

Processo de fabrico de placas AGM, com ênfase no empastamento e sazonalamento

Filipe André de Almeida Costa

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientadores: Prof. Doutor Miguel António Soares Casquilho (IST)
Prof.^a Doutora Maria de Fátima Guerreiro Coelho Soares Rosa (IST)
Eng.^o Tomé Anastácio Vaz (Exide)

Júri:

Presidente: Prof. Doutor José Madeira Lopes
Vogal: Prof. Doutor João Carlos Salvador Santos Fernandes
Orientadores: Eng.^o Tomé Anastácio Vaz (Exide)

Novembro 2015

Resumo

O processo de sazonalização de placas é uma etapa importante na produção de baterias de chumbo e ácido, influenciando-as na sua capacidade e tempo de vida.

Esta Dissertação teve como objectivo principal a optimização e aprovação do chamado sazonalização negativo dedicado, para diminuir o conteúdo de chumbo residual nas placas negativas de baterias AGM. Para tal, optimizaram-se os parâmetros do programa de sazonalização que controlam as câmaras de sazonalização (T_1 e T_2), onde ocorre o processo. Verificou-se que, elevando o *set-point* da temperatura do ar para 60°C, resultava uma maior oxidação do chumbo residual. Aprovou-se o sazonalização negativo dedicado (optimizado), observando-se uma redução de 70% (relativo, como adiante) no conteúdo de chumbo por reagir nas placas e um aumento de 6% na capacidade das câmaras de sazonalização.

Acessoriamente, no sazonalização positivo, analisaram-se os parâmetros prévios ao processo, que influenciam as características finais das placas.

Aprovou-se a nova câmara (C_1), para a qual foram criados novos programas de sazonalização. Os resultados do chumbo residual das placas foram semelhantes (também não superiores à especificação) aos das câmaras T_1 e T_2 . Quanto à humidade, melhorou, baixando 24%, porquanto a nova câmara tem um extractor próprio, beneficiando a secagem.

Realizou-se o mapeamento do sazonalização de placas positivas e negativas, mediante inspecção de placas durante o processo. Incluem-se imagens obtidas por SEM e análises ao conteúdo das placas por difracção por raios X. Retiram-se conclusões em relação à evolução do crescimento dos cristais sulfatos tribásicos e do chumbo residual. Comparou-se uma placa com conteúdo de sulfatos tribásicos elevado com outra com sulfatos tetrabásicos.

Palavras-chave: baterias AGM, sazonalização, câmaras de sazonalização, optimização, oxidação, chumbo residual

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA INTENCIONALMENTE EM BRANCO

Abstract

The plates curing process is an important stage in the production of lead acid batteries, affecting their capacity and lifecycle.

As its main objective, this Dissertation aimed at the optimization and approval of the so-called dedicated negative curing in order to decrease the residual lead content in the negative plates of AGM batteries. For that end, the parameters of the curing program that control the T_1 and T_2 curing chambers, where the process occurs, were optimized. It was found that increasing the temperature set-point to 60°C resulted in an increase of residual lead oxidation. The (optimized) dedicated negative curing was approved because there was a 70% (relative, as below) reduction of residual lead in the plates and an increase of 6% in the curing chambers capacity.

Accessorially, in the positive curing, the parameters previous to the process that influence the final characteristics of the plates were analysed.

The new curing chamber where new curing programs were created was also approved. The residual lead results of the new chamber were similar (also not above spec) to those of the T_1 and T_2 chambers. As regards the moisture content of the plates, the results improved by 24%, as the new chamber has an independent extractor that improves the drying.

The mapping of the negative and positive curing process was done by inspection of some plates during the process. Some SEM images and analyses to the plate's contents by X ray diffraction are included. Several conclusions are presented in relation to the evolution of tribasic sulfates crystals growth and of residual lead. Two plate were compared, with high tribasic sulfates and tetrabasic sulfates content.

Keywords: AGM batteries, curing, curing chambers, optimization, oxidation, residual lead

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA INTENCIONALMENTE EM BRANCO

Agradecimentos

Ao Professor Miguel Casquilho e ao Eng^o Tomé Vaz pela oportunidade da realização do estágio, pela orientação e auxílio na realização da Dissertação. Queria ainda agradecer ao Eng^o Tomé Vaz por todos os conhecimentos que me transmitiu.

Ao Sr. João Vieira (Laboratório Química da Exide) e à Eng^a Isabel Nogueira (Microlab, IST) pela ajuda na realização dos ensaios.

Ao Eng^o Miguel e Filipe e ao restante pessoal do Laboratório Eléctrico pelos conhecimentos transmitidos e pela ajuda nos testes realizados nesta Dissertação.

Ao Eng^o João Passadinhas pelo apoio e transmissão de conhecimentos.

A todos os operadores da Linha de empastamento por toda a experiência e auxílio.

Ao Eng^o Rui Mascote por todo o equipamento de segurança cedido.

Aos engenheiros André, Bruna, Sérgio, Gonçalo e à Dr^a Paula Maia pelo companheirismo e integração na fábrica. Ainda gostava de agradecer à Eng^a Bruna pelo material de estudo que cedeu.

Um especial agradecimento a minha colega de armas, Diana Silva, por todo o apoio e suporte durante este estágio.

Ao Eng^o Paulo Albuquerque por todas as tarefas na produção, bem como as conversas de “macho” alentejanas.

Aos meus amigos que conheci no curso, Loios, Monteiro, xico, João Ricardo, Ana Sofia, Casinhas e Mariana Costa por me ajudarem neste percurso académico e nas alturas menos boas.

Aos meus grandes amigos da “IDM”, Cavalheiro e Nobre, por toda a amizade demonstrada há mais de 10 anos, serão sempre os meus compinchas alentejanos.

À minha equipa de polo aquático pelo companheirismo.

Finalmente, queria agradecer à minha família (mãe, pai e mana), que fizeram a pessoa que sou hoje, sem eles a realização desta Dissertação não seria possível, a eles um especial obrigado.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA INTENCIONALMENTE EM BRANCO

Índice

Capítulo 1 - Enquadramento e objectivos	1
Capítulo 2 - A empresa: Exide Technologies, L. ^{da}	3
2.1- História da <i>Exide Technologies, L.^{da}</i>	3
2.2 - Visão, Missão e Valores	4
Capítulo 3 - Fundamentos de baterias chumbo-ácido	5
3.1 - Funcionamento de uma bateria	6
3.2 - Tecnologias das baterias chumbo -ácido.....	12
3.2.1- Baterias de ácido livre	13
3.2.2- Baterias VRLA	14
Capítulo 4- Processo de fabrico de uma bateria AGM.....	17
4.1 - Fundição - Produção de armaduras.....	18
4.2 - Produção de óxido de chumbo.....	20
4.3 - Fabrico de pasta	22
4.4 - Empastamento	24
4.5 - Sazonamento	25
4.6 - Formação em tanque.....	26
4.7 - Corte de placas	27
4.8 - Montagem	28
4.9 - Carga.....	29
4.10 - Acabamento	30
Capítulo 5 - Sazonamento de placas AGM.....	31
5.1 – Descrição do problema	31
5.2 - Fundamentos de sazónamento	32
5.3 - Funcionamento das câmaras de sazónamento T_1 e T_2	37
5.4 - Processo de sazónamento	39
5.5 - Parte Experimental: Optimização do sazónamento dedicado	43
5.5.1 - Sazonamento negativo.....	44
5.5.2 - Mapeamento do sazónamento dedicado negativo	49
5.5.3 - Sazonamento positivo	54
5.5.4 - Validação estatística.....	56
5.6 - Validação de equipamento: câmara C_1	59
5.6.1 - Funcionamento	59
5.6.2 - Placas negativas	60

5.6.3 - Placas positivas.....	62
5.6.4 - Mapeamento do sazonalimento positivo	64
5.6.5 - Validação estatística.....	69
5.7 - Plano de acções	71
Conclusões e perspectivas futuras	73
Referências bibliográficas	75
Anexos.....	76
Anexo A – Comparação entre vários tipos de baterias secundárias.	76
Anexo B – Resultados e dados estatísticos.....	77
Anexo C – Difrakções de raios X e resultados.....	88

Índice de tabelas

Tabela 1- Diagrama com as diversas aplicações por tipo de bateria.	12
Tabela 2- Parâmetros de processo dos moinhos.	22
Tabela 3- Características da pasta positiva e negativa	23
Tabela 4- Características das placas após o sazonalamento	26
Tabela 5- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de cura.	42
Tabela 6- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de secagem.....	42
Tabela 7- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 Concast.	44
Tabela 8-- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 Concast.	45
Tabela 9- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de cura.	46
Tabela 10- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 Concast, 24 horas após o fim do sazonalamento	47
Tabela 11- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de cura.	47
Tabela 12- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 Concast, logo após o fim do sazonalamento.....	47
Tabela 13- Identificação das amostras.	50
Tabela 14- Resultados do ensaio realizado a placas positivas utilizando o programa 2.	56
Tabela 15- Programa de enchimento para placas negativas e positivas.	60
Tabela 16- Programa de Cura e Secagem para placas negativas.	60
Tabela 17- Resultados do ensaio realizado às placas Concast, câmara C1.....	62
Tabela 18- Programa de sazonalamento e secagem para as placas positivas	62
Tabela 19- Resultados do ensaio realizado às placas positivas tipo 1, câmara C1	63
Tabela 20- Acções tomadas para a solucionar a % de Pb elevado nas placas negativas (verde:favorável; amarelo: razoável; vermelho: desfavorável).	71
Tabela 21- Acções tomadas para a solucionar a % humidade nas placas positivas (verde:favorável; amarelo: razoável; vermelho: desfavorável).	72
Tabela 22--Comparação entre os diversos tipos de baterias secundárias.....	76
Tabela 23- Framework Europeu para o sazonalamento negativo.....	Error! Bookmark not defined.
Tabela 24- Programa de sazonalamento misto.	Error! Bookmark not defined.
Tabela 25- Programa de sazonalamento dedicado negativo original, Programa 1..	Error! Bookmark not defined.
Tabela 26- Programa de sazonalamento dedicado negativo com as primeiras alterações, Programa 1A.	Error! Bookmark not defined.
Tabela 27- Programa optimizado de sazonalamento dedicado negativo, Programa 1B.	Error! Bookmark not defined.
Tabela 28- Resultados das placas Concast, para as câmaras T1 e T2.	77
Tabela 29- Resultados de placas negativas de Gravidade, para as câmaras T ₁ e T ₂	78
Tabela 30- Reultados de % 4BS de placas positivas, utilizando as câmaras T ₁ e T ₂	83
Tabela 31- Resultados de placas negativas na câmara C ₁	85
Tabela 32- Resultados de placas positivas na câmara C ₁	85

Tabela 33- Resultados de % 4BS de placas positivas na câmara C ₁	86
Tabela 34- Resultados de % de humidade de placas negativas, de 2014	86
Tabela 35- Picos pedidos pelo programa Peaks	88
Tabela 36- Resultados da difracção por raios X realizada em placas negativas Concast ao longo do sazonamento (erro de ± 4).....	98
Tabela 37- Resultados da difracção por raios X realizada em placas positivas ao longo do sazonamento (erro de ± 4).....	99

Índice de figuras

Figura 1- Diversas marcas de baterias industriais produzidas pelo Grupo Exide.	3
Figura 2- Cronologia do Grupo Exide.....	4
Figura 3- Densidade energéticas em W h/kg das principais baterias secundárias.	5
Figura 4- Esquema do funcionamento de uma bateria de chumbo-ácido:1-Durante a descarga, 2- Bateria descarregada, 3-Durante o a carga.	7
Figura 5- Tensão de uma bateria de chumbo-ácido em função da densidade de ácido sulfúrico, segundo vários autores.	9
Figura 6-Polarização de uma bateria em função da corrente.....	9
Figura 7- Variação da tensão e densidade relativa durante o processo de descarga e carga de uma bateria chumbo-ácido.	10
Figura 8- Exemplo da capacidade de uma bateria variando a temperatura ao logo do tempo de armazenamento.....	10
Figura 9- Exemplo da evolução do ciclo de vida de uma bateria em função da temperatura a que ela está exposta.	11
Figura 10- Relação entre a capacidade e a temperatura a diferentes descargas para uma dada bateria.....	11
Figura 11- Exemplos de baterias de ácido livre, gel e AGM, respectivamente.	12
Figura 12- Exemplo de uma bateria de ácido livre.....	14
Figura 13- Exemplo de uma válvula de uma bateria VRLA	15
Figura 14- Esquema do funcionamento de uma bateria VRLA com tecnologia AGM.....	16
Figura 15- Constituição de uma bateria AGM de 3 elementos (exemplo). 1-Terminal Positivo, 2- Válvula, 3-Terminal Negativo, 4-União Positiva, 5-Colector Negativo, 6-União Negativa, 7-Separador AGM (a branco), 8- Placa Negativa (a cinzento), 9-Placa Positiva (a preto).....	16
Figura 16- Diagrama de blocos do processo de produção de uma bateria AGM.....	19
Figura 17- Linha de fundição e um exemplo de dois tipos de armadura (singular e dupla) produzida nessa Linha.	20
Figura 18- Configuração de um moinho do tipo Chloride.	21
Figura 19- Moinho CAM e Moinho Chloride, respectivamente.	21
Figura 20- Amassadoras BP(1), SMS(2) e Erich (3).....	23
Figura 21-IPO (Input,Process,Output) de uma Linha de empastamento.....	24
Figura 22- Linha de empastamento Conpaste: 1- Desenrolador da bobine (amaduras Concast), 2- Empastadora, 3- Divisor (corte de pês e patilhas),4- Forno, 5- Empilhador, 6- Paletizador.	25
Figura 23- Câmaras de sazonalidade: A)- Câmaras pequenas T ₁ , B) Câmara C ₁	26
Figura 24- 1) Formação em tanque, 2) Lavagem das placas e secagem.	27
Figura 25- A) Placa negativa: 1- antes da formação (placa sazonalada) 2-depois da formação (placa formada), B) Placa positiva: 1- antes da formação 2- depois da formação.	27
Figura 26- Exemplo de uma máquina de corte de tiradas.	27

Figura 27-Linha de montagem. Legenda: 1)Colocação do jogos,2)COS,3)TTP,4)Termo-soldadura,5)Soldadura por indução, 6) Enchimento.....	29
Figura 28- Mesas de carga de baterias.....	29
Figura 29- A) Máquina de colocar válvulas (tampões), B) Máquina de teste dieléctrico (HVT), C) Máquina de teste de descarga rápida (OCV/HRD).....	30
Figura 30- Individual value plot com a comparação da quantidade chumbo por reagir entre as placas negativas por Gravidade e placas negativas Concast (LE= limite de especificação).....	31
Figura 31- Transformações da placa durante o sazonalimento.	32
Figura 32- A) Placa com conteúdo de 4BS elevado (>20%), B) Placa com conteúdo de 4BS baixo. .	33
Figura 33- Relação entre a humidade das placas com a velocidade de oxidação e com o teor de chumbo residual.	34
Figura 34-Comparação entre sazonalimento natural, lado esquerdo, e sazonalimento em câmaras de sazonalimento, lado direito.	35
Figura 35- Quantidade de chumbo residual em função do tempo e temperatura de sazonalimento, a diferentes humidades relativas do ar.	35
Figura 36- a) Ligação da segunda camada (CL2) com os cristais 3BS da pasta. b) Camada de corrosão, CL (corrosion layer), formada durante o sazonalimento a 50°C de pastas 3BS (microfotografia usando SEM).....	36
Figura 37- Sistema partícula e líquido durante as duas fases da secagem.	37
Figura 38- Constituição de uma câmara de sazonalimento T_1	37
Figura 39- Movimentação do ar dentro das câmaras de sazonalimento T	38
Figura 40- Monitorização e controlo, respectivamente, das câmaras T_1 e T_2	38
Figura 41- Diagrama IPO para o sazonalimento.	39
Figura 42-ASIS do sazonalimento.	39
Figura 43- Fishbone Diagram de um mau sazonalimento (NOK: not OK).	40
Figura 44- Disposição das placas para sazonalimento. A) Disposição horizontal, linhas Cotten Belt. B) Disposição vertical, linha Conpast.	40
Figura 45-Programa para placas positivas e negativas (sazonamento misto).	41
Figura 46- Diagrama HOW-HOW em relação ao sazonalimento de placas negativas Concast.....	41
Figura 47- Programa de sazonalimento para as placas negativas.	43
Figura 48-Carta de controlo (I-MR chart) do chumbo residual de placas Concast, no sazonalimento misto e dedicado.	43
Figura 49- A) Fluke usado nos ensaios, B) sonda de temperatura.	43
Figura 50- Ensaio de sazonalimento para placas Concast do tipo 1, utilizando o Programa 1.	44
Figura 51- Ensaio de sazonalimento em placas Concast do tipo 1, com humidade à entrada de 8,5%, utilizando o Programa 1, e comparação com o ensaio anterior.....	45
Figura 52- Alterações realizadas no Programa 1 (linhas a tracejado) para o Programa 1A (linhas a cheio) para as placas Concast.	46
Figura 53- Ensaio de sazonalimento para placas Concast do tipo 1, utilizando o Programa 1A.....	46
Figura 54- Ensaio de sazonalimento para placas Concast do tipo1, utilizando o programa 1B.	47

Figura 55- Perfis de temperatura das placas de todos os ensaios realizados.	48
Figura 56- Comparação entre placas Concast e de Gravidade utilizando o programa 1B.	48
Figura 57- Comparação entre o sazonalimento dedicado e o sazonalimento misto.	49
Figura 58- Equipamentos utilizados nas análises das amostras, SEM e Difractómetro Raios-X, respectivamente.	49
Figura 59- Imagens SEM das amostras N ₀ à N ₅ (placas negativas Concast).....	51
Figura 60- Imagens SEM das amostras N ₆ à N ₁₀ (placas negativas Concast).	52
Figura 61- Difracção por raios X: 1- α -PbO, 2- Pb, 3- 3BS.	53
Figura 62- Evolução do chumbo residual e humidade desde o óxido até ao final do processo de sazonamento: 1-óxido, 2-Formação de pasta, 3- Empastamento, 4- Enchimento, 5-Cura, 6- Secagem.	53
Figura 63- Quantidades de chumbo residual, 3BS e α -PbO nas diferentes amostras, durante o sazonamento.	54
Figura 64- Estrutura cristalina dos sulfatos tribásicos e dos sulfatos tetrabásicos.	55
Figura 65- Programa 2 de sazonalimento dedicado positivo.	55
Figura 66- Ensaio a placas positivas tipo 1 com o programa 2.	56
Figura 67- Carta de controlo de % de chumbo residual em placas negativas Concast (UCL= upper control limit, limite superior de controlo).	57
Figura 68- Carta de controlo de % de chumbo residual em placas negativas por Gravidade.	58
Figura 69- Carta de controlo de % de humidade em placas negativas Concast.	58
Figura 70 Carta de controlo de % de humidade em placas negativas de Gravidade.	59
Figura 71- Movimentação do ar durante o funcionamento da câmara C ₁ , (saída do ar pelo extractor está representada pela seta laranja).	60
Figura 72- Programa de sazonalimento para as placas negativas na câmara C1.	61
Figura 73- Ensaio realizado às placas negativas. Legenda: azul claro-Sp %H, azul escuro-Hr, vermelho claro-Sp %H, vermelho escuro-T ar, Roxo-T placas Gravidade, verde e amarelo- sondas não utilizadas.	61
Figura 74-- Programa de sazonalimento para as placas positivas na câmara C1.	62
Figura 75- Ensaio realizado a placas positivas do tipo 1.	63
Figura 76- Imagens SEM das amostras P ₀ à P ₅ (placas positivas tipo 1).	64
Figura 77- Imagens SEM das amostras P ₆ à P ₁₀ (placas positivas tipo 1).	65
Figura 78- Difracção por raios-X. Legenda:1- α -PbO, 2- Pb, 3- 3BS.	66
Figura 79- Evolução do chumbo residual e a humidade desde o óxido até ao final do processo de sazonamento: 1-óxido, 2-Formação de pasta, 3- Empastamento, 4- Enchimento, 5-Cura, 6- Secagem.	66
Figura 80- Quantidades de chumbo residual, 3BS e α -PbO nas diferentes amostras, durante o sazonamento.	67
Figura 81- Comparação entre uma placa com alto conteúdo de 3BS com outra placa com alto conteúdo de 4BS (SEM e raios-X). Legenda: 1- α -PbO, 2- Pb, 3- 3BS, 4- 4BS.	68
Figura 82- Adesão de placas positivas ao longo do sazonalimento.	68

Figura 83- Carta de controlo correspondente à % de chumbo residual de placas positivas.....	69
Figura 84 - Carta de controlo correspondente à % de humidade de placas positivas.	69
Figura 85- Comparação dos resultados (% Pb residual, esq., e % humidade, dir.) da câmara C ₁ com as câmaras T ₁ e T ₂	70
Figura 86- Comparação dos resultados (% 4BS) da câmara C ₁ com as câmaras T ₁ e T ₂	70
Figura 87- Cartas de controlo correspondentes à % de chumbo residual e à % de humidade das placas negativas, na câmara C ₁	71
Figura 88- Comparação entre uma armadura por Gravidade, à esquerda, e uma armadura Concast, à direita.	74
Figura 90- Difracção por raios X do óxido utilizado nas pastas positivas, O _P	88
Figura 91- Difracção por raios X da pasta positiva, P _P	89
Figura 92- Difracção por raios X da placa após o forno, P ₀	89
Figura 93- Difracção por raios X da placa positiva no início do cura, P ₁	89
Figura 94- Difracção por raios X da placa positiva na 1 ^a hora de cura, P ₂	90
Figura 95- Difracção por raios X da placa positiva na 4 ^a hora de cura, P ₃	90
Figura 96- Difracção por raios X da placa positiva na 7 ^a hora de cura, P ₄	90
Figura 97- Difracção por raios X da placa positiva na 10 ^a hora de cura, P ₅	91
Figura 98- Difracção por raios X da placa positiva na 13 ^a hora de cura, P ₆	91
Figura 99- Difracção por raios X da placa positiva na 16 ^a hora de cura, P ₇	91
Figura 100- Difracção por raios X da placa positiva na 19 ^a hora de cura, P ₈	92
Figura 101- Difracção por raios X da placa positiva no final da cura, P ₉	92
Figura 102- Difracção por raios X da placa positiva no final da secagem, P ₁₀	92
Figura 103- Difracção por raios X da placa positiva com alto conteúdo de 4BS, P _{4BS}	93
Figura 104- Difracção por raios X do óxido utilizado nas pastas negativas, O _N	93
Figura 105- Difracção por raios X da pasta negativa, P _N	93
Figura 106- Difracção por raios X da placa negativa após forno, N ₀	94
Figura 107- Difracção por raios X da placa negativa no início da cura, N ₁	94
Figura 108- Difracção por raios X da placa negativa na 1 ^a hora de cura, P ₂	94
Figura 109- Difracção por raios X da placa negativa na 4 ^a hora de cura, P ₃	95
Figura 110- Difracção por raios X da placa negativa na 7 ^a hora de cura, P ₄	95
Figura 111- Difracção por raios X da placa negativa na 10 ^a hora de cura, P ₅	95
Figura 112- Difracção por raios X da placa negativa na 13 ^a hora de cura, P ₆	96
Figura 113- Difracção por raios X da placa negativa na 16 ^a hora de cura, P ₇	96
Figura 114- Difracção por raios X da placa negativa na 19 ^a hora de cura, P ₈	96
Figura 115- Difracção por raios X da placa negativa no final de cura, P ₉	97
Figura 116- Difracção por raios X da placa negativa no final de secagem, P ₁₀	97

Lista de Abreviaturas

Abreviaturas	Descrição	Unidades
AGM	<i>Absorbent Glass Mat</i>	-
CH	Castanheira do Ribatejo	-
COS	<i>Cast On Strap</i>	-
NF	Não-formadas	-
PC	Pré-carregadas	-
SLI	<i>Start, Lighting and Ignition</i>	-
TTP	<i>Through The Partition</i>	-
HRD	<i>High Rate Discharge</i>	-
HVT	Teste de rigidez dieléctrica (<i>high voltage test</i>)	-
OCV	Tensão de circuito aberto (<i>Open Circuit Voltage</i>)	-
UPS	<i>Uninterruptible power supply</i>	-
VRLA	<i>Valve regulated lead acid</i>	-
1BS	Sulfato de chumbo monobásico	-
3BS	Sulfato de chumbo tribásico	-
4BS	Sulfato de chumbo tetrabásico	-
E_{Pb/SO_4}^0	Potencial padrão do eléctrodo negativo	V
E_{PbO_2/SO_4}^0	Potencial padrão do eléctrodo positivo	V
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>	-

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA INTENCIONALMENTE EM BRANCO

Capítulo 1 - Enquadramento e objectivos

Com a chegada da nova Linha Conpast (Continuous Pasting) ao empastamento de placas AGM na fábrica AGM da Exide Technologies, L.^{da} (em Castanheira do Ribatejo), geraram-se alguns problemas no processo de sazonalidade: as novas placas negativas após sazonalidade continham um teor de chumbo residual demasiado elevado. A cura das placas nas câmaras era mista, ou seja, o sazonalidade era realizado com uma mistura de placas positivas e negativas. De maneira a reduzir o chumbo residual, alterou-se o processo de sazonalidade, passando a ser dedicado. Um aspecto a ter em conta é o facto de as câmaras de sazonalidade serem um *bottleneck* (ponto de estrangulamento) do processo. Portanto, a duração deste processo é também um dos pontos a melhorar.

Actualmente, cada câmara é preenchida apenas com placas positivas ou negativas. No entanto, este processo precisa ainda de ser optimizado e aprovado. Portanto, irá ser criada uma nova especificação do processo.

Esta Dissertação também tem como objectivo a aprovação de uma nova câmara, C1, e o consequente desenvolvimento dos programas de sazonalidade.

Realizou-se o mapeamento do processo para memória futura da fábrica, através do Laboratório Microlab (do Instituto Superior Técnico), foi possível tirar fotografias usando o SEM, e assim acompanhar a progressão do processo de cura das placas negativas e positivas. Para complementar, realizaram-se, no Laboratório de Química da Exide, análises por Raios X, com as mesmas amostras.

ESTA PÁGINA FOI DEIXADA INTENCIONALMENTE EM BRANCO

Capítulo 2 - A empresa: Exide Technologies, L.^{da}

2.1- História da *Exide Technologies, L.^{da}*

Em 1950, a Tudor, de designação completa Sociedade Portuguesa do Acumulador T, L.^{da}, inaugurou a fábrica de baterias, em Castanheira do Ribatejo, concelho de Vila Franca de Xira. A Tudor — cuja denominação se inspirou no nome do engenheiro Henry Tudor, que desenvolveu o primeiro acumulador portátil em 1884 (Földes, György s.d.)— iniciou a comercialização de baterias em 1920, então na localidade de Dafundo (concelho de Oeiras). A instalação industrial foi projectada com o intuito de produzir baterias de automóvel, de tracção e para submarinos. Mais tarde, em 1979, a unidade fabril expandiu-se para a produção de baterias de arranque em blocos de polipropileno.

Posteriormente, em 1994, a Tudor integrou-se no Grupo *Exide*, reconvertendo, na fábrica da Castanheira (assim chamada por simplicidade), em 1996, a produção de baterias de arranque para a de baterias industriais.

Historicamente e no que concerne à integração no actual Grupo, *Exide Technologies*, esta empresa foi criada por William Warren Gibbs, em 1888, com intenção de aproveitar o grande potencial da electricidade face aos combustíveis fósseis, criando um mecanismo fidedigno de armazenamento de energia eléctrica. Neste sentido, a *Exide Technologies* viria a tornar-se no primeiro fornecedor mundial de baterias chumbo-ácido.

Actualmente, o Grupo *Exide* está presente em mais de 80 países, empregando mais de 10 000 pessoas. O Grupo engloba fábricas de baterias industriais e de arranque, assim como unidades de reciclagem, de transformação de plásticos e de produção de carregadores.

Na Castanheira do Ribatejo são produzidas baterias mediante três tipos de tecnologia:

- Baterias seladas de fibra de vidro absorvente (AGM);
- Baterias com o electrólito gelificado (Gel);
- Baterias de ácido livre (GroE),

As aplicações mais relevantes destes tipos de baterias abrangem as telecomunicações, motociclos, uso militar, centrais eléctricas e nucleares. As principais marcas produzidas no Grupo que representam estes tipos de baterias estão apresentadas na Figura 1



Figura 1- Diversas marcas de baterias industriais produzidas pelo Grupo Exide.

A fábrica da Castanheira engloba ainda um centro logístico, onde são comercializadas baterias de arranque e tracção com o propósito de perfazer o consumo nacional.

Em seguida, encontra-se esquematizada na Figura 2 (*Exide Technologies, Lda s.d.*) a evolução do Grupo Exide:

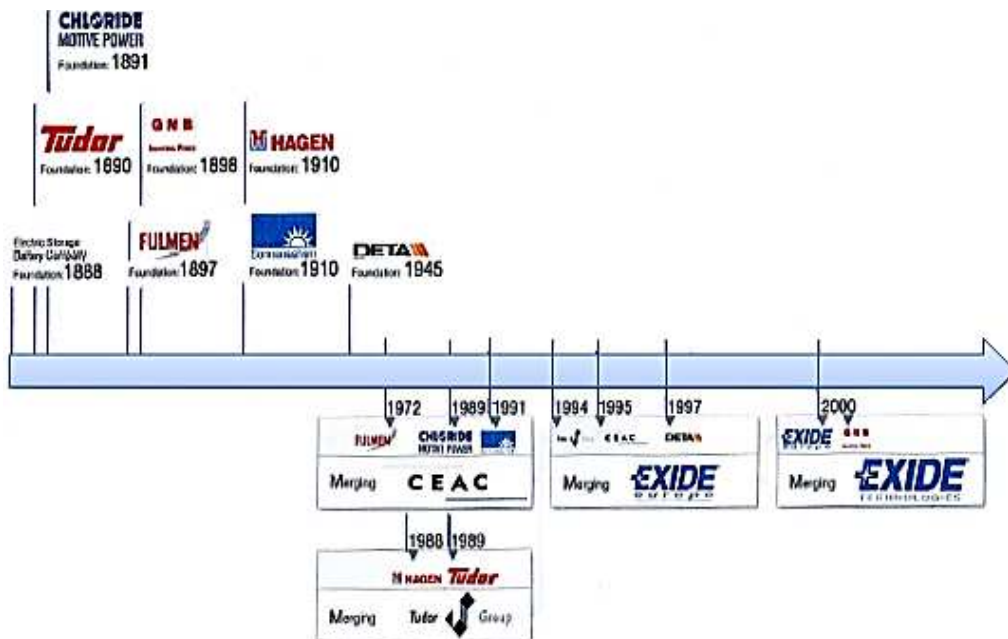


Figura 2- Cronologia do Grupo Exide

2.2 - Visão, Missão e Valores

Missão:

Como fornecedor integrado de baterias, equipamentos e serviços associados para os mercados dos transportes e indústria, a missão da EXIDE Technologies é contribuir para o sucesso dos nossos clientes.

Visão:

A EXIDE será respeitada mundialmente como a líder em soluções de energia eléctrica armazenada e tecnologias inovadoras. “ Ser a fábrica de Referência para Baterias AGM através da Excelência de Processo e Qualidade”.

Valores:

Os valores assentam nos grandes princípios do grupo EXIDE: integridade, respeito e trabalho de equipa, inovação, aprendizagem contínua, orgulho na excelência.

Capítulo 3 - Fundamentos de baterias chumbo-ácido

Este Capítulo inicia-se com uma explicação sobre o funcionamento duma bateria, mais concretamente sobre uma bateria de chumbo e ácido, normalmente designadas de “chumbo-ácido”, referindo-se os vários tipos de tecnologias existentes.

Uma bateria é um dispositivo electroquímico que converte energia química em energia eléctrica. As baterias de chumbo-ácido são baterias secundárias, isto é, são recarregáveis, estando-lhes associado o nome de Raymond Gaston Planté, que as criou em 1860 em versão de utilidade prática.

O referido tipo de bateria apresenta diversas vantagens, em relação a outro tipo de sistemas (Linden 1994):

- Bateria de baixo custo (principal vantagem), 0,08 € por ciclo (ver **Error! Reference source not found.**, em anexo)

- Pode ser produzida em grandes quantidades e variedades;
- Tem uma boa performance;
- Na tecnologia AGM e Gel, não necessita de manutenção;
- Apresenta uma tensão alta (cada elemento tem cerca de 2 V);
- Segurança
- Quase todos os seus constituintes podem ser reciclados, principalmente o chumbo.

No entanto, tem as suas desvantagens: um ciclo de vida curto (até 500 ciclos) e uma densidade energética baixa (cerca de 30-40 Wh/kg comparado com outros sistemas com 60 Wh/kg, ver Figura 3 (Linden 1994)). Utiliza ainda como principal matéria-prima o chumbo, cerca de 60 %, tornando esta bateria numa das mais pesadas da indústria. (Linden 1994)

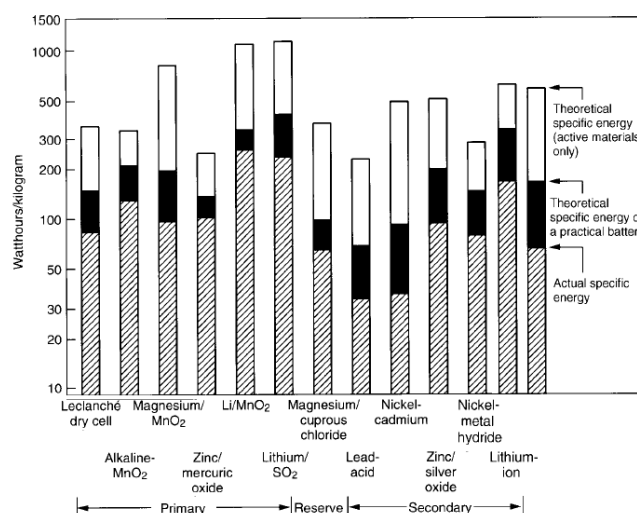


Figura 3- Densidade energéticas em Wh/kg das principais baterias secundárias.

Existem vários tipos de baterias segundo a sua aplicação:

- **Bateria de arranque ou SLI (*Starting, Lightning, Ignition*):** utilizada no arranque dos motores de combustão de automóveis e motorizados, fornecendo uma grande quantidade de energia num curto espaço de tempo. É também usada para manter a funcionar o circuito eléctrico do veículo, necessitando de uma menor quantidade de energia.

- **Bateria de tracção:** utilizada em veículos eléctricos como empilhadores, veículos utilizados nos aeroportos para transporte de bagagem, carros de golfe, cadeiras de rodas, veículos de limpeza, entre outros. Este tipo de baterias tem um tempo de vida mais longo que as baterias de arranque (aproximadamente 5 anos (Ev Battery Monitoring) e uma grande capacidade, conseguindo funcionar em regimes de descarga profunda (utilização de 80% da capacidade da bateria antes de ser necessário uma nova recarga)

- **Bateria estacionária:** utilizada como reserva para fornecimento de energia quando a alimentação principal falha. O seu principal uso é em telecomunicações, sistemas de UPS, fábricas, centrais nucleares e eléctricas. Tem um ciclo de vida maior que as baterias anteriormente referidas (até 25 anos).

3.1 - Funcionamento de uma bateria

Uma bateria é constituída por conjunto de células (por exemplo, 6), cada uma das quais compostas por dois eléctrodos (um positivo e outro negativo) submersos num electrólito. Na interface eléctrodo-electrólito decorrem as reacções electroquímicas. Durante a descarga (na utilização da bateria), o eléctrodo negativo oxida-se (ânodo) transferindo os seus electrões para o eléctrodo positivo, que, por sua vez, se reduz. A deslocação de electrões, que se traduz na diferença de potenciais dos eléctrodos, gera a força electromotriz que faz circular a corrente do interior para o exterior da bateria.

Após a descarga total e contrariamente ao que acontece nas baterias primárias, este tipo de baterias, ditas secundárias, consegue inverter o sentido de movimentação de electrões, o que é possível se lhe for fornecida energia. Neste caso, o eléctrodo positivo oxida-se, ao passo que o eléctrodo negativo se reduz. Este processo de carga é mantido até a bateria ficar carregada e pronta para ser utilizada de novo, o que ocorrerá em múltiplos ciclos, até ao fim da vida útil.

O electrólito tem como objectivo não apenas possibilitar o transporte dos electrões entre eléctrodos, mas também ceder/aceitar os iões necessários para as reacções electroquímicas.

Numa bateria chumbo-ácido, as três matérias activas são:

- Dióxido de chumbo (PbO_2), como eléctrodo positivo;
- Chumbo esponjoso (Pb), como eléctrodo negativo;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), como electrólito.

O chumbo possui uma característica que foi aproveitada para o fabrico deste tipo de bateria: apresenta vários estados de oxidação, podendo ser utilizado como eléctrodo positivo, na forma de dióxido de chumbo (PbO_2), e, também, como eléctrodo negativo, chumbo (Pb). Gaston Planté estudou diferentes eléctrodos com a mesma característica, tais como: prata, cobre, ouro, platina,

estanho e alumínio. Verificou, no entanto, que o chumbo era o eléctrodo que tinha maior capacidade e tensão (Pavlov 2011).

Na bateria de chumbo e ácido, ambos os eléctrodos se vão convertendo em sulfato de chumbo (PbSO_4) à medida que a bateria é utilizada até à sua descarga total. Quando a bateria é carregada, os eléctrodos são reconvertidos para a sua constituição inicial. É de notar que o sulfato de chumbo tem, evidentemente, uma massa molar (303 g/mol) superior quer à do chumbo (207 g/mol) quer à do dióxido de chumbo (239 g/mol), portanto, quando a bateria está descarregada e perto do final do tempo vida, as placas positiva e negativa incham (na carga acontece o oposto). Com o aproximar do tempo de vida da bateria, a porosidade também diminui, tornando as placas muito rígidas (a capacidade diminui).

Na Figura 4, encontra-se o esquema do processo de carga e descarga duma bateria.

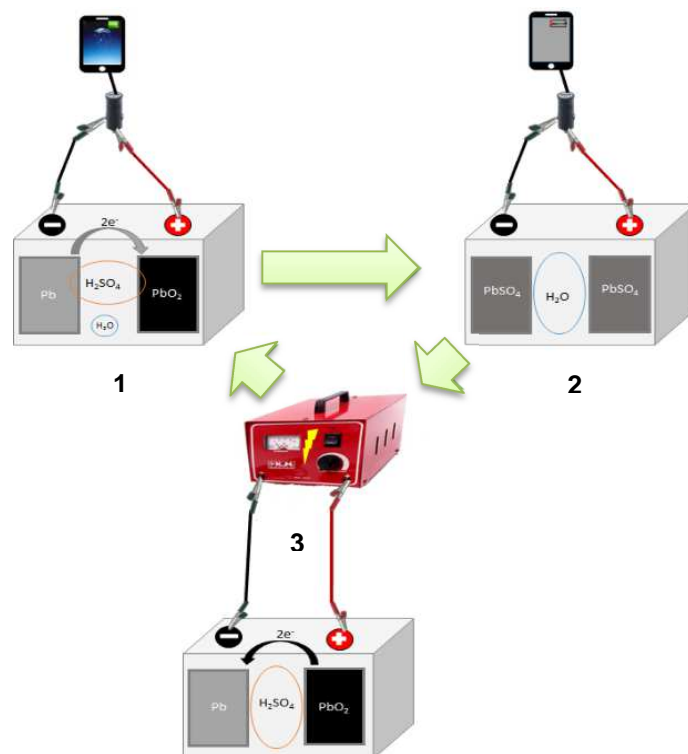


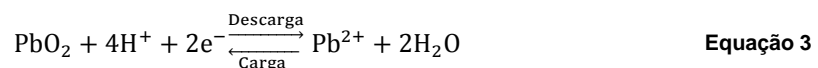
Figura 4- Esquema do funcionamento de uma bateria de chumbo-ácido:1-Durante a descarga, 2- Bateria descarregada, 3-Durante a carga.

De seguida, apresentam-se as reacções electroquímicas que ocorrem durante o processo carga/descarga da bateria:

Eléctrodo Negativo

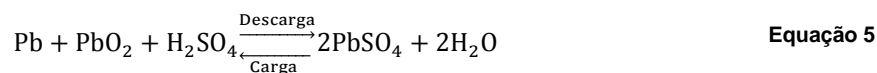


Eléctrodo Positivo





Reacção Global



A força electromotriz da bateria de chumbo-ácido é dada pela seguinte diferença entre os potenciais dos eléctrodos:

$$\Delta E = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4} \quad \text{Equação 6}$$

Os potenciais de equilíbrio dos eléctrodos positivo e negativo, respectivamente, são determinados pela equação de Nernst ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ C/mol}$, $n = 2$):

$$E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4} = E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4}^0 + \frac{RT}{nF} \ln k = -0,358 - 0,029 a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \text{Equação 7}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} &= E_{\text{PbO}_2/\text{SO}_4}^0 + \frac{RT}{nF} \ln k \\ &= 1,683 - 0,118 \text{ pH} - 0,059 \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + 0,029 a_{\text{SO}_4^{2-}} \end{aligned} \quad \text{Equação 8}$$

onde k é a constante de equilíbrio para reacções electroquímicas, dada pelo quociente entre as actividades dos produtos e dos reagentes.

Substituindo a Equação 7 e a Equação 8 na Equação 6, obtém-se:

$$\Delta E = 2,041 - 0,118 \text{ pH} - 0,059 \ln \left(\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Analisando a equação acima descrita, verifica-se que a força electromotriz depende do pH, das actividades da água e dos iões de SO_4^{2-} e da temperatura. (Embora este parâmetro não esteja na equação, considerou-se nas equações anteriores uma temperatura de 298,15 K.) Durante a descarga, o ácido vai ser consumido e a solução tornar-se-á menos concentrada, e portanto o pH aumentará (o oposto acontecerá durante a carga). Consequentemente, o valor da força electromotriz diminuirá até atingir 1,70-1,80 V (dependendo da aplicação), considerando-se a bateria descarregada.

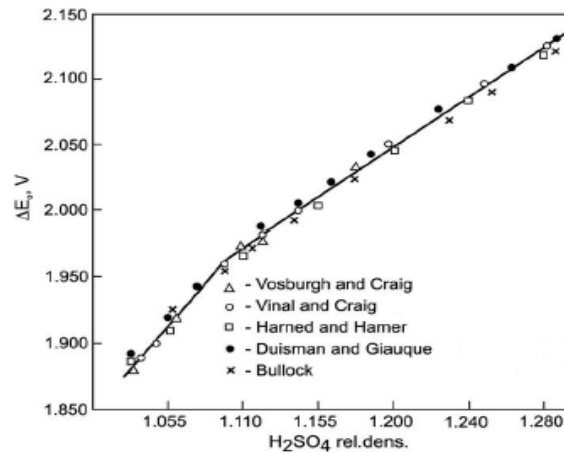


Figura 5- Tensão de uma bateria de chumbo-ácido em função da densidade de ácido sulfúrico, segundo vários autores.

Percebe-se, pela observação da Figura 5 (Pavlov 2011), que a tensão da bateria em circuito aberto aumenta quase linearmente com a densidade de ácido (para esta gama de densidades). Acrescenta-se ainda que a tensão em circuito aberto pode igualar a força electromotriz determinada pela equação de Nernst, mas apenas quando a bateria se encontra em estado estacionário (bateria totalmente descarregada). Fora do estado estacionário, no processo de carga e descarga, a tensão em circuito aberto difere da força electromotriz devido à polarização e a perdas devidas a resistência interna da bateria. (Por exemplo, na carga, a tensão aplicada do carregador terá que ser superior à tensão da bateria para que ela seja carregada.) A polarização provoca a variação do potencial de equilíbrio numa bateria ou num eléctrodo pela passagem de corrente eléctrica, o que pode acontecer: (i) devido a gradientes de concentração (polarização de concentração) e de temperatura; (ii) no passo de transferência de carga (polarização de activação); e (iii) devido à resistência ohmica ou resistência interna (polarização ohmica, IR loss). Na Figura 6 (Linden 1994) está ilustrado o efeito da polarização numa bateria.

