



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DRIELLY DIAS PEREIRA

**ANÁLISE DO TEMPO DE CURA NAS PLACAS POSITIVAS DE
BATERIAS AUTOMOTIVAS.**

JOÃO PESSOA

2021.

DRIELLY DIAS PEREIRA

**ANÁLISE DO TEMPO DE CURA NAS PLACAS POSITIVAS DE
BATERIAS AUTOMOTIVAS.**

Projeto de Pesquisa apresentado ao Curso
de Engenharia Química da Universidade Federal
da Paraíba - UFPB, em cumprimento às exigências
para conclusão da disciplina Trabalho Final de
Curso.

Orientador: Arioston Araújo Júnior

JOÃO PESSOA

2021.


DRIELLY DIAS PEREIRA

ANÁLISE DO TEMPO DE CURA NAS PLACAS POSITIVAS DE BATERIAS
AUTOMOTIVAS

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal da Paraíba
como requisito parcial para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho aprovado em:

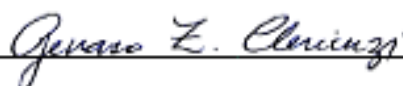
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior (CT-UFPB)
(Orientador e presidente da banca)



Prof(a). Dr(a). Morgana de Vasconcellos Araújo (UFCG)
(Examinadora)



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (CT-UFPB)
(Examinador)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P436a Pereira, Drielly Dias.

ANÁLISE DO TEMPO DE CURA NAS PLACAS POSITIVAS DE
BATERIAS AUTOMOTIVAS / Drielly Dias Pereira. - João
Pessoa, 2021.

59 f. : il.

Orientação: Arioston Araújo de Moraes Júnior.

Coorientação: Morgana de Vasconcellos Araújo, Genaro
Zenaide Clericuzi.

TCC (Graduação) - UFPB/Tecnologia.

1. processo de cura. 2. placas. 3. baterias
automotivas. I. Júnior, Arioston Araújo de Moraes. II.
Araújo, Morgana de Vasconcellos. III. Clericuzi, Genaro
Zenaide. IV. Título.

UFPB/BS/CT

CDU 66(043.2)

Sê forte e corajoso!

Josué 1:9.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Componentes da bateria automotiva.	18
Figura 2: Fluxograma do processo de fabricação de baterias de chumbo-ácido.	23
Figura 3: (a) Imagem do sistema completo para produção de óxido de Barton. (b) Imagem com foco no reator para produção de óxido de Barton.	24
Figura 4: Imagem ilustrativa da (a) grade e (b) placa.	29
Figura 5: Principais modelos de empastadeira: (a) MAC, (b) FOP, (c) Tambor (cominco), (d) Tambor (properzi), (e) Steel Belt, (f) Frimax.	30
Figura 6: Relação da taxa de oxidação versus o percentual de água na massa.	32
Figura 7: Corrosão da superfície da grade	33
Figura 8: Principais componentes de uma bateria montada.	38
Figura 9: Etapas desenvolvidas. Fonte: Elaboração própria.	41
Figura 10: Disposição das placas no cavalete.	42
Figura 11: Interior da estufa.	43
Figura 12: Registrador de temperatura e umidade.	43
Figura 13: Baterias formadas e acabadas.	45
Figura 14: Gráfico do perfil de cura com 36h	47
Figura 15: Gráfico do perfil de cura com 60h	48
Figura 16: Visual das placas antes e após o teste de adesão	49
Figura 17: Gráfico de intensidade dos compostos cristalizados.	50
Figura 18: Gráfico de intensidade dos compostos cristalizados.	50
Figura 19: a) cura 36h; b) cura 60h.	51
Figura 20: Gráfico do teste de ciclagem 50%.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado do teste de adesão massa/massa.....	48
Tabela 2: Resultado do teste de C20.....	51
Tabela 3: Resultado do teste de ciclagem 50%	52

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
3SB	Cristais tribásicos
4SB	Cristais tetrabásicos
Ah	Ampere-hora
CCA	Corrente de partida a frio
cm	Centímetros
DRX	Difratograma de raio-X
g	Grama
GM	<i>General Motors</i>
H	Hidrogênio
h	Hora
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄ -	Ácido sulfúrico
J	Joule
K	Quilo
Kg	Quilograma
L	Litro
m	Metro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
NAM	Material Negativo Ativo

NiCd	Níquel-Cádmio
NiFe	Níquel-Ferro
NiMH	Níquel metal hidratado
O ₂	Oxigênio
Pb	Chumbo
Pb(OH) ₂	Hidróxido de chumbo II
PbO	Óxido e chumbo
PbO ₂	Dióxido de Chumbo
PbSO ₄	Sulfato de chumbo
SLR	Seladora
SO ₄ ²⁻	Ânion sulfato
UN	Unidade
V	Volt
VRLA	<i>Valve Regulated Lead Acid</i>
α	Alfa
β	Beta

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	HISTÓRIA DA BATERIA.....	14
3.2	FUNCIONAMENTO DE BATERIA AUTOMOTIVA.....	17
3.3	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BATERIAS	22
3.3.1	Moinhos	23
3.3.2	Grades	26
3.3.3	Empastamento	27
3.3.4	Cura e Secagem	31
3.3.5	Montagem.....	37
3.3.6	Formação e Acabamento	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	MÉTODOS	41
4.2.1	Produção das Placas	42
4.2.2	Monitoramento da Estufa	42
4.2.3	Ensaio de adesão; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratoograma de Raio-X (DRX).....	44
4.2.4	Montagem, formação e acabamento das baterias	45
4.2.5	Ensaio de C20 e Ciclagem 50%	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	PERFIL DE CURA.....	47

5.2	TESTE DE ADESÃO MASSA/MASSA	48
5.3	DRX E MEV	49
5.4	TESTES DE C20 E CICLAGEM 50%	51
6	CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS.....	54

Resumo

Na produção de baterias de chumbo-ácido, a etapa principal é o processo de cura de placas empastadas. Embora haja um bom número de estudos tratando do processo de cura, principalmente com os objetivos de otimizar a etapa e melhorar o desempenho das baterias, existe a necessidade de um estudo acurado deste processo.

Deste modo, o principal objetivo deste trabalho é avaliar a influência de diferentes tempos de cura na placa positiva de um processo de fabricação de baterias automotivas. Bem como, analisar os resultados obtidos em testes de adesão massa/massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratograma de raio-X (DRX). A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o prolongamento do tempo de cura melhora a qualidade da placa e, conseqüentemente, aumenta a vida útil do acumulador.

Palavras-chave: processo de cura, placas, baterias automotivas.

Abstract

In the production of lead-acid batteries, the main step is the curing process of pasted plates. Although there are a good number of studies dealing with the healing process, mainly with the objective of optimizing the stage and improving the performance of the batteries, there is a need for a systematic study of this process. Thus, the main objective of this work is to evaluate the influence of different curing times for the positive plate in the automotive battery manufacturing process. As well as, analyze the results obtained in mass / mass adhesion tests, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractogram (XRD). From the results obtained, it was possible to verify that the extension of the curing time improves the quality of the plate and, consequently, increases the useful life of the accumulator.

Keywords: curing process, plates, automotive batteries.

1 INTRODUÇÃO

Após a descoberta da eletricidade e o desenvolvimento tecnológico, sistemas confiáveis de acúmulo de energia vêm sendo utilizados em larga escala. Dentre os acumuladores de energia existentes, a bateria chumbo ácido se destaca por ser um dos mais antigos tipos de baterias comerciais conhecidos pela indústria e por gerar grandes receitas. A estimativa do mercado mundial de baterias chumbo ácido é movimentar, no ano de 2020, cerca de US\$ 58,5 bilhões de dólares. O mercado desses acumuladores é abrangente, entretanto, podemos destacar dois grandes setores que são as baterias voltadas para o transporte, onde sua principal função é fornecer energia necessária para a partida do motor do veículo e as baterias estacionárias, utilizadas no armazenamento de energia suprimindo momentaneamente a falta de seu fornecimento causado pela queda do sistema elétrico. Coletivamente esses dois segmentos abrangeram 77,9% de toda a receita gerada por esse setor. (FMI, 2011)

O crescimento no segmento de baterias chumbo ácido para transporte é fortemente dependente do desempenho do mercado automotivo global e, portanto, espera-se que qualquer aumento na venda de automóveis em todo o mundo leve a um crescimento deste segmento. Nos últimos anos, as vendas industriais de baterias automotivas no Brasil têm crescido significativamente em função do aumento da frota circulante de veículos automotivos. Segundo o Sindipeças (2009), essa frota alcançou, em 2008, um montante de 27,8 milhões de veículos, incluídos automóveis, comerciais leves, caminhões e ônibus, número 7,5% superior ao de 2007, o maior percentual de crescimento nos últimos 28 anos.

As vendas para as montadoras são concentradas na empresa brasileira Moura e na norte-americana Johnson Controls, cada uma tem cerca de metade do mercado de OEM (Original Equipment Manufacturer), embora outras empresas eventualmente forneçam para montadoras de menor porte instaladas no Brasil. (TECHNAVIO, 2016; BNDES, 2016).

O Brasil tem um parque industrial do setor de baterias chumbo-ácido bastante desenvolvido, sendo suas atividades concentradas principalmente nos estados de São Paulo e do Paraná. A Moura, maior empresa de capital nacional no setor, produz baterias automotivas em Pernambuco e, portanto, o estado também tem a participação relevante na produção do país. De acordo com os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção e as vendas (incluindo 12 mercado externo) cresceram, respectivamente, 30% e 40% entre os anos de 2005 e 2010 (CASTRO et al, 2010).

No Brasil, a produção desses acumuladores de energia depende diretamente da utilização de chumbo secundário, ou seja, aquele obtido a partir da reciclagem da própria bateria. Pois o baixo número de jazidas associado ao alto custo de produção desestimula a existência de indústrias de chumbo primário no país. Em 2006, o país atingiu um índice de 97 % na reciclagem das baterias de chumbo-ácido, o que diminui fortemente a dependência do chumbo importado (MATOS; FERREIRA, 2007).

Em função da sua importância tecnológica e econômica, das novas demandas e da concorrência com outras tecnologias de baterias secundárias, tem havido uma intensa atividade de pesquisa para o desenvolvimento da bateria chumbo-ácido a nível mundial. Apesar do desenvolvimento de modelos a fim de interpretar o funcionamento desses acumuladores de energia, os quais permitem o controle das características iniciais das baterias e a determinação das características relacionadas com o processo de produção (PALMER, 2008), há diversos mecanismos envolvidos nas diferentes etapas da produção que ainda não são totalmente compreendidos. Exemplos são a relação entre a composição, temperatura e umidade no processo de cura e a relação desses parâmetros com a forma e o tamanho das partículas formadas, além da cinética de crescimento de cristais e a conectividade desses componentes (FOXWORTHY, 1988). Embora este setor nacional venha absorvendo as tecnologias desenvolvidas mundialmente nas diferentes etapas de produção destas baterias, nos últimos dez anos, tem havido uma preocupação crescente deste setor industrial brasileiro em desenvolver baterias de qualidade cada vez maior. (PALMER, 2008).

Neste sentido, o presente trabalho busca contribuir em uma das linhas de pesquisas desenvolvidas no Brasil voltada para o estudo das etapas de produção de baterias de chumbo-ácido, mais especificamente o estudo da etapa de cura. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho é comparar a influência de diferentes tempos de cura para placas positivas de baterias automotivas e o que isso irá impactar nas propriedades do material precursor obtido após a etapa de cura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a influência de diferentes tempos de cura para placas positivas de baterias automotivas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar como os tempos de 36h e 60h de cura afetam a qualidade da placa positiva;
- Avaliar a influência da variação do tempo de cura na vida útil da bateria automotiva;
- Acompanhar a produção, monitorar o teor de umidade e a temperatura das placas no interior das estufas;
- Realizar ensaios de adesão massa/massa, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratoograma de Raio-X (DRX);
- Realizar testes de capacidade de armazenamento em Ampere-hora (Ah) e de vida útil das baterias, respectivamente, teste de capacidade (C20) e teste de ciclagem 50%.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 HISTÓRIA DA BATERIA

A primeira bateria que se tem notícia foi encontrada perto de Bagdá durante a construção de uma ferrovia em 1936. Acredita-se que essa bateria foi construída há 2.000 anos. Trata-se de uma jarra de barro, que provavelmente era preenchida com uma solução de vinagre, onde se colocava uma haste de ferro dentro de um cilindro de cobre (MICHELINI, 2017).

Este artefato era um jarro selado que continha uma barra de ferro no centro, envolta numa chapa de cobre. As suas dimensões eram um pouco superiores às das pilhas atuais (altura - 15 cm; diâmetro - 4cm; comprimento - 12 cm). A partir desta descoberta realizaram-se inúmeros ensaios de réplicas e estas produziram desde 1,5V a 2V entre os dois metais, tendo ficado denominada por pilha de Bagdad. Os cientistas acreditam que essas baterias, se essa foi a sua função correta, foram usadas para galvanização, como por exemplo, colocar uma camada de um metal (ouro) na superfície de outro (prata), um método ainda praticado hoje (MICHELINI, 2017).

