

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Influência da Qualidade do Pó de Zinco na
Geração de Hidrogênio em Pilhas Alcalinas”**

Autor: Tone Takayama Filho
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Abril / 2007

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular, ao Prof. Afonso Henrique Martins, pela paciência, dedicação e orientação segura da estruturação da dissertação.

À minha esposa e filhos, pelo apoio, pelo carinho e pela compreensão nos momentos de minha falta dentro de casa.

À Votorantim Metais, pelo suporte financeiro e pela permissão por desenvolver este tema tão empolgante;

À Panasonic do Brasil, pelo apoio técnico e analítico, pelo fornecimento das amostras de pó de zinco de referências internacionais e, em particular, aos Srs. Charleston Castellani e Mamoru Saito, pela disponibilidade em ajudar.

Aos demais professores e funcionários do CPGEM, pela atenção e ajuda nos momentos difíceis.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo pela realização dos testes de atomização e, em particular, ao eng. Daniel Rodrigues, pela dedicação aos testes e apoio no direcionamento do trabalho.

Ao amigo e conselheiro Prof. Hugo Radino, pelas discussões técnicas de alto nível e o aconselhamento balizado e seguro nos momentos de decisão.

À Votorantim Metais nas pessoas: do eng. José Geraldo da Silva Junior, pela motivação; ao técnico José Carlos dos Santos, pela dedicação e apoio na condução dos testes experimentais e, ao pessoal do Laboratório Central, pelo suporte analítico.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS E OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
3.	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	3
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1.	Pilhas e baterias.....	5
4.2.	Efeitos de aditivos em pós de liga de zinco na supressão do desprendimento de hidrogênio.....	14
4.3.	Desempenho eletroquímico de gel de pós de zinco em soluções alcalinas.....	20
4.4.	Melhoramento da capacidade a alta taxa da bateria de Zn-MnO ₂	29
5.	METODOLOGIA.....	42
5.1.	Materiais.....	42
5.2.	Metodologia de trabalho.....	42
5.2.1.	Amostragem e preparação do pó de zinco produzido na Votorantim Metais.....	44
5.2.2.	Caracterização física, química e morfológica do pó de zinco produzido pela Votorantim Metais.....	44
5.2.3.	Avaliação do “gassing” do pó de zinco.....	45
5.2.4.	Busca de referência internacional de qualidade de pó de zinco destinado à fabricação de pilhas alcalinas.....	46
5.2.5.	Caracterização física, química e morfológica do pó de zinco sintético conforme referência internacional de qualidade.....	46
5.2.6.	Avaliação do “gassing” do pó de zinco padrão internacional.....	47
5.2.7.	Produção de pós de zinco sintético com composições químicas pré-determinadas e variáveis.....	47
5.2.8.	Avaliação do efeito do teor de ferro do pó de zinco, da granulometria e da morfologia do pó de zinco e do teor de índio na liga em relação ao “gassing” do pó de zinco.....	51
5.2.9.	Comparativo das características de qualidade dos pós de zinco avaliados.....	52
5.2.10.	Conclusões.....	53
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
6.1.	Caracterização dos pós de zinco da Votorantim Metais e dos pós de referência.....	54
6.1.1.	Caracterização química.....	54

6.1.2. Caracterização morfológica.....	55
6.1.3. Caracterização física e determinação de “gassing” dos pós de zinco.....	57
6.2. Verificação do efeito do teor de ferro, granulometria e do teor de índio do pó de zinco na geração de “gassing”.....	58
7. CONCLUSÕES.....	69
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
10. ANEXOS I – OUTROS TIPOS DE BATERIAS.....	74
11. ANEXO II – GLOSSÁRIO DE TERMOS DE BATERIAS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Construção de uma pilha primária alcalina de manganês (Dell,2000).....	12
...	
Figura 4.2 – Dispositivo para medida da evolução do gás hidrogênio (Yano et alii, 1987).....	15
Figura 4.3 – Imagens de SIMS de In e Bi sobre a superfície de uma partícula de liga de Zn – Bi (0,025 wt.%) modificada com 0,10 wt.%In pelo processo de revestimento a seco (Yano et alii, 1987).....	16
Figura 4.4 – Imagens de SIMS de In e Pb sobre a superfície de uma partícula de liga de Zn – Pb (0,025 %) modificada com 0,10% In pelo processo de revestimento a seco (Yano et alii, 1987).....	17
Figura 4.5 – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de transmissão (TEM) da seção transversal de uma partícula de liga Zn – Bi (0,025%) modificada com 0,10% In pelo processo a seco (Yano et alii, 1987).....	18
Figura 4.6 – Imagens de SIMS de In e Bi sobre a superfície de uma partícula de liga de Zn – Bi (0,025%) modificada com 0,10% In pelo processo de revestimento a úmido (Yano et alii, 1987).....	18
Figura 4.7 – Curvas de descarga contínua de Zn-In(0,10%)-Bi(0,025%) (linha contínua) e Zn-Hg(0,15%) (linha pontilhada) sob uma carga de trabalho constante de $3,9\Omega$ a 20°C (Yano et alii, 1987).....	19
Figura 4.8 – Curva de descarga de uma liga de Pb – Zn a 100 mA g^{-1} na pilha reconstruída de tamanho C e em uma célula eletroquímica à temperatura ambiente (Huot et alii, 1997).....	21
Figura 4.9 – Curvas de descarga típicas de anodos de zinco de liga Bi(250)Al(300) ou AB, Al(40)Bi(400)In(250) ou ABI-1, e Al(120)Bi(450)In(250) a 100 mA g^{-1} (Huot et alii, 1997).....	24
Figura 4.10 – Dissolução de bismuto ocorrendo a diferentes profundidades de descargas anódicas de anodos de zinco de liga ABI. Somente uma curva linear foi ajustada em 50 e 100 mA g^{-1} (Huot et alii, 1997).....	24
Figura 4.11 – Curvas de descarga de anodos de zinco de ligas com 6%Hg-Pb-Zn, Pb-Zn e ABI a 0°C . Aqui ABI refere-se a Al(120)Bi(450)In(250). (Huot et alii, 1997).....	27
Figura 4.12 – Curvas de descarga de pós de zinco puro a $1,5\text{ A.g}^{-1}$ na temperatura ambiente (Huot et alii, 1997).....	28

Figura 4.13 – Micrografias destacando a morfologia superficial de pós de zinco: (a) pó de zinco obtido a partir de zinco líquido; (b) pó de zinco dendrítico eletrolítico, a 250 mA.cm^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Yang et alii, 2002).....	31
Figura 4.14 – Efeito do teor de ZnO no desempenho de pilhas de Zn-MnO ₂ de laboratório a uma taxa de descarga de 200 mA, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pilha com 20% por peso de zinco dendrítico eletrolítico (Yang et alii, 2002).....	32
Figura 4.15 - Efeito do teor de pó de zinco dendrítico sobre o desempenho de pilhas Zn-MnO ₂ de laboratório, a taxas de descarga de 200 mA, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) 80% por peso; (b) 50% por peso; (c) 29% por peso de pó de zinco eletrolítico no gel (Frackowiak et alii, 1998).....	33
Figura 4.16 - Comparação do desempenho de pilha comercial AA com pilha Zn-MnO ₂ de laboratório a uma taxa de descarga de 600 mA, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Yang et alii, 2002).....	33
Figura 4.17 - Efeito do conteúdo de acetato de índio no desempenho eletroquímico de pilhas Zn-MnO ₂ de laboratório a uma taxa de descarga de 200 mA, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	34
Figura 4.18 - Desprendimento de gás contra tempo-em-descarga para dois conjuntos de pilhas LR6, cada uma contendo 19 pilhas. Os volumes coletados em tubos e os volumes dentro de pilhas estão mostrados separadamente (Glaeser et alii, 1998).....	35
Figura 4.19 - Desprendimento total de gás contra tempo-descarga de diversas marcas de pilhas LR6 (Glaeser et alii, 1998).....	36
Figura 4.20 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de uma pilha LR14 contendo um anodo de Zn + 500 ppm de Pb e amalgamado na superfície a 1,5% de Hg (Glaeser et alii, 1998).....	37
Figura 4.21 – Desprendimento total de gás contra tempo de descarga de uma pilha LR14 contendo um anodo de zinco com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi e 300 ppm de In (Glaeser et alii, 1998).....	38
Figura 4.22 – Desprendimento total de gás contra tempo de descarga de duas pilhas LR14 contendo anodos de zinco com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi e 300 ppm de In. Uma pilha continha um adicional de 300 ppm de óxido de índio misturado como pó seco no gel (Glaeser et alii, 1998).....	38

Figura 4.23 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de quatro pilhas LR14 contendo diferentes quantidades de aditivos anódicos. Uma pilha continha 300 ppm de In no anodo, mais 300 ppm de óxido de índio no gel (Glaeser et alii, 1998).....	39
Figura 4.24 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de três pilhas. O anodo era constituído de Zn + 500 ppm de Pb + 60 ppm de Bi. Duas pilhas utilizaram zinco convencional, o terceiro tinha o tipo 'UG' (Glaeser et alii, 1998).....	40
Figura 4.25 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de duas pilhas LR14. A composição do anodo era Zn + < 30 ppm Pb + 250 ppm Bi + 800 ppm In (Glaeser et alii, 1998).....	41
Figura 5.1 - Diagrama Representativo das Etapas do Trabalho Experimental.....	43
Figura 5.2 – Equipamentos utilizados para determinação do “gassing”.....	46
Figura 5.3 – Seqüência de preparação da liga de zinco.....	48
Figura 5.4 – Equipamento de atomização do IPT, Modelo Hermiga.....	48
Figura 5.5 – Diagrama esquemático da câmara de atomização.....	50
Figura 6.1 – Efeito do tamanho de partícula sobre a oxidação do pó de zinco.....	55
Figura 6.2 – Micrografias dos pós de zinco produzidos pela Votorantim e dos pós de referência reconhecidos internacionalmente.....	56
Figura 6.3 – Micrografias de seção polida de pós de zinco produzidos pela Votorantim e dos pós de referência.....	56
Figura 6.4 – Efeito do teor de ferro na geração de “gassing” de vários pós de zinco produzidos durante a fase experimental.....	60
Figura 6.5 – Valores médios de “gassing” dos pós de zinco produzidos em baixa e alta pressão de atomização	61
Figura 6.6 – Valores médios de ferro e índio dos pós de zinco produzidos em baixa e alta pressão de atomização	61
Figura 6.7 – Efeito da granulometria do pó de zinco na geração de “gassing” em pilhas alcalinas.....	62
Figura 6.8 – Efeito da fração de finos numa distribuição granulometria de pó de zinco sobre geração de “gassing” em pilhas alcalinas.....	62

Figura 6.9 – Fotos de micrografias do pó de zinco produzido nos experimentos E1 a E8, através do MEV, com detecção de elétrons secundários (100X).....	64
Figura 6.10 – Micrografias do pó de zinco produzido nos experimentos E1 a E8, através do MEV, com detecção de elétrons secundários (200X).....	65
Figura 6.11 – Micrografias do pó de zinco produzido nos experimentos E1 a E8, através do MEV, com detecção de elétrons secundários (200X).....	65
Figura 6.12 – Fotos de micrografias de seção polida dos pós de zinco produzidos nos experimentos de E1 a E8. Vista no microscópio eletrônico (MEV) com detecção de elétrons secundários e no microscópio ótico, respectivamente.....	66
Figura 6.13 – Comparativo do “gassing” entre os pós de zinco com e sem tratamento térmico.....	67
Figura 6.14 – Micrografias de pós de zinco com e sem tratamento térmico.....	68
Figura A-I.1 – Vista em corte de uma bateria do tipo botão de Zinco-Prata (Dell , 2000).....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 – Efeito de aditivos e o processo de modificação com índio sobre o desprendimento de gás hidrogênio (Yano et alii, 1987).....	16
Tabela IV.2 – Análise granulométrica típica do pó de zinco em baterias (Huot, 1997).....	20
Tabela IV.3 – Desempenho relativo de várias ligas de zinco abaixo de -1,1 V (vs. Hg/HgO) em baterias reconstruídas de tamanho C e em células eletroquímicas de tamanho AAA a 100 mAh.g ⁻¹ (Huot et alii, 1997).....	22
Tabela IV.4 – Desempenho de ligas de zinco durante descarga anódica em célula eletroquímica na tensão final de -1,1 V (vs. Hg/HgO), declividade inicial (E-t ^{0,5}), patamar e quedas de tensão (Huot et alii, 1997). (ND – não detectado).....	23
Tabela IV.5 – Desempenho das ligas de zinco AB e ABI durante descarga anódica em células eletroquímicas na tensão final de -1,1 V (vs. Hg/HgO), declividade inicial (E-t ^{0,5}), patamar da curva e quedas na tensão (Huot et alii, 1997). (ND- não detectado).....	23
Tabela IV.6 – Efeito de finos no consumo de material dos anodos de zinco contendo várias liga de zinco. Finos expressos como a fração menor do que a malha 200 (Huot et alii, 1997).....	25
Tabela IV.7 – Serviço à temperatura ambiente (TA) após dias a alta temperatura (AT) de estocagem e a baixa temperatura de serviço de anodos de zinco novos (Huot et alii, 1997).....	26
Tabela IV.8 – Descarga a alta taxa de vários anodos de zinco contendo 63% de ligas de zinco (Huot et alii, 1997).....	27
Tabela IV.9 – Descarga contínua e intermitente à 100 mA g ⁻¹ de ligas de zinco amalgamadas e isentas de chumbo.....	28
Tabela V.1 – Valores nominais de ferro e índio na liga.....	47
Tabela V.2 – Planejamento dos 2 ³ experimentos para teor de ferro, teor de índio e pressão de atomização e com resposta sobre o “gassing”.....	51
Tabela VI.1 – Análise química dos pós de zinco produzidos pela Votorantim e dos pós de referência reconhecidos internacionalmente.....	54
Tabela VI.2 – Propriedades físicas e medidas de “gassing” dos pós de zinco produzidos pela Votorantim e dos pós de referencia reconhecidos internacionalmente.....	57

Tabela VI.3 – Análise química das ligas que foram atomizadas de acordo com o planejamento de 2^3 experimentos para as variáveis teor de ferro, teor de índio e pressão de atomização e com resposta sobre o “gassing”. Todos os valores estão em ppm.....	58
Tabela VI.4 – Análise química dos pós de zinco produzidos de acordo com planejamento de experimentos da tabela V.2.....	59
Tabela VI.5 – Valores de “gassing” dos pós de zinco produzidos com base nos experimentos da tabela V.2.....	59
Tabela VI.6 – Propriedades físicas dos pós de zinco produzidos nos experimentos planejados conforme tabela V.2.....	59
Tabela VI.7 – Resultados de “gassing” das amostras E1 a E8, tratadas termicamente a uma temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 4 horas, sob vácuo.....	66

RESUMO

Nas modernas pilhas alcalinas (Zinco / Dióxido de Manganês) o pó de zinco de alta pureza (Special High Grade - SHG) é utilizado como anodo. Estas vêm substituindo as tradicionais pilhas zinco-carbono devido as suas limitações quanto a aplicações que exigem altas taxas de descarga, ampla faixa de temperatura de trabalho e maior vida de prateleira.

A Votorantim Metais é a única fabricante deste pó de zinco no Brasil. As características do pó de zinco são de grande importância para o desempenho das pilhas fabricadas.

Um dos principais fatores que afetam o desempenho das pilhas alcalinas e comprometem sua vida útil é o desprendimento de hidrogênio (“gassing”) devido à corrosão dos anodos de pó de zinco. Este fenômeno é fortemente influenciado pela qualidade do pó de zinco produzido. Assim sendo, o principal objetivo desta dissertação de mestrado foi o de avaliar como algumas das principais características do pó de zinco afetam o desprendimento de hidrogênio.

O pó de zinco produzido pela Votorantim Metais foi comparado com duas qualidades de pó de zinco que são referências do mercado internacional através de suas características física, química e morfologia e pela suas gerações de “gassing”. O teor de ferro no pó de zinco tem um efeito significativo na geração de “gassing”. Pode-se notar que embora os teores de índio e bismuto nos pós de zinco de referência fossem bastante inferiores aos pós produzidos pela Votorantim Metais, mesmo assim a geração de “gassing” do pó de zinco da Votorantim Metais foi aproximadamente 50% superior. Isto foi principalmente devido ao maior teor de ferro no pó de zinco da Votorantim Metais (5 ppm) em relação aos pós de referência (< 2 ppm).

Diversos pós de zinco foram produzidos na unidade piloto de atomização do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e foram utilizados para estudar o efeito do teor de ferro, teor de índio, da granulometria e do recozimento do pó de zinco sobre a sua geração de “gassing”. Partículas mais finas e a maior proporção de finos no pó de zinco apresentam uma maior tendência para o aumento da geração de “gassing”. O tratamento térmico do pó de zinco altamente contaminado em ferro (> 10 ppm) a 350 °C, sob vácuo e durante 4 horas, apresentou como resultado uma redução de aproximadamente 40% na geração de “gassing” independentemente do teor de ferro do pó de zinco.

ABSTRACT

In modern alkaline batteries (Zinc / Manganese Dioxide) high purity zinc dust (Special High Grade) is used as anode. These batteries are substituting the traditional zinc-carbon batteries due to its limitations in applications needing high discharge rates, large working temperature range and longer shelf life.

Votorantim Metais is the sole producer of this zinc dust in Brazil. The zinc dust characteristics are very important for the alkaline batteries performance.

One of the main factors that affect the alkaline batteries performance and harm their useful life is gassing (hydrogen evolution) that is due to the zinc dust anode corrosion. This phenomenon is highly influenced by the zinc dust quality produced. So, the main objective of this Master of Science Thesis was to evaluate how some main zinc dust characteristics affects gassing.

The zinc dust produced by Votorantim Metais was compared with two zinc dust qualities which are reference on the international market through their physical, chemical and morphological characteristics and by their gassing generation. The iron content in the zinc dust has a significant effect in gassing. It may be noticed that even with indium and bismuth contents considerably lower than those of produced Votorantim Metais' dusts, even so the gassing of zinc dust produced at Votorantim Metais was 50% higher. This was mainly due to the higher iron content of this zinc dust (5 ppm) related to the reference dusts (< 2 ppm).

Several zinc dusts were produced at the São Paulos' State Instituto de Pesquisas Tecnológicas atomization pilot plant and were used to study the effects of iron and indium contents, size distribution and annealing of the zinc dust on gassing. Finer particles and higher fines proportion in the zinc dust show a higher trend for gassing increase. Thermal treatment of zinc dust highly contaminated with iron (> 10 ppm) at 350 °C under vacuum and during 4 hours showed a 40% reduction in gassing as result, independently of the iron content in the zinc dust.

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO:

As pilhas alcalinas foram introduzidas no mercado em meados dos anos 60 e sua demanda se elevou nos anos 80 afetando o mercado para as pilhas de zinco-carbono denominadas de “Leclanche”. Os equipamentos eletrônicos portáteis, tais como as câmeras fotográficas e os tocadores de fita cassete que exigem uma grande potência elétrica, foram os propulsores deste aumento de demanda.

As pilhas e/ou baterias podem ser classificadas em primárias e secundárias. A bateria primária entrega corrente como o resultado de uma reação química que não é eficientemente reversível e, portanto, não podem ser recarregáveis. Já as baterias secundárias, ou de estocagem, são recarregáveis porque elas liberam uma corrente como resultado de uma reação química que é facilmente reversível.

Um dos principais problemas na fabricação de pilhas alcalinas primárias do tipo zinco-dióxido de manganês é a formação do gás hidrogênio (fenômeno conhecido por “gassing”).

O pó de zinco é utilizado como o anodo das pilhas alcalinas de zinco-dióxido de manganês. O zinco tem um potencial de redox mais negativo que o hidrogênio e assim pode promover o desprendimento do gás hidrogênio. Como a taxa de desprendimento de gás hidrogênio compromete bastante a vida útil das pilhas e/ou baterias e é, portanto, uma das características críticas do pó de zinco, muitas alternativas técnicas foram encontradas e descritas para baixar o desprendimento de gás (Glaeser et alii 1998). Uma delas é a utilização de ligas de zinco na fabricação do pó de zinco que suprimem o desprendimento do gás hidrogênio. Por muito tempo, no passado, foi utilizado o mercúrio para esta finalidade com resultados excelentes. Contudo, devido a preocupações ambientais houve a necessidade de substituí-lo por outros elementos, tais como o índio e o bismuto (Yamakawa et alii, 1991).

Esta dissertação de mestrado utilizou-se de um procedimento experimental para produção de diversos pós de zinco, os quais foram objetos de estudos do efeito de algumas características de qualidade do pó de zinco, tais como, teor de ferro, teor de índio e granulometria, sobre a geração de “gassing” em pilhas alcalinas.

Alguns pós de referência no mercado internacional foram caracterizados física, química e morfológicamente e, tiveram seu desempenho comparados com o pó de zinco produzido pela Votorantim Metais em termos de geração de “gassing”. O resultado deste trabalho experimental permitiu estabelecer os principais “gaps” existentes entre o pó de zinco produzido pela Votorantim Metais e as referências de mercado e propor recomendações de melhoria da qualidade para o pó de zinco da Votorantim Metais.

Capítulo 2 – OBJETIVOS:

Avaliar a influência dos parâmetros teor de ferro, teor de índio e granulometria do pó de zinco produzido pela Votorantim Metais sobre o processo de desprendimento de hidrogênio gasoso (“gassing”) nas pilhas alcalinas zinco-dióxido de manganês objetivando melhorar a qualidade do pó produzido.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ✓ Avaliar a influência da concentração de ferro em pós de zinco sobre a geração de hidrogênio nas pilhas alcalinas zinco-dióxido de manganês;
- ✓ Avaliar a influência do tamanho de partícula de pós de zinco sobre a geração de hidrogênio nas pilhas alcalinas zinco-dióxido de manganês;
- ✓ Avaliar a influência da granulometria do pó de zinco na geração de hidrogênio nas pilhas alcalinas zinco-dióxido de manganês;
- ✓ Avaliar o efeito do tratamento térmico de recozimento sobre a geração de “gassing” do pó de zinco;
- ✓ Caracterizar física, química e morfológicamente, os diversos produtos obtidos ao longo dos experimentos;

Capítulo 3 – JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

De acordo com fontes da UMICORE – Union Minière, um grande produtor mundial de zinco, em trabalho publicado pelo ILZSG – “International Lead and Zinc Study Group” em 2003, existiam três principais usos finais para o pó de zinco. Cerca de 56% é utilizado na indústria química e metalúrgica, incluindo os processos de redução para a recuperação de metais preciosos, purificação do zinco, catalisadores e síntese de orgânicos. Aproximadamente 28% são utilizados como revestimentos (tintas anticorrosivas e deposição mecânica) e os 16% restantes são usados na fabricação de baterias.

Baseado também em informações do ILZSG, a capacidade de produção de pó de zinco das empresas de zinco no mundo estava em torno de 291.000 toneladas em 2003. Isto representa um mercado potencial de pó de zinco para pilhas e/ou baterias de 46.560 toneladas.

Existem três fabricantes mundiais de pilhas alcalinas que respondem por 75% das pilhas produzidas no mercado mundial ocidental, guiados pela Duracell® com 35%, Energizer® com 30% e a Rayovac® com 10%.

Existem, aproximadamente, somente dez produtores de pó de zinco para pilhas alcalinas, sendo a Duracell® o maior deles com toda sua produção dirigida para consumo cativo (cerca de 95% auto-suficiente). A Votorantim Metais atende somente ao mercado nacional, que corresponde a menos de 1% do mercado mundial.

O processo de fabricação de pó de zinco para pilhas alcalinas, embora conhecido, é carente de informações tecnológicas disponíveis no mercado, o que torna a fabricação de um produto de boa qualidade uma tarefa difícil e complexa.

As pilhas e/ou baterias alcalinas primárias ainda permanecem largamente usadas em uma variedade de aplicações e dispositivos. Embora as dificuldades encontradas nos eletrodos de zinco, tais como, desprendimento de gás hidrogênio (corrosão do pó de zinco) e as restrições de altas taxas de liberação de energia e de altas capacidades de potência ainda não tenham sido completamente resolvidas, muitas alternativas técnicas têm sido encontradas e descritas para baixar o desprendimento de gás hidrogênio do pó de zinco nas pilhas alcalinas. O emprego de pós fabricados a partir de ligas metálicas de zinco levam a um menor desprendimento de gás hidrogênio. Contudo, pouca informação tem sido publicada sobre o mecanismo que causa o desprendimento de gás e/ou sobre os mecanismos que reduzem o desprendimento de gás (Yano et alii, 1997).

Embora o mercado internacional seja limitado a poucos clientes, com poucos participantes (“players”), de alta competitividade, processo produtivo complexo e com informações tecnológicas restritas, ainda assim, existe o interesse da Votorantim Metais de se inserir neste mercado e conquistar uma posição consolidada, dado o elevado valor agregado deste produto. Desta forma, produzir um pó de zinco de excelente qualidade e a baixo custo tornou-se objetivo primordial para se atingir.

Assim, para que se possa melhorar a qualidade do pó de zinco para pilhas alcalinas produzido pela Votorantim Metais (Unidade de Juiz de Fora – Minas Gerais) e colocá-lo dentro dos padrões de qualidade internacional, desenvolveu-se uma dissertação de mestrado no Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, com a participação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT-SP) de forma a aportar à Votorantim

Metals o conhecimento necessário ao pleno entendimento da influência de alguns parâmetros físicos e químicos do pó de zinco relacionados ao “gassing” em pilhas alcalinas.

Deve-se ressaltar que com o desenvolvimento deste trabalho experimental houve um compartilhamento de informações tecnológicas relevantes entre a Votorantim Metais e a UFMG num processo produtivo que carece de pesquisas. Além disso, pode ser destacado que o desenvolvimento deste trabalho disseminou o conhecimento dentro da UFMG que poderá servir de base para desenvolvimento de novos materiais e processos relacionados à fabricação de pilhas alcalinas.

Capítulo 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

A revisão bibliográfica objetivou levantar, analisar e resumir as informações sobre geração de hidrogênio (“gassing”) em baterias alcalinas, com ênfase no papel das partículas de pó de zinco metálico e seus teores de ferro, índio, bismuto e outros. A metodologia empregada consistiu de buscas eletrônicas nas bases de dados da “Web of Science” (artigos científicos e patentes) e buscas eletrônicas nas bases de dados da Internet.

A partir deste levantamento, foram selecionados alguns dos artigos considerados mais importantes e elaborado um resumo.

O resultado esperado desta atividade será a identificação dos fundamentos físicos e químicos das relações entre os teores de ferro e índio, a forma/tamanho das partículas e a ocorrência de geração de hidrogênio.

4.1. Pilhas e baterias:

Por volta de 1940, os principais usos domésticos para as pilhas eram em lanternas, em uns poucos brinquedos, em veículos (para partida, iluminação e ignição) e em rádios. Antes dos tempos dos transistores e dos eletrônicos no estado sólido, quando as válvulas termiônicas (tubos) eram usadas nos rádios, era necessário ter uma fonte de eletricidade de baixa voltagem para aquecer o filamento e outra fonte de alta voltagem em corrente contínua (DC) para acelerar os elétrons entre o catodo e o anodo da válvula. Muitos rádios naquela época eram remotos quanto ao fornecimento de eletricidade e, então, eram requeridas duas baterias: um acumulador de energia elétrica de chumbo/ácido de 2 V para fornecer corrente para o filamento e outra bateria de alta tensão do tipo “Leclanche” consistindo de 100 ou 120 V ligadas em série para fornecer a alta voltagem em corrente contínua (DC). O rádio pesava diversos quilogramas, tinha de ser mantido numa posição vertical para evitar os derramamentos de ácido, mas era algo portátil. Sem dúvida existiam outras aplicações para as baterias na indústria e no comércio, por exemplo, na iluminação de emergência e como reservas (“back-up”) para o sistema de telefonia primitivo daquela época.

As aplicações para as pequenas baterias de uso doméstico (pilhas de consumo) nos últimos 50 anos expandiram-se fenomenalmente. Hoje, as pequenas pilhas primárias ou recarregáveis são utilizadas em um grande número de aplicações. Alguns exemplos são mostrados a seguir:

- **Lar:** telefones, rádios relógios, alarmes de segurança, detectores de fumaça, lâmpadas fluorescentes portáteis, lanternas, ativadores da trava central de carros, campainhas de portas.
- **Oficinas e jardins:** ferramentas portáteis (por exemplo, chaves de fendas, furadeiras, lixadeiras), medidores de teste portáteis, cortadores de gramas, aparadores de árvores.
- **Entretenimento:** rádios e TVs portáteis, tocadores de CDs, gravadores, teclados, jogos eletrônicos e brinquedos elétricos.
- **Higiene e saúde pessoal:** escovas de dente, balanças de banheiro, cortadores de cabelo, barbeadores elétricos, monitores de pressão sanguínea, aparelhos auditivos, marca-passo.

- **Dispositivos eletrônicos portáteis:** relógios, câmeras, filmadoras, calculadoras, agendas eletrônicas, celulares, laptops, computadores, leitoras de código de barras.

Com todas essas novas aplicações, que foram desenvolvidas nestas últimas décadas, o consumo de baterias cresceu correspondentemente. Hoje, uma família da classe média pode ter em casa de 40 a 60 pilhas ao mesmo tempo. Muitas destas baterias são de projeto e construção avançadas, com desempenho melhorado devido ao desenvolvimento da tecnologia e da ciência de materiais. Embora a maioria das pequenas pilhas de consumo seja do tipo primário (descartável), existe uma tendência de crescimento na utilização das pilhas secundárias (recarregáveis) por ser mais econômica (Dell, 2000).

Ainda hoje, existe um surto de crescimento na procura pelas pilhas de tamanho grande, ou seja, um conjunto de pilhas instaladas. Construções como hotéis, supermercados, "shoppings centers", estações de trem, aeroportos, hospitais, etc. devem ter um fornecimento de energia ininterrupto e isto requer um conjunto de baterias para assumir o controle diretamente quando o fornecimento de energia principal falha, até que o gerador local possa entrar em operação. A maioria das fábricas, conjunto de escritórios, navios, aviões, centrais telefônicas e mesmo as centrais elétricas têm seu próprio fornecimento de energia ininterrupto. Outras aplicações para as grandes baterias primárias ou recarregáveis estão no campo da defesa (baterias de tração de submarinos, mísseis, torpedos), em veículos espaciais (satélites, sondas espaciais), na estocagem de energia solar (fornecimentos de energia para áreas remotas, sinalização de navegação) e, em veículos elétricos e híbridos (rebocadores e tratores, empilhadeiras, comunicações, carrinhos de golfe, veículos de entrega de leite e outros veículos de estrada).