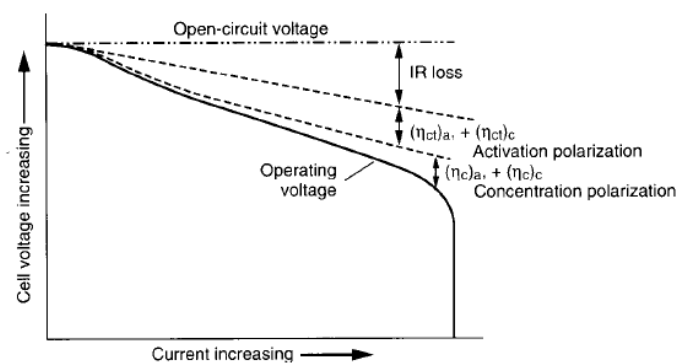


Figura 6-Polarização de uma bateria em função da corrente.

Na Figura 7 (Linden 1994) está representada a variação da tensão de uma bateria (célula) e densidade específica do electrólito, durante a carga e descarga.

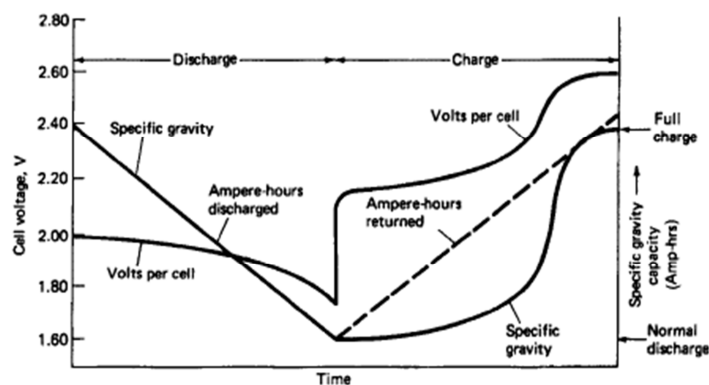


Figura 7- Variação da tensão e densidade relativa durante o processo de descarga e carga de uma bateria chumbo-ácido.

Durante a carga, a densidade relativa devia ser proporcional à aceitação da carga (ampères-hora) por parte da bateria. Tal não acontece, pois o ácido não é devidamente misturado, apenas o sendo perto do final da carga quando ocorre a gaseificação (fenómeno explicado, com maior detalhe, no Capítulo seguinte). Já na descarga, a densidade relativa é proporcional à quantidade (ampères-hora) descarregada.

Uma célula de chumbo-ácido tem uma tensão de cerca de 2 V (valor nominal). Após estar carregada e antes de se abrir o circuito, a bateria apresenta uma tensão entre 2,35 e 2,7 V (Bode 1977). Após a abertura do circuito, a tensão desce rapidamente (em poucos minutos) para aproximadamente 2,2 V. Esta descida acentuada deve-se à formação de uma pequena camada de sulfato de chumbo nas placas, uma vez que o dióxido de chumbo e o chumbo são altamente reactivos com o ácido sulfúrico. Este fenómeno denomina-se de auto-descarga. A auto-descarga define-se como a perda de energia por outras formas, que não sejam pela descarga por parte de um circuito externo (Technologies, Exide 2008), provocando a diminuição da capacidade da bateria. Este fenómeno depende fundamentalmente da temperatura de armazenamento da bateria, a qual provoca a gaseificação. Na Figura 8 (Technologies, Exide 2008) está exemplificado o efeito da temperatura durante o armazenamento da bateria.

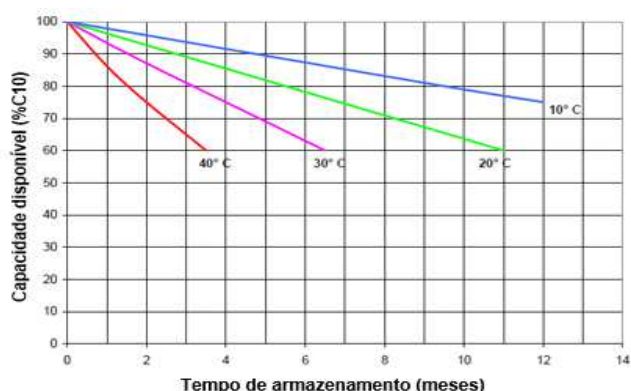


Figura 8- Exemplo da capacidade de uma bateria variando a temperatura ao longo do tempo de armazenamento.

Verifica-se que para atingir uma perda de 40%, por exemplo, a 40°C bastará 3 meses e meio, enquanto que a 20°C atingirá esse valor no 11º mês. Conclui-se, assim, que quanto maior for a

temperatura maior será a perda de capacidade (auto-descarga), e logo menor será o tempo de armazenamento possível para o mesmo tipo de bateria.

Para colmatar a auto-descarga deve recarregar-se regularmente a bateria. A exposição da bateria a temperaturas altas (maior que 20°C) também prejudica o seu ciclo de vida. Na Figura 9 (Technologies, Exide 2008) exemplifica-se a evolução do ciclo de vida de uma bateria em função da temperatura a que está exposta:

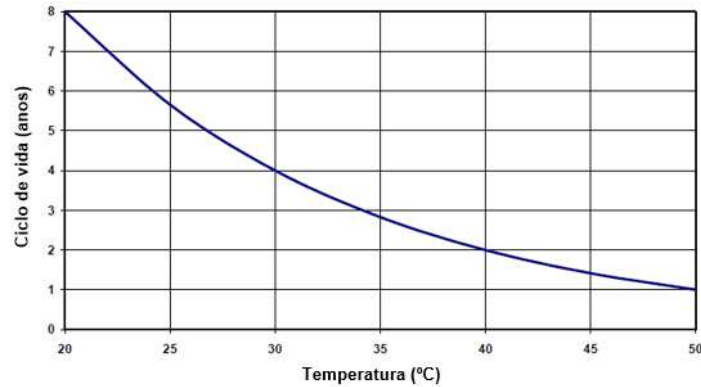


Figura 9- Exemplo da evolução do ciclo de vida de uma bateria em função da temperatura a que ela está exposta.

A vida de uma bateria diminui drasticamente com o aumento da temperatura ambiente (a sua evolução pode mesmo comparar-se com a lei de Arrhenius). A taxa de corrosão aumenta para o dobro, por cada 10°C de aumento de temperatura, ou seja, por cada 10°C a mais da temperatura ideal (20°C) a que a bateria está exposta, o seu ciclo de vida diminui para metade.

Por outro lado, aumentando a temperatura, maior será a capacidade de uma bateria, como se pode ver na Figura 10 (Technologies, Exide 2008):

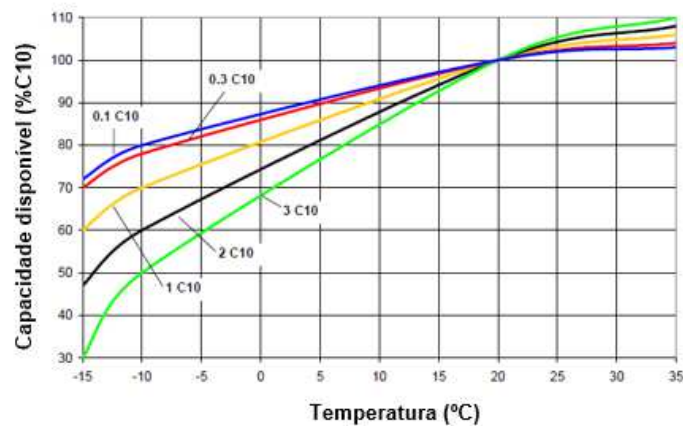


Figura 10- Relação entre a capacidade e a temperatura a diferentes descargas para uma dada bateria.

O aumento da temperatura faz com que o “metabolismo” da reacção aumente e que a resistência interna decresça, provocando assim um aumento da capacidade da bateria.

3.2 - Tecnologias das baterias chumbo -ácido

Na indústria de baterias chumbo-ácido existem dois tipos de baterias: bateria de ácido livre e VRLA (*Valve Regulated Lead Acid*). A bateria VRLA baseia-se em duas tecnologias, AGM (*Absorbent Glass Mat*) e gel. Exemplos destas baterias encontram-se na Figura 11.



Figura 11- Exemplos de baterias de ácido livre, gel e AGM, respectivamente.

No seguinte diagrama estão apresentadas as várias aplicações para cada tipo de tecnologia.

Tabela 1- Diagrama com as diversas aplicações por tipo de bateria.

Ácido livre	Arranque
	Centrais eléctricas
	Submarinos
	Sistemas de UPS
	Sistemas de sinalização
	Tracção
	Centrais nucleares
Gel	Arranque
	Sistemas de segurança
	Dispositivos médicos
	Sistemas de iluminação de emergência
	Vias ferroviárias
	Energias
	Telecomunicações
AGM	Sistemas de UPS
	Telecomunicações
	Industriais
	Sistemas de segurança
	Sistemas de iluminação de emergência
	Militar
Arranque	
Sistemas de UPS	

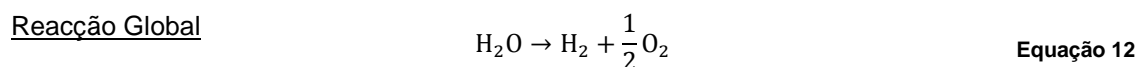
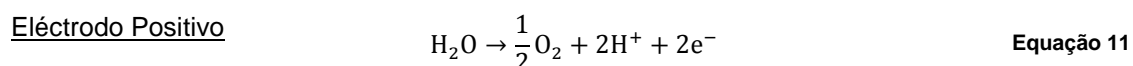
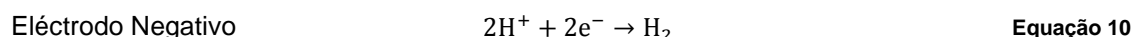
3.2.1- Baterias de ácido livre

Nas baterias de ácido livre, o electrólito, como expressão indica, encontra-se livre no interior da bateria, isto é, como simples líquido. São baterias com baixa resistência interna e grande performance (Exide Technologies 2008). Como desvantagem, a bateria de ácido livre necessita de manutenção, porque durante o processo de carga ocorre perda de água, sendo necessário a reposição da mesma.

Durante o período final da carga da bateria (após 80-90%, dependendo do tipo de carga), quando a maioria do sulfato de chumbo já se converteu em chumbo e dióxido de chumbo, a tensão de carga será superior à necessária (*overcharging*), o que provoca a decomposição da água¹ em hidrogénio e oxigénio, ou seja, dá-se a electrólise da água. O hidrogénio e o oxigénio formam bolhas que causam o aumento de pressão na bateria devido à baixa solubilidade destes gases no electrólito. Para que tal aumento não aconteça, estes gases são libertados para o exterior, através de um tampão. Este fenómeno denomina-se gaseificação. Esta perda de água terá que ser repostada, pelo mesmo tampão, para impedir o aumento da densidade do ácido e, conseqüentemente, a passivação² e corrosão das placas positivas e possíveis curto circuitos. A água também pode ser dissipada por evaporação, embora em pequenas quantidades e especialmente em climas muito quentes.

O tampão, para além de permitir a libertação dos gases para o exterior, permite, caso haja ignição devido à libertação de hidrogénio, reter qualquer chama, impedindo-a de atravessar para o interior da bateria. É de referir que, embora o electrólito esteja livre, este tipo de bateria tem um separador com a única função de separar a placa positiva da negativa, impedindo que haja curto-circuito.

De seguida, apresentam-se as reacções secundárias que decorrem durante a carga:



As reacções primárias são as que foram descritas no Capítulo anterior.

Na fábrica da Castanheira produz-se este tipo de baterias, chamadas GroE, com apenas um elemento de 2 V e carga entre 75 a 2 600 Ah. A placa positiva utiliza a tecnologia Planté. Este tipo de placa não é empastada com pasta de chumbo (tipicamente, um electródo de uma bateria de chumbo e ácido é constituído por uma armadura que é empastada com pasta de chumbo), sendo apenas constituída por uma armadura de chumbo puro laminada. São baterias com um ciclo de vida elevado,

¹A tensão necessária para a decomposição da água está a volta dos 1,23 V muito inferior a tensão de uma célula de ácido-chumbo.

²A passivação manifesta-se na perda de capacidade por parte da placa positiva e o encurtamento do tempo de descarga na placa negativa.

podendo atingir cerca de 25 anos (a temperatura ambiente da ordem de 20°C), sendo por isso utilizadas em centrais nucleares e eléctricas como energia de recurso.

Na Figura 12 (A.Vicente 1997), está representada a constituição deste tipo de bateria.

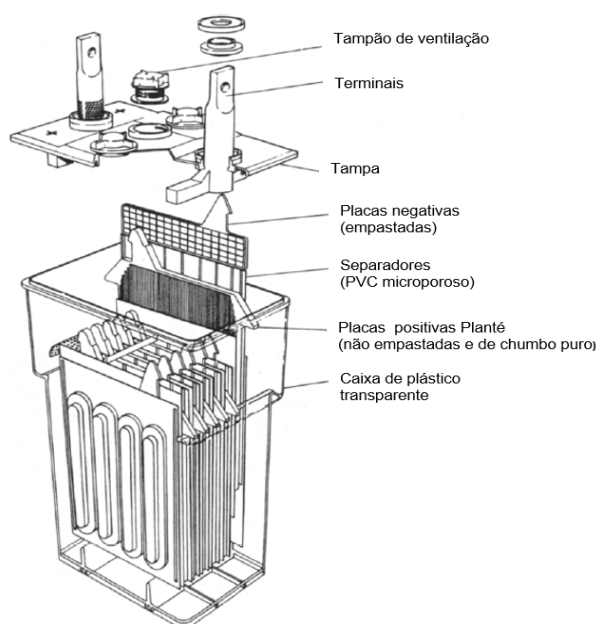


Figura 12- Exemplo de uma bateria de ácido livre.

3.2.2- Baterias VRLA

Uma bateria VRLA difere de uma bateria de ácido livre pelo facto de possuir uma quantidade mais limitada de electrólito, absorvido num separador (AGM) ou imobilizado sob forma de gel (Gel). Este tipo de bateria não necessita que lhe seja reposta água, sendo, pois, isenta de manutenção, já que ocorre a recombinação do oxigénio.

Após a decomposição da água no eléctrodo positivo, o oxigénio migra, difundindo-se através do separador/gel para o eléctrodo negativo. O oxigénio não escapa para o exterior, devido à existência de uma válvula reguladora de pressão. No eléctrodo negativo, o oxigénio reage com os iões de hidrogénio e forma água. De seguida, a água difunde-se no separador/gel, desloca-se para o eléctrodo positivo, restaurando a água que foi decomposta por electrólise.

As reacções que decorrem durante este processo estão, de seguida, descritas:

Eléctrodo Positivo

(Reacção de electrólise)



Eléctrodo Negativo

(Reacções de recombinação)



A recombinação do oxigénio leva à ligeira descarga da bateria devido à formação de sulfato de chumbo no eléctrodo negativo (Equação 15), sendo posteriormente novamente reconvertido para chumbo esponjoso (Equação 16).

A eficácia da recombinação nas baterias VRLA é tipicamente 98% nas baterias Gel e 99% nas baterias AGM. O restante 1-2% de oxigénio que não reagiu levará à formação de hidrogénio nas placas negativas. Quando a pressão na bateria atingir valores entre 60 a 400 mbar (dependendo do tipo de bateria), a válvula, conforme Figura 13, abrirá permitindo a saída dos gases para o exterior (Technologies, Exide 2008).

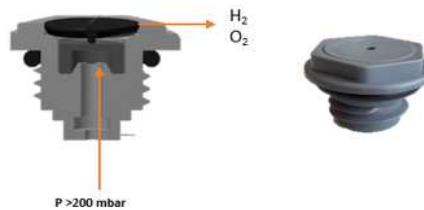


Figura 13- Exemplo de uma válvula de uma bateria VRLA

Existem duas grandes tecnologias nas baterias VRLA:

a) Tecnologia Gel

Numa bateria Gel, o electrólito encontra-se imobilizado sob a forma de um gel tixotrópico de sílica e óxido de alumínio (Pavlov 2011). O gel é formado misturando intensivamente pó de sílica com ácido sulfúrico até atingir uma forma gelatinosa. Após um tempo de repouso, a mistura solidifica formando o gel (comportamento tixotrópico).

No início da sua operação, a bateria Gel perde água, de forma semelhante ao de uma bateria de ácido livre, provocando a contração e a formação de fissuras no gel. As fissuras no gel proporcionam caminhos que permitem ao oxigénio alcançar a placa negativa, onde ocorre as mesmas transformações, anteriormente descritas, resultando na paragem da perda de água (Pavlov 2011).

A separação mecânica das placas positivas e negativas é feita por um separador em fibra de celulose.

Na CH³ produz-se este tipo de baterias com capacidades entre 1 a 19 Ah.

b) Tecnologia AGM

Esta bateria utiliza um separador de fibra de vidro (a referida tecnologia de *Absorbent Glass Mat*) que absorve electrólito não o deixando livre. O separador AGM é constituído por 85% de microfibras de vidro de boro-silicato e 15% de fibras de polímeros (polietileno, polipropileno, etc.) (Pavlov 2011). As fibras de vidro são hidrofílicas, absorvendo o electrólito, enquanto que as fibras de polímeros são parcialmente hidrofóbicas, promovendo a formação de canais gasosos e reforçando também a resistência mecânica.

³ CH é a designação, dentro do Grupo Exide, da localidade de Castanheira do Ribatejo.

O oxigénio pode percorrer dois caminhos: pelos canais do separador onde não se encontra impregnado o electrólito, ou então difundindo-se no electrólito. O coeficiente de difusão do oxigénio nos poros do separador é bastante maior que o coeficiente de difusão no electrólito, portanto preferencialmente, ocorre difusão pelos poros do separador, permitindo as reacções de recombinação, conforme a Figura 14 (Pavlov 2011) .

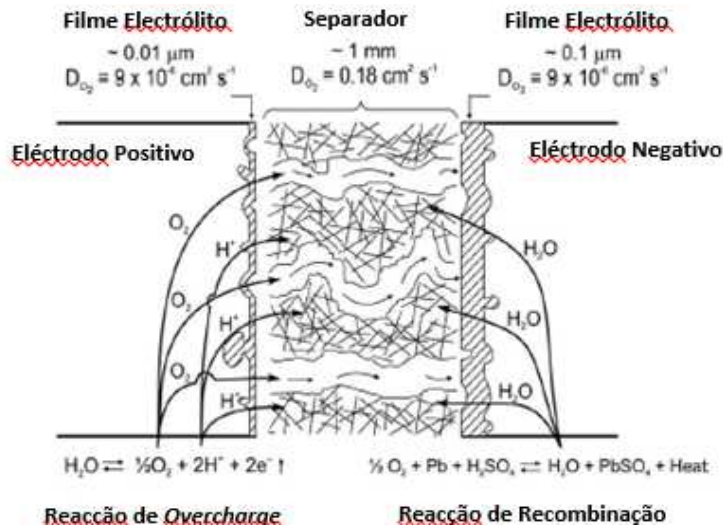


Figura 14- Esquema do funcionamento de uma bateria VRLA com tecnologia AGM.

A recombinação do oxigénio com o chumbo esponjoso é exotérmica. No início da operação, 95% dos poros do separador AGM estão preenchidos pelo electrólito e os restantes 5% permitem a circulação do oxigénio entre os eléctrodos. Com o passar do tempo de funcionamento, a bateria decomporá a água, e a saturação do electrólito no separador AGM diminuirá, por consequência, a percentagem de poros onde circulará o oxigénio aumentará, aumentando a eficiência da recombinação, podendo levar a problemas térmicos (e, assim, perda de capacidade) (Pavlov 2011). Portanto, a recombinação pode levar ao chamado *thermal runaway*. Este fenómeno ocorre quando a produção de calor na bateria excede a sua capacidade de dissipação, causando um aumento contínuo de temperatura, levando à destruição da bateria (Technologies, Exide 2008). Comparando com a tecnologia Gel, as baterias AGM apresentam uma maior taxa de recombinação, devido a um maior volume livre no separador, logo, este problema é mais agravante (Technologies, Exide 2008).

Na CH produz-se este tipo de baterias com capacidades entre 15 e 600 Ah. Na Figura 15 mostra-se como é constituída uma bateria AGM.

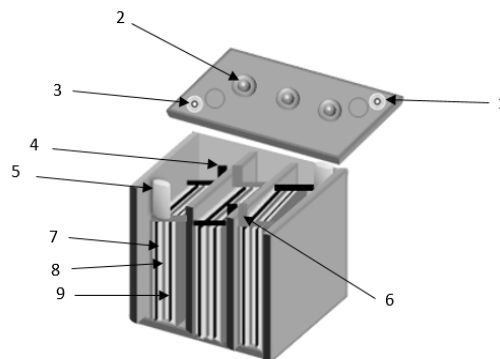


Figura 15- Constituição de uma bateria AGM de 3 elementos (exemplo).
 1-Terminal Positivo, 2-Válvula, 3-Terminal Negativo, 4-União Positiva, 5-Colector Negativo, 6-União Negativa, 7-Separador AGM (a branco), 8- Placa Negativa (a cinzento), 9-Placa Positiva (a preto)

Capítulo 4- Processo de fabrico de uma bateria AGM

O processo de fabrico de baterias AGM (sendo semelhante o processo para as baterias do tipo Gel) envolve diversas etapas:

- Produção de armaduras;
- Produção de óxido de chumbo;
- Produção de pasta de chumbo;
- Empastamento;
- Sazonamento;
- Formação de placas;
- Corte de placas;
- Montagem;
- Carga;
- Acabamento.

O processo demora, aproximadamente, três semanas (20 a 22 dias) até que uma bateria AGM esteja pronta para ser expedida, já considerando qualquer teste e análise necessária e o tempo de quarentena (cerca de cinco dias), e os passos acima enunciados são adiante sumariamente descritos.

As ligas de chumbo são fundidas e moldadas na forma de armaduras, sendo de seguida armazenadas para endurecimento durante cerca de 1 a 5 dias (dependendo do tipo de liga).

Os lingotes de chumbo puro são moídos e oxidados em moinhos formando óxido de chumbo. Após estabilização de pelo menos de 24 horas, o óxido é enviado para as amassadoras onde é misturado com aditivos, água e ácido sulfúrico, produzindo uma pasta, que será empastada nas armaduras de chumbo. No final do processo de empastamento, as tiradas⁴ são colocadas em câmaras, onde se procede à cura e secagem. Posteriormente, as tiradas vão para a formação ou para o corte de placas. No caso das placas *Concast*⁵, prosseguem directamente para a montagem (não necessitam de corte, pois são cortadas na linha de empastamento *Conpast*⁶).

Na formação em tanque, as tiradas são colocadas num banho de ácido sulfúrico, ocorrendo a conversão do óxido de chumbo em dióxido de chumbo (eléctrodo positivo) e chumbo esponjoso (eléctrodo negativo). Após a formação, as tiradas são lavadas com água, passando de seguida por um forno para serem secas.

No corte de placas, as tiradas duplas com 2 ou mais placas são cortadas em singulares, cortando-se também os pés e as patilhas. Nas tiradas singulares cortam-se apenas os pés e as patilhas.

⁴Denominam-se tiradas as placas que ainda não foram cortadas.

⁵*Continuous Casting*, processo contínuo de formação de armaduras

⁶*Continuous Pasting*, processo contínuo de empastamento

Na zona de montagem, efectua-se a montagem da bateria, bem como o seu enchimento com o electrólito. Existem também baterias que são expedidas secas, ou seja sem electrólito. Estas baterias não são carregadas (mas foram previamente formadas em tanque), prosseguindo directamente para o acabamento.

As baterias que foram formadas em tanque anteriormente são apenas activadas, enquanto que as que não passaram por essa etapa são agora formadas.

Por último, na etapa do acabamento, colocam-se os selos e os tampões nas baterias, realizam-se testes eléctricos e fazem-se os últimos acabamentos.

Os passos referidos estão esquematizados na Figura 16.

Nos próximos subcapítulos, será descrita, de forma mais detalhada, cada etapa do processo existente na fábrica AGM da Castanheira.

4.1 - Fundição - Produção de armaduras

Segundo (Pavlov 2011), a armadura é o esqueleto e o sistema sanguíneo da placa. As armaduras, que constituem os eléctrodos, têm duas grandes funções: (i) são o suporte mecânico da matéria activa, pois têm de suportar o stress a que a placa é submetida na expansão e contracção das placas na descarga e carga, respectivamente; e (ii) permitem a passagem de electricidade por toda a placa, fazendo a ligação entre os terminais e a matéria activa. No fabrico das armaduras utilizam-se ligas de Pb-Ca. Não se utiliza chumbo puro que, para além da razão óbvia de ser mais dispendioso, é demasiado “macio” e facilmente corrosível pelo electrólito (excepção às placas Planté). Portanto, a liga contém cálcio⁷ (na fábrica da Castanheira) que facilita a moldagem e acrescenta “dureza” à armadura. Dado que o cálcio tem tendência a oxidar-se e a escapar, para impedir tal situação, a liga contém alumínio que se vai oxidar (em vez do cálcio) e formar um filme bloqueando o acesso do oxigénio, impedindo a perda de cálcio. Esta liga também inclui estanho, que previne a corrosão e aumenta a “dureza” da armadura.

Na fábrica da CH, as armaduras são produzidas pela tecnologia designada de Gravidade, podendo ser de painel simples ou multi-painel. As ligas de Pb-Ca são alimentadas ao cadinho, onde são fundidas, alimentando cada um deles três máquinas de fundição. Nas máquinas de fundição, as ligas fundidas são vertidas para um molde e comprimidas até solidificar, formando a armadura. Existe um sistema de arrefecimento por água que corre pelo molde. O molde é pintado, duas ou três vezes por turno, com pó de cortiça de maneira a reduzir tanto a dissipação de calor (isolador térmico) como a fricção entre o molde e a liga fundida (Pavlov 2011). Após a solidificação, o molde abre e a armadura cai, é arrefecida por contacto directo com água e é, por fim, cortada por uma guilhotina, de maneira a retirar sucata técnica de processo e uniformizar a espessura através da prensagem. As dimensões das armaduras diferem, dependendo do modelo da bateria e da polaridade da matéria activa. Como sofrem mais corrosão, as placas positivas têm uma maior espessura, e portanto maior peso, que as placas negativas.

⁷Substituiu o antimónio, pois este provocava perda de água durante o funcionamento da bateria.

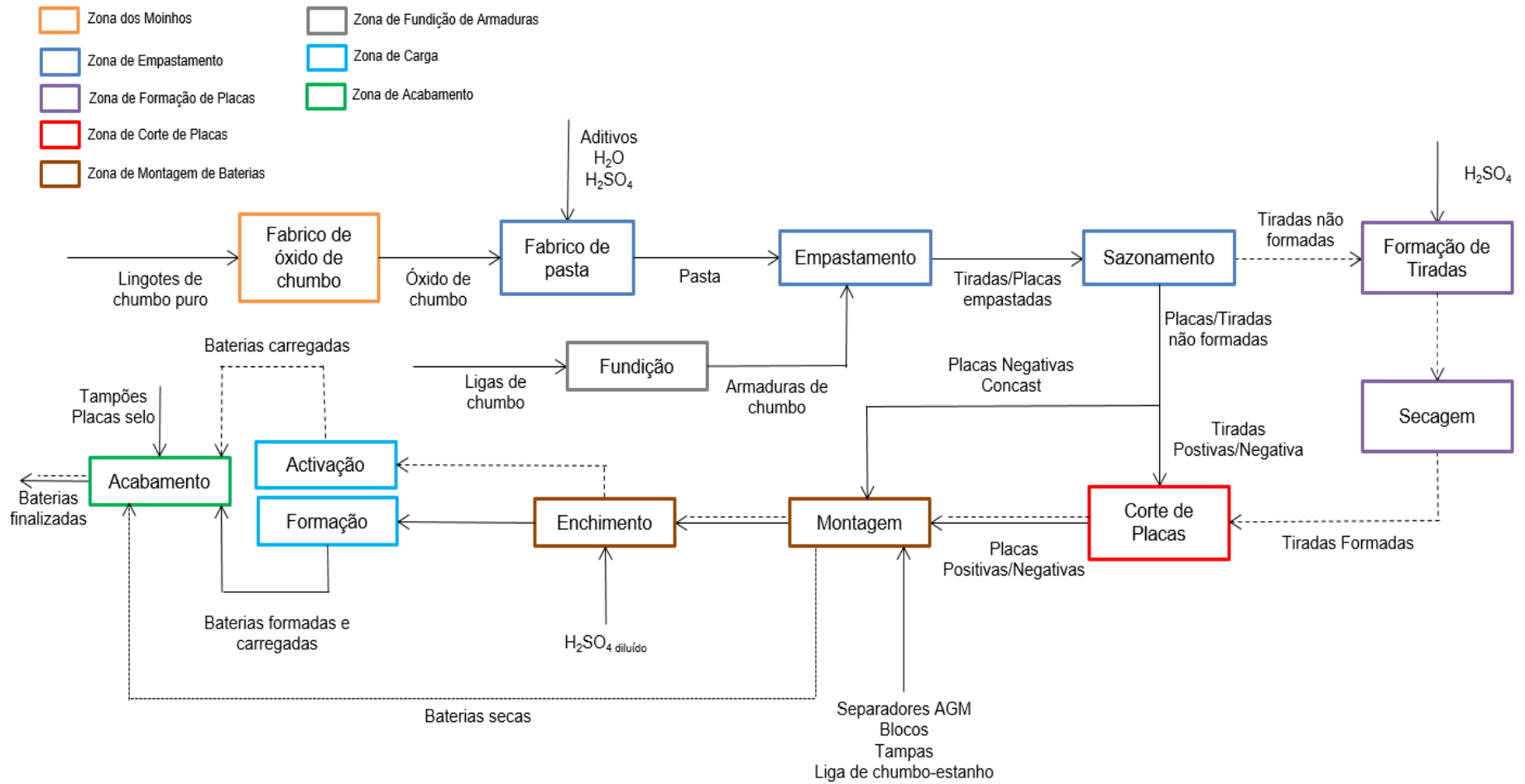


Figura 16- Diagrama de blocos do processo de produção de uma bateria AGM.

A Figura 17 ilustra uma linha de fundição e exemplos de armaduras produzidas nessa linha.



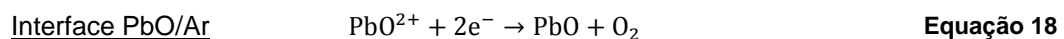
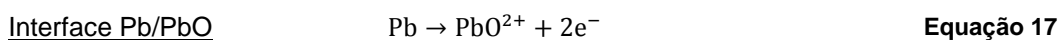
Figura 17- Linha de fundição e um exemplo de dois tipos de armadura (singular e dupla) produzida nessa Linha.

4.2 - Produção de óxido de chumbo

Ao contrário das placas Planté de maior custo, as placas empastadas utilizam óxido de chumbo para produzir a matéria activa. Para tal, utilizam-se lingotes de chumbo puro (99,985 %) transformando-os em pequenas partículas, capazes de serem oxidados. Existem dois tipos de tecnologias usados industrialmente: *Barton pot* e *ball mil*. Na tecnologia *Barton pot*, o chumbo é fundido e enviado para um reactor, ai o chumbo é continuamente agitado e pulverizado com ar humidificado, sendo depois enviado para um clarificador e armazenado em tulas.

Na fábrica da Castanheira utilizam-se moinhos de bolas (*ball mill*) como tecnologia para produção do óxido de chumbo. Existem dois tipos de moinhos na fábrica: *Chloride* e *CAM*.

Os moinhos *Chloride* funcionam de maneira idêntica aos moinhos convencionais. Os lingotes de chumbo puro são adicionados ao moinho, que, através da rotação, os faz chocar entre si, desgastando-se até se transformarem em pó. O calor gerado pela fricção é suficiente para dar início à oxidação: a reacção é exotérmica, sendo necessário arrefecimento por injeção de água na carcaça. A reacção de oxidação é dada pela Equação 17 e Equação 18 (Anderson e Tare 1964):



A média de oxidação nos moinhos da CH está entre 70% e 75%. Quanto maior a oxidação, menor será o chumbo livre (não oxidado), e portanto menos reactivo será o óxido. Se o óxido for menos reactivo, menor será a probabilidade de ocorrer algum descontrolo térmico. O PbO tem duas estruturas: tetragonal (α -PbO) e ortorrômbico (β -PbO). No processo do moinho de bolas produz-se maioritariamente α -PbO.

O ar ambiente tem a função de fornecer oxigénio para a oxidação e arrastar o pó de chumbo. O ar entra por orifício na zona de alimentação de chumbo e pelos respiradouros do moinho. Após a

separação do pó grosso do pó fino, o ar é recirculado para o moinho, embora algum seja expelido para a atmosfera, passando antes por um filtro para reter o chumbo.

Os ciclones e os classificadores são usados para recolher o pó de óxido no tamanho de grânulo requerido. O óxido é depois armazenado em tolhas e onde tem um tempo de estabilização (descanso), de maneira a permitir que a sua reactividade (oxidação) e carga térmica estabilize.

Na Figura 18 (Pavlov 2011) encontra-se ilustrado a configuração de um moinho do tipo Chloride.

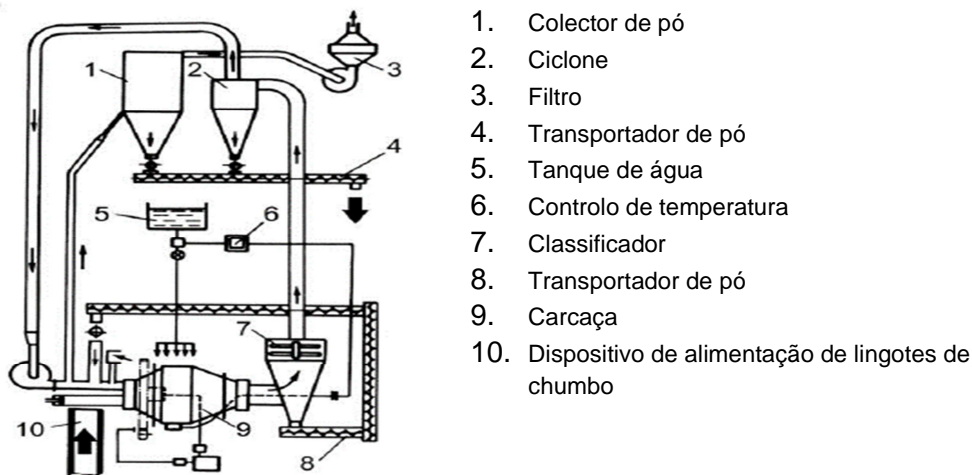


Figura 18- Configuração de um moinho do tipo Chloride.

O moinho *CAM* apresenta diferenças em relação aos moinhos *Chloride*: (i) os lingotes de chumbo são primeiro alimentados a um cadinho, onde são fundidos e solidificados em pequenos cilindros, sendo depois alimentados aos moinhos; (ii) a água de refrigeração é pulverizada directamente para o interior do moinho; (iii) não tem clarificadores nem ciclones, sendo o óxido puxado por ventiladores controlados por uma válvula; e (iv) forma partículas com maior área superficial e, portanto, maior grau de absorção de ácido sulfúrico.

Na Figura 19, mostram-se exemplos de ambos os equipamentos. Na Tabela 2, apresentam-se os parâmetros do processo de moagem.



Figura 19- Moinho *CAM* e Moinho *Chloride*, respectivamente.

Tabela 2- Parâmetros de processo dos moinhos.

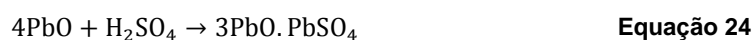
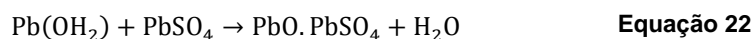
Maior Velocidade de rotação	Maior	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação • Área específica • Adsorção de água e de ácido
	Menor	<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho das partículas • Densidade
Maior alimentação de chumbo	Maior	<ul style="list-style-type: none"> • Produtividade • Densidade • Tamanho de partículas
	Menor	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação • Adsorção de água e de ácido
Maior Temperatura	Maior	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação • Adsorção de ácido • Produtividade
	Menor	<ul style="list-style-type: none"> • Densidade
Maior caudal de ar	Maior	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação • Área específica do chumbo
	Menor	<ul style="list-style-type: none"> • Densidade • Tamanho das partículas (retornam ao moinho devido ao aumento da velocidade do ar) • Produtividade
Maior humidade do ar	Maior	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação • Adsorção de ácido
	Menor	<ul style="list-style-type: none"> • Densidade

4.3 - Fabrico de pasta

A pasta é formada pela mistura do óxido de chumbo, água desionizada, ácido sulfúrico e aditivos, utilizando amassadoras.

Os aditivos são necessários para conferir propriedades ou melhorias à pasta. Um dos aditivos, que se utiliza tanto nas pastas negativas como nas positivas, são as fibras de poliéster. Estas fibras melhoram a consistência da pasta (coesão da matéria activa) e diminuem o desperdício no empastamento. Na pasta negativa, são ainda adicionados expansores com o objectivo de aumentar a área superficial (porosidade) do eléctrodo: sulfato de bário, que assegura a formação e crescimento uniforme dos cristais de $PbSO_4$, reduzindo o “*Coup de Fouét*” (queda inicial de tensão na bateria); negro de fumo, que melhora a condutividade eléctrica; e vanisperse A (composto lignosulfonato).

As reacções principais que decorrem nesta mistura são exotérmicas e representam-se pelas seguintes equações (Pavlov 2011) (Equação 19 a Equação 25):



O processo inicia-se com a mistura de água e fibras com o óxido, provocando a reacção de hidratação do pó de chumbo, conforme Equação 19. De seguida, é adicionado o ácido sulfúrico, podendo ocorrer a formação de 1BS (reacção parasita), 3BS e 4BS, conforme Equação 23, Equação 24 e Equação 25 (Pavlov 2011).

Para o tipo de baterias da CH, pretende-se que ocorra maioritariamente a formação de 3BS ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$). A Equação 25 ocorre a temperaturas altas (acima de 65°C) e na presença de $\beta\text{-PbO}$. Para este processo, é prejudicial a formação de 4BS ($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) em grandes quantidades (como será detalhado Capítulo 5). Na pasta negativa, o expansor impede a formação de $\beta\text{-PbO}$ (Equação 20), não ocorrendo, portanto, formação de 4BS. É de referir que as equações mencionadas continuarão a ocorrer ao longo do empastamento e sazonalidade.

Existem na fábrica três amassadoras, conforme na Figura 20: Eirich, BP e SMS. A amassadora Eirich tem um sistema de arrefecimento a vácuo: extrai o vapor de água para um condensador, onde é arrefecida com água proveniente de um chiller (até 20°C), e é, de seguida, devolvida à amassadora. Já as amassadoras BP e SMS têm um sistema de arrefecimento com entrada de ar frio directamente no interior da amassadora e água fria pelas paredes (camisa térmica). A temperatura da pasta no final do processo não deve ultrapassar 42°C , de maneira a manter constante a humidade da pasta durante o processo de empastamento e sazonalidade. Cada ciclo de mistura demora entre 20 a 40 minutos, dependendo da tecnologia.

Os parâmetros principais que caracterizam a pasta no final da operação de mistura são a densidade e a penetração (mediada por um penetrómetro). A densidade e a penetração variam de forma inversamente proporcional entre si. A densidade da pasta influencia o tempo de vida, quanto maior for a densidade maior será o tempo de vida e vice-versa. A penetração é responsável pela porosidade da matéria activa, assegurando uma área superficial grande que melhora a capacidade da bateria.

Tabela 3- Características da pasta positiva e negativa

Característica	g de Pastas Positiva	g de Pastas negativa
Penetração	320-420	
Densidade (g/cm^3)	3,90-4,25	4,35-4,55



Figura 20- Amassadoras BP(1), SMS(2) e Eirich (3).

4.4 - Empastamento

Existem dois tipos de tecnologia na fábrica da Castanheira: duas Linhas *Cotton Belt* que utilizam as armaduras produzidas por Gravidade (placas positivas e negativas) e uma Linha *Conpast* que utiliza armaduras produzidas por uma Linha *Concast* (exterior à fábrica) de fundição de armaduras negativas. Ambas as tecnologias têm em comum: uma tremonha, por onde cai a pasta (proveniente da amassadora do piso de cima) e por onde a armadura é empastada, e um forno, para secar superficialmente a humidade, para que seja possível as placas ou as tiradas serem agrupadas sem que fiquem coladas. Na Linha *Conpast*, as placas são empilhadas verticalmente por um sistema mecânico/automático (empilhador e paletizador), ao contrário das outras duas Linhas, em que são dispostas manualmente na horizontal.

O peso e espessura das placas dependem de como foram desenhadas. A humidade das placas ou das tiradas à saída do forno é de 10% para as placas positivas e 8,5% para as placas negativas (medida por uma balança de humidade). A humidade, o peso e a espessura são características que devem ser mantidas contante, de maneira a não variar as condições iniciais do sazonalamento.

Na Figura 21, adaptada de (Pavlov 2011, 300), indicam-se os parâmetros que influenciam uma Linha de empastamento.

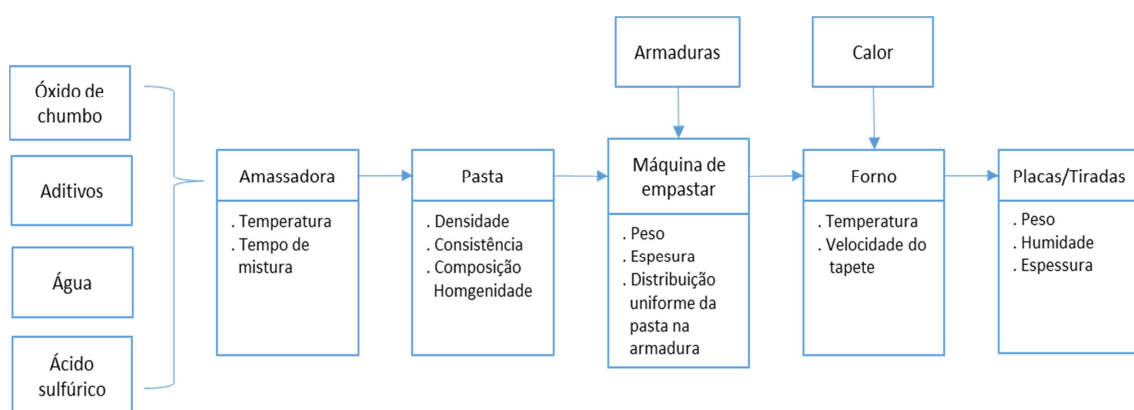


Figura 21-IPO (*Input,Process,Output*) de uma Linha de empastamento.

A Figura 22 ilustra uma Linha de empastamento *Conpaste*.



Figura 22- Linha de empastamento *Conpaste*: 1- Desenrolador da bobine (amaduras *Concast*), 2-Empastadora, 3- Divisor (corte de pés e patilhas),4- Forno, 5- Empilhador, 6- Paletizador.

4.5 - Sazonamento

O processo de sazonalamento tem como objectivo melhorar três parâmetros das tiradas: adesão, coesão e porosidade. A adesão é a força de ligação ente a pasta e a armadura, ao passo que a coesão é a força de ligação das partículas da pasta entre si. A porosidade é garantida pela formação e crescimento dos cristais 1BS, 3BS e 4BS pelas mesmas reacções expressas no Subcapítulo 4.3 (Fabrico de pasta).

As placas e as tiradas são colocadas em câmaras de sazonalamento e o processo dura cerca de 40 horas. O processo é dividido em três etapas: enchimento, sazonalamento (20-30 horas) e secagem (15–19 horas). Dentro das câmaras de sazonalamento, são controladas a temperatura e a humidade do ar. Emprega, como utilidades, água quente, proveniente de uma caldeira, para aquecer o ar (através de um permutador), e água para humidificar o ar.

Na fábrica, existem quatro câmaras pequenas e cinco câmaras grandes denominadas T_1 e T_2 , respectivamente e, ainda, uma câmara denominada C_1 .

O processo de Sazonamento será explanado mais detalhadamente no Capítulo 5, que aborda o tema principal desta Dissertação. Como especificação das características das placas após o sazonalamento, consideram-se os parâmetros da Tabela 4.

Tabela 4- Características das placas após o sazonnemento

Parâmetro	Placas Positivas	Placas Negativas
PbO Residual (%)	≤2	≤5
Humidade (%)	≤1,5	≤1,5
Cor	Amarelo-Alaranjado	Acinzentado



Figura 23- Câmaras de sazonnemento: A)- Câmaras pequenas T₁, B) Câmara C₁

4.6 - Formação em tanque

As tiradas sazonnadas, tanto positivas como negativas, contêm o mesmo tipo de componentes, sulfatos e óxido de chumbo e, não existindo diferença de potencial, não conseguem ainda gerar força electromotriz (tensão). No processo de formação, o óxido de chumbo e os sulfatos básicos são convertidos para matéria activa: PbO₂ para as placas positivas e Pb esponjoso para as placas negativas. Nesta conversão, o eléctrodo positivo passa a ter uma cor preta-acastanhada, enquanto que o eléctrodo negativo cor cinzenta, conforme se observa na Figura 25.