A eletricidade já era conhecida desde os tempos antigos, mas somente a partir de 1800 é que se começou a entender os mecanismos de como produzi-la e utilizá-la de maneira adequada. As pilhas e baterias foram sendo desenvolvidas ao longo do tempo com a contribuição de diversos cientistas. Somente a partir da descoberta de Volta, de que dois metais diferentes ligados eletricamente por uma solução eletrolítica serviam como fonte de tensão, que se começou a buscar pelos melhores eletrodos que tornavam as pilhas e baterias mais eficientes e práticas.

Segundo Michelini (2017), o crédito pela invenção da bateria elétrica é dado ao cientista italiano Alessandro Volta, em 1800. Volta observou que quando duas sondas de metais diferentes são colocadas em certas soluções químicas, ocorre a produção de eletricidade. Em homenagem a Volta é que a unidade de medida de tensão elétrica chama-se volt.

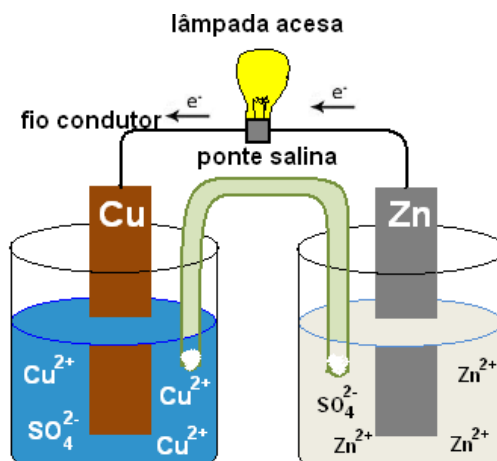
Volta colocou camadas de zinco e cobre juntas, separadas por um pano embebido em salmoura. Mas apesar de entregar correntes consistentes, a sua invenção não era capaz produzir eletricidade por muito tempo. Uma das principais falhas em sua invenção foi o vazamento de salmoura entre as placas metálicas, causando curto-circuito. Volta também descobriu que

ligando várias baterias em série se obteria a soma das tensões de cada bateria. Descobriu também que metais diferentes, têm comportamentos diferentes numa bateria elétrica. Os metais determinam a tensão da bateria.

Em 1802, Willian Cruickshank projetou a primeira bateria para produção em massa. Ele cortou várias chapas quadradas de zinco e cobre de igual tamanho. Essas chapas foram colocadas dentro de uma caixa selada de madeira e foram soldadas entre si. Depois a caixa de madeira era preenchida com uma solução ácida.

Em 1836, John F. Daniell, um químico inglês, inventou uma bateria capaz de produzir eletricidade de forma mais estável que as anteriores. O funcionamento da pilha de Daniell é semelhante a pilha de Volta já que possui eletrodos feitos de cobre e zinco. Porém, na pilha de Daniell os eletrodos estão em compartimentos separados e se utiliza uma ponte salina para fechamento do circuito elétrico. Os eletrodos de cobre e zinco são imersos numa solução de sulfato de cobre e sulfato de zinco, respectivamente. A pilha de Daniell foi uma das baterias antigas mais bem-sucedidas, sendo usada para alimentar dispositivos de comunicação.

Figura 1: Esquema da Pilha de Daniell



Fonte: Manual da Química.

Em 1865, o engenheiro francês Georges Leclanché inventou uma bateria que pode ser considerada a precursora das pilhas comuns que são usadas hoje em dia. A pilha de Leclanché é formada por um cilindro de zinco metálico que forma o anodo ou polo negativo e um cilindro de grafite que forma o catodo ou polo positivo. O cilindro de grafite é coberto por uma camada

de dióxido de manganês e carvão em pó. Esta pilha tem característica ácida por causa do cloreto de amônia. A pilha de Leclanché não é recarregável, pois a reação química que ocorre em seu interior é irreversível. Com isso a pilha cessa seu funcionamento quando não há mais dióxido de manganês para ser consumido.

Em 1859, o físico francês Gaston Planté inventou a primeira bateria recarregável à base de chumbo e ácido, que se tornou o primeiro tipo de bateria recarregável a ser comercializado, sendo constituída de dois eletrodos, um de chumbo e o outro de dióxido de chumbo, ambos mergulhados em uma solução de ácido sulfúrico. Esta célula é capaz de produzir 2 volts. Associando-se várias células em série conseguem-se tensões maiores, como por exemplo, 12V que é a tensão mais comum nas baterias de carros.

Para recarregar a bateria, conecta-se uma fonte de corrente contínua nos dois eletrodos o que resulta na inversão das reações químicas. Neste processo o ácido sulfúrico é recuperado.

Com o passar do tempo a bateria de chumbo ácido evoluiu e hoje temos as baterias de chumbo seladas - VRLA (valve-regulated lead acid – bateria de chumbo-ácido regulada por válvula) ou bateria de gel que é um tipo de bateria de chumbo-ácido livre de manutenção.

Por ser selada pode estar em ambientes fechados, pois não libera gases nocivos. É muito utilizada em nobreaks, sistemas de alarme, geração de energia eólica, luz de emergência, telecomunicações e brinquedos elétricos.

Em 1899, Waldmar Jungner, da Suécia, inventou a bateria recarregável de níquel-cádmio (NiCd) que usava níquel como eletrodo positivo (catodo) e cádmio como negativo (anodo). O alto custo do material em comparação com o chumbo limitou seu uso.

Dois anos depois, Thomas Edison substituiu o cádmio por ferro, inventando a bateria de níquel-ferro (NiFe). Problemas tais como baixa energia, mau desempenho em temperaturas baixas ou elevadas e autodescarga excessiva limitaram o sucesso dessa bateria.

Com o passar dos anos a bateria NiCd evoluiu, conseguindo-se correntes mais elevadas, maior longevidade bem como se conseguiu produzir células seladas e pequenas. Durante muitos anos, o NiCd foi a única bateria recarregável para aplicações portáteis, porém essa bateria causa danos ao meio ambiente quando não é descartada adequadamente. Na década de 1990, os ambientalistas na Europa começaram a trabalhar para que o uso dessa bateria fosse bastante limitado. Hoje a comercialização dessas baterias é restrita em vários países por questões ambientais.

A alternativa é a bateria de níquel-hidreto metálico - NiMh, uma bateria mais ecológica e que tem características semelhantes à bateria de NiCd, porém com melhor desempenho em termos de energia específica.

A bateria de níquel-hidreto metálico causa muito menos dano ao meio ambiente do que as baterias de níquel-cádmio. As baterias de níquel-hidreto metálico são uma espécie de continuação das baterias de níquel-cádmio.

Essa tecnologia consiste na substituição do eletrodo à base de cádmio por um eletrodo negativo que absorve hidrogênio, aumentando a capacidade da bateria para um determinado peso e volume e elimina o cádmio que polui o meio ambiente. No restante, as baterias de níquel-hidreto metálico são bastante semelhantes ao produto de níquel-cádmio. Muitos parâmetros de aplicação são pouco alterados entre os dois tipos de bateria.

Atualmente, a maioria das pesquisas gira em torno das baterias de lítio, comercializadas pela primeira vez pela Sony em 1991. Além de alimentar telefones celulares, laptops, câmeras digitais, ferramentas elétricas e dispositivos médicos, o lítio também é usado para veículos elétricos e satélites apresentando uma série de benefícios, tais como sua alta energia específica, carga simples, baixa manutenção e causa menores danos ao ambiente.

Todos os veículos automotores contêm baterias, elas foram introduzidas em 1912, quando assumiram um papel semelhante ao atual, substituindo a manivela de ignição e servindo para acionar as luzes. Atualmente, elas servem como fonte de energia para funções essenciais (ignição de motores) e sistemas auxiliares, que cresceram em quantidade (BNDES, 2014).

3.2 FUNCIONAMENTO DE BATERIA AUTOMOTIVA

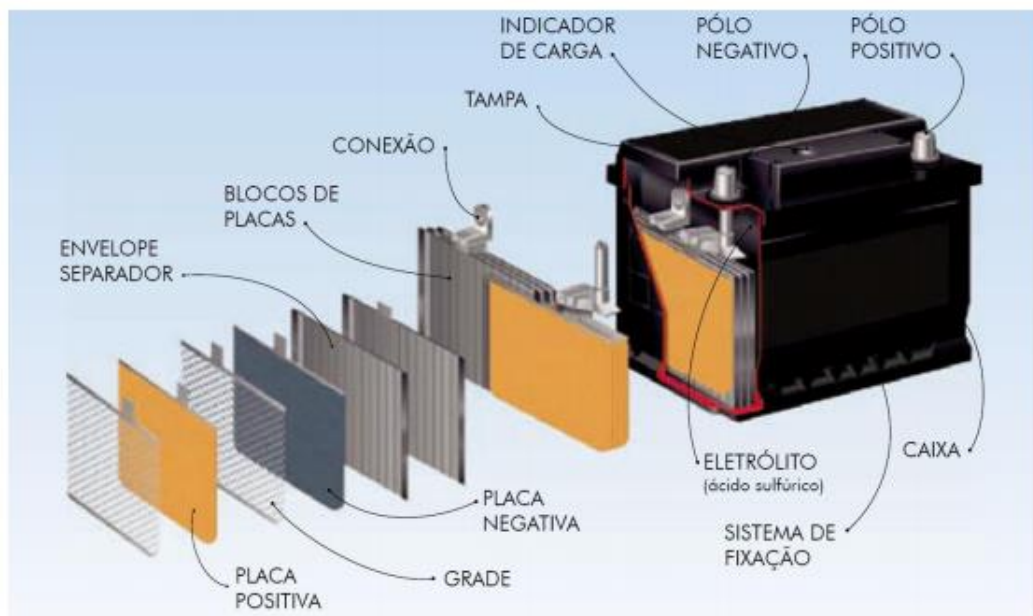
Em um veículo, a bateria desempenha o papel de uma unidade de armazenamento químico para a energia elétrica gerada pelo alternador quando o veículo está em funcionamento. Essa energia deve estar disponível para dar partida no motor depois que este tenha sido desligado. Por esse motivo, a bateria também é chamada de “bateria de partida”.

Por um lado, quando o motor estiver parado (e, portanto, o alternador também), a bateria deve ser capaz de fornecer uma alta corrente por um tempo limitado para dar partida no motor, o que é especialmente crítico em baixas temperaturas. Por outro lado, quando o motor estiver funcionando sem marcha, desligado ou quando o alternador não produz energia suficiente para

cobrir a necessidade de todos os consumidores, a bateria deve conseguir fornecer uma parte da energia elétrica aos outros componentes importantes do sistema elétrico do veículo, servindo também para absorver os picos de voltagem do sistema elétrico do veículo para que eles não danifiquem os componentes eletrônicos sensíveis.

Na bateria, cada célula contém um elemento (bloco de células) que é composto por um bloco de placas positivas e negativas. Por sua vez, o bloco é composto por placas de chumbo (grade de chumbo e massa ativa) e material microporoso de isolamento (separadores) entre as placas de polaridade oposta. O eletrólito é ácido sulfúrico diluído que permeia os poros das placas e separadores e que enche os espaços livres das células. Os terminais, as conexões das células e das placas são feitos de chumbo. As aberturas das conexões das células nas divisórias são seladas. Um processo de vedação em alta temperatura é usado para selar a tampa permanentemente à caixa da bateria, o que resulta na selagem superior da bateria. Nas baterias convencionais, cada célula possui seu próprio bujão de enchimento. Ele é usado para o enchimento inicial da bateria e a saída de gás oxi-hidrogênio durante o processo de recarga. Em muitas vezes, as baterias sem manutenção parecem estar totalmente seladas, mas elas também possuem furos de ventilação e, às vezes, tampas roscadas, mas estas não podem ser acessadas. A Figura 1 ilustra os componentes da bateria automotiva.

Figura 2: Componentes da bateria automotiva.



Fonte: Baterias Moura (2019).

A caixa de uma bateria é composta por vasos e tem função de acomodar os blocos formados pelas placas. Normalmente uma bateria automotiva é constituída por 6 vasos/elementos e cada um apresenta 2,1 volts, que ligados em série totalizam 12,6 volts (no caso das baterias totalmente carregadas), sendo feita de material de isolamento resistente a ácido (polipropileno). Normalmente, ela possui trilhos na parte inferior externa, que são usados para a sua montagem. As paredes de separação dividem a caixa da bateria em células, que representam o elemento básico de uma bateria. Elas contêm os blocos de células, com as placas positivas e negativas e seus separadores. As células são conectadas em série por meio de conexões de células, que estabelecem a conexão através dos orifícios encontrados nas paredes de divisão. As caixas das baterias de partida modernas não são mais equipadas com nervuras. Dependendo do espaço disponível e do layout do equipamento no veículo, baterias com diferentes dimensões e configurações de terminais são exigidas. Esses requisitos podem ser cumpridos através do arranjo apropriado das células (instalação longitudinal ou transversal) e de suas interconexões (PAVLOV, 2011).

A tampa tem a função de manter os vasos selados, impedindo a saída de eletrólito do interior da bateria para o ambiente externo ou a entrada de substâncias estranhas. As tampas podem ser de dois tipos: convencionais ou seladas. As tampas convencionais apresentam rolhas com orifício para saída de gases gerados no interior da bateria e permitem acesso ao eletrólito e as tampas seladas contêm câmara de condensação com saída de gases direcionada através de respiros canalizados, rolhas estanques não removíveis, pastilhas antichamas e indicador do estado de carga. A pastilha antichamas permite a saída dos gases produzidos durante o uso, protegendo-a contra a entrada de faíscas que causam danos como a explosão. O indicador de carga fica embutido na tampa e tem a função de indicar o estado de carga em que a bateria se encontra. Uma esfera que está dentro do indicador irá elevar-se de acordo com a densidade do eletrólito, tornando visível no centro do indicador um tom de cor, que poderá ser: verde, escuro ou claro, conforme o estado de carga da bateria.