Embora muitas destas aplicações utilizem as baterias recarregáveis do tipo chumbo/ácido ou de níquel/cádmio estabelecidas há muito tempo, estas têm sido transformadas nas últimas décadas devido aos avanços em projetos e materiais.

Além disso, existem atualmente baterias especiais para o uso nos campos militares e espaciais, e na década passada foram introduzidas no mercado as novas pilhas recarregáveis.

Uma bateria é um dispositivo eletroquímico que estoca energia química no qual pode ser convertida em energia elétrica, e assim proporcionar uma fonte de corrente elétrica direta. O termo é normalmente aplicado a um grupo de duas ou mais pilhas conectadas eletricamente. No uso comum, o termo "bateria" pode ser aplicado a uma única pilha, tais como as pilhas de uso doméstico (Donald et alii, 2002). Neste texto usaremos o termo "bateria" referindo-se a uma única pilha, salvo quando for necessário o esclarecimento.

Os dois tipos gerais são as baterias primárias e as secundárias.

A bateria primária fornece corrente como o resultado de uma reação química que não é eficientemente reversível. Praticamente, isto torna a bateria primária não recarregável. Embora algumas vezes sejam fabricadas com o mesmo tipo de material ativo que as do tipo secundário, elas são construídas de tal forma que somente uma descarga intermitente ou contínua pode ser obtida antes que os reagentes químicos colocados durante a fabricação sejam consumidos. Então, a bateria primária descarregada deve ser substituída (Donald et alii, 2002).

A bateria secundária (ou de estocagem ou acumulador) é recarregável porque ela libera uma corrente como resultado de uma reação química que é reversível. Quando uma corrente de carregamento flui através de seus terminais em uma direção oposta ao fluxo de corrente durante a descarga, os materiais ativos na bateria secundária retornam a sua condição de carga original, aproximadamente. Nesta condição é criado um estado de oxidação mais alto no eletrodo positivo e um estado mais baixo no eletrodo negativo (Donald et alii , 2002).

A pilha é uma unidade eletroquímica básica. Ela tem partes essenciais: (1) um eletrodo negativo (o anodo) um eletrodo positivo (o catodo) que estão em contato com (3) uma solução eletrolítica (eletrólito).

Numa bateria primária ou secundária, o anodo é o eletrodo metálico que doa elétrons para o circuito carregado e se dissolve no eletrólito. O catodo é o eletrodo que oxida o anodo ou recebe os elétrons. Os eletrodos são varetas (arames), chapas ou placas metálicas que são usadas para receber energia elétrica (em pilhas secundárias), estocar esta energia elétrica quimicamente, e liberar a energia elétrica na medida em que as reações que ocorrem nas superfícies eletrodo-eletrólito. Foram desenvolvidos polímeros sólidos ou materiais ativos de plástico que podem ser utilizados como catodos em baterias recarregáveis.

Durante o carregamento de uma bateria secundária, o eletrodo negativo torna-se o catodo e o eletrodo positivo torna-se o anodo.

O eletrólito é um composto químico (sal, ácido ou base) que quando dissolvido em um solvente forma uma solução que se torna um condutor iônico de eletricidade, mas essencialmente isolantes para elétrons – propriedade que é pré-requisito para um eletrólito. Nas pilhas ou baterias, esta solução eletrolítica é um meio condutor no qual o fluxo de corrente elétrica entre os eletrodos toma lugar através da migração de íons. Quando água é o solvente, uma solução aquosa é formada. Algumas pilhas têm eletrólitos não-aquosos, por exemplo, quando álcool é usado como solvente. Outras pilhas têm um eletrólito sólido que quando usado com eletrodos sólidos podem formar uma pilha ou bateria no estado sólido livre de vazamentos (Donald et alii , 2002).

As baterias primárias ou secundárias são fabricadas de diversos tamanhos, formas, e arranjos dos terminais. Desde uma bateria em miniatura na forma de um botão ou moeda (que tem um diâmetro maior que sua altura) e/ou uma pequena bateria de lanterna cilíndrica até uma grande bateria de submarino, onde uma única bateria retangular pode pesar até 900 kg.

Para um ótimo desempenho a bateria deve ser construída para a sua aplicação particular consistente com o custo, peso, espaço, e exigências operacionais. As reduções de tamanho e peso em todos os tipos de baterias continuam a ser um grande desafio no desenvolvimento de novos materiais e métodos de fabricação.

As baterias são provavelmente as mais confiáveis fontes de energia conhecidas. Os circuitos elétricos mais críticos são protegidos de alguma maneira por uma fonte de energia de bateria. O crescimento do uso de baterias reflete o aumento da demanda dos computadores portáteis; dos dispositivos de comunicações através de voz, dados e imagens; e dos novos produtos nos setores de consumo, industriais e de transporte.

Avanços na construção das baterias podem resultar em aumentos significativos na voltagem de operação de sistema de corrente contínua, tais como de 12 V para 24 V ou 48 V, os quais podem proporcionar muito mais energia geralmente com menos peso, ampliando a faixa potencial de aplicação das baterias (Donald et alii , 2002).

Para a maioria das aplicações, a escolha básica consiste na utilização de uma bateria primária ou secundária. As características elétricas que afetam a seleção incluem a voltagem máxima e mínima, a corrente de drenagem e de pulso (se existir), sua duração e frequência de ocorrência. Outros fatores tais como o desempenho em aplicações específicas, o ambiente operacional, e a embalagem final de uma bateria deve ser considerada (Donald et alii, 2002).

Uso da bateria primária:

As baterias primárias são utilizadas como uma fonte de energia de corrente contínua onde as seguintes exigências são importantes (Donald et alii, 2002):

- Equipamento de carregamento elétrico ou energia elétrica não está prontamente disponível.
- Conveniência é de primordial importância, tal como em uma lanterna de bolso ou de mão.
- Energia reserva é desejável sem deterioração da bateria por períodos de não-uso de dias ou anos. Projetos de eletrólitos reservas podem ser necessários, como em um torpedo, míssil guiado, e alguns sistemas de iluminação de emergência e baterias de fornecimento de energia elétrica.
- O custo de uma descarga não é um fator importante.

Uso da bateria secundária:

As baterias secundárias são utilizadas como uma fonte de energia de corrente contínua onde os seguintes requerimentos são importantes (Donald et alii, 2002):

- Quando a bateria é uma fonte primária de energia e numerosos ciclos de descarga e recarga são requeridos, como em cadeiras de rodas e carros de golfe, empilhadeiras, carros elétricos, e em botes e submarinos.
- Quando a bateria é usada para suprir grandes necessidades de energia, em curto tempo e de forma repetitiva, como em baterias de automóveis e aviões que provêm energia para a partida dos motores de combustão interna.
- Quando energia de reserva é requerida e a bateria está continuamente conectada a um circuito de voltagem controlada. A bateria é dita "flutuar" por retirar do circuito de corrente contínua somente a corrente suficiente para compensar automaticamente para a auto-descarga interna da própria bateria. Computadores, redes de comunicação, luzes de emergência e baterias de fornecimento elétrico estão nesta categoria.
- Períodos longos de descarga a baixa taxa de corrente seguidos, subsequentemente por recargas requeridas, como em bóias marítimas e em faróis, e em instrumentação para monitorar condições, tais como, terremotos e outros distúrbios sísmicos.
- A capacitância muito grande para o circuito é benéfica, como em trocas telefônicas.

Duas medidas-chaves de desempenho de uma bateria é sua voltagem e sua capacidade em ampere-hora (Ah). A voltagem é determinada pelo sistema químico criado pelos materiais ativos usados para os eletrodos positivos e negativos. A capacidade em ampere-hora é determinada pela quantidade de material ativo contido na pilha. O produto destes dois termos é a capacidade de produção de energia ou “watt-hora” da bateria. Na prática real, somente de um terço à metade da capacidade teórica pode estar disponível. O desempenho da bateria varia com a temperatura, corrente de operação, tensão final, programa de operação, e condições de estocagem antes do uso, bem como, a do projeto em particular (Donald et alii, 2002).

Muitas baterias primárias têm seu desempenho medido pela sua capacidade média de serviço em mili-ampere-hora (mAh). Este é o número de horas de descarga que pode ser obtido quando descarregar uma bateria a uma temperatura específica através de uma resistência específica e fixa para uma voltagem final ou de “cutoff” específica, que está no ponto de queda de tensão rápida ou na tensão mínima de uso.

As baterias secundárias, tais como as baterias automotivas, foram medidas pela sua capacidade em ampere-hora. Tipicamente, esta é a quantidade de corrente que a bateria pode fornecer por 20 horas sem que sua tensão caia abaixo de 1,75 V por pilha.

A expectativa de vida de uma bateria depende de seu material de construção e de seu projeto de fabricação, bem como, de suas condições de aplicação e de sua condição de operação. A expectativa de vida é medida pela vida na prateleira do vendedor e em serviço.

A vida de prateleira é o tempo que decorre antes de uma bateria estocada tornar-se não operativa devido à idade ou deterioração, ou à ociosidade em função da sua própria auto-descarga.

A vida em serviço é a extensão de tempo esperada ou o número de ciclos de carga e descarga que uma bateria é capaz de fornecer uma porcentagem especificada de sua capacidade após ela ter sido colocada em serviço. Esta pode variar desde uma única descarga obtida de uma bateria primária até 10.000 ou mais ciclos de carga e descarga obtidos em algumas baterias secundárias. As baterias automotivas podem durar tão pouco quanto 18 meses em climas quentes e 10-12 anos em climas frios, mas tipicamente, elas têm uma vida média de 3 anos e podem durar por uns 6.000 ciclos. As baterias industriais têm uma vida em serviço de 10 a 20 anos. As baterias de tamanho das do tipo reserva ligadas através de um barramento de corrente contínua pode durar 8 a 30 anos. Geralmente, as baterias maiores, mais pesadas e mais caras têm a mais longa vida em serviço (Donald et alii, 2002).

Para obter o máximo de vida e garantir a confiabilidade das baterias, as recomendações de estocagem e de manutenção dos fabricantes devem ser seguidas.

Baterias primárias:

Estas baterias são convenientes, leves, e normalmente é fonte de energia elétricas relativamente baratas, que provém alta densidade de energia (longa vida em serviço) às taxas de descarga de baixa para moderada ou intermitentes, boa vida de prateleira, e de fácil uso na medida em que requer pouca ou nenhuma manutenção.

As baterias primárias são classificadas pelo tipo do seu eletrólito, que pode ser aquoso, não aquoso, aprótico ou sólido. Na maioria das baterias primárias o eletrólito é imobilizado por um agente geleificante ou misturado como uma pasta, o que justifica o nome comumente dado às baterias de zinco / carbono (“Leclanche”) e alguns outros tipos de baterias secas. Um eletrólito ou sistema de eletrólito aquoso é usado nas baterias do tipo zinco-carbono, de magnésio, de dióxido de manganês (alcalinas), de óxido de mercúrio, de óxido de prata e, na de zinco-ar. Os sistemas de eletrólitos não aquosos são usados nas baterias de lítio.

Baterias primárias de zinco / dióxido de manganês (1,5 V):

Há 50 anos a maioria das pilhas primárias era do tipo “Leclanche” no qual o eletrodo negativo estava na forma de uma lata metálica que atuava como um invólucro para os outros componentes da bateria. Existia uma vareta central de carbono que servia como eletrodo positivo e esta estava circundada por uma mistura de dióxido de manganês bruto (frequentemente o mineral pirolusita) e pó de carbono, intimamente misturados juntos. A função do pó de carbono era aumentar a condutividade da massa ativa positiva e assim reduzir a resistência interna da bateria (Dell, 2000).

O eletrólito, uma solução aquosa de cloreto de amônio e cloreto de zinco, estava absorvido dentro dos poros de um separador do tipo pasta (por exemplo, goma) e a mistura de MnO_2 / C, e por esta razão estas pilhas tornaram-se conhecidas como “pilhas secas”. Estas pilhas tinham um selo e um orifício na sua parte final superior e uma tampa de papelão não condutora que servia para isolar a vareta de carbono positiva da lata de zinco negativa. Finalmente, a lata de zinco é circundada por uma capa de cartolina/papelão, sobre a qual são impressos informações e o nome do fabricante (Dell, 2000).

A tensão em circuito aberto típica destes tipos de baterias é maior que 1,55 V. A tensão de circuito fechado declina gradualmente como uma função da profundidade de descarga.

Ao longo dos anos foram feitas algumas melhorias no projeto das pilhas “Leclanche” e em seus materiais. A metalurgia do invólucro de zinco foi melhorada através de adição de elementos de liga que facilitam a estampagem profunda. Projetos de selos mais eficientes foram desenvolvidos. O uso de mercúrio para aumentar a sobre tensão de desprendimento do hidrogênio no eletrodo de zinco foi amplamente eliminado gradativamente por razões ambientais. A capa de papelão é agora substituída por um invólucro de aço revestido com polímero e um rótulo de filme de poliéster. Esta carcaça exterior de aço é isolada da lata de zinco. A tampa isoladora da pilha é feita de um polímero duro melhor do que de papelão. Estas melhorias reduziram muito a tendência de vazamento do eletrólito das pilhas quando completamente descarregadas, o que costumava ser um problema sério (Dell, 2000).

As pilhas “Leclanche” estão hoje em declínio de seu uso. Embora elas tenham um custo de fabricação baixo e preços baratos, elas estão sujeitas a algumas limitações (Dell, 2000):

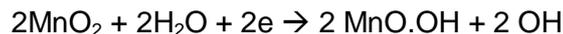
- ✓ Não são adequadas a aplicações de alta descarga (tais como, motores elétricos de condução) na medida em que elas prontamente polarizam e cai fortemente a capacidade disponível com o aumento da taxa de descarga;
- ✓ Sua vida de prateleira não é especialmente longa;
- ✓ A faixa de temperatura ótima de operação é de 20 a 40 °C. Fora desta faixa de temperatura o desempenho se deteriora marcadamente.

As pilhas do tipo “Leclanche” são mais adequadas para o uso intermitente e de baixa descarga, onde existem alguns períodos de descanso para recuperação (despolarização), e sua vida útil está entre 1 e 2 anos. Um bom exemplo é a pilha de lanterna doméstica. Elas também podem ser usadas em aplicações de baixa descarga tais como detectores de fumaça ou campainhas de portas, contudo, sua substituição periódica devida sua vida operacional relativamente curta pode tornar-se um aborrecimento (Dell, 2000).

Superficialmente, a eletroquímica de uma pilha do tipo “Leclanche” é simples. No eletrodo negativo o zinco metálico é oxidado a íons Zn^{+2} ,



Enquanto que no eletrodo positivo o dióxido de manganês é reduzido a manganês trivalente com resultante elevação no pH,



Na realidade, as reações nas pilhas são muito mais complexas que isto, com a formação intermediária de espécies estreitamente solúveis, tais como, $Zn(NH_3)_2Cl_2$ e $ZnCl_2.4Zn(OH)_2$, particularmente quando em altas taxas de descarga, e estes sólidos tendem a impedir a difusão iônica necessária para a descarga da pilha. A queda resultante no pH próximo ao anodo de zinco leva a uma corrosão química aumentada, com liberação de hidrogênio. Na medida em que a pressão interna na pilha aumenta, os selos em principio vazam, pressionando o eletrólito para o exterior da pilha.

Muitos destes problemas foram resolvidos nas pilhas de cloreto de zinco que tinham uma química mais simples na medida em que o eletrólito de cloreto de amônio é substituído inteiramente por uma solução de $ZnCl_2$. A menor tendência para o bloqueio dos eletrodos por produtos sólidos permite uma difusão mais rápida e uma maior taxa de descarga. Um melhor grau de qualidade do MnO_2 , preparado eletroliticamente, é empregado e, uma maior proporção de carbono preto é usada para facilitar a reação catódica. As pilhas também têm um projeto de selo mais sofisticado e estes fatores, em conjunto, resultam em um maior custo de fabricação para compensar o desempenho melhorado. Entretanto, levando em consideração o desempenho e o custo, as pilhas de cloreto de zinco estão situadas entre as pilhas “Leclanche” e as pilhas alcalinas de manganês. Elas têm um desempenho melhor que as “Leclanche” para aplicações de altas descargas e, particularmente, para uso a baixas temperaturas (para $-20^\circ C$). Estes dois tipos de baterias são conhecidos como pilhas zinco/carbono (Dell, 2000).

Uma forma “Premium” de bateria zinco / dióxido de manganês é a bateria alcalina. Elas se tornaram as mais populares baterias durante os anos de 1980. Estão disponíveis em tensões que variam de 1,5 a 12 V e numa variedade de tamanhos e formas (Donald et alli, 2002).

Este tipo de bateria difere da zinco/carbono em um número de importantes aspectos. A principal diferença é o uso de um eletrólito diferente, solução de hidróxido de potássio (30%) concentrado. Uma outra diferença significativa está na natureza do eletrodo de zinco que consiste de um pó de zinco de granulometria fina colocado ao redor de um coletor de corrente (vareta de latão) localizado no centro da pilha. Uma terceira diferença está na configuração da pilha; a mistura catódica, de MnO_2 eletrolítico e pó de grafite fino, é acondicionada em volta, externamente ao anodo de zinco e o separador e está em contato elétrico com uma carcaça de aço revestida de níquel (vide Figura 4.1). Esta inversão da configuração da pilha poderia levar a uma inversão na polaridade dos terminais. Como isto seria inaceitável e confuso para o consumidor, o problema foi resolvido trazendo o coletor central de corrente (negativo) em contato com a base da pilha, melhor do que com a tampa, e tendo o selo isolador localizado no fundo da pilha, melhor do que no topo, com a carcaça de aço conectando com o terminal do topo (positivo).

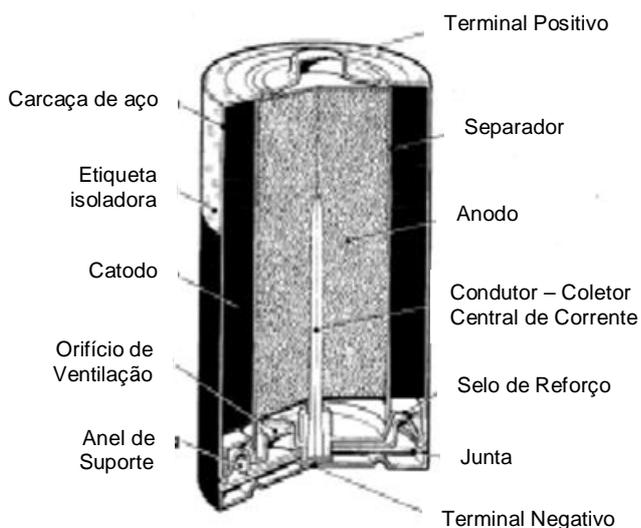


Figura 4.1 – Construção de uma pilha primária alcalina de manganês (Dell, 2000).

Por causa do eletrólito de hidróxido de potássio concentrado ser quimicamente reativo e, também propenso a fluir (escorrer) sobre as superfícies, o desenvolvimento de uma selagem satisfatória para as pilhas alcalinas de manganês foi um desafio técnico que tinha que ser resolvido antes que as pilhas pudessem ser comercializadas. As pilhas modernas têm selos efetivos que são resistentes a vazamentos e à corrosão.

As pilhas alcalinas de manganês, que no mercado têm um preço prêmio (diferenciado), são mais adequadas do que as pilhas zinco/carbono para aplicações de altas descargas contínuas e para uso a baixas temperaturas. Elas também têm uma

maior vida de prateleira, mais do que 4 anos a 20°C, tornando-as atrativas para as aplicações de baixa descarga do tipo “coloque e esqueça”, tais como em detectores de fumaça. Contudo, sua principal vantagem econômica é vista em aplicações de alta descarga tais como em brinquedos de crianças, tocadores de fita cassete, barbeadores elétricos, etc., onde a capacidade efetiva entregue é muitas vezes aquela de uma pilha “Leclanche” sob condições similares.

Recentemente, duas empresas introduziram baterias de grau prêmio para aplicações de alta descarga. Os avanços na ciência dos materiais foram os responsáveis por estes desenvolvimentos, através da redução da resistência interna das pilhas. Em um dos casos isto é dito ser resultado de revestimentos aplicados sobre os coletores de corrente do anodo e do catodo; e no outro foi o resultado do uso de um pó de grafite mais fino e por colocar mais pó de MnO_2 dentro do espaço catódico disponível.

As pilhas de Zn/MnO_2 são feitas de um número de tamanhos e configurações. Os tamanhos mais populares são os AAA, AA, C e D, embora ambas as pilhas menores e maiores estejam disponíveis. Um item popular é a pilha prismática de 9 V (PP3). Esta consiste de 6 pilhas pequenas tornando-se plana (isto é, perpendicular ao maior eixo do invólucro) e ligadas em série. Estas pilhas de 9 V são ideais para aplicações de baixa descarga tais como em detectores de fumaça.

Os demais tipos de baterias primárias são apresentados no Anexo I desta proposta.

Baterias Secundárias:

As baterias secundárias (também conhecidas como acumuladores) são recarregáveis. Isto significa que as reações eletroquímicas nas baterias devem ser reversíveis de forma que se a carga no circuito externo for substituída por uma fonte de energia elétrica, as reações na bateria podem ser forçadas a acontecer no sentido inverso, portanto, reestocando a força motriz para a reação e então, recarregando a bateria.

O paradigma de projeto da bateria é identificar uma reação química com uma forte força motriz e, então, formar uma bateria que requer que a reação aconteça por um mecanismo envolvendo transferência de elétrons, e assim fazer com que elétrons estejam disponíveis a carregar um circuito externo. A intensidade da força motriz determinará a tensão da bateria; a cinética de reação determinará a corrente da célula.

Existem muitas reações químicas que servirão como base para as baterias secundárias. As distinções podem ser feitas com base nas seguintes medidas: tensão, corrente (máxima, uniforme e de pico), densidade de energia (Wh/kg e Wh/l), densidade de potencia (W/kg e W/l), vida de serviço (ciclos para falha) e custo (\$/kWh). (Donald et alli, 2002).

Um outro esquema de classificação considera o estado de agregação dos componentes da célula principal, isto é, se o eletrólito é sólido ou líquido, e se o material ativo do eletrodo é um sólido, líquido ou gás. A maioria das baterias tem eletrodos sólidos e eletrólito líquido. Contudo, existem exemplos de baterias nos quais os anodos e os catodos são ambos líquidos e, o eletrólito é sólido (Dell, 2000).

No Anexo I desta proposta é apresentado um descritivo dos vários tipos existentes de baterias secundárias.

4.2. Efeitos de aditivos em pós de liga de zinco na supressão do desprendimento de hidrogênio:

Yano e colaboradores (1997) estudaram a adição de 0,025% de bismuto e 0,0025% de chumbo às partículas de pó de zinco modificadas com 0,10% de índio por um processo de revestimento a seco ou um processo de revestimento convencional a úmido. Estes processos foram examinados para clarificar o efeito sobre a supressão de desprendimento do gás hidrogênio devido às reações de auto descarga do zinco em baterias alcalinas de manganês. O processo de revestimento a seco de índio metálico modifica o pó de liga de zinco, de modo que a oxidação do pó é menor, e o desprendimento do gás hidrogênio é suprimido mais efetivamente do que no caso do processo de revestimento convencional a úmido. No processo de revestimento a seco, o bismuto difunde-se na superfície a ser ligada com índio. Como um resultado, o pó de liga de zinco contendo 0,025% de bismuto modificado com 0,10% de índio (Zn-In-Bi) pelo processo a seco suprime a desprendimento do gás hidrogênio em um nível competitivo com o pó de zinco contendo 0,15% de mercúrio (Zn-Hg)

As amostras de pó de liga de zinco contendo bismuto e chumbo foram preparadas pelo processo de atomização com ar comprimido. As amostras foram peneiradas entre 20 e 200 mesh (0,840 e 0,075 mm). Um processo de revestimento a seco (Takahashi, 1985) e de revestimento a úmido (Ikeda, 1984) foram usados para modificar a superfície da liga de zinco com índio.

No processo a seco, o pó de liga de zinco é cuidadosamente misturado com índio metálico (99,99%) em uma atmosfera de gás nitrogênio a 180°C. Durante a mistura, o índio (ponto de fusão de 156,4°C) torna-se fundido e recobre as partículas de liga de zinco.

No processo a úmido, o pó de liga de zinco foi misturado em uma solução de ácido acético a 5%. Nesta solução dissolveu-se nitrato de índio. O pó foi lavado com água destilada e secado a 60 °C sob 90 Pa. O nitrato de índio continha principalmente ferro e chumbo como impurezas (< 0,005%).

Adicionalmente, o pó de zinco modificado com mercúrio foi preparado usando o procedimento de Miura e outros (A. Miura – 1989). O pó de zinco foi misturado com mercúrio em uma solução aquosa de hidróxido de potássio a 5% e foi tratado pelo mesmo procedimento.

Baterias de teste do tipo LR6 com diâmetro de 14 mm e uma altura de 50 mm foram empregadas para se medir a quantidade de desprendimento do gás hidrogênio. Estas baterias usavam 10 g de dióxido de manganês e 3,7 g de liga de zinco como eletrodos positivo e negativo, respectivamente. A capacidade do eletrodo positivo era 1,2 vezes tanto maior quanto aquela do eletrodo negativo (Yano, 1987).

A quantidade de desprendimento de gás hidrogênio era avaliada por um método volumétrico. Após descarga das baterias com uma carga de trabalho constante de 3,9 Ω até a capacidade de aproximadamente 20%, uma parte do lado do eletrodo negativo era aberta. Em seguida, as baterias de teste eram colocadas no fundo de uma célula de vidro de 50 cm³, com uma pipeta calibrada como mostrado na Figura 4.2. A célula de vidro era cheia com parafina líquida e selada. O aparato era mantido a uma temperatura constante de 60 ± 1 °C em um banho de água. Após 480 h, a quantidade de hidrogênio era determinada pela elevação do nível de parafina na pipeta.

As baterias de teste eram mantidas a 60 ± 1 °C em um forno. Após 480 h, elas eram descarregadas com uma carga de trabalho constante de $3,9 \Omega$ a 20 °C abaixo de $0,9$ V.

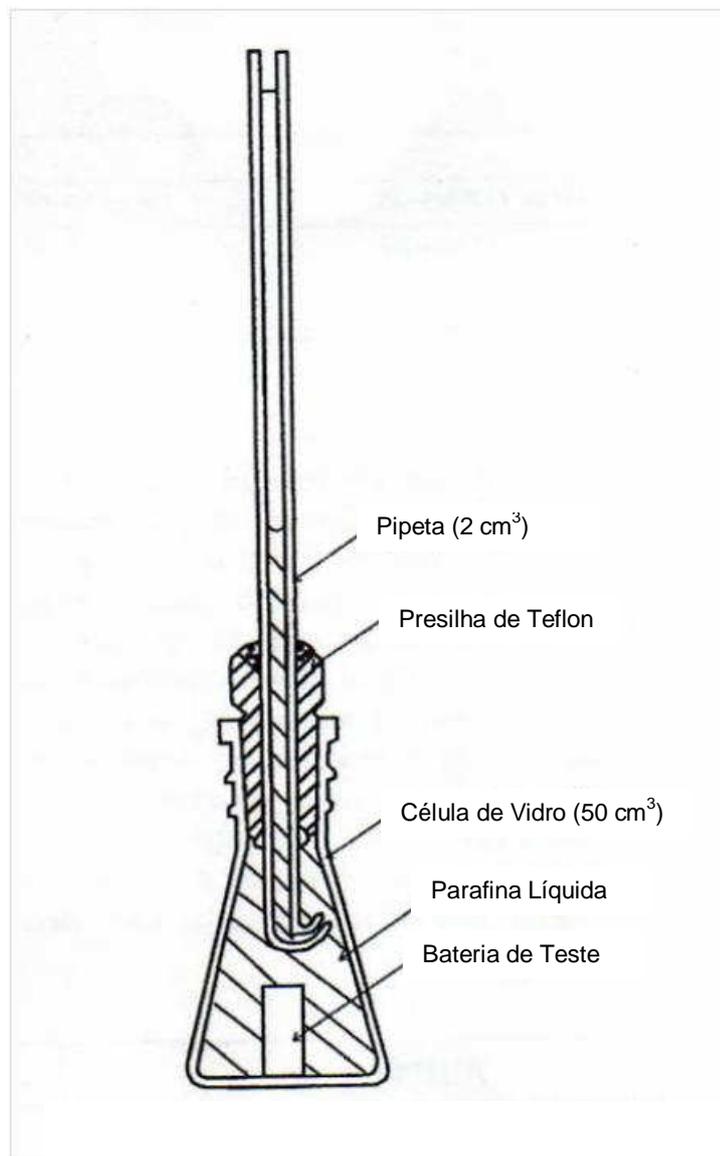


Figura 4.2 – Dispositivo para medida da evolução do gás hidrogênio (Yano et alii, 1987)

A tabela IV.1 mostra a quantidade de desprendimento de gás hidrogênio nas baterias de teste. As baterias de teste com pó de liga de zinco contendo bismuto e aquelas contendo chumbo mostraram quase o mesmo valor. O desprendimento de hidrogênio destas baterias foi, aproximadamente, 4 vezes maior do que a quantidade de desprendimento de hidrogênio verificado para as baterias com adição de mercúrio.

Tabela IV.1 - Efeito de aditivos e o processo de modificação com índio sobre o desprendimento de gás hidrogênio (Yano et alii, 1987).

Processo de modificação com In	Quantidade de desprendimento de gás hidrogênio (cm ³ .h ⁻¹)		
	Zn-Pb (0,025%)	Zn-Bi (0,025%)	Zn-Hg (0,15%)
Sem modificação	9,4 x 10 ⁻³	8,3 x 10 ⁻³	2,0 x 10 ⁻³
Processo de revestimento a úmido	-	3,3 x 10 ⁻³	-
Processo de revestimento a seco	5,2 x 10 ⁻³	2,1 x 10 ⁻³	-

As amostras de pó de liga de zinco modificadas com índio exibiram um efeito marcante na supressão do desprendimento do gás hidrogênio (“gassing”). Em particular, a combinação da adição de bismuto e modificação com índio pelo processo de revestimento a seco reduziu a quantidade de desprendimento do gás hidrogênio ao mesmo nível da liga de pó de zinco com adições de mercúrio. Por outro lado, o processo de revestimento a úmido com índio aumentou a quantidade de desprendimento de hidrogênio até 1,6 vezes daquela quantidade produzida pelo processo de revestimento a seco. Assim, a liga Zn-In-Bi no processo de revestimento a seco foi a mais efetiva na supressão do desprendimento do gás hidrogênio quando comparada com as outras espécies de pó de liga de zinco sem mercúrio.