Existem várias tecnologias para o processo de formação dividindo-se em duas gamas: formação em tanque (*tank formation*); e formação directa (*container* ou *jar formation*), onde o processo de formação ocorre dentro da própria bateria. Apenas as baterias que serão expedidas secas (PC, "pré-carregada"), ou seja, sem o electrólito, baterias com condições especiais, baterias difíceis de formar e baterias de gel serão formadas em tanque nesta secção de formação. As restantes baterias serão formadas na zona da carga, utilizando a segunda tecnologia.

Na formação em tanque, as placas são inicialmente colocadas num tanque e banhadas com ácido sulfúrico, de maneira a provocar a sulfatação. Esta fase chama-se de *Soaking time*. De seguida, é imposta corrente eléctrica, ocorrendo a mudança de polaridade das tiradas. Por último, as tiradas são lavadas com água, para que o pH suba impedindo que o ácido as corroa, e postas a secar.

As reacções que ocorrem no processo de formação são as seguintes:

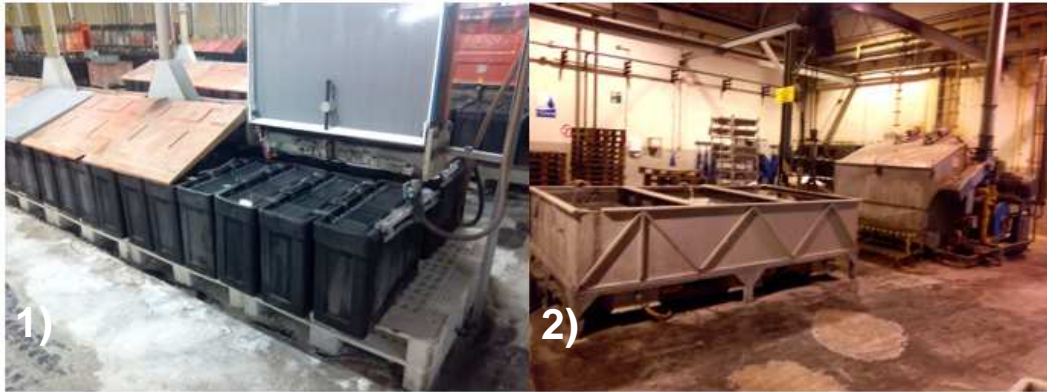
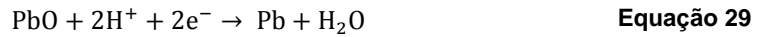
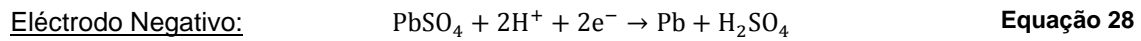
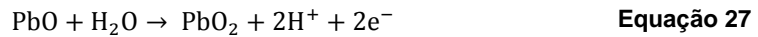
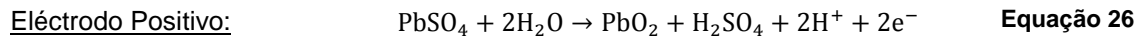


Figura 24- 1) Formação em tanque, 2) Lavagem das placas e secagem.

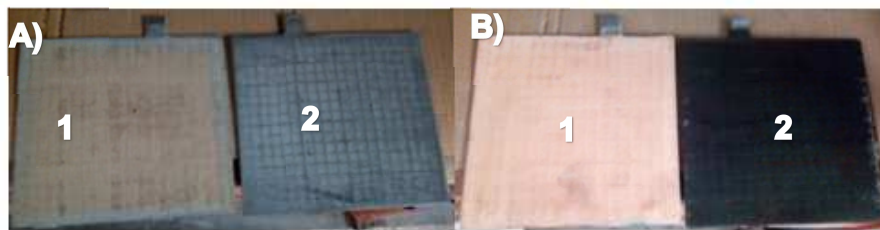


Figura 25- A) Placa negativa: 1- antes da formação (placa sazoadada) 2-depois da formação (placa formada),
B) Placa positiva: 1- antes da formação 2- depois da formação.

4.7 - Corte de placas

As baterias produzidas nesta fábrica são normalmente simples ou múltiplas (até 24 placas numa tirada só). Nesta zona da fábrica, as tiradas são cortadas e as patilhas são limpas e ajustadas por máquinas de corte. A partir daqui, as tiradas passam a chamar-se de placas.

As placas *Conpast* não necessitam de passar por esta zona, pois são cortadas logo na Linha de empastamento.



Figura 26- Exemplo de uma máquina de corte de tiradas.

4.8 - Montagem

No processo de montagem, é feita a junção dos principais constituintes de uma bateria. Existem na fábrica AGM quatro Linhas de montagem de baterias AGM e uma Linha de baterias Gel.

A montagem de baterias AGM é feita automatizada, desde a colocação dos jogos até ao enchimento da bateria. No início da Linha procede-se à preparação dos jogos. Um jogo é constituído por $n+1$ eléctrodos negativos, n separadores AGM e n eléctrodos positivos, dispostos alternadamente (eléctrodos negativos nas extremidades). O facto de na extremidade estarem placas negativas e de existirem em maior número que as positivas permite aproveitar todo o potencial da placa positiva (toda a área da placa é aproveitada, ambas as faces), já que é esta que determina a capacidade da bateria.

Após estarem preparados, os jogos avançam para a soldadura COS (*Cast On Strap*). Os jogos são alinhados e comprimidos, as patilhas são limpas e mergulhadas num banho de estanho e aquecidas, e de seguida são inseridas num molde. Nesse molde adiciona-se chumbo que irá formar a união que ligará as patilhas de todas as placas do jogo. Após a soldadura, os jogos são comprimidos e inseridos no bloco da bateria. De seguida, o bloco avança para uma máquina de detecção de curto-circuitos e se os jogos não estão na posição certa.

Após o teste de curto-circuito, a bateria prossegue para a soldadura eléctrica, TTP (*Through The Partition*). A soldadura TTP vai ligar electricamente os elementos da bateria. O aparelho de soldadura é constituído por uma garra com eléctrodos que pressionam as uniões, de maneira a unir elemento com elemento, soldando-os através da passagem de uma corrente elevada. Após este passo, a bateria passa de novo por uma máquina de teste de curto-circuitos.

Para finalizar a montagem da bateria apenas lhe falta a colocação da tampa e tornar-la estanque.

A tampa da bateria é soldada através de termo-soldadura, posteriormente a bateria (bloco com tampa) avança para uma última secção, a soldadura por indução, antes da etapa de enchimento. Nesta secção, os colectores da bateria são soldados aos casquilhos da tampa por excitação, utilizando ondas electromagnéticas. Para validar o fecho da bateria, esta passa por uma máquina de teste de estanquidade.

O enchimento das baterias é feito por máquinas que utilizam um sistema por vácuo. Cada linha de enchimento contém duas máquinas de enchimento. As máquinas englobam vasos que se encaixam nos orifícios da caixa da bateria (onde serão colocadas as válvulas), sendo por aí que cada elemento é enchido com o electrólito. Após o enchimento, a bateria entra em *soaking time* até ser posta em carga.



Figura 27-Linha de montagem. Legenda: 1)Colocação do jogos,2)COS,3)TTP,4)Termo-soldadura,5)Soldadura por indução, 6) Enchimento

4.9 - Carga

Na zona da carga, as baterias são carregadas utilizando ou o programa de activação, se já tiverem sido formadas (PC), ou o programa de formação, se ainda não foram formadas (NF).

As baterias são colocadas em mesas e ligadas em série. De seguida, são banhadas com água, de maneira a controlar a temperatura da bateria, já que os programas de carga provocam o seu aumento. A água é recirculada e refrigerada em torres de refrigeração, sendo a recirculação controlada pelo nível na mesa e pela temperatura da bateria.

A formação (caso NF, abordado) é feita na própria bateria, e por isso a temperatura tem facilidade em subir. Este tipo de formação é mais sensível que a formação em tanque (com menor densidade de electrólito). Este processo realiza-se a temperaturas entre 45 e 50°C. Antes de se proceder à carga, são colocados nas baterias recipientes retentores de ácido, de maneira a evitar perda de electrólito (devido à intensidade da reacção: gaseificação e exotermia da reacção).

Os programas de carga correspondem a vários passos de carga, pausa e descarga. Estes programas têm como parâmetros o tempo de cada passo e a intensidade da corrente.



Figura 28- Mesas de carga de baterias.

4.10 - Acabamento

Após o processo de carga, as baterias prosseguem para a máquina de colocação das válvulas ou placas selo e ficam em quarentena, durante pelo menos 5 dias, para estabilizarem. As placas de selo são colocadas nas baterias, cujo desenho as exija, de maneira a tapar as válvulas. A placa de selo pode ser colocada por termo-soldadura, exigindo a passagem pela máquina de verificação de estanquidade, ou por ultra-som. Após a quarentena, as baterias são lavadas e secas.

Realizam-se três testes para verificar o estado da bateria que, conjugados com os testes de *performance* do Laboratório eléctrico, permitem concluir se a bateria pode ou não ser expedida: (i) HVT (teste de rigidez dieléctrica) e (ii) OCV(tensão em circuito aberto) e (iii) HRDV (descarga de corrente elevada). No teste HVT, é imposta uma carga elevada, de 8,5–9 kV, à bateria para verificar se existem microfugas entre o bloco e a tampa, isto é, verificar se a passagem de corrente do interior para o exterior se dá, só pelos terminais. Nos testes OCV e HRDV irão evidenciar a possível existência de curto-circuitos, danos mecânicos e ou capacidade baixa.

No Laboratório são analisadas as capacidades, através da descarga completa, de um certo número de baterias por lote, dependendo do tamanho do lote.

Se passar nos testes realizados na Linha e no Laboratório, o lote segue para os retoques finais: aplicação de protecções de corrosão, colocação de etiquetas de identificação, preparação da embalagem, realização de um último teste de tensão. Após isto, as baterias podem ser expedidas.



Figura 29- A) Máquina de colocar válvulas (tampões), B) Máquina de teste dieléctrico (HVT), C) Máquina de teste de descarga rápida (OCV/HRD).

Capítulo 5 - Sazonamento de placas AGM

Este Capítulo iniciará-se com a descrição do problema que motivou a realização desta Dissertação. Segue-se uma explicação detalhada dos fundamentos de sazonalização, bem como o funcionamento das câmaras T. Será relatado como foi realizada a passagem do sazonalização misto para o sazonalização dedicado e as suas implicações. Posteriormente, serão apresentados as diversas optimizações do programa de sazonalização dedicado negativo, e as influências das condições anteriores ao sazonalização.

Os ensaios de sazonalização serão acompanhados com os resultados das características das placas após o processo, percentagem de humidade e chumbo residual e adicionalmente, % 4BS para as placas positivas. Estes resultados provêm do laboratório químico da Exide e são feitos por amostragem do pior caso. Todos os ensaios foram realizados em placas utilizadas por parte da produção.

Neste Capítulo também se realizará a aprovação da nova câmara C1, construindo de raiz os programas de sazonalização, baseados nos programas das câmaras T.

No final do Capítulo será apresentado o processo de sazonalização mapeado com os programas já optimizados. Irá confirmar-se quais as fases mais críticas do processo de cura pelas análises de Raios X e também se observará a progressão das reacções ocorridas durante o processo. Estas análises serão acompanhadas com fotografias tiradas com o SEM, podendo-se observar as transformações dos cristais da pasta de chumbo.

5.1 – Descrição do problema

O problema para a qual se realizou esta Dissertação foi o facto de as placas produzidas pela nova Linha de empastamento, Conpast, terem um demasiado alto teor de chumbo residual após o sazonalização. A Figura 30 apresenta dados referentes ao conteúdo de chumbo residual, após sazonalização de placas, produzidas pela Linha *Cotten Belt*, ditas placas Gravidade, e pela Linha *Conpast*, ditas placas Concast (dados de ensaios).

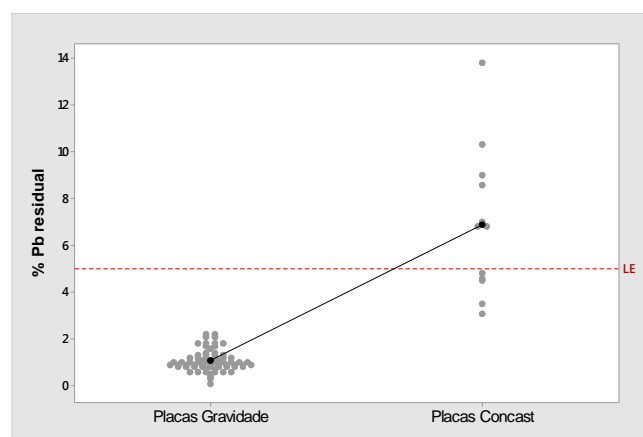


Figura 30- *Individual value plot* com a comparação da quantidade chumbo por reagir entre as placas negativas por Gravidade e placas negativas Concast (LE= limite de especificação).

As placas por Gravidade apresentam uma média de 1,1 % de chumbo residual, enquanto que as placas *Concast* tipo 1 apresentam 6,9%. A média de chumbo residual das placas *Concast* está, mesmo, acima do limite superior de especificação (5%), o que se traduz numa redução a disponibilidade de placas para produção. A investigação neste trabalho será a melhoria do processo de sazonalamento, no sentido de diminuir a quantidade de chumbo residual nas placas negativas *Concast*.

5.2 - Fundamentos de sazonalamento

O processo de sazonalamento é o principal responsável pela aquisição de boas características de uma placa⁸. É neste processo que o esqueleto da placa empastada é construído, o que resulta da formação e crescimento dos cristais de sulfatos (3BS e ou 4BS). Os cristais, para além de conferirem uma forte ligação das partículas, entre si, da pasta (coesão), que influenciam a área superficial, pois afectam a porosidade da pasta. Quanto maior for a porosidade da pasta, mais facilmente o electrólito se difunde e, portanto, melhor será a *performance* da bateria. O chumbo livre ou residual, que não foi oxidado na preparação da pasta, é oxidado agora. A armadura sofre alterações formando uma camada de corrosão na sua superfície que permitirá a ligação armadura-pasta, ou seja, cria adesão.

A Figura 31 (Pavlov 2011) ilustra as transformações que sucedem na placa durante a cura, que se divide em três etapas:

- 1) Formação e crescimento dos cristais
- 2) Oxidação do chumbo residual
- 3) Formação da camada de corrosão

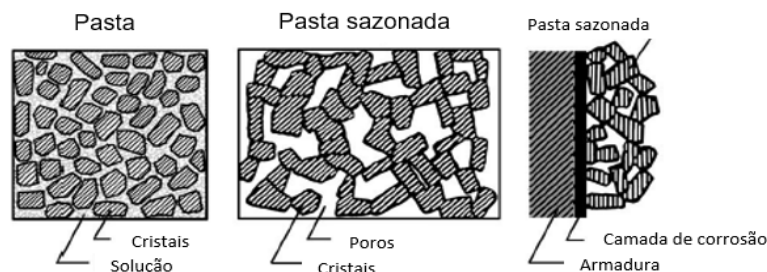


Figura 31- Transformações da placa durante o sazonalamento.

O processo de sazonalamento engloba a cura (etapa que é o próprio sazonalamento, assim chamada para distinção) e a secagem das placas. A secagem, reduzindo a humidade, torna a placa mecanicamente mais robusta e melhora as forças de adesão e coesão.

5.1.1 – Criação de esqueleto e recristalização

A primeira etapa da cura é a criação de esqueleto e a recristalização dos cristais de sulfato: os menores cristais dissolvem-se e os maiores crescem. Para favorecer esta transformação, as placas devem entrar com uma humidade superior a 9% e, para manterem esta humidade, o ar da câmara de sazonalamento está saturado (perto de 100%) (Pavlov 2011).

⁸ Note-se que doravante referir-se-ão os eléctrodos por placas, em vez de tiradas, embora esta terminologia seja só atribuída após a zona de corte de placas.

Como já anteriormente se mencionou, as placas negativas não formam sulfatos tetrabásicos (4BS), porém, nas placas positivas, há que atender à possibilidade da sua formação. Quando o sazonalamento decorre com temperaturas acima dos 70°C (temperatura das placas), os cristais tribásicos (3BS) converter-se-ão em cristais tetrabásicos (4BS), de maior tamanho, tornando difícil o processo de formação⁹ da placa. Para formar 3BS, a temperatura não pode ultrapassar o referido patamar. As reacções são as mesmas que ocorrem durante a preparação da pasta (ver Secção 4.3).

Na fábrica da Castanheira, opta-se por formar sulfatos tribásicos ao invés de sulfatos tetrabásicos. Tipicamente, os 3BS dão à bateria uma alta capacidade inicial, mas um ciclo de vida curto, ao contrário dos 4BS, que provocam o inverso. As placas com 3BS são preferidas comparativamente com placas com 4BS, pois o processo de formação é 30 a 50% menos demorado e utiliza menos 30 a 35% de energia eléctrica (Pavlov 2011). Actualmente já se consegue obter placas 3BS com tempos de vida mais elevados.

Na Figura 32, ilustra-se um exemplo de uma placa com excesso de 4BS, o que se nota pelas zonas avermelhadas.

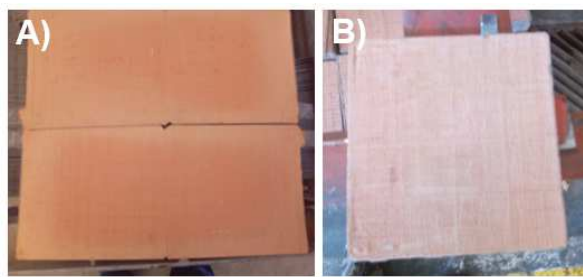


Figura 32- A) Placa com conteúdo de 4BS elevado (>20%), B) Placa com conteúdo de 4BS baixo.

Se a placa ilustrada na figura não fosse segregada com o programa de formação para a tecnologia 3BS (carga), ela não iria formar, ou seja, mais de um quarto da placa seria inerte. Ora isto provocaria na bateria um abaixamento na sua capacidade.

A recristalização dos cristais (3BS e 4BS) permite que as partículas da pasta se interliguem, formação o esqueleto e aumentando a consistência da pasta e, também, provoca um aumento da porosidade. Este aumento traduz-se num aumento da *performance* da bateria, pois a matéria activa terá uma área superficial maior, tornando-se mais fácil o acesso do electrólito.

Segundo (Wagner 2009), a placa deveria conter ambos os cristais, 3BS e 4BS, pois tal lhe conferiria uma boa *performance* e um ciclo de vida longo, desde que os cristais 4BS sejam pequenos (para que não haja dificuldade na formação). Isto levaria à necessidade de um processo altamente controlado, sendo por isso tática tecnológica produzir 100% de 3BS ou 100% de 4BS.

5.1.2- Oxidação do chumbo residual

Antes do sazonalamento, as placas contêm ainda um elevado conteúdo de chumbo livre¹⁰, cerca de 20%, dependendo do nível de oxidação nos moinhos e no fabrico de pasta. O chumbo residual tem que ser oxidado de outra forma, pois este, ao possuir densidade mais elevada que os

⁹ Entende-se por formação o processo que decorre na zona de carga, *Jar formation*.

¹⁰ Chumbo que ainda não se oxidou, chumbo puro.

restantes constituintes da placa, tem uma área superficial limitante e mantém-se inactivo, não contribuindo para a *performance* da bateria.

A reacção entre o chumbo residual e o oxigénio é exotérmica utilizando a água como catalisador, portanto, a velocidade da reacção depende do conteúdo de humidade presente na placa.

Através da Figura 33 (Pavlov 2011, 378), verifica-se que a velocidade de oxidação é máxima quando a placa atinge uma humidade entre 7 e 8,5%, devendo a humidade inicial estar entre 9,5 e 10%, de maneira a controlar a reacção. Quando a placa atingir humidades inferiores a 7%, a velocidade de oxidação começa a diminuir. Uma maneira de evitar esta queda na velocidade de reacção é aumentar a temperatura de cura, mantendo a humidade circundante.

Se a humidade da placa for demasiado alta, os poros da pasta ficam completamente preenchidos com água, impossibilitando a difusão do oxigénio na superfície do chumbo livre. Quando a pasta tem menor humidade, os poros não estão todos preenchidos e forma-se um filme de água na superfície do chumbo livre, por onde o oxigénio se difunde. A humidade inicial da pasta também não pode ser muito baixa, já que a oxidação do chumbo é uma reacção exotérmica, com a temperatura a aumentar, provocando a evaporação da água, podendo chegar ao ponto em que o conteúdo de água é tão baixo que parará a reacção, mesmo que ainda haja chumbo livre por oxidar (Wagner 2009).

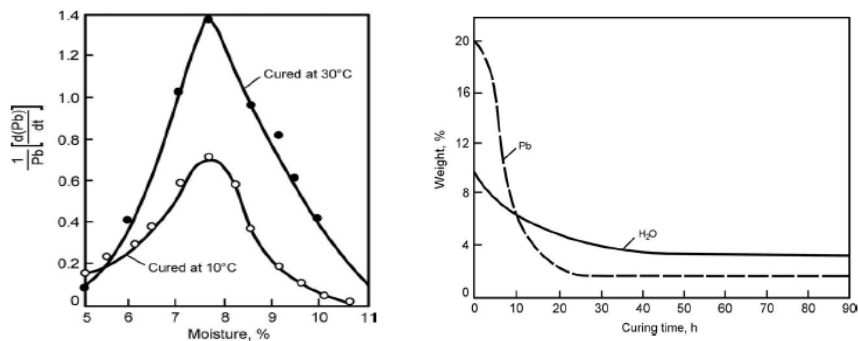


Figura 33- Relação entre a humidade das placas com a velocidade de oxidação e com o teor de chumbo residual.

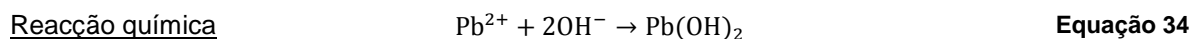
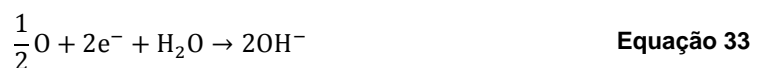
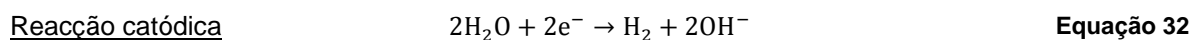
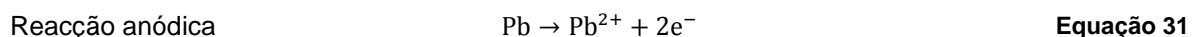
Pensa-se que a oxidação do chumbo se dá por dois mecanismos (Pavlov 2011):

- Através de reacções químicas (Equação 30):



Em experiências descritas na literatura, foram usados marcadores radioactivos na água e no oxigénio e verificou-se que a oxidação do chumbo utilizava tanto o oxigénio do ar como o da molécula de água.

- Através da formação de micro-células galvânicas na superfície do chumbo livre (Equação 31 à Equação 34):



Estes dois mecanismos utilizam a água, explicando o facto de a reacção de oxidação parar quando ocorre elevada evaporação de água.

Tecnologicamente, no passado, o sazonalamento era realizado em salas com as placas em sacos, de maneira a reter a humidade, demorando cerca de 90 horas. Actualmente, o sazonalamento das placas realiza-se em câmaras fechadas, com controlo da temperatura e humidade relativa do ar. A utilização das câmaras de sazonalamento tem como objectivo principal a redução do tempo de processo, demorando entre 30 a 40 horas, conforme Figura 34 (Vaz, Tomé 2014).

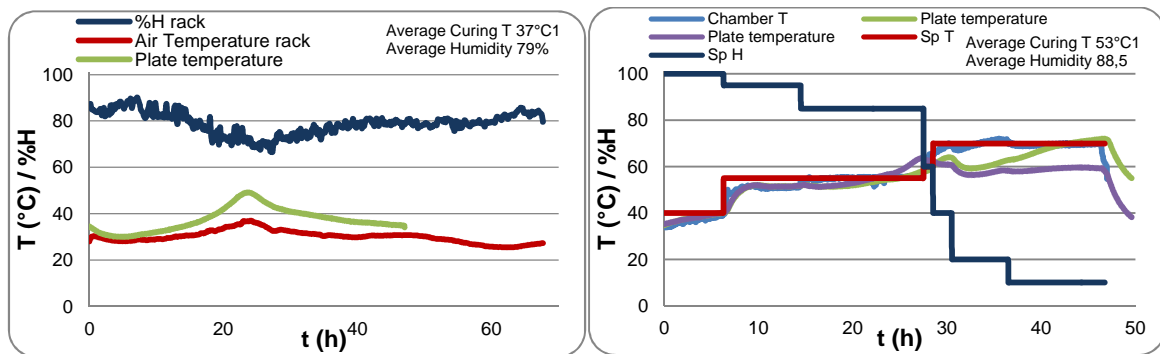


Figura 34-Comparação entre sazonalamento natural, lado esquerdo, e sazonalamento em câmaras de sazonalamento, lado direito.

Ao controlar a humidade relativa do ar e a temperatura utilizando as câmaras de sazonalamento, consegue-se obter o perfil de humidades desejado, promovendo assim a reacção de oxidação, como se vê nos dois gráficos da Figura 35 (Pavlov 2011).

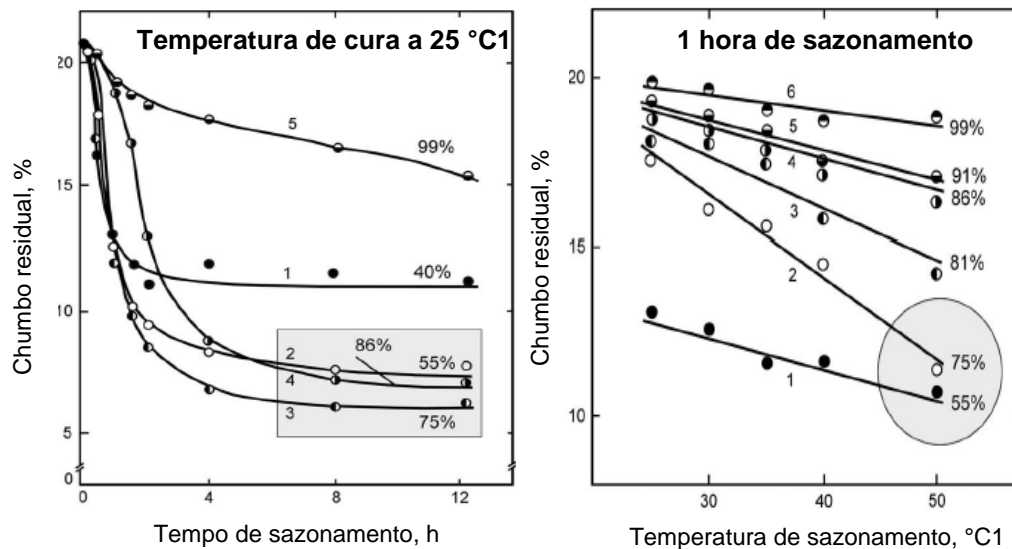


Figura 35- Quantidade de chumbo residual em função do tempo e temperatura de sazonalamento, a diferentes humidades relativas do ar.

Pela análise dos gráficos da Figura 35, conclui-se que se deve utilizar uma humidade relativa na gama de 55–80% e uma temperatura superior a 50°C, para que o máximo de chumbo se oxide. É por estas gamas que o programa de sazonalamento negativo será optimizado.

5.1.3 - Formação da camada de corrosão

Uma das funções do sazonalamento é criar adesão entre a pasta e a armadura. A adesão é criada pela formação de uma camada de corrosão que fixará a pasta na superfície da armadura.

A camada de corrosão consiste em duas subcamadas: uma subcamada fina constituída por partículas de PbO obtidas por oxidação do Pb (CL1 na Figura 36) e outra que contém Pb(OH₂) (CL2) que resulta da hidratação do PbO e que, através da parte hidratada dos sulfatos, faz a ligação com a pasta (Pavlov 2011).

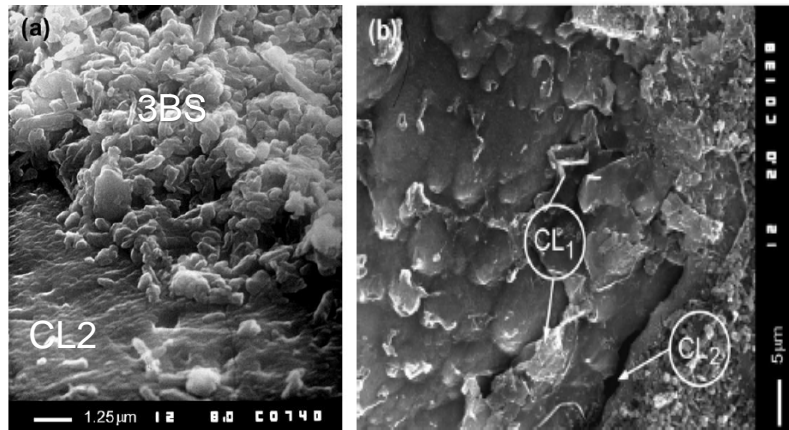


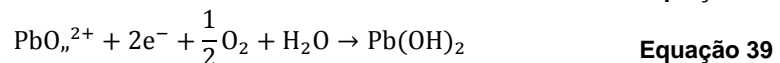
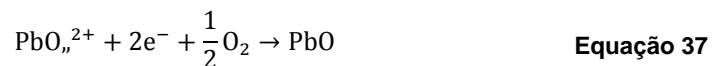
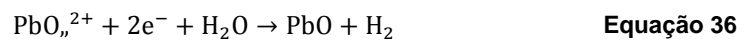
Figura 36- a) Ligação da segunda camada (CL2) com os cristais 3BS da pasta. b) Camada de corrosão, CL (*corrosion layer*), formada durante o sazonalamento a 50°C de pastas 3BS (microfotografia usando SEM).

A camada de corrosão, ao longo do sazonalamento vai crescendo devido à difusão dos iões de oxigénio no chumbo, segundo o mecanismo de espaços vazios de oxigénio (Pavlov 2011):

1) A oxidação do chumbo dá-se na interface metal/PbO da camada de corrosão, com a formação de espaços vazios para o oxigénio (O_v²⁺).



2) Os espaços livres do oxigénio e os electrões movem-se da camada de corrosão (CL) para a interface CL/pasta, onde reagem com água e com oxigénio formando PbO ou, mais presumivelmente, Pb(OH₂).



É necessário que as placas contenham humidade suficiente para que a adesão se possa criar, tal como no processo de oxidação do chumbo residual.

5.1.4 - Secagem

Após a recristalização dos cristais 3BS, depois que o chumbo residual seja oxidado e a camada de corrosão se forme, a placa sazoadada ainda é mecanicamente fraca. Isto acontece porque a maior parte das partículas estão ligadas ou pelas suas partes hidratadas ou por filmes de água formados entre elas. Através da secagem, a humidade é reduzida de $\pm 3\%$ até valores abaixo de 1%, e assim melhoram-se mecanicamente as placas.

A secagem envolve duas etapas, como se visualiza na Figura 37:

1) Ocorre a evaporação da humidade na superfície da placa, o que provoca a difusão da água do interior para o exterior, de maneira a restabelecer o equilíbrio. Formam-se poros vazios. Os filmes de água também são evaporados e a placa encolhe. Se o grau de evaporação da água da superfície da placa for maior que a difusão da água do capilar, pode-se provocar a fractura da placa (acontece se a secagem for muito brusca).

2) O anel de líquido entre as partículas é evaporado. Este líquido é evaporado quando a parte hidratada dos sulfatos precipita, ligando-se as partículas entre si, formando uma massa contínua e porosa (Pavlov 2011).

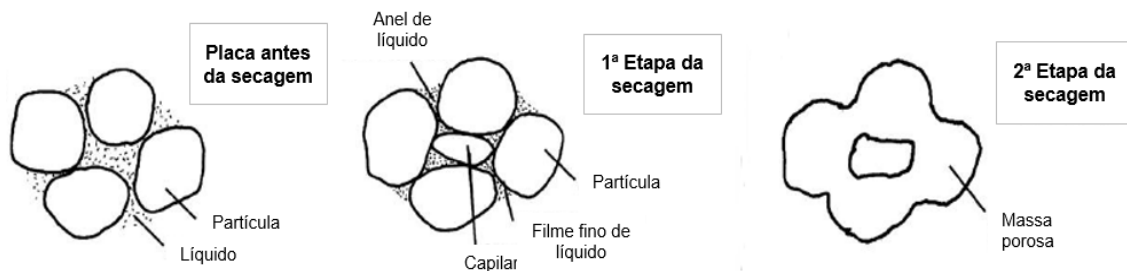


Figura 37- Sistema partícula e líquido durante as duas fases da secagem.

5.3 - Funcionamento das câmaras de sazoadamento T_1 e T_2

Na Figura 38 (Manual de funcionamento da Câmara T) encontra-se desenhada a câmara de sazoadamento T_1 com todos os seus componentes.

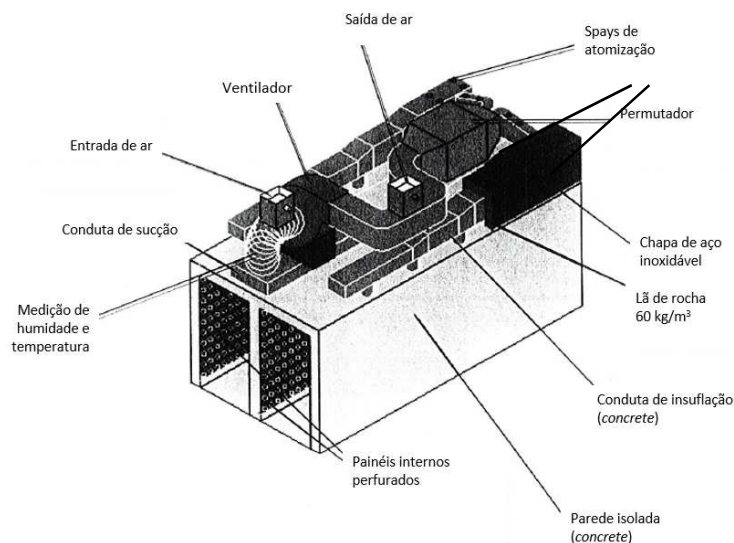


Figura 38- Constituição de uma câmara de sazoadamento T_1 .

O ar entra no topo da câmara, passa por um permutador (sendo aquecido ou não, dependendo do *set-point* da temperatura), entrando de seguida no interior da câmara através de uma parede perfurada. O ar atravessa a câmara saindo por uma parede falsa, também perfurada, a meio da câmara. A Figura 39 ilustra a movimentação do ar no interior das câmaras de sazonalamento.

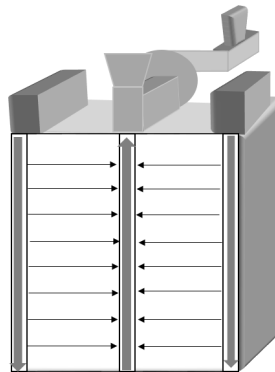


Figura 39- Movimentação do ar dentro das câmaras de sazonalamento T

No topo, encontram-se as borboletas¹¹ que regulam a entrada e a saída de ar, dependendo da temperatura e humidade relativa no interior da câmara.

A humidade relativa das câmaras é mantida por ejectores de água que humedecem o ar, por atomização. Existem 6 *sprays*, três em cada lado da câmara. No aquecimento, o ar é aquecido num permutador. Utiliza-se como utilidade água a 90°C de uma caldeira a alta pressão.

As câmaras de sazonalamento estão equipadas com sondas de temperatura e humidade.

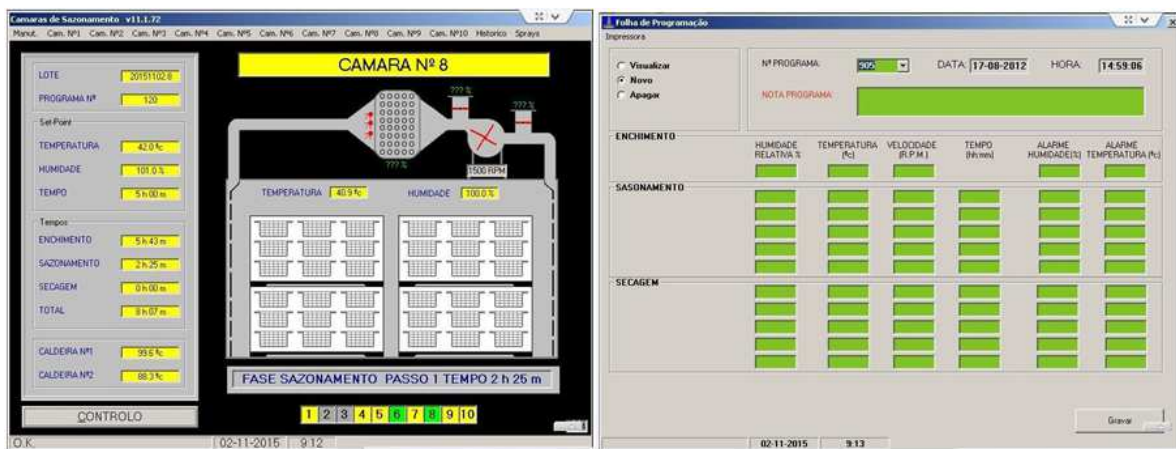


Figura 40- Monitorização e controlo, respectivamente, das câmaras T₁ e T₂.

A fábrica da Castanheira dispõe de um *software* através do qual se monitoriza e controla o processo de sazonalamento. No *software* são colocados programas de sazonalamento, para que as câmaras cumpram o objectivo desejado, controlando, através de um controlador *PID*, a temperatura e a humidade. O controlador actua: no fecho ou abertura da válvula do permutador, bem como das borboletas (por percentagem); e nos 6 *sprays*, podendo estar 2, 4, 6 ou nenhum a funcionar (funcionam aos pares, um *spray* de cada lado da câmara), dependendo da diferença entre o valor medido e o *set-point*.

¹¹ Termo fabril para válvula de escape e de entrada de ar, *dampers*.

Os programas de sazonalização envolvem três etapas: enchimento, sazonalização e secagem. Essas etapas são compostas por vários passos, onde são impostos *set-points* para a temperatura e humidade do ar, bem como o tempo de duração de cada passo.

O enchimento é a fase em que as câmaras são carregadas com as grades ou *racks*, demorando até 10 horas (máximo). Durante essa fase, o *set-point* da humidade relativa está em 100 %, de maneira a não activar a reacção (a oxidação é uma reacção exotérmica), para que as placas comecem a reacção ao mesmo tempo. A válvula do permutador está, então, sempre desligada.

No sazonalização, os ejetores funcionam da mesma maneira que durante a fase de enchimento, controlando assim a humidade relativa. Para a temperatura do ar, o controlador regula a abertura e fecho da válvula do permutador. Esta fase demora 21 horas.

Durante a secagem, os ejetores estão sempre desligados e a humidade é retirada pela abertura das borboletas. A temperatura é controlada pela abertura e fecho da válvula do permutador. Esta etapa demora 17–19 horas, conforme a câmara T₁ ou T₂, respectivamente.

5.4 - Processo de sazonalização

De modo a entender melhor o fluxo de material e das variáveis envolvidas no processo de sazonalização, encontram-se ilustrados os diagramas IPO e AISIS na Figura 41 e Figura 42, respectivamente.

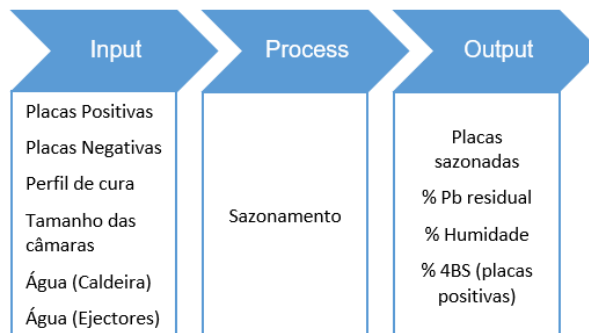


Figura 41- Diagrama IPO para o sazonalização.

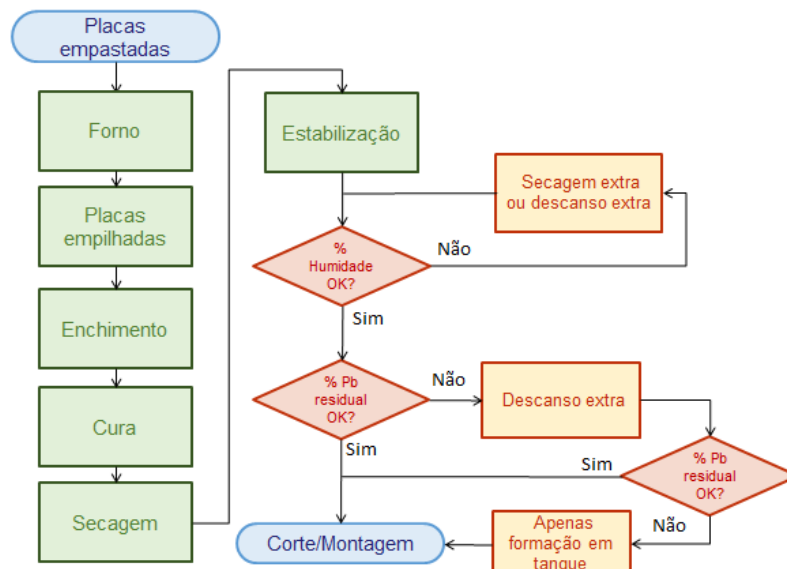


Figura 42-AISIS do sazonalização.

Na Figura 43 encontram-se todas causas que prejudicam o sazonalamento de placas.

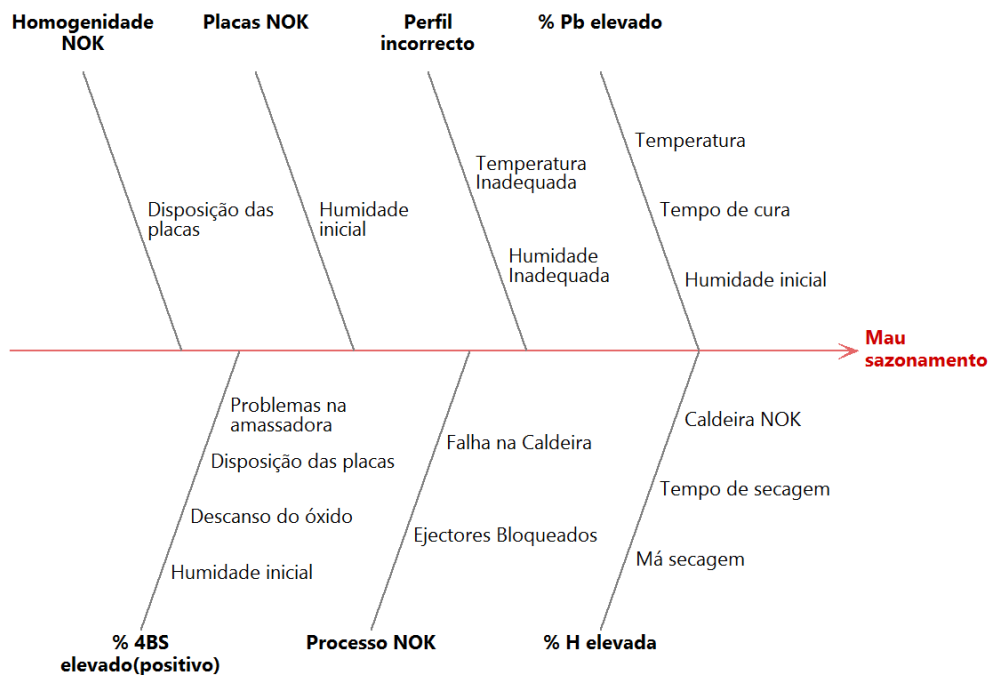


Figura 43- *Fishbone Diagram* de um mau sazonalamento (NOK: not OK).

Pela análise do diagrama, constatam-se as causas que explicam a ocorrência de um mau sazonalamento e onde se deve actuar para resolver o problema a que o presente estudo se destina: conteúdo de chumbo residual elevado nas placas. Estes serão os factores que se analisarão neste Capítulo: (i) tempo de cura, que poderá não ser o suficiente, (ii) a temperatura demasiado baixa, o que poderá implicar mudar o perfil, (iii) perfil de sazonalamento incorrecto, (iv) humidade inicial e (v) homogeneidade da reacção NOK ("not OK") devido à disposição de placas que, dada a nova tecnologia de empastamento, é a causa que tem mais impacto no sazonalamento de placas *Concast*.