O bloco de placas é formado pelo conjunto de placas positivas, negativas e separadores que interligados por conexões fica armazenado dentro dos vasos da bateria. A quantidade e área de superfície dessas placas são o fator essencial que define a capacidade Ampere-hora (Ah) da célula. A espessura das placas depende do campo de aplicação da bateria. A composição de cada bloco produz 2,1 volts em circuito aberto e com plena carga, portanto, numa bateria de 6 vasos estes blocos totalizam em média 12,6 volts. A formação dos blocos de placas das baterias

é totalmente automatizada, desde o envelopamento das placas, agrupamento, até a solda das conexões.

A padronização deste processo rende melhor desempenho elétrico e resistência mecânica ao produto. Pode-se ainda detalhar, separadamente, as características de cada componente do bloco de placas:

Grade: As grades são feitas de liga de chumbo e possuem a função de condução elétrica na bateria e suporte da massa ativa. As grades das baterias são fabricadas com liga de chumbo de alta pureza resultando numa grade mais homogênea, diferencial que permite excelente condutividade elétrica a uma bateria. Na sua fabricação a grade recebe adição de cálcio e prata em quantidades que realmente melhoram o rendimento elétrico, a resistência às altas temperaturas do veículo e à corrosão, promovendo menor taxa de autodescarga e perda d'água favorecendo a durabilidade do produto.

Massa ativa: A massa é o material ativo responsável por armazenar a energia na bateria, sendo a parte da placa da bateria que se altera quimicamente quando a corrente flui durante os processos de carga e descarga. A massa é porosa e, por isso, possui uma grande área de superfície. Quanto maior a quantidade de massa, maior a quantidade de energia que a bateria pode armazenar. O material ativo da placa positiva é o dióxido de chumbo (PbO_2), e da placa negativa é o chumbo puro esponjoso (Pb).

Placa: Chama-se placa o conjunto da grade mais a massa ativa. As placas positivas e negativas têm composições diferentes e estão intercaladas no bloco, separadas através de um material isolante denominado “separador”. A montagem das placas das baterias é realizada por empaste automático trazendo inúmeros benefícios ao produto. Devido à homogeneidade da massa e a uniformidade da sua disposição nas grades, o produto apresenta melhor regularidade no desempenho elétrico e menor incidência de desagregação.

Separadores: Os separadores têm a função de isolar as placas positivas das negativas, impedindo o curto-circuito através do contato entre elas. As baterias utilizam separadores de polietileno de alto desempenho, tipo envelope, que oferecem maior resistência mecânica às vibrações, menor resistência elétrica e maior proteção a ações químicas do ácido. Uma vez que as considerações acerca do peso e da economia do espaço são importantes para o desenvolvimento das baterias de automóvel, as placas positivas e negativas são posicionadas muito próximo umas das outras. Elas não podem encostar umas nas outras, nem quando são

dobradas e nem quando partículas se desprendem de suas superfícies. Caso contrário, a bateria é imediatamente destruída pelo curto-circuito resultante.

Divisórias (separadores) são instaladas entre as placas individuais dos elementos para garantir que há espaço suficiente entre as placas da polaridade oposta e que elas permanecem eletricamente isoladas umas das outras. Porém, esses separadores não devem impedir a migração dos íons, devem ser resistentes ao ácido e serem feitos de material poroso pelo qual o eletrólito possa circular livremente. Esse tipo de estrutura microporosa impede que as fibras de chumbo muito finas penetrem nos separadores e causem curtos-circuitos. É utilizado uma folha de polietileno que não oxida e que resiste ao ácido é usada como material separador. Ela vem em forma de bolso e envolve (e separa) as placas negativas e positivas. Ela impede que o material ativo se desprenda das placas e impede os curtos-circuitos na parte inferior e nas bordas laterais das placas. O diâmetro médio dos poros é 10 vezes menor do que aquele dos separadores convencionais, o que é uma medida eficiente para impedir curtos-circuitos através do separador, reduzindo também a resistência elétrica.

Conexões: As conexões são responsáveis por interligar as placas de mesma polaridade dentro de um mesmo bloco e de interligar cada bloco com seu subsequente, em série, formando as baterias de 12 volts. Ou seja, têm a função de interligar as placas de mesma polaridade dentro de um mesmo bloco e interligar cada bloco com o seu subsequente, em série. Isso permite que a tensão gerada em cada bloco (aprox. 2 volts por bloco) seja somada com a do bloco seguinte até que completem 12 V (6 blocos). As conexões que ligam um bloco ao outro têm o nome de “straps”.

Polos Terminais: Os polos das baterias são responsáveis pela entrada e saída da energia acumulada na bateria, através da carga e descarga. Os polos são de extrema importância, já que fazem o contato final da bateria com o sistema elétrico do veículo. O processo de fabricação das buchas dos polos das baterias resulta numa superfície mais lisa e homogênea, com menos porosidade. Este processo impede a migração de ácido sulfúrico para fora da bateria, evitando o azinhavre. A conexão de placa das placas positivas da primeira célula é conectada ao polo terminal positivo, e aquela das placas negativas da última célula ao polo terminal negativo. Os polos terminais são fabricados de uma liga de chumbo e formados conicamente para causar uma baixa resistência de contato com as conexões dos cabos. Entre esses dois polos terminais, existe uma voltagem terminal de aproximadamente 12 V. Os cabos da bateria são fixados aos polos terminais através de terminais especiais de cabos. Para evitar confundir o polo positivo com o

negativo, eles estão marcados com a sua polaridade. Além disso, o polo terminal positivo possui um diâmetro exterior maior do que o terminal negativo.

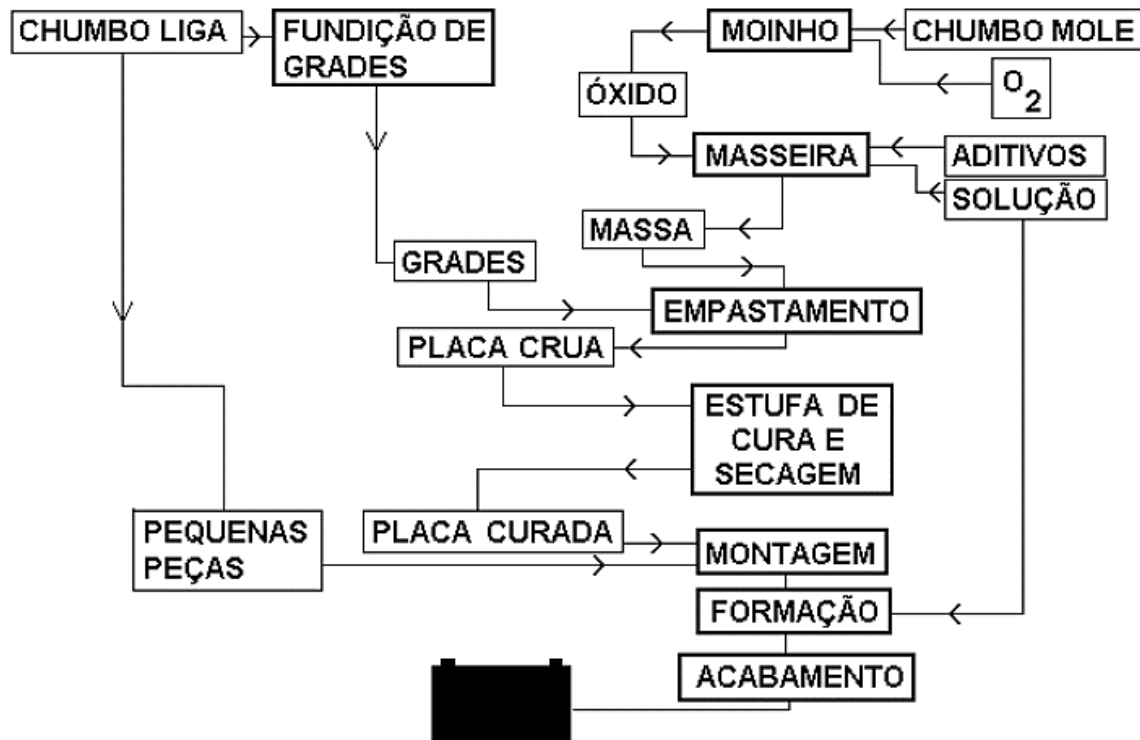
Eletrólito: O eletrólito é uma solução de ácido sulfúrico com densidade que varia conforme a sua aplicação. A faixa de variação da massa específica (densidade) do eletrólito de baterias para aplicação em clima tropical deve ser de 1.280 g/L e para aplicação em clima frio deve ser de 1.270 a 1.290 g/L. O eletrólito permeia os poros das placas e dos separadores e preenche os espaços vazios das células. Portanto, o óxido e as partículas de chumbo da massa ativa estão sempre em contato com o eletrólito. Quando o ácido sulfúrico é diluído em água, as moléculas do ácido se dividem em íons de hidrogênio carregados positivamente (H^+) e em íons de resto de ácido carregados negativamente (SO_4^{2-}). Essa divisão é necessária para tornar o eletrólito condutivo e para possibilitar a reação química durante o processo de carga e descarga.

CCA ou Corrente de Partida a Frio: A principal função da bateria é fornecer energia ao motor de arranque e consequentemente fazer o motor principal do veículo funcionar. Em baixas temperaturas, o sistema elétrico como um todo requer maior energia nas partidas, ou seja, uma grande descarga em ampères. O número CCA de uma bateria é a capacidade que ela tem de fornecer uma determinada corrente de partida ao veículo, a uma determinada temperatura, obedecendo a uma tensão final em condição normalizada (PAVLOV, 2011).

3.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BATERIAS

As matérias-primas básicas para a produção de acumuladores chumbo-ácido são: chumbo (em diferentes composições, a depender do uso), ácido, água, aditivos, separadores e plástico. A Figura 2 apresenta um fluxograma simplificado para o processo de fabricação de baterias. Posteriormente, cada processo é apresentado, com detalhes para a produção do material ativo das placas.

Figura 3: Fluxograma do processo de fabricação de baterias de chumbo-ácido.



Fonte: Baterias Moura, 2019.

3.3.1 Moinhos

O processo é iniciado com o recebimento dos lingotes de chumbo, que após uma série de etapas finaliza-se com o armazenamento do monóxido de chumbo (pó). Existem dois tipos de moinhos para produção de óxido de chumbo: Barton e CAM (moinho de atrito).

Para a produção de óxido de Barton, o chumbo derretido é alimentado, por meio de uma bomba, na grande panela de reação (reator) equipada com uma pá de alta rotação para agitar o chumbo. O reator é aquecido e o chumbo derretido é agitado e continuamente pulverizado. Um vapor de ar umidificado oxida o chumbo e transporta as partículas de óxido de chumbo para o classificador, onde os grãos grosseiros são separados das partículas finas e depois retornam para o reator. Estas partículas grosseiras são oxidadas, dispersas e voltam para o classificador. Um sistema de limpeza (coletor de pó) para a saída de ar garante baixos níveis de emissão de pó para a atmosfera. Na Figura 3 (a) tem-se uma fotografia do esquema de produção de óxido de Barton e na Figura 3 (b) tem-se uma visão do reator para produção mesmo.

Figura 4: (a) Imagem do sistema completo para produção de óxido de Barton. (b) Imagem com foco no reator para produção de óxido de Barton.



Fonte: Baterias Moura, 2019

Como a oxidação do chumbo é uma reação exotérmica, quantidades consideráveis de calor são produzidas na panela de reação. A temperatura da reação deve ser controlada com muito cuidado, uma vez que esta variável é determinante para o tipo de óxido de chumbo produzido. A panela do reator deve ser mantida entre 460°C e 470°C. Nestas condições, pequenas quantidades (menor que 15%) de β -PbO são formadas e parâmetros subsequentes da bateria são virtualmente não afetados.

A temperatura no reator depende da quantidade e velocidade do fluxo de ar umidificado na panela. Além de funcionar como catalisador da reação de oxidação, a água abaixa a temperatura na panela e fornece oxigênio adicional para a câmara de reação. Os fluxos de chumbo derretido e ar garantem a geração de energia suficiente durante a oxidação do chumbo.

O óxido de chumbo obtido com partículas suficientemente pequenas e composição de fases aceitáveis passa através de uma série de ciclones separadores e de um coletor de pó para remover o pó da corrente de ar e então é transportado para o silo. O processo é inteiramente monitorado por sensores e controlado por computador (PAVLOV, 2011).

Já o processo do moinho de bolas (óxido de atrito), CAM, é baseado em reações em fase sólida, e operando com uma faixa de temperatura entre 70 e 180°C. No processo de moinho de bolas, pequenos cilindros de chumbo são sujeitos à oxidação. Estes cilindros são alimentados em um grande tambor de aço que gira em torno de seu eixo horizontal. Dentro do tambor que gira, as peças de chumbo friccionam-se e batem umas contra as outras.