A Figura 4.3, mostra micrografias sobre a distribuição do índio e do bismuto em uma partícula de Zn-In-Bi para o processo de revestimento a seco.

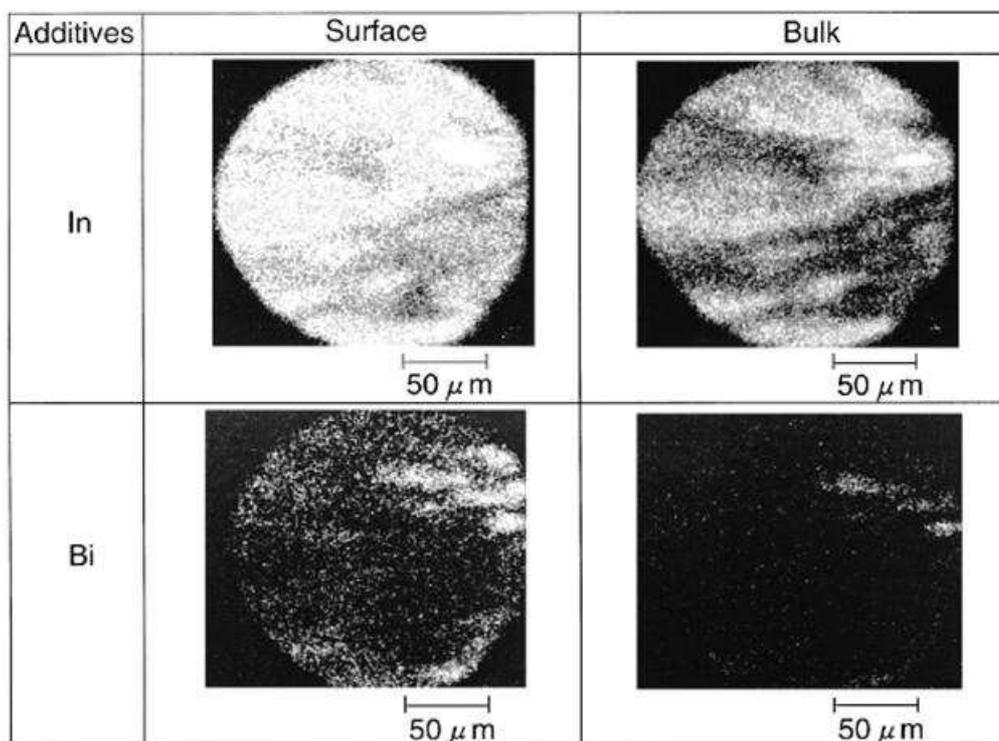


Figura 4.3 – Imagens de SIMS de In e Bi sobre a superfície de uma partícula de liga de Zn – Bi (0,025 wt.%) modificada com 0,10 wt.%In pelo processo de revestimento a seco (Yano et alii, 1987).

A Figura 4.4 mostra micrografias para a distribuição de índio e chumbo para a mesma partícula de liga de Zn – Pb contendo 0,025% de chumbo, modificada com 0,10% de índio pelo processo de revestimento a seco.

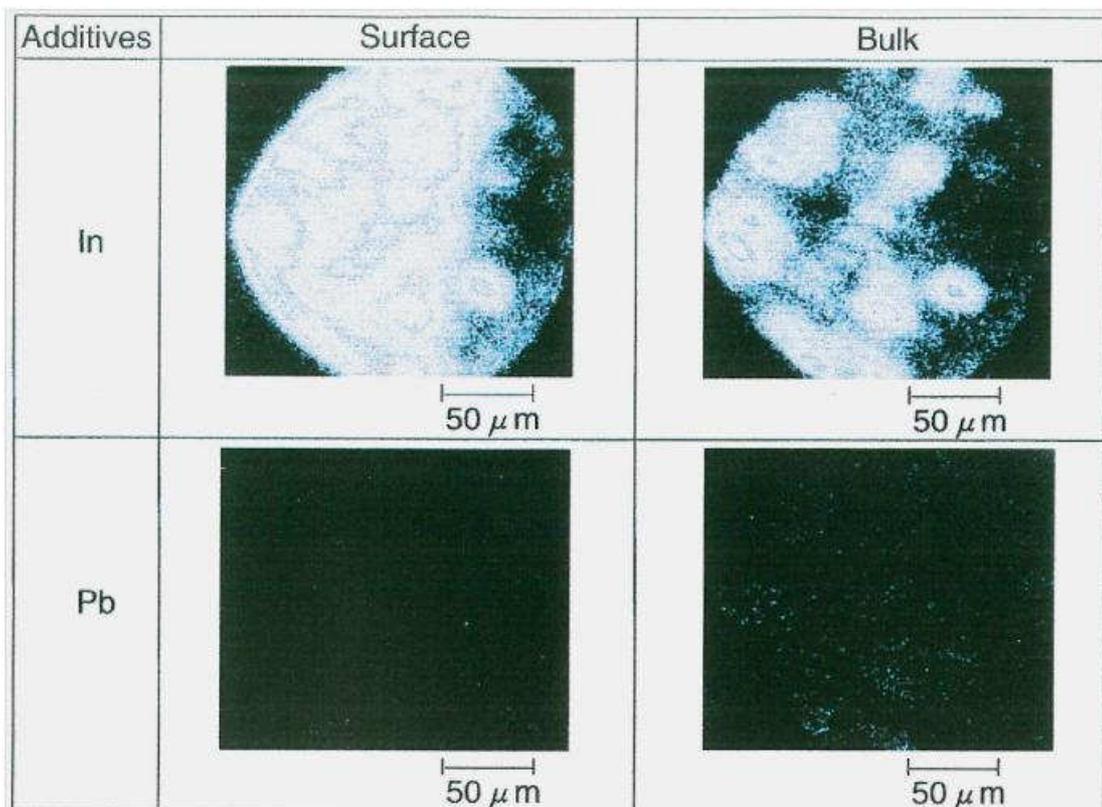


Figura 4.4 – Imagens de SIMS de In e Pb sobre a superfície de uma partícula de liga de Zn – Pb (0,025 %) modificada com 0,10% In pelo processo de revestimento a seco (Yano et alii, 1987).

Yamakawa (1991) afirmou que o bismuto está distribuído homogeneamente na massa da liga quando a modificação com índio não é empregada. Contudo, foi observado que o bismuto difunde parcialmente na camada superficial de índio (veja Figura 4.3). Pelo contraste, o chumbo está distribuído heterogeneamente na massa da liga, como relatado por Yamakawa (1991), e não difundido na camada superficial.

De acordo com os diagramas binários das ligas Bi – In e Bi – Zn, o bismuto forma compostos intermetálicos com índio, BiIn_2 e Bi_5In_3 , mas não forma qualquer composto com o zinco (Massliski, 1986). Por outro lado, chumbo não forma nenhum composto com o índio ou com zinco. Entretanto, a difusão do bismuto na camada superficial pode ser atribuída à forte energia de ligação entre o bismuto e o índio (Yano, 1997). A Figura 4.5 mostra uma micrografia de uma seção transversal de uma partícula de Zn-In-Bi produzida pelo processo de revestimento a seco. A superfície da partícula tem uma estrutura de dupla camada com uma espessura de 10 nm. A composição da camada superficial foi 86% de índio e 14% de bismuto.

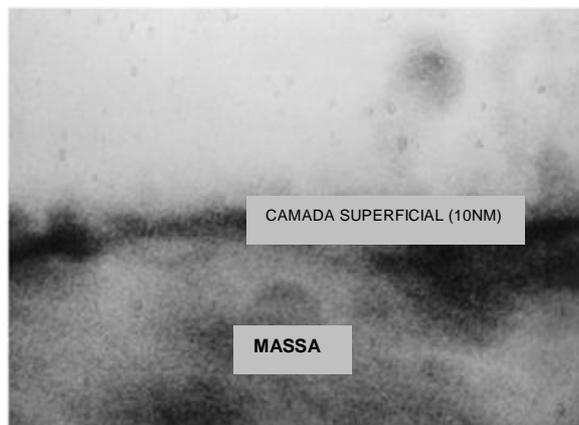


Figura 4.5 – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de transmissão (TEM) da seção transversal de uma partícula de liga Zn – Bi (0,025%) modificada com 0,10% In pelo processo a seco (Yano et alii, 1987).

A Figura 4.6 mostra micrografias da superfície de uma partícula de liga de Zn – Bi (0,025%) modificada com 0,10% In pelo processo de revestimento a úmido, para a distribuição de índio e bismuto. O bismuto se distribuiu homogeneamente na massa.

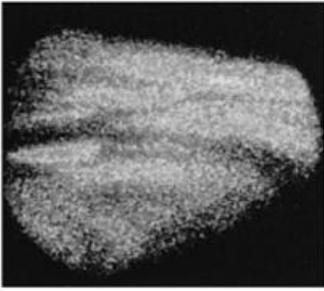
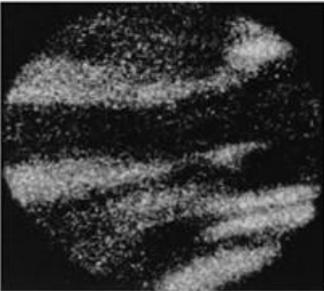
Additives	Surface	Bulk
In		
Bi		

Figura 4.6 – Imagens de SIMS de In e Bi sobre a superfície de uma partícula de liga de Zn – Bi (0,025%) modificada com 0,10% In pelo processo de revestimento a úmido (Yano et alii, 1987).

Este comportamento está de bom acordo com os resultados relatados por Yamakawa (1991). Com este processo de revestimento a úmido, contudo, o bismuto na massa não difunde na camada superficial. Portanto, a difusão do bismuto ocorreu durante o processo de mistura a alta temperatura trazido pelo processo de revestimento a seco.

Yano (1997) e Sato (1992) relataram que a quantidade de desprendimento de gás hidrogênio aumenta com o teor de óxido de zinco na liga de zinco. O teor de óxido de zinco na liga Zn-In-Bi no processo de revestimento a seco é de 0,10% e o teor de zinco no processo de revestimento a úmido é de 0,25%. Os resultados mostrados na Tabela IV.1 indicam que o processo de revestimento a seco é mais efetivo em suprimir a desprendimento do gás hidrogênio do que o processo de revestimento a úmido.

Conseqüentemente, considera-se que para a liga Zn-In-Bi preparada pelo processo de revestimento a seco, a supressão de desprendimento do gás hidrogênio é atribuída a um aumento na sobretensão de hidrogênio na superfície do zinco causada pela formação de uma liga de índio-bismuto e um baixo teor de óxido de zinco.

As características de descarga das baterias de teste são mostradas na Figura 4.7. As baterias de teste usando a liga de Zn-In-Bi preparadas pelo processo de revestimento a seco obtiveram uma capacidade de descarga de 1700 mA h apesar da pré e da pós-estocagem por 480 h a 60 °C. Este desempenho é competitivo em relação àquelas baterias de eletrodo negativo de zinco que contem 0,15% de mercúrio.

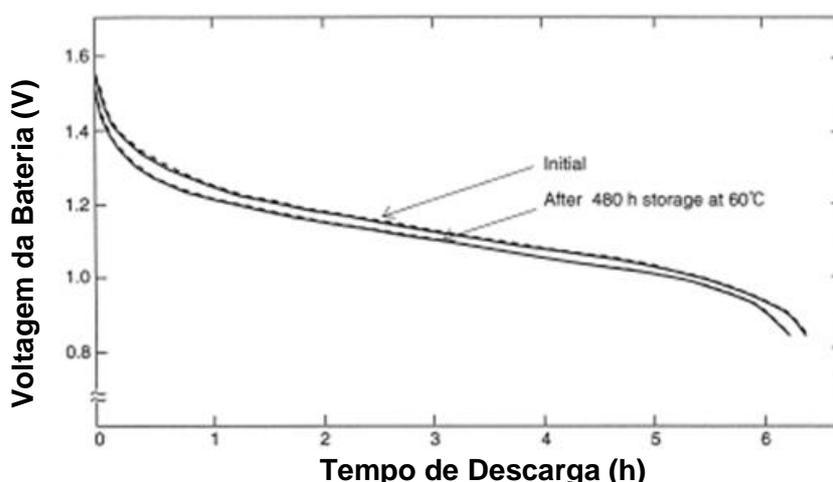


Figura 4.7 – Curvas de descarga contínua de Zn-In(0,10%)-Bi(0,025%) (linha contínua) e Zn-Hg(0,15%) (linha pontilhada) sob uma carga de trabalho constante de $3,9\Omega$ a 20°C (Yano et alii, 1987).

Yano e seus colaboradores (1987) concluíram que:

- ✓ O desprendimento do gás de hidrogênio é suprimido pela combinação da adição de bismuto e modificação com índio pelo processo de revestimento a seco. Esta supressão é atribuída a uma grande sobretensão de hidrogênio devido à formação de uma fase de índio e bismuto e a uma formação reduzida de óxido.
- ✓ Pós de liga de Zn-In-Bi preparados pelo processo de revestimento a seco exibem as mesmas propriedades na supressão do desprendimento do gás de hidrogênio que nos pós de liga de Zn-Hg com 0,15% de mercúrio.

- ✓ Após uma estocagem por longo tempo (480 h) a 60 °C, as características de descarga de pós de liga de zinco sem mercúrio são competitivas em relação aos pós de zinco convencionais modificados com 0,15% de mercúrio.

4.3. Desempenho eletroquímico de gel de pós de liga de zinco em soluções alcalinas:

O desempenho eletroquímico de gel de pó de zinco foi investigado a várias taxas de descarga e temperaturas por Huot et alii (1997). Pós de zinco puro não têm bom desempenho, e passivação rápida é claramente evidente a 100 mA/g. A utilização de material de pó de zinco com a adição de chumbo, bismuto, cálcio e alumínio tem aumentado em relação ao pó de zinco puro. A adição de índio somente afeta o desempenho elétrico a taxas extremamente altas. A presença de partículas de zinco fina tem um efeito marginal sobre a utilização de material de ligas de zinco. O efeito de estocagem a altas temperaturas e a descarga anódica a baixas temperaturas foram também investigadas.

O estudo de Huot et alii (1997) foi inteiramente devotado aos efeitos das propriedades físico químico de ligas, bem como as condições de estocagem do gel dos anodos, sobre a capacidade do zinco fora da bateria medida pela descarga anodica em temperatura ambiente. As propriedades físicas e químicas de interesse foram a composição química e a distribuição de tamanho de partícula do pó de zinco. O último objetivo foi estimar a contribuição específica do pó de zinco para o desempenho da bateria na ausência de qualquer aditivo no gel de anodo.

Os pós de zinco para uso em bateria foram fabricados por atomização de zinco líquido fundido. Elementos de liga (99,99%) foram adicionados ao zinco fundido. Estes pós foram classificados e caracterizados por peneiramento pneumático, por análise química por absorção atômica de chamas, testes de desprendimento de hidrogênio ou "gassing", medidas de densidade, microscopia de varredura eletrônica (SEM, Aparato Weiss). A análise granulométrica do material é mostrada na Tabela IV.2:

Tabela IV.2 – Análise granulométrica típica do pó de zinco em baterias (Huot, 1997)

+ 30 mesh	+ 60 mesh	+100 mesh	+ 140 mesh	+200 mesh	- 200 mesh
0 %	22 %	30 %	20 %	20 %	8 %

Testes de descarga galvanostática a 100, 250, 500 e 1500 mA / g (zinco) foram executados em uma célula eletroquímica de três eletrodos fabricados em "Plexiglass" na temperatura ambiente com um potenciostato de Solartron 1286. O anodo de zinco, pesando 1,6 g, em contato com um coletor de latão, foi circundado por um separador de Nylon de 100 mesh. O tamanho do anodo grosseiramente corresponde ao da pilha de tamanho AAA (LR03). O eletrodo contrário foi feito de níquel, e o eletrodo de referência era de Hg/HgO/37% KOH – 3% ZnO. A menos que mencionado de outra maneira, a pasta de zinco continha 65% de pó de zinco, 34,5% de solução de KOH e 0,5% de Carbopol 940. A solução alcalina usada era de 37% KOH contendo 3% de ZnO, e o potencial do eletrodo foram dados com relação à Hg/HgO. A profundidade da descarga (DOD – depth of discharge) é expressa como uma porcentagem da capacidade do anodo de zinco teórico, isto é, 820 mAh / g. Aqui, liga de Pb-Zn refere-se a Pb(500 ppm)-Zn, a liga de 6%Hg-Pb-Zn refere-se a liga de Pb-Zn amalgamada, a

ABI refere-se a liga de Al-Bi-In, e a BIC refere-se a liga de Bi-In-Ca e AB refere-se a liga de Al-Bi.

➤ **Descarga continua de anodos de zinco:**

Neste mesmo trabalho de Huot et alii (1997), um teste de descarga de eletrodos de zinco porosos foi executado em ambas, a célula eletroquímica e a bateria de tamanho C. Uma bateria comercial de tamanho C foi aberta, seu anodo de zinco foi removido e um novo foi colocado. O coletor foi reinstalado sem selar a bateria. Na Figura 4.8, são mostradas as curvas de descarga de uma liga de Pb – Zn a 100 mA g^{-1} na pilha reconstruída de tamanho C e em uma célula eletroquímica à temperatura ambiente. A partir dos resultados da Figura 4.8, a voltagem é maior nas pilhas de tamanho C com a utilização de menos material, quando comparada com a célula eletroquímica de tamanho AAA.. A curva de descarga linear do zinco numa pilha de tamanho C pode ser atribuída a um aumento gradual na queda ôhmica, na medida em que esta declividade é equivalente à aquela da parte final da curva de descarga (na célula eletroquímica) que foi atribuída a uma contribuição ôhmica (Cheeseman et alii, 1985).

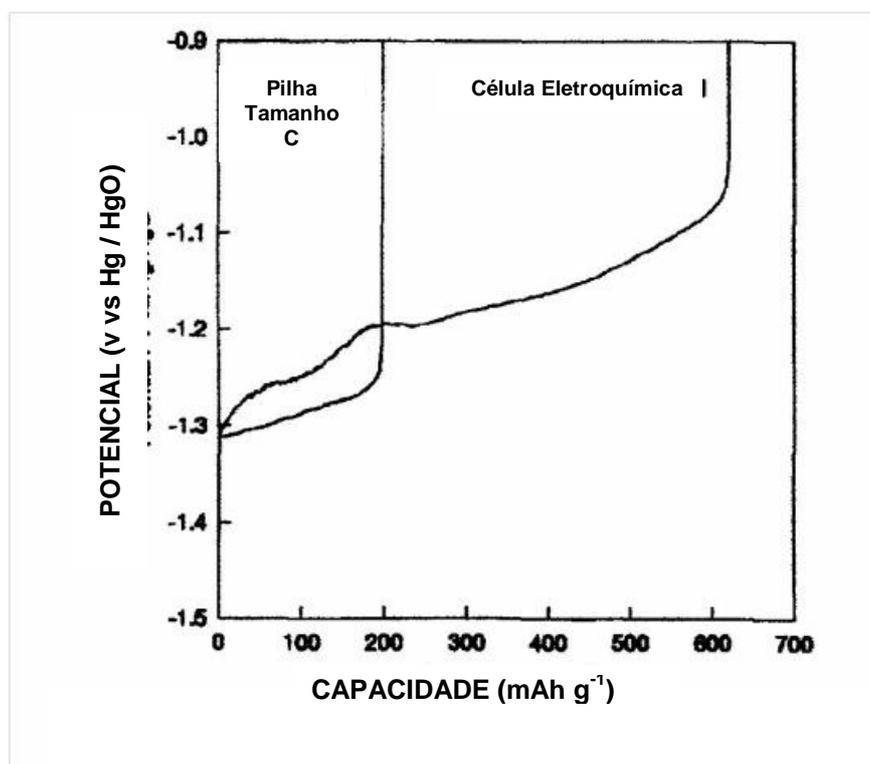


Figura 4.8 – Curva de descarga de uma liga de Pb – Zn a 100 mA g^{-1} na pilha reconstruída de tamanho C e em uma célula eletroquímica à temperatura ambiente (Huot et alii, 1997).

O desempenho relativo de várias ligas de zinco em baterias reconstruídas de tamanho C e em células eletroquímicas de tamanho AAA quando submetidas a uma descarga a 100 mA.g^{-1} mostram quase as mesmas tendências, com as mais altas capacidades para as ligas Pb-Zn e Bi_Zn (Tabela IV.3). Não era esperada uma utilização de massa muito menor em uma bateria de tamanho C comparada com a célula de tamanho AAA

(R.F. Scar – 1985). Na ausência de vantagens em utilizar uma bateria alcalina real, a avaliação de desempenho foi somente feita na célula eletroquímica de tamanho AAA.

Tabela IV.3 – Desempenho relativo de várias ligas de zinco abaixo de -1,1 V (vs. Hg/HgO) em baterias reconstruídas de tamanho C e em células eletroquímicas de tamanho AAA a 100 mAh.g⁻¹ (Huot et alii, 1997)

Ligas de Zinco	Bateria reconstruídas de tamanho C	Células eletroquímicas
Zinco puro	100% (140 mAh.g ⁻¹)	100% (416 mAh.g ⁻¹)
In (500) – Zn	107%	84%
Pb (500) – Zn	143%	122%
Bi (125) – Zn	114%	153%

➤ Descarga continua a 100 mA.g⁻¹

Efeito da composição química:

Descarga anódica de ligas de zinco simples, binárias e ternárias foram executadas a 100 mA g⁻¹. A Tabela IV.4 mostra resultados encontrados por Huot et alii (1997) em que o zinco puro não possui um bom desempenho, enquanto que a adição de um elemento de liga melhorou o desempenho em ordem crescente In<Pb<Bi.

Os efeitos químicos foram também observados sobre a amperagem nas baterias de tamanho “D”, onde o chumbo e o índio fortemente melhoraram o desempenho, enquanto um excesso de bismuto reduziu a amperagem (West et alii, 1995). Isto foi explicado pela habilidade do chumbo e do índio em melhorar o contato de partícula a partícula.

O efeito da adição dos elementos de liga ainda foi evidente nas ligas binárias, enquanto efeitos mais complexos apareceram nas ligas ternárias (Tabela IV.4). Existiam algumas evidências de que o alumínio também aumentava a utilização de zinco em descarga contínua. Aqueles efeitos relativos sobre o desempenho são bastante diferentes da ação inibidora daqueles elementos (Yoshizawa e Miura, 1993). O efeito da relação Bi:Al (ligas de zinco AB) e da relação Al:Bi:In (ligas de zinco ABI) sobre o desempenho elétrico foram também investigados (vide Tabela IV.5).

Novamente, os autores constataram que o bismuto melhorou o desempenho na descarga contínua das ligas de AB e ABI, sem induzir qualquer queda de tensão na curva de descarga. O efeito do alumínio é pequeno e não consistente. As curvas de descarga típicas dos anodos de liga de zinco ABI e AB são mostradas na Figura 4.9.

Tabela IV.4 – Desempenho de ligas de zinco durante descarga anódica em célula eletroquímica na tensão final de -1,1 V (vs. Hg/HgO), declividade inicial ($E-t^{0,5}$), patamar e quedas de tensão (Huot et alii, 1997). (ND – não detectado)

PÓ DE ZINCO	SERVIÇO (mA g ⁻¹)	DECLIVIDADE (V mAh ⁻¹ gX10 ⁴)	E-t ^{0,5}	QUEDAS (mV)
Zinco Puro				
Zn	297	2,8	1,4	ND
Liga Simples				
In (500)	336	3,4	1,4	ND
Pb (500)	508	2,9	1,3	22
Bi (500)	554	1,6	2,2	ND
Liga Binária				
Pb (500) In (500)	448	2,3	1,7	30
Bi (250) In (250)	347	5,3	1,9	ND
Bi (250) Al (100)	530	1,6	2,3	ND
Liga Ternária				
Al (100) Bi (400) In (250)	499	2,4	1,8	ND
Bi (500) In (500) Pb (250)	459	3,0	2,4	17
Bi (200) In (250) Ca (150)	416	0,7	-	ND

Tabela IV.5 –Desempenho das ligas de zinco AB e ABI durante descarga anódica em células eletroquímicas na tensão final de -1,1 V (vs. Hg/HgO), declividade inicial ($E-t^{0,5}$), patamar da curva e quedas na tensão (Huot et alii, 1997). (ND- não detectado)

PÓ DE ZINCO	SERVIÇO (mAh g ⁻¹)	DECLIVIDADE (V mAh ⁻¹ g x 10 ⁴)	E-t ^{0,5}	QUEDA (mV)
Liga AB				
Bi (100) Al (100)	548	1,6	1,6	ND
Bi (250) Al (100)	530	1,6	2,3	ND
Bi (500) Al (100)	601	2,1	2,2	ND
Bi (250) Al (300)	533	2,1	2,2	ND
Liga ABI				
Al (20) Bi (250) In (250)	347	5,3	1,9	ND
Al (40) Bi (400) In (250)	565	1,5	-	20
Al (100) Bi (400) In (250)	499	2,4	1,8	ND
Al (120) Bi (450) In (250)	542	1,3	2,7	ND

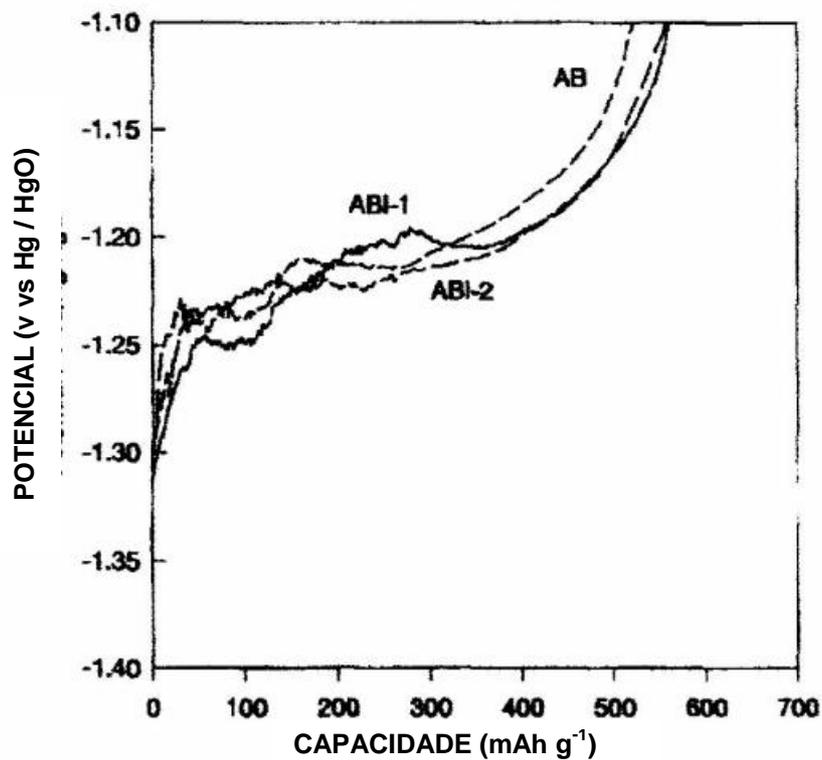


Figura 4.9 – Curvas de descarga típicas de anodos de zinco de liga Bi(250)Al(300) ou AB, Al(40)Bi(400)In(250) ou ABI-1, e Al(120)Bi(450)In(250) a 100 mA g^{-1} (Huot et. al, 1997)

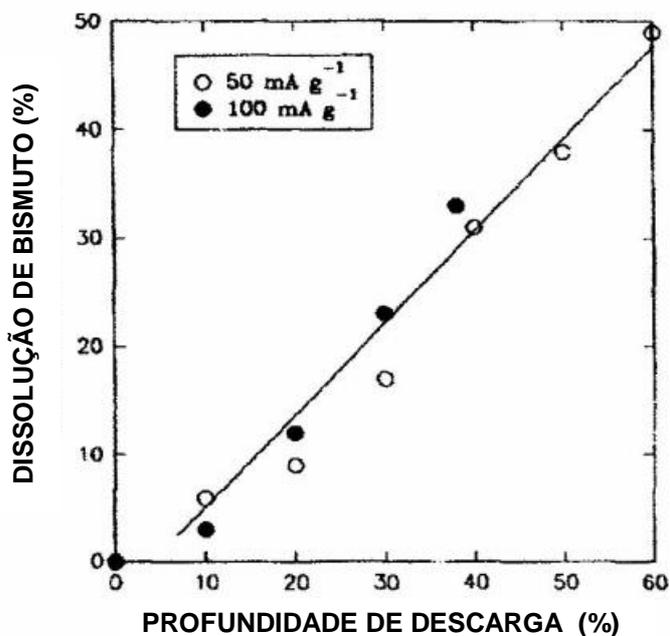


Figura 4.10 – Dissolução de bismuto ocorrendo a diferentes profundidades de descargas anódicas de anodos de zinco de liga ABI. Somente uma curva linear foi ajustada em 50 e 100 mA g^{-1} (Huot et. al, 1997)

O efeito do bismuto é provavelmente devido ao seu impacto no patamar da curva de descarga (Tabela IV.3), na medida em que o potencial do patamar não é afetado pela liga de zinco. Um mecanismo possível pode ser o efeito do bismuto dissolvido ou do óxido de bismuto sólido sobre a condutividade do anodo. Como mencionado anteriormente (Figura 4.8) a parte linear da curva de descarga (patamar) foi atribuído a uma contribuição ôhmica associada com o acúmulo de óxido – hidróxido de zinco dentro dos poros dos anodos (Cheeseman e Stocks, 1985). A dissolução anódica do anodo de Bi – Zn resultou em significativa dissolução de bismuto em 50 e 100 mA g⁻¹ (vide Figura 4.10), mas as espécies de bismuto não foram detectadas na vizinhança de KOH livre. Isto é provavelmente devido a solubilidade muito baixa dos sais de bismuto em soluções alcalinas e neutras. Em outras palavras, o óxido de bismuto estaria misturado com o óxido – hidróxido de zinco e aumentaria sua condutividade eletrônica. Foi observado por Brown (1957) que os átomos trivalentes, semelhantes em tamanho a aqueles de zinco, aumenta a condutividade em até 1% do óxido de zinco. Tal aumento na condutividade eletrônica aumentaria o consumo de material localizado por manter mais partículas de zinco conectadas à rede eletrônica global.