Na fábrica da Castanheira, existem dois tipos de tecnologias no empastamento de placas: *Cotten belt* e *Conpast*. No primeiro caso, *Cotten Belt*, as placas são agrupadas, manualmente, numa pilha horizontal. No caso da linha *Conpast*, as placas são empilhadas e pressionadas numa pilha vertical por um sistema automático. Ao serem colocadas desta última forma, o acesso do ar no interior da pilha é dificultado, prejudicando a oxidação durante o sazonalamento, contrariamente às placas agrupadas em pilha horizontal na linha *Cotten Belt*.

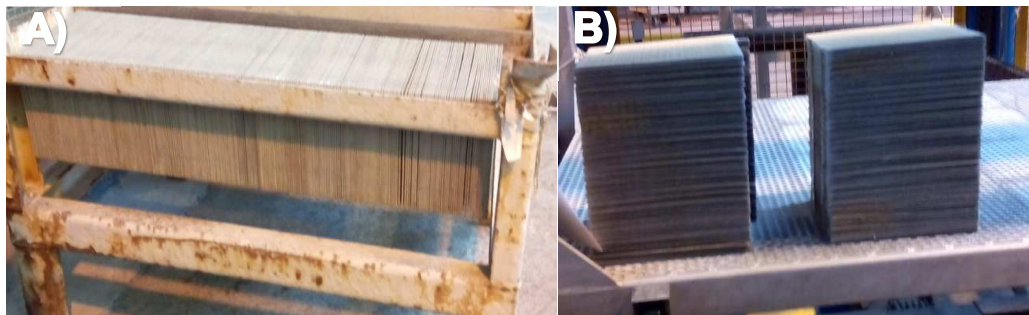


Figura 44- Disposição das placas para sazonalamento. A) Disposição horizontal, linhas *Cotten Belt*. B) Disposição vertical, linha *Conpast*.

As placas Concast são colocadas em racks furadas, permitindo que a base esteja em contacto com o ar.

Na Figura 45 apresenta-se o programa de temperatura e humidade utilizado durante a cura das placas.

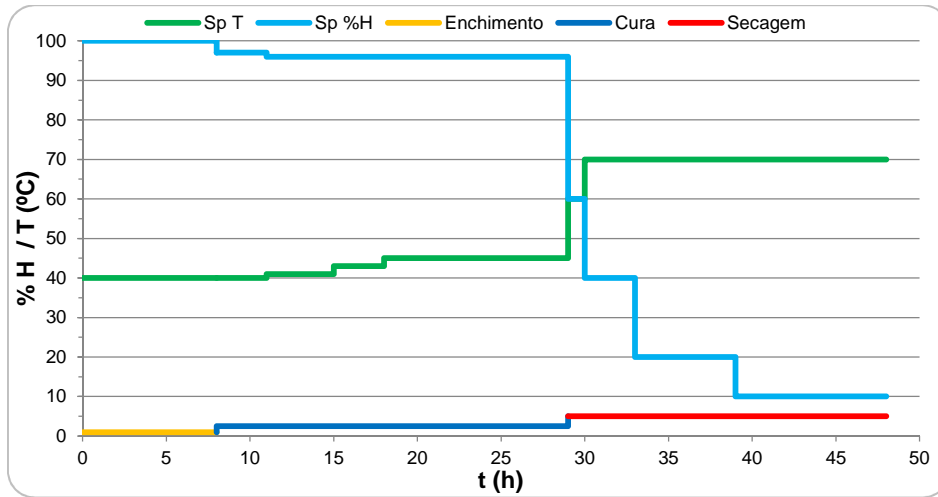


Figura 45-Programa para placas positivas e negativas (sazonamento misto).

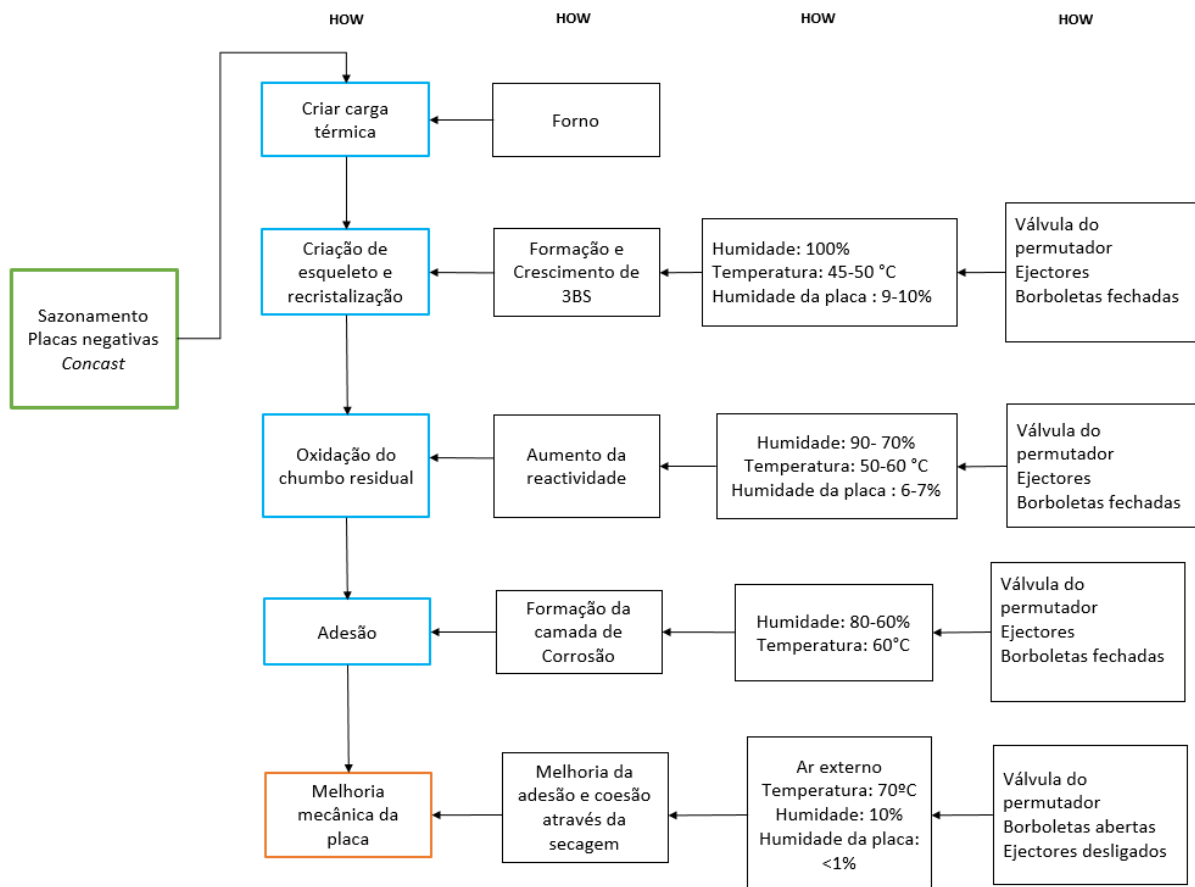


Figura 46- Diagrama HOW-HOW em relação ao sazonoamento de placas negativas Concast.

As alterações realizadas nesta Dissertação seguiram a “táctica” ilustrada no programa HOW-HOW, representado na Figura 46.

Para aumentar a taxa de oxidação dever-se-á promover uma “atmosfera” mais reactiva, para isso é necessário elevar a temperatura do ar. Ora, isso não é possível para as placas positivas, devido à formação de cristais 4BS. Portanto, de maneira a melhorar a oxidação, opta-se por separar as placas positivas das negativas no sazonalamento, ou seja, passar-se a realizar um sazonalamento dedicado. Para tal, foi necessário alterar o programa de sazonalamento misto.

Na fase de cura, optou-se por aumentar o tempo de processo de 21 para 23 horas, em vez de elevar bastante a temperatura, pois isso poderia provocar uma reacção demasiado brusca, prejudicando a oxidação. Realizaram-se alterações nos steps de humidade relativa e temperatura do ar, na etapa de cura, conforme a Tabela 5:

Tabela 5- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de cura.

Step	Tempo (h)	Humidade relativa (%)	Temperatura (°C)
1	4	95	50
2	4	90	55
3	9	80	55
4	6	80	60

O *set-point* da temperatura foi alterado para 50°C, nas primeiras horas, com humidade relativa alta, a 95%, para provocar a reacção, pois sabe-se que as placas vêm ainda quentes do empastamento, mantendo assim a reacção a ocorrer. No entanto, à medida que a cura das placas prossegue, a humidade começa a decrescer, provocando a diminuição da velocidade da reacção, como já foi referido. Nesse momento, é necessário aumentar a temperatura do ar para que a reacção continue com uma elevada taxa. Para tal, aumenta-se o *set-point* para 60°C e diminui-se ligeiramente a humidade relativa da câmara, fazendo vários *steps* até atingir essa temperatura, para que a mudança não seja muito brusca.

Na fase de secagem, diminuiu-se 4 h, embora se tenham acrescentado 2 h na etapa de cura, portanto, no total reduziram-se 2 horas no processo de sazonalamento. A necessidade da redução do número de horas de secagem deveu-se à demora no enchimento das câmaras de sazonalamento, afectando a sua disponibilidade, devido à alteração para um processo dedicado.

Tabela 6- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de secagem.

Step	Tempo (h)	Humidade relativa (%)	Temperatura (°C)
1	1	60	60
2	2	40	70
3	5	20	70
4	7	10	70

No total, o programa dura 38 horas, não contando o tempo que demora a encher as câmaras (fase de enchimento).

Na Figura 47 estão apresentados o programa do processo de sazonalamento para para placas negativas por Gravidade e *Concast* (programa negativo), com os respectivos *set-points* de temperatura e humidade e com as respectivas etapas. Inicialmente, apenas se testou o programa negativo em placas *Concast*, tendo depois de ser validado para as restantes placas negativas.

Na Figura 48 encontram-se os resultados, das placas *Concast*, da mudança de sazonalamento misto para dedicado. Na carta de controlo verifica-se que a passagem para sazonalamento dedicado

provocou a diminuição do conteúdo de chumbo por reagir de 6,12% para 3,21% (média), embora o processo ainda instável com valores fora de especificação. Portanto, o programa dedicado necessita de ser otimizado.

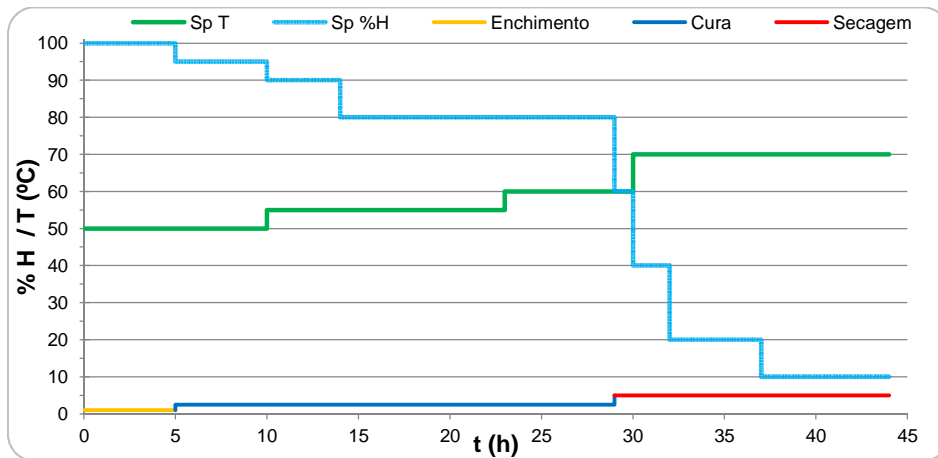


Figura 47- Programa de sazonalização para as placas negativas.

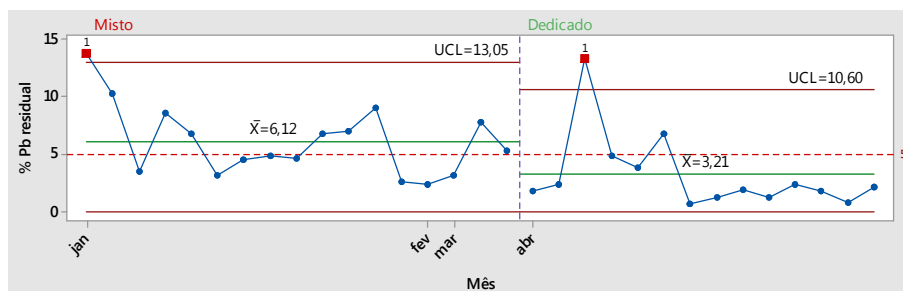


Figura 48- Carta de controlo (I-MR chart) do chumbo residual de placas Concast, no sazonalização misto e dedicado.

5.5 - Parte Experimental: Optimização do sazonalização dedicado

Para identificar as placas em ensaio, separar-se-ão as placas negativas consoante a tecnologia segundo a qual as armaduras foram produzidas: placas por Gravidade e placas Concast. As placas Concast dividem-se em dois tipos: tipo 1 (placas pequenas) e tipo 2. Para cada ensaio utilizou-se um multímetro, Fluke, e termopares para medir as temperaturas das placas ao longo do processo. Os dados de temperatura e humidade do ar serão retirados das sondas colocadas nas câmaras, com a informação guardada pelo software usado na monitorização deste processo. Em todos os ensaios, a sonda foi colocada na placa do centro da pilha, pois é onde as condições são mais desfavoráveis.



Figura 49- A) Fluke usado nos ensaios, B) sonda de temperatura.

Cada programa será enumerado consoante as alterações realizadas, da seguinte maneira:

- Programa 1: programa de sazonalização negativo dedicado original

- Programa 1A: programa de sazonalidade negativo com as primeiras alterações
- Programa 1B: programa de sazonalidade negativo otimizado
- Programa 2: programa de sazonalidade positivo

É necessário referir que todas as alterações realizadas tiveram que respeitar os limites impostos pela framework europeia da Exide

É também importante reter que todos os ensaios realizados estão dependentes de vários parâmetros anteriores ao processo, entre os quais: nível de oxidação e descanso do óxido; temperaturas finais e composição da pasta; e temperaturas do forno e, conseqüentemente, humidades das placas. Os resultados obtidos nos ensaios têm que ser validados estatisticamente.

5.5.1 - Sazonamento negativo

Ensaiou-se o Programa 1 numa das câmaras pequenas com placas *Concast* com humidade de 9,5% (especificação), medindo-se a temperatura das placas através do *fluke*.

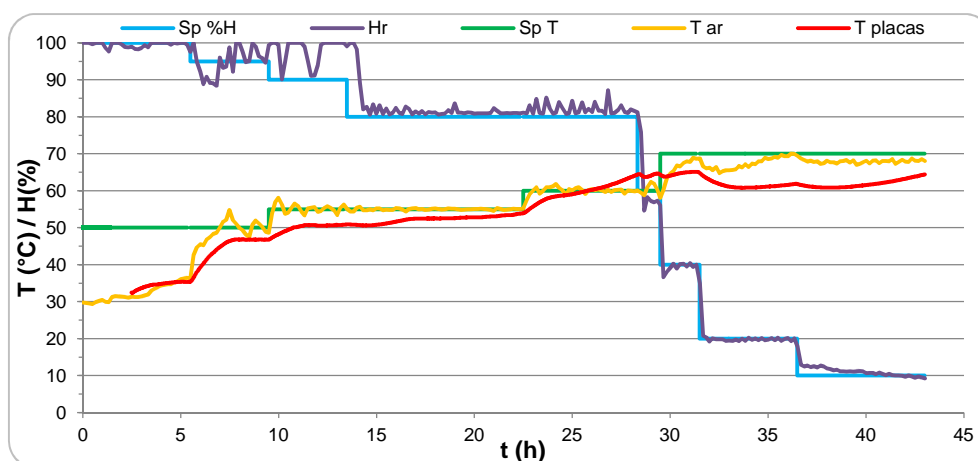


Figura 50- Ensaio de sazonalidade para placas *Concast* do tipo 1, utilizando o Programa 1.

Pela análise ao gráfico da Figura 50, verifica-se que a temperatura das placas é inferior à do ar, apenas sendo superior nas últimas horas da etapa de cura. Ora, sabendo que a reacção de oxidação é exotérmica, conclui-se que foi nestas últimas horas onde a oxidação teve maior impacto nas placas.

Na fase da secagem, nota-se que esta começa quando ocorre uma redução rápida na temperatura das placas e do ar, pois a câmara para retirar humidade, de maneira a cumprir o set-point, abre as borboletas provocando o escape do calor (o que se vai verificando ao longo da secagem sempre que se tem que reduzir a humidade do ar).

Os resultados do laboratório, deste ensaio, estão na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 *Concast*.

% Chumbo residual	% Humidade
4,8	0,2

Embora o residual se mantenha dentro do limite (menor que 5%), ainda se encontra elevado. A humidade da placa, após sazonalidade, está dentro do limite, menor que 1,5%, donde se conclui que a redução do número de horas não prejudicou as características das placas. O resultado de

humidade é bastante baixo, podendo ainda ser possível reduzir o tempo de secagem. Esta redução de 4 horas (das 17–19 h) terá ainda que ser validada para as restantes placas, principalmente para as de maior dimensão.

De seguida, realizou-se um ensaio às placas *Concast* com humidade de 8,5%, pois com a humidade a 9,5% as placas colar-se-iam umas às outras, dificultando o processo de montagem da bateria. A humidade é retirada das placas pelo forno da Linha de empastamento. Como já foi dito, a evaporação da humidade das placas não pode ser demasiado elevada, pois prejudica as propriedades das placas. A rápida evaporação também pode provocar fissuras nas placas, diminuindo o tempo útil de vida. Portanto, a redução de humidade nas placas deve ser a suficiente para que as mesmas não se colem ao serem dispostas em pilha.

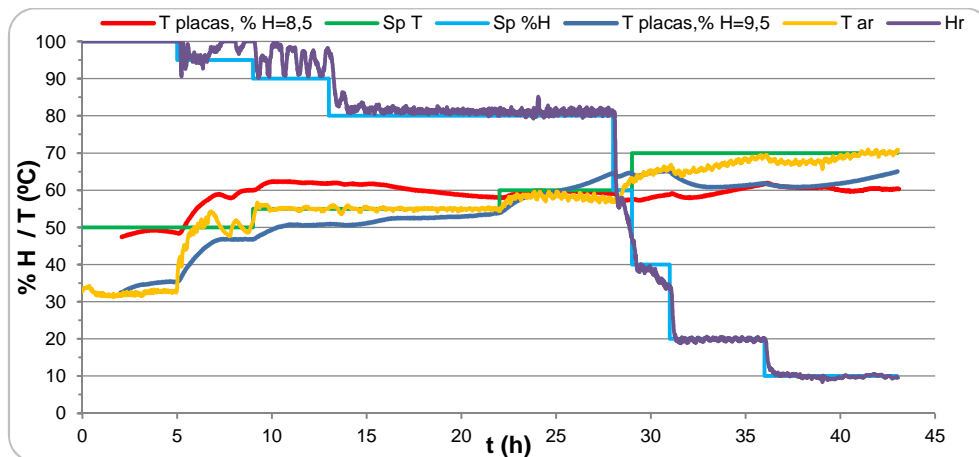


Figura 51- Ensaio de sazonalização em placas *Concast* do tipo 1, com humidade à entrada de 8,5%, utilizando o Programa 1, e comparação com o ensaio anterior.

Neste ensaio, conforme Figura 51, pode-se observar que a diminuição da humidade da placa, antes da entrada na câmara, provocará uma reacção de oxidação mais vigorosa, começando mais cedo e a uma temperatura mais alta. Os resultados da análise às placas estão na Tabela 8.

Tabela 8-- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 *Concast*.

% Chumbo residual	% Humidade
1,2	0,8

Embora se tenha baixado a humidade inicial das placas para valores abaixo de 9,5%, valor teórico para a qual a placa deve inicialmente conter para se verificar uma taxa de oxidação máxima, verifica-se que se consegue valores de chumbo residual baixos com uma humidade inicial de 8,5%.

O próximo passo será promover uma “atmosfera” mais reactiva que permita que a oxidação ocorra a uma taxa ainda mais elevada, para tal prolonga-se o ultimo *set-point* de temperatura, 60°C.

De seguida, apresentam-se as primeiras modificações ao Programa 1 (1A) existente para as placas *Concast*, no sentido de diminuir a quantidade de chumbo por oxidar.

Na fase de cura, de maneira a promover a reacção de oxidação, alteraram-se os *steps* com o objectivo de aumentar a temperatura da câmara sem diminuir demasiado a humidade do ar.

Tabela 9- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de cura.

Step	Tempo (h)	Humidade relativa (%)	Temperatura (°C)
1	3	95	50
2	5	90	55
3	4	80	55
4	11	80	60

Na Figura 52, está ilustrada comparação entre o Programa 1 e o Programa 1A.

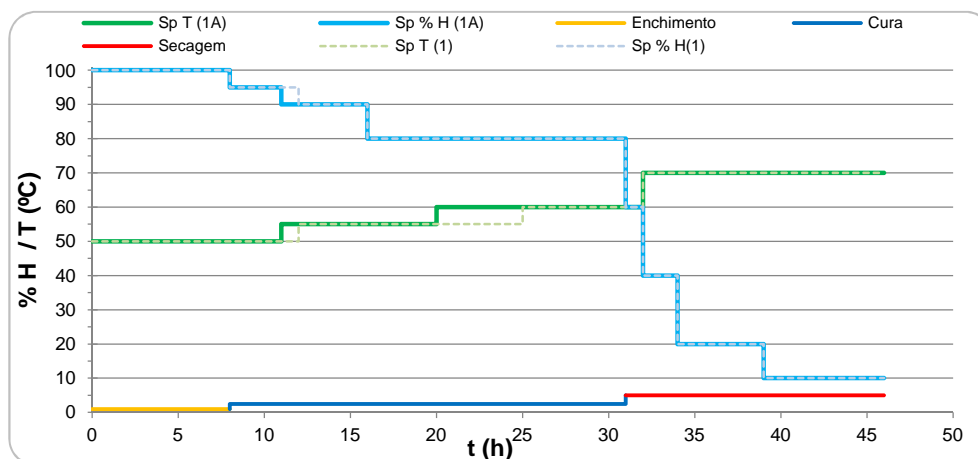


Figura 52- Alterações realizadas no Programa 1 (linhas a tracejado) para o Programa 1A (linhas a cheio) para as placas *Concast*.

Com as novas alterações, ensaiou-se o Programa 1A em placas *Concast*. Na Figura 53 ilustra-se o decorrer do ensaio com humidade de 9,5% (antes da alteração da especificação).

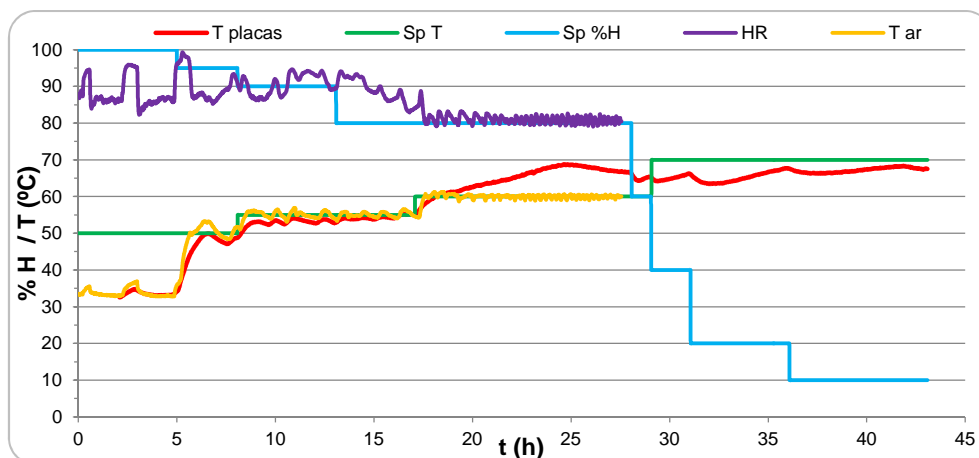


Figura 53- Ensaio de sazonalização para placas *Concast* do tipo 1, utilizando o Programa 1A.¹²

Com a alteração do Programa, conseguiu-se que as placas reagissem com maior intensidade, como se pode observar pelo pico de temperatura, por volta dos 70°C, na 20ª hora da etapa de cura (25ª no total). No entanto, o pico de maior intensidade da oxidação é nas horas finais do sazonalização. Isto pode prejudicar a oxidação, pois as placas ao entrarem na fase de secagem começarão rapidamente a perder a humidade que, conseqüentemente, irá parar a reacção.

¹² Falta de dados na humidade relativa e no ar, falha no autómato.

Os resultados do Laboratório estão na Tabela 10.

Tabela 10- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 Concast, 24 horas após o fim do sazonalamento

% Chumbo residual	% Humidade
0,7	0,3

Os resultados mostram que houve uma melhoria significativa, diminuindo cerca de 4% de conteúdo de chumbo por reagir, comparativamente com o programa anterior, com humidade de 9,5%.

Realizou-se uma nova alteração ao programa 1A, que levou ao 1B. Na fase de cura, prolongou-se por mais uma hora o 3º e 4º steps, de maneira a que a reacção ocorra mais cedo. Durante esta etapa, decidiu-se retroceder o 1º step da secagem, de maneira a aproveitar o fecho das borboletas, aumentando a temperatura da câmara, entrando-se na etapa de secagem com uma maior carga térmica. Esta etapa é realizada para combater o efeito da redução do tempo de secagem.

As modificações estão na seguinte tabela:

Tabela 11- Steps de temperatura e humidade relativa do ar durante a etapa de cura.

Step	Tempo (h)	Humidade relativa (%)	Temperatura (°C)
1	3	95	50
2	3	90	55
3	5	80	55
4	12	80	60
5	1	60	60

Na fase de secagem, diminui-se ½ hora, no sentido de aumentar a disponibilidade das câmaras.

No seguinte gráfico apresentam-se as modificações, bem como o ensaio realizado:

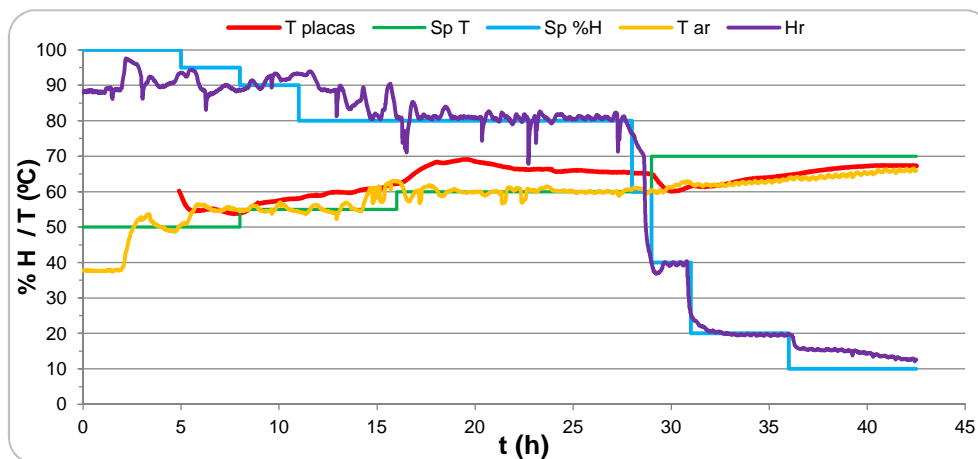


Figura 54- Ensaio de sazonalamento para placas Concast do tipo1, utilizando o programa 1B.

Os resultados das placas estão na seguinte tabela:

Tabela 12- Resultados do ensaio às placas do tipo 1 Concast, logo após o fim do sazonalamento.

% Chumbo residual	% Humidade
0,9	0,46

Pela análise do gráfico, verifica-se que o pico da reacção ocorre por volta das 15 horas da etapa de cura (20 horas no total), começando cerca de 5 horas mais cedo que a reacção do ensaio do programa 1ª (conforme a Figura 53).

Embora os resultados mostrem um conteúdo de chumbo residual ligeiramente mais elevado comparativamente com o do programa 1A, tem que se tomar em atenção que a análise feita às placas do programa 1B foi realizada logo após o final do processo, enquanto que a do programa 1A foi executada um dia depois. Estes resultados mostram que, utilizando o programa 1B, as placas *Concast* podem ser logo utilizadas na montagem de baterias (a disponibilidade aumentou).

Na Figura 55 encontram-se os perfis de temperatura de todos os ensaios referentes aos vários programas.

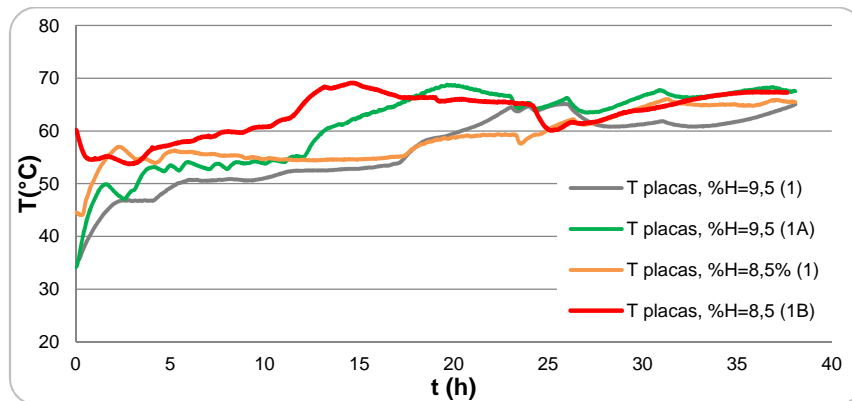


Figura 55- Perfis de temperatura das placas de todos os ensaios realizados.

Pelos perfis de temperatura das placas, pode concluir-se que os programas 1A e 1B favorecem mais a reacção que o programa 1. No programa 1A, a reacção começa tardiamente, já nas horas finais da cura, podendo ter o risco de continuar durante a secagem. Durante a secagem, a humidade da câmara é retirada, o que poderá levar à paragem da oxidação, e portanto as placas poderão conter ainda chumbo puro por reagir. Por outro lado, se a reacção ocorrer durante a secagem, isso poderá levar as placas a grandes temperaturas, podendo queimar as fibras e originar fissuras. O programa 1B já não tem esse risco, dado que a reacção (a temperatura alta) ocorre mais cedo e prolonga-se com maior intensidade por mais tempo. A proposta final de optimização é, assim, o programa 1B.

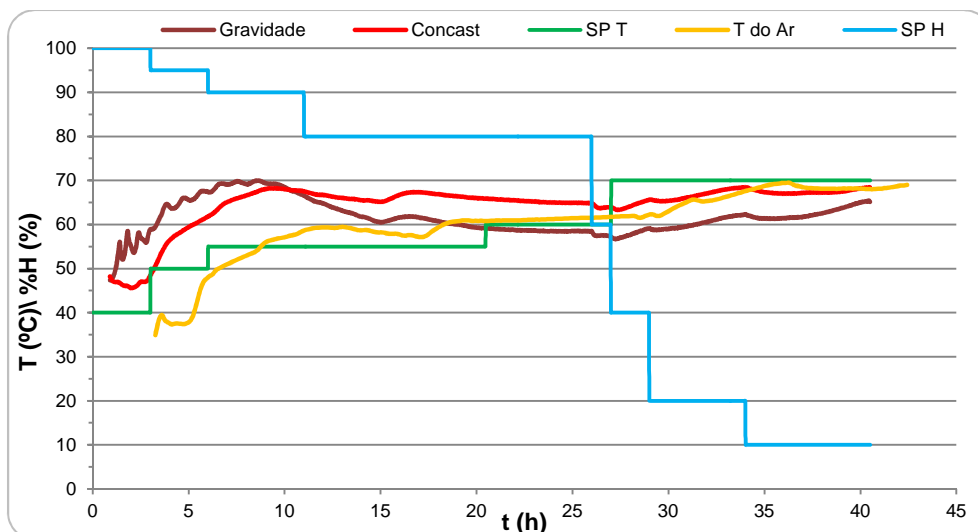


Figura 56- Comparação entre placas *Concast* e de *Gravidade* utilizando o programa 1B.

Na Figura 56 está representado o ensaio de comparação entre as placas *Concast* e as Gravidade utilizando o programa optimizado (1B).Pela análise do decorrer do sazonalamento verifica-se a mesma evolução entre os dois tipos de placas, podendo-se concluir que o programa 1B promove também a reacção para as placas de Gravidade.

Na Figura 57 pode visualizar-se a comparação entre o sazonalamento dedicado com o programa optimizado (1B) e o sazonalamento misto. Na figura, nomeadamente, as curvas vermelha e castanha referem-se à temperatura das placas, respectivamente, em sazonalamento dedicado (já optimizado) e em sazonalamento misto. Houve uma grande melhoria na separação dos sazonalamentos positivo e negativo e na sua optimização, como se pode visualizar pela comparação na figura.

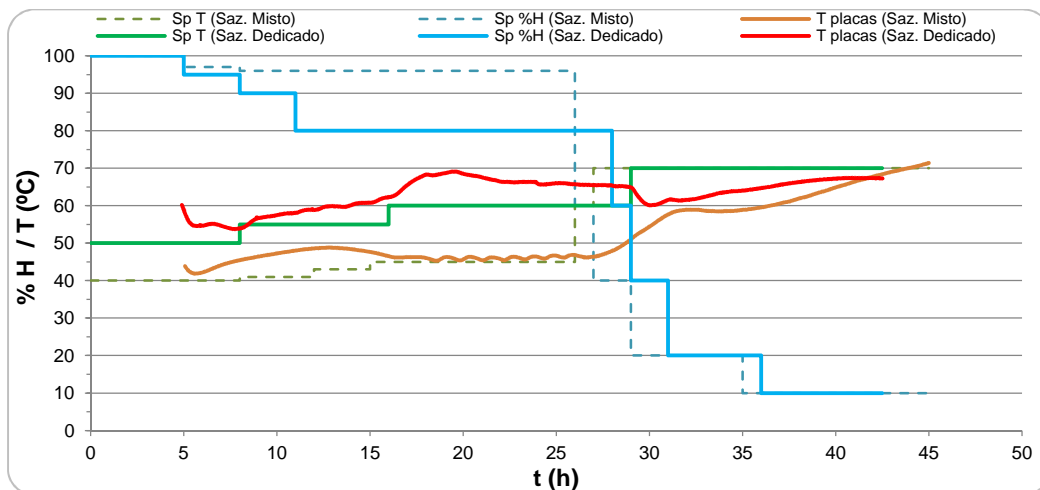


Figura 57- Comparação entre o sazonalamento dedicado e o sazonalamento misto.

5.5.2 - Mapeamento do sazonalamento dedicado negativo

De maneira a observar o que realmente se passa durante o processo de sazonalamento, realizou-se o mapeamento do processo para as placas negativas *Concast*, com o objectivo principal de observar a evolução do chumbo residual. Para tal, retiraram-se amostras de óxido, de pasta e de placas durante o sazonalamento. De maneira a parar instantaneamente a reacção de oxidação das placas utilizou-se azoto líquido, sendo de seguida colocadas numa estufa a -18°C . Estas amostras foram depois analisadas por raios X e SEM (Scanning Electron Microscope) e por uma balança de humidade. Na Figura 58 apresentam-se os equipamentos utilizados nas análises às amostras.



Figura 58- Equipamentos utilizados nas análises das amostras, SEM e Difractor Raios-X, respectivamente.

Enquanto que com o SEM visualizaremos as transformações que ocorrem durante o sazonalamento, com a utilização do difractor de raios X ter-se-á a constituição química da placa durante essas transformações. Através do difractor retiraram-se as alturas dos picos e, com a utilização do *software Peaks* (usado internamente) conseguiu-se determinar a quantidade relativa de cada constituinte. Na Tabela 30 (em anexo) encontram-se os picos que o *software* usa para determinar a composição da amostra. Previamente, convém determinar o chumbo residual de cada amostra, pois é um dos parâmetros que o software requer. O programa determina a quantidade de cada constituinte utilizando a Equação 40:

$$C_a = \frac{h_a}{\sum h_n} \quad \text{Equação 40}$$

onde C_a é a fracção do componente de uma amostra, h_a é a altura do pico do componente e o denominador é a soma das alturas de todos os componentes.

As amostras foram retiradas em diferentes pontos do processo: (i) óxido que imediatamente cairá para a amassadora, (ii) pasta retirada directamente da empastadora, (iii) placa após o forno, (iv) placa no início do sazonalamento, (v) placa na 1.^a hora de sazonalamento, (vi) placas retiradas de 3 em 3 horas, (vii) placa após o final da etapa de cura, e (viii) placa no final da secagem (final do sazonalamento). Na Tabela 13 encontram-se enumeradas as amostras retiradas para as placas negativas.

Tabela 13- Identificação das amostras.

Nº	Amostras negativas
O _N	Óxido negativo
P _N	Pasta negativa
N ₀	Placa após o forno
N ₁	Placa no início do sazonalamento
N ₂	Placa retirada na 1 ^a hora
N ₃	Placa retirada na 4 ^a hora
N ₄	Placa retirada na 5 ^a hora
N ₅	Placa retirada na 10 ^a hora
N ₆	Placa retirada na 13 ^a hora
N ₇	Placa retirada na 16 ^a hora
N ₈	Placa retirada na 19 ^a hora
N ₉	Placa no final da cura
N ₁₀	Placa no final da secagem

As imagens obtidas pelo SEM durante o mapeamento do sazonalamento negativo estão na Figura 59 e Figura 60. Analisando as imagens, percebe-se que existe uma evolução nas dimensões dos cristais ao longo do sazonalamento, especialmente nas primeiras horas. Note-se a forma um pouco achatada na amostra N₀ (à saída do forno) comparativamente com a amostra seguinte, no início da cura, N₁, onde os cristais aumentaram o seu volume.

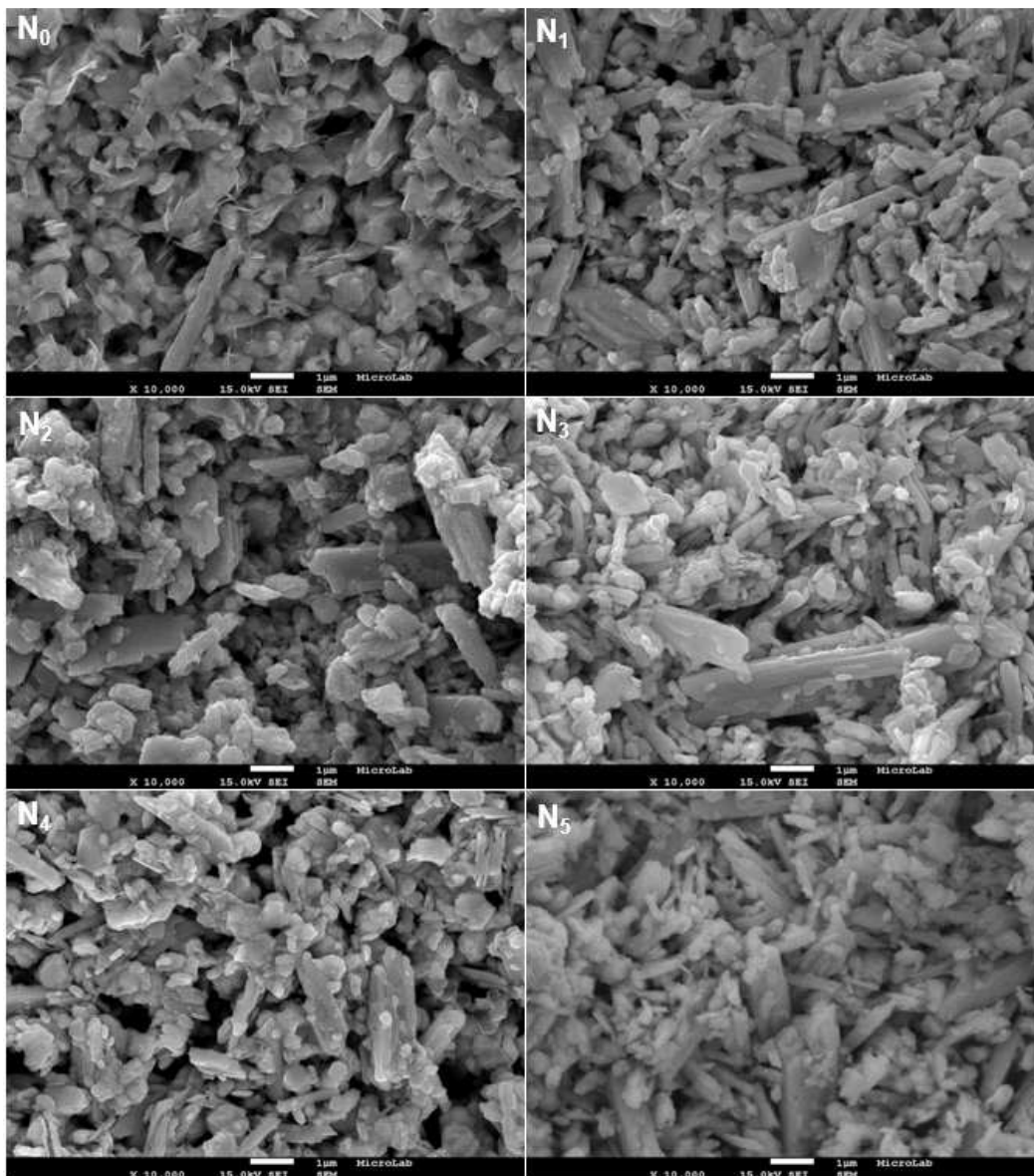


Figura 59- Imagens SEM das amostras N₀ à N₅ (placas negativas Concast).

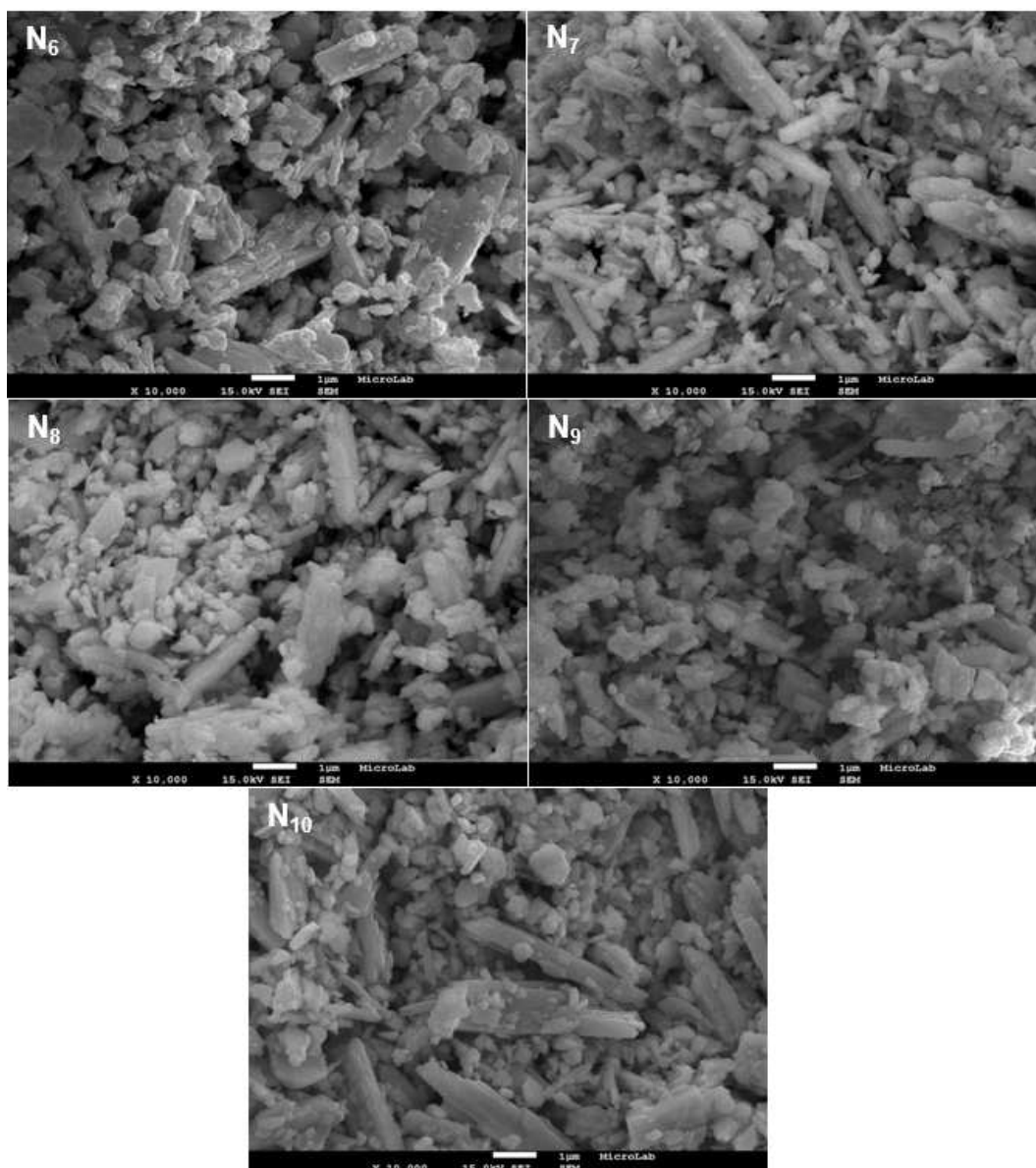


Figura 60- Imagens SEM das amostras N₆ à N₁₀ (placas negativas Concast).