A energia gerada pelo atrito entre as peças de chumbo é suficiente para iniciar a reação de oxidação na superfície. Como esta reação é exotérmica, o calor envolvido sustenta a temperatura de oxidação e o excesso de energia é dissipado pelo resfriamento do tambor, por meio da aspersão de ar frio e de água através do reator. A temperatura do tambor é mantida a um valor no qual a superfície de chumbo oxide facilmente. O fluxo de ar aspirado através do moinho tem mais duas funções: fornecer oxigênio para o processo de oxidação e arrastar o pó de óxido de chumbo obtido. O ar é geralmente fornecido por duas fontes: através do orifício de entrada utilizado para alimentar o chumbo no moinho e de uma alimentação direta de ar frio.

A taxa da reação exotérmica deve ser cuidadosamente monitorada e controlada, ajustando os fluxos de água e de ar. Após a separação, as partículas de óxido de chumbo grosseiras são devolvidas ao moinho para maior moagem e oxidação. Os ciclones separadores e o coletor de pó são utilizados para recolher o pó de óxido de chumbo com um tamanho das partículas determinadas. O ar é recirculado e parte dele sai por meio de um filtro de modo a manter a concentração de emissões de chumbo na exaustão abaixo de 1-2 mg/m³.

A taxa de produção do processo de moinho de bola é proporcional à velocidade de rotação do tambor. A energia necessária para a produção de uma tonelada de óxido de chumbo é relativamente constante quando o moinho opera entre 55 e 90% da sua velocidade de rotação crítica. Esta corresponde à velocidade de rotação de tambor em que os cilindros de chumbo aderem às paredes sob a ação de forças centrífugas e não friccionam umas contra as outras.

As etapas realizadas no decorrer do processo, em que inicialmente ocorre a fusão do chumbo, onde os lingotes de chumbo, também chamados de chumbo mole, são transportados até uma máquina denominada cadinho, que aquece o chumbo até torná-lo líquido. Após a fusão, o chumbo derretido passa por uma máquina chamada cilindradeira, que é responsável por moldar o chumbo para tomar o formato cilíndrico, chamado de tarugo.

Na moagem do chumbo o tarugo é transportado por meio de elevador e esteira até o moinho (Moinho CAM/Atrito ou Moinho Barton), onde reage com O₂ e H₂O, que funciona como catalisador, formando o monóxido de chumbo (PbO) em forma de pó. A reação é exotérmica, ou seja, a energia é transferida do meio interior para o exterior ocorrendo liberação de calor, assim, o resfriamento é realizado por meio de tubulações de água que trocam calor com o meio aquecido logo após o monóxido de chumbo é transportado por meio de um exaustor 38 e separado do ar por um filtro de manga. Um exaustor é utilizado para conduzir o monóxido de chumbo até o filtro, que retém o óxido nas mangas filtrantes e em seguida, por meio de jatos

pulsantes, desprende o monóxido de chumbo. Após a filtragem e separação do monóxido de chumbo, o mesmo é armazenado em silos e passa por uma maturação de aproximadamente 48 horas para que possa ser utilizado nas demais etapas do processo de fabricação das baterias.

O óxido de chumbo deve satisfazer alguns critérios de qualidade para garantir a capacidade e a vida das baterias e satisfazer os requisitos industriais de processo. Dentre os principais parâmetros que devem ser monitorados apresenta-se o teor de chumbo livre que corresponde ao regente (chumbo metálico) que não sofreu oxidação e praticamente não reage com o ácido acético diluído, enquanto o óxido de chumbo (ambas as modificações) é facilmente dissolvido.

3.3.2 Grades

No processo de fundição são produzidas tanto grades para placas positivas quanto para negativas, que se diferem de acordo com a quantidade dos elementos de cada liga. Dois processos distintos são utilizados para a fabricação das grades: grades enfitadas e grades laminadas.

O processo das grades enfitadas é formado pela fusão da liga de chumbo onde a fusão é feita no Cadinho, que aquece e derrete a liga com temperaturas em torno de 450°C. Após a fundição e o enfitamento são realizadas na fundidora cominco, na qual o chumbo é resfriado para se obter o formato de fitas no estado sólido. No corte e bobinamento, após a fundição, a liga torna-se fita e passa por um bobinador responsável por enrolá-la em bobinas e fazer o corte.

Depois de produzidas, as fitas fundidas não têm resistência mecânica suficiente e ficam estocadas por 5 dias para maturação, ocorrendo a migração dos elementos de liga para o contorno de grão.

Após a maturação, as fitas passam pela desbobinadora e a expansão das fitas é feita pela expansora cominco, na qual serras penetram a fita, expandindo e formando losangos, passando a se chamar Malha e em seguida é realizado o bobinamento da malha.

Para as grades laminadas, a fusão é feita no cadinho e a fundição e a laminação são realizadas na Fundidora Properzi. Depois de produzidas, as fitas laminadas não têm resistência mecânica suficiente e ficam estocadas por 1 dia para maturação. Feito isso, o controle da largura

e da espessura é realizado pela laminadora, em seguida, ocorre o corte e o bobinamento da liga no formato de lâmina.

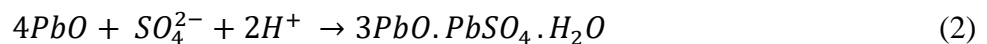
Após a maturação, as fitas laminadas passam pela desbobinadora, a fita deve estar bem alinhada, então, ocorre a furação. Em seguida, a fita passa pela expansora Roche, na qual serras penetram a fita laminada, expandindo e formando losangos, passando a se chamar malha, e por fim, ocorre a planificação da grade e o corte da “orelha” e o bobinamento da malha.

3.3.3 Empastamento

Na fabricação de placas positivas e negativas para as baterias chumbo-ácido são utilizadas massas de óxido de chumbo saturada com água e sulfatada. Normalmente, a água é adicionada ao óxido antes do ácido H_2SO_4 (densidade em torno de 1.400 g/L) e é adsorvida na superfície do óxido com formação de $Pb(OH)_2$, de acordo com a seguinte reação conforme a Equação 1:



A adição de água é requerida antes da adição de ácido porque a o óxido precisa estar altamente alcalino (pH entre 8 e 10), antes de reagir com o ácido. A mistura de óxido e água é muito mole e flui facilmente. Com a adição de H_2SO_4 , energia é liberada e a pasta torna-se cada vez mais dura. Este deve ser adicionado lentamente de modo a evitar uma excessiva elevação da temperatura na mistura, além de evitar a formação de “massa queimada”, os quais são grumos (torrões) de $PbSO_4$. A mistura de $Pb(OH)_2$ e H_2SO_4 na massa caracteriza-se como uma reação neutralizadora. À medida que o $Pb(OH)_2$, o qual age como um alcalino fraco, reage com H_2SO_4 , $PbSO_4$ é formado, o qual se comporta como um sal de ácido no início. Este continua a reagir com o PbO remanescente para formar uma série de sulfatos de chumbo $3PbO.PbSO_4.H_2O$ (3SB) na pasta úmida (PAVLOV, 2011).



Caso, elevadas temperaturas ($>73^{\circ}\text{C}$) sejam mantidas durante longos tempos de mistura, os cristais tribásicos (3SB) transformam-se em tetrabásicos, ou 4SB ($4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). A formação deste termina a reação de neutralização. Se a reação continuar quando os cristais 4SB tiverem crescido muito, a pasta não terá um “rangido”, nem boa consistência para empaste. Este problema é mais evidente nas pastas com conteúdo maior de PbSO_4 e ácido.

As temperaturas da massa são controladas para não excederem 48°C , antes da liberação para o empastamento, com o propósito de limitar a perda de umidade. Nos picos de temperatura, a pasta contém principalmente 3SB, $\alpha\text{-PbO}$ residual e 16-18% de chumbo livre, caso tenha sido utilizado um óxido com 22% de Pb livre. A concentração de 3SB dependerá da quantidade de H_2SO_4 adicionada (NAPOLEON, 1987).

As principais fontes de energia adicionadas e removidas durante o processo são o calor de umidificação pela água adicionada ao sistema; calor de hidratação; calor da diluição prévia que é perdido antes da mistura, criando um efeito resfriador depois da reação; calor da diluição por água da massa sendo adicionado ao sistema, mas subtraído após a reação; calor da reação e trabalho mecânico convertido em calor (NAPOLEON, 1987).

Os principais aditivos utilizados na massa negativa são: vanisperse, negro de fumo, sulfato de bário e fibra sintética. Enquanto apenas esta última e o perborato de sódio são utilizados na massa positiva. As funções mais importantes destes são da vanisperse atuando como aditivo orgânico; aumentando a vida útil da bateria; conferindo maior capacidade para partida a frio; além de aumentar a capacidade de reserva.

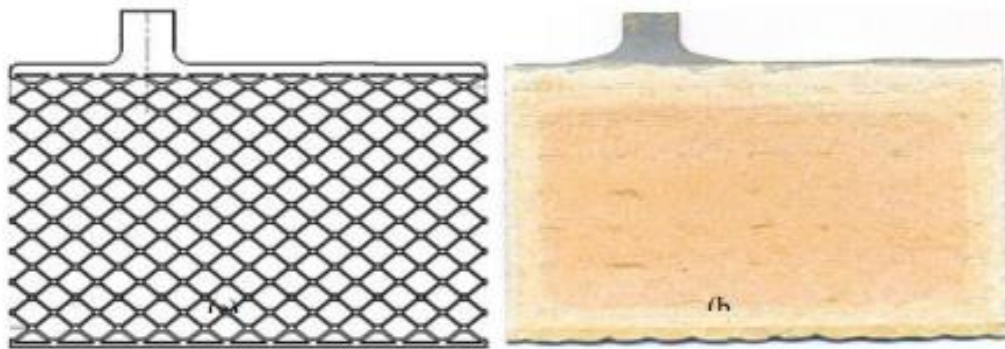
Já o negro de fumo que é composto principalmente de carbono aumenta a condutividade elétrica da massa ativa de chumbo no final da descarga, quando aumentam substancialmente os cristais de PbSO_4 no material ativo negativo (NAM) além de aumentar a área superficial da NAM eletroquimicamente, aumentando a aceitação de carga nas placas negativas durante a ciclagem.

O Sulfato de Bário serve como centro de nucleação para crescimento dos cristais de PbSO_4 . Assim a adição de BaSO_4 reduz a supersaturação da solução nos poros da massa ativa negativa; pela facilitação do processo de cristalização, reduz a deposição de uma contínua camada de passivação de PbSO_4 , o qual impede o processo e reduz a capacidade da placa. Portanto, aumenta a vida útil da bateria por meio de processos de cristalização. A fibra sintética

contribui para as características físicas da massa, com ausência da mesma, a pasta ficaria com aspecto esfarelado, além de contribuir para a adesão massa-massa e estrutura física da placa (PAVLOV, 2011).

Uma vez com a pasta preparada, com umidade em torno de 12%, é possível a criação da placa propriamente dita pela sobreposição desta na grade de chumbo. Existem vários tipos de grades diferenciados: fundida, estampada, laminada, expandida, etc. Dentre essas tecnologias, esta última é a mais utilizada recentemente. O empaste consiste nesse espalhamento da massa sobre a grade, conferindo estrutura física mais rígida e proporcionando uma forma de conectar placas entre si, por meio de soldas. Na Figura 4 tem-se uma ilustração da grade e da placa.

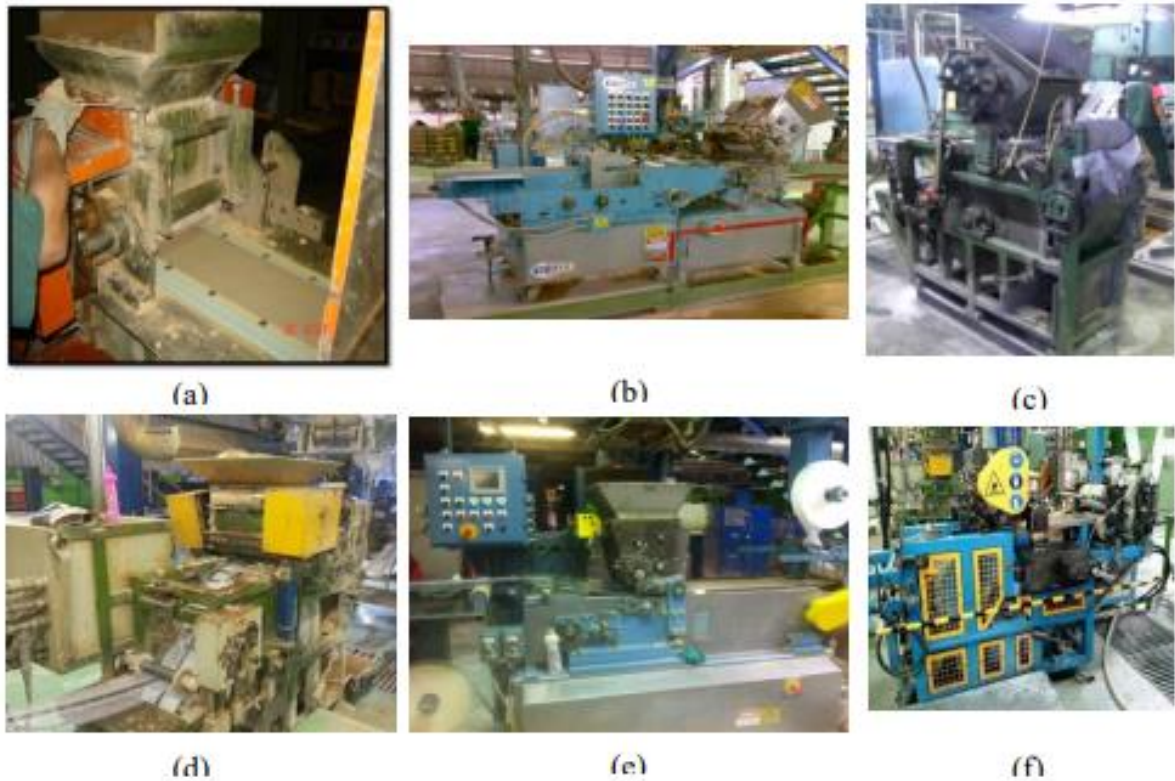
Figura 5: Imagem ilustrativa da (a) grade e (b) placa.