Outros possíveis mecanismos que produzem um melhor efeito do bismuto no desempenho de anodos de zinco das ligas de AB e ABI em descarga contínua, sem induzir qualquer queda de tensão na curva de descarga seriam:

- ✓ Uma interação preferencial entre traços de espécies de bismuto e os grupos carboxílicos do Carbopol 940;
- ✓ A adsorção do Carbopol 940 sobre as superfícies de zinco ricas em bismuto;
- ✓ O efeito do óxido de bismuto sobre a porosidade do filme de óxido de zinco e a passivação final do zinco.

Efeito da distribuição de partículas:

A classificação do pó de zinco nos permite produzir várias distribuições finais de tamanhos de partículas a partir de uma dada distribuição original. No trabalho de Huot et alii (1997), dois tipos de distribuições granulométricas foram geradas com três tipos de ligas de zinco, uma com a fração de 1% menor do que a malha 200, e a outra com a fração de 8% menor que esta mesma malha. A Tabela IV.6 mostra que uma maior quantidade menor do que a malha 200 não melhorou o consumo de material do anodo de zinco. Isto também é confirmado pelo consumo de material da liga In (500) – Zn de 41% mesmo quando a fração menor do que a malha 200 atingiu a 19%.

Tabela IV.6 – Efeito de finos no consumo de material dos anodos de zinco contendo várias liga de zinco. Finos expressos como a fração menor do que a malha 200 (Huot et alii, 1997).

	Fração menor do que a malha 200 (0,074 mm)	
	1%	8%
Zinco Puro	52%	38%
In (500) – Zn	45%	41%
Pb (500) – Zn	64%	62%

Efeito da descarga e da temperatura de estocagem:

Estocagem a altas temperaturas diminui a capacidade do anodo de zinco (Scar e Hunter, 1995; Messing, 1993). Após 8 dias a 71 °C, encontrou-se uma queda na capacidade de serviço de 10 – 15% em todas as amostras (vide Tabela IV.7). Isto está de acordo com a curva de retenção de capacidade de uma bateria alcalina típica (Scar e Hunter, 1995). Contudo, o “gassing” representa menos que 1% da perda de zinco. Isto significa que a queda na capacidade de serviço não foi causada pela perda de zinco. Foi mais provavelmente associada com a degradação do gel devido às reações químicas e a perda de água. A queda de desempenho comum dos anodos de liga 6% Hg – Pb – Zn e Pb – Zn é também uma forte evidência que o “gassing” de zinco tem uma pequena contribuição, na medida em que o “gassing” do zinco é aumentado de um fator de 10 dos anodos amalgamados para aqueles sem mercúrio.

Tabela IV.7 – Serviço à temperatura ambiente (TA) após dias a alta temperatura (AT) de estocagem e a baixa temperatura de serviço de anodos de zinco novos (Huot et alii, 1997).

Pó de Zinco	Serviço (mAh g ⁻¹ , nova RT).			Declividade (mAh g ⁻¹ – V x 10 ⁴)		
	Nova	Após 8 HT	Nova a 0 °C	Nova	Após 8 HT	Nova a 0 °C
6% Hg-Pb-Zn	579	500, 86%	259, 45%	2,0	2,0	6,0
Pb-Zn	569	492, 86%	162, 28%	2,9	6,0	34
ABI	541	488, 90%	137, 25%	1,3	2,6	22

ABI – Al (120) Bi (450) In (250)

O desempenho a baixa temperatura (anodo novo a 0 °C na Tabela IV.7) foi superior àquele do anodo de zinco amalgamado (vide Figura 4.11). Isto é provavelmente devido à condutividade eletrônica melhorada pelas pontes ou ligações inter particulares do mercúrio (Dubé et alii, 1991). Isto faz a rede eletrônica do eletrodo poroso fique mais resistente à precipitação de óxido de zinco nos poros e nos espaços inter particulares, na medida em que o mercúrio não podia ser dissolvido no potencial do anodo de zinco.

➤ **Descarga contínua a altas taxas:**

Um desempenho melhorado a altas taxas das baterias dos tamanhos AA foi anunciado por diversas companhias de baterias nos dois últimos anos. Descarga a alta taxa refere-se às taxas acima de 200 mA g⁻¹. O desempenho a alta taxa em 250 mA g⁻¹ foi muito pobre com as ligas de Pb – Zn, enquanto foi ligeiramente maior com o pó de zinco de liga BIC (Tabela IV.8).

O consumo de material sob condições de alta taxa de descarga em 500 mA g⁻¹ foi muito baixo porque a tensão no ponto final de -1,1 V não levou em conta a maior queda ôhmica. Então, a tensão de parada da bateria ficou localizada próxima da parte inicial da curva de descarga.

A descarga anódica às taxas extremamente altas do zinco puro a 1,5 Ahg⁻¹ mostrou uma diminuição linear na voltagem durante a descarga, que foi mais rápida para uma distribuição de partículas mais finas (Figura 4.12). Este desempenho, sob tais condições extremas não foi melhorado pela utilização de ligas de zinco com Pb e In.

Este comportamento linear sugere alguma passivação rápida e contribuição ôhmica devido à supersaturação de zinco localizado ao redor das partículas de zinco.

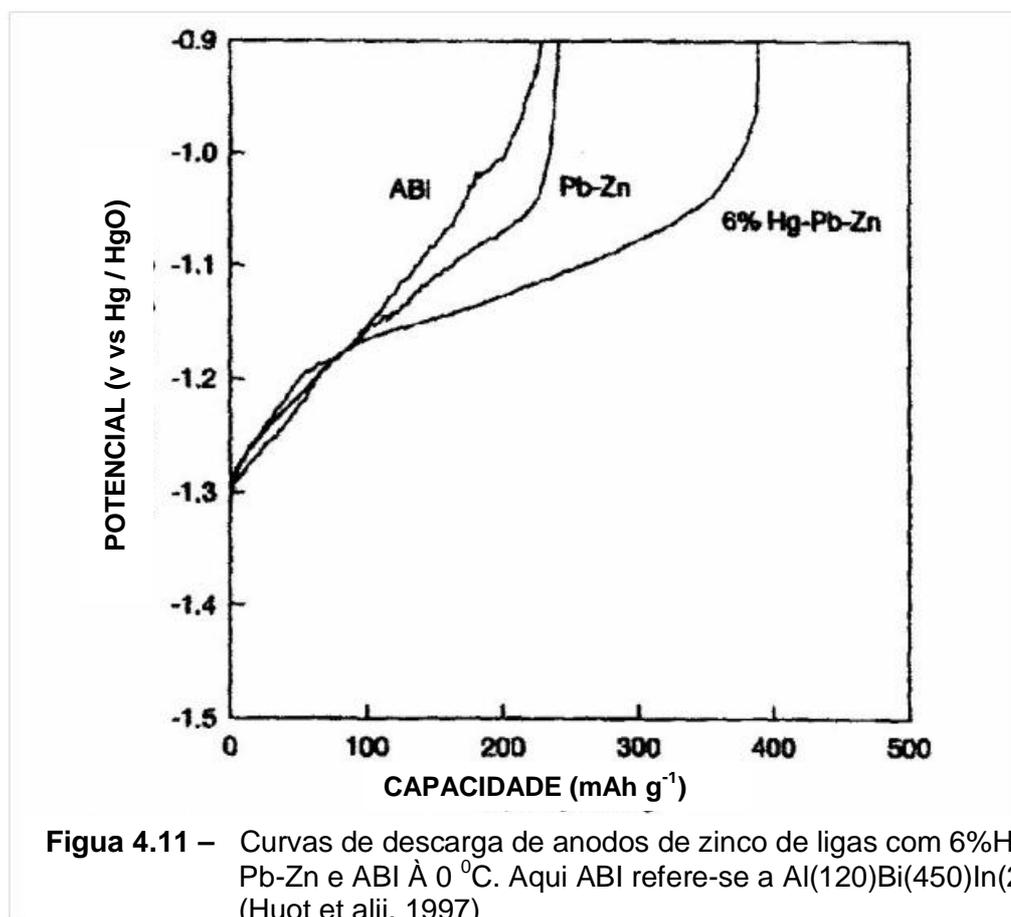


Tabela IV.8 – Descarga a alta taxa de vários anodos de zinco contendo 63% de ligas de zinco (Huot et alii, 1997)

Pó de Zinco	Taxa (mA g ⁻¹)	Serviço (mAh g ⁻¹)	Queda (mV)	Pó de Zinco	Taxa (mA g ⁻¹)	Serviço (mAh g ⁻¹)	Queda (mV)
Pb – Zn	100	415	35	AB	100	483	ND
	250	50	0 – 60		250	202	25
	500	13	ND		500	25	ND
ABI	100	410	0 – 30	BIC	100	416	ND
	250	236	0 – 40		250	252	ND
	500	11	ND		500	13	ND

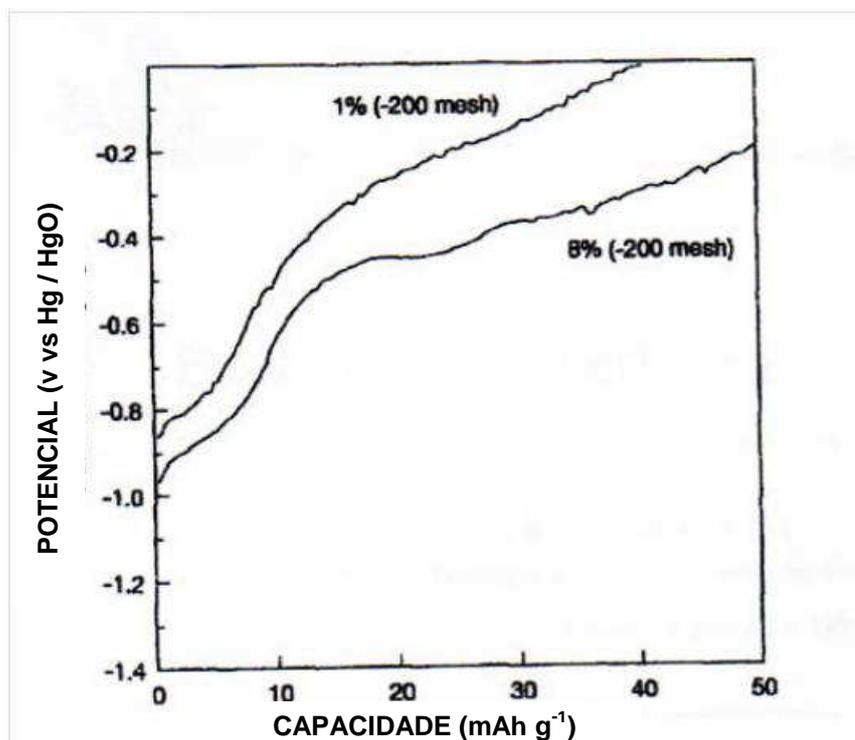


Figura 4.12 – Curvas de descarga de pós de zinco puro a $1,5 \text{ A.g}^{-1}$ na temperatura ambiente (Huot et alii, 1997).

➤ **Descarga Intermitente:**

Descarga anódica parcial, até 50% da capacidade total medida sob descarga contínua a 100 mA g^{-1} , seguida por 20 h de descanso, e posterior descarga anódica para $-0,8 \text{ V}$ mostrou um desempenho mais alto quando comparado para a descarga contínua (Tabela IV.9). Por outro lado, a substituição de mercúrio e chumbo por alumínio, bismuto e índio não afetou as características de descarga contínua ou a intermitente, enquanto a composição do pó de liga de zinco ABI afetou as características de descarga (Huot et alii, 1997).

Tabela IV.9 – Descarga contínua e intermitente à 100 mA g^{-1} de ligas de zinco amalgamadas e isentas de chumbo.

Tipos de Pó	Solicitação em Serviço (mAh g^{-1})	
	Contínuo	Intermitente
6% Hg – Pb – Zn	579	693
Al(120) Bi(450) In(250)	541	645
Al(50) Bi(450) In(200)	437	515

4.4. Melhoria da capacidade a alta taxa da bateria alcalina de Zn – MnO₂

O trabalho de Yang e Lin (2002) envolveu o estudo de pós de zinco dendríticos eletrolíticos de alta área superficial foram preparados a partir de uma solução alcalina por um método de eletrodeposição galvanostática. A microestrutura e a morfologia destes pós foram examinadas pelo microscópio eletrônico de varredura (SEM) e por difração de raios-X (XRD). As baterias alcalinas de zinco – dióxido de manganês de tamanhos AA feitos com estes pós em gel foram montadas e testadas. As características eletroquímicas das baterias foram avaliadas por meio do método da impedância de corrente alternada e de experimentos a corrente constante. Foi encontrado que o desempenho das baterias com pó de zinco dendrítico a alta taxa é muito melhor do que as baterias convencionais com pós de zinco fundido.

Embora vários tipos de baterias alcalinas zinco – dióxido de manganês esteja disponível no mercado, as dificuldades com os eletrodos de zinco, chamadas de desprendimento de gás, corrosão do pó de zinco e as restrições de altas taxas de liberação de energia e de altas capacidades de potência não foram completamente resolvidas. Em geral, a pureza requerida do zinco ou de suas ligas é 99,99% ou maior. Foi observado por McLarnon (1991) e Striebel et alii (1994) que um aumento no teor de óxido de zinco ou uma diminuição na concentração de KOH diminui a taxa de desprendimento de hidrogênio.

Os critérios importantes para um eletrodo (anodo) de zinco são os seguintes segundo Suresh et alii. (1995):

- ✓ Uma alta tensão de circuito aberto em solução de KOH;
- ✓ Baixa taxa de corrosão;
- ✓ Alta eficiência na utilização de material;
- ✓ Ambientalmente benigno;
- ✓ Mais baixo custo de material.

Para satisfazer estes critérios acima, pós de zinco altamente porosos e dendríticos foram preparados. Neste estudo, as propriedades características dos pós de zinco eletrolíticos foram estudadas por meio de microscopia eletrônica e difração de raios-X. Os pós de zinco eletrolíticos podem também ser usados em muitos outros sistemas de baterias de zinco alcalinas, tais como, Zn – AgO, Zn – Ni, e as Zn – ar. Baterias Alcalinas de Zn – MnO₂ de tamanhos AA com diferentes composições de pós de zinco foram montadas. O desempenho eletroquímico da bateria foi examinado pelo método de impedância de corrente alternada e por experimentos de descarga galvanostática.

As soluções eletrolíticas foram preparadas pela dissolução de uma dada quantidade de ZnO em solução aquosa de KOH a 8M com a composição de 6% de ZnO. A eletrodeposição do pó de zinco dendrítico foi executada em uma célula eletroquímica de 500 de dois eletrodos. Ambos os eletrodos de trabalho e os eletrodos de medição eram de placa de níquel com uma área de 30 cm². A densidade de corrente variou na faixa de 50 – 250 mA cm⁻². A temperatura de eletrodeposição variou de 25 a 70 °C. Após a eletrodeposição, o pó de zinco dendrítico eletrolítico foi facilmente removido do eletrodo de níquel, lavado três vezes, secado e estocado em um saco de polietileno

para evitar futuras oxidações. As densidades aparentes do pó de zinco dendrítico foram medidas por meio picnometria padrão.

As morfologias superficiais de pós de zinco obtidos a partir de zinco líquido de 99,995% (UM) e a partir de pós dendríticos obtidos eletroliticamente foram caracterizadas pela utilização de microscópio eletrônico de varredura (Hitachi S-2600 SEM). As microestruturas cristalinas dos pós de zinco eletrolítico foram examinadas por um difratômetro de raios-X Philip com radiação Cu K α de comprimento onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ para ângulos 2θ entre 10 e 80° .

Diversos tipos de gel zinco foram preparados para o anodo da pilha Zn-MnO₂ pela mistura de 61-65% por peso de pó de Zn, 1 % por peso de agente de geleificação (Carbopol 940), 0,05-0,2% por peso de acetato de índio e 31-35% por peso de solução 8-9 M de KOH contendo 1-3% por peso de ZnO. O conteúdo de água em géis de zinco anódico foi determinado por meio de um analisador de umidade HR73 (Mettler Toledo).

Foram determinadas as impedâncias de pilhas de Zn-MnO₂ tamanho LR6 antes e após os experimentos de descarga. Pilhas com diferentes composições de pó de zinco, aditivos e eletrólito de KOH foram montadas e deixadas em repouso por diversas horas antes dos testes. A faixa de frequências de corrente alternada foi mantida entre 300 kHz e 10 mHz. As determinações de impedância foram realizadas com equipamento Autolab PGSTAT40 (Eco Chemei B.V., The Netherlands) e com um software de análise de frequência de resposta sob uma amplitude de 5 mV. Gráficos Nyquist foram utilizados para interpretar o desempenho eletroquímico da pilha. Neste estudo, cada uma das pilhas de Zn-MnO₂ tamanho AA compreendeu um anodo com 3,6 g de pó de zinco dendrítico eletrolítico ou pó de zinco proveniente de zinco líquido, ou de mistura de ambos, em um gel, um catodo de MnO₂ eletrolítico (EMD), um separador, e um copo de aço (obtido de pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ tamanho AA). As impedâncias de corrente alternada das pilhas de Zn-MnO₂ foram determinadas em potencial de circuito aberto (OCV). Foram realizados experimentos de descarga galvanostática para diversas pilhas com as diferentes formulações de gel de zinco, à temperatura ambiente. As correntes de descarga foram conduzidas numa faixa de 50-600 mA, a 25 °C, por meio de um dispositivo automático de carga-descarga BAT 770. O final de descarga foi ajustado a 0,6 V.

Morfologia superficial de pó de zinco eletrolítico:

As micrografias eletrônicas da morfologia superficial de pós obtidos a partir de zinco líquido e de zinco dendrítico eletrolítico está mostrado na Figura 4.13 (a) e (b), respectivamente. O pó de zinco obtido a partir de zinco líquido é composto de partículas de formato oval, cilíndrico, não porosas. Ao contrário do pó de zinco atomizado, o pó de zinco eletrolítico é similar a dendritas (folhas) e altamente poroso. O tamanho de pó de zinco obtido a partir de zinco líquido é de cerca de 200-500 μm , enquanto que o tamanho do pó de zinco dendrítico eletrolítico é de somente 100-150 μm .

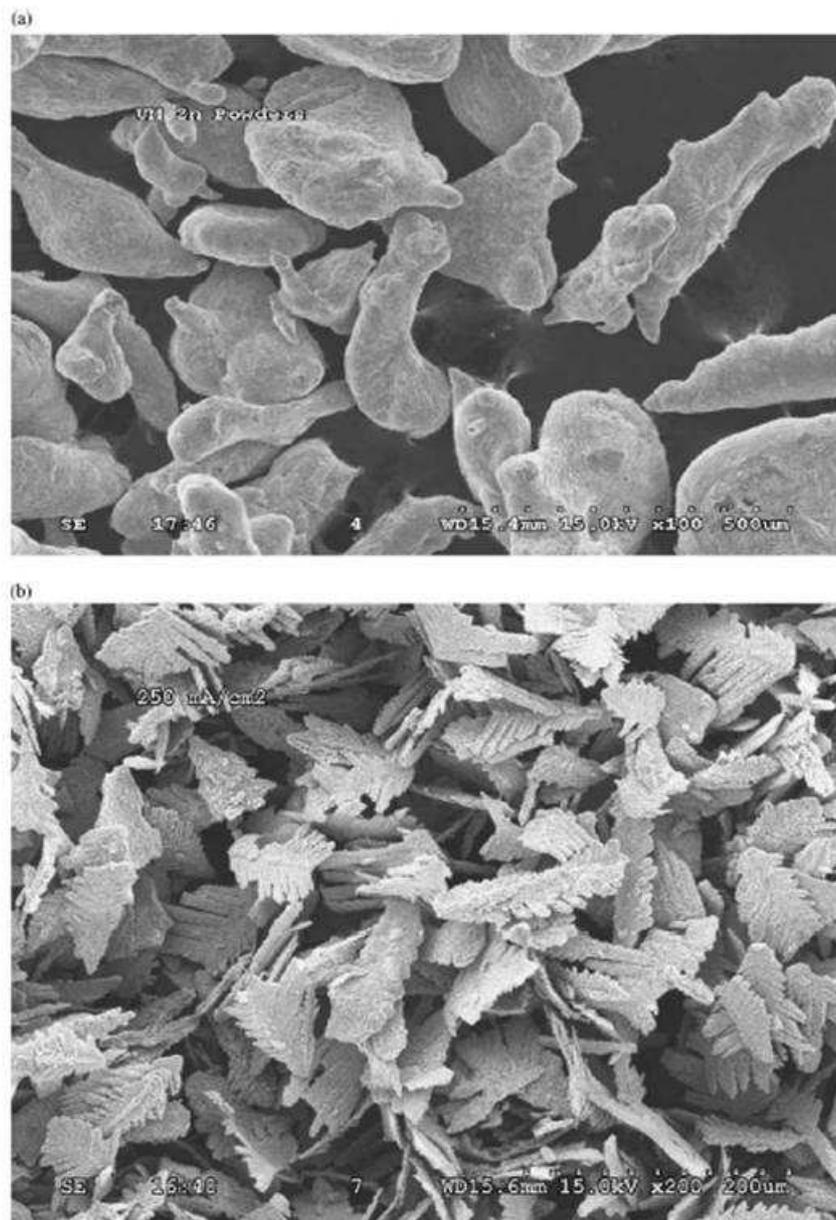


Figura 4.13 – Micrografias destacando a morfologia superficial de pós de zinco: (a) pó de zinco obtido a partir de zinco líquido; (b) pó de zinco dendrítico eletrolítico, a $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 25°C (Yang et alii, 2002)

Efeito de ZnO sobre as propriedades eletroquímicas da pilha Zn-MnO₂:

O teor de ZnO no gel de zinco tem um efeito profundo nas propriedades eletroquímicas de pilhas alcalinas de Zn-MnO₂ (Yang et alii, 2002). As curvas de descarga de uma pilha Zn-MnO₂ com 1-3% por peso de ZnO, a uma taxa de descarga de 200 mA, estão apresentadas na Figura 4.14. O teor ótimo de ZnO em relação ao zinco utilizado é de 2% por peso. A utilização de pó de zinco nos géis diminui quando o teor de ZnO é superior a 3% por peso ou inferior a 1% por peso. Considerou-se que

o desempenho eletroquímico da pilha poderia ser melhorado quando da adição de uma quantidade adequada de ZnO ao eletrólito de solução de KOH. O ZnO forma íons zincato no eletrólito de KOH. Parece que uma concentração aumentada de zincato no eletrólito de KOH pode evitar que o material de zinco ativo seja adicionalmente corroído ou dissolvido.

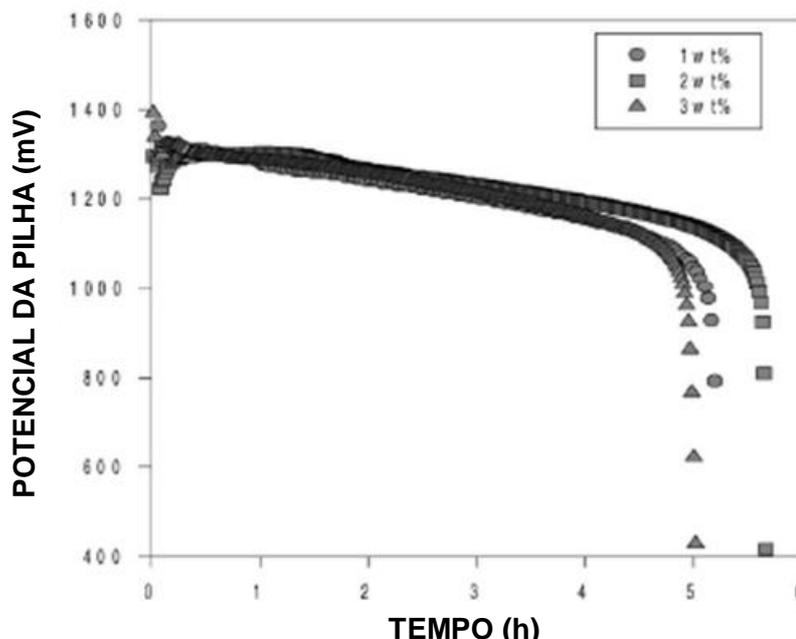


Figura 4.14 – Efeito do teor de ZnO no desempenho de pilhas de Zn-MnO₂ de laboratório a uma taxa de descarga de 200 mA, a 25 °C; pilha com 20% por peso de zinco dendrítico eletrolítico (Yang et alii, 2002).

Efeito do pó de zinco eletrolítico sobre as propriedades eletroquímicas de pilhas Zn-MnO₂

No trabalho de Yang et alii (2002) foi adicionado pó de zinco dendrítico eletrolítico ao gel de zinco para explorar a possibilidade de melhoramento do desempenho eletroquímico de pilhas alcalinas Zn-MnO₂. Na Figura 4.15 (Frackowiak et alii, 1998) são apresentadas curvas de descarga para pilhas com diversas composições de pó de zinco dendrítico eletrolítico no gel para uma taxa de descarga de 200 mA. A utilização máxima de pó de zinco é de 56% para uma pilha com 20% por peso de pó de zinco eletrolítico. A taxa de utilização para 50 e 80 % por peso de pó de zinco eletrolítico é de 42,80 e 29,78%, respectivamente.

Na Figura 4.16 são apresentadas curvas de descarga de uma pilha de Zn-MnO₂ com 20% por peso de pó de zinco eletrolítico e de uma pilha comercial, a uma taxa de descarga mais elevada de 600 mA. A capacidade (mAh.g⁻¹) da pilha de laboratório aumentou na mesma proporção em que a taxa de descarga cresceu. Portanto, a utilização do zinco foi aumentada à taxas de descarga elevadas pela mistura com pós de zinco eletrolítico.

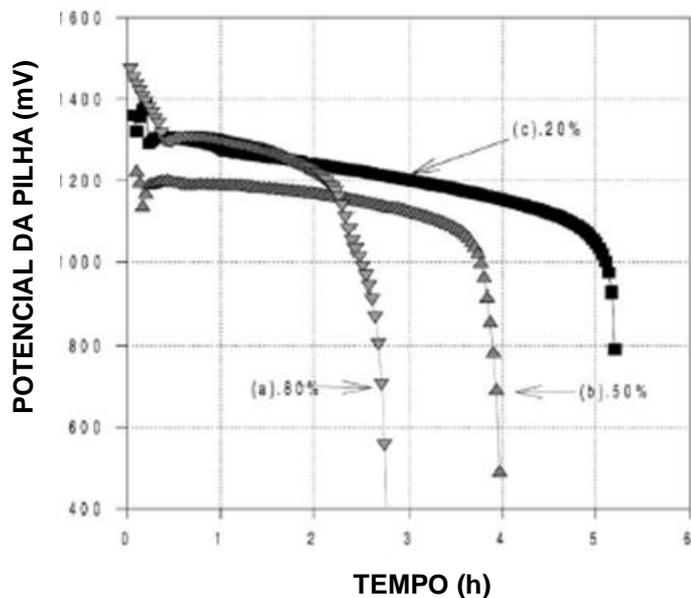


Figura 4.15 - Efeito do teor de pó de zinco dendrítico sobre o desempenho de pilhas Zn-MnO₂ de laboratório, a taxas de descarga de 200 mA, a 25 °C: (a) 80% por peso; (b) 50% por peso; (c) 29% por peso de pó de zinco eletrolítico no gel (Frackowiak et alii, 1998).

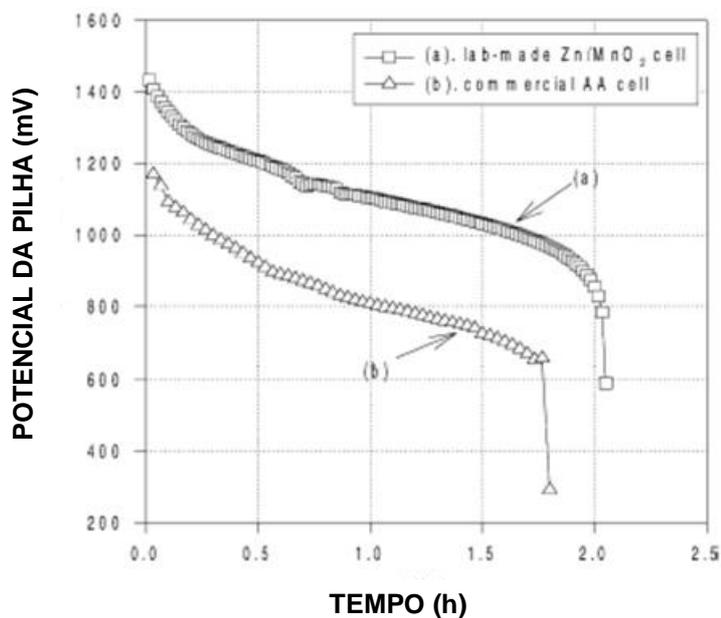


Figura 4.16 - Comparação do desempenho de pilha comercial AA com pilha Zn-MnO₂ de laboratório a uma taxa de descarga de 600 mA, a 25 °C (Yang et alii, 2002)

Efeito do acetato de índio no desempenho de pilha Zn-MnO₂

O acetato de índio foi utilizado como um inibidor do desprendimento de hidrogênio no gel de zinco (Kuwayama et alii, 1984 e Casey, 1998) O índio pode melhorar a condutividade dos eletrodos e reduzir a impedância da pilha. O desprendimento de hidrogênio pode ser efetivamente suprimido quando da adição de uma quantidade adequada de acetato de índio ao eletrólito de KOH. Na Figura 4.17 são apresentadas as curvas de descarga de uma pilha Zn-MnO₂ com diferentes porcentagens desse aditivo (desde 0 a 0,20% por peso), a uma taxa de 200 mA. A utilização máxima de materiais de zinco, da ordem de 70%, é apresentada por um gel com 0,2% por peso de acetato de índio.