Na Figura 61 estão exemplos das análises por raios X (estando as restantes no Anexo D) ao óxido, à pasta e no início e final da cura. Na amostra de óxido, ON, verifica-se que os únicos picos presentes são os correspondentes ao óxido de chumbo (1) e ao chumbo puro (2). Na pasta, PN, começa-se a formar um novo pico correspondente ao 3BS (3), com os picos do chumbo residual a diminuírem de altura, alguns mesmo a desaparecer. O mesmo se passa para as amostras do início e do final da cura, N₁ e N₉, respectivamente.

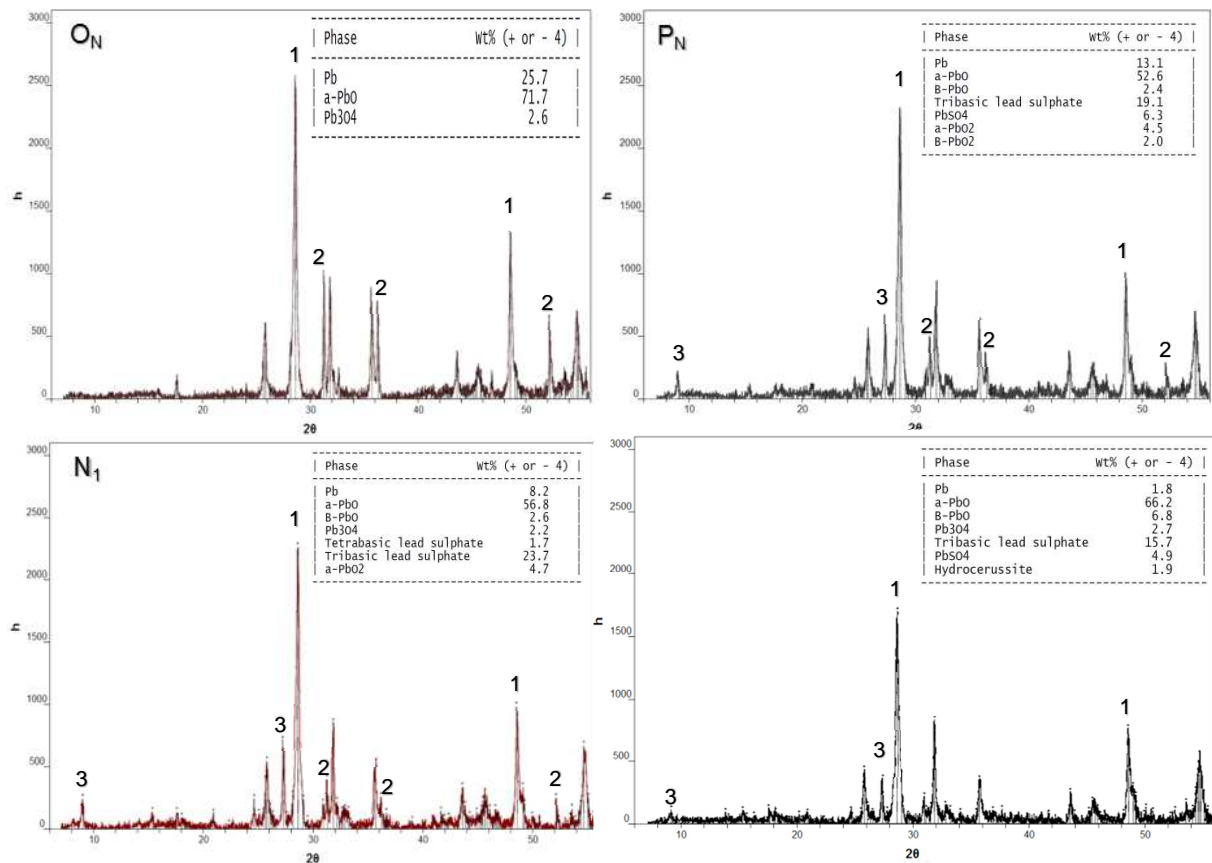


Figura 61- Difrração por raios X: 1- α -PbO, 2- Pb, 3- 3BS.

Na Figura 62 encontra-se a evolução do chumbo residual e da humidade ao longo do sazonalamento. Os dados referentes ao chumbo residual foram retirados pela difrração de raios X e a humidade por uma balança de humidade.

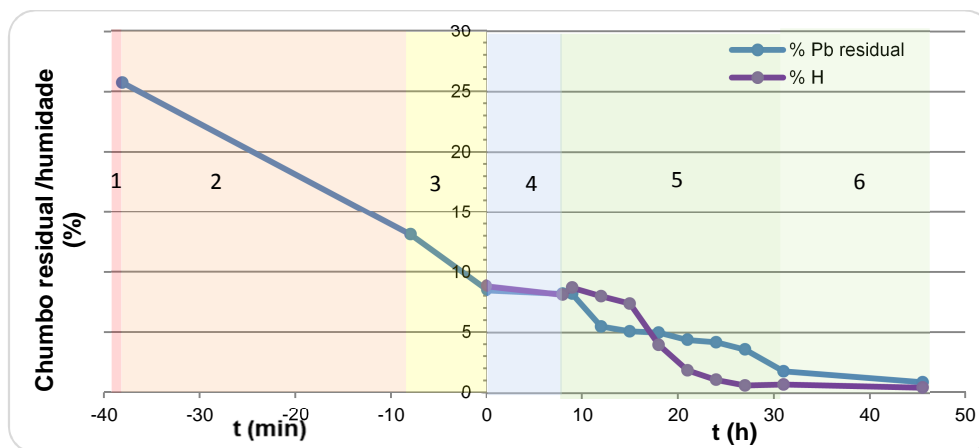


Figura 62- Evolução do chumbo residual e humidade desde o óxido até ao final do processo de sazonalamento: 1-óxido, 2-Formação de pasta, 3- Empastamento, 4- Enchimento, 5-Cura, 6- Secagem.

No mapeamento verificou-se que cerca de 13% de chumbo é oxidado durante o processo de fabrico de pasta, 5% durante o empastamento e 8% no sazonalamento. Segundo a literatura (Pavlov 2011, 276) , a quantidade de chumbo residual antes (óxido) e depois do fabrico de pasta deve ser nas gamas 15-25% e 10-15%, respectivamente. Portanto, os valores de chumbo residual do processo de fabrico de óxido e de pasta encontram-se dentro dos da literatura (neste ensaio).

Quanto à oxidação durante o sazonalamento, verifica-se que foi mais intensa até à 4ª hora, devido ao facto de as placas ainda virem quentes do forno da linha de empastamento e por corresponder ao período onde a velocidade da reacção é máxima (9 a 7 % de humidade da placas, ver Figura 33), e entre a 16ª hora e o final da cura, pois encontram-se no *set-point* de temperatura mais elevado e com humidade relativa baixa. Verifica-se que a descida da humidade acompanha a descida de chumbo residual, pois à medida que a reacção ocorre, a temperatura vai aumentando, provocando a evaporação da água.

Na Figura 63 encontram-se as composições das diferentes amostras.

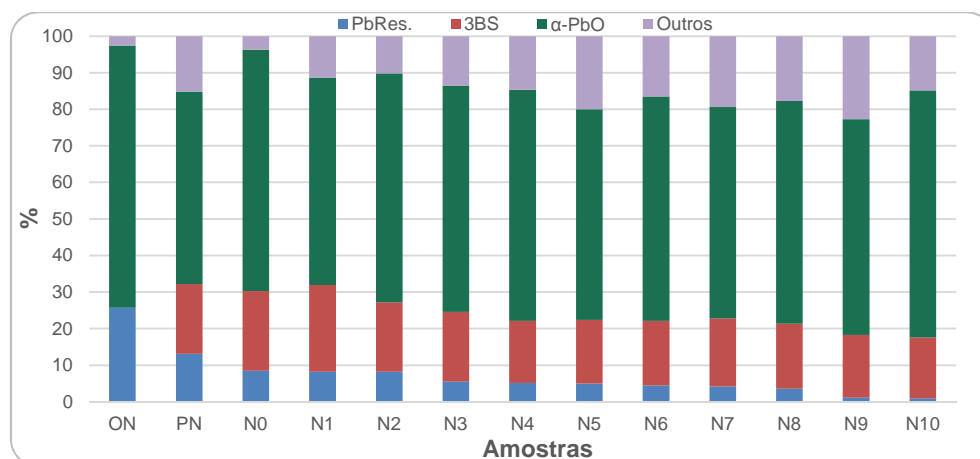


Figura 63- Quantidades de chumbo residual, 3BS e α -PbO nas diferentes amostras, durante o sazonalamento.

Recuando às equações ilustradas na Secção 4.3 - Fabrico de pasta, verifica-se que não ocorre a formação de 1BS durante todo o processo e verifica-se também a presença da espécie intermediária, $PbSO_4$, que se encontra na parcela Outros (encontrando-se a composição completa de cada amostra no Anexo D, Tabela 31).

Nas 5 primeiras horas, ocorre a formação e crescimento dos cristais 3BS, verificando-se apenas na 7ª hora (amostra N_3) um decréscimo acentuado de chumbo residual. Este facto está de acordo com a literatura (Pavlov 2011), que diz que nas primeiras horas de sazonalamento ocorre a formação do esqueleto e a recristalização, sendo a fase seguinte a oxidação do chumbo residual.

No final do processo de sazonalamento, as placas negativas contêm 0,9% de chumbo residual e 0,46% de humidade. Estes bons resultados foram medidos imediatamente após o final da secagem, amostra N_{10} .

5.5.3 - Sazonamento positivo

As placas positivas têm uma característica oposta à das placas negativas: têm uma reacção demasiado violenta, tendo como problema principal a conversão dos sulfatos tribásicos (3BS) em tetrabásicos (4BS), de maior tamanho. Pretende-se sobretudo que a reacção das placas positivas seja mais estável. A seguinte Figura 64 ilustra as estruturas cristalinas destes dois tipos de sulfatos:

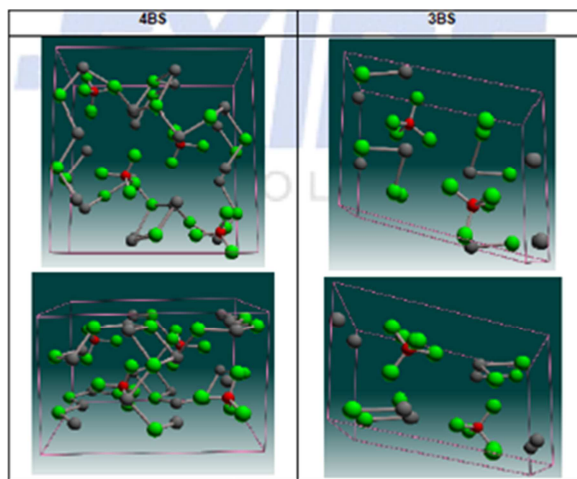


Figura 64- Estrutura cristalina dos sulfatos tribásicos e dos sulfatos tetrabásicos.

O principal problema dos cristais 4BS é o seu grande tamanho comparativamente com os cristais 3BS, prejudicando o processo de formação, pois será muito difícil conseguir formar os cristais de 4BS, não conseguindo convertê-los em matéria activa (ver Figura 81).

Na Figura 65 encontra-se o programa (único) dedicado para placas positivas. Este programa é bastante similar ao programa de sazonalidade misto.

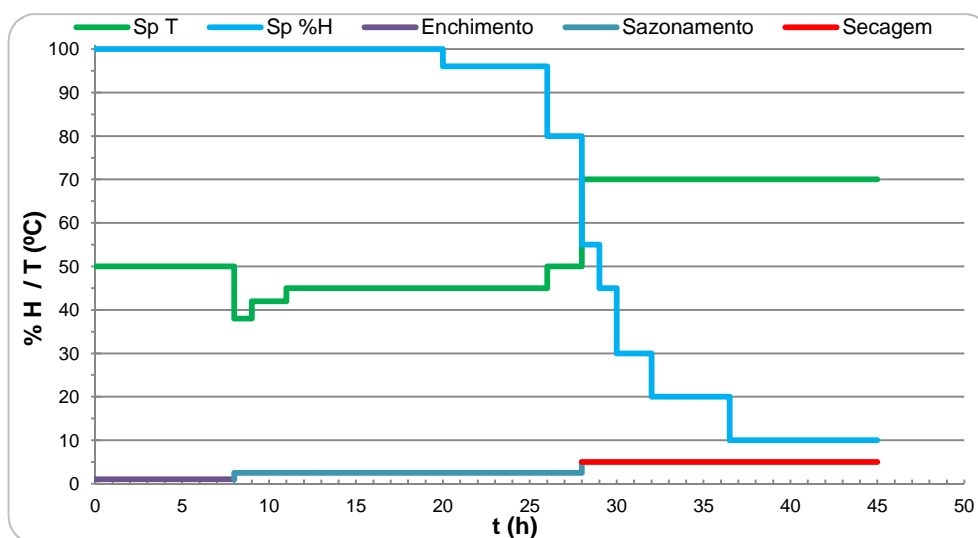


Figura 65- Programa 2 de sazonalidade dedicado positivo.

No início da cura, o *set point* começa a 38°C fazendo diversos steps até atingir a temperatura de 45°C, isto para que não ocorra o *kick* derivativo no controlador PID. A humidade relativa da câmara encontra-se a 100% em mais de metade da fase de cura, com o intuito de controlar a reactividade das placas positivas, para que não formem 4BS. O último step de temperatura, a 50°C, permite que as placas entrem com maior temperatura para a secagem (pré-secagem), tal como no sazonalidade negativo. Na Figura 66, mostra-se o ensaio ao programa referido.

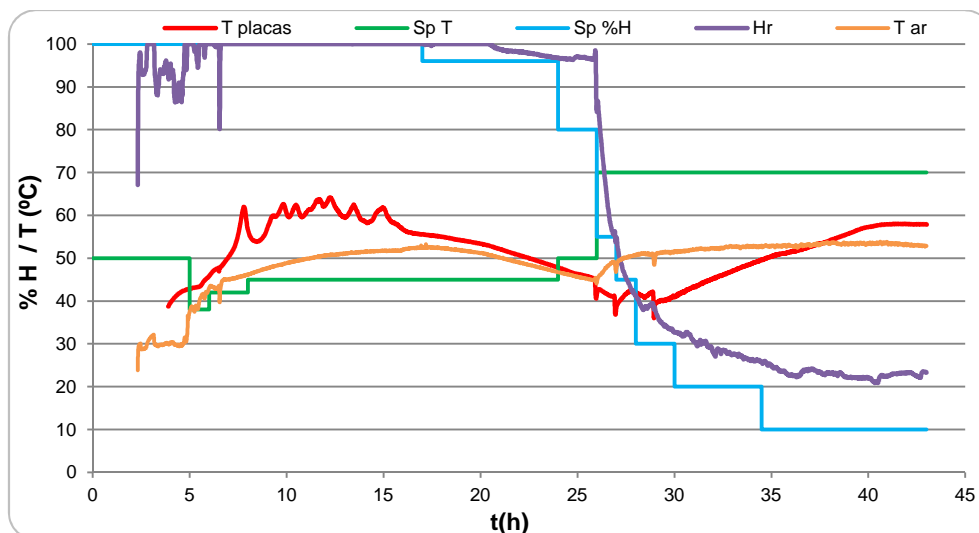


Figura 66- Ensaio a placas positivas tipo 1 com o programa 2.

Comparativamente com o sazonalamento negativo, no sazonalamento positivo verifica-se que existe uma maior reactividade no início da cura, notando-se pelo pico de temperatura das placas. Observa-se ainda, durante a secagem, que a temperatura do ar não chega a 60°C, ao contrário do sazonalamento negativo que aproveita a exotermia da reacção, entrando na secagem a uma maior temperatura e conseguindo que o ar atinga a temperatura de 70°C. A humidade final das placas positivas é, portanto, um dos problemas no sazonalamento positivo.

Tabela 14- Resultados do ensaio realizado a placas positivas utilizando o programa 2.

% Pb res.	% Humidade	% 3BS	% 4BS
0,6	0,8	27,6	2,5

Os resultados mostram um convenientemente baixo conteúdo de chumbo residual, não sendo um dos problemas das placas positivas, ao contrário das placas negativas. A humidade é também relativamente baixa, mas tem que se ter em conta que a realização dos ensaios foi feita no Verão. Quanto ao conteúdo de 3BS e 4BS, está bastante aceitável.

Os cristais 4BS formam-se a temperaturas altas, cerca de 70°C. No caso do ensaio anterior, esta temperatura não foi atingida.

5.5.4 - Validação estatística

Após a optimização e redução do número de horas (secagem) dos programas de sazonalamento, é necessário verificar estatisticamente se de facto houve melhoria nas características das placas negativas *Concast* e de Gravidade. Para tal, usou-se a ferramenta *Minitab*.

Na Figura 67 encontra-se a carta de controlo para valores individuais (*I-MR chart*), neste caso para a variável % de chumbo residual das placas *Concast*, antes e depois da alteração para sazonalamento dedicado e depois da optimização. Analisando a carta de controlo, verifica-se uma grande melhoria, deixando de existir placas fora de especificação. A passagem do sazonalamento misto para sazonalamento dedicado provocou a diminuição (relativa) de 48% na média de chumbo residual. Depois da optimização, atingiu-se uma média de 1,83 % de chumbo residual, diminuindo 43

% da média antes da optimização. Portanto, a mudança para o sazonalidade dedicado e com os programas optimizados provocou uma redução de cerca de 70% no chumbo residual. Por outro lado, verifica-se que o processo ainda não se encontra estável, já que existem quatro pontos fora de controlo.

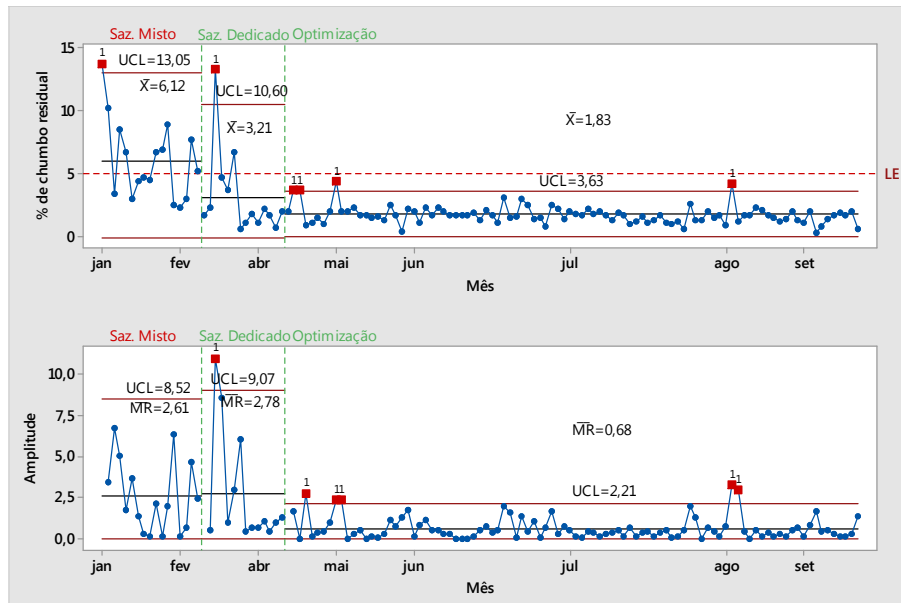


Figura 67- Carta de controlo de % de chumbo residual em placas negativas Concast ($UCL = upper\ control\ limit$, limite superior de controlo).

Quanto à amplitude verifica-se que aumenta, na passagem para sazonalidade dedicado (pois, o processo foi alterado), mas diminui após a optimização, não se verificando grandes oscilações, embora esteja fora de controlo, pois os limites tornaram-se mais estreitos.

A Figura 68 apresenta o mesmo tipo de carta de controlo, mas para as placas negativas por Gravidade. A carta de controlo mostra um ligeiro aumento na média de % de chumbo residual, após a optimização, continuando no entanto dentro de especificação. É de referir, que o sazonalidade dedicado para as placas por Gravidade começou algum tempo (aproximadamente um mês) depois de o mesmo ser aplicado nas placas ConcCast. Este processo não está controlado, já que apresenta alguns pontos fora de controlo.

Na Figura 69 encontra-se a carta de controlo de % de humidade para as placas ConcCast, antes e depois do sazonalidade dedicado e depois da optimização realizada. Verifica-se que a redução de horas na secagem não provocou a rejeição de nenhuma placa. Não é possível comparar os resultados após a optimização com os resultados obtidos no sazonalidade misto por se encontrarem em épocas do ano diferentes. (Os resultados do sazonalidade misto foram obtidos no Inverno e os após optimização no Verão.) Portanto, de maneira a comprovar se de facto esta redução é possível, deverá examinar-se o sazonalidade optimizado no Inverno, onde a humidade no ar é maior.

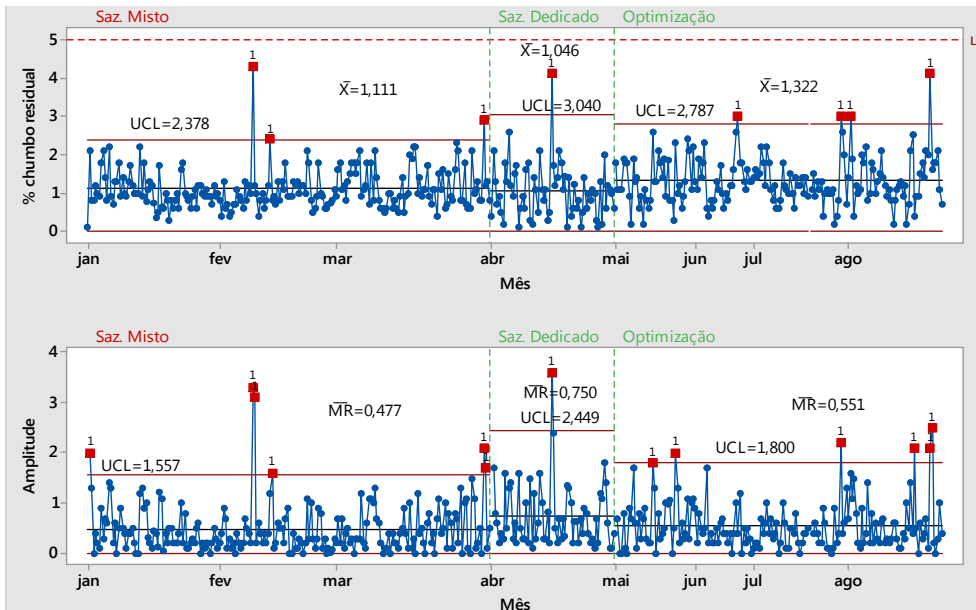


Figura 68- Carta de controlo de % de chumbo residual em placas negativas por Gravidade.

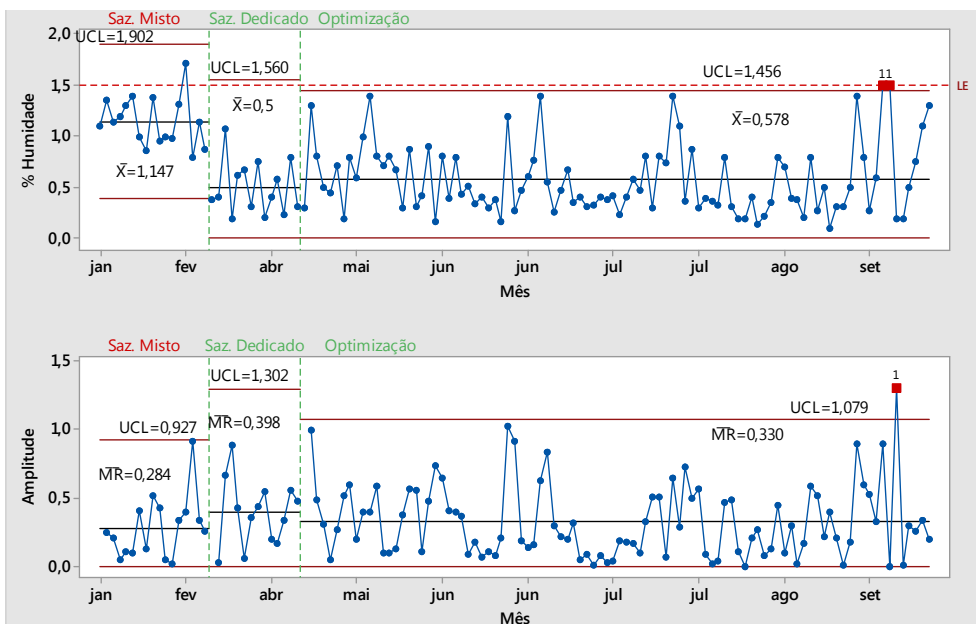


Figura 69- Carta de controlo de % de humidade em placas negativas Concast.

A Figura 70 exibe a carta de controlo de % de humidade para placas de Gravidade, utilizando dados dos anos de 2014 e, após optimização, 2015. Na carta de controlo, confirma-se que a redução de horas é possível para as placas negativas de Gravidade, verificando-se até uma melhoria, reduzindo a média em 37% embora contenha um valor fora da especificação. Esta melhoria deve-se ao aumento da temperatura e à pré-secagem realizada durante a cura, permitindo às placas entrarem na secagem com temperaturas mais elevadas.

A partir desta carta pode-se também deduzir que as placas Concast terão resultados semelhantes às Gravidade, já que o programa de sazonalidade é o mesmo. No entanto, é imperativo vir a verificar se esta redução é possível durante o Inverno, para ambos os tipos de placas.

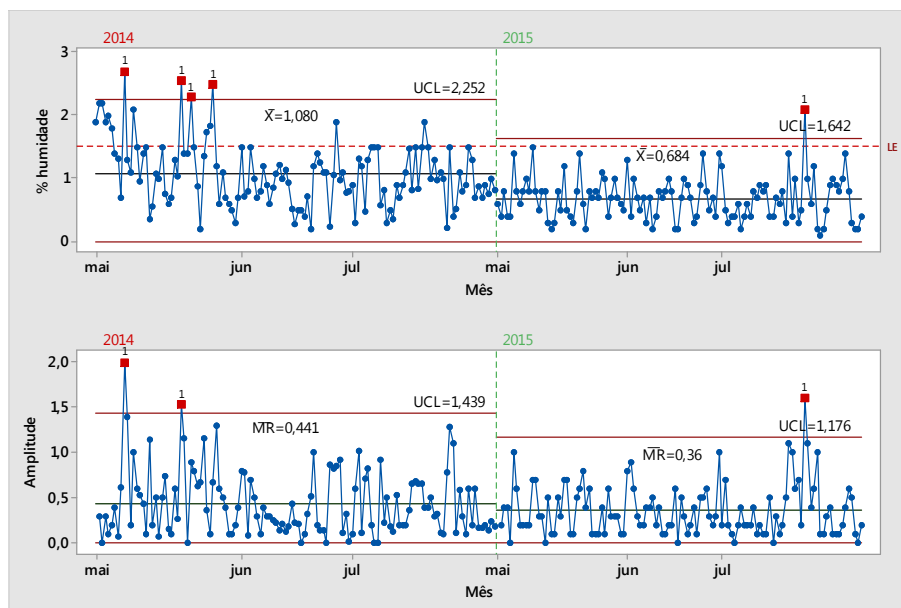


Figura 70 Carta de controlo de % de humidade em placas negativas de Gravidade.

No sazonalamento positivo verifica-se o retrabalho de placas fora de especificação: após a separação do sazonalamento, por chumbo residual foi 6,61%, menos 0,1% que no sazonalamento misto (dados de 2014). Em relação à humidade (no mesmo período), o prolongamento de secagem de placas positivas aumentou 0,1% para 0,9%, com um impacto, todavia, pouco significativo.

Em termos de capacidade (placas por dia), aumentou 4% com a mudança para sazonalamento dedicado (redução de 2 horas na secagem) e, finalmente, 6% com a optimização (redução de mais meia hora na secagem).

5.6 - Validação de equipamento: câmara C₁

Nesta Secção, validar-se-á a nova câmara de sazonalamento, no sentido de se verificar se tem resultados melhores ou semelhantes comparativamente com as câmaras T₁ e T₂. Este novo equipamento trará um aumento na capacidade de placas para sazonar, reduzindo problemas de *bottleneck*.

Na implementação do equipamento, houve que criar novos programas de sazonalamento com base nos programas utilizados nas câmaras C₁, pois o *software* e o funcionamento da câmara é ligeiramente diferente das restantes.

5.6.1 - Funcionamento

Contrariamente às câmaras T₁ e T₂, esta nova câmara não tem nenhuma parede separadora no centro. O ar circula da direita para esquerda pela acção de um ventilador, saindo no topo através de um extractor. Durante a secagem, o ar movimenta-se com ajuda de dois sistemas móveis, *wall* e *flap*. Para secar as paletes que estão colocadas na parte inferior da câmara, a *flap* fica desligada e a *wall* move-se, e o inverso acontece quando se querem secar as paletes colocadas na parte superior. A saída de ar é controlada pelo programa. O arrefecimento e aquecimento são realizados da mesma

forma que nas câmaras T₁ e T₂. Na Figura 71, adaptado de (Manual da câmara C) está ilustrada a movimentação do ar durante o sazonamento e a secagem.

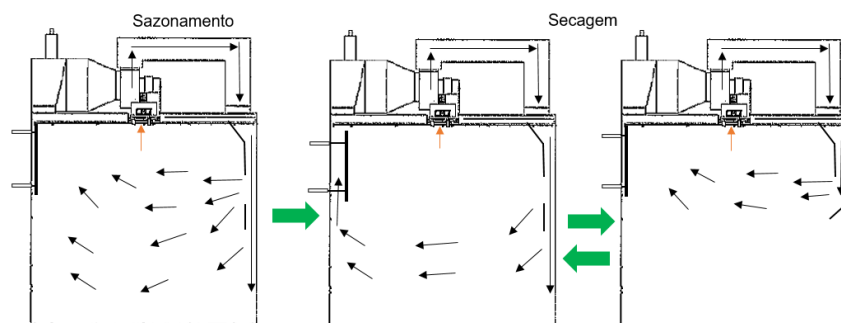


Figura 71- Movimentação do ar durante o funcionamento da câmara C₁, (saída do ar pelo extractor está representada pela seta laranja).

O programa é composto por 6 *steps* para as fases de cura e secagem, estando a etapa de enchimento num programa à parte. Em cada *step* é possível controlar vários parâmetros: *ramp-up*, STOP, Temperatura do ar; % Humidade relativa do ar, % de exaustão, % de ventilação. O *ramp-up* é o tempo que se estabelece para atingir a temperatura e a humidade relativa do ar no *step* pretendido. Este parâmetro é importante no sentido de evitar mudanças demasiado bruscas de *steps*. O parâmetro STOP indica as horas que demora o *step*. A percentagem de exaustão controla a entrada e a saída de ar e é aplicada ao tempo de ciclo do exaustor (2 minutos). A percentagem de ventilação controla a velocidade do ar a circular na câmara.

Na monitorização, a câmara está equipada com uma sonda para medir a temperatura do ar e outra para medir a humidade da câmara. Tal como no *software* anterior, consegue-se visualizar graficamente em tempo real a evolução do processo.

5.6.2 - Placas negativas

Nos ensaios realizados, usaram-se apenas as sondas instaladas na câmara e, como não se consegue (ainda) retirar os dados, utilizou-se a ferramenta de corte do Windows para obter os gráficos.

Na Tabela 15 encontra-se o programa de enchimento tanto para as placas negativas como para as placas positivas.

Tabela 15- Programa de enchimento para placas negativas e positivas.

Step	Ramp-up	STOP	T (°C)	% Hr	% Ex	% Vent
0	0	12	30	99	10	40

O programa de sazonamento para as placas negativas está descrito na Tabela 16.

Tabela 16- Programa de Cura e Secagem para placas negativas.

Step	Ramp-up	STOP	T (°C)	% Hr	% Ex	% Vent
0	0	4	50	90	10	50
1		4	55	80	30	30
2		9	60	80	30	30
3		6	60	75	30	50
4	0,5	3	70	0	50	100
5	0	10	75	0	100	100

Na mesma óptica que na optimização das câmaras T_1 e T_2 , o programa de sazonalização para a nova câmara está desenhado para provocar a reacção das placas negativas. Neste programa, consegue-se, no entanto, controlar a velocidade de ventilação e a abertura das borboletas através da percentagem de exaustão. A exaustão pode ser usada para diminuir a temperatura ou diminuir a humidade da câmara. Neste caso, pretende-se retirar a humidade em excesso e renovar o ar, aumentando a quantidade do oxigénio necessário para que a reacção continue. Na secagem pretende-se que as borboletas estejam abertas para retirar a humidade. A eficácia deste sistema reside no facto de a saída de ar ser independente do ventilador, pois existe um sistema próprio (extractor) que, ao contrário das câmaras T_1 e T_2 , impede que a temperatura do ar seja perturbada. (Durante a secagem, não existe o decréscimo na temperatura sempre que as borboletas abrem para retirar a humidade da câmara.)

O programa da câmara C_1 tem ao todo 36,5 horas, ou seja, menos uma hora que o programa optimizado das câmaras T_1 e T_2 (1B), estando representado na Figura 72. Com a aquisição deste novo equipamento, mais pontente para o efeito, pressupõe-se que seja possível reduzir o número de horas de secagem. Na Figura 73 está ilustrado o ensaio com o programa em placas negativas Gravidade.

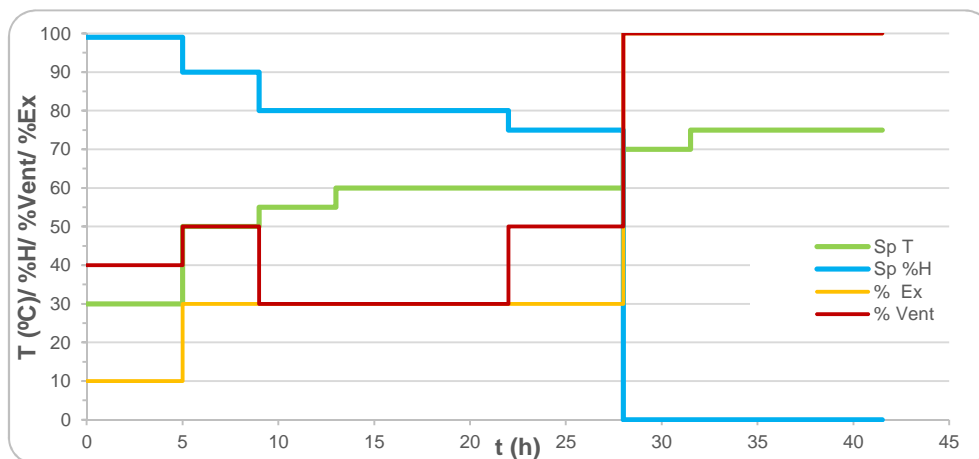


Figura 72- Programa de sazonalização para as placas negativas na câmara C1.

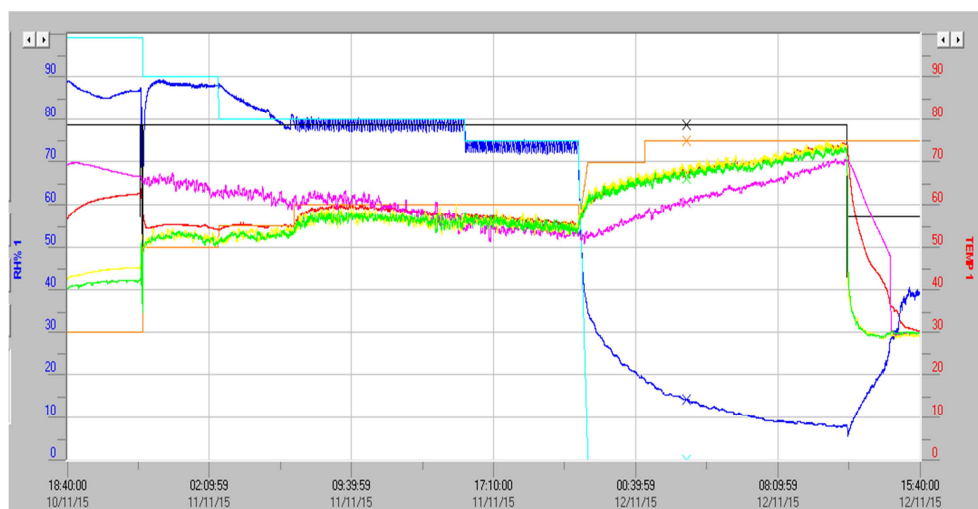


Figura 73- Ensaio realizado às placas negativas. Legenda: azul claro-Sp %H, azul escuro-Hr, vermelho claro-Sp %H, vermelho escuro-T ar, Roxo-T placas Gravidade, verde e amarelo- sondas não utilizadas.

Os resultados estão apresentados na Tabela 17. Verifica-se que os resultados estão abaixo do limite de especificação (<5%) e são semelhantes aos obtidos pelas câmaras T₁ e T₂.

Tabela 17- Resultados do ensaio realizado às placas Concast, câmara C1

Tipo	% Chumbo residual	% Humidade
Concast tipo 1	1,1	0,3
Gravidade	1	0,1

5.6.3 - Placas positivas

Na Tabela 18 está apresentado o programa criado para as placas positivas na câmara C1.

Tabela 18- Programa de sazonalamento e secagem para as placas positivas

Step	Ramp-up	STOP	T (°C)	% Hr	% Ex	% Vent
0	1	9	45	99	10	50
1	0	7	45	95	30	50
2	0,5	3,5	50	80	30	50
3	0,5	1	70	0	50	100
4	0,5	3,5	72	0	90	100
5	0	10	75	0	100	100

Tal como o programa das câmaras T₁ e T₂, este programa pretende minimizar o 4BS, diminuir o chumbo residual e melhorar a secagem. A exaustão neste caso tem como objectivo libertar a grande quantidade de calor que tipicamente as placas positivas produzem. Na Figura 74 encontra-se apresentado o programa de sazonalamento para as placas positivas.

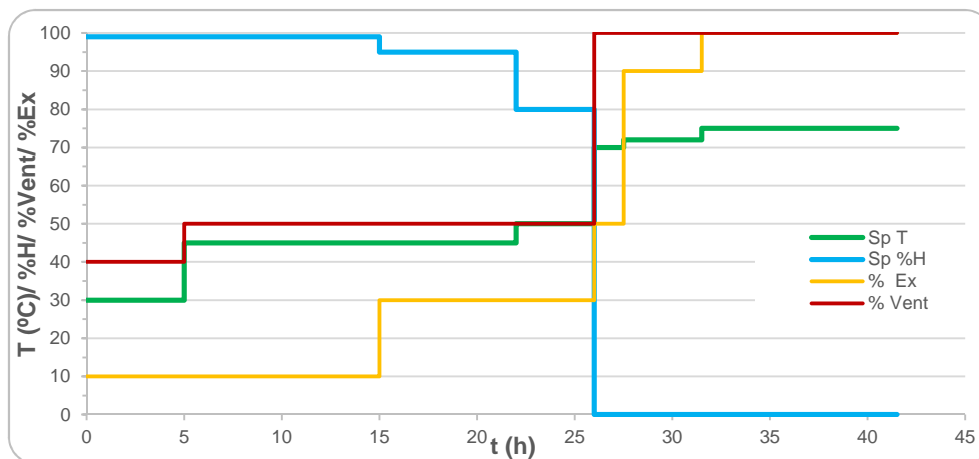


Figura 74-- Programa de sazonalamento para as placas positivas na câmara C1.

Realizou-se um ensaio colocando sondas com as seguintes condições:

- Sonda T1 (verde) na primeira *rack* colocada no lado esquerdo da câmara;
- Sonda T2 (amarelo) na *rack* com placas que passaram pelo forno a uma T=180°C, colocada no lado esquerdo e a meio da câmara;
- Sonda T3 (roxo) na *rack* colocada no meio e no lado direito da câmara

O ensaio encontra-se representado na Figura 75.

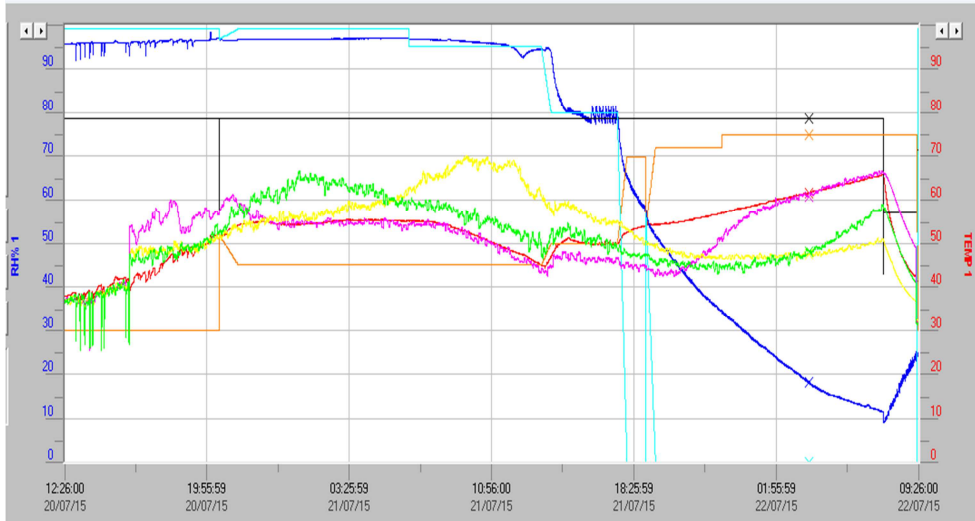


Figura 75- Ensaio realizado a placas positivas do tipo 1.

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados do ensaio anterior.

Tabela 19- Resultados do ensaio realizado às placas positivas tipo 1, câmara C1

% Pb res.	% Humidade	%3BS	%4BS
0,6	1,5	25,3	8,7

Verifica-se que a última *rack* colocada reagirá mais tarde que a *rack* que foi posta na câmara em primeiro lugar, pois a reacção ocorre logo após as placas estarem empastadas. Verifica-se também que, com humidade superior, as placas irão reagir mais tarde, como já se verificou nos ensaios nas câmaras T. Conclui-se que o lado esquerdo aquece mais que o lado direito, pois é no lado direito que entra ar renovado, aquecendo à medida que circula para o lado esquerdo.

Em relação aos resultados, formou-se apenas 8,7% de 4BS, mas a formação deste sulfato depende muito das condições anteriores ao sazonamento. A humidade está no limite de especificação ($\leq 1,5\%$). É necessária uma optimização no sentido de evitar humidade alta das placas, devendo ser feita nas condições mais adversas, ou seja, no Inverno.

5.6.4 - Mapeamento do sazonoamento positivo

Tal como no mapeamento do sazonoamento negativo, realizou-se com o mesmo procedimento o mapeamento do sazonoamento positivo na câmara C1. As imagens obtidas pelo SEM durante o mapeamento positivo estão na Figura 76 e Figura 77.

