, é importante verificar se a correlação existente entre os parâmetros  $m$  e  $n$  se matem à medida que a bateria envelhece. A fim de verificar esta questão, sistemas com placas positivas tubulares e empastadas foram submetidos a ciclos de carga e descarga com intervalos de circuito aberto para promover o envelhecimento da bateria, conforme descrito no item 4.6. No entanto, até o presente momento, estas placas foram submetidas a cerca de 90 ciclos e nenhuma alteração nos parâmetros foi observada.

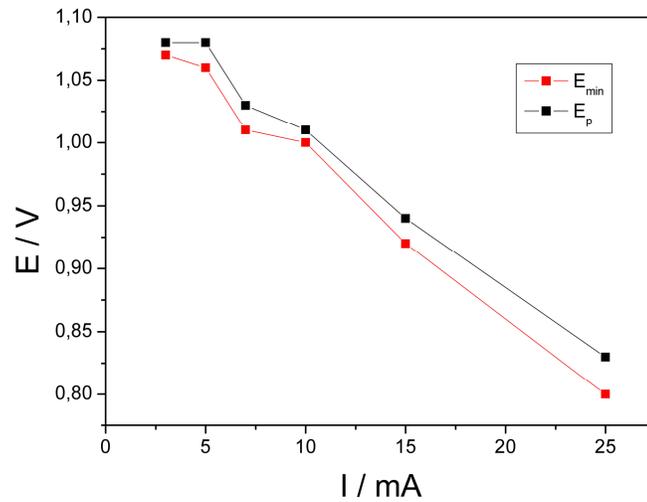
Um indicativo de que o método funciona para placas envelhecidas foi fornecido por uma placa empastada que, por estar armazenada durante muito tempo, apresentou sinais de sulfatação (material precursor esbranquiçado).

As curvas de carga e descarga obtidas para esta placa estão representadas na Figura 46. Nesta Figura, observa-se que os patamares de descarga se deslocam para potenciais mais catódicos com o aumento da corrente de descarga, indicando à elevada resistência interna da bateria, devido à formação de cristais de sulfato de chumbo na superfície do material ativo.



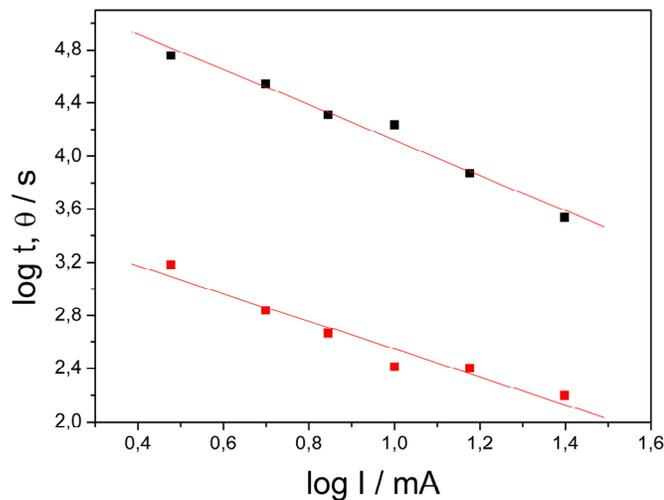
**Figura 46.** Comportamento típico de um eletrodo empastado sulfatado, submetido a ciclos de carga e descarga utilizando diferentes correntes de descarga. Cargas realizadas a 10 mA até atingir o potencial de 1.35 V e depois por mais 1h. Correntes de descarga indicadas na Figura. Descargas realizadas até o potencial de corte de 700 mV.

Embora ocorra esta acentuada queda de potencial, a capacidade da bateria pouco se altera. Isso indica que o método proposto por Pascoe [20] para a estimativa do estado de saúde da bateria não é adequado, pois se fosse aplicado para este caso, iria prever uma capacidade muito menor em virtude de o  $E_{\min}$  ser cada vez mais baixo, conforme mostra a Figura 47.



**Figura 47.** Variação dos potenciais mínimo ( $E_{\min}$ ) e de patamar ( $E_p$ ) para o “*coup de fouet*” de uma placa empastada sulfatada, para diferentes correntes de descarga.

O método proposto na presente pesquisa apresenta maior aplicabilidade, pois mesmo nesta situação de placas sulfatadas permite uma estimativa bastante razoável do coeficiente de Peukert  $n$ , conforme mostra a Figura 48.



**Figura 48.** Representação de Peukert para um eletrodo empastado sulfatado utilizando o tempo total da descarga (reta superior) e o tempo  $\theta$  (reta inferior) para diferentes correntes.

Efetuada a linearização da equação de Peukert, foram obtidos os valores de  $n$  e  $m$  de

1,4 e 1.2.

Estes resultados indicam que o método funciona para placas sulfatadas, porém novos experimentos são necessários para confirmar estas hipóteses para placas realmente envelhecidas..