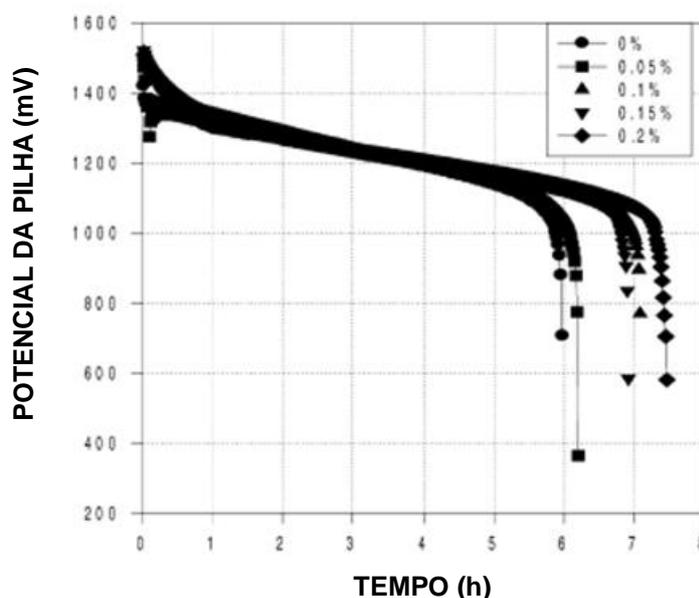


Figura 4.17 - Efeito do conteúdo de acetato de índio no desempenho eletroquímico de pilhas Zn-MnO₂ de laboratório a uma taxa de descarga de 200 mA, a 25 °C.

A influência do tempo de descarga sobre o “gassing” de pó de zinco após descarga parcial

Glaeser et alii (1998) estudou a taxa de desprendimento de gás e sua influência na vida útil de uma pilha. Este aspecto constitui uma das características mais críticas do pó de zinco e, por isso, foram desenvolvidas técnicas alternativas para diminuir esse desprendimento de gás (“gassing”). Entretanto, apesar da descrição de ligas de zinco que levam a um menor desprendimento de gás, pouco tem sido publicado sobre o mecanismo que induz o desprendimento de gás.

Com pilhas contendo pó de zinco amalgamado, foi bastante simples assegurar que a sobre tensão de hidrogênio do mercúrio constituía o fator principal na redução do desprendimento de gás. Com pós de zinco isentos de mercúrio, a situação é muito mais complexa; outra complexidade ocorre pelo fato do desprendimento de gás ser evidentemente bastante diferente em pilhas com pó de zinco fresco em comparação com aquelas com pó de zinco parcialmente descarregado nas pilhas. Adicionalmente,

poucos dos trabalhos publicados contêm dados sobre o desprendimento de gás como uma função do estado da descarga.

No trabalho de Glaeser et alii (1998) diversas marcas de pilhas LR6 foram adquiridas e descarregadas a uma resistência constante de $3,9 \Omega$. O tempo de descarga foi variado desde o tempo inicial de contagem de tempo até 480 minutos para pilhas totalmente descarregadas. Então cada uma das pilhas foi colocada em um tubo invertido de centrífuga, graduado, preenchido com óleo de parafina, para recolher o gás desprendido. Os conjuntos, colocados em béqueres, foram introduzidos em estufas de temperatura controlada e deixados exatamente 7 dias a uma temperatura de 70°C . Os béqueres foram removidos a seguir e os volumes de gases foram determinados à temperatura ambiente.

As pilhas foram em seguida abertas e o gás nelas contido foi removido e coletado, à temperatura ambiente, numa bureta, incluindo o gás eventualmente vazado através do suspiro.

A quantidade total de gás coletado das pilhas foi medida à temperatura ambiente. Os volumes totais de gás coletado nas pilhas foi plotado contra o tempo de descarga e esses dados estão mostrados na Figura 4.18. Os dados estão apresentados em dois conjuntos de dezenove pilhas LR6. A legenda identifica os dados das quantidades de gás encontradas nos tubos de centrífuga e as quantidades de gás encontradas após abertura das pilhas.

Os dados não mostram até onde o desprendimento de gás é devido somente ao pó de zinco; é possível que o coletor de corrente anódica utilizado nessas marcas de pilhas tenha alguma influência no desprendimento de gás. A importância do teste foi a de mostrar que pode haver uma forte relação desprendimento de gás – tempo de descarga.

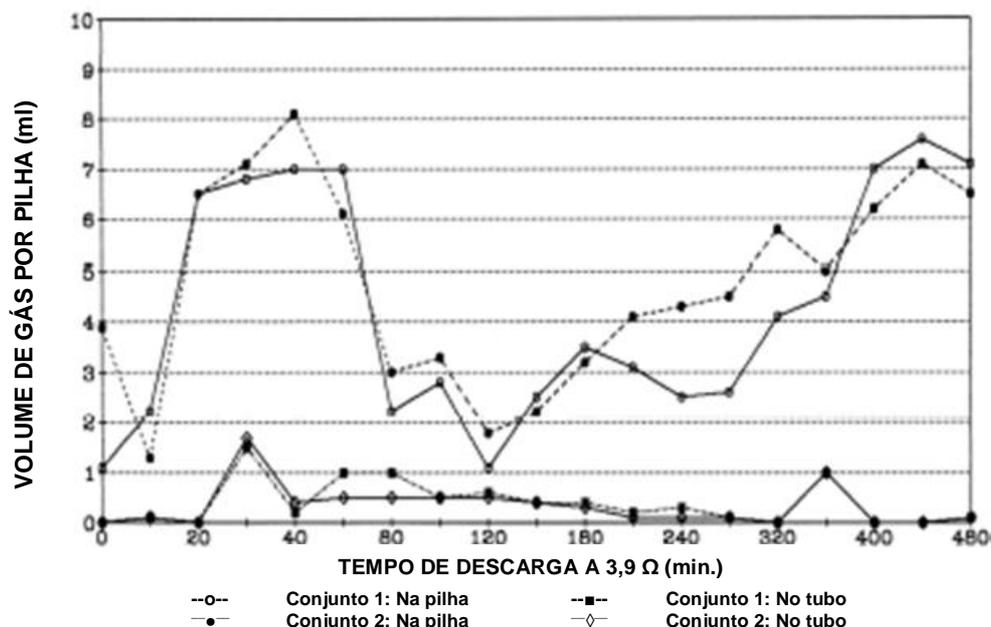


Figura 4.18 – Desprendimento de gás contra tempo-em-descarga para dois conjuntos de pilhas LR6, cada um contendo 19 pilhas. Os volumes coletados em tubos e os volumes dentro de pilhas estão mostrados separadamente (Glaeser et alii, 1998).

A Figura 4.19 mostra que os resultados para todas as pilhas investigadas apresentam uma dependência de desprendimento de gás com o tempo de descarga. O desprendimento de gás aumentou próximo da condição de descarga total da pilha.

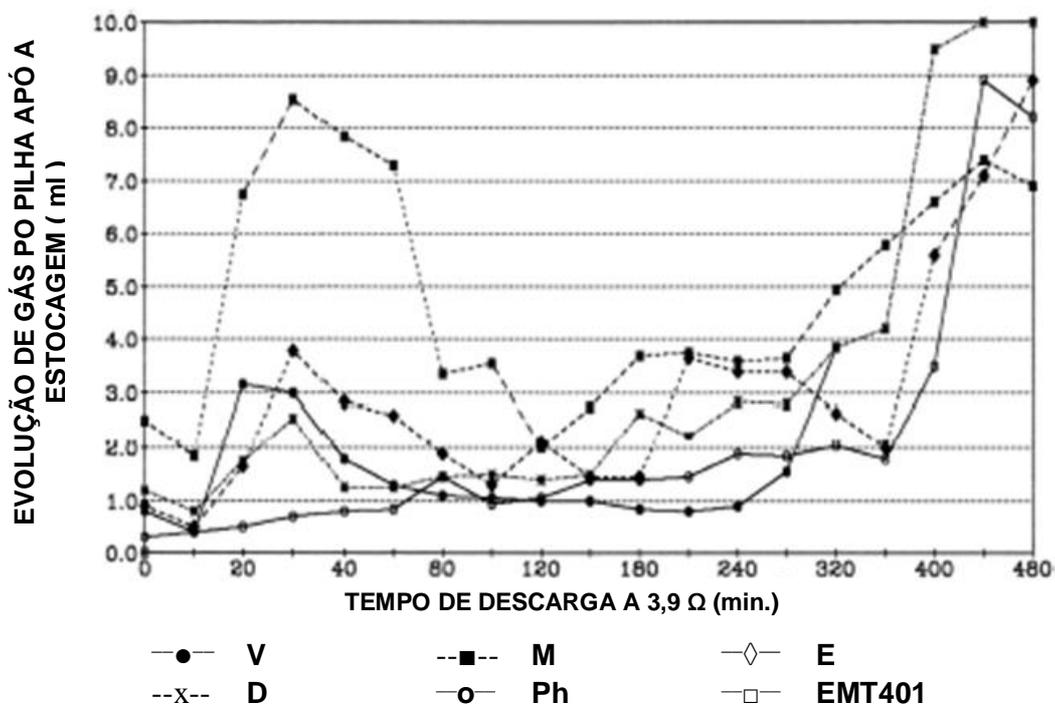


Figura 4.19 - Desprendimento total de gás conta tempo-descarga de diversas marcas de pilhas LR6 (Glaeser et alii, 1998).

Os resultados da Figura 4.19 também permitem concluir que o desprendimento de gás pode ser muito elevado logo no início da descarga, mas é difícil encontrar qualquer aproximação para zero de desprendimento em qualquer tempo durante as descargas. Em outras palavras, foi difícil identificar uma área onde o desprendimento de gás para um determinado tempo de descarga pudesse ser tomado como um meio confiável de referência para controle de qualidade, conforme pode ser feito na pilha de tamanho LR14.

A Figura 4.20 apresenta os resultados encontrados quando da utilização de um pó de zinco amalgamado contendo 500 ppm de Pb e com superfície amalgamada a 0,15% de Hg (Glaeser et alii, 1998). Muito surpreendentemente, os dados mostram que mesmo para pó de zinco ligeiramente amalgamado, o desprendimento de gás pode depender do tempo de descarga.

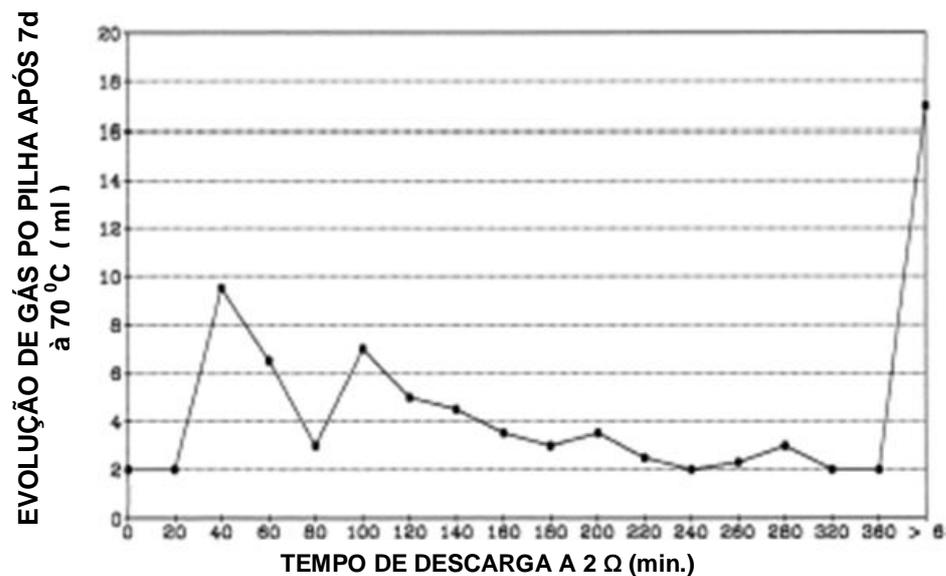


Figura 4.20 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de uma pilha LR14 contendo um anodo de Zn + 500 ppm de Pb e amalgamado na superfície a 1,5% de Hg (Glaeser et alii, 1998).

A Figura 4.21 apresenta os resultados encontrados quando da utilização de liga de zinco com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi e 300 ppm de In. O ponto máximo de desprendimento de gás se torna bastante evidente. Outro aspecto interessante que se torna óbvio é que o diferencial de volume de gás para tempo de descarga torna-se muito reduzido em tempos de descarga entre 240 e 300 min. observado em outras investigações e esse desprendimento, digamos de 270 min na descarga, pode ser utilizado para caracterizar o pó de zinco para controle de qualidade de produção.

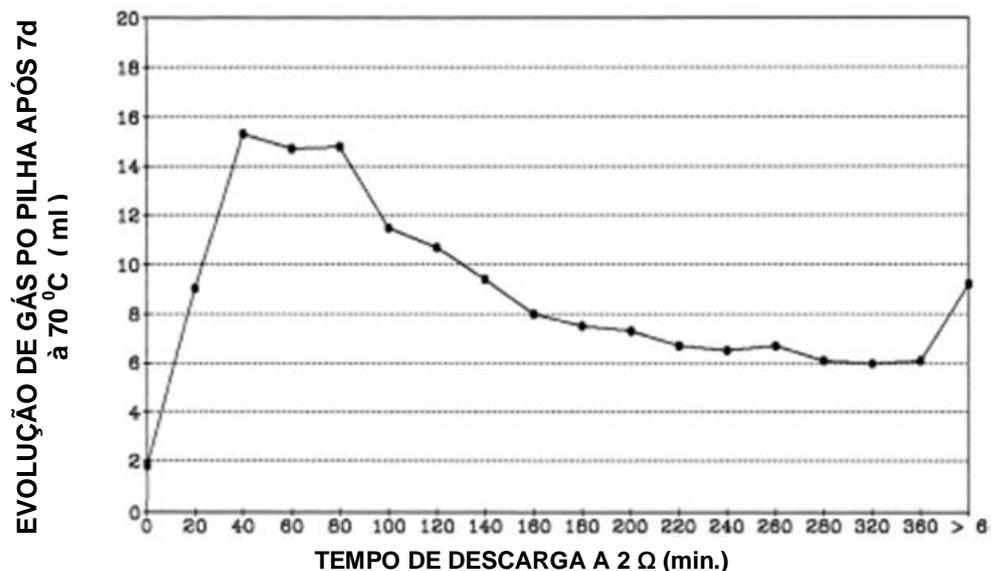


Figura 4.21 – Desprendimento total de gás contra tempo de descarga de uma pilha LR14 contendo um anodo de zinco com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi e 300 ppm de In (Glaeser et alii, 1998).

A Figura 4.22 apresenta os dados da liga de zinco com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi e 300 ppm de In, e inclui os resultados do desprendimento de gás quando da mistura de 300 ppm de óxido de índio como um pó seco no gel de eletrólito.

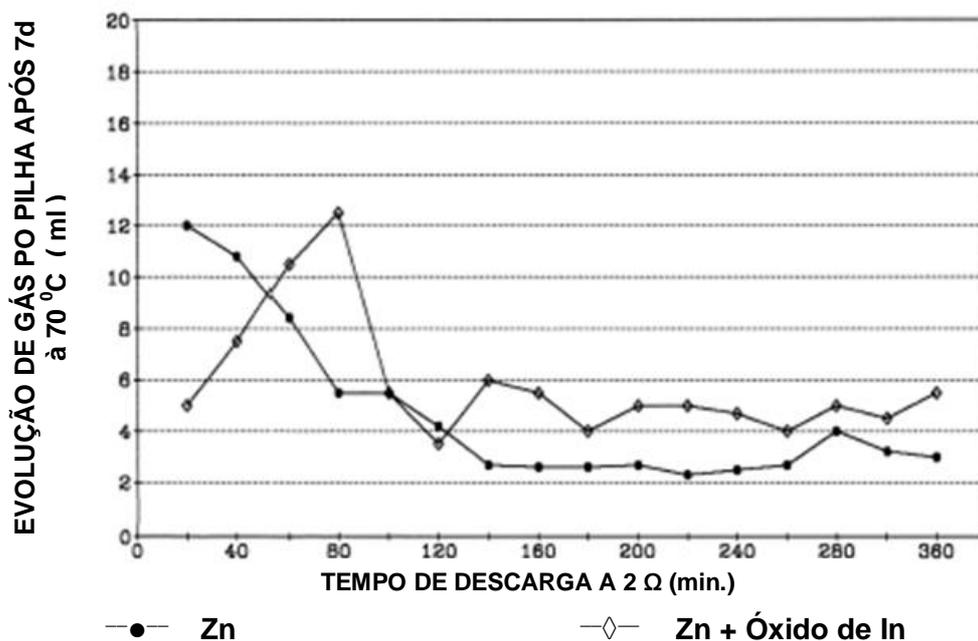


Figura 4.22 – Desprendimento total de gás contra tempo de descarga de duas pilhas LR14 contendo anodos de zinco com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi e 300 ppm de In. Uma pilha continha um adicional de 300 ppm de óxido de índio misturado como pó seco no gel (Glaeser et alii, 1998).

Os dados indicam que o índio adicional presente no gel pode levar não somente a desprendimento aumentado de gás, mas também, a aumentar o máximo relativo de desprendimento de gás. Este resultado é uma primeira indicação de que o índio possui uma grande influência no máximo relativa de desprendimento de gás como função do tempo de descarga.

A Figura 4.23 apresenta os resultados “gassing” para pilhas LR14 contendo três ligas diferentes:

- (a) Zn com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi, 300 ppm de In
- (b) Zn com 500 ppm de Pb, 300 ppm de Bi, 300 ppm de In + 300 ppm de óxido de índio.
- (c) Zn com < 30 ppm de Pb, 250 ppm de Bi, 800 ppm de In,

E demonstra que o máximo de desprendimento de gás ocorre logo no início da descarga para a liga isenta de chumbo, mas contendo 800 ppm de índio.

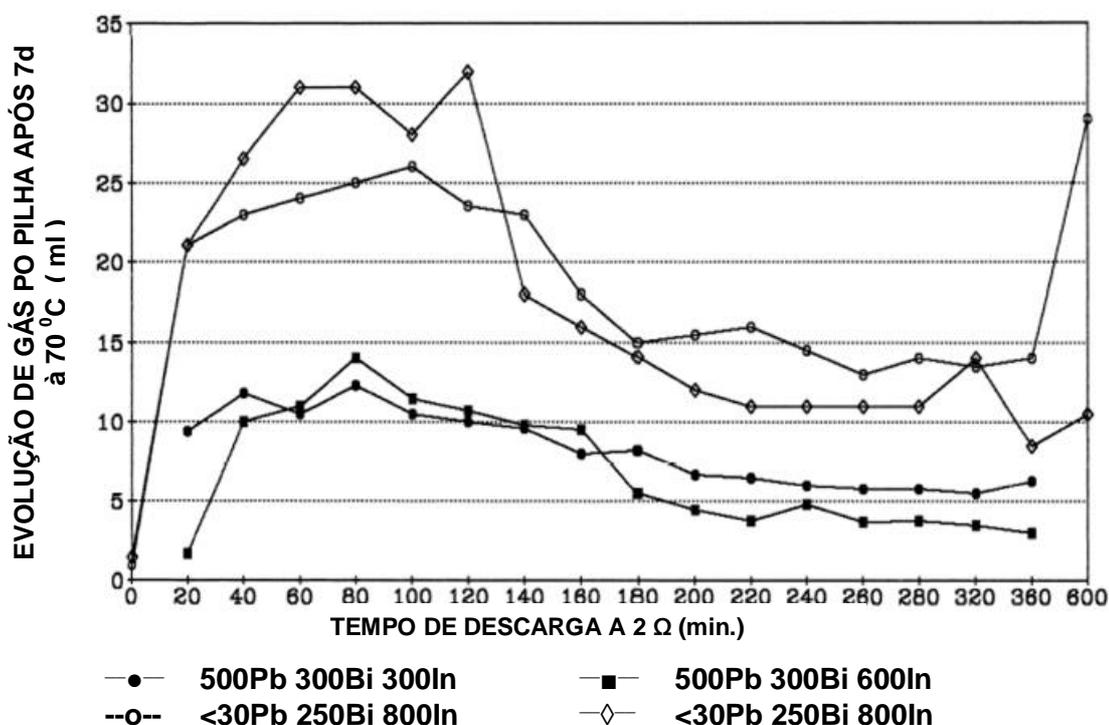


Figura 4.23 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de quatro pilhas LR14 contendo diferentes quantidades de aditivos anódicos. Uma pilha continha 300 ppm de In no anodo, mais 300 ppm de óxido de índio no gel (Glaeser et alii, 1998).

Em função dos resultados obtidos, foi mostrado que o desprendimento de gás como uma função do tempo de descarga pode possuir um máximo muito forte logo no início da descarga. Obviamente, isto é de importância fundamental para a fabricação de pilhas e para controle de qualidade do pó de zinco, em virtude do máximo relativo poder ser bem acima de três vezes do desprendimento de gás encontrado após tempos de descarga mais longos. Isto significa que o desempenho do pó de zinco em pilhas alcalinas pode ser caracterizado pela determinação do desprendimento de gás

em tempos de descarga relativamente longos. Em particular, isso significa que é insuficiente qualificar um pó de zinco para fabricação de pilhas apenas por seu desprendimento de gás em pilha LR14 após uma descarga a 2Ω , 270 min, e um tempo de armazenagem de 7 dias a 70°C , como muitas vezes é feito.

Aparentemente, tornou-se aparente ser necessário investigar o processo de produção de pó de zinco a fim de encontrar modos de reduzir a quantidade máxima de desprendimento de gás como uma função do tempo de descarga. Grillo-Werke AG, importante fabricante de pó de zinco alemã, estudou o processo de produção de pó de zinco, do que resultou um novo processo de produção dando lugar ao pó de zinco denominado comercialmente de Ultra Grade (“UG”).

A Figura 4.24 apresenta o gráfico com os resultados para o desprendimento de gás como uma função do tempo de descarga para pó de zinco convencional da liga de Zn com 500 ppm de Pb e 60 ppm de Bi: em comparação com o novo pó de zinco tipo ‘UG’ quando utilizado na mesma composição de liga. Conforme demonstrado na Figura 4.24, o tipo ‘UG’ não apresenta um máximo para tempos curtos de descarga.

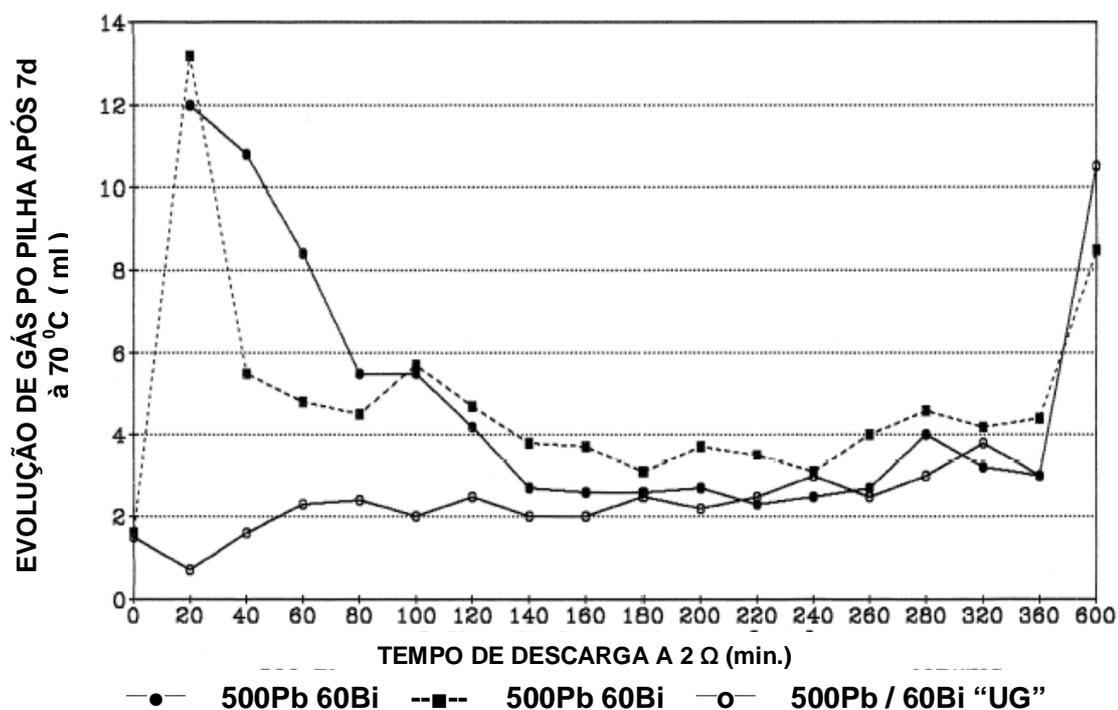


Figura 4.24 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de três pilhas. O anodo era constituído de Zn + 500 ppm de Pb + 60 ppm de Bi. Duas pilhas utilizaram zinco convencional, o terceiro tinha o tipo ‘UG’ (Glaeser et alii, 1998).

A Figura 4.25 apresenta o gráfico de desprendimento de gás como uma função do tempo de descarga para uma liga convencional de pó de zinco com menos de 30 ppm de Pb, 250 ppm de Bi e 800 ppm de In: em comparação com a mesma liga mas utilizando o pó de zinco tipo Grillo 'UG'. A melhoria no desempenho do desprendimento de gás do tipo Grillo 'UG' é bastante evidente.

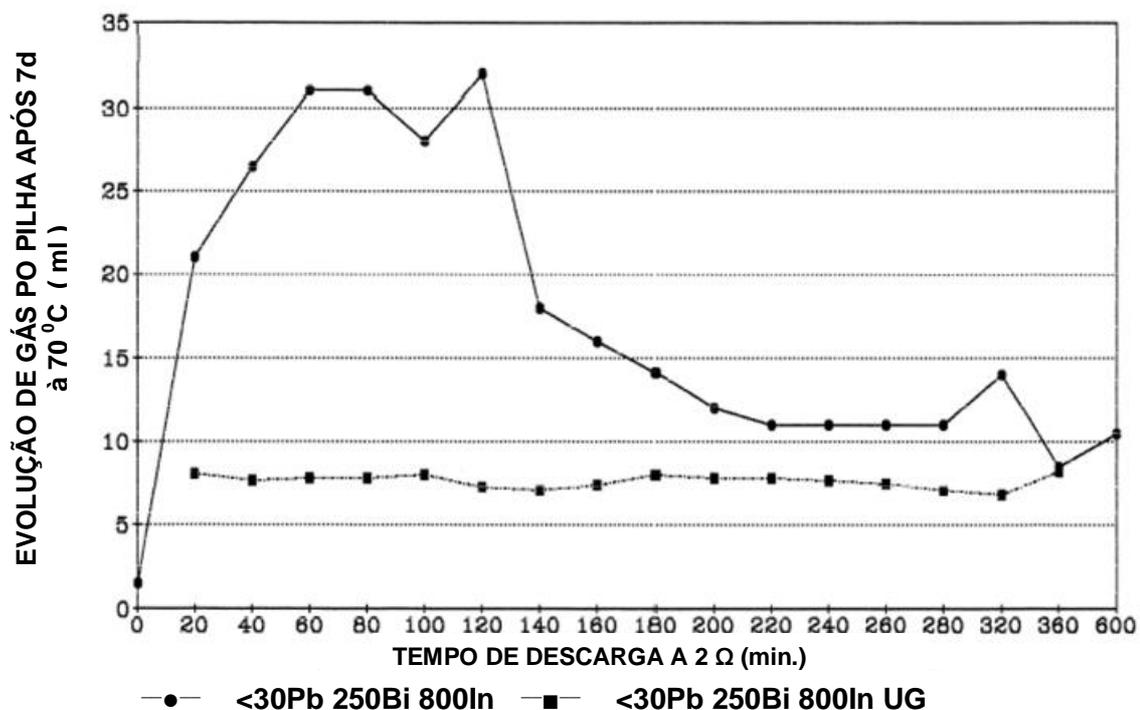


Figura 4.25 – Desprendimento total de gás contra tempo-em-descarga de duas pilhas LR14. A composição do anodo era Zn + < 30 ppm Pb + 250 ppm Bi + 800 ppm In (Glaeser et alii, 1998).

Capítulo 5 – METODOLOGIA:

5.1. Materiais:

Os pós de zinco metálico empregados nos testes experimentais desta dissertação de mestrado foram fornecidos pela Votorantim Metais Zinco e obtidos por atomização a partir de uma liga de zinco líquida. Estes pós de zinco foram caracterizados e os seus valores de propriedades físicas, químicas e morfológicas foram comparados com alguns pós de zinco existentes no mercado internacional visando à fabricação de pilhas.

Foram caracterizados e testados três tipos diferentes de pó de zinco:

- Pó de zinco gerado atualmente pelo processo da Votorantim Metais Zinco;
- Pó de zinco de referência obtido no mercado internacional, onde foram utilizadas duas qualidades distintas do pó de zinco da Umicore (Lotes 04F3/326 e 07F5/68) e uma qualidade típica da Big River, duas grandes e conceituadas produtoras internacionais de pó de zinco para pilhas alcalinas.
- Pó de zinco sintético obtido nas instalações piloto do IPT em São Paulo com determinadas características químicas e físicas, empregados no estudo do efeito de do teor de ferro, teor de índio e da granulometria do pó de zinco sobre a geração de “gassing”.