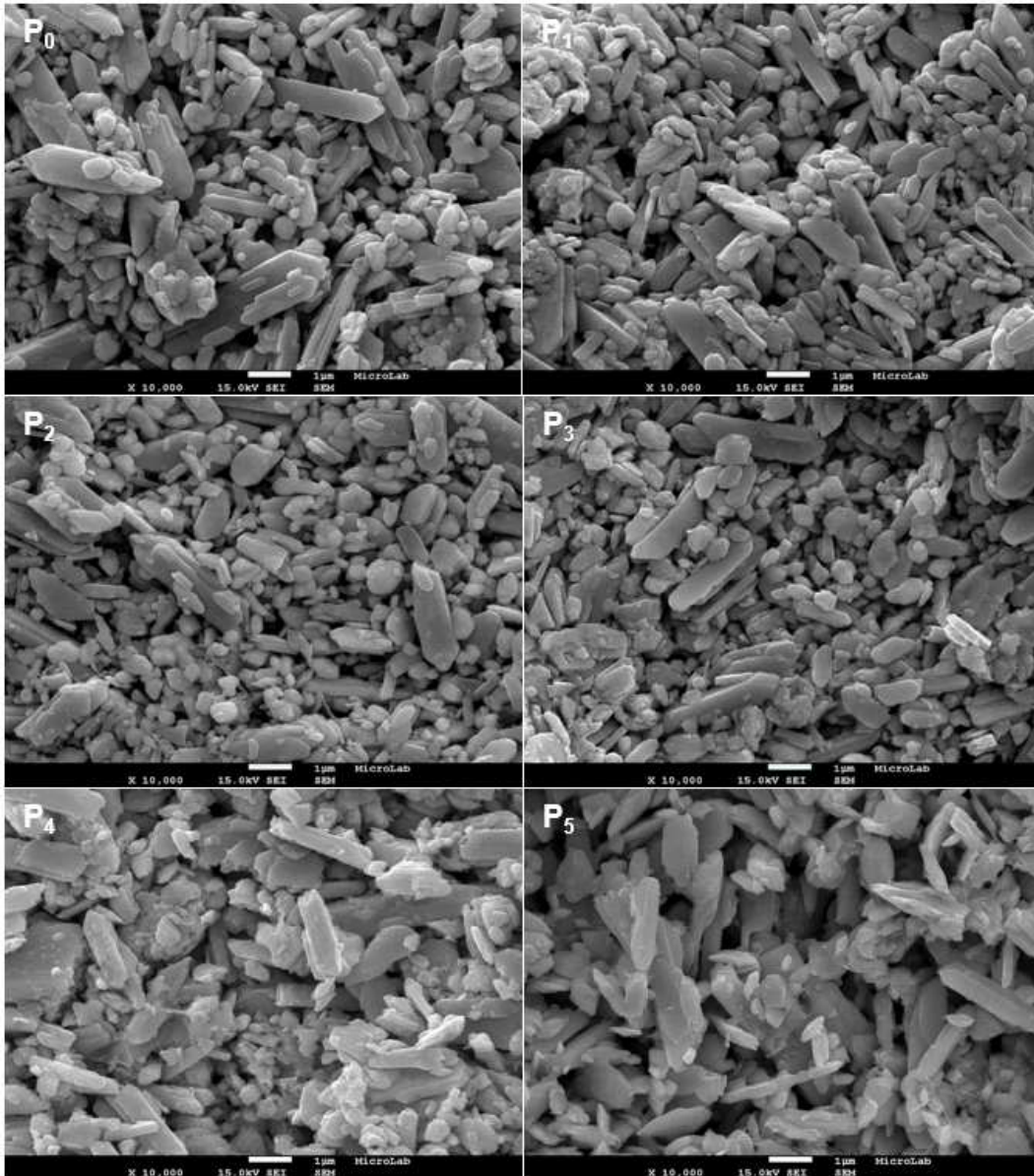


Figura 76- Imagens SEM das amostras P₀ à P₅ (placas positivas tipo 1).

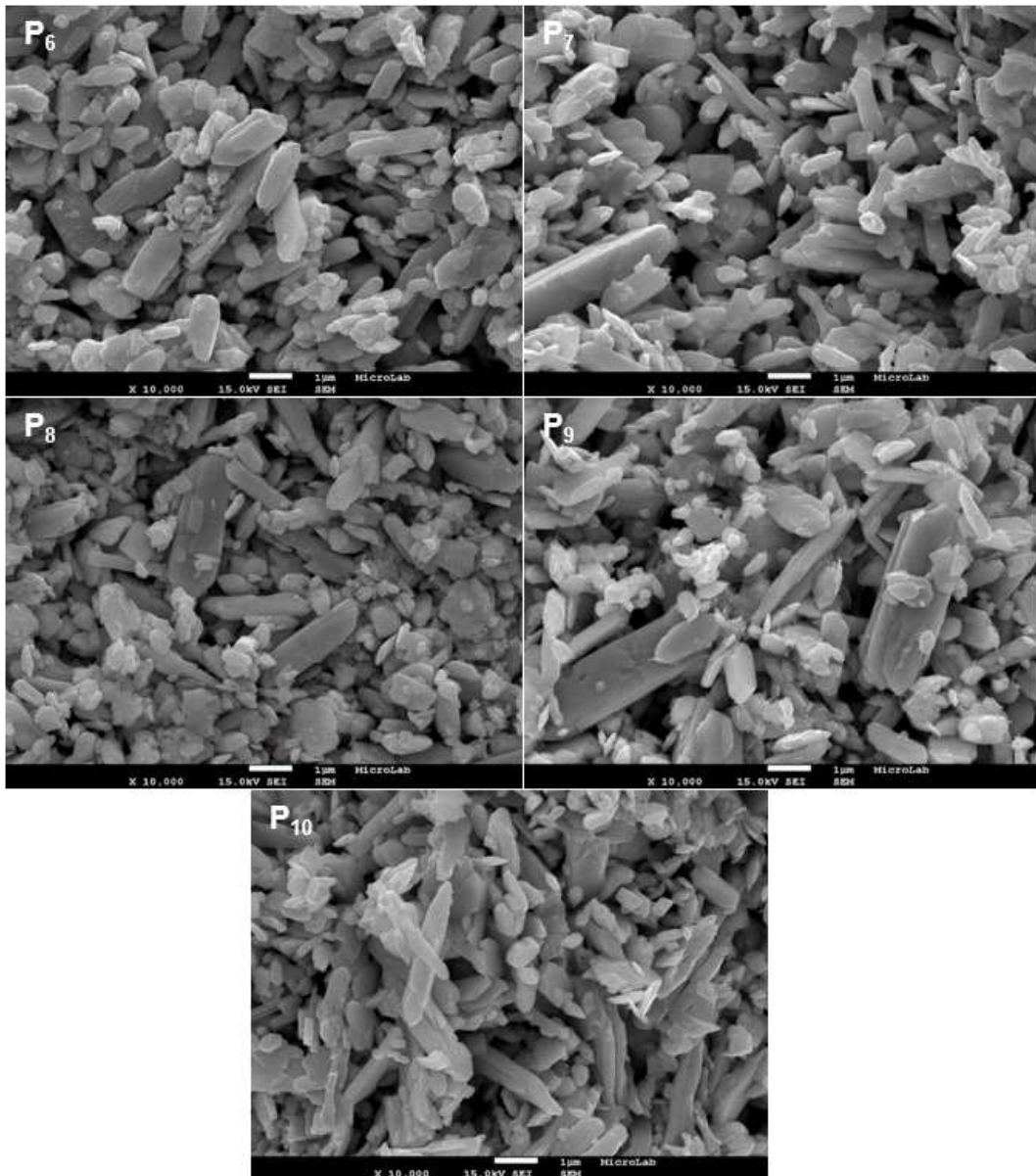


Figura 77- Imagens SEM das amostras P₆ à P₁₀ (placas positivas tipo 1).

Tal como no sazramento negativo, no sazramento positivo verifica-se uma evolução do tamanho dos cristais. Acrescenta-se ainda que os cristais formados no sazramento positivo têm maiores dimensões do que os formados nas placas negativas, no sazramento negativo.

Na Figura 78 estão representadas as difracções de raios X das amostras de óxido, de pasta, da placa no início e da placa no final da etapa de cura.

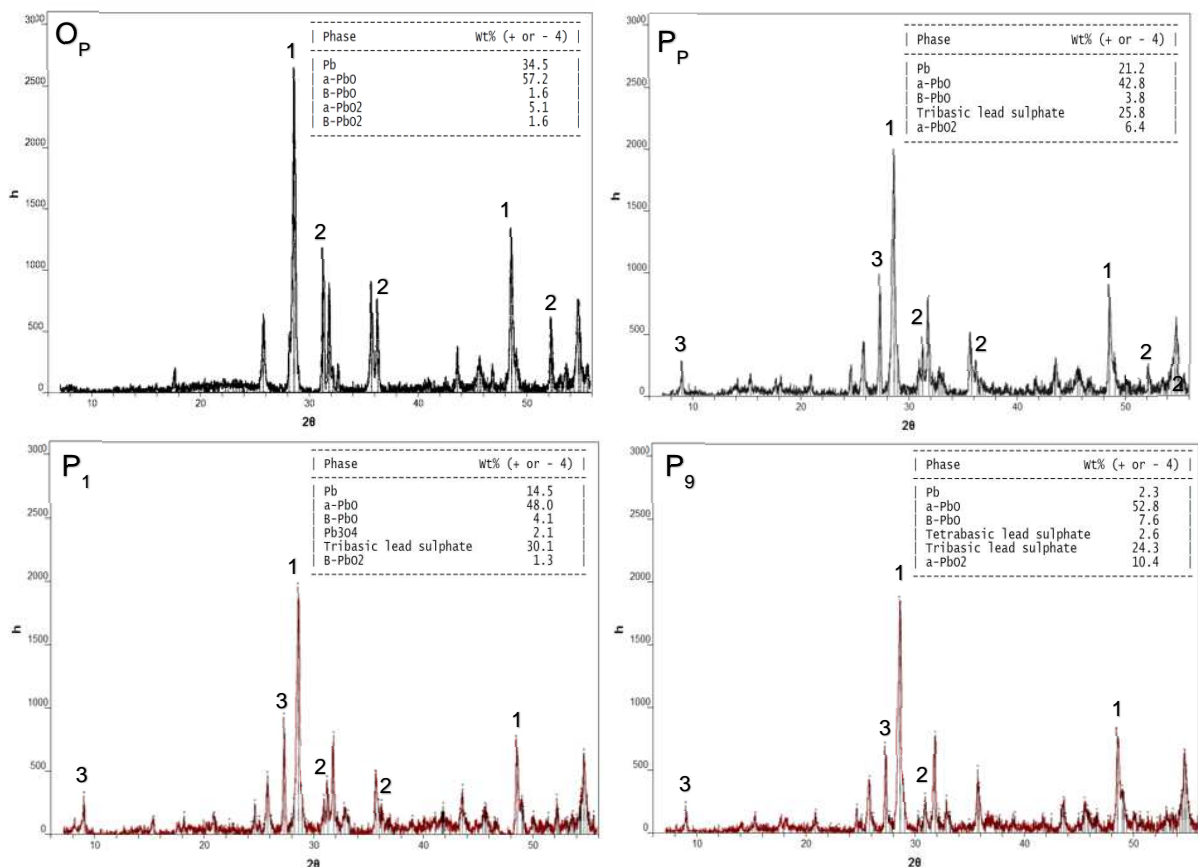


Figura 78- Difrração por raios-X. Legenda:1- α -PbO, 2- Pb, 3- 3BS.

Na Figura 78, verifica-se o mesmo progresso que no mapeamento negativo, em termos de decréscimo e acréscimo dos picos.

A Figura 79 mostra a evolução do chumbo e humidade durante o mapeamento.

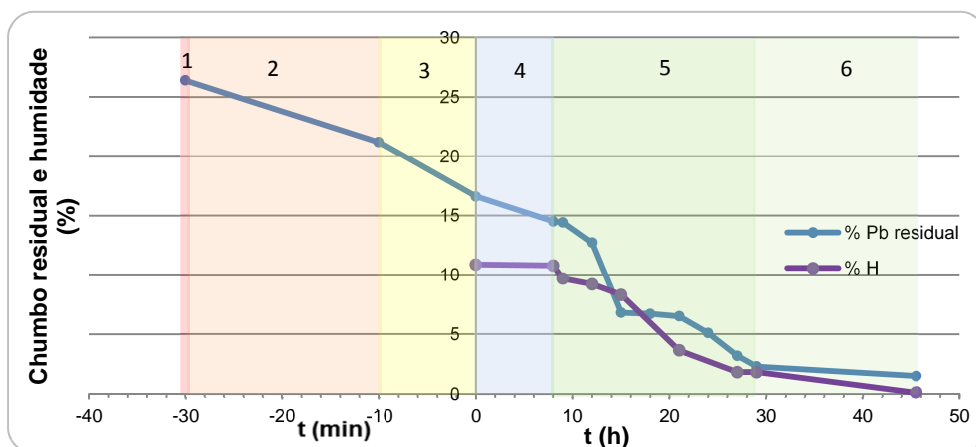


Figura 79- Evolução do chumbo residual e a humidade desde o óxido até ao final do processo de sazonzamento: 1- óxido, 2-Formação de pasta, 3- Empastamento, 4- Enchimento, 5-Cura, 6- Secagem.

Comparativamente com o processo de fabrico de pasta negativa, o chumbo residual após o fabrico de pasta positiva é bastante mais elevado, cerca de 8%. Continua-se a verificar o decréscimo de chumbo residual no empastamento, aproximadamente 5%. Como era de esperar, sendo as placas positivas mais reactivas que as negativas, observa-se, nas horas iniciais (até à 7.^a hora de cura) do sazonzamento, uma diminuição muito mais acentuada de chumbo residual, cerca de 6% (face a 3%).

É de notar que é no mesmo período temporal que ambos os sazónamentos, positivo e negativo, têm a acentuada redução de chumbo residual.

Na Figura 80, encontra-se a composição de cada amostra.

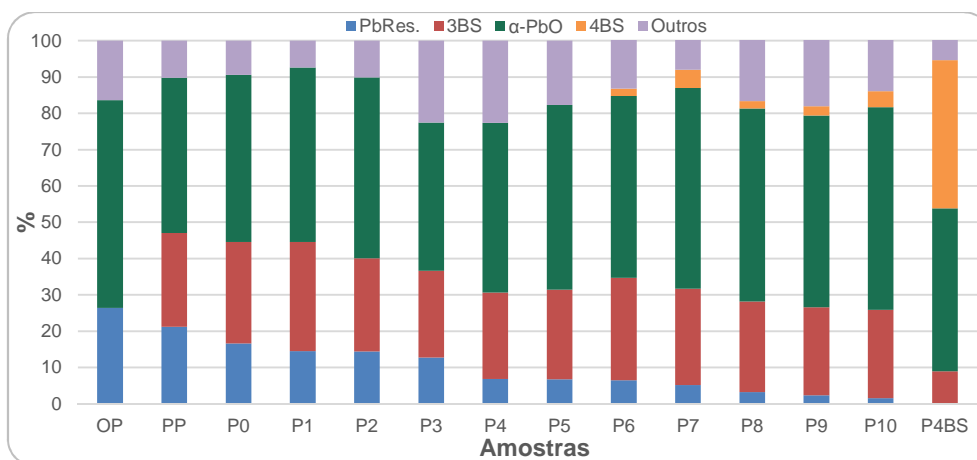


Figura 80- Quantidades de chumbo residual, 3BS e α-PbO nas diferentes amostras, durante o sazónamento.

Tal como na pasta negativa, na pasta positiva não ocorre formação de 1BS, nem de 4BS. O 4BS é formado durante o sazónamento, como se pode averiguar no gráfico anterior, pois durante o fabrico de pasta não se atinge temperaturas superiores a 55°C para a sua formação. A quantidade de 3BS é maior comparativamente com o processo de fabrico de placas. O resultado final, amostra P₁₀, foi: 1,5% de chumbo residual, 0,11% de humidade e 4,4% de 4BS, todos os resultados estão abaixo da especificação.

A amostra P_{4BS} é uma placa com alto conteúdo de 4BS, aproximadamente de 40%, contendo pouco 3BS, cerca de 9%, pois este foi convertido em 4BS. Na Figura 81 Mostra-se a comparação entre uma placa com alto teor em 3BS, amostra P10, e outra com alto teor em 4BS, amostra P4BS. Pelas imagens obtidas pelo SEM verifica-se que os cristais 4BS são muito maiores que os cristais 3BS, explicando o facto de ser muito mais difícil formar o 4BS, no processo de formação, e por isso rejeitar placas que tem alto teor em 4BS. Pela difracção de raios X nota-se, com clareza, o aparecimento dos picos correspondentes ao 4BS.

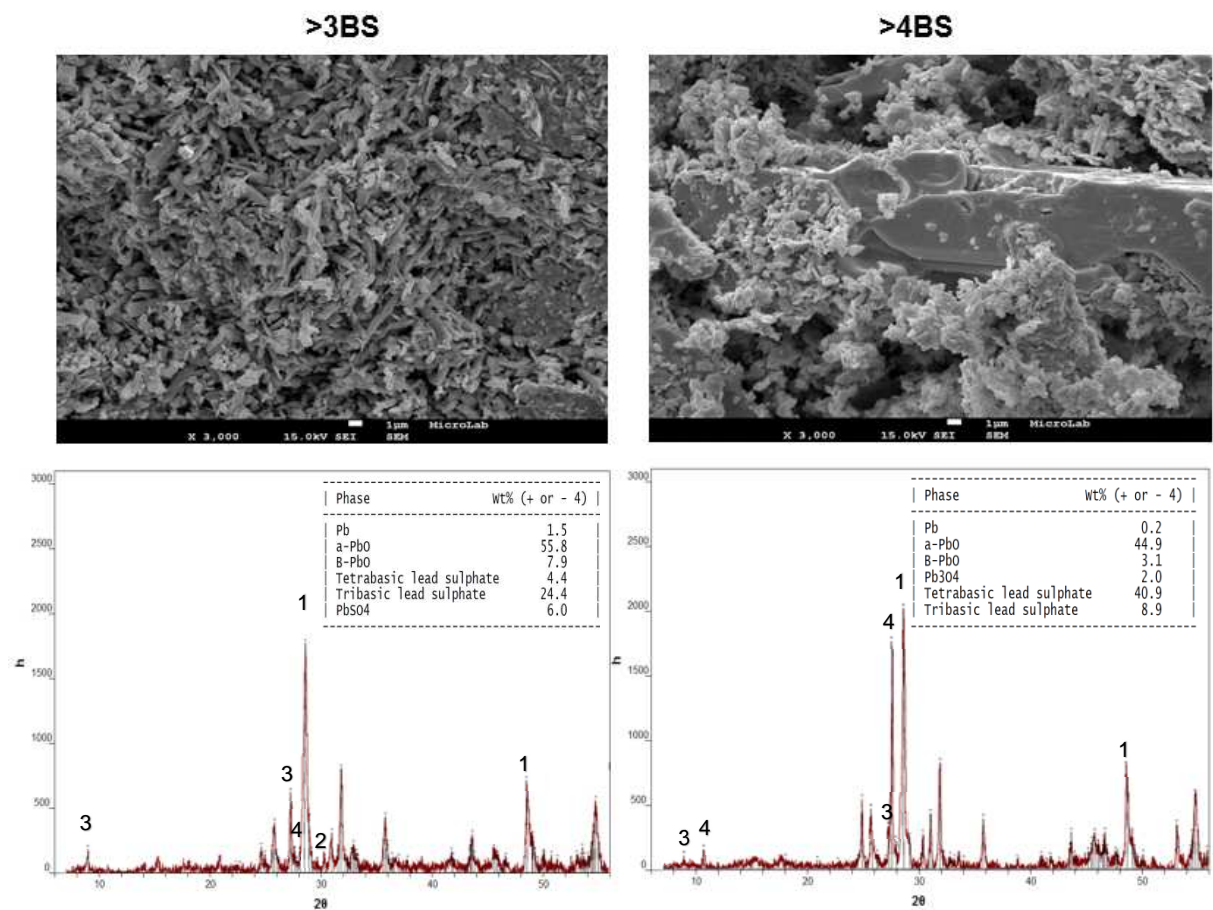


Figura 81- Comparação entre uma placa com alto conteúdo de 3BS com outra placa com alto conteúdo de 4BS (SEM e raios-X). Legenda: 1- α -PbO, 2- Pb, 3- 3BS, 4- 4BS.

Para verificar o impacto da nova câmara na adesão das placas, realizou-se o seguinte ensaio: as amostras que foram retiradas ao longo do sazonalamento foram pesadas previamente, retirando-se a pasta e foram pesadas de novo. Após a pesagem, foram atacadas com uma solução de ácido acético para que a camada de pasta que ainda ficou agarrada, a camada de corrosão, seja limpa, e foram pesadas novamente. A adesão será calculada pelo quociente entre a pasta que ficou na armadura e a pasta total. Os resultados apresentam-se na Figura 82.

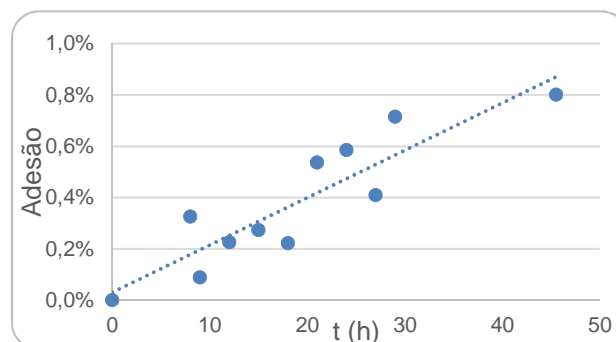


Figura 82- Adesão de placas positivas ao longo do sazonalamento.

Embora haja alguns pontos fora da tendência, verifica-se que a adesão aumenta ao longo do decorrer do sazonalamento, sendo máxima no final do processo de sazonalamento.

5.6.5 - Validação estatística

A câmara C₁ necessita de ser aprovada estatisticamente para que a sua implementação fique completa. Para tal, verifica-se através de cartas de controlo se o processo não se encontra fora de especificação e ou fora de controlo.

No que respeita à percentagem de chumbo residual de placas positivas, encontra-se na Figura 83 a carta de controlo correspondente.

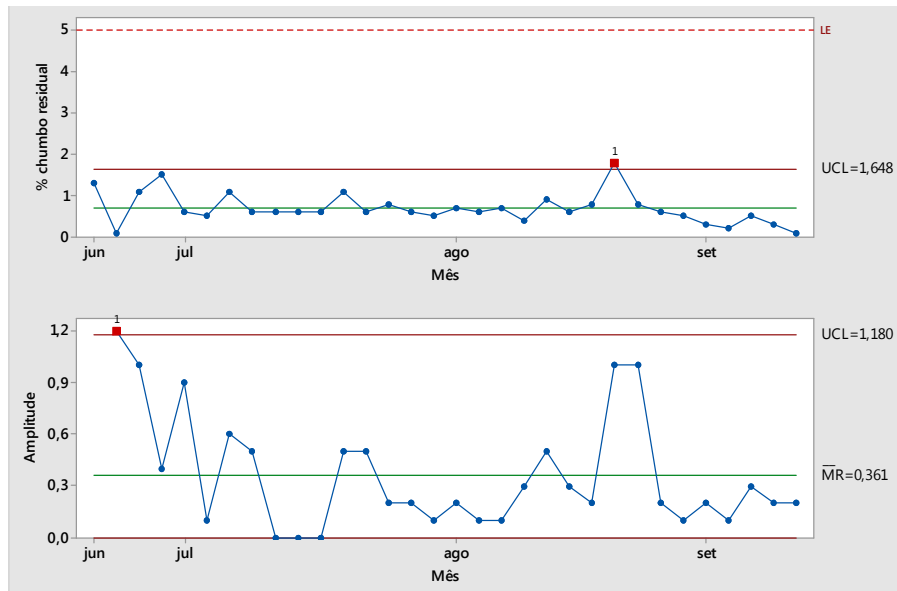


Figura 83- Carta de controlo correspondente à % de chumbo residual de placas positivas.

Todos os resultados das placas positivas se encontram dentro de especificação, com apenas um resultado fora de controlo.

Na Figura 84 exibe-se a carta de controlo da humidade em placas positivas. Pela análise da carta, verificam-se três pontos sobre o limite de especificação e dois pontos (acima) fora de especificação.

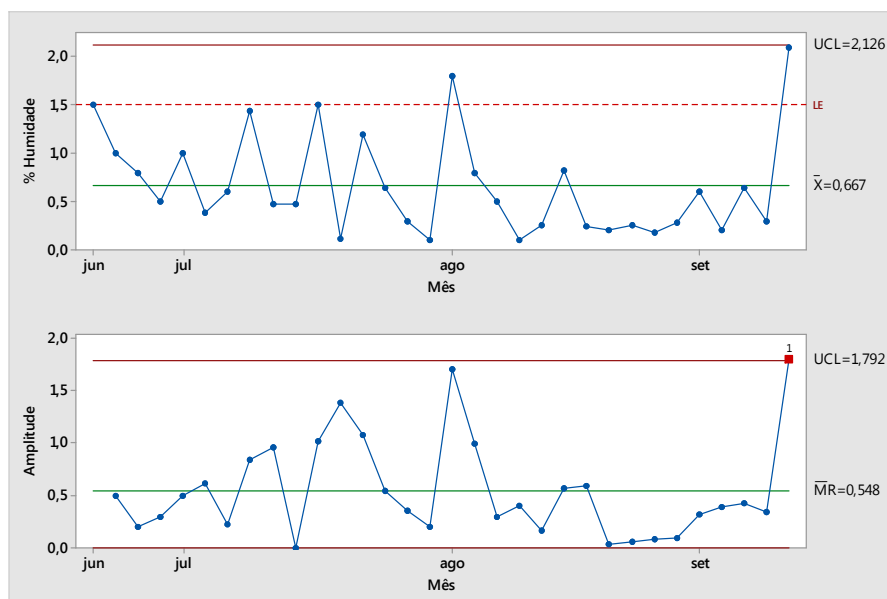


Figura 84 - Carta de controlo correspondente à % de humidade de placas positivas.

A Figura 85 e a Figura 86 mostram graficamente a comparação de resultados de placas positivas entre a câmara C1 com as câmaras T₁ e T₂, para o mesmo período de tempo, e mostram o *two-sample test* realizado.

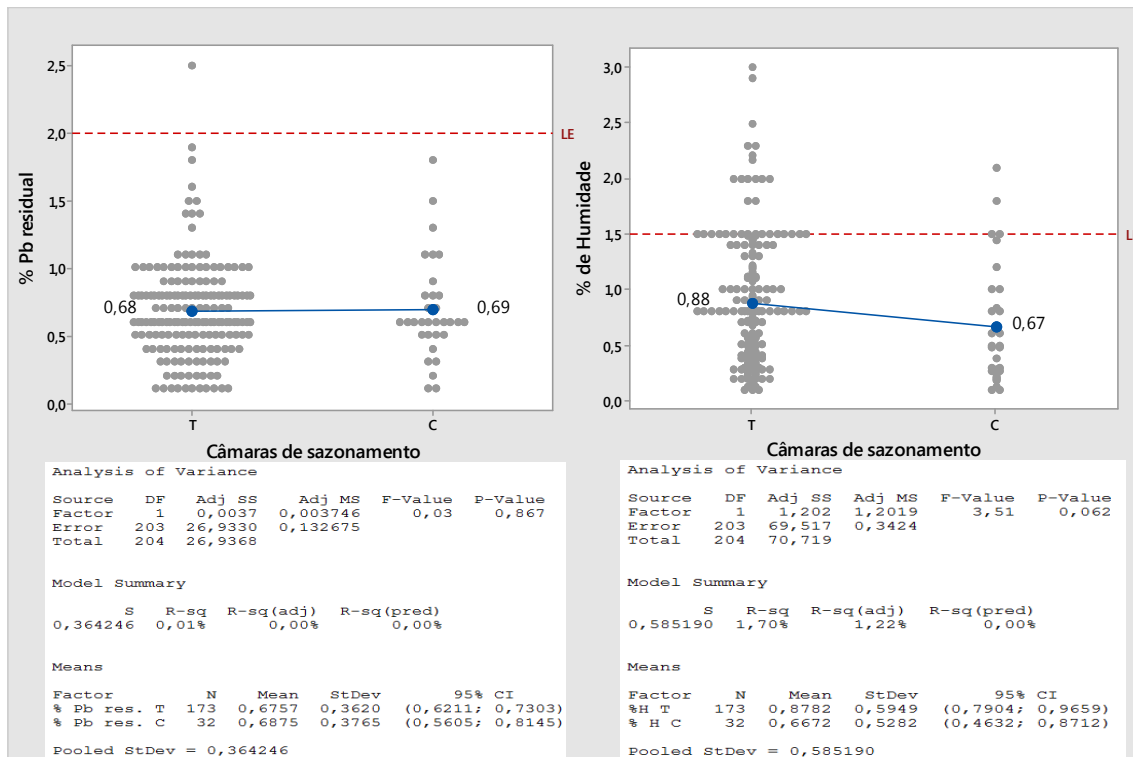


Figura 85- Comparação dos resultados (% Pb residual, esq., e % humidade, dir.) da câmara C₁ com as câmaras T₁ e T₂.

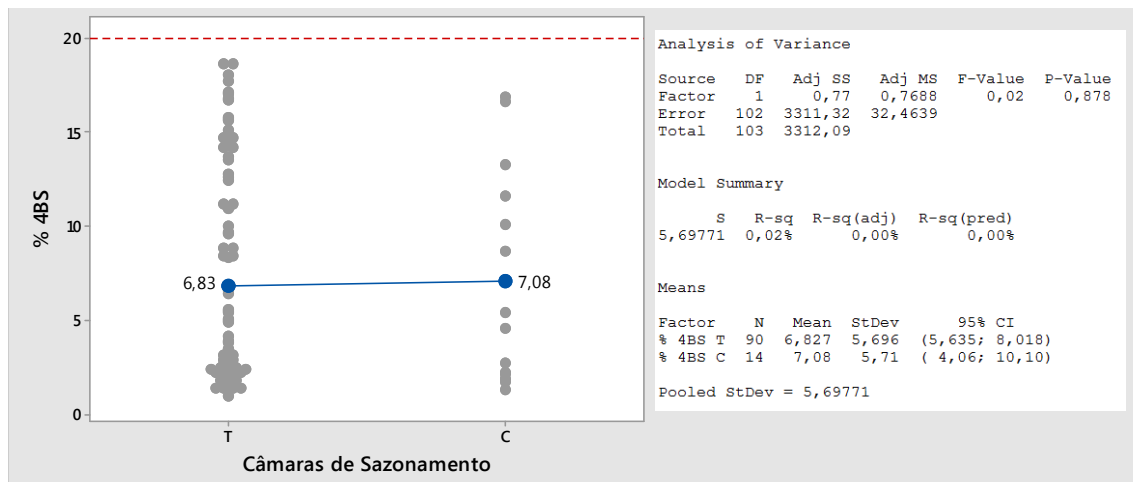


Figura 86- Comparação dos resultados (% 4BS) da câmara C₁ com as câmaras T₁ e T₂.

Através do *two-sample test* verifica-se que estatisticamente os resultados da câmara C₁ diferem dos das câmaras T₁ e T₂, pois o *p-value* é maior que 0,05: 0,867 para a variável % de chumbo residual, 0,062 para % humidade e 0,878 para % 4BS. Quanto aos intervalos de confiança, constata-se que são mais estreitos para as câmaras T₁ e T₂, o que pressupõe que a estimativa do valor da média é mais precisa, note-se que a população é maior no caso das câmaras T₁ e T₂.

Observando as duas citadas figuras, verifica-se que os resultados do conteúdo de chumbo residual nas placas para a câmara C₁ têm resultados semelhantes comparativamente às câmaras T₁

e T₂. Embora os resultados da humidade das placas, utilizando a câmara C₁, contenham um ponto fora de especificação, a média (0,67%) é 24% inferior comparativamente com as câmaras T₁ e T₂ (0,88%). Em relação à % de 4BS, a câmara C₁ apresenta uma média (7,08%) 3,53% superior às câmaras T₁ e T₂ (6,83%). Conclui-se que a câmara C₁ se encontra aprovada, com valores semelhantes na % de chumbo residual e na % de 4BS, apresentando melhores resultados na secagem que as câmaras T₁ e T₂.

Na Figura 87 visualizam-se as cartas de controlo para a percentagem de chumbo residual e percentagem de humidade, desta vez para as placas negativas, na câmara C₁.

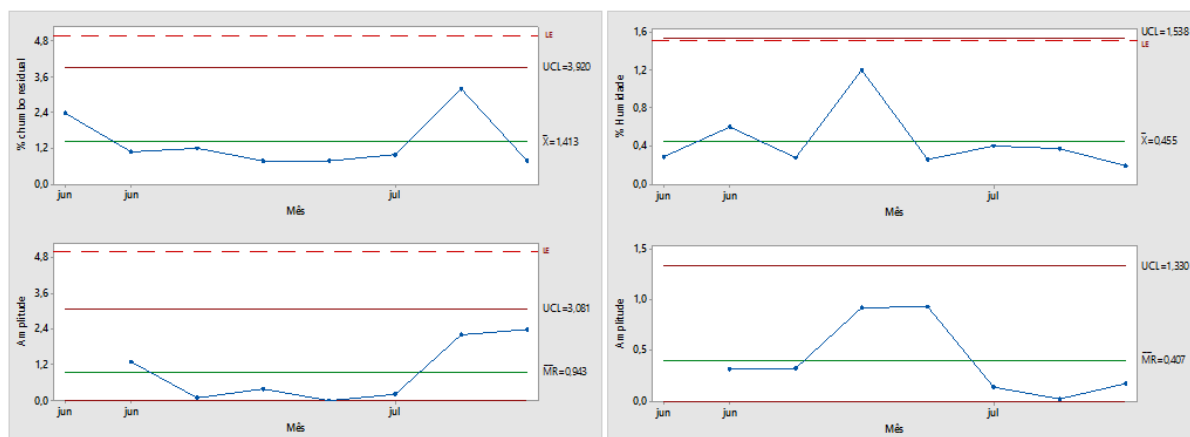


Figura 87- Cartas de controlo correspondentes à % de chumbo residual e à % de humidade das placas negativas, na câmara C₁.

Segundo as cartas de controlo, o sazonalismo negativo encontra-se dentro de controlo e sem nenhuma placa fora de especificação. Embora não haja muitos resultados provenientes de placas negativas, pode-se concluir que o programa para o sazonalismo negativo está aprovado.

Com a aquisição da nova câmara ganhou-se 12% de capacidade (placas por dia), cumprindo-se, assim, o objectivo da sua introdução.

5.7 - Plano de acções

Nas Tabela 20 e Tabela 21 apresentam-se as acções tomadas durante a realização desta dissertação.

Tabela 20- Acções tomadas para a solucionar a % de Pb elevado nas placas negativas (verde: favorável; amarelo: razoável; vermelho: desfavorável).

Problema:	% Pb elevado nas placas negativas	Eficácia	Fácil de implementar	Custo	Em teste	Implementado
Causa:	Nova tecnologia de Empastamento (Concast)					
Acções						
1.	Passagem de sazonalismo misto para dedicado				X	✓
2.	Melhoria do programa de sazonalismo dedicado negativo				X	✓
3.	Substituição de Câmaras T pelas Câmaras C				X	X

Tabela 21- Acções tomadas para a solucionar a % humidade nas placas positivas (verde: favorável; amarelo: razoável; vermelho: desfavorável).

Problema:	% Humidade elevada nas placas positivas	Eficácia	Fácil de implementar	Custo	Em teste	Implementado
Causa:	Redução do nº de horas devido ao Saz. Dedicado					
Acções						
1.	Realização de uma pre-secagem durante a cura				✓	X
2.	Substituição de Câmaras T pelas Câmaras C				X	X
3.	Compra de uma nova Caldeira				X	X
4.	Instalação de extractores de humidade para as Câmaras T				✓	X

Conclusões e perspectivas futuras

Os resultados de chumbo residual (Figura 30) permitem concluir que o sazonalamento misto era prejudicial para as novas placas *Concast*, pois que, devido à maneira como eram dispostas, na vertical, a taxa de oxidação era baixa, causando-lhes, como consequência, um elevado conteúdo em chumbo por reagir. Estas placas causam uma queda na capacidade de produção, já que é necessário, fora de uma “atmosfera” como a criada numa câmara de sazonalamento, esperar que reajam até que o conteúdo em chumbo residual se encontre dentro de especificação (menor que 5%), podendo demorar adicionalmente entre 24 e 48 horas.

Quanto à optimização do programa de sazonalamento negativo (Figura 53), verifica-se que, com o Programa 1A, com o objectivo de promover uma “atmosfera” mais reactiva, as placas negativas chegam a temperaturas na ordem dos 70 °C, do que o Programa 1 era incapaz (Figura 50). Com o referido Programa 1A, atingiu-se o valor mais baixo de chumbo residual até então, de 0,7%. Embora os resultados sejam os melhores, este Programa necessitou de ligeiras alterações, já que o pico da reacção é bastante próximo da etapa de secagem, pois, caso a reacção se prolongue, pode provocar a perda demasiado rápida de humidade, tendo como consequências a paragem da oxidação e a possibilidade de formação de fissuras nas placas. Como se constatou (Figura 54), a reacção ocorre, de facto, 5 horas mais cedo após as alterações. Atinge-se uma temperatura de placas mais elevada do sazonalamento dedicado negativo optimizado, 70°C (Figura 57) em relação ao sazonalamento misto, 50°C, e portanto, existe uma reactividade maior.

Por análise estatística, confirma-se que o sazonalamento negativo optimizado diminuiu a percentagem de chumbo residual nas placas *Concast*, sendo a média 70% inferior à média do sazonalamento misto e 43% inferior ao sazonalamento dedicado antes da optimização. Em relação à humidade final das placas, verifica-se que não houve qualquer placa fora de especificação, o que indica que a redução do número de horas na secagem não prejudicou as características das placas. Portanto, aprova-se o sazonalamento dedicado, que melhora não só as características das placas, mas também aumenta 6% da capacidade das câmaras.

Em relação à nova câmara C_1 , os Programas criados apresentam bons resultados, observando-se as mesmas tendências na evolução da temperatura do ar e das placas que nas câmaras T_1 e T_2 , durante a cura. Durante a secagem, a câmara C_1 funciona melhor que as câmaras T_1 e T_2 , devido à existência de um sistema de exaustão independente, sendo por este que a humidade é retirada, não se perdendo assim carga térmica durante esta fase. Pelos resultados estatísticos, confirma-se que a média de humidade da placa após secagem é 24% inferior à média das câmaras T_1 e T_2 . A câmara C_1 e os Programas de sazonalamento positivo e negativo foram, assim, aprovados.

No mapeamento do processo, notou-se pelas imagens SEM uma evolução mais acentuada no tamanho dos cristais 3BS nas primeiras 8 horas de cura, tanto no sazonalamento negativo como positivo, observando-se cristais de maiores dimensões no sazonalamento positivo. Verifica-se, ainda, que, para o sazonalamento negativo, as fases em que ocorre maior oxidação são: (i) na 4ª, pois as

placas ainda vêm quentes do forno da Linha de empastamento; e (ii) entre a 16^a hora e o final da cura, pois é nessa altura que se cria a “atmosfera” mais reactiva. Para o sazonalamento positivo, a fase mais crítica são as primeiras 10 horas de sazonalamento, pois é onde a temperatura está mais alta, devido à alta reactividade das placas. É nessa fase que existe a maior probabilidade de ocorrer formação dos sulfatos tetrabásicos (4BS). Confirmou-se a razão de este cristal ser prejudicial (Figura 81), por comparação entre uma placa com alto teor em sulfatos tribásicos (3BS) e outra placa com alto teor em 4BS. Nesta comparação, nota-se claramente a diferença de dimensões destes dois cristais, sendo o cristal 4BS muitíssimo maior, o que trará problemas no processo de formação, pois não irá formar-se, tornando-se matéria não activa.

Como perspectivas futuras deste trabalho, é necessário verificar se a redução de horas de secagem não é prejudicial durante o Inverno. Instalou-se como protótipo um sistema de exaustão, semelhante ao da câmara C1, numa das câmaras T₂, sendo necessário realizar ensaios, para verificar qual a melhor maneira na sua utilização. A adesão da pasta na armadura no caso das placas Concast é inferior face às placas por Gravidade. Na Figura 88, estão ilustradas as superfícies de ambos os tipos de armaduras.

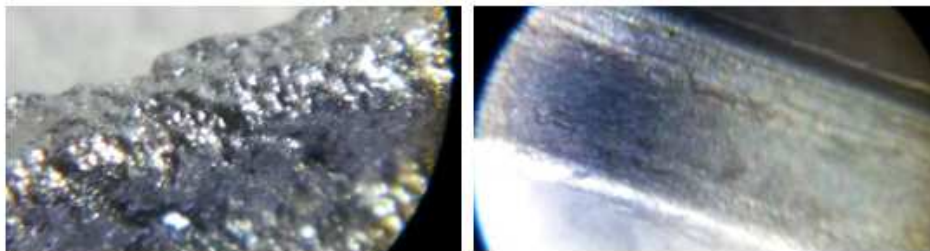


Figura 88- Comparação entre uma armadura por Gravidade, à esquerda, e uma armadura Concast, à direita.

Como se pode observar, as armaduras por Gravidade são rugosas, ao contrário das armaduras Concast, facilitando a adesão da pasta. É necessário melhorar a adesão: (i) talvez instalando um sistema na Linha Conpast que torne a armadura mais rugosa (como, por exemplo, por abrasão), (ii) otimizar o sazonalamento no intuito de melhorar a adesão (para tal é necessário estudar se é possível o aumento da etapa da cura para um tempo superior 30 horas, reduzindo o tempo de secagem, e (iii) utilizar um aditivo com propriedades oxidantes.

Referências bibliográficas

- A.Vicente, Colin e Scrosati,Bruno. *Modern Batteries*. 2ª. Butterworth-Heinemann, 1997.
- Anderson, J.R, e V.B Tare. "Reaction of Oxygen with Evaporated Films of Lead." 6 de Janeiro de 1964.
- Berndt, Dietrich, e Dieter Spahrbier. *Batteries*. Vol. 5, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley VCH, 2011.
- Bode, Hans. *Lead-Acid Batteries*. Montagem por Wiley. New York, 1977.
- Crompton, T.R. *Battery Reference Book*. 3ª. Newnes, 2000.
- Ev Battery Monitoring*. s.d. http://evbatterymonitoring.com/batterybook2/Types_of_Lead-Acid_Batteries.htm (acedido em 12 de Julho de 2015).
- Exide Technologies. *Infotec*. 2008.
- Exide Technologies, Lda. "Manual de Acolhimento." Castanheira do Ribatejo.
- Földes, György. <http://www.wort.lu/en/community/did-you-know-that-about-luxembourg-rosport-s-electrifying-historic-figure-545f3482b9b398870808487f>.
- . *Rosport's electrifying historic figure*. s.d. <http://www.wort.lu/en/community/did-you-know-that-about-luxembourg-rosport-s-electrifying-historic-figure-545f3482b9b398870808487f>.
- http://batteryuniversity.com/learn/article/discharging_at_high_and_low_temperatures.
- <http://www.labatscience.com/>. 2007. (acedido em Maio de 2015).
- Kiehne, H. A. *Battery Technology Handbook*. 2ª. Marcel Dekker, 2000.
- Kiessling, Reiner. *Lead Acid Battery Formation Techniques*. Digatron .
- Linden, David. *Handbook of Batteries*. 2ª . McGRAW-HILL, 1994.
- "Manual da câmara C."
- "Manual de funcionamento da Câmara T."
- Nunes, Valentim M B. http://www.docentes.ipt.pt/valentim/ensino/cel_galvanicas.pdf. 2003. (acedido em 6 de Maio de 2015).
- Pavlov, Detchko. *Lead-Acid Batteries Science and Technology*. 1ª. Elsevier, 2011.
- Technologies, Exide. *Handbook for Stationary Lead-Acid Batteries*. 3ª. Vols. Part 1: Basics, Design, Operation Modes and Applications. Exide Technologies, 2008.
- Vaz, Tomé. "Exide Weekly Report 39." 2014.
- Vaz, Tomé. *Monitorização de processos em linha de montagem*.
- Wagner, R. "Secondary Batteries- Lead Acid Systems: Curing and Formation." In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 662 à 677. Elsevier, 2009.
- Witte, A. *The automobile storage battery its care and repair*. The American Bureau of Engineering, 1922.

Anexos

Anexo A – Comparação entre vários tipos de baterias secundárias.

Tabela 22--Comparação entre os diversos tipos de baterias secundárias.