## 6. CONCLUSÕES

Eletrodos de diferentes geometrias e diferentes porosidades foram estudados neste trabalho, enfatizando as características do fenômeno “*coup de fouet*” para cada tipo de placa positiva.

Foi possível observar que cada tipo de eletrodo possui morfologia diferenciada: placas empastadas possuem macro e microporos, placas tubulares apresentam apenas macroporos e eletrodos planos apresentam baixa porosidade e esta aparece apenas após a ciclagem do eletrodo. Estas características são refletidas pelo coeficiente  $n$  da equação de Peukert.

O fenômeno “*coup de fouet*” estudado mostra-se dependente da morfologia das placas, pois aparece somente quando há porosidade e o sobrepotencial do “*coup de fouet*” é maior quando existem microporos.

Para os eletrodos planos, é necessária uma densidade de corrente elevada para que o fenômeno apareça e, quando há ciclos consecutivos, a intensidade do “*coup de fouet*” correspondente à carga diminui com o aumento dos ciclos.

Além disso, a origem do “*coup de fouet*” da carga e da descarga pode ser questionada, pois a intensidade fenômeno da carga depende da profundidade da corrente de descarga anterior, sugerindo a influência da condutividade elétrica do  $\text{PbSO}_4$ , enquanto para o “*coup de fouet*” da carga, não há esta influência.

O método proposto neste trabalho para a determinação do estado de saúde da bateria chumbo-ácido a partir do “*coup de fouet*” mostrou-se adequado para baterias novas, permitindo a estimativa da capacidade com um tempo significativamente menor do que pelos métodos atuais. Porém, devido a restrição de tempo, não foi possível concluir se a nova técnica continua aplicável ao longo da vida útil das baterias.

Diante disso, para trabalhos futuros, sugere-se a continuação do envelhecimento das baterias produzidas com os diferentes tipos de placa positiva e aplicação do método ao longo dos ciclos, para verificar se pode ser aplicado para sistemas em uso e as suas restrições.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – ROCHA, J.R. **Mecanismos das Reações de Descarga das Placas Positivas nas Baterias de Chumbo-Ácido**. 2004. 72 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- 2 – PALMER, R.V. **Estudo da Sulfatação durante a Formação de Placas Positivas Empastadas de Bateria Chumbo-Ácido**. 2008. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- 3 – LOPES, M.C. **Estudo do Processo de Descarga de Placas Positivas Empastadas da Bateria de Chumbo-Ácido**. 1996. 123 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
- 4 – CHAGAS, M.W. **Novas Tecnologias para Avaliação de Baterias**. 2007. 86 p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, PR.
- 5 – OSÓRIO, W.R.; ROSA, D.M.; GARCIA, A. **A Influência da Microestrutura da Liga PB-0,85% Sb em seu Comportamento Eletroquímico**. Revista Matéria. Vol. 13, Nº 2, 2008. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- 6 – RAND, D.A.J.; MOSELEY, P.T.; GARCHE, J.; PARKER, C.D. **Valve-regulated Lead-Acid Batteries**. Amsterdam: Elsevier, 2004. 575 p.
- 7 – NEWNHAM, R.H.; BALDSING, W.G.A. **Journal of Power Sources**, 59, 1996, 137-141.
- 8 – SUOZZO, C. **Lead-Acid Battery Aging and State of Health Diagnosis**. 2008. 125 p. Dissertação (Degree Master of Science) – The Ohio State University, Ohio, EUA.
- 9 – NIFE BATERIAS INDUSTRIAIS. **Evolução das Baterias Ácidas**. Disponível em: <[www.lorica.com.br/port\\_history\\_batteries](http://www.lorica.com.br/port_history_batteries)>. Acesso em: 26 out. 2010.

- 10 – PICCIANO, N. **Battery Aging and Characterization of Nickel Metal Hydride and Lead-Acid Batteries**. 2007. 139 p. Monografia (Graduation in Mechanical Engineering) – The Ohio State University, Ohio, EUA.
- 11 – VINAL, G.W. **Storage Batteries**. New York: John Willey and Sons, 1955. 446 p.
- 12 – GRILO, F.L.; DIAS, O.P.; TEIXEIRA, I.M.; TEIXEIRA, J.P. **Avaliação em Tempo Real da Autonomia de Baterias de Chumbo-Ácido**. Disponível em: <[www.deetc.isel.ipl.pt](http://www.deetc.isel.ipl.pt)>. Acesso em: 16 jun. 2010.
- 13 – BODE, H. **Lead-Acid Batteries**. New York: John Willey and Sons, 1977, 408 p.
- 14 – ENDURO HP. **Baterias Chumbo-Ácido**. Disponível em: <[www.endurohp.eng.br](http://www.endurohp.eng.br)>. Acesso em: 16 jun. 2010.
- 15 – AFONSO MARQUES. **Baterias**. Disponível em: <[www.profafonso.com](http://www.profafonso.com)>. Acesso em: 16 jun. 2010.
- 16 – URBANO, A. SCHIABER, Z.S.; TOSCANO, D.; FLORIANO, R.; CATARINI, P.R.; SCARMINIO, J. Método Rápido de Análise do Estado de Saúde (*SOH*) de Baterias de Íon Lítio de Telefones Celulares Descartados Empregando os Conceitos da Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT). **Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas**. Universidade Estadual de Londrina, 2009, v. 30, p. 137-144.
- 17 – OLIVEIRA, C.P.; LOPES, M.C. Early Stages of the Lead-Acid Battery Discharge. **Journal of Power Sources**. 138, 2004, 294.
- 18 – ANBUKY, A.H.; PASCOE, P.E. VRLA Battery State-of-Charge Estimation in Telecommunication Power Systems. **IEEE Transactions on Industrial Electronic**. 47, 2003, 565.
- 19 – MOKOCHINSKI, J.B. **Determinação do Estado de Carga de Baterias**. 2010. 70 p.