5.2. Metodologia:

A seguir é apresentado um diagrama representativo das etapas do trabalho experimental realizado:

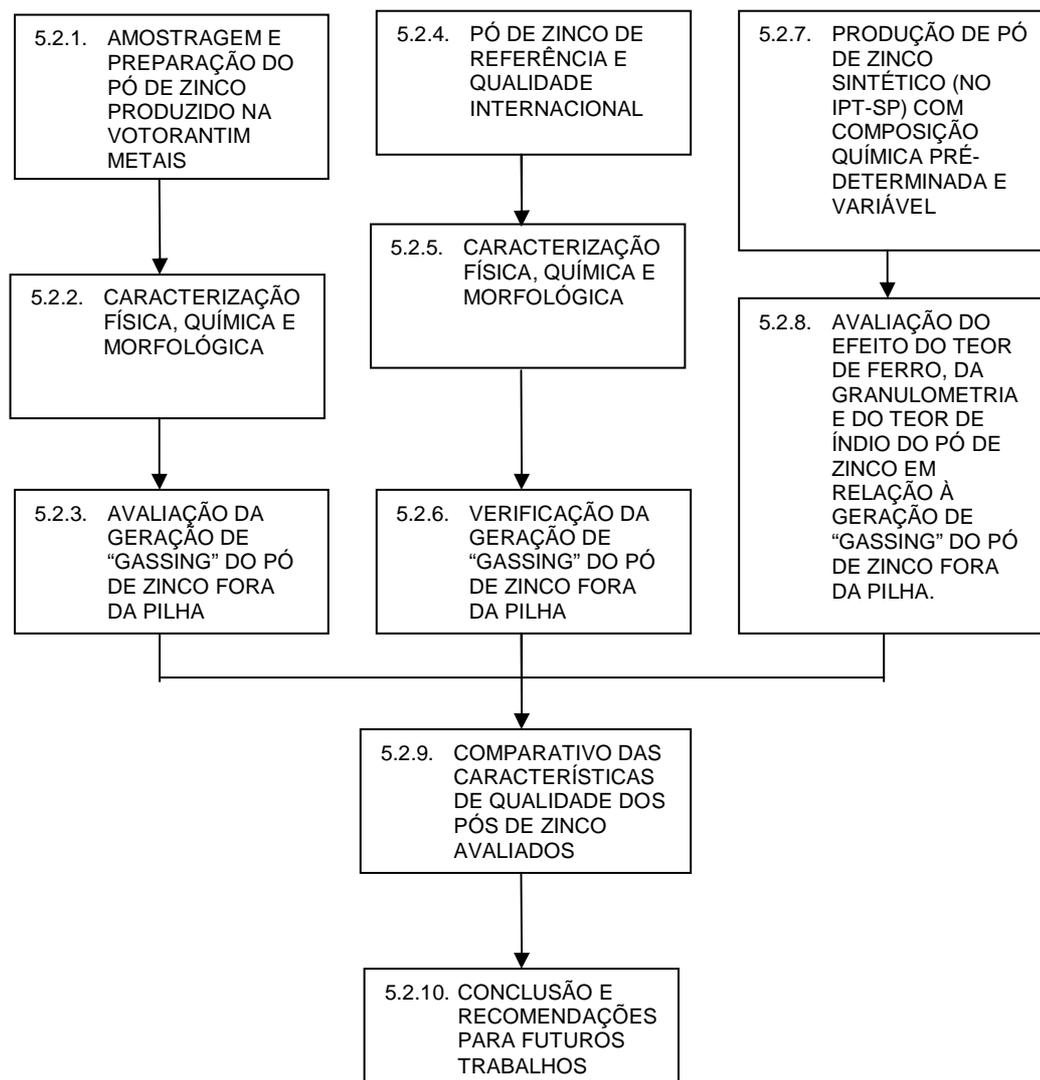


Figura 5.1 - Diagrama Representativo das Etapas do Trabalho Experimental

A metodologia que foi empregada na execução dos experimentos em cada etapa do trabalho experimental está detalhada a seguir:

5.2.1. Amostragem e preparação do pó de zinco produzido na Votorantim Metais:

O pó de zinco da Votorantim Metais utilizado no desenvolvimento do trabalho experimental desta dissertação de mestrado foi obtido em Outubro de 2006 durante a fabricação do lote 61002 para fornecimento à Panasonic do Brasil.

No padrão de fornecimento à Panasonic, cada lote deve conter aproximadamente 5.760 kg de pó de zinco. Este material foi embalado em “big-bags” de 240 kg, os quais foram dispostos em seis “pallets” de madeira suportando 4 (quatro) “big-bags” cada, ou seja, 960 kg de pó de zinco por “pallet”.

De cada “big-bag” foi retirado aproximadamente 0,5 kg de pó de zinco, que foi misturado e quarteado e a fração separada compôs a amostra representativa do material embalado em cada “pallet”.

A fração representativa de cada “pallet” de madeira foi dividida em três partes, sendo uma delas enviada para a Panasonic para as análises de “gassing” e as análises químicas e, outra foi utilizada pela Votorantim para também realizar análises de “gassing”. A terceira parte de cada “pallets” foi misturada, homogeneizada e quarteada. Esta veio a compor a amostra representativa do lote para análise química e granulométrica por parte da Votorantim.

5.2.2. Caracterização física, química e morfológica do pó de zinco produzido pela Votorantim Metais;

A amostra representativa do pó de zinco da Votorantim coletada conforme descrito no item 5.2.1, teve inicialmente seu tamanho de partícula e sua distribuição granulométrica levantada no granulômetro por difração de laser. Para esta finalidade foi utilizado um equipamento Malvern, modelo Mastersizer 2000 utilizando-se etanol como dispersante. Todas as determinações de tamanho de partícula e de distribuição granulométrica realizadas neste trabalho de tese de mestrado foram feitas neste equipamento.

A morfologia das partículas foi preliminarmente avaliada por visualização em microscópio ótico, um Banco Metalográfico Carl Zeiss JENA, modelo Neophot 32, e seguida de análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL, modelo 6300, através da detecção de elétrons secundários. Segregações e fases inter-metálicas na liga do pó de zinco também foram observadas no microscópio ótico e no microscópio eletrônico (MEV). Estes equipamentos foram utilizados em todas as avaliações de morfologia e de identificação de fases presentes nas partículas de pó de zinco desta dissertação de mestrado.

As propriedades físicas de densidade aparente e escoabilidade foram determinadas em funil Hall. A escoabilidade foi determinada em conformidade com a norma “**ASTM B213** – Standard test Method for flow rate of Metal Powders”, e a densidade aparente segundo “**ASTM B212** Standard test Method for Apparent Density of Free – Flowing Metal Powders”. Este equipamento e método de determinação de densidade aparente e de

escoabilidade foi utilizado para todos o pós de zinco analisados nesta dissertação de mestrado.

Para a identificação das espécies químicas presentes nas diversas amostras de pó de zinco foram efetuados, inicialmente, testes por difração de raios-X, seguida de espectrometria por fluorescência de raios-X.

As análises químicas quantitativa dos pós de zinco avaliados foram determinadas por espectrometria de absorção atômica para as concentrações de índio, bismuto, alumínio, chumbo, cobre e cádmio. Especificamente para o ferro foi utilizado espectrometria de absorção atômica com plasma acoplado (ICP). Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica, marca Shimadzu, modelo AA670 e um ICPS sequencial marca Shimadzu, modelo 7500.

5.2.3. Avaliação do “gassing” do pó de zinco:

Existe um procedimento analítico para determinação indireta do desprendimento de hidrogênio (“gassing”) nas pilhas alcalinas devido à qualidade do pó de zinco. O “gassing” foi avaliado com o pó de zinco fora da pilha alcalina.

Neste procedimento uma massa determinada de pó de zinco (10 g) foi colocada em contato com 5 mL de uma solução à 40% em peso de KOH no interior de um recipiente de vidro borosilicato. Todo este conjunto é colocado em um banho termostatizado com controle de temperaturas (“banho Maria”) a 45 °C. A parte superior do frasco de vidro é vedada com um tubo em “U” preenchido com parafina líquida. Desta forma, os gases gerados pela reação entre o pó de zinco e a solução de KOH não podem sair do frasco, mas deslocam o nível da parafina no interior do tubo em “U” graduado. O material é deixado reagir por 3 dias e medições do volume de gás gerado são efetuadas em intervalos de 24 horas. O volume total de gás gerado ao final dos 3 dias é a medida do desprendimento de hidrogênio do pó de zinco. Esta medida é expressa em termos da massa de pó de zinco como: $\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ (volume de gás por massa de pó de zinco por dia).

Este resultado numérico é o valor representativo da medida do desprendimento de gás hidrogênio nas pilhas alcalinas devido ao pó de zinco utilizado.

A figura 5.2 a seguir mostra uma fotografia dos equipamentos utilizados para a determinação de “gassing” para o pó de zinco.



Figura 5.2 – Equipamentos de determinação do “gassing” em pó de zinco.

5.2.4. Busca de uma referência internacional de qualidade de pó de zinco destinado à fabricação de pilhas alcalinas:

Através de informações obtidas de consulta a fabricantes de pilhas alcalinas e a “IZA – International Zinc Association” foram selecionados fornecedores de pó de zinco para pilhas alcalinas reconhecidos internacionalmente.

Dos fornecedores selecionados foi possível obter amostras de pó de zinco de dois deles: UMICORE e BIG RIVER.

Pela caracterização química, física e morfológica destes pós de zinco foi possível obter uma especificação representativa de um pó de zinco que seja o “benchmark” do mercado internacional.

5.2.5. Caracterização física, química e morfológica do pó de zinco sintético conforme referência internacional de qualidade;

As amostras de pó de zinco da Umicore (Lotes 04F3/326 e 07F5/68) e da Big River que serviram de referência internacional de qualidade, tiveram inicialmente seu tamanho de partícula e sua distribuição granulométrica levantadas no granulômetro por difração de laser, conforme especificação de equipamentos descritos no item 5.2.2.

A morfologia das partículas foi preliminarmente avaliada por visualização em microscópio ótico, seguida de análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV). Segregações e fases intermetálicas na liga do pó de zinco também foram observadas nos microscópios ótico e eletrônico. As especificações dos equipamentos utilizados para esta finalidade estão descritas no item 5.2.2.

As propriedades físicas de densidade aparente e escoabilidade foram determinadas em funil Hall. Os métodos de análise e equipamentos utilizados estão descritos no item 5.2.2.

Para a identificação das espécies químicas presentes nas diversas amostras de pó de zinco foram efetuados, inicialmente, testes por difração de raios-X, seguida de espectrometria por fluorescência de raios-X.

A composição química destas qualidades de pó de zinco foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AA) para as concentrações de índio, bismuto, alumínio, chumbo, cobre e cádmio, sendo que o ferro determinado por espectrometria de absorção atômica com plasma acoplado (ICP). As especificações dos equipamentos utilizados estão descritas no item 5.2.2.

5.2.6. Avaliação do “gassing” do pó de zinco padrão internacional:

O procedimento adotado foi similar ao descrito no subitem 5.2.3.

5.2.7. Produção de pós de zinco sintético com composições químicas pré-determinadas e variáveis:

A produção sintética de diversos pós de zinco com qualidades variáveis e pré-determinadas de forma a permitir uma avaliação do efeito de algumas variáveis, tais como, teor de ferro, teor de índio, tamanho de partículas dos pós de zinco no “gassing” em pilhas alcalinas foi realizada no laboratório de metalurgia do pó do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas em São Paulo.

As ligas a serem atomizadas no IPT foram preparadas na Unidade de Juiz de Fora da Votorantim Metais de forma a se obter as composições mostradas na tabela V.1.

Tabela V.1 – Valores nominais de Ferro e Índio na Liga

Liga	Ferro (ppm)	Índio (ppm)
Liga 1	4	185
Liga 2	4	900
Liga 4	14	185
Liga 5	14	900

No procedimento de preparação da liga, zinco líquido do tipo SHG – “Special High Grade” (pureza mínima de 99.995%) foi adicionado a um forno do tipo cadinho, onde a temperatura do banho era mantida em 500 °C por meio de resistências elétricas instaladas ao redor do cadinho de grafite. Os elementos de liga In, Bi e Al foram adicionados ao banho de acordo com uma dosagem calculada previamente em função da quantidade de liga a ser preparada.

A homogeneização do banho se dava manualmente através da agitação do mesmo com uma barra de grafite durante aproximadamente 10 minutos. Após a homogeneização da liga, uma amostra era retirada para análise no espectrômetro de fluorescência de raios-X. Se não houvesse necessidade de correções da liga, a mesma era vazada e resfriada em um banho de água de maneira a se formar grânulos para facilidade de abastecimento do cadinho de fusão do atomizador do IPT.

A figura 5.3 mostra a seqüência de operações adotadas na preparação da liga de zinco a ser atomizada.



Figura 5.3 –Seqüência de preparação da liga de zinco

Os testes de atomização foram realizados em equipamento fabricado pela PSI (<http://www.psilttd.co.uk>), modelo HERMIGA, com capacidade de produção de 2 a 5 kg de pó metálico por batelada. A figura 5.4 a seguir mostra imagem do equipamento com seus constituintes principais:

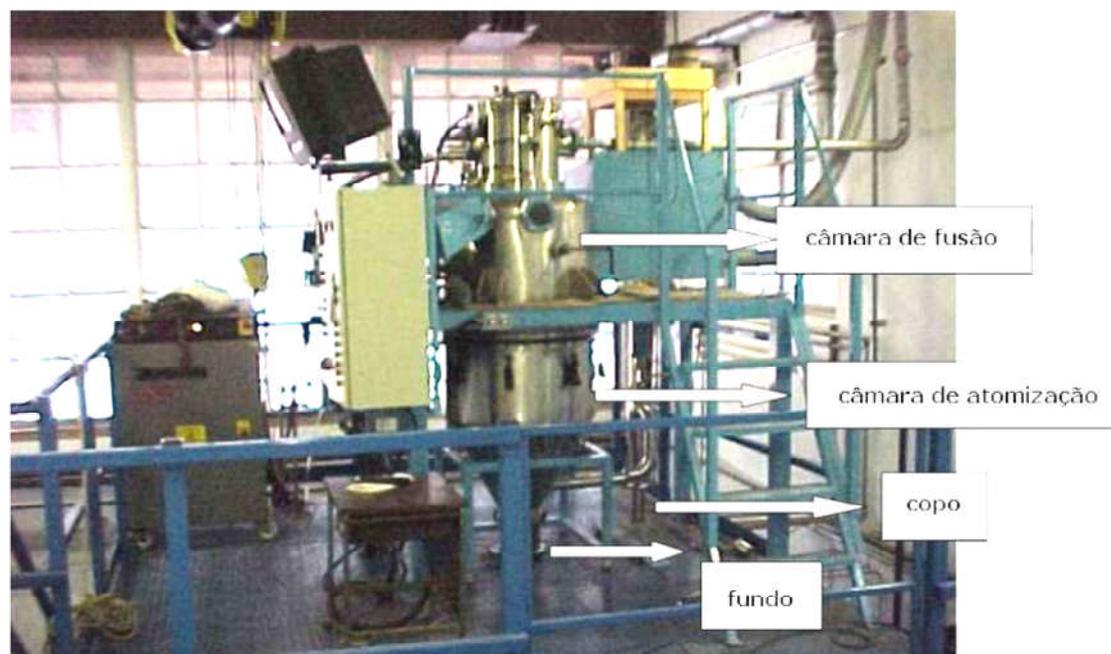


Figura 5.4 – Equipamento de atomização do IPT, modelo Hermiga.

A figura 5.5 detalha esquematicamente os principais componentes do atomizador. Nela pode-se ver em detalhe o esquema da região entre as duas câmaras, de fusão e de atomização.

Os parâmetros de atomização foram ajustados através de ensaios preliminares. A temperatura de atomização foi definida em 450 °C (com uma variação máxima de 2 °C para cima ou para baixo), medida através de termopar tipo K inserido na “stopper rod”. A pressão de atomização é estabelecida no bocal (anelar e composto de 18 orifícios de 0,8 mm). A pressão da linha, monitorada por manômetro analógico, foi mantida em dois níveis 8 e 12 kgf/cm² para alguns testes e feita variar entre 15 e 35 kgf/cm² para outros testes. A pressão de recalque, por experiência operacional, foi mantida em 0,4 kgf/cm². Utilizou-se cadinho de grafita de alta densidade, adequado para ligas de zinco, e funcional no caso de fornos de indução. O aquecimento foi controlado manualmente pelo ajuste de potência do forno, que ficou entre 2 a 3 kW para se atingir os 450 °C. O sistema de aquecimento do tubo guia (alumina) foi ajustado, através do controle da corrente numa resistência de grafita ao redor do tubo, para manter uma temperatura de aproximadamente 400 °C. O bico de nitreto de boro possui diâmetro de 2,4 mm.

Para a realização dos ensaios de atomização adotou-se o seguinte procedimento:

- Montagem do sistema de aquecimento do tubo guia, e montagem do cadinho
- Posicionamento do “stopper rod” e “fixação” através de leve compressão contra o plugue de grafita previamente polido para melhorar estanqueidade.
- Alimentação do cadinho com cerca de 1,0 kg de liga de zinco granulada.
- Fechamento da câmara de fusão e estabelecimento de vácuo através de bomba mecânica, até de atingir aproximadamente 2×10^{-1} mbar.
- Início do aquecimento com potência ao redor de 1kW.
- Ao atingir-se 400 °C as câmaras de fusão e atomização foram preenchidas com argônio, até atingir-se a “pressão atmosférica”.
- Ao atingir-se 450 °C, a válvula que liga a câmara de atomização com o sistema de filtros era aberta e o sistema de aquecimento do tubo guia ligado. O tempo de fusão foi ao redor de 60 minutos
- Depois de 2 minutos de aquecimento do tubo guia, o que garantia uma temperatura ao redor de 400 °C no tubo, o sistema de gravação (VHS) era ligado, a câmara de atomização pressurizada (0,4 kgf/cm²), o sistema que levanta a “stopper rod” acionado, e então o gás, na pressão previamente ajustada, era admitido no bocal, atomizando o filete de metal líquido.
- Após atomização, o pó era recolhido no fundo e no copo. O do copo, muito fino, foi descartado. O do fundo foi o passante na peneira de 425 µm (Malha 40).

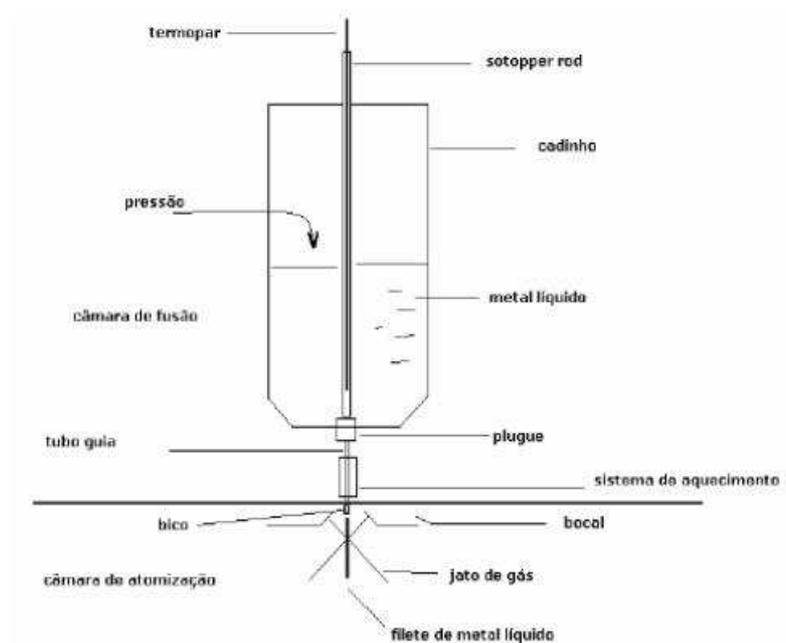
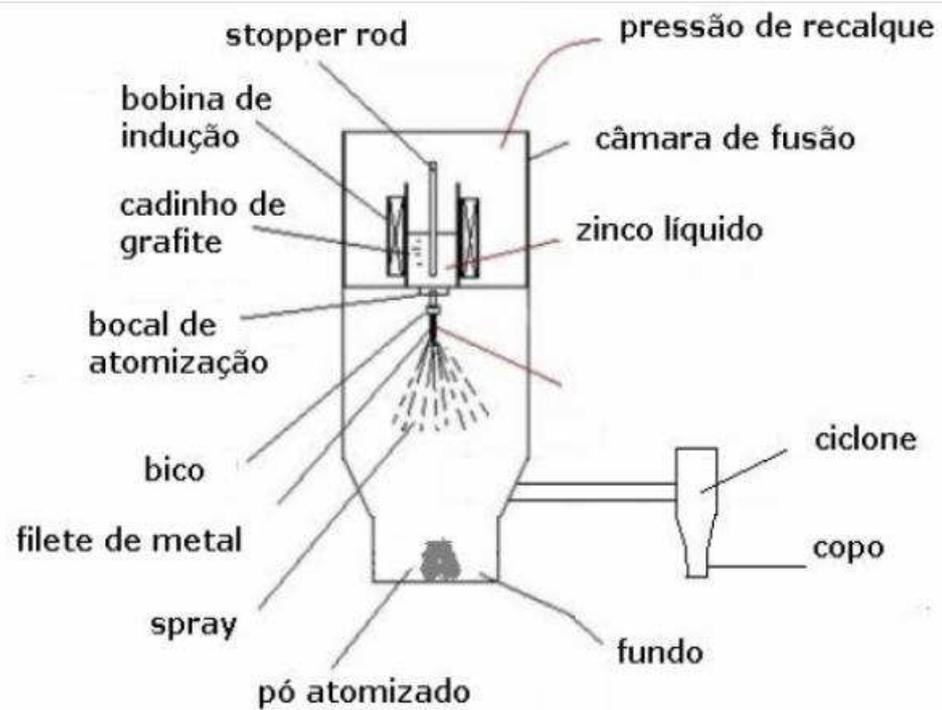


Figura 5.5 – Diagrama esquemático da câmara de atomização

Os principais cuidados na atomização foram:

- Realizar várias corridas preliminares com zinco para, além de definir melhor procedimento operacional, “descontaminar” a câmaras de fusão, a câmara de atomização, e o sistema como um todo.
- Limpar cuidadosamente as câmaras de fusão e atomização, antes da realização das corridas, para evitar contaminação de corridas anteriores.
- Controle preciso de temperatura.
- Ajuste “em aberto” da pressão de atomização. Assim, embora a pressão de atomização não venha a ser exatamente 8 ou 12 kfg/cm², elas foram as mesmas para os dois conjuntos de ensaio onde esta variável foi investigada.
- Utilização de cadinho de grafita novo, tubo guia e bico (BN) novos, peneiras limpas, pincel novo e embalagens novas.

5.2.8. Avaliação do efeito do teor de ferro do pó de zinco, da granulometria do pó de zinco e do teor de índio na liga em relação ao “gassing” do pó de zinco:

Diversos pós de zinco foram produzidos com diferentes teores de ferro na liga do pó de zinco, diferentes granulometrias do pó de zinco e com diferentes adições de índio na liga na mesma unidade piloto do IPT.

Em razão do perfil desejado de respostas, os experimentos foram planejados segundo uma abordagem estatística pelo método fatorial (G.E.P. Box, W.G.Hunter e J.S. Hunter – 1978). A resposta experimental a ser avaliada foi a intensidade de geração de hidrogênio (“gassing”).

A tabela V.2 mostra o planejamento estatístico de experimentos para um fatorial completo 2³, para três variáveis a dois níveis experimentais, executado durante a atomização das ligas de zinco cujas composições químicas foram apresentadas na tabela V.1.

VARIÁVEIS	EXPERIMENTOS							
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Índio	-	+	-	+	-	+	-	+
Ferro	-	-	+	+	-	-	+	+
Pressão	-	-	-	-	+	+	+	+

Tabela V.2 – Planejamento dos 2³ experimentos para teor de ferro, teor de índio e pressão de atomização e com resposta sobre o “gassing”.

Durante a realização dos experimentos houve uma contaminação dos pós de zinco produzidos com ferro de fonte desconhecida, tornando inadequada a abordagem escolhida para avaliação dos efeitos do teor de ferro, teor de índio e da granulometria na geração de “gassing”.

Contudo, mesmo considerando estes resultados adversos de contaminação com ferro, os pós de zinco obtidos foram caracterizados física, química e morfologicamente e, além disso, foi medido o “gassing” destes pós da mesma maneira conforme descrito no subitem 5.1.3.

Não foi possível estabelecer o nível de significância do teor de ferro, teor de índio, da granulometria e de suas interações entre si sobre a geração de “gassing” conforme planejamento inicial, mas importantes correlações foram estabelecidas entre essas variáveis e seu efeito no “gassing”, as quais serviram de base para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

Na busca das causas responsáveis pela contaminação de ferro no pó de zinco, diversas micrografias de seção polida foram executadas e, mostraram existirem bastante precipitados, principalmente nos contornos de grãos. Considerando, que a liga a serem atomizadas eram homogêneas e que os diagramas de fases mostram apenas pequenas áreas destas soluções sólidas, o aparecimento de tais precipitados deve ter sido causado por um não atingimento do equilíbrio termodinâmico entre as fases durante o resfriamento da liga, pelo fato da atomização submeter a liga a um rápido resfriamento.

Um tratamento térmico foi aplicado aos pós gerados com o intuito de avaliar melhor o comportamento desta fase precipitada. Para tal foi utilizado o forno empregado para análise termogravimétrica, mantendo-se as amostras a uma temperatura de 350 °C, sob vácuo, por 4 horas. Em seguida, após resfriamento, novas micrografias foram executadas e foi determinada a geração de “gassing” destas amostras.

Para melhor avaliar as causas de contaminação com ferro e complementar as observações do efeito da granulometria sobre o “gassing” gerado pelo pó de zinco, uma série de testes foi realizada variando-se a pressão entre 15 e 35 kgf/cm² para uma mesma liga de zinco.

Os pós de zinco assim produzidos foram peneirados em duas frações, uma abaixo do tamanho de 425 µm (Malha 40) e outra entre os tamanhos de 425 µm e 150 µm, malha 40 e malha 100, respectivamente. As frações foram caracterizadas quimicamente e determinada sua geração de “gassing” pelos mesmos procedimentos descritos anteriormente.

5.2.9. Comparativo das características de qualidade dos pós de zinco avaliados:

Com os resultados da caracterização física, química e morfologia entre o pó de zinco produzido pela Votorantim Metais e os pós de zinco que foram considerados com referência internacional e com as determinações da geração de “gassing” destes pós de zinco, foi possível identificar os “gaps” de qualidade existente entre eles e estabelecer a relação de causas e efeitos entre as características de qualidade dos pós de zinco comparados e seu desempenho quanto à geração de “gassing” em pilhas alcalinas.

5.2.10. Conclusões:

Com base nos resultados dos testes executados na planta piloto do IPT, várias correlações entre as características de qualidade do pó de zinco, principalmente aquelas relacionadas aos “gaps” existentes, foram levantadas e, foi possível identificar os seus efeitos sobre a geração de “gassing” em pilhas alcalinas devido à qualidade do pó de zinco. A partir destas observações e conclusões foi possível recomendar os cuidados que devem ser tomados durante o processo produtivo do pó de zinco para pilhas alcalinas e futuros trabalhos com objetivo de melhorar a qualidade do pó de zinco produzido pela Votorantim Metais.

Capítulo 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES:

6.1. Caracterização dos pós de zinco da Votorantim e dos pós de referência:

6.1.1. Caracterização Química:

Análise química dos pós de zinco produzidos pela Votorantim Metais e de pós de zinco considerados de referência com qualidade reconhecida internacionalmente (UMICORE[®] e BIG RIVER[®]) foi realizada e os resultados estão apresentados na tabela VI.1.

Tabela VI.1 – Análise química dos pós de zinco produzidos pela Votorantim e dos pós de zinco de referência reconhecidos internacionalmente.

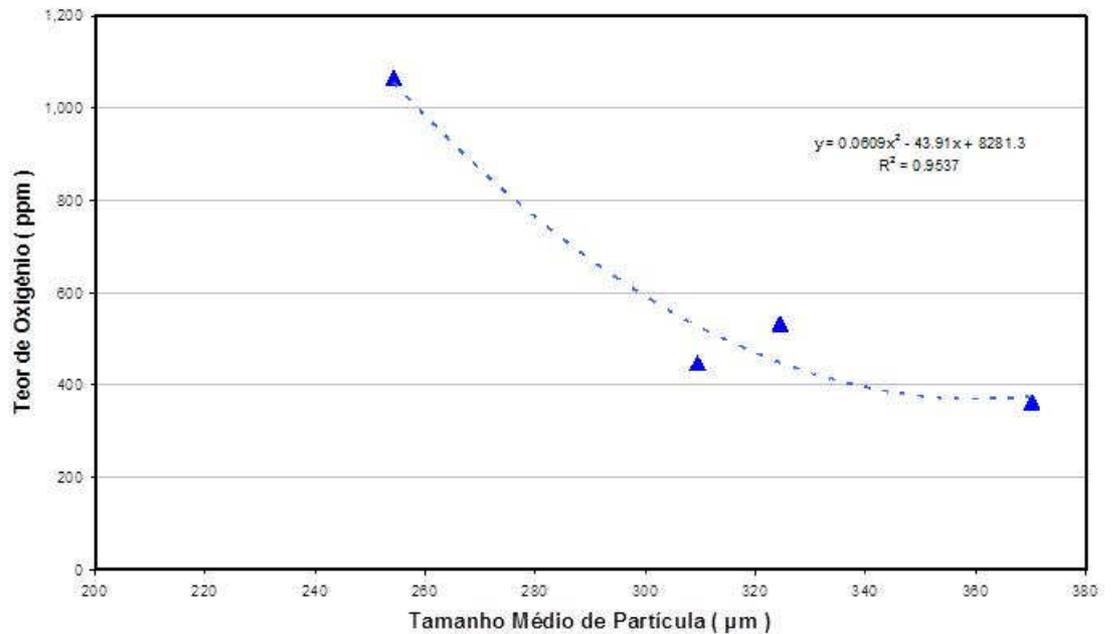
Elementos	Votorantim	UMICORE (007F5 / 68)	UMICORE (004F3 / 326)	Big River
Bi (ppm)	530	490	184	223
In (ppm)	1,046	437	161	173
Pb (ppm)	21	8	10	7
Al (ppm)	83	84	68	76
Fe (ppm)	5	2	1	2
Cu (ppm)	4	1	1	1
Cd (ppm)	4	3	3	5
O (ppm)	364	1,065	533	447

Pelos resultados apresentados pode-se notar que o pó de zinco produzido pela Votorantim Metais possui maiores teores de bismuto, índio e ferro em relação aos pós de zinco de referência.

A figura 6.1 mostra um gráfico correlacionando o teor de oxigênio no pó de zinco e seu tamanho de partícula. A forte correlação existente pode justificar o baixo teor de oxigênio do pó de zinco da Votorantim comparado com os pós de referência.

Segundo Yang et alii, 2002, o teor de ZnO em géis de pó de zinco têm um profundo efeito sobre as propriedades eletroquímicas das pilhas de Zn-MnO₂. Menciona que corrosão e dissolução adicionais de material ativo de zinco no anodo podem ser prevenidas pela presença de zinco no eletrólito de KOH.

Figura 6.1 – Efeito do tamanho de partícula sobre a oxidação do pó de zinco.



6.1.2. Caracterização morfológica:

Os pós de zinco da Votorantim e de referência foram observados no microscópio eletrônico para avaliação da forma das partículas e das características superficiais.

As fotos das micrografias obtidas na análise por MEV estão mostradas na figura 6.2, onde podemos observar que as partículas possuem características similares decorrentes de pós de zinco obtidos pelo processo de atomização.