	NiCd	NiMH	Lead Acid	Li-ion	Li-ion polymer	Reusable Alkaline
Gravimetric Energy Density (Wh/kg)	45-80	60-120	30-50	110-160	100-130	80 (initial)
Internal Resistance (includes peripheral circuits) in mW	100 to 2001 6V pack	200 to 3001 6V pack	<1001 12V pack	150 to 2501 7.2V pack	200 to 3001 7.2V pack	200 to 20001 6V pack
Cycle Life (to 80% of initial capacity)	15002	300 to 5002,3	200 to 3002	500 to 10003	300 to 500	503 (to 50%)
Fast Charge Time	1h typical	2-4h	8-16h	2-4h	2-4h	2-3h
Overcharge Tolerance	moderate	low	high	very low	low	moderate
Self-discharge / Month (room temperature)	20%4	30%4	5%	10%5	~10%5	0.3%
Cell Voltage (nominal)	1.25V6	1.25V6	2V	3.6V	3.6V	1.5V
Load Current - peak - best result	20C 1C	5C 0.5C or lower	5C7 0.2C	>2C 1C or lower	>2C 1C or lower	0.5C 0.2C or lower
Operating Temperature (discharge only)	-40 to 60°C	-20 to 60°C	-20 to 60°C	-20 to 60°C	0 to 60°C	0 to 65°C
Maintenance Requirement	30 to 60 days	60 to 90 days	3 to 6 months9	not req.	not req.	not req.
Typical Battery Cost (US\$, reference only)	\$50 (7.2V)	\$60 (7.2V)	\$25 (6V)	\$100 (7.2V)	\$100 (7.2V)	\$5 (9V)
Cost per Cycle (US\$)11	\$0.04	\$0.12	\$0.10	\$0.14	\$0.29	\$0.10-0.50
Commercial use since	1950	1990	1970	1991	1999	1992

Anexo B – Resultados e dados estatísticos

Tabela 23- Resultados das placas Concast, para as câmaras T1 e T2.

Ensaio	% H	Pb res.
8/jan	1,1	13,8
9/jan	1,4	10,3
12/jan	1,1	3,5
14/jan	1,2	8,6
15/jan	1,3	6,8
19/jan	1,4	3,1
23/jan	1,0	4,5
26/jan	0,9	4,8
28/jan	1,4	4,6
29/jan	1,0	6,8
30/jan	1,0	7,0
30/jan	1,0	9,0
2/fev	1,3	2,6
9/fev	1,7	2,4
30/mar	0,8	3,1
1/abr	1,1	7,8
1/abr	0,9	5,3
7/abr	0,4	1,8
7/abr	0,4	2,4
8/abr	1,1	13,4
10/abr	0,2	4,8
15/abr	0,6	3,8
17/abr	0,7	6,8
20/abr	0,3	0,7
24/abr	0,8	1,2
27/abr	0,2	1,9
27/abr	0,4	1,2
30/abr	0,6	2,3
4/mai	0,2	1,8
4/mai	0,8	0,8
4/mai	0,3	2,1
11/mai	0,3	2,1
14/mai	1,3	3,8
15/mai	0,8	3,8
18/mai	0,5	1,0
18/mai	0,5	1,2
22/mai	0,7	1,6
23/mai	0,2	1,1
25/mai	0,8	2,1
25/mai	0,6	4,5
25/mai	1,0	2,1
27/mai	1,4	2,1

28/mai	0,8	2,4
29/mai	0,7	1,8
1/jun	0,8	1,8
3/jun	0,7	1,6
4/jun	0,3	1,7
4/jun	0,9	1,4
5/jun	0,3	2,6
5/jun	0,4	1,8
8/jun	0,9	0,5
8/jun	0,2	2,3
11/jun	0,8	2,1
15/jun	0,4	1,2
17/jun	0,8	2,4
18/jun	0,4	1,8
18/jun	0,5	2,4
19/jun	0,3	2,1
19/jun	0,4	1,8
22/jun	0,3	1,8
22/jun	0,4	1,8
22/jun	0,2	1,8
24/jun	1,2	2,0
25/jun	0,3	1,4
25/jun	0,5	2,2
25/jun	0,6	1,8
26/jun	0,8	1,2
26/jun	1,4	3,2
28/jun	0,6	1,6
28/jun	0,3	1,7
28/jun	0,5	3,1
28/jun	0,7	2,6
29/jun	1,2	0,8
1/jul	0,4	1,5
2/jul	0,4	1,6
6/jul	0,3	0,9
6/jul	0,3	2,6
8/jul	0,4	2,3
9/jul	0,4	1,5
10/jul	0,4	3,2
13/jul	0,4	2,1
15/jul	0,2	1,9
16/jul	0,4	1,8
16/jul	0,6	2,3
17/jul	0,5	1,9

18/jul	0,8	2,1
20/jul	0,3	1,8
22/jul	0,8	1,4
22/jul	0,7	2,0
23/jul	1,4	1,8
23/jul	1,1	1,1
24/jul	0,4	1,3
24/jul	0,9	1,7
26/jul	0,3	1,2
27/jul	0,4	1,4
27/jul	0,4	1,8
27/jul	0,3	1,2
30/jul	0,8	1,1
31/jul	0,3	1,3
17/ago	0,2	0,7
17/ago	0,2	2,7
19/ago	0,4	1,4
20/ago	0,1	1,4
21/ago	0,2	2,1
21/ago	0,4	1,6
24/ago	0,8	1,8
24/ago	0,7	1,0
24/ago	0,4	4,3
24/ago	0,4	1,3
26/ago	0,2	1,8
27/ago	0,8	1,8
27/ago	0,3	2,4
28/ago	0,5	2,2
31/ago	0,1	1,8
31/ago	0,3	1,6
2/set	0,3	1,3
3/set	0,5	1,5
4/set	1,4	2,1
4/set	0,8	1,4
10/set	0,3	1,2
11/set	0,6	2,1
14/set	1,5	0,4
14/set	1,5	0,9
14/set	0,2	1,5
14/set	0,2	1,8
14/set	0,5	2,0
16/set	0,8	1,8
17/set	1,1	2,1
18/set	1,3	0,7

Tabela 24- Resultados de placas negativas de Gravidade, para as câmaras T₁ e T₂.

Ensaio	% H	Pb res.
7/jan	1,5	0,1
7/jan	1,3	2,1
7/jan	1,0	0,8
8/jan	2,8	0,8
8/jan	1,3	1,2
8/jan	1,0	1,0
8/jan	2,4	0,9
9/jan	1,5	1,8
9/jan	2,1	2,1
9/jan	0,6	1,4
9/jan	1,5	0,8
9/jan	0,7	2,2
11/jan	0,2	0,9
12/jan	0,9	0,7
12/jan	0,7	1,3
12/jan	0,6	1,3
12/jan	1,4	1,8
12/jan	1,3	0,9
12/jan	0,9	1,4
12/jan	1,4	1,0
12/jan	0,9	0,9
14/jan	0,8	1,3
14/jan	1,4	1,7
14/jan	0,5	1,2
14/jan	1,0	1,0
15/jan	2,1	1,0
15/jan	0,6	1,0
15/jan	0,5	2,2
15/jan	0,3	0,9
16/jan	1,9	1,8
16/jan	0,9	0,8
16/jan	1,5	1,1
16/jan	0,2	1,3
19/jan	0,8	1,2
19/jan	1,0	0,8
19/jan	1,0	0,4
19/jan	1,8	0,5
19/jan	2,0	1,7
19/jan	1,0	0,6
19/jan	1,2	0,6
19/jan	1,1	1,0
21/jan	1,5	0,8
21/jan	0,6	0,3
21/jan	1,3	0,8

21/jan	2,8	0,6
21/jan	2,1	0,8
21/jan	2,1	1,0
22/jan	0,5	0,6
22/jan	0,9	1,6
26/jan	0,7	1,8
26/jan	1,5	1,0
26/jan	1,9	0,9
26/jan	0,6	0,8
26/jan	0,7	0,6
29/jan	1,7	0,9
29/jan	1,6	1,1
29/jan	1,7	0,6
30/jan	1,0	1,2
30/jan	0,8	1,2
30/jan	0,8	1,0
30/jan	0,9	0,9
2/fev	1,4	1,1
2/fev	0,6	0,9
2/fev	0,4	0,9
2/fev	1,2	0,7
2/fev	0,7	1,2
2/fev	0,8	0,9
2/fev	0,8	1,0
4/fev	2,1	0,8
4/fev	0,6	0,4
4/fev	1,0	1,3
4/fev	2,2	0,6
5/fev	0,5	0,7
5/fev	0,7	0,4
5/fev	0,2	0,5
6/fev	0,3	0,7
6/fev	0,2	0,7
6/fev	0,5	1,1
7/fev	1,0	0,9
7/fev	1,5	0,8
9/fev	1,5	0,6
9/fev	1,5	1,3
9/fev	1,8	0,8
9/fev	1,7	1,2
9/fev	1,4	1,0
11/fev	0,5	4,3
11/fev	1,5	1,2
11/fev	0,7	1,0
12/fev	0,6	0,4
12/fev	1,5	0,8

12/fev	1,5	1,0
13/fev	2,8	0,6
13/fev	0,4	0,8
13/fev	1,1	1,2
14/fev	1,5	2,4
14/fev	0,8	0,8
14/fev	1,2	0,9
14/fev	0,8	0,7
16/fev	0,3	1,3
16/fev	1,2	0,8
16/fev	1,5	1,3
18/fev	0,4	1,1
20/fev	0,4	1,8
20/fev	0,3	0,9
21/fev	0,9	0,9
23/fev	0,9	0,9
23/fev	1,1	1,3
23/fev	0,4	1,2
23/fev	1,0	1,3
23/fev	0,9	1,0
23/fev	0,8	1,2
23/fev	0,5	1,2
25/fev	2,0	1,0
25/fev	1,2	2,1
25/fev	0,4	1,8
26/fev	0,9	0,8
26/fev	1,4	0,5
27/fev	0,9	0,6
27/fev	0,9	0,9
27/fev	1,3	1,8
28/fev	1,8	1,0
2/mar	0,8	0,9
2/mar	1,1	0,6
2/mar	1,5	0,6
2/mar	1,8	0,7
2/mar	1,5	0,7
2/mar	0,9	0,8
2/mar	0,9	1,1
4/mar	0,1	0,9
4/mar	1,0	1,6
4/mar	1,1	1,8
4/mar	2,0	1,1
5/mar	0,3	1,2
6/mar	0,6	0,8
6/mar	1,0	1,3
6/mar	1,1	1,5

6/mar	0,6	1,8
7/mar	0,3	1,8
7/mar	1,5	1,5
7/mar	0,8	1,8
7/mar	1,1	2,1
9/mar	1,4	0,9
9/mar	1,2	1,1
9/mar	0,5	1,2
9/mar	0,6	1,8
11/mar	1,0	0,7
11/mar	1,4	1,8
11/mar	0,8	0,8
11/mar	1,0	2,1
11/mar	0,5	1,4
12/mar	2,2	0,8
12/mar	1,8	0,6
13/mar	1,0	0,6
13/mar	1,4	0,5
13/mar	1,0	0,6
13/mar	1,0	1,0
14/mar	0,6	1,0
14/mar	1,0	0,6
16/mar	1,3	0,8
16/mar	0,8	0,6
16/mar	0,8	0,5
16/mar	1,3	0,9
16/mar	1,0	1,4
18/mar	0,6	0,5
18/mar	0,8	0,9
18/mar	1,4	1,0
19/mar	1,0	2,0
19/mar	1,5	1,9
20/mar	0,4	2,2
20/mar	1,2	2,2
20/mar	0,9	1,0
20/mar	0,7	1,4
23/mar	1,1	0,9
23/mar	1,1	1,1
23/mar	2,7	1,1
23/mar	1,5	1,7
23/mar	1,1	0,9
23/mar	1,3	0,7
23/mar	2,0	1,1
23/mar	1,4	1,1
23/mar	0,8	0,4
25/mar	1,5	1,5

25/mar	1,4	1,1
25/mar	0,6	1,6
25/mar	0,8	0,6
25/mar	1,9	0,7
25/mar	0,7	1,5
26/mar	1,5	0,9
26/mar	1,0	0,8
26/mar	0,9	1,6
27/mar	2,0	2,3
27/mar	1,8	2,1
27/mar	1,3	0,8
27/mar	2,0	0,8
30/mar	0,4	1,8
30/mar	0,8	0,7
30/mar	0,9	0,6
30/mar	1,5	0,6
1/abr	0,6	2,1
1/abr	1,4	1,0
1/abr	1,5	1,1
1/abr	1,5	1,3
1/abr	1,5	0,8
2/abr	0,9	0,8
2/abr	0,3	2,9
2/abr	0,5	1,2
2/abr	0,5	1,3
2/abr	0,6	0,8
6/abr	1,5	0,4
6/abr	0,3	2,1
6/abr	0,5	1,3
6/abr	1,1	0,7
6/abr	1,1	0,9
6/abr	0,6	0,5
6/abr	1,1	0,2
8/abr	1,5	1,8
8/abr	1,0	1,3
8/abr	1,3	2,6
8/abr	1,0	1,2
9/abr	0,6	0,9
9/abr	0,8	1,5
9/abr	0,6	1,7
10/abr	0,7	0,1
10/abr	0,2	0,6
10/abr	1,5	0,9
11/abr	1,7	0,6
11/abr	0,6	1,6
11/abr	1,1	1,8

13/abr	1,0	0,3
13/abr	0,7	0,2
13/abr	0,3	1,4
13/abr	0,9	1,1
15/abr	1,2	0,5
15/abr	1,3	2,1
15/abr	0,8	1,1
15/abr	0,9	0,8
15/abr	1,1	1,1
16/abr	1,0	0,3
16/abr	0,8	0,5
16/abr	0,7	4,1
16/abr	1,3	1,7
17/abr	1,3	1,2
17/abr	1,3	1,4
17/abr	1,8	2,1
17/abr	1,1	1,8
20/abr	1,5	1,1
20/abr	0,3	1,5
20/abr	0,7	0,1
20/abr	0,2	1,4
20/abr	2,0	0,4
20/abr	0,2	0,6
20/abr	0,3	1,2
22/abr	1,0	0,6
22/abr	1,3	0,8
22/abr	0,9	0,1
22/abr	1,3	0,5
22/abr	0,9	1,4
23/abr	1,0	0,6
24/abr	0,5	1,0
24/abr	0,8	0,8
24/abr	1,3	1,1
24/abr	1,6	1,0
27/abr	0,5	0,3
27/abr	0,4	0,1
27/abr	0,4	1,3
30/abr	0,4	0,2
30/abr	1,0	2,0
30/abr	1,0	0,6
2/mai	1,5	1,2
4/mai	0,6	1,1
4/mai	1,0	1,0
4/mai	0,5	0,6
6/mai	0,6	1,8
6/mai	0,4	1,1

6/mai	0,8	1,1
7/mai	0,4	1,1
7/mai	0,4	1,9
8/mai	1,4	1,8
8/mai	0,8	1,8
11/jan	0,6	1,2
11/jan	0,6	0,9
11/jan	0,8	0,2
11/jan	1,0	1,9
11/jan	0,8	1,3
14/mai	1,5	1,4
15/mai	0,8	0,6
15/mai	0,5	0,9
18/mai	0,8	0,2
18/mai	0,8	1,1
18/mai	0,3	0,8
18/mai	0,2	0,6
18/mai	0,3	0,8
20/mai	0,8	2,6
20/mai	0,5	1,3
20/mai	1,2	1,3
20/mai	0,5	2,1
20/mai	0,4	1,8
21/mai	0,3	1,4
22/mai	0,8	1,9
22/mai	1,4	0,9
22/mai	0,6	1,9
23/mai	0,2	0,8
25/mai	0,8	0,8
25/mai	0,7	0,3
25/mai	0,8	2,3
25/mai	0,7	1,0
27/mai	1,1	1,2
28/mai	1,0	0,6
29/mai	0,4	0,9
30/mai	0,7	1,3
30/mai	1,0	2,4
1/jun	0,7	2,1
1/jun	0,6	1,1
1/jun	0,5	2,2
3/jun	1,3	1,3
4/jun	0,4	1,1
5/jun	1,0	1,9
8/jun	0,7	1,4
8/jun	0,5	1,8
8/jun	0,7	2,3

8/jun	0,3	0,6
11/jun	0,7	0,4
11/jun	0,2	0,8
11/jun	0,4	0,6
15/jun	0,8	0,8
17/jun	0,7	1,3
18/jun	0,8	1,1
19/jun	1,0	1,7
20/jun	0,8	1,0
22/jun	0,2	0,6
22/jun	0,2	1,0
22/jun	0,7	0,8
24/jun	1,0	1,2
25/jun	0,9	1,2
25/jun	0,7	1,6
25/jun	0,3	2,6
25/jun	0,4	3,0
26/jun	0,9	1,8
26/jun	1,4	1,8
28/jun	0,8	1,3
28/jun	0,5	1,1
28/jun	0,7	1,6
28/jun	0,4	1,3
2/jul	1,4	1,3
3/jul	1,2	1,4
3/jul	0,5	1,6
3/jul	0,3	1,4
4/jul	0,4	1,5
4/jul	0,4	2,2
4/jul	0,6	1,8
6/jul	0,2	1,2
6/jul	0,4	2,2
6/jul	0,6	1,8
10/jul	0,4	1,1
13/jul	0,8	0,8
13/jul	0,7	1,2
13/jul	0,9	0,6
13/jul	0,8	0,6
13/jul	0,9	0,8
13/jul	0,4	1,8
15/jul	0,4	1,2
16/jul	0,7	1,1
17/jul	0,6	1,0
17/jul	0,8	1,5
17/jul	0,3	1,0
18/jul	1,4	0,6

18/jul	0,4	1,4
19/jul	1,0	1,2
20/jul	0,3	1,2
22/jul	0,5	1,4
23/jul	2,1	1,0
23/jul	1,0	1,4
23/jul	0,6	0,9
24/jul	0,2	1,1
24/jul	0,1	1,5
25/jul	0,2	0,9
27/jul	0,5	1,3
27/jul	0,9	1,1
27/jul	1,0	1,3
30/jul	0,9	0,4
31/jul	0,8	1,0
31/jul	1,0	1,1
31/jul	1,4	1,0
31/jul	0,8	1,0
17/ago	0,3	1,1
17/ago	0,2	0,2
17/ago	0,2	0,4
17/ago	0,4	0,8
20/ago	0,3	3,0
20/ago	0,2	2,6
20/ago	0,5	2,0
21/ago	1,0	0,7
21/ago	0,5	1,4
21/ago	0,2	3,0
21/ago	0,3	1,9
24/ago	0,4	0,4
24/ago	0,2	1,2
24/ago	0,3	1,0
24/ago	0,4	1,1
27/ago	0,3	2,0
27/ago	0,5	1,8
27/ago	0,7	2,2
28/ago	0,4	0,8
29/ago	0,2	1,0
31/ago	0,5	1,0
4/set	0,9	1,2
7/set	0,3	0,9
7/set	0,3	1,1
7/set	0,3	0,8
7/set	0,9	0,2
7/set	1,0	0,8
9/set	1,5	1,1

9/set	1,5	1,2
10/set	0,2	1,3
10/set	0,3	0,9
10/set	0,5	0,2
11/set	1,5	0,7
11/set	1,4	2,5
14/set	0,2	0,9
14/set	0,2	1,4
14/set	0,2	2,1
14/set	0,8	4,1
14/set	0,5	1,6
17/set	0,7	1,8
18/set	0,6	1,1

22/jan/15	1,1
23/jan/15	1
23/jan/15	1
26/jan/15	18,1
26/jan/15	12
26/jan/15	1,6
26/jan/15	1,3
26/jan/15	17,6
26/jan/15	6,7
28/jan/15	3,7
28/jan/15	14,2
28/jan/15	18,3
28/jan/15	8,5
29/jan/15	9,1
29/jan/15	14,2
29/jan/15	4,6
2/fev/15	16
4/fev/15	1,9
4/fev/15	17,6
7/fev/15	2,6
7/fev/15	11,4
7/fev/15	2
9/fev/15	6,6
9/fev/15	1,4
9/fev/15	2,6
9/fev/15	1,7
9/fev/15	2,6
11/fev/15	9
13/fev/15	14
13/fev/15	4,7
14/fev/15	7,1
14/fev/15	0,7
14/fev/15	0,9
15/fev/15	1,6
15/fev/15	17,1
16/fev/15	2,2
16/fev/15	3,1
21/fev/15	4,5
23/fev/15	2,4
23/fev/15	4,1
23/fev/15	2,7
23/fev/15	1,9
23/fev/15	1,9
23/fev/15	2,7
23/fev/15	9,9
25/fev/15	18

Tabela 25- Reultados de % 4BS de placas positivas, utilizando as câmaras T₁ e T₂.

Ensaio	% 4BS
3/jan/15	2,4
3/jan/15	12,4
3/jan/15	1,6
3/jan/15	0,9
3/jan/15	1,4
3/jan/15	2,2
3/jan/15	1,5
5/jan/15	0,9
8/jan/15	1,4
8/jan/15	1,3
9/jan/15	2,8
9/jan/15	2
12/jan/15	1,9
12/jan/15	1,5
12/jan/15	2
12/jan/15	5
12/jan/15	2
14/jan/15	1,6
15/jan/15	1,6
15/jan/15	6,7
16/jan/15	6,7
16/abr/15	2,1
16/jan/15	2,6
16/jan/15	4,4
16/jan/15	8
19/jan/15	3,1
19/jan/15	3,2
21/jan/15	8,7
21/jan/15	1,4

26/fev/15	2,6
26/fev/15	2,1
26/fev/15	1,4
26/fev/15	6,9
2/mar/15	1,8
2/mar/15	2,5
2/mar/15	0,9
4/mar/15	18,6
4/mar/15	1,7
7/mar/15	1,9
7/mar/15	14
7/mar/15	10,7
9/mar/15	1,5
9/mar/15	2,1
9/mar/15	6,7
9/mar/15	15,1
9/mar/15	1,8
11/mar/15	9,4
11/mar/15	16,3
11/mar/15	1,6
11/mar/15	1,7
11/mar/15	8,6
16/mar/15	2
16/mar/15	14,7
16/mar/15	2,3
16/mar/15	14
16/mar/15	1,8
18/mar/15	1,6
18/mar/15	2,3
19/mar/15	1,5
19/mar/15	2,9
20/mar/15	1,2
20/mar/15	1,7
23/mar/15	1,8
23/mar/15	3,5
23/mar/15	1,3
23/mar/15	18
23/mar/15	2
23/mar/15	6
23/mar/15	5,5
25/mar/15	1,5
25/mar/15	2,4
26/mar/15	5,7
26/mar/15	1,6
26/mar/15	1,1
26/mar/15	1,4

27/mar/15	1
27/mar/15	2,9
30/mar/15	1,6
30/mar/15	2
30/mar/15	12
30/mar/15	14
30/mar/15	1,8
30/mar/15	18,9
30/mar/15	2,2
1/abr/15	2,6
1/abr/15	1,7
1/abr/15	7,6
6/abr/15	1,9
6/abr/15	1,9
6/abr/15	2
6/abr/15	1,4
7/abr/15	1,2
8/abr/15	10,2
8/abr/15	1,5
9/abr/15	18,1
10/abr/15	16,9
11/abr/15	2,7
13/abr/15	10,9
13/abr/15	2
13/abr/15	10,7
13/abr/15	1,2
15/abr/15	3,9
15/abr/15	1,6
17/abr/15	7,9
18/abr/15	6,6
22/abr/15	10,3
22/abr/15	2
22/abr/15	8,3
22/abr/15	14,4
23/abr/15	2,8
23/abr/15	1,6
24/abr/15	7,9
24/abr/15	1,3
27/abr/15	13,2
29/abr/15	7,6
29/abr/15	2,5
29/abr/15	7,4
30/abr/15	9,2
30/abr/15	2,3
6/mai/15	16,8
6/mai/15	1,5

7/mai/15	2,8
9/mai/15	8,2
11/mai/15	13,1
11/mai/15	6,1
13/mai/15	2,6
13/mai/15	2,7
13/mai/15	5,1
18/mai/15	1,3
20/mai/15	1,4
20/mai/15	1,6
21/mai/15	14,8
25/mai/15	9,2
25/mai/15	2,1
27/mai/15	8,5
28/mai/15	11,6
1/jun/15	3,6
1/jun/15	16,8
1/jun/15	7,4
4/jun/15	15,7
4/jun/15	9,7
8/jun/15	2,3
8/jun/15	14,3
8/jun/15	14,2
8/jun/15	2
15/jun/15	1,6
15/jun/15	2,5
15/jun/15	2,2
15/jun/15	2,7
17/jun/15	3,8
18/jun/15	2,1
18/jun/15	2,9
22/jun/15	12,8
24/jun/15	2,6
24/jun/15	2,1
24/jun/15	18,6
26/jun/15	17,1
28/jun/15	1,8
29/jun/15	1
1/jul/15	2,4
1/jul/15	12,6
10/jul/15	15,6
13/jul/15	15,8
13/jul/15	12,4
15/jul/15	2,4
15/jul/15	18,6
17/jun/15	18

19/jul/15	5,6
22/jul/15	2,2
24/jul/15	5
26/jul/15	11,2
27/jul/15	13,7
27/jul/15	1,8
27/jul/15	2,6
17/ago/15	5,4
17/ago/15	3,9
17/ago/15	3
19/ago/15	2,3
20/ago/15	1,9
24/ago/15	3,3
24/ago/15	11,2
26/ago/15	8,4
26/ago/15	14,7
31/ago/15	5,1
4/set/15	16,7
4/set/15	2,4
7/set/15	1,5
7/set/15	3,5
9/set/15	1,4
9/set/15	4,1
11/set/15	14,7
14/set/15	13,5
14/set/15	8,3
16/set/15	15,1
16/set/15	2

Tabela 26- Resultados de placas negativas na câmara C₁

Ensaio	% H	Pb res.
22/jun	0,3	2,4
22/jun	0,6	1,1
29/jun	0,3	1,2
6/jul	0,3	0,8
10/jul	0,4	1,0
31/ago	0,2	0,8

Tabela 27- Resultados de placas positivas na câmara C₁

Ensaio	% H	Pb res.
17/jun	1,5	1,3
17/jun	1,0	0,1
24/jun	0,8	1,1

3/jul	0,5	1,5
8/jul	1,0	0,6
8/jul	0,4	0,5
13/jul	0,6	1,1
15/jul	1,4	0,6
18/jul	0,5	0,6
18/jul	0,5	0,6
22/jul	1,5	0,6
24/jul	0,1	1,1
24/jul	1,2	0,6
29/jul	0,7	0,8
31/jul	0,3	0,6
17/ago	0,1	0,5
20/ago	1,8	0,7
24/ago	0,8	0,6
26/ago	0,5	0,7
26/ago	0,1	0,4
28/ago	0,3	0,9
28/ago	0,8	0,6
28/ago	0,2	0,8
31/ago	0,2	1,8
31/ago	0,3	0,8
2/set	0,2	0,6
2/set	0,3	0,5
7/set	0,6	0,3
10/set	0,2	0,2
10/set	0,6	0,5
14/set	0,3	0,3
17/set	2,1	0,1

24/jun/15	1,7
3/jul/15	1,3
8/jul/15	16,9
15/jul/15	10,1
22/jul/15	8,7
29/jul/15	16,6
20/ago/15	2,1
24/ago/15	4,6
26/ago/15	2,7
28/ago/15	13,3
2/set/15	11,6
17/set/15	2,2
17/set/15	1,9

Tabela 29- Resultados de % de humidade de placas negativas, de 2014

Ensaio	% H
5/mai	1,9
5/mai	2,2
5/mai	2,2
5/mai	1,9
5/mai	2,0
6/mai	1,8
5/mai	1,4
6/mai	1,3
7/mai	0,7

Tabela 28- Resultados de % 4BS de placas positivas na câmara C₁

Ensaio	% 4BS
17/jun/15	5,4
7/mai	2,7
7/mai	1,3
8/mai	1,1
12/mai	2,1
12/mai	1,5
12/mai	1,0
12/mai	1,4
14/mai	1,5
14/mai	0,4
14/mai	0,6
15/mai	1,1
16/mai	1,0
6/jun	0,6
9/jun	0,9
9/jun	1,1
11/jun	1,2
11/jun	1,0
11/jun	1,1
11/jun	0,9
12/jun	0,5
12/jun	0,3
13/jun	0,5
16/jun	0,5
16/jun	0,4
16/jul	1,5
16/jul	0,8
16/jul	1,5
17/jul	1,9
17/jul	1,5
17/jul	1,0
17/jul	1,3
18/jul	1,0
18/jul	1,1
21/jul	1,0
23/jul	0,2
23/jul	1,5

16/mai	1,5
16/mai	0,8
16/mai	0,6
16/mai	0,7
16/mai	1,3
19/mai	1,0
19/mai	2,6
19/mai	1,4
19/mai	1,4
21/mai	2,3
21/mai	1,5
21/mai	0,9
21/mai	0,2
23/mai	1,4
23/mai	1,7
23/mai	1,8
26/mai	2,5
26/mai	1,2
27/mai	0,6
28/mai	1,1
28/mai	0,7
28/mai	0,6
28/mai	0,5
28/mai	0,3
28/mai	0,7
2/jun	1,5
2/jun	0,7
4/jun	0,8
4/jun	1,5
4/jun	1,0
4/jun	0,7
4/jun	0,8
5/jun	1,2
5/jun	0,9

16/jun	0,7
18/jun	0,2
18/jun	1,2
18/jun	1,4
18/jun	1,3
19/jun	1,1
20/jun	1,1
20/jun	0,2
23/jun	1,1
23/jun	1,9
24/jun	1,0
26/jun	1,1
27/jun	0,8
27/jun	0,8
1/jul	0,9
1/jul	0,3
2/jul	1,3
2/jul	1,2
2/jul	0,5
3/jul	1,3
3/jul	1,5
7/jul	1,5
7/jul	1,5
7/jul	0,6
8/jul	0,8
8/jul	0,3
10/jul	0,5
10/jul	0,4
10/jul	0,9
11/jul	0,7
11/jul	0,9
12/jul	1,1
14/jul	1,5
15/jul	0,8

23/jul	0,4
23/jul	0,5
24/jul	1,1
25/jul	0,8
25/jul	0,9
26/jul	1,5
26/jul	1,3
29/jul	0,7
30/jul	0,9
30/jul	0,7
30/jul	0,9
30/jul	0,8
31/jul	1,0
31/jul	0,8

Anexo C – Difracções de raios X e resultados

Tabela 30- Picos pedidos pelo programa Peaks

Posição do pico ($^{\circ}2\theta$)	Fase
9,03	3BS
10,70	4BS
23,25	α -PbO ₂
25,40	β -PbO ₂
26,35	Pb ₃ O ₄
26,65	1BS
27,40	3BS
27,58	4BS
29,08	β -PbO
29,68	PbSO ₄
30,32	β -PbO
31,27	Pb
33,56	4BS
34,16	2PbCO ₃ Pb(OH) ₂
36,26	Pb
37,81	β -PbO
48,59	α -PbO
50,55	α -PbO ₂
52,22	Pb
54,76	α -PbO

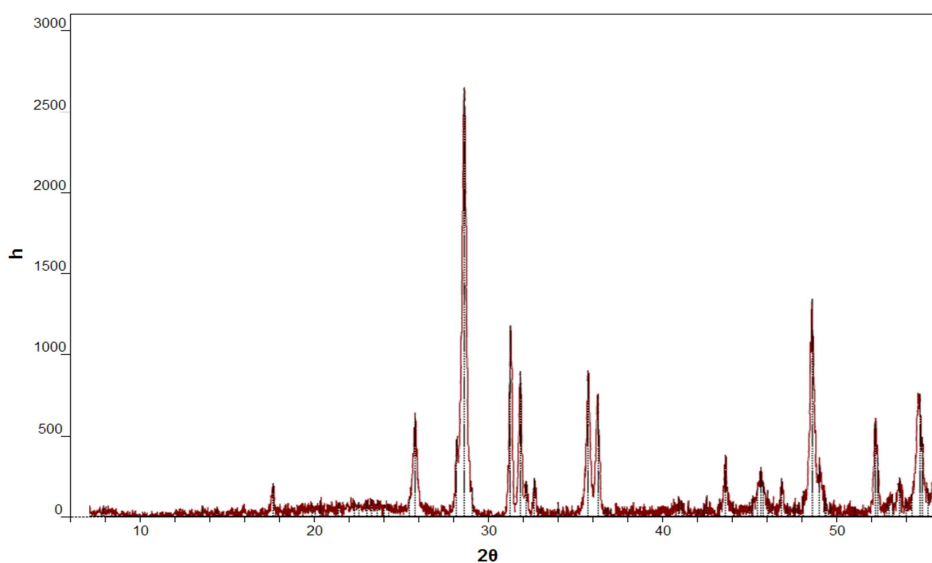


Figura 89- Difracção por raios X do óxido utilizado nas pastas positivas, O_P.

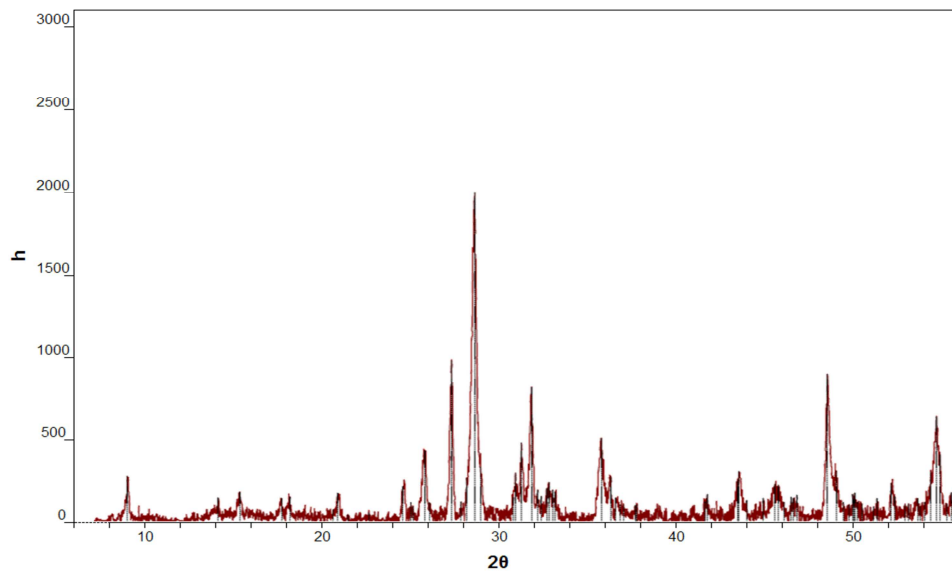


Figura 90- Difrração por raios X da pasta positiva, P_p.

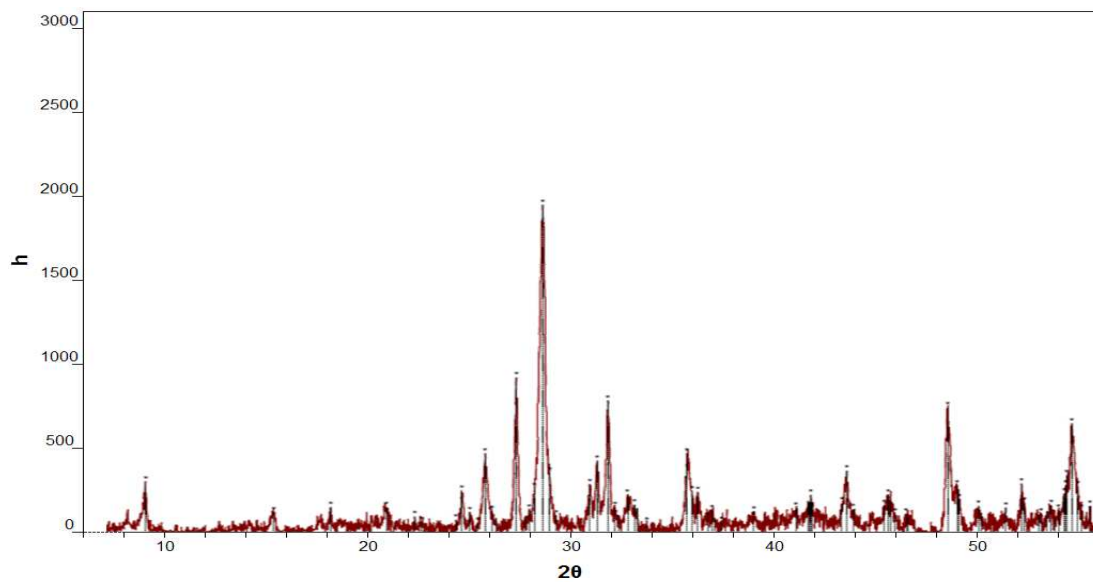


Figura 91- Difrração por raios X da placa após o forno, P₀.

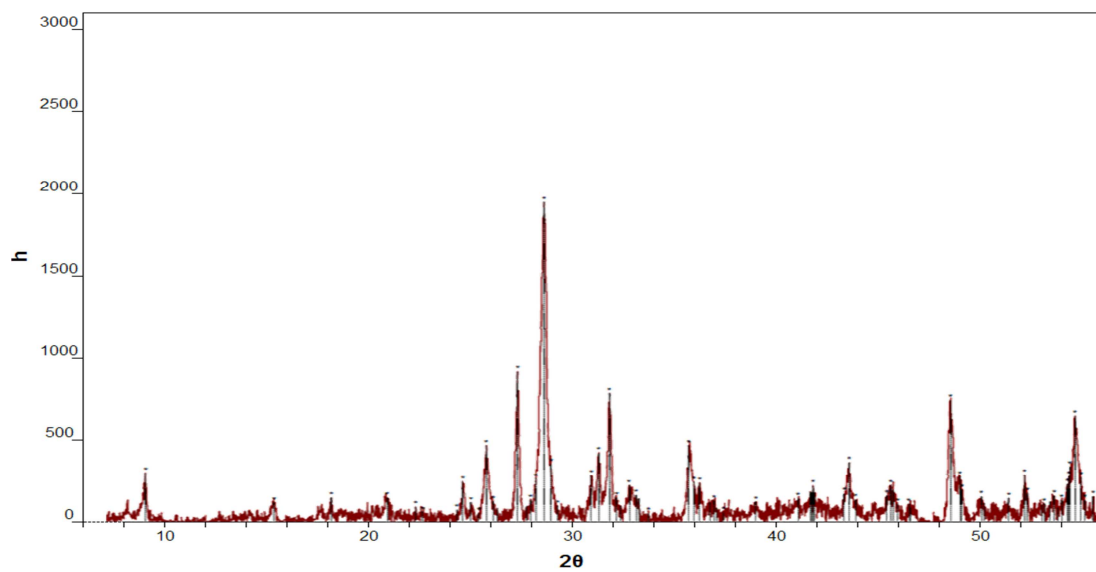


Figura 92- Difrração por raios X da placa positiva no início do cura, P₁.

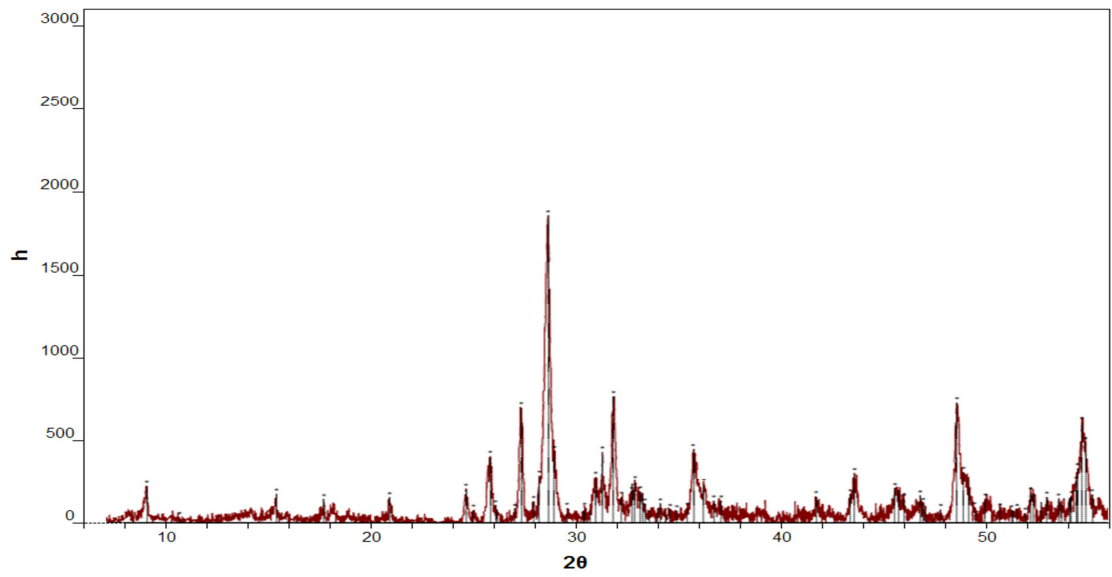


Figura 93- Difraccção por raios X da placa positiva na 1ª hora de cura, P₂.

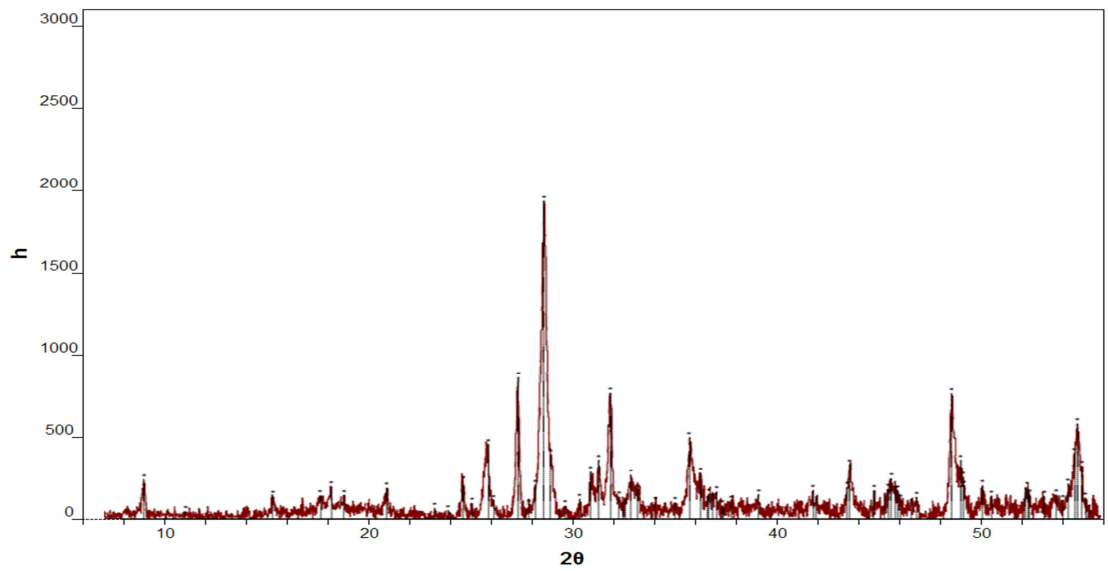


Figura 94- Difraccção por raios X da placa positiva na 4ª hora de cura, P₃.

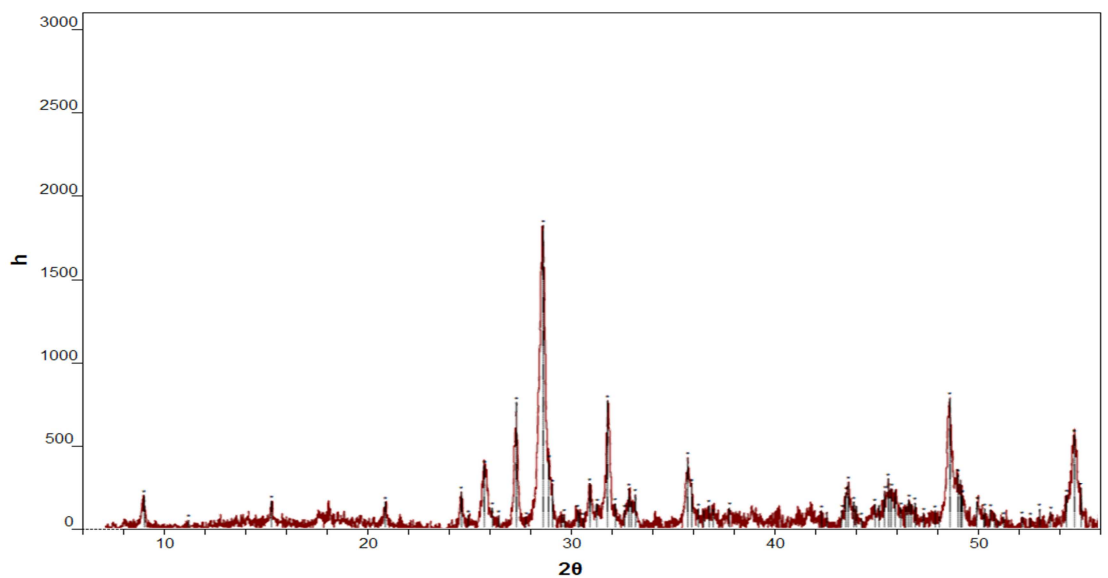


Figura 95- Difraccção por raios X da placa positiva na 7ª hora de cura, P₄.