Fonte: Baterias Moura, 2019

A principal função da empastadeira (Figura 5) é aplicar a massa na grade, sendo composta principalmente por (i) Alimentador de grade, (ii) Cabeçote, (iii) Túnel de secagem, (iv) Final de Linha.

Figura 6: Principais modelos de empastadeira: (a) MAC, (b) FOP, (c) Tambor (cominco), (d) Tambor (properzi), (e) Steel Belt, (f) Frimax.



Fonte: Baterias Moura, 2019

As etapas (Figura 5) podem ser descritas da seguinte maneira: inicialmente, os rolos com fitas de chumbo são expandidos e há a formação das orelhas e da grade de diamantes; em seguida, o espalhamento da massa sobre a grade com a aplicação de papel em ambos os lados, há uma divisão da malha empastada, obtendo-se assim as placas para posterior secagem e empilhamento para que sejam direcionadas para o processo de cura e secagem.

Na masseira ocorre a mistura dos aditivos respectivos de cada placa e do óxido de chumbo, além do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e da água desmineralizada (H_2O). Cada masseira utiliza cerca de 1000 Kg de óxido por batelada. Em seguida, as grades passam por uma máquina que faz o desbobinamento das bobinas de grades. Após desbobinadas, as grades passam pelo Cabeçote, onde ocorre o empastamento. A massa pronta é depositada sobre um cabeçote que a comprime contra as grades, formando as placas.

As placas passam então pelo Divider, que faz o corte para tomar o formato desejado, após empastadas e cortadas passam agora por um túnel de secagem com o objetivo de diminuir a umidade de cada placa, que deve estar em torno de 9 a 12%, e por fim, as placas devem passar

por um processo de cura que ocorre em estufas com temperatura e umidade controladas. Após o processo de cura, elas serão utilizadas na Montagem.

3.3.4 Cura e Secagem

O processo de cura de placas é um processo crítico para fabricação de baterias, o qual afeta a qualidade e a vida, bem como a produtividade da empresa. Durante o processo de cura, as partículas da massa estão interligadas para formar uma forte massa porosa ininterrupta (esqueleto) que, por sua vez, está firmemente ligada à rede.

Tipicamente, após serem parcialmente secas no túnel de secagem, as placas são dispostas em pilhas (empilhados) e arranjadas em paletes. Em seguida, são encaminhadas com uma empilhadeira para um sistema de cura em estufas, tipicamente do tipo batelada. Os paletes são dispostos horizontalmente e/ou verticalmente. Deve haver espaço vazio suficiente em torno dos paletes para permitir a livre circulação do ar e favorecer um processo de cura e secagem mais homogêneo. Essa livre circulação de ar ao longo da estufa é tão essencial quanto temperatura e umidade para uma cura uniforme das placas em todas as partes da câmara. A distribuição uniforme do fluxo de ar dentro da câmara é complicada pelo carregamento irregular da câmara.

Melhor circulação de ar pode ser conseguida quando o ar é introduzido pela lateral da câmara, forçado a fluir em toda a sua altura e comprimento e levado para fora da câmara através da saída no lado oposto. Neste caso, o ar fluirá quase uniformemente sobre os paletes com placas empilhadas. Tipicamente, as câmaras de cura possuem ventiladores ou exaustores montados no teto de modo a favorecer a renovação do ar interno. A umidade e temperatura são controladas ao longo da cura e secagem e perfis podem ser implementados de modo a otimizar o processo, considerando a carga da estufa, tipos de placa, sua disposição na câmara entre outros parâmetros. Além disso, é possível utilizar água atomizada ou na forma de vapor para aumentar a umidade relativa no interior da estufa (NAPOLEON, 1987).

De acordo com Pavlov (2011), dentre os principais fenômenos que ocorrem durante o processo de cura pode ser observado a massa porosa rígida da placa que é formada nesta etapa, onde os cristais presentes na massa crescem em tamanho. A água contida em finas lâminas de líquido entre as partículas evapora como consequência da ligação dos cristais 3SB ou 4SB e

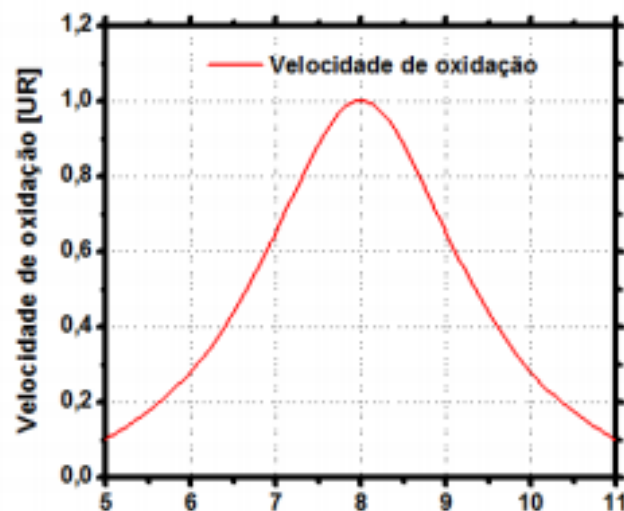
partículas PbO em um esqueleto rígido; Quando a cura é conduzida a temperaturas acima de 80°C, a pasta 3SB é convertida em massa curada 4SB; chumbo livre residual na pasta é oxidado e está presente no óxido de chumbo que permaneceu sem sofrer oxidação durante o processo de produção da massa; e a liga da grade é oxidada e uma camada de corrosão forma na superfície da grade que a torna fortemente ligada à pasta curada.

3.3.4.1 Processos envolvidos na etapa de cura

Como já foi apontada anteriormente, a etapa de cura tem os seguintes processos: oxidação do chumbo livre, corrosão parcial da grade, a recristalização dada pelo crescimento dos cristais de sulfatos básicos de chumbo e a formação do esqueleto estrutural do material precursor. A seguir são descritos mais detalhadamente os mecanismos envolvidos nesse processo (RAND, HILL, McDONAGH, 1990).

Na oxidação do chumbo livre, a taxa de reação está diretamente ligada à quantidade de água presente na produção da pasta, como pode ser observada na Figura 7, se a água contida na pasta estiver fora do intervalo de 6-9% a capacidade da reação de chumbo e oxigênio é drasticamente diminuída (NAPOLEON, 1987).

Figura 7: Relação da taxa de oxidação versus o percentual de água na massa.



Fonte: NAPOLEON, 1987

Figura 8: Corrosão da superfície da grade



Fonte: Elaboração própria, 2020

Durante este processo ocorre a corrosão da superfície da grade, garantindo uma maior aderência da pasta à sua superfície, minimizando o risco de desintegração ao manuseá-la futuramente e principalmente nas etapas de cargas e descargas. Pois nessa etapa, por exemplo, nas placas positivas, parte do dióxido de chumbo PbO_2 é reduzido para sulfato de chumbo PbSO_4 . O volume molar do PbSO_4 formado é 92% maior que o volume molar do PbO_2 inicial. Já para as placas negativas no processo de descargas onde o chumbo (Pb) é convertido a PbSO_4 , há um incremento de volume de 162%. Durante a carga o processo contrário acontece, ou seja, há um decaimento de volume. Caso as placas não possuam boa aderência e resistência mecânica, pode haver desprendimento de material e formação de rachaduras nessa etapa. Outro fator presente na cura é a formação de vazios na pasta causados pela evaporação da água nela presente, esses vazios são importantes para o desempenho e porosidade final das placas sendo normalmente denominados como macroporos (NAPOLEON, 1987; PAVLOV, 2011).

A composição química da placa curada é fortemente dependente das condições de temperatura e umidade aplicadas durante o processo de cura. Na cura a temperaturas abaixo de 70°C as espécies predominantes são sulfato tribásico de chumbo $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3BS) e óxido de chumbo PbO não reagido. A formação de sulfatos tetrabásicos de chumbo $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (4BS) são associados a temperaturas e umidades elevadas, muitos autores sugerem que os cristais 4BS são formados diretamente pela recristalização dos cristais 3BS. Após o fim da cura, é recomendado que a quantidade de chumbo livre e umidade contida no

material precursor não exceda 2 e 1% respectivamente (FOXWORTHY, 1988; RAND, HILL, McDONAGH, 1990).

A mudança química de fase a altas temperaturas e umidades têm efeito marcante na morfologia, propriedades mecânicas e eletroquímicas da massa curada. Em geral, os cristais menores 3BS são substituídos por cristais maiores 4BS. Ambos os tipos apresentam um alongamento em forma de prisma. (Burbank, 1966) mostrou que, na etapa de cura, esses últimos cristais se interligam formando uma rígida rede que é mantida após a etapa de formação da placa, concedendo uma maior resistência mecânica para o material ativo. Por outro lado, os cristais maiores retardam os processos de formação e reduz a capacidade inicial da bateria (BURBANK, 1996; RAND, HILL, McDONAGH, 1990).

Muitos estudos envolvendo essa área tem demonstrado a importância da composição da placa curada na performance da bateria criando a famosa regra de ouro a qual diz que materiais ricos em 3BS fornecem capacidade, e, portanto, são mais apropriadas a fabricantes de baterias automotivas, enquanto materiais ricos em 4BS fornecem grandes capacidades de ciclo e são mais utilizadas para baterias industriais (RAND, et al, 1990).

Como já foi mencionado, a composição química e a estrutura morfológica das placas de baterias são ambas dependentes do seu processamento. Esses dois fatores citados são de grande importância para a capacidade e estabilidade mecânica durante o serviço. Muitos fabricantes de baterias concordam que a etapa de cura é um estágio crucial na produção em geral. Entretanto poucas informações são publicadas a respeito das estratégias adotadas para o controle da cura dessas placas. Experiências tem mostrado que é extremamente difícil regular as condições de temperaturas no processo cura, principalmente no controle de temperatura individual de cada placa. Pois além do calor fornecido pela própria câmara, as reações de oxidação são exotérmicas, ou seja, liberam calor, assim como a conversão de 3BS em 4BS segundo alguns autores (RAND, et al, 1990).

3.3.4.2 Estufas

Estufas são equipamentos amplamente utilizados em vários segmentos industriais e instituição de pesquisas com o objetivo de simular determinadas condições de ambiente para os mais diversos fins, tais como: sistema de calibração, pesquisas sobre conforto térmico, estudo

de estabilidade de produtos farmacêuticos, ensaios de produtos (componentes eletrônicos, dispositivos mecânicos, produtos alimentícios, embalagens, etc.) e outros (BRIONIZIO; MAINIER, 2006).

A escolha das variáveis ambientais a controlar, juntamente com as tolerâncias de controle, depende dos objetivos experimentais e do custo de implementação. As variáveis mais comumente controladas são a temperatura, umidade e fluxo de ar. A temperatura é importante devido sua influência na maioria das reações químicas existentes. Já a umidade pode ser relacionada com as taxas de transferência de calor (LANGHANS, TIBBITTIS, 1997). Por fim, a velocidade do ar, influencia os fenômenos de troca que ocorrem na superfície tais como secagem e perda de calor (BROWN, et al., 1998; NEINABER, MADDY, 1985).

Geralmente, estufas de temperatura e umidade constantes são projetadas para controlar e manter a temperatura e umidade relativa próximas do setpoint dentro da estufa de trabalho, conforme determinado pelo operador no painel de controle do sistema. A estufa de trabalho refere-se ao volume de espaço onde o produto a ser testado\processado é colocado. Os principais componentes destes sistemas incluem ventiladores de circulação de ar, umidificador, aquecedores de resistência elétrica e um sistema de refrigeração (MENSAH, et al, 2016).

3.3.4.3 *Estufas de cura*

Estufas são comumente chamadas, na indústria de produção de baterias chumbo-ácido, de estufas de cura. Como já foi mencionada, a etapa de cura das placas de baterias chumbo ácido é crucial no processo de produção. A otimização desse processo garante boa qualidade das baterias em termos de capacidade, ciclo de vida e redução de custo na produção (CATELLI, 2016).

Neste equipamento, o controle de parâmetros de umidade, temperatura e circulação de ar são de extrema importância, pois os mesmos influenciam a composição química do material precursor, o que pode comprometer a uniformidade dos materiais produzidos. A posição das placas no interior da estufa de cura exerce influência em sua composição química. Principalmente devido às variações de umidade e temperaturas que ocorrem no seu interior,

mencionados acima como flutuações e gradientes térmicos, sendo inerentes as estufas de cura (RAND, et al, 1990).