As partículas apresentaram-se predominantemente alongadas na forma de agulhas e de pequenos ossos. Visualmente nota-se que o pó de zinco Umicore 007F5/68 possui um menor tamanho de partículas, comprovado na caracterização física.

Foram também realizadas micrografias de seção polida de amostras de pó de zinco produzido pela Votorantim Metais e dos pós de referência com qualidade internacionalmente reconhecida. As fotos das micrografias de seção polida estão mostradas na figura 6.3. Como particularidade presente nas micrografias pode-se notar alguma presença de precipitados, principalmente nos contornos de grãos, os quais podem contribuir para o aumento do "gassing".

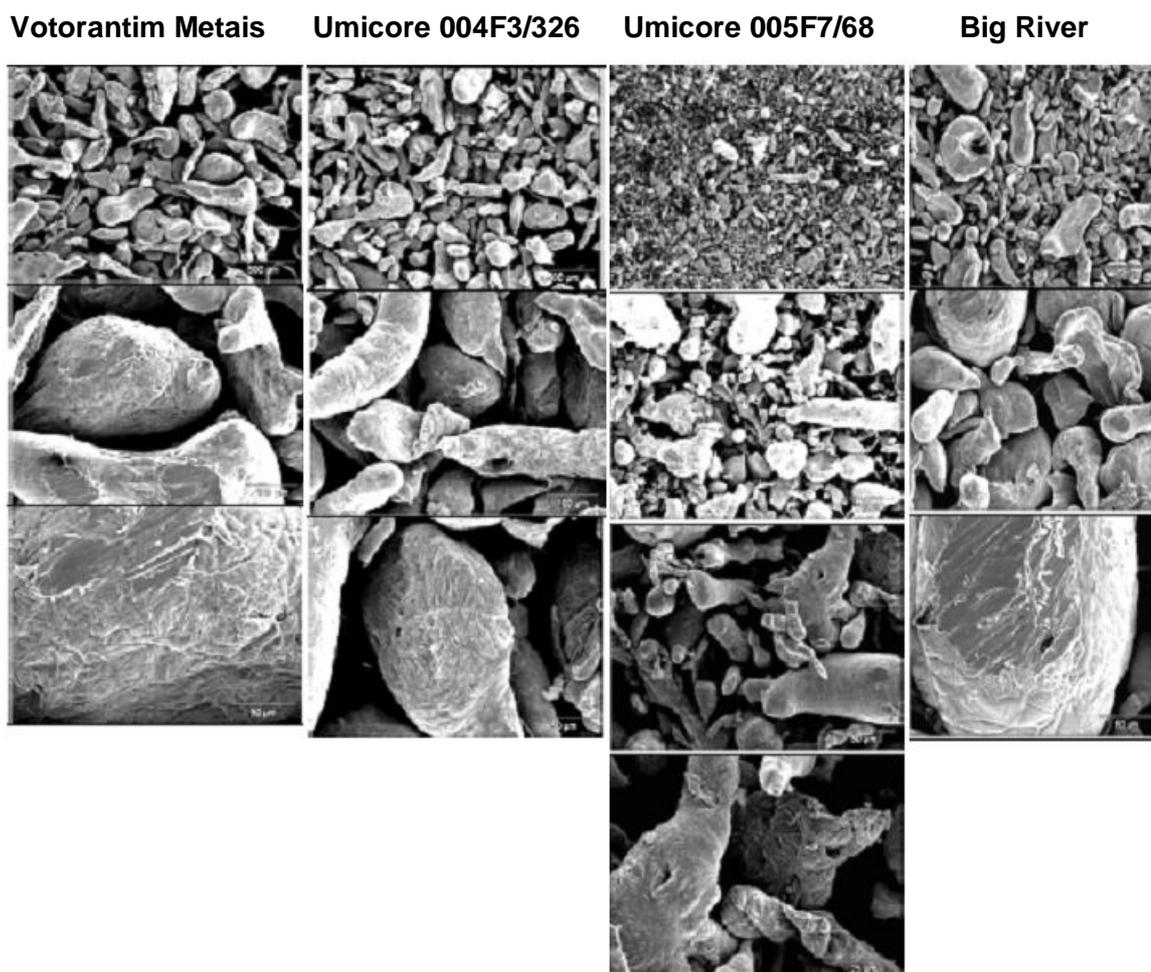


Figura 6.2 – Foto micrografias dos pós de zinco produzidos pela Votorantim e dos pós de referência reconhecidos internacionalmente.

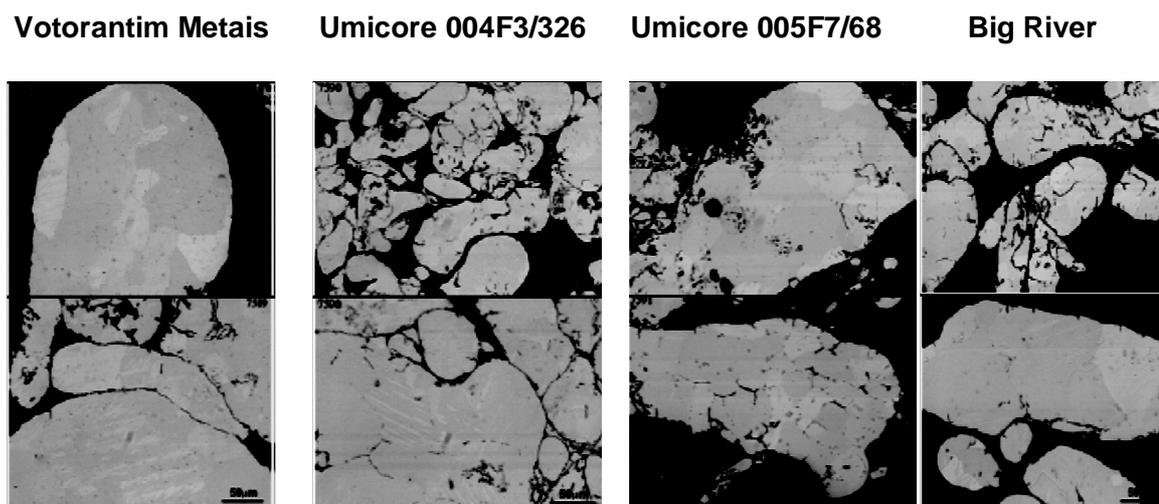


Figura 6.3 – Micrografias de seção polida dos pós de zinco produzidos pela Votorantim Metais e dos pós de referência.

6.1.3. Caracterização física e determinação de “gassing” dos pós de zinco:

Os pós de zinco produzidos pela Votorantim Metais e os pós de zinco de referência com qualidade reconhecida internacionalmente foram caracterizados fisicamente para determinar os valores de densidade aparente, escoabilidade e tamanho de partículas. Foram também determinados os valores de “gassing” das respectivas amostras.

Os principais resultados obtidos destas análises estão sumarizados na tabela VI.2 apresentada a seguir.

Tabela VI.2 – Propriedades físicas e medidas de “gassing” dos pós de zinco produzidos pela Votorantim e dos pós de referência reconhecidos internacionalmente

Propriedades	Votorantim	UMICORE (007F5 / 68)	UMICORE (004F3 / 326)	Big River
Densidade Aparente (g /cm ³)	2.66	3.01	2.97	2.97
Escoabilidade (s / 50g)	52.76	34.52	41.74	39.66
D ₅₀ (μm)	331.98	198.03	267.26	245.25
Ø _{médio} ^{Vol.} (μm)	370.24	254.23	324.45	309.46
Gassing (μL / g . Dia)	6.7	4.4	5.1	4.3

Os resultados de tamanho médio de partícula e de D₅₀ (abertura da peneira em μm onde passa 50% do material) mostram que o pó de zinco produzido pela Votorantim possui maior granulometria do que os pós de zinco de referência. Isto poderia justificar os menores valores de densidade aparente e os maiores valores de escoabilidade obtidos em relação aos pós de zinco de referência.

Todos os valores de “gassing” estão em conformidade com as especificações desejadas, ou seja, menores que 10 μL / g.dia, entretanto, os pós de zinco de referência possuem menores valores quando comparados com o pó de zinco da Votorantim.

Este comportamento pode ser explicado pelo maior teor de ferro no pó de zinco da Votorantim que mesmo possuindo uma maior proporção de inibidores de “gassing”, tais como, índio e bismuto, e uma granulometria mais grosseira do pó de zinco, que também contribui para reduzir a geração de “gassing”, ainda assim apresentou maiores valores de “gassing” que os pós de referência.

Não foi encontrada nenhuma literatura técnica que abordasse o comportamento do ferro em relação à geração de “gassing” em pós de zinco nas pilhas alcalinas. As informações obtidas sobre o comportamento do ferro tiveram sua fonte em visitas e reuniões técnicas diretamente com os clientes de pó de zinco para as pilhas alcalinas. Por esse motivo foi decidido avaliar com maior profundidade o efeito deste elemento na geração de “gassing” em pilhas alcalinas.

O efeito do teor de ferro e da granulometria do pó de zinco será mais bem detalhado nesta dissertação, posteriormente.

6.2. Verificação do efeito do teor de ferro, granulometria e do teor de índio do pó de zinco na geração de “gassing”:

A tabela VI.3 mostra os resultados da análise química das ligas a serem atomizadas de acordo com o planejamento estatístico de experimentos pelo método fatorial completo para as variáveis teor de ferro, teor de índio e pressão de atomização e com resposta experimental o “gassing”. Note-se que os teores de ferro e índio obtidos estão bastante consistentes com os valores nominais previstos, mostrados na tabela V.1 e que foi pequena a variação dos outros elementos nas ligas produzidas.

Tabela VI.3 – Análise química das ligas que foram atomizadas de acordo com o planejamento de 2³ experimentos para as variáveis teor de ferro, teor de índio e pressão de atomização e com resposta sobre o “gassing”. Todos os valores estão em ppm.

Elementos	Liga 1	Liga 2	Liga 4	Liga 5
Al	70	65	67	61
Bi	500	485	479	465
Cd	3	3	4	4
Cu	4	4	3	3
Pb	25	24	22	23
Fe	< 1 ⁽¹⁾	< 1 ⁽¹⁾	12.7 ⁽²⁾	15.4 ⁽²⁾
In	161 ⁽¹⁾	821 ⁽²⁾	164 ⁽¹⁾	816 ⁽²⁾

Notas:

(1) Nível experimental inferior para o teor de ferro no planejamento fatorial completo.

(2) Nível experimental superior para o teor de ferro no planejamento fatorial completo.

A terceira variável foi a pressão de atomização nos níveis de 8 e 12 kgf / cm², respectivamente.

A análise química dos pós de zinco obtidos com base nos teores relativos de índio, ferro e pressão de atomização do planejamento estatístico de experimentos (vide tabela V.2) são mostrados na tabela VI.4. Pode-se notar pelos valores de ferro dos pós de zinco produzidos comparado com os valores de ferro da liga atomizada, a extensão da contaminação ocorrida durante o experimento.

Os pós de zinco produzidos nos experimentos de E1 a E8 foram submetidos ao teste de determinação de “gassing” e os resultados podem ser observados na tabela VI.5.

Tabela VI.4 – Análise química dos pós de zinco produzidos de acordo com o planejamento dos experimentos apresentados na tabela V.2.

ELEMENTOS	EXPERIMENTOS (Teores expressos em ppm)							
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Al	59	44	63	47	59	44	57	49
Bi	455	480	457	473	450	506	442	470
Cd	3	2	4	3	2	2	3	3
Cu	6	12	10	6	10	9	7	6
Fe	6	95	48	24	6	16	22	26
In	180	861	190	915	191	905	185	906
Pb	27	26	23	23	25	24	22	22

Tabela VI.5 – Valores de “gassing” dos pós de zinco produzidos com base nos experimentos da tabela V.2.

Gassing (μ l / g . Dia)							
E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
167.2	269.6	277.5	228.7	199.3	238.7	155.4	138.0

Os pós de zinco foram também caracterizados fisicamente e os valores de densidade aparente, escoabilidade e tamanhos de partículas podem ser encontrados na tabela VI.6.

Tabela VI.6 – Propriedades físicas dos pós de zinco produzidos nos experimentos planejados conforme tabela V.2.

Amostra	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_m^{vol.}$	Pressão	Densidade Aparente	Escoabilidade
	(μ m)	(kgf / cm ²)	(g / cm ³)	(seg. / 50 g)			
E1	56.6	170.5	425.9	211	8.0	2.9	35.8
E2	63.5	187.3	453.9	230	8.0	2.9	48.5
E3	66.1	207.2	550.8	271	8.0	3.0	36.8
E4	61.1	190.6	485.7	241	8.0	2.8	42.6
E5	63.3	182.2	429.4	218	12.0	3.1	31.0
E6	61.4	174.4	428.1	217	12.0	3.0	32.7
E7	54.2	159.2	410.8	203	12.0	3.2	28.9
E8	50.9	170.6	443.2	216	12.0	3.0	33.2

Os valores de “gassing” apresentados na tabela VI.5 são significativamente maiores do que aqueles permitidos nas pilhas alcalinas, os quais devem ser inferiores a $10,0 \mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$. Isto ocorreu principalmente a dois fatores, os elevados teores de ferro e, em menor proporção à grande fração de finos nos pós de zinco produzidos.

A figura 6.4 mostra uma correlação entre o teor de ferro de várias amostras caracterizadas durante os experimentos realizados e os valores de “gassing” dos pós de zinco produzidos durante a fase experimental desta dissertação de mestrado. Embora existam outras variáveis que influenciam o “gassing”, nota-se que é significativo o efeito do teor de ferro, dada a forte correlação obtida (~75%).

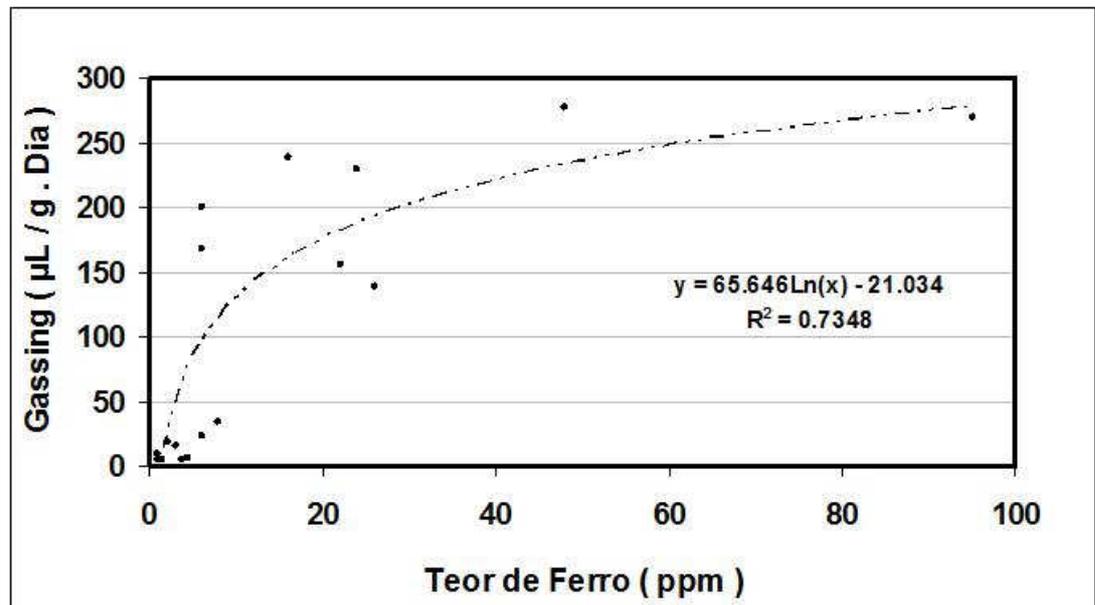


Figura 6.4 – Efeito do teor de ferro na geração de “gassing” de vários pós de zinco produzidos durante a fase experimental.

Consolidando-se os resultados obtidos para os valores de “gassing” dos pós de zinco gerados em baixa e alta pressão, $8 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ e $12 \text{ kgf} / \text{cm}^2$, respectivamente, obtivemos os gráficos mostrados nas figuras 6.5 e 6.6 a seguir.

Esperava-se que os valores de “gassing” fossem maiores na medida em que diminuísse o tamanho de partícula do pó de zinco devido o aumento da pressão de atomização, como poderá ser visto mais adiante nesta dissertação de mestrado. Entretanto, ocorreram exatamente ao contrário, os valores de “gassing” foram menores. Se levarmos em consideração que os teores médios de índio nos pós de zinco produzidos em ambas as pressões de atomização praticamente não variaram, este comportamento pode ser atribuído ao teor de ferro no pó, ou seja, houve uma redução do nível de geração de “gassing” devido a uma diminuição do teor de ferro no pó de zinco produzido.

Não foi avaliado o efeito no “gassing” da natureza da fonte de ferro no pó de zinco, ou seja, se o ferro está intrínseco à liga de zinco ou se é uma contaminação exógena.

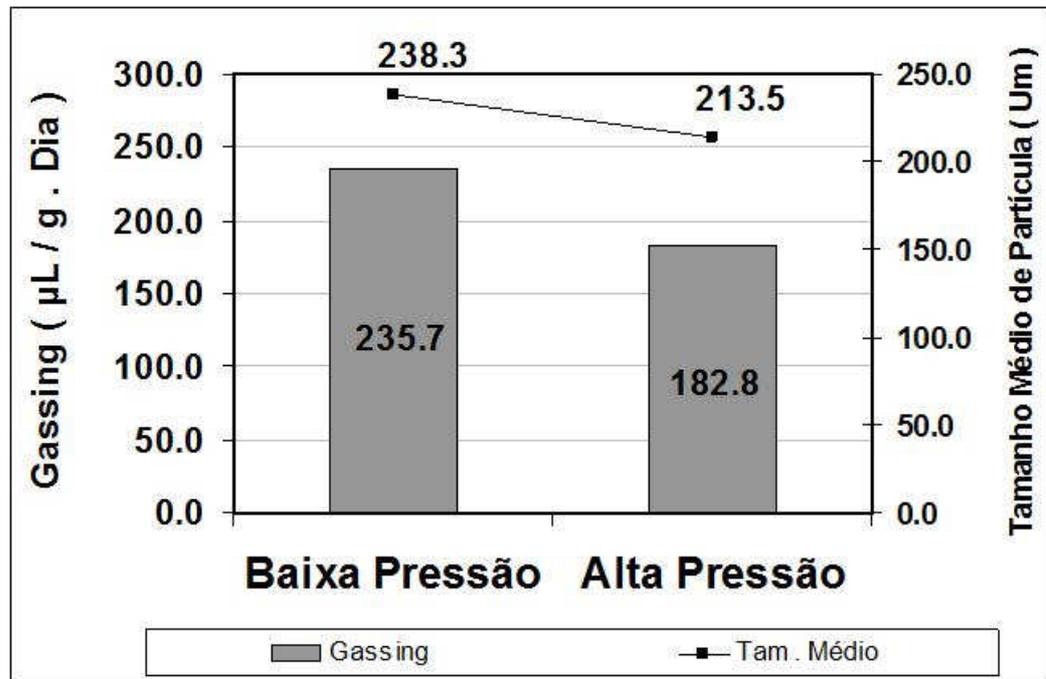


Figura 6.5 – Valores médios de “gassing” dos pós de zinco produzidos em baixa e alta pressão de atomização.

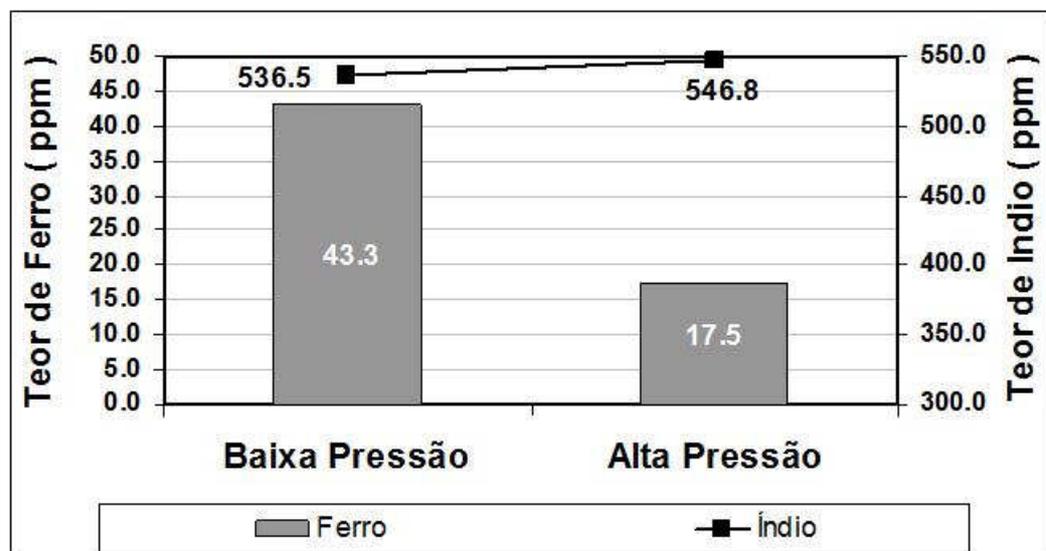


Figura 6.6 – Valores médios de ferro e índio dos pós de zinco produzidos em baixa e alta pressão de atomização.

As figuras 6.7 e 6.8 mostram o efeito do tamanho de partícula do pó de zinco e da fração de finos numa distribuição granulométrica sobre a geração de “gassing”, respectivamente.

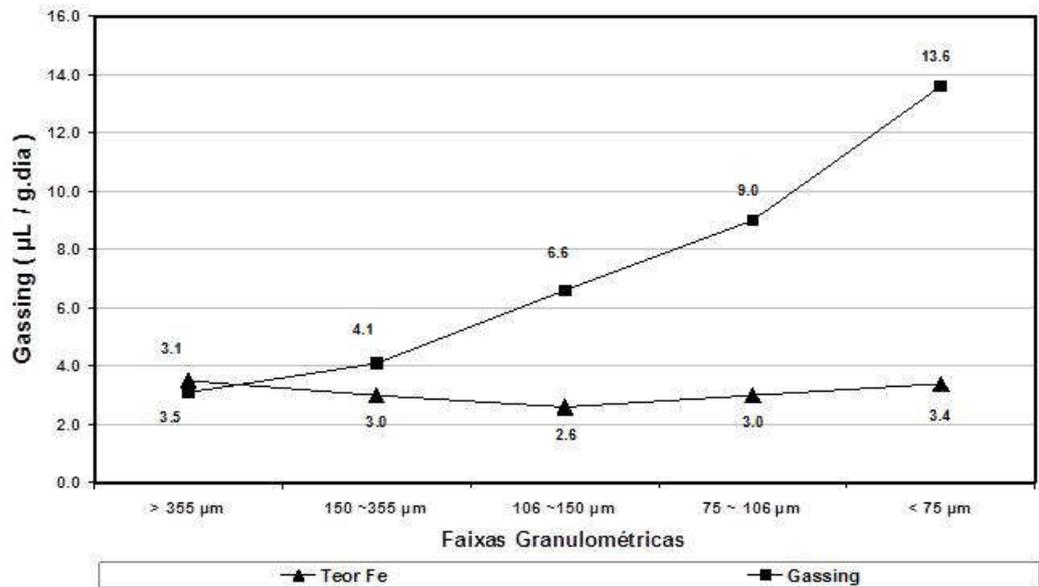


Figura 6.7 – Efeito da granulometria do pó de zinco na geração de “gassing” em pilhas alcalinas.

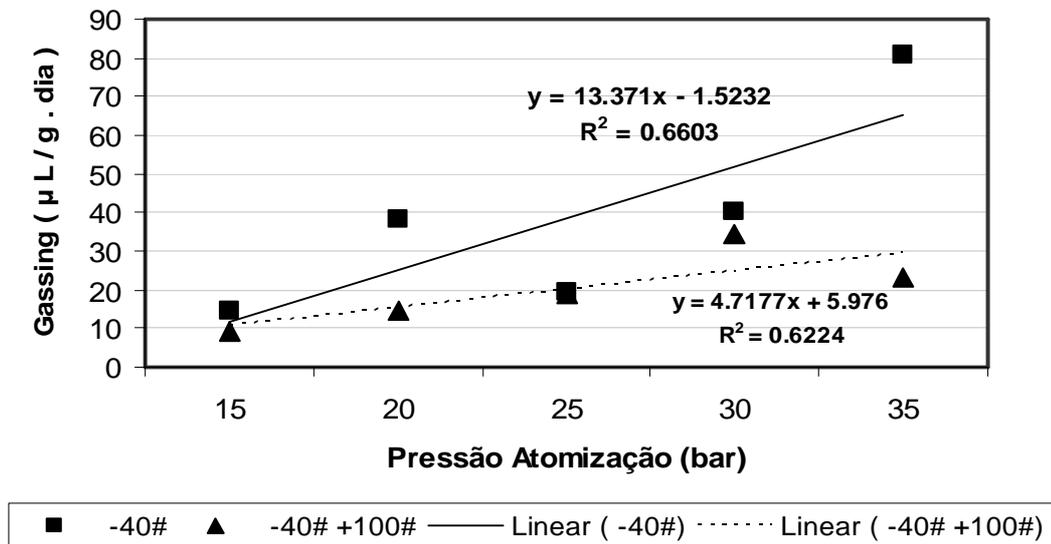


Figura 6.8 – Efeito da fração de finos numa distribuição granulométrica de pó de zinco sobre geração de “gassing” em pilhas alcalinas.

Os resultados apresentados na figura 6.6 foram obtidos através da determinação de “gassing” em várias frações granulométricas do pó de zinco produzido para a Panasonic (Lote P70202). Pode-se notar que o gassing aumenta na média em que o tamanho de partícula do pó de zinco diminui.

Os resultados mostrados na figura 6.7 é um comparativo de determinações de “gassing” de pós de zinco produzido no IPT, nas pressões de 15, 20, 25, 30 e 35 kgf/cm², entre as frações na faixa granulométrica de 425 µm (malha 40) a 150 µm (malha 100) e aquela menor que 425 µm (malha 40). Estes resultados estão em conformidade com as conclusões apresentadas na figura 6.6, e evidenciam o aumento do “gassing” na medida em que se aumenta a proporção de finos no pó de zinco.

As figuras 6.9 a 6.11 apresentam micrografias feitas no MEV dos pós de zinco produzidos nos experimentos E1 a E8.

A figura 6.12 mostra fotos de micrografias feitas no MEV comparadas com fotos feitas no microscópio ótico de seções polidas de pós de zinco produzidos nos experimentos E1 a E8.

Pode-se notar que a morfologia das partículas é muito similar e que há uma predominância de partículas alongadas na forma de agulhas e de pequenos ossos. Trata-se da mesma morfologia característica de processos de atomização, que também foram observados nos pós de zinco industriais.

Nas fotos das micrografias da figura 6.12 pode-se observar a presença de material precipitado nos contornos dos grãos do pó de zinco. Com objetivo de avaliar a influência deste precipitado na geração de “gassing” o pó de zinco dos testes de E1 a E8 foi submetido a um tratamento térmico no equipamento de análise térmica diferencial (Netzsch, modelo 404S), onde o pó de zinco permaneceu por 4 horas, sob vácuo, a uma temperatura de 350 °C. Em seguida, foi feito o ensaio de “gassing” nas amostras de pó de zinco tratadas termicamente, cujos resultados são apresentados na tabela VI.7.

A figura 6.13 mostra um gráfico comparativo entre os valores de “gassing” das amostras tratadas termicamente e as amostras sem tratamento térmico. Pode-se notar que é marcante a redução nos valores de “gassing” das amostras de pó de zinco tratadas termicamente.

Pode-se notar também através de uma análise dos gráficos apresentados na figura 6.13 que o tratamento térmico, além de reduzir os valores de “gassing” dos pós de zinco produzidos, provocou uma drástica redução do efeito do teor de ferro no “gassing” do pó de zinco, além de tornar mais efetivo o efeito do índio como inibidor de “gassing”.

Em função dos resultados obtidos, ficou evidente que os valores de “gassing” dos pós de zinco produzidos estão bastante acima das especificações, provavelmente devido aos elevados teores de ferro e, em menor grau, à grande proporção de finos nas amostras produzidas.