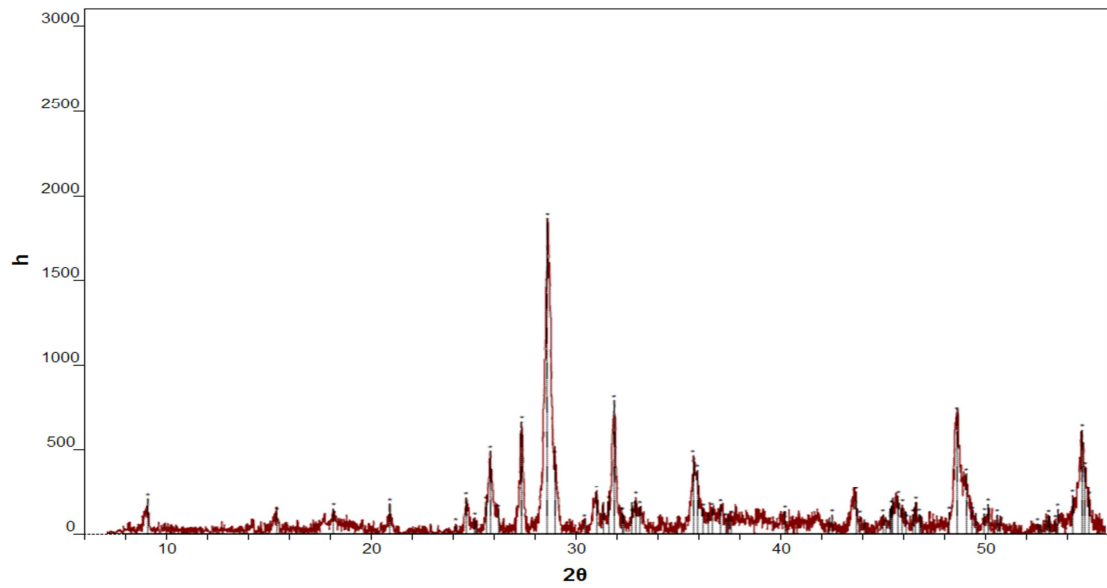


Figura 96- Difrração por raios X da placa positiva na 10ª hora de cura, P₅.

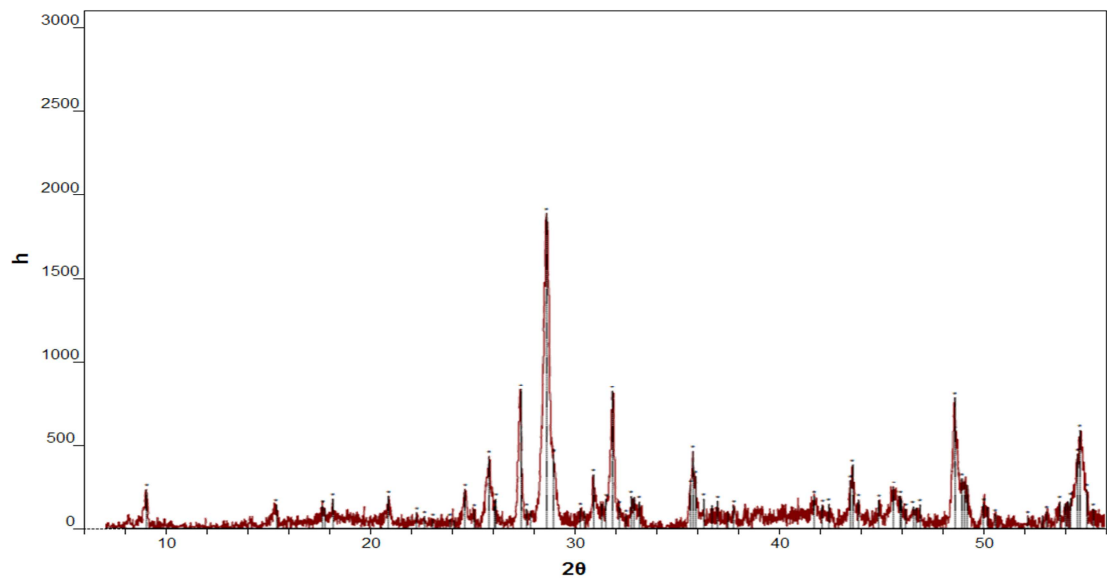


Figura 97- Difrração por raios X da placa positiva na 13ª hora de cura, P₆.

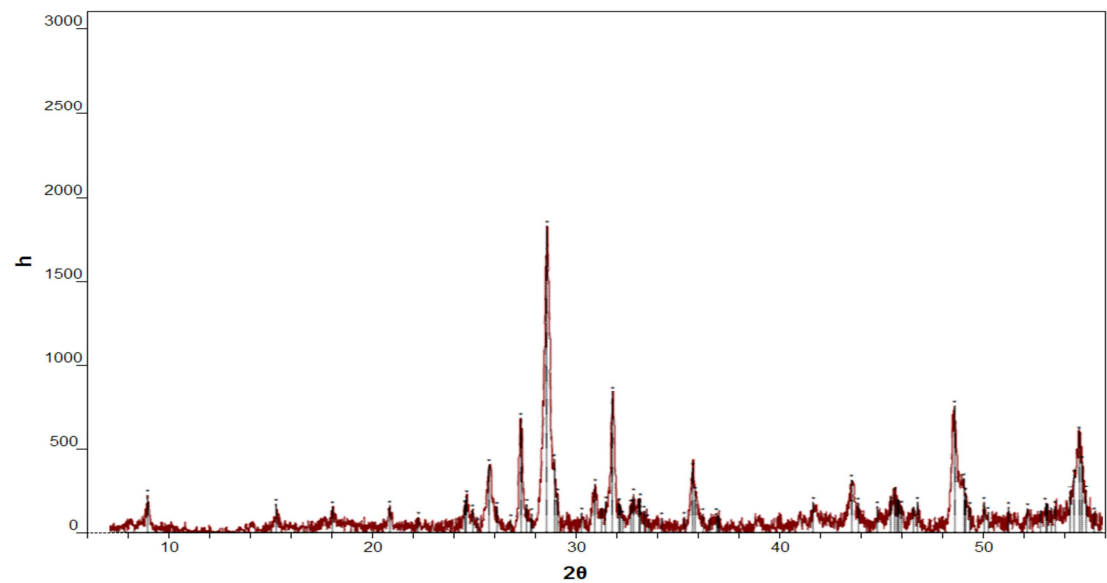


Figura 98- Difrração por raios X da placa positiva na 16ª hora de cura, P₇.

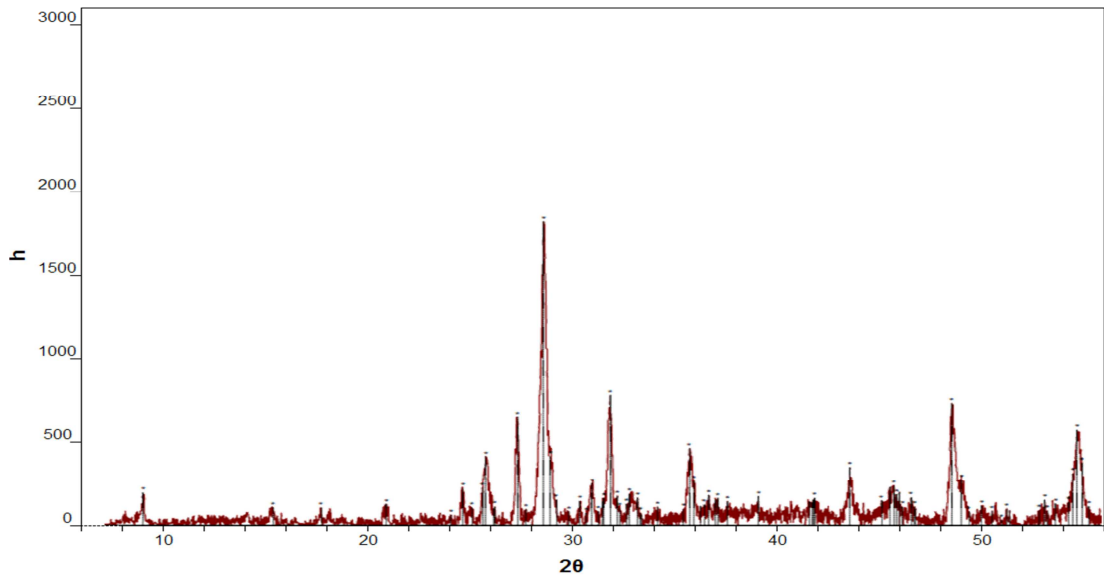


Figura 99- Difracción por raios X da placa positiva na 19ª hora de cura, P₈.

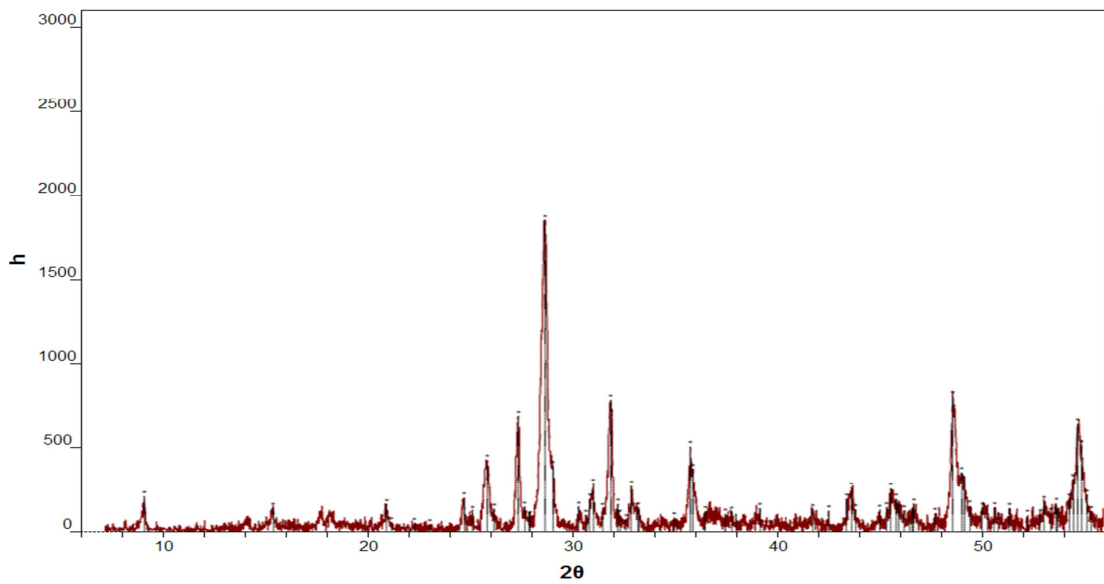


Figura 100- Difracción por raios X da placa positiva no final da cura, P₉.

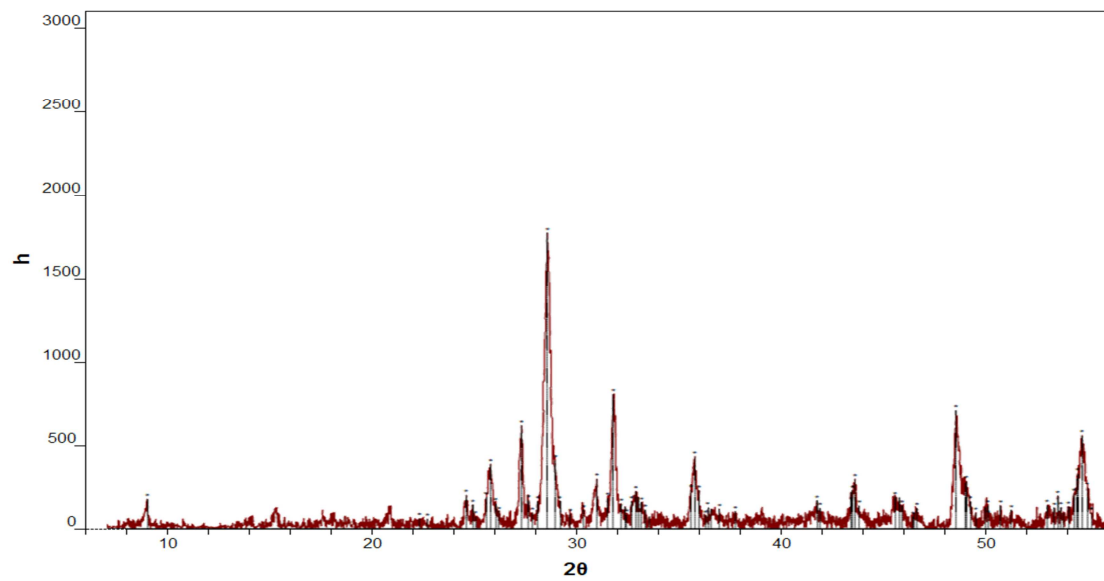


Figura 101- Difracción por raios X da placa positiva no final da secagem, P₁₀.

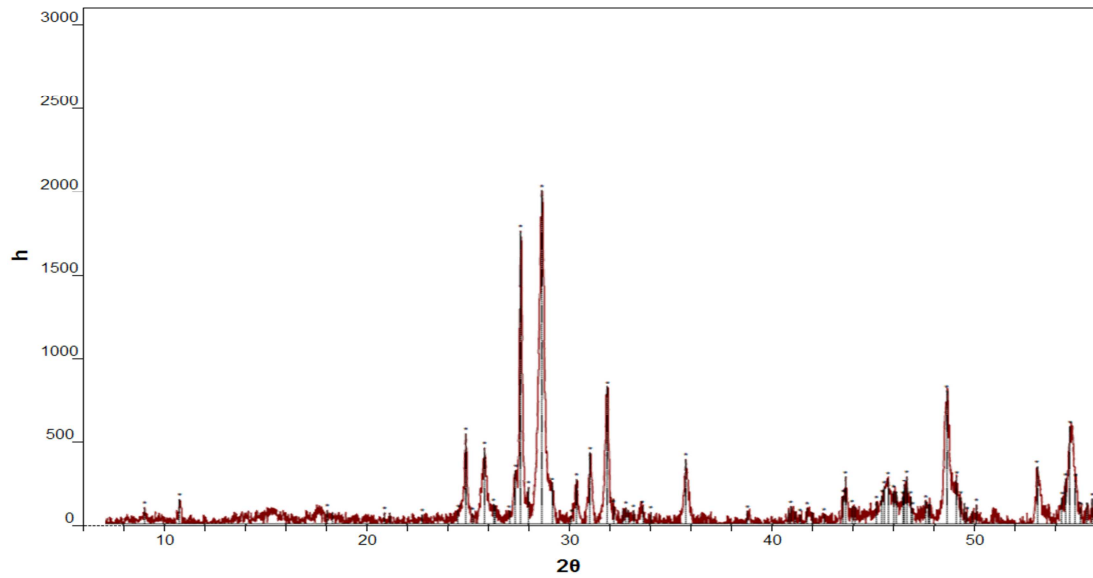


Figura 102- Difraccção por raios X da placa positiva com alto conteúdo de 4BS, P_{4BS}.

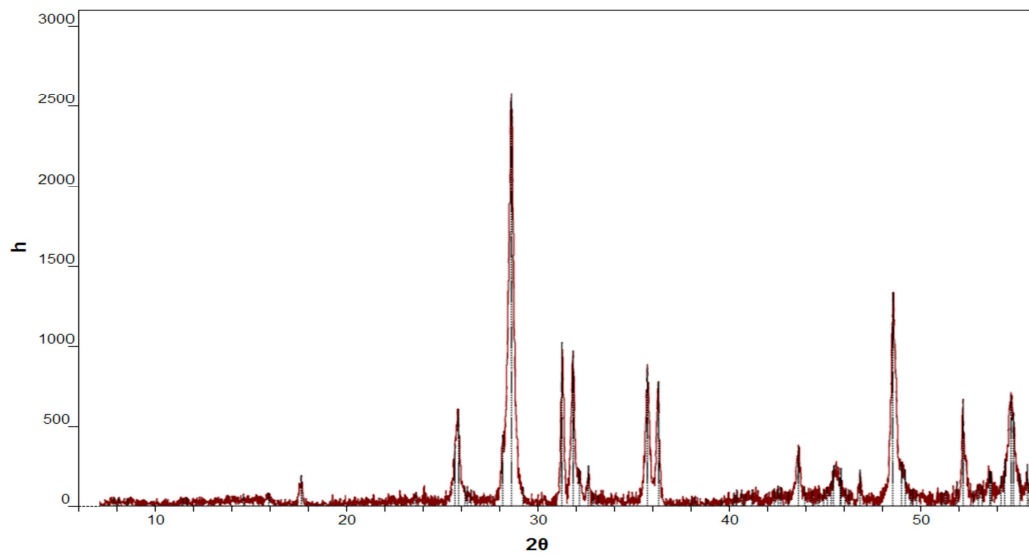


Figura 103- Difraccção por raios X do óxido utilizado nas pastas negativas, O_N.

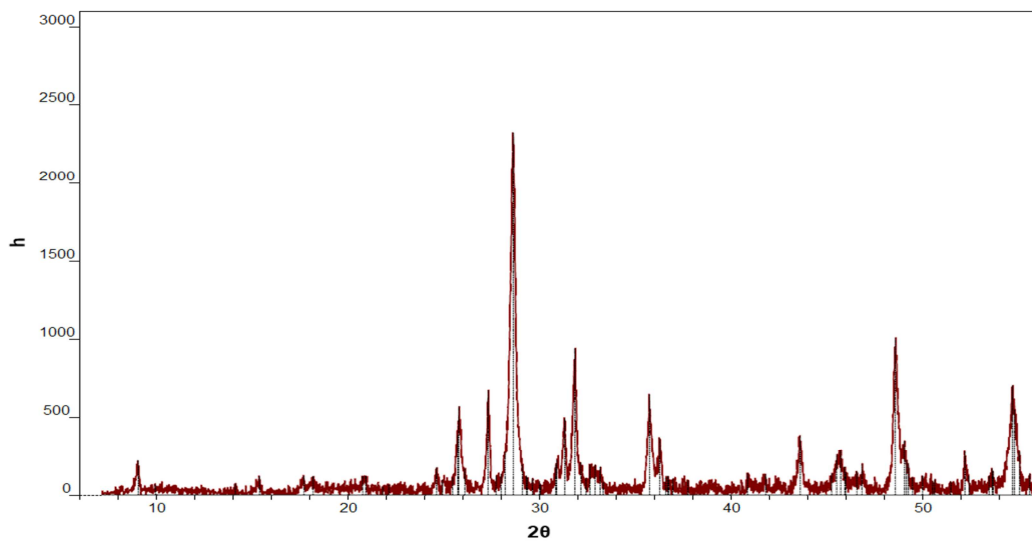


Figura 104- Difraccção por raios X da pasta negativa, P_N.

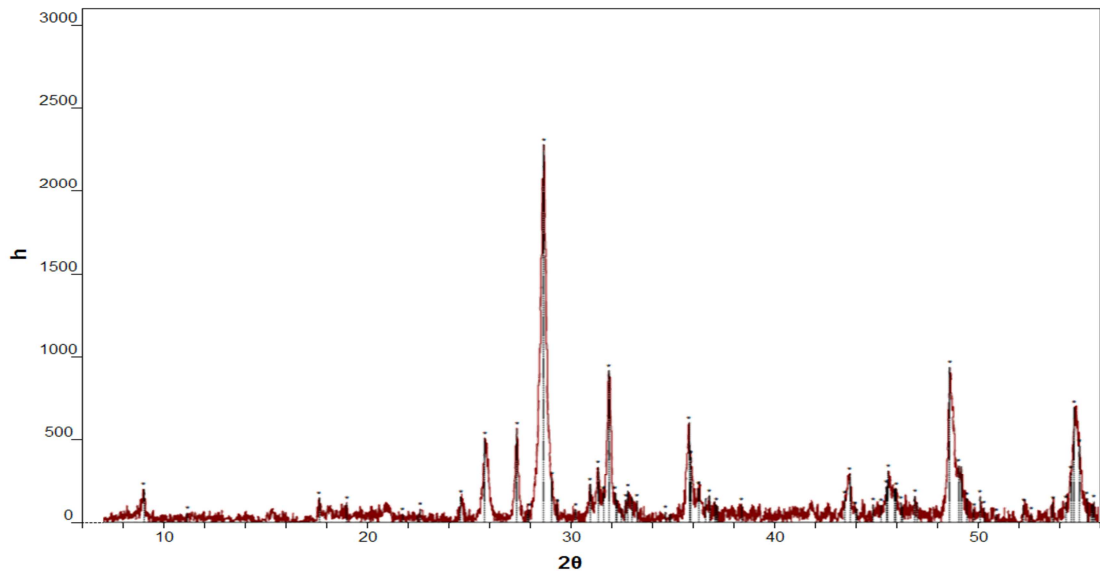


Figura 105- Difraccção por raios X da placa negativa após forno, N₀.

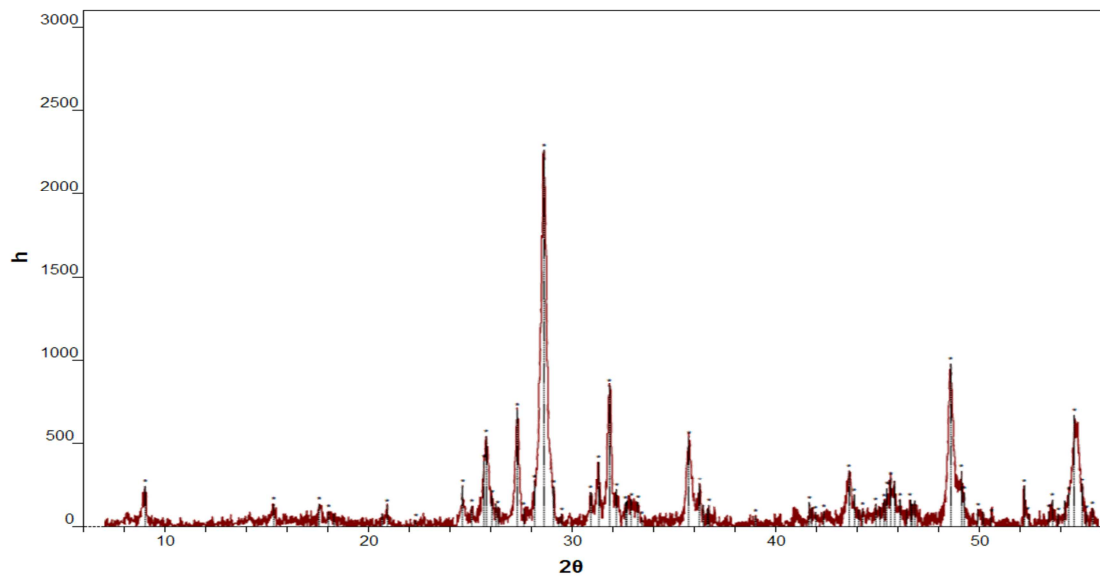


Figura 106- Difraccção por raios X da placa negativa no início da cura, N₁.

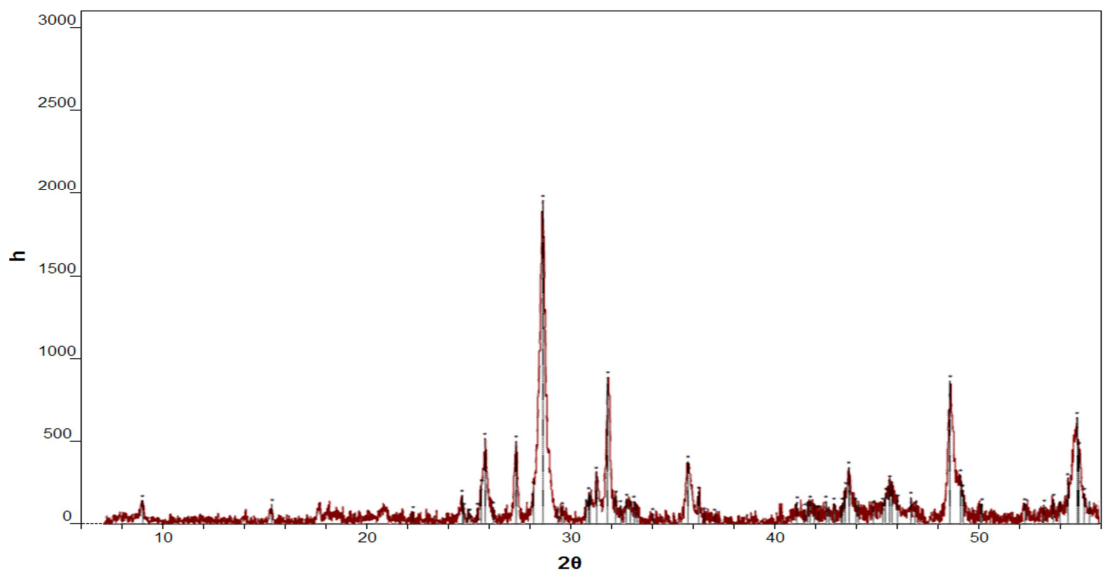


Figura 107- Difraccção por raios X da placa negativa na 1ª hora de cura, P₂.

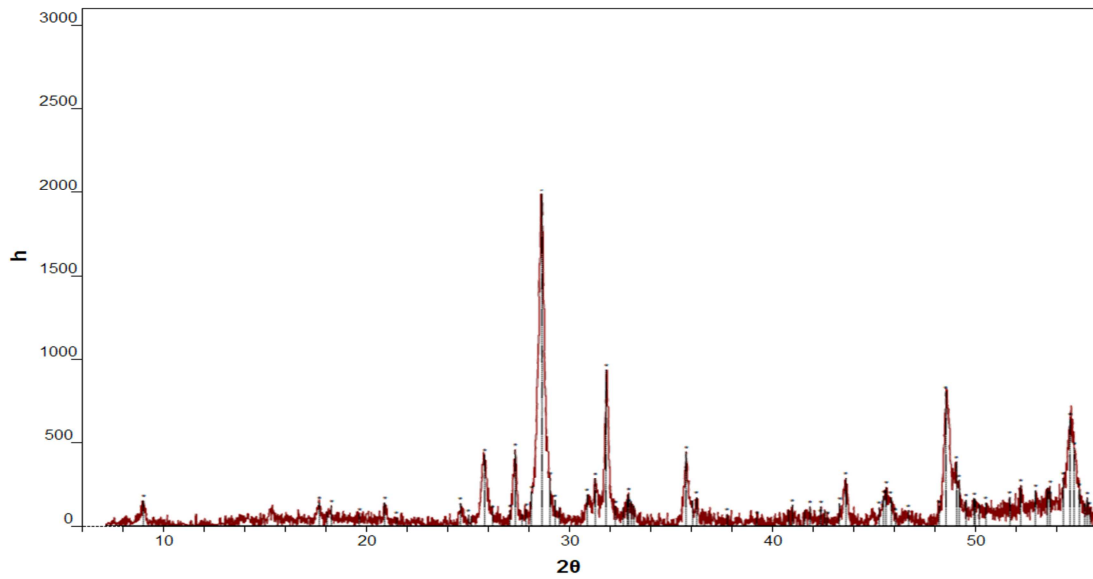


Figura 108- Difraccção por raios X da placa negativa na 4ª hora de cura, P₃.

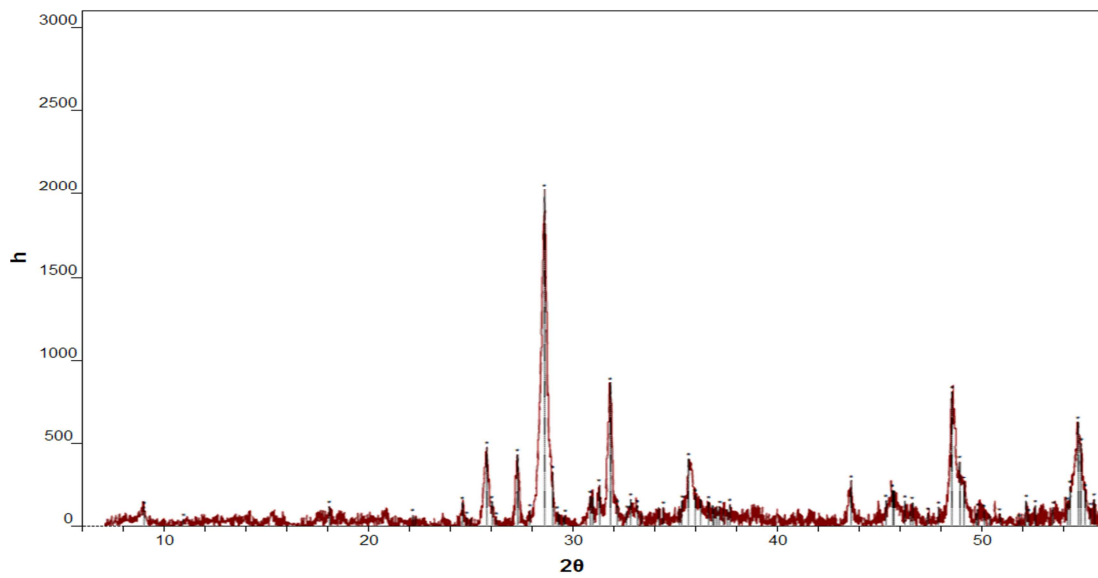


Figura 109- Difraccção por raios X da placa negativa na 7ª hora de cura, P₄.

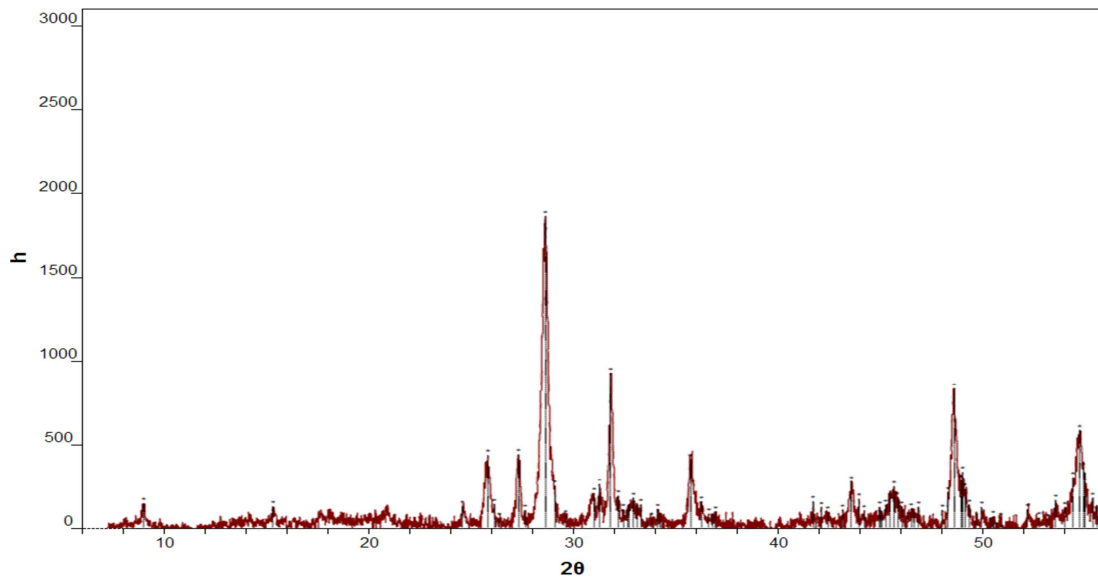


Figura 110- Difraccção por raios X da placa negativa na 10ª hora de cura, P₅.

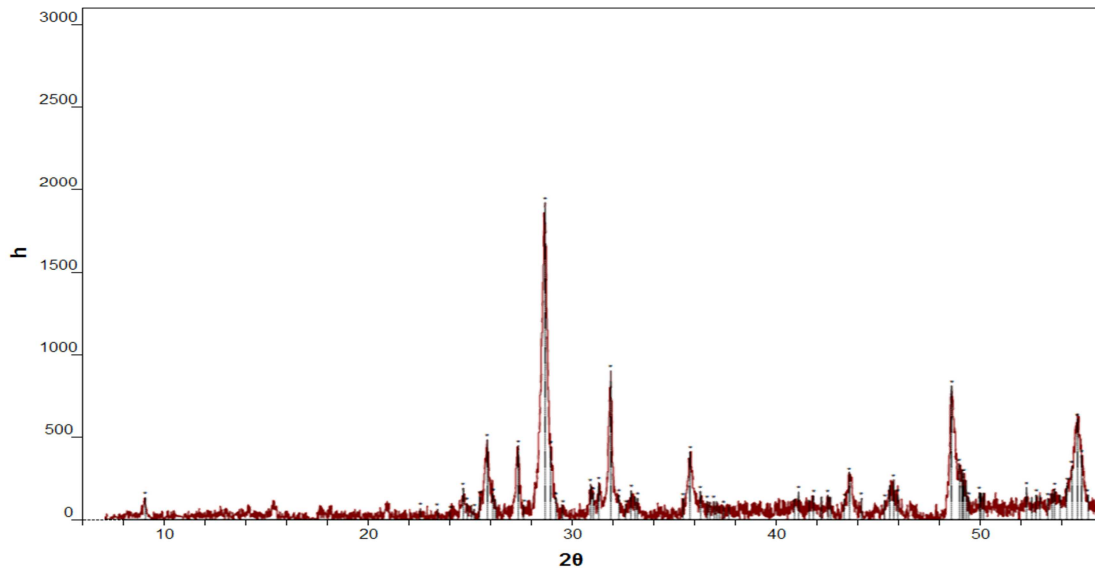


Figura 111- Difracção por raios X da placa negativa na 13ª hora de cura, P₆.

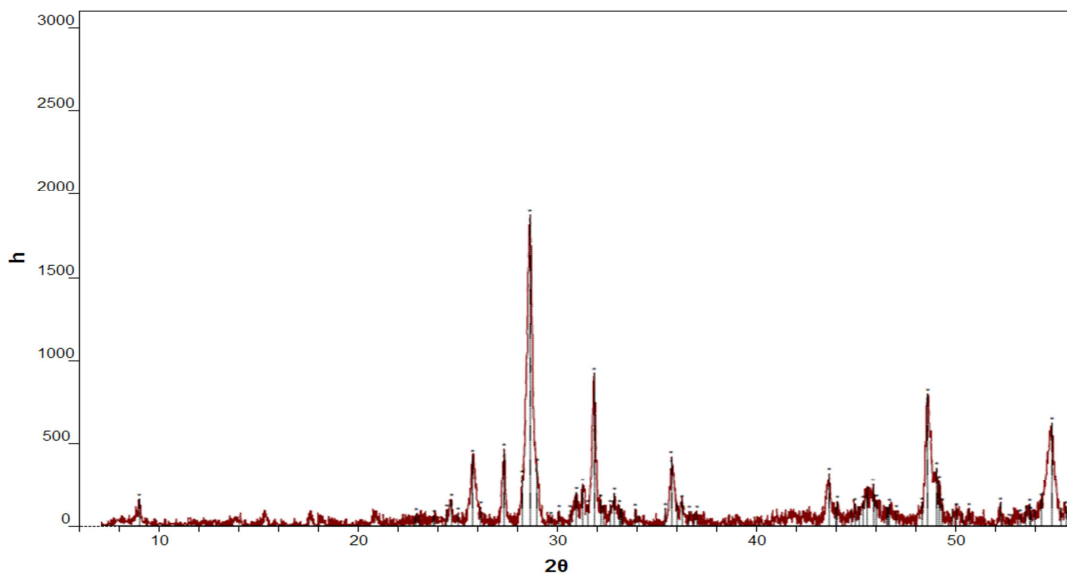


Figura 112- Difracção por raios X da placa negativa na 16ª hora de cura, P₇.

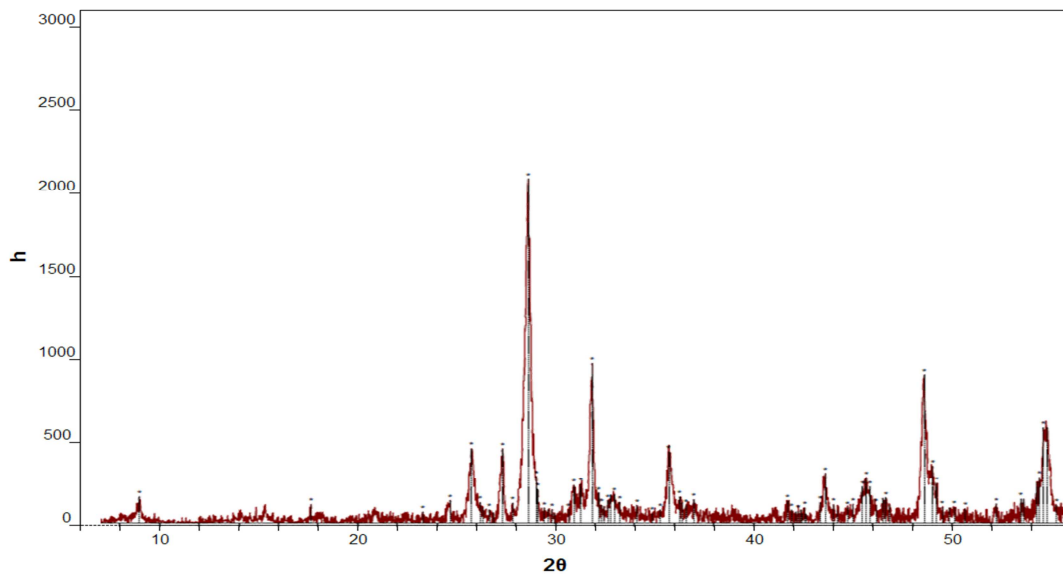


Figura 113- Difracção por raios X da placa negativa na 19ª hora de cura, P₈.

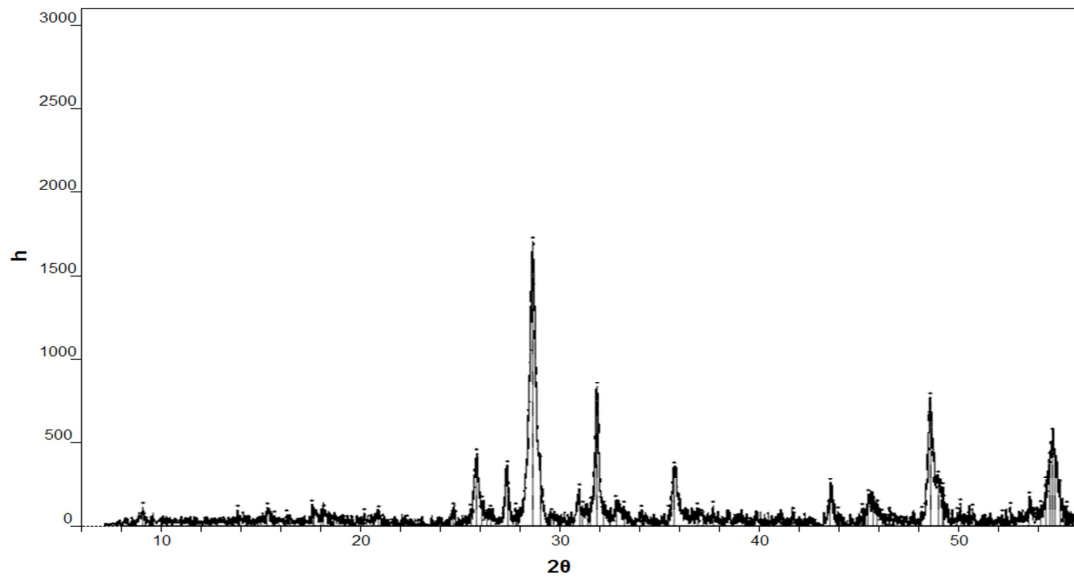


Figura 114- Difrração por raios X da placa negativa no final de cura, P9.

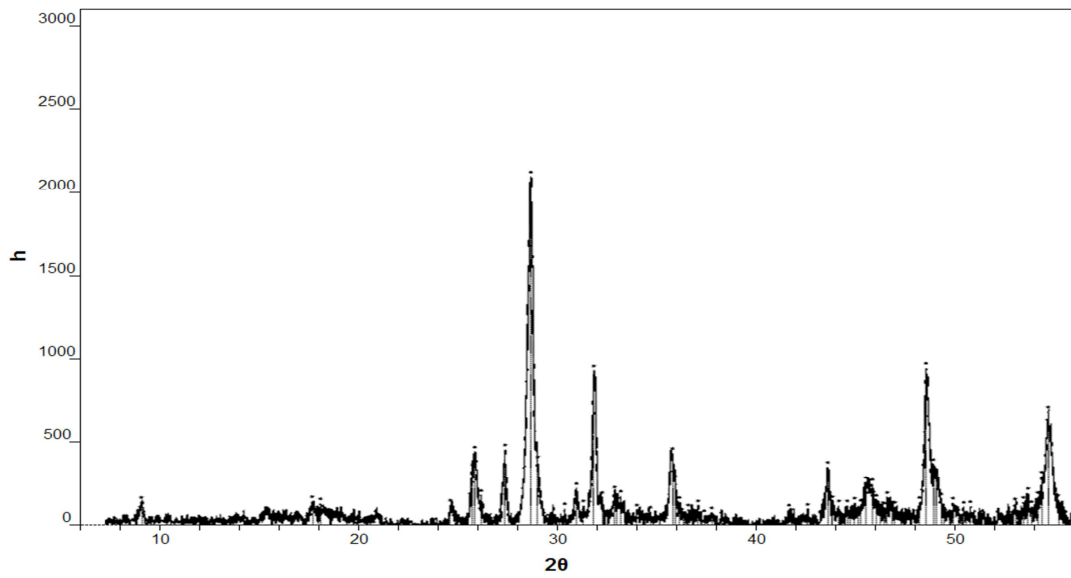


Figura 115- Difrração por raios X da placa negativa no final de secagem, P10.

Tabela 31- Resultados da difracção por raios X realizada em placas negativas *Concast* ao longo do sazonamento (erro de ± 4).

Amostra	Húm.%	PbRes.	4BS	3BS	BS	Pb	α -PbO	β -PbO	α -PbO ₂	β -PbO ₂	PbSO ₄	Pb ₃ O ₄	Hydrocerussite
O _N	-	25,7	-	-	-	25,7	71,7	-	-	-	-	2,6	-
P _N	10,6	13,1	-	19,1	-	13,1	52,6	2,4	4,5	2	6,3	-	-
N ₀	8,85	8,5		21,8		8,5	66	3,7					
N ₁	8,12	8,2	1,7	23,7		8,2	56,8	2,6	4,7				
N ₂	8,71	8,2		19		8,2	62,6			2,6	7,6		
N ₃	8	5,5	1,3	19,1		5,5	61,9	4,8	7,3				
N ₄	7,4	5,1		17		5,1	63,2	5			6	1,4	2,3
N ₅	3,99	5	2,1	17,4		5	57,6	3,1	7,6		4,4	1	1,8
N ₆	1,88	4,4	1,4	17,7		4,4	61,4	6,4	5	3,7			
N ₇	1,1	4,2		18,6		4,2	57,8	5,6	9,4		3,3		1,1
N ₈	0,63	3,6		17,7	0,4	3,6	61	4,2	3,2		6,1	2	1,9
N ₉	0,71	1,8		15,7		1,8	66,2	6,8			4,9	2,7	1,9
N ₁₀	0,46	0,9		16,7		0,9	67,6	7,4	7,4				

Tabela 32- Resultados da difração por raios X realizada em placas positivas ao longo do sazonalamento (erro de ± 4).

Amostra	Húm.%	PbRes.	4BS	3BS	BS	Pb	α -PbO	β -PbO	α -PbO ₂	β -PbO ₂	PbSO ₄	Pb ₃ O ₄	Hydrocerussite
O _p	-	26,4	-	-	-	34,5	57,2	1,6	5,1	1,6	5,1	1,6	-
P _p	13,6	21,2	-	25,8	-	21,2	42,8	3,8	6,4	-	-	-	-
P ₀	10,86	16,6		28		16,6	46	6,4			1,8		1,2
P ₁	10,77	14,5		30,1		14,5	48	4,1		1,3		2,1	
P ₂	9,66	14,4	0	25,7		14,4	49,8	6,3					2,1
P ₃	9,18	12,7		23,9		12,7	40,9	5,8	11,7				0,8
P ₄	8,29	6,8		23,8		6,8	46,8	5,3	8,7			6,8	
P ₅	2,36	6,7		24,7		6,7	50,9	7,3	10,4				
P ₆	3,64	6,5	2	28,2		6,5	50,1	7,7	5,6				
P ₇	5,14	5,1	5	26,6		5,1	55,3	6,5					1,5
P ₈	1,83	3,2	2,1	25		3,2	53,1	7,2	7,6				1,8
P ₉	1,83	2,3	2,6	24,3		2,3	52,8	7,6	10,4				
P ₁₀	0,11	1,5	4,4	24,4		1,5	55,8	7,9			6		
P _{4BS}		0,2	40,9	8,9		0,2	44,9	3,1					2