Como já foi mencionada, a taxa de oxidação do chumbo livre (Pb) que ocorre na cura depende da quantidade de água presente nas placas. Conforme a reação vai acontecendo a água contida na pasta migra para sua superfície e posteriormente para o ar. Assim, o teor de água e consequentemente a taxa de conversão de Pb a PbO é reduzida. Se a atmosfera for umidificada, a migração de água da placa para o ar é inibida e o conteúdo de água na placa é mantido. Além disso, em uma das etapas da cura ocorre a formação dos vazios causados pela perda de água. Esses vazios são importantes para a porosidade final das placas. Se essa água for removida das placas muito rapidamente podem ocorrer rachaduras, prejudicando seu desempenho. Tudo isso, demonstra a importância da umidade e teor de água (NAPOLEON, 1987).

A umidificação da estufa pode ser obtida a partir de água atomizada ou vapor. Uma vantagem do uso de água atomizada é o fluxo de oxigênio. Devido ao ar comprimido utilizado na atomização. Sendo o oxigênio utilizado na reação de oxidação do Pb. Os aquecedores elétricos são utilizados para suplementar o calor gerado pela reação exotérmica que ocorre no processo. Mais tarde, no ciclo de secagem, esses aquecedores são utilizados para o fornecimento de calor necessário para a remoção de umidade. Quando vapor é usado, o gerador deve ter dimensão suficiente para proporcionar quantidades adequadas de calor úmido. O aquecedor elétrico nesse caso pode não ser necessário (NAPOLEON, 1987).

Outra consideração importante no processo de cura é o tipo de sulfato básico de chumbo que se deseja formar, que é diretamente ligada a temperatura. Assim, se for incluído um controle de temperatura na concepção da estufa de cura, as condições de funcionamento do equipamento podem ser fixadas no seu nível ótimo para alcançar os resultados desejado (NAPOLEON, 1987).

Devido evolução tecnológica envolvida na produção de baterias chumbo-ácido, visando minimizar os problemas relacionados à cura de placas de baterias, as câmaras de cura desenvolvidas atualmente, devem atender a algumas exigências mínimas tais como:

- Boa flexibilização dos parâmetros programáveis durante o processo de cura e secagem, tornando possível a obtenção de 3BS (sulfato tribásico de chumbo) ou 4BS (sulfato tetrabásico de chumbo) com programa específico;

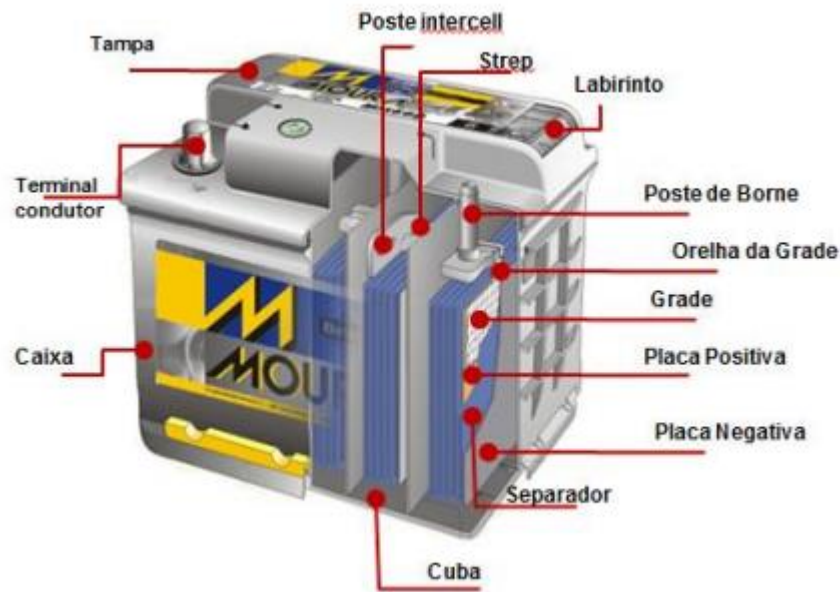
- Controle de temperatura e umidade durante todas as fases: elétrico ou por sistema de aquecimento de vapor. Sistema de resfriamento devido ao excesso de temperatura gerado pela reação;
- Ventilação para o fluxo de ar com ventiladores de velocidade ajustável, possibilitando regular o fluxo de ar a cada etapa do processo;
- Redução energia consumida a partir do aproveitamento do calor liberado da reação exotérmica que ocorre durante o processo de oxidação. Para isso, espera-se que a estufa tenha um bom isolamento térmico;
- Possibilidade de cura de diferentes tipos de placas. SLI, VRLA, industrial e tracionaria;
- Uso de aço inoxidável para a construção, minimizando os custos com manutenção;
- Software para gravação dos parâmetros processados;
- Exibição de informações referentes a temperatura, umidade e fluxo de ar no painel de comando e de controle.

As empresas responsáveis pela construção dessas câmaras oferecem basicamente equipamentos com tais especificações descritas acima. Pouco estudo acadêmico é realizado sobre tais estufas, ou seja, a maior parte das informações é de âmbito comercial (CATELLI, 2016).

3.3.5 Montagem

Após o processo de secagem, as placas dispostas em cavaletes são direcionadas para o estoque e, em seguida, para o processo de montagem. Este consiste na organização das placas positivas e negativas de modelos especificados para cada bateria, juntamente com um separador microporoso em elementos. Estes são dispostos em cubas presentes no interior de uma caixa de polipropileno. São realizadas conexões, conhecidas por soldas intercell entre elementos. Por fim, a tampa é selada e as baterias montadas são dispostas em paletes para o transporte. Os principais elementos da bateria montada são apresentados na Figura 7.

Figura 9: Principais componentes de uma bateria montada.



FONTE: Baterias Moura, 2019.

Com as placas positivas e negativas já finalizadas, é realizado o envelopamento das placas negativas com o objetivo de isolar as placas positivas das negativas. Após o envelopamento, as placas positivas e negativas são distribuídas de acordo com uma ordem para cada tipo de bateria e passam pela Solda COS, onde ocorre a limpeza das “orelhas” e a lubrificação por meio de escovas, a fusão das “orelhas” forma os straps por meio de moldes e em seguida são colocadas na caixa da bateria. Testes da fusão das orelhas com os straps são realizados em determinados intervalos de tempo. Em seguida, é realizada a fusão dos straps de cada célula da bateria. Em determinados intervalos de tempo são feitos testes da fusão dos straps. Realiza-se então o teste de curto-circuito, para verificar se as células estão em curto e em seguida, as baterias passam pela Seladora (SLR), que faz a selagem da tampa com a caixa da bateria. Testes são feitos para verificar a qualidade dessa selagem. Faz-se então o levantamento e o acabamento dos polos pela LVB ou de forma manual em algumas linhas, após isso, é feito o teste de vazamento TVZ, que verifica vazamentos na caixa da bateria e por fim, faz-se a identificação das baterias na caixa.

3.3.6 Formação e Acabamento

O processo de formação consiste na conversão do material ativo presente nas placas, PbSO_4 , em dióxido de chumbo (PbO_2) nas placas positivas, e chumbo metálico esponjoso (Pb) nas placas negativas. Para tanto, as baterias montadas são preenchidas com solução de ácido sulfúrico, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, e dispostas em bancos para o processo de injeção de carga (formação). As baterias no interior dos bancos são circundadas de água de modo a auxiliar a dispersão do calor gerado durante as reações de formação. As baterias são dispostas em circuitos e a quantidade destes depende do tamanho do banco de formação. Em seguida, uma fonte externa transfere energia elétrica para as baterias de forma monitorada e controlada. Nesse momento iniciam-se as reações de carga, e o material ativo das placas é eletroquimicamente transformado (NAPOLEON, 1987; PAVLOV, 2011).

A Formação é o processo que tem como objetivo formar eletroquimicamente a bateria, dando a carga inicial. As baterias são enchidas com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e em seguida são carregadas sob correntes e temperaturas controladas. Nesse processo, ocorre a conversão do monóxido de chumbo (PbO), precursor, em dióxido de chumbo (PbO_2), placa positiva, e em chumbo esponjoso (Pb), placa negativa.

Os elementos necessários para a realização da formação são a bateria crua (montada), a solução ácida, energia e programação/demanda. O processo inicia-se com a desmineralização da água para utilização no preparo de solução. Utilizam-se desmineralizadores para retirar os sais da água, que passa por filtros como o Filtro de Areia (filtra partículas maiores), o Filtro de Carvão (retira o odor da água), o Filtro de Resina Catiônica (retém íons positivos) e o Filtro Aniônico (retém íons negativos). Para verificar a qualidade da desmineralização, realizam-se periodicamente testes de condutividade da água, se a condutividade for acima de $20 \mu\text{S}$ significa que há um excedente de sais, portanto, a água deve continuar no processo de desmineralização para evitar a formação de pilhas de íons nas placas (PAVLOV, 2011).

Na formação, as placas irão sofrer transformações que irão produzir o material ativo do acumulador (chumbo e bióxido de chumbo). Nessa etapa, a bateria será enchida com uma solução de ácido sulfúrico e em seguida seus terminais serão ligados a um retificador que irá passar uma corrente elétrica contínua que produzirá as transformações eletroquímicas. A reação entre a solução de ácido sulfúrico com as placas cruas durante a etapa de enchimento, é chamada de sulfatação, e ocorre com bastante desprendimento de calor (reação exotérmica) (PAVLOV, 2011).

É necessário aguardar que todo o interior da placa crua da bateria esteja umedecido (sulfatado) para que a formação propriamente dita seja iniciada. Durante este período a densidade da solução diminui. A formação propriamente dita, consiste na passagem de uma corrente elétrica entre as placas, de modo que a placa negativa irá se converter em chumbo e a positiva em bióxido de chumbo e o ácido sulfúrico será produzido. Nos estágios iniciais da formação, a densidade da solução está baixa, assim como sua condutividade elétrica. As placas também são pouco condutoras nesse estágio de modo que existe uma perda de energia elétrica que é convertida em calor (PAVLOV, 2011).

A formação das placas negativas é um processo eficiente e ocorre sem dificuldade, no entanto, as placas positivas são difíceis de formar. Assim, em uma bateria, as placas negativas se formam primeiro que as positivas. Quando as placas negativas já estão formadas, a passagem de eletricidade pela mesma provoca outra reação, que é a formação de gás hidrogênio sobre a mesma, com mais desprendimento de calor. A formação é encerrada, quando a placa positiva está formada e isso ocorre quando a bateria recebe toda a carga programada. A densidade final é aumentada atingindo o valor especificado, e este também pode ser um critério de encerramento da formação (PAVLOV, 2011).

A concentração de ácido sulfúrico exerce influência no processo de sulfatação das placas durante o enchimento e formação, e por consequência na estrutura e na composição de fase dos materiais ativos. Por isso, a densidade da solução tem importantes efeitos sobre a performance do acumulador. Ela tem influência direta na tensão final da bateria e na condutividade da solução, que é importante para as descargas. A escolha da densidade inicial deve levar em consideração a densidade final requerida pelo cliente.

É bastante comum o enchimento da bateria com solução de densidade elevada com o propósito de se atingir uma densidade final elevada. Caso o objetivo seja uma densidade final mais baixa, o enchimento escolhido deve optar por uma com solução de densidade evidentemente mais baixo.

Após o processo de formação, o nível de eletrólito é reduzido e torna-se mais concentrado do que no momento do enchimento. De modo que as baterias sejam entregues ao cliente com uma solução homogênea e de nível e densidades controladas, no processo de acabamento, há um nivelamento com eletrólito de concentração conhecido. Em seguida, as baterias são lavadas, passam por testes, são seladas com uma sobretampa e recebem um

acabamento final. Após receberem o rótulo, garantia e serem paletizadas, são direcionadas para o centro de distribuição (PAVLOV, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

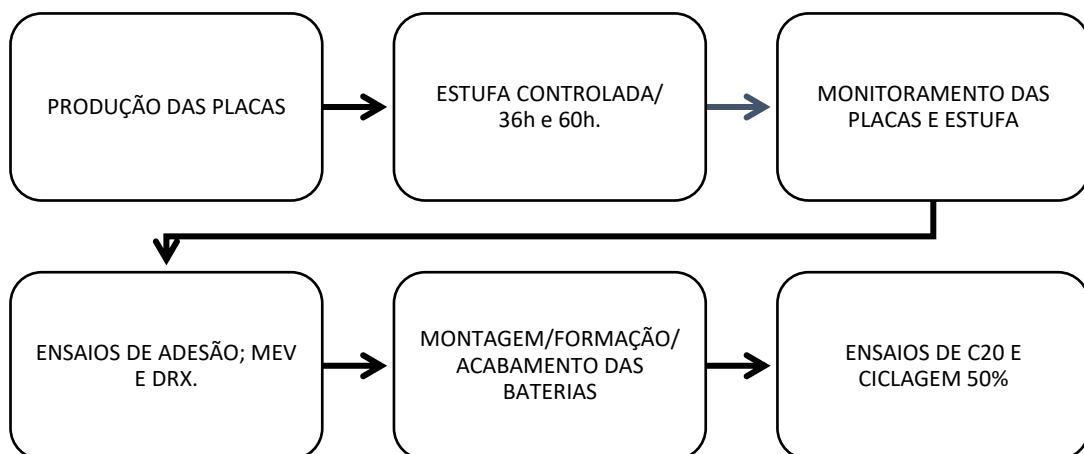
4.1 MATERIAIS

Utilizou-se neste trabalho como matéria prima as placas positivas produzidas na unidade matriz da empresa Acumuladores Moura S/A, localizada na cidade de Belo Jardim Pernambuco, estufa de cura, sensores e termopares para monitorar temperatura e umidade das placas e da estufa.