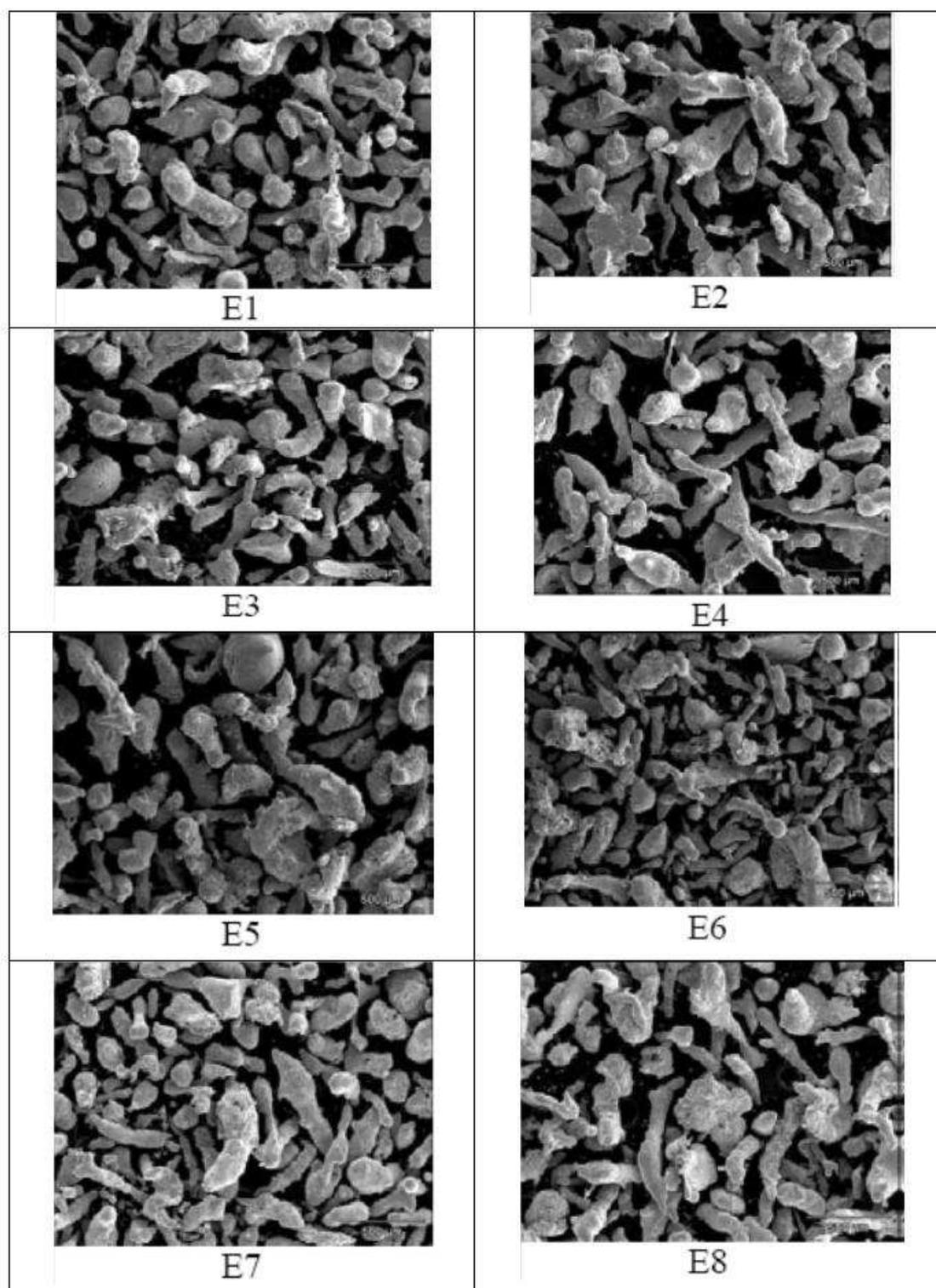


Figura 6.9 – Fotos de micrografias do pó de zinco produzido nos experimentos E1 a E8, através do MEV, com detecção de elétrons secundários (30X)

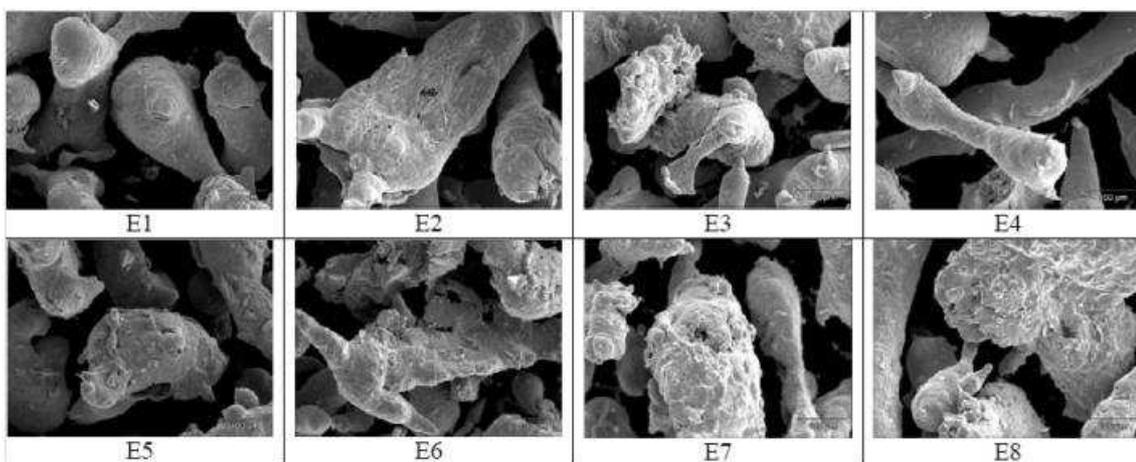


Figura 6.10 – Fotos de micrografias do pó de zinco produzido nos experimentos E1 a E8, através do MEV, com detecção de elétrons secundários (100X)

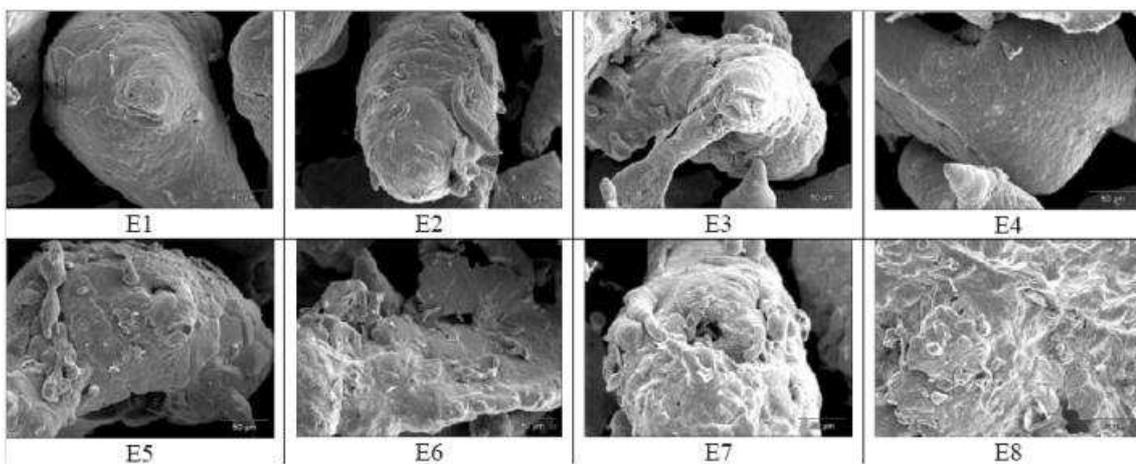


Figura 6.11 – Micrografias do pó de zinco produzido nos experimentos E1 a E8, através do MEV, com detecção de elétrons secundários (200X).

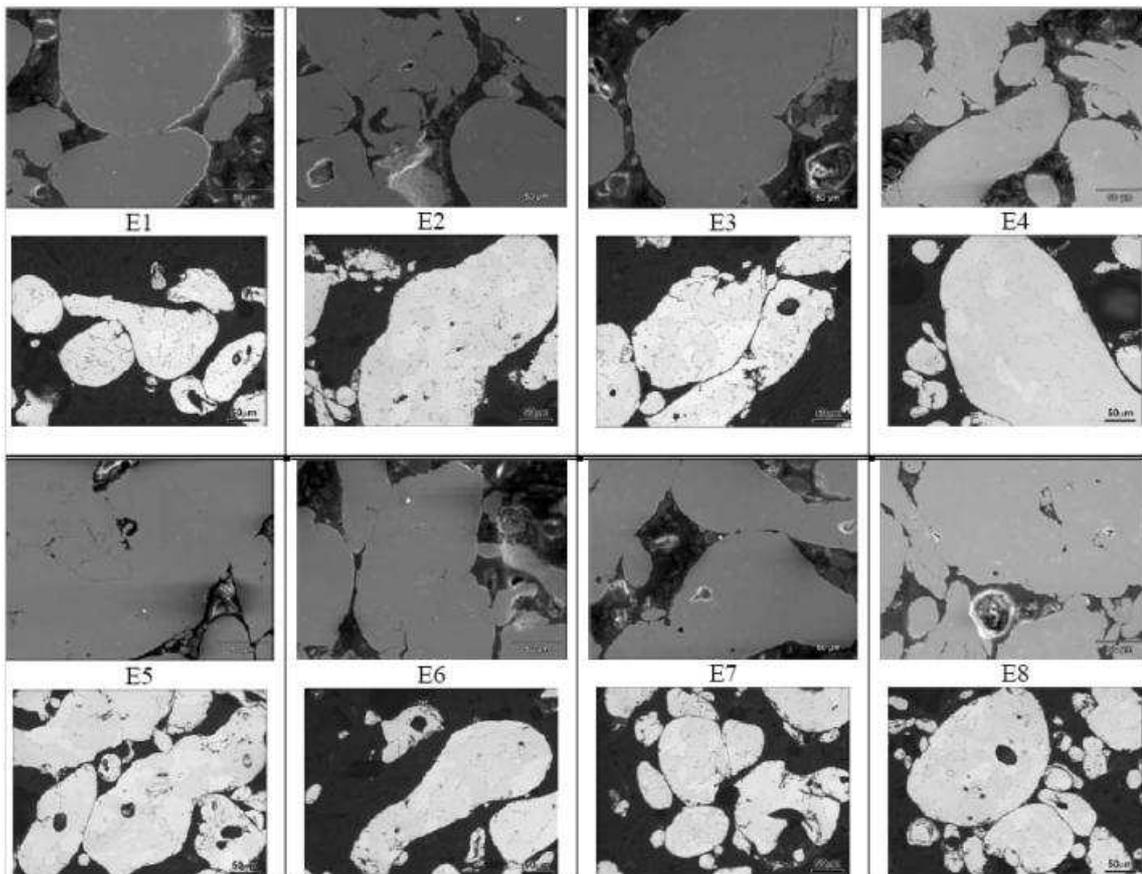


Figura 6.12 – Fotos de micrografias de seção polida dos pós de zinco produzidos nos experimentos de E1 a E8. Vista no microscópio eletrônico (MEV) com detecção de elétrons secundários e no microscópio ótico, respectivamente.

Tabela VI.7 – Resultados de “gassing” das amostras E1 a E8, tratadas termicamente a uma temperatura de 350 °C, por 4 horas, sob vácuo.

Gassing (μ l / g . Dia)							
E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
140.6	90.3	151.3	97.8	158.1	91.0	155.9	75.6

Na figura 6.14 são mostradas fotos das micrografias comparativas entre os pós de zinco sem e com tratamento térmico. Podemos notar que há uma forte tendência de desaparecimento dos precipitados nos contornos de grãos. Até o momento ainda não foi possível caracterizar a natureza dos precipitados observados.

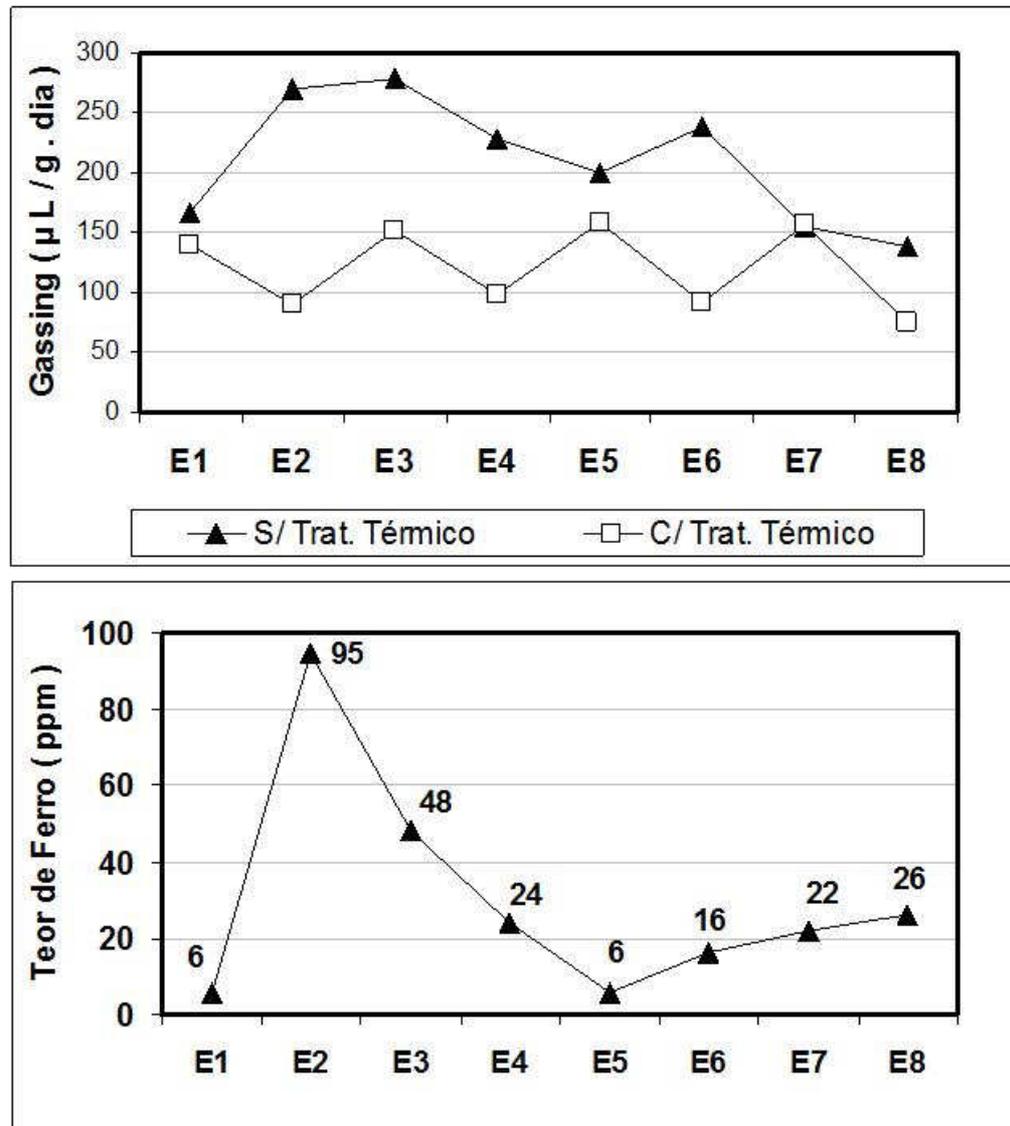


Figura 6.13 – Comparativo do “gassing” entre os pós de zinco com e sem tratamento térmico.

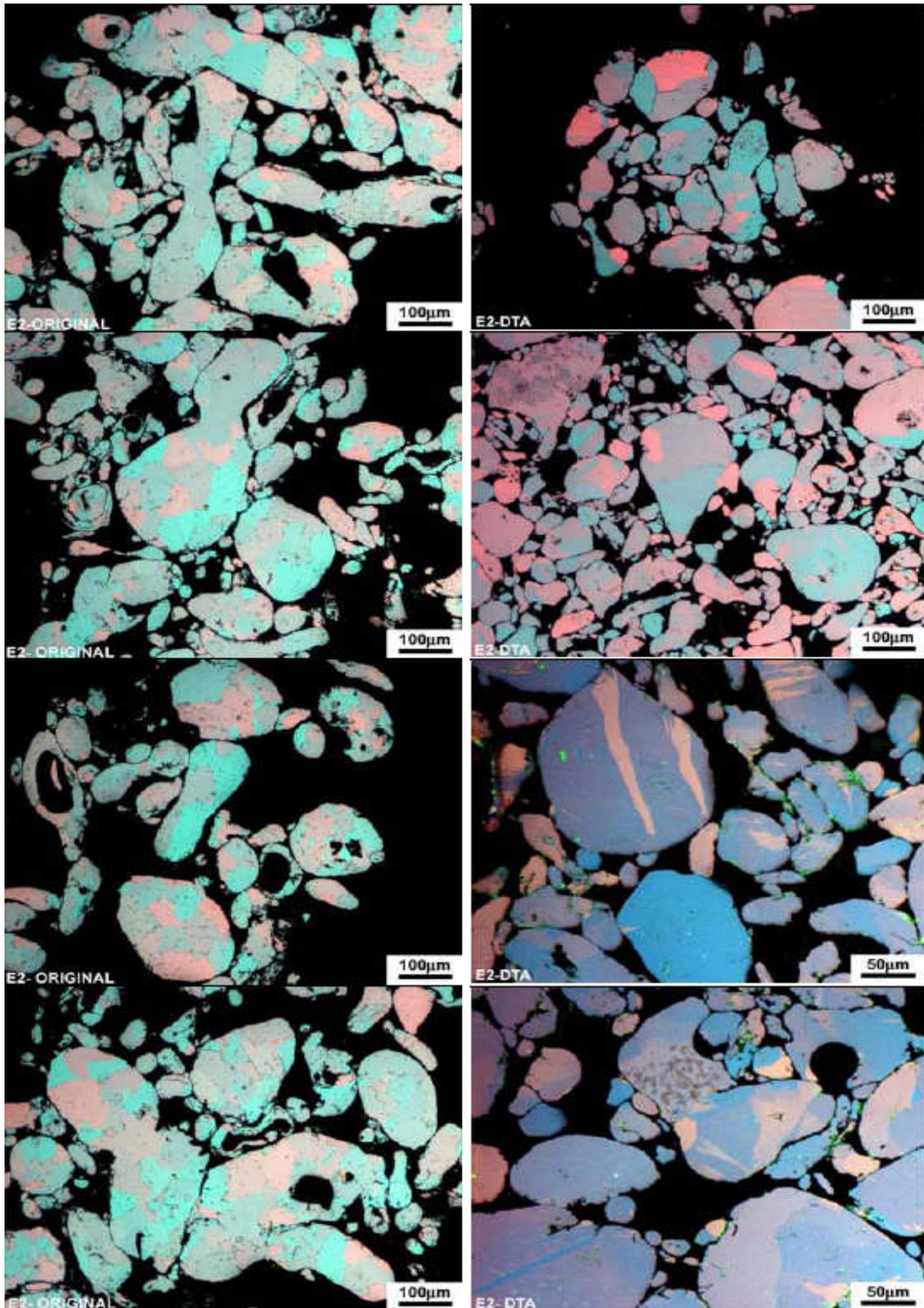


Figura 6.14 – Micrografias de pós de zinco com e sem tratamento térmico.

Capítulo 7 – CONCLUSÕES:

O pó de zinco produzido pela Votorantim Metais apresenta uma qualidade bastante diferente dos pós de zinco de referência reconhecidos internacionalmente em termos de composição química. Os teores de ferro (< 2 ppm), índio (200 e 500 ppm) e bismuto (200 ppm) dos pós de referência são menores que os respectivos teores de ferro (5 ppm), índio (1046 ppm) e bismuto (530 ppm) do pó de zinco produzido pela Votorantim Metais. Embora os teores de índio e bismuto nos pós de zinco de referência fossem bastante inferiores aos pós produzidos pela Votorantim Metais, mesmo assim a geração de “gassing” do pó de zinco da Votorantim Metais (6,7 $\mu\text{L/g.dia}$) foi aproximadamente 50% superior.

O baixo teor de oxigênio (364 ppm) do pó de zinco da Votorantim Metais em relação aos pós de zinco de referência (447 a 1065 ppm) pode ser atribuído ao menor grau de oxidação das partículas de zinco devido a uma menor área superficial associada ao maior tamanho de partícula do pó de zinco da Votorantim (370 μm) em relação aos pós de referência (254 a 324 μm).

A morfologia dos pós de zinco de referência e do pó produzido pela Votorantim Metais é bastante similar e as partículas apresentam-se predominantemente alongadas na forma de agulhas e pequenos ossos. Estas características similares indicam que os pós de zinco foram decorrentes do mesmo processo de fabricação, ou seja, atomização.

As micrografias de seção polida realizadas nos pós de zinco de referência e naqueles produzidos pela Votorantim Metais apresentam a presença de precipitados, principalmente nos contornos de grãos. Isto evidencia que não se obteve um perfeito equilíbrio termodinâmico de fases sólidas durante o resfriamento.

O teor de ferro no pó de zinco para pilhas alcalinas afeta de maneira significativa a geração de “gassing”. Isto foi evidenciado durante os testes experimentais no IPT quando os pós de zinco produzidos sinteticamente foram bastante contaminados com ferro. Os teores de ferro variaram de 6 a 95 ppm. As determinações de “gassing” destas amostras atingiram níveis muito altos de “gassing” (aproximadamente 200 $\mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$) comparados com pós de zinco nos quais os teores de ferro são menores que 6 ppm em que o nível de geração de “gassing” era inferior a 10 $\mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$.

Em testes realizados em alta pressão (12 kgf / cm^2), que reduzem o tamanho de partícula do pó de zinco, comparados com os testes em baixa pressão (8 kgf / cm^2), mantendo-se praticamente constantes os teores de índio (em aproximadamente 540 ppm), geraram pós de zinco com comportamento não esperado em termos dos resultados de “gassing”. Esperava-se um aumento na geração de “gassing” pela redução do tamanho de partícula, contudo, na prática aconteceu uma redução. O “gassing” reduziu de 238,3 para 213,5 $\mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$. Isto foi devido principalmente a uma redução do teor de ferro de 43,3 ppm para 17,5 ppm nos pós produzidos a alta pressão. Novamente se comprova o forte efeito do teor de ferro sobre a geração de “gassing”.

As determinações de “gassing” em várias faixas granulométricas de pós de zinco mostram que os valores de “gassing” aumentam na medida em que o tamanho de partícula diminui. Isto se deve provavelmente a uma maior área superficial das

partículas o que favorece a reação de evolução de hidrogênio. Estas determinações realizadas em pós de zinco produzidos industrialmente, mostraram que o “gassing” permaneceu abaixo de $9.0 \mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$ até tamanhos de partículas na faixa de 75 a $106 \mu\text{m}$. Para frações menores que $75 \mu\text{m}$ a geração de “gassing” atingiu níveis da ordem de $13.6 \mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$.

O menor tamanho de partícula do pó de zinco contribui com o aumento da geração de “gassing” nas pilhas alcalinas, entretanto, o efeito é menos pronunciado do que o aumento do teor de ferro.

No processo de produção de pó de zinco por atomização, não se atinge o equilíbrio termodinâmico de formação de solução sólida, evidenciado pela presença de precipitados, principalmente nos contornos de grãos. Um tratamento térmico de recozimento (4 horas, 350°C e sob vácuo) foi aplicado ao pó de zinco altamente contaminado de ferro e, resultou no desaparecimento dos precipitados simultaneamente com uma redução da geração de “gassing”. A geração de “gassing” que atingiu valores da ordem de $225 \mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$ diminuiu-se significativamente após o tratamento térmico destes pós de zinco contaminados com ferro para valores em torno de $120 \mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$. O teor de índio no pó recozido inibe a geração de “gassing” aparentemente independentemente do teor de ferro. Em amostras de pó de zinco com aproximadamente 200 ppm de índio a geração de “gassing” era de $150 \mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$, enquanto que em amostras de pó de zinco com 1000 ppm de índio o nível de geração de “gassing” foi de $100 \mu\text{L} / \text{g} \cdot \text{dia}$. Isto vem a comprovar o efeito inibidor de geração de “gassing” pelo índio.

Finalmente, embora as ligas de zinco a serem atomizadas no IPT tivessem sido preparadas adequadamente com os teores de ferro e índio em seu nível inferior de 1 ppm e 160 ppm, respectivamente, e no nível superior de 15 ppm e 800 ppm, respectivamente, uma contaminação de ferro no pó de zinco produzido comprometeu a aplicação do planejamento fatorial previamente estabelecido para avaliação da influência do teor de ferro, teor de índio e da granulometria na geração de “gassing” em pós de zinco. Como a causa desta contaminação até o momento não foi completamente eliminada, decidiu-se por não adotar este planejamento nesta dissertação de mestrado.

Capítulo 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Para futuros trabalhos, sugere-se prosseguir com a avaliação da influência da variável teor de ferro, teor de índio e granulometria do pó de zinco na geração de “gassing” segundo uma abordagem estatística pelo método do fatorial (G.E.P. Box, W.G.Hunter e J.S. Hunter – 1978) conforme planejamento inicial para esta dissertação de mestrado e que teve que ser abortado em função das contaminações de ferro durante a realização dos experimentos no atomizador do IPT. Estabelecer o grau de significância destas variáveis isoladas e suas interações na geração de “gassing” do pó de zinco muito poderá contribuir para melhorias no atual processo produtivo de pó de zinco para pilhas alcalinas.

Outro ponto importante levantado durante o trabalho experimental desta dissertação de mestrado foi o efeito do tratamento térmico dado ao pó de zinco sobre a geração de “gassing”. Embora existam poucas referências sobre a produção de pó de zinco para pilhas alcalinas, este tratamento parece ser algo bastante inovador e significativo para a redução do “gassing” do pó de zinco. Portanto, um estudo mais profundo sobre o assunto é recomendável.

Durante o processo produtivo muito cuidado é dado à contaminação do pó de zinco com ferro de fonte exógena por recomendação dos produtores de pilhas alcalinas. Um estudo interessante e importante para a indústria de fabricação de pó de zinco para pilhas alcalinas seria uma avaliação comparativa sobre o “gassing” do efeito da natureza da fonte de ferro do pó de zinco (intrínseca à liga ou exógeno).

No passado, mercúrio era usado como inibidor para a geração de “gassing” em pilhas alcalinas. Por razões ambientais o mercúrio foi substituído pelo índio e bismuto. Hoje o preço do índio está em patamares muito alto devido a sua crescente demanda na fabricação do “ITO – Indium Tin Oxide”, utilizado nos monitores de computadores e das televisões a plasma. Estudo de outros inibidores substitutos ao índio, dado ao seu alto custo, estudos de outros inibidores substitutos ao índio devem ser incentivados.

Finalmente, nada foi encontrado na literatura sobre os mecanismos de geração de “gassing” em pilhas alcalinas. O entendimento destes mecanismos poderia contribuir para minimizar ou mesmo eliminar a geração de “gassing” em pilhas alcalinas.

Capítulo 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Casey, E., US Patent 5.780.186, 1998.

Cheeseman, P.G. and Stock, M.G., in L.J. Pearce (ed.), Power Sources, n.10, International Power Sources Symposium, Crowborough, UK, 1985, p.217.

Dell, R.M., Batteries – fifty years of materials development, Solid States Ionics, Abingdon, UK, n.134, p139s-158s, 2000.

Donald L. A., Donald R. S., McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology On Line, Engineering & Materials: Electrical and Electronic, Battery, Printed from AccessScience@McGraw-Hill, 2002.

Dubé, G., Renaud, R., Huot, J.Y., Prog. Batteries, Battery Mater, n.10, p.151, 1991.

George E. P. Box, William G. Hunter and J. Stuart Hunter, Statistics for Experiments, Issued by John Wiley and Sons, 1978 – 653 pages.

Glaeser, W., Künzel-Keune, S., Merkel P. The Influence of Discharge Time on Post-partial Discharge Gassing of Zinc Powder, Goslar, Germany, Journal of Power Sources, n.80, p72s-77s, 1999.

Grillo-Werke AG, Duisburg-Hamborn, Germany, Wolfgang Glaeser, Goslar, Germany, Process for Preparation of Zinc Powder for Alkaline Batteries by Amalgamation of Zinc Powder, United States Patent – 4,460,543, July 17, 1984, Appl. No. 482605h.

Grillo-Werke AG, Duisburg-Hamborn, Germany, Wolfgang Glaeser, Goslar, Germany, Process for Preparing Zinc Powder for Alkaline Batteries (V), United States Patent – 4,548,642, October 22, 1985, Appl. No. 593.941.

Huot, J.Y., Boubour, E., Electrochemical Performance of Gelled Zinc Alloy Powders in Alkaline Solutions, Pointe-Claire, Canada, Journal of Power Sources, n.65, p81s-85s, 1997.

Huot, J.Y., in Salkind, A.J., McLarnon, F.R. and Bagotzky, V.S. (eds.), Rechargeable Zinc Batteries, Proc. Electrochem. Soc., n.95-14, p22, 1996

Ikeda, H., Nakaido, S., Yano, M., Extended Abstracts of Electrochemical Society of Japan, n.84, p231, 1984.

Kuwayama, K., Nakagawa, K., Tomii, K., Hagimori, K., US Patent 4.432.937, 1984.

Sato, Y., Takahashi, M., Akakura, H., Kobayakawa, K., Chiba, N., Yoshida, K., Journal of Power sources, n.38, p317, 1992.

Scarr, R.F., Hunter, J.C., Handbook of Batteries, McGraw-Hill, New York, 2nd. Edn., Ch.10, 1995.

Takahashi, M., Research report for zinc electrode in alkaline solution, Electrochem. Soc. Jpn., Japan, p1s-12s, 1986

Teck Cominco Metals Ltda., Product Technology Centre, Confidential Internal Report, Zinc battery powder: Market, Production and Technological, August 24, 2001.

Yamakawa, K., Tsubakino, H., Kawanishi, K., Denki Kagaku 59, (1991), 325.

Yang, Chun-Chen., Lin, Sheng-Gen., Improvement of High-rate Capability of Alkaline Zn-MnO₂ Battery, Taipei, Taiwan, Journal of Power Sources, n.112, p174s-183s, 2002.

Yano, M., Fujitani, S., Nishio, K., Akai, Y., Kurimura, M. Effect of Additives in Zinc Alloy Powder on Suppressing Hydrogen Evolution, Oota, Japan, Journal of Power Sources, n.74, p129s-134s, 1998.

Yano, M., Akai, Y., Kurimura, M., Fujitani, S., Denki Kagaku 65, (1997), 650.

Yoshizawa, H., Miura, A., Prog. Batteries, Battery Mater, n.12, p.132, 1993.

West, J.T., Bonacker, F.F., IECEC Conference Proceedings, p.255, 1995.

Anexo I – Outros Tipos de Baterias

Outros Tipos de Baterias Primárias:

Baterias de Magnésio:

A bateria primária de magnésio / carbono é basicamente uma bateria do tipo zinco / carbono, no qual o invólucro é feito de magnésio ou sua liga em vez de zinco. O magnésio tem um maior potencial eletroquímico do que o do zinco, provendo uma voltagem de circuito aberto de cerca de 2,0 V. Desenvolvida para uso militar em rádios e outros equipamentos, a bateria de magnésio tem três vezes a capacidade ou vida de serviço de uma bateria de zinco / carbono de tamanho equivalente, e maior vida de prateleira, particularmente à elevadas temperaturas. Contudo, quando uma carga é aplicada a uma bateria de magnésio, uma queda de voltagem característica ocorre rapidamente antes que a bateria recupere a sua tensão. Isto pode tornar a bateria de magnésio inaceitável para uso em algumas aplicações. A bateria de magnésio tem um orifício para escape do gás hidrogênio que se forma durante a descarga (Dell, 2000).

Bateria de Óxido de Mercúrio / Óxido de Prata:

Um dos principais avanços dos últimos 30 anos foi o desenvolvimento das pilhas do tipo botão e moeda, as baterias miniaturas, para uso em relógios, aparelhos de ajuda a audição, alarmes de carros, fechaduras mestres, etc. Estas podem ser baseadas em qualquer uma das diferentes reações químicas atualmente empregadas. A primeira bateria do tipo botão introduzida nos anos de 1940 era a bateria de zinco / óxido de mercúrio. Mais tarde, nos anos de 1960, foi desenvolvida a bateria de zinco / óxido de prata para atender o novo mercado de relógios elétricos (vide Figura A-I.1). Ambas as baterias empregavam eletrólitos alcalinos. As características atrativas destas baterias são suas altas densidades volumétricas de energia de 500 a 550 mWh / cm³ (alcalinas de MnO₂ 350 mWh / cm³) e suas curvas de descarga particularmente planas, mesmo sob descarga contínua em baixas correntes da ordem de μA ou mA.