Monografia (Graduação em Química) – Universidade estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

20 – PASCOE, P.E., ANBUKY, A.H., The Behavior of the “*Coup de Fouet*” of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, **Journal of Power Sources**, 111, 2002, 304.

21 – BERNDT, D.; VOSS, E. **Proceedings of the Fourth International Symposium**. Brighton, 1964.

22 – PAVLOV, D.; MONAHOV, B. **Journal of Power Sources**. 113, 2003, 355.

23 – PAVLOV, D.; BALKANOV, I.; HALACHEV, T.; RACHEV, P. **Journal of the Electrochemical Society**. 136, 1989, 3189-3197.

24 – DELAILLE, A.; PERIM, M.; HUET, F.; HERNOUT, L. Study of the “*Coup de Fouet*” of Lead-Acid Cells as a Function of their State-of-Charge and State-of-Health. **Journal of Power Sources**. 158, 2006, 1019.

25 – ARMENTA-DEU, C.; CALVO-BAZA, M.V. The Initial Voltage Drop in Lead-Acid Cells: The Influence of the Overvoltage. **Journal of Power Sources**. 72, 1998, 194.

26 – PASCOE, P.E.; ANBUKY, A.H. Estimation of VRLA Battery Capacity Using the Analysis of the “*Coup de Fouet*” Region. **Proceedings of the 21 International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)**. 1999.

27 – ANBUKY, A.H.; PASCOE, P.E. VRLA Battery State-of-Charge Estimation in Telecommunication Power System. **IEEE Transactions on Industrial Electronic**. 47, 2003, 565.

28 – PASCOE, P. E., ANBUKY, A. H., VRLA Battery Capacity Estimation Using Soft Computing Analysis of the “*Coup de Fouet*” Region. **Proceedings of the 22 International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)**. 32, 2000.

- 29 – BOSE, C. S. C.; LAMAN, F. C. Battery State-of-Health Estimation Through “*Coup de Fouet*”, **Proceedings of the 22 International Telecommunications Energy Conference, (INTELEC)**. 597, 2000.
- 30 – BOSE, C. S. C.; BEAIRD, T., Battery State-of-Health Estimation Through “*Coup de Fouet*”: **Proceedings of the 21 International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)**. 11, 1999.
- 31 – ANBUKY, A.H.; PASCOE, P. E. **Battery Capacity Measurement**. Disponível em: [www.freepatentsonline.com/6924622](http://www.freepatentsonline.com/6924622). Patente registrada sob o número 6924622 em 08/02/2005. Acesso em: 15 out. 2010.
- 32 – CHALASANI, S.C. **System and method for assessing a capacity of a battery and power plant incorporating the same**. Disponível em: [www.freepatentsonline.com/6255801](http://www.freepatentsonline.com/6255801). Patente registrada sob o número 6255801 em 07/03/2001. Acesso em: 15 out. 2011.
- 33 – DREIER, I.; SAEZ, F.; SCHARF, P.; WAGNER, R. **Journal of Power Sources**. 85, 2000.
- 34 – OMNIMETRA INSTRUMENTOS. **Potenciostato PG 39A**. Disponível em: [www.omnimetra.com.br](http://www.omnimetra.com.br). Acesso em: 24 jul. 2010.
- 35 – PAVLOV, D. A Theory of the Grid/Positive Active Mass (PAM) Interface and Possible Methods to Improve PAM Utilization and Cycle Life of Lead-Acid Batteries. **Journal of Power Sources**. 53, 1995.
- 36 - HUET, F. A Review of Impedance Measurements for Determination of the SOC or SOH of a Secondary Batteries. **Journal of Power Sources**. 70, 1998.
- 37 - DIAS, C.A. **Produção, Caracterização e Comportamento Eletroquímico de Eletrodos de Grafite Recobertos com PbO<sub>2</sub>**. Em Publicação. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.