4.2 MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho foram realizadas as etapas apresentadas na Figura 8. Cada uma dessas etapas será descrita nas próximas seções.

Figura 10: Etapas desenvolvidas. Fonte: Elaboração própria



4.2.1 Produção das Placas

Inicialmente, todas as placas positivas foram produzidas no mesmo dia e nas mesmas condições, com controle dos parâmetros de temperatura e umidade na masseira e na empastadeira. No final de linha as placas estavam com umidade de 9,71%, e, normalmente, até iniciar o processo de cura ocorre uma perda de $\pm 1,0\%$ de umidade.

As placas foram dispostas em 2 cavaletes de sete camadas e em seguida, levados às estufas.

Figura 11: Disposição das placas no cavalete.



4.2.2 Monitoramento da Estufa

Cada cavalete foi colocado em uma estufa diferente, ambos na mesma posição dentro da estufa. Nas laterais das duas estufas foram colocados registradores eletrônicos de temperatura e umidade (figura 10), para que ao final do processo pudéssemos ter uma maior precisão dos dados.

Figura 12: Interior da estufa.



Figura 13: Registrador de temperatura e umidade.



Em cada estufa foi inserido tempo de programação para as curas de 36h e 60h em seu supervisor, onde apenas o tempo em cada etapa do processo que variou. Os parâmetros de temperatura e umidade permaneceram os mesmos.

4.2.3 Ensaios de adesão; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratoograma de Raio-X (DRX)

Ao final do processo de cura, foram coletadas placas para ensaios de adesão massa/massa (g/g), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratoograma de Raio-X (DRX).

4.2.3.1 Ensaios de adesão massa/massa

O teste de adesão massa/massa consiste em derrubar a placa 10 vezes de uma altura de 60cm do solo e comparar a quantidade de massa da placa antes do teste e após o teste. Seu principal objetivo é avaliar se a cura proporcionou uma boa amarração/força dos cristais de sulfato da massa. Ressalta-se que faz parte da cultura da Moura chamar a massa desprendida de adesão.

$$\%Adesão = \frac{(Qnt.Inicial - Qnt.Final)}{Qnt.Inicial} \times 100 \quad (3)$$

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras também foram coletadas para realização de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Este é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material. O microscópio Eletrônico de Varredura contém uma fonte geradora de um feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra durante o ensaio, realizando uma varredura em sua superfície. Assim, através de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens com alta definição

Na análise das amostras, o MEV permitiu a observação da textura do material, morfologia e distribuição dos compostos, além do aspecto geral da amostra.

4.2.3.3 Difratoograma de Raio-X (DRX)

Difração de raio-X é um fenômeno no qual os átomos de um cristal, em virtude de seu espaçamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raios X. É uma técnica usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe incidente difracte em muitas direções específicas. Medindo os ângulos e as intensidade dos feixes difratados, um cristalógrafo pode produzir imagem tridimensional da densidade dos elétrons dentro do cristal. A partir disso, as posições médias dos átomos no cristal podem ser determinadas, bem como suas ligações químicas, sua desordem e várias outras informações.

Neste trabalho, o DRX permitiu a identificação dos compostos cristalizados presentes na amostra analisada.

4.2.4 Montagem, formação e acabamento das baterias

As placas foram encaminhadas para os processos seguintes: montagem, formação e acabamento. Por fim, retirou-se três baterias prontas de cada amostra para fazer ensaios de C20 e Ciclagem 50%.

Figura 14: Baterias formadas e acabadas.



4.2.5 **Ensaaios de C20 e Ciclagem 50%**

As baterias foram levadas para serem analisadas no Laboratório Físico, onde realizou-se ensaios do teste C20 e ciclagem 50%.

O teste de capacidade (C20) é um teste que possibilita medir a capacidade das baterias em Ah. Nesse teste, a bateria é descarregada a uma corrente constante até uma tensão de corte de 10,5V (tensão suficiente para realizar a partida de um veículo). A partir do tempo de duração e da corrente calcula-se a capacidade do acumulador. Por exemplo, para uma bateria de 50Ah, descarrega-se a bateria a 2,5A constante até que ela atinja 10,5V. Se a bateria passa 20 horas no teste, significa que ela possui os 50Ah especificados.

O teste de ciclagem 50% consiste em ciclos de carga e descarga até que as baterias não aceitem mais a recarga, ou seja, até que não permitam mais a passagem de corrente, pois o objetivo do teste é degradar totalmente as placas positivas e verificar qual a mais resistente. Logo, quanto maior o número de ciclos, melhor será a ciclabilidade da bateria e maior será sua vida útil.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

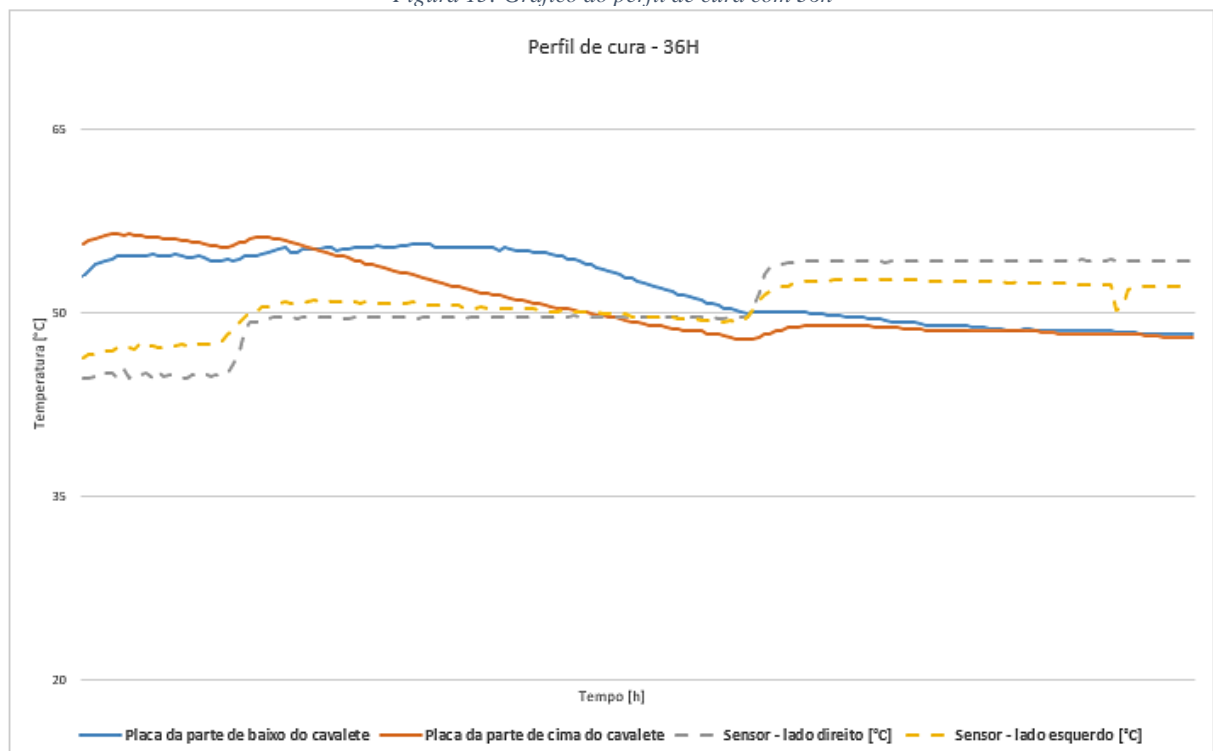
Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

5.1 PERFIL DE CURA

A cura acontece em três estágios, onde a temperatura da estufa aumenta 5°C em cada estágio e a umidade do ar (em base seca) permanece acima de 90% durante todo o processo. Após a cura, ocorre a secagem, onde a umidade do ambiente cai para 0% e a temperatura fica em torno de 70°C, para que ao final do processo a umidade da placa esteja abaixo de 1%.

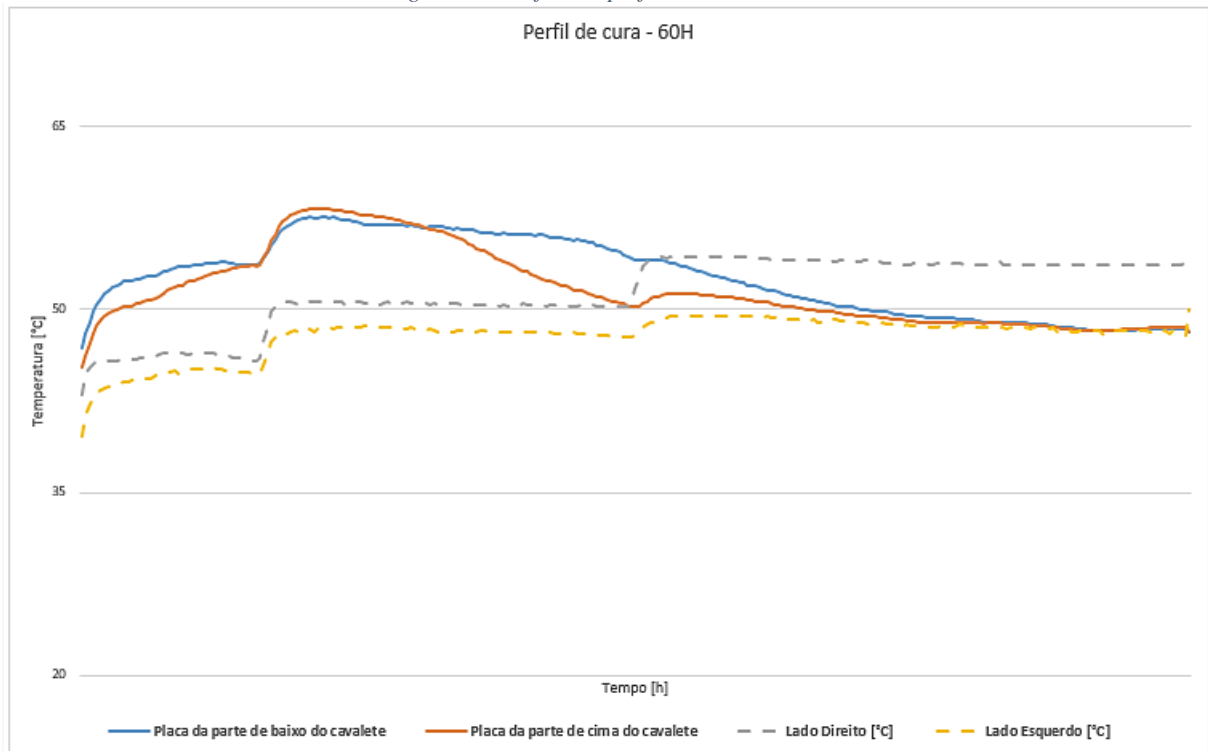
O perfil de cura das placas com cura de 36h (figura 13) apresentou uma acelerada velocidade de reação. Como a reação que acontece na placa é exotérmica, sua temperatura será maior que a da estufa durante o processo de oxidação (transformação do chumbo livre em óxido de chumbo). Quando essa reação acaba, a temperatura da placa fica menor que a da estufa. Esse comportamento pode ser observado no gráfico abaixo:

Figura 15: Gráfico do perfil de cura com 36h



Já nas placas com cura de 60h, a reação de oxidação ocorre de forma mais lenta, visto que o prolongamento do tempo favorece a reação exotérmica e aumenta a transformação do chumbo livre em óxido de chumbo (figura 14).

Figura 16: Gráfico do perfil de cura com 60h



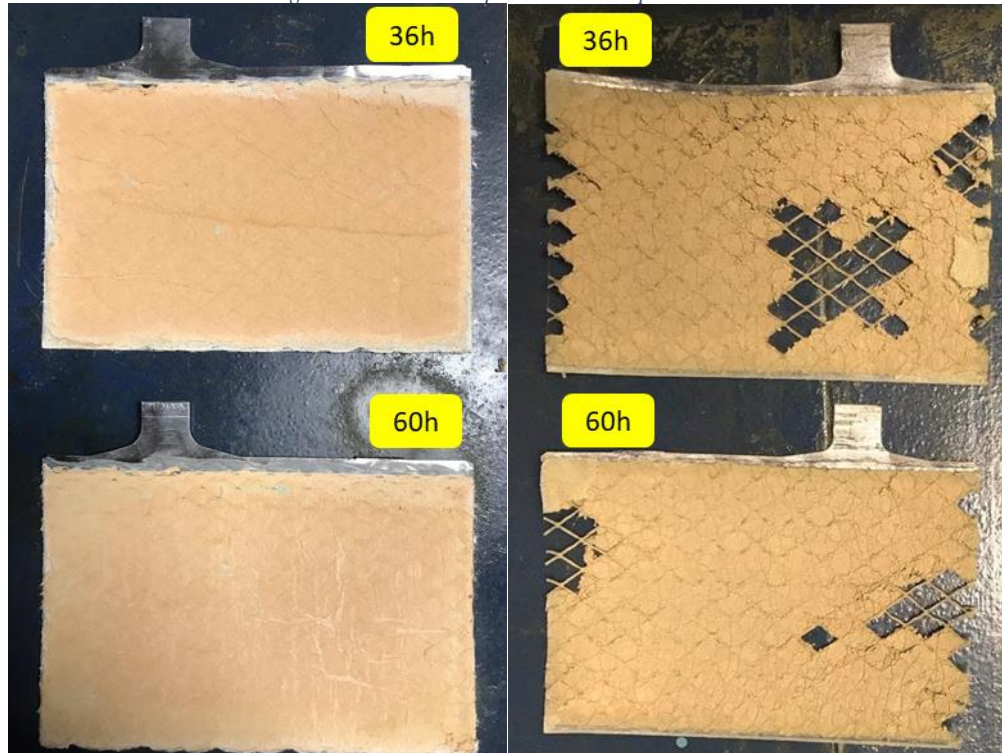
5.2 TESTE DE ADESÃO MASSA/MASSA

Foram utilizadas 5 placas para cada teste e o resultado médio se encontra na tabela abaixo:

Tabela 1: Resultado do teste de adesão massa/massa

Tempos de Cura	Média do %Adesão
36h	5,21
60h	3,85

Figura 17: Visual das placas antes e após o teste de adesão



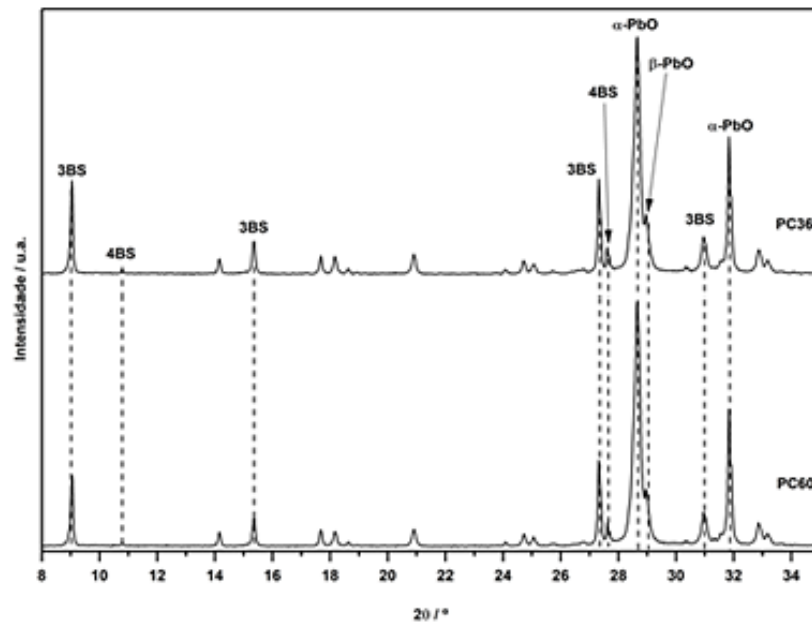
O limite máximo de especificação do teste de adesão massa/massa para as placas positivas é de 10%. Logo, quanto menor o percentual de massa que desprende da grade, melhor será a qualidade final do produto.

Observa-se que o resultado obtido para as placas com cura de 60h foi inferior, pois o prolongamento no tempo de cura favorece a resistência mecânica da massa, fazendo com que sua estrutura tenha uma melhor amarração com a grade.

5.3 DRX E MEV

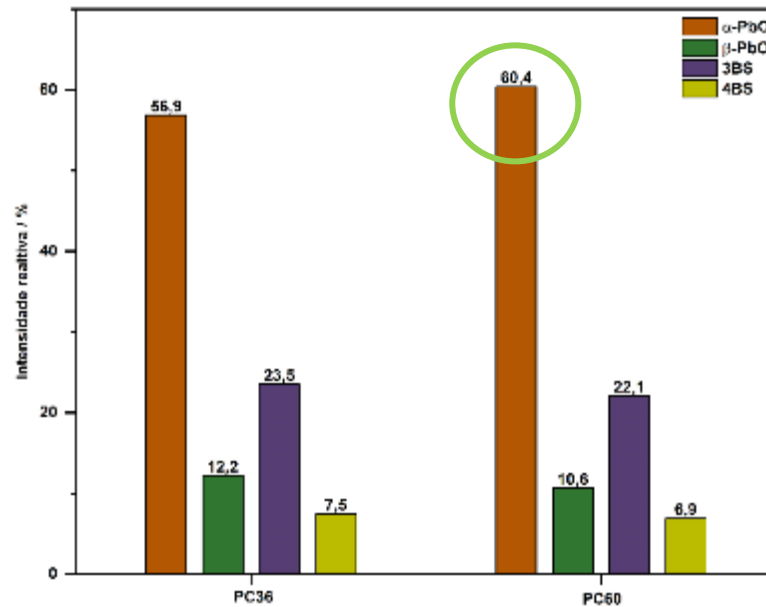
Os resultados de DRX mostraram picos de α -PbO com maior intensidade nas placas com 60h de cura, portanto, espera-se dessas placas uma maior ciclabilidade. De acordo com a literatura [PAVLOV, 2011], placas com essa estrutura tendem a ter uma maior vida útil.

Figura 18: Gráfico de intensidade dos compostos cristalizados.



A partir do gráfico de DRX, foi possível quantificar a intensidade de cada pico em valores percentuais.

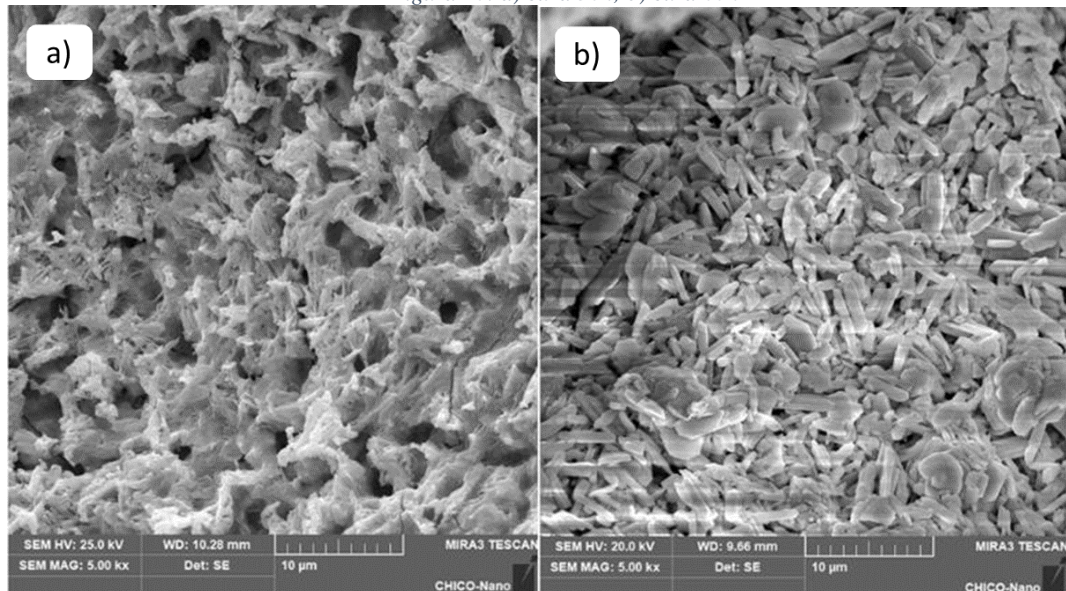
Figura 19: Gráfico de intensidade dos compostos cristalizados.



As placas com cura de 60h também apresentaram uma produção de cristais com melhor geometria e estabilidade estrutural no ensaio de MEV. Isso mostra que o acumulador terá um

melhor desempenho em ciclagem e capacidade, quando comparados com a cura de 36h. [PAVLOV, 2011]

Figura 20: a) cura 36h; b) cura 60h



5.4 TESTES DE C20 E CICLAGEM 50%

As baterias com placas de cura igual a 36h apresentaram uma perda de cerca de 10 mWh no teste de capacidade em relação as 60h. Logo, como a diferença não foi significativa e a capacidade influencia diretamente no desempenho das baterias, ambas terão desempenhos próximos ou parecidos.

Tabela 2: Resultado do teste de C20

Amostra	Tempo de cura	C20	%C20
01	60h	19:03	95,25%
02	60h	19:02	95,17%
03	60h	19:02	95,17%
04	36h	18:53	94,42%
05	36h	18:52	94,33%
06	36h	18:53	94,42%

Para a ciclagem 50% só foi possível testar três baterias devido à disponibilidade dos módulos de teste. A amostra 01 (tabela 3), com cura de 60h, falhou com 64 ciclos e para saber a causa desse problema, foi feito um tear down. Nessa análise constatou-se que um dos elementos não estava com o nível de solução ácida de acordo com o especificado, o que ocasionou a morte precoce da bateria.

Portanto, apenas uma bateria de placas com cura de 60h obteve aprovação com mais de 120 ciclos de carga e descarga, mostrando que baterias com tempo de cura prolongado possui uma vida útil maior.

Figura 21: Gráfico do teste de ciclagem 50%.

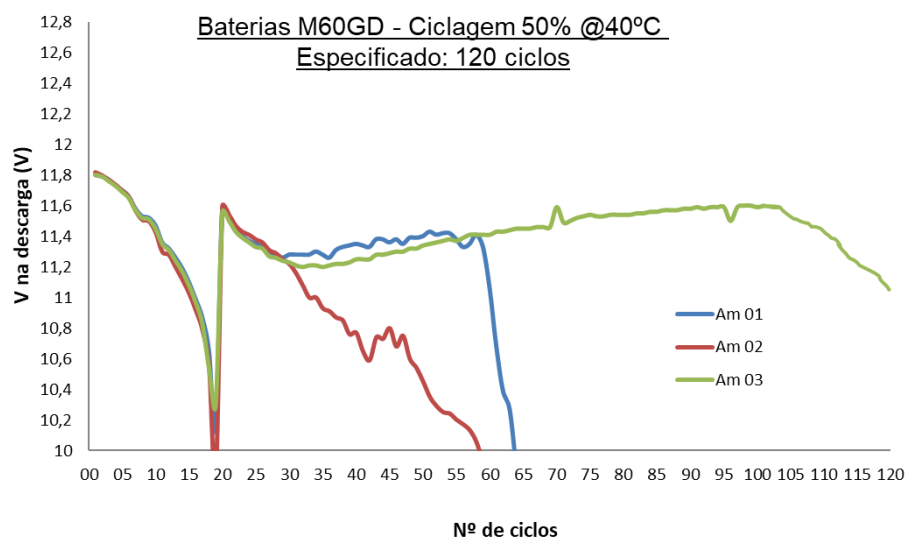


Tabela 3: Resultado do teste de ciclagem 50%.

Amostra	Ciclo profundo	Ciclo de morte
Bateria de 60h (Am 01)	19	64
Bateria de 60h (Am 03)	19	+ 120
Bateria de 36h (Am 02)	18	58

6 CONCLUSÕES

Com este cenário de testes, constatou-se que uma cura prolongada proporciona uma qualidade maior para as placas positivas, que pode ser observada nos resultados obtidos. Nos ensaios de adesão, MEV e DRX a placa com cura de 60h mostrou uma maior resistência mecânica e melhor geometria dos cristais de sulfato de chumbo. Já no teste de capacidade (C20) ambas as baterias mostraram resultados semelhantes, que pode estar relacionado à porosidade da massa [PAVLOV, 2011]. O ensaio de ciclagem 50% corroborou a literatura [PAVLOV, 2011], no qual diz que tempos de curas maiores aumentam a vida útil das baterias automotivas. Portanto, a metodologia empregada mostrou-se satisfatória, já que possibilitou atingir os objetivos propostos.

Por fim, o trabalho desenvolvido foi uma oportunidade única e uma ponte importante entre os conhecimentos teóricos e práticos no campo de trabalho, trazendo enriquecimento mútuo através da troca de experiências profissionais e de conhecimentos técnicos, sem dúvidas, muito importante para o engajamento no mercado profissional.

REFERÊNCIAS

ACUMULADORES MOURA. **Referência interna.**

BNDES- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global.** Automotivo: Setorial 37, p. 443-496

FLAMARION, B. Diniz. **Acumuladores de chumbo-ácido automotivos.** Acumuladores Moura. Belo Jardim. 1994.

MAC Engineering and Equipment Company. **The ABC's of oxide production.** Inc. USA, 2001.

MANTELL, C. **Batteries and energy systems. special issue on lead-acid batteries. j. power sources.** McGraw-Hill. 2nd ed. New York. 1983.

MARX, R., **Lead Oxides: developments in the 20th century.** GMD. Clausthal-Zellerfeld, 2000.

MICHELINI, A. **Baterias recarregáveis para equipamentos portáteis.** S.T.A. – Sistemas e Tecnologia Aplicada Ind. Com. LTDA. 2017.

MIRANDA, E. **WCM – World Class Manufacturing (produção de classe mundial).** LinkedIn, 2016.

NAPOLEON, E. S. **Article 19. Power Sources.** pg. 169. 1987.

PAVLOV, D. **Lead-acid batteries: science and technology. A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product.** Elsevier. Oxford, 2011.

PAVLOV, D.; DIMITROV, T.; ROGACHEV, T.; BOGDANOVA, L. Influence of pastes composition and curing program used for the production of positive plates with PbSnCa grids on the performance of lead acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 114, p.137-159, 2003.

PROUT, L. Aspects of lead/acid battery technology III: plate curing. **Journal of Power Sources**, v.41, n. 1-2, p. 185-193, 1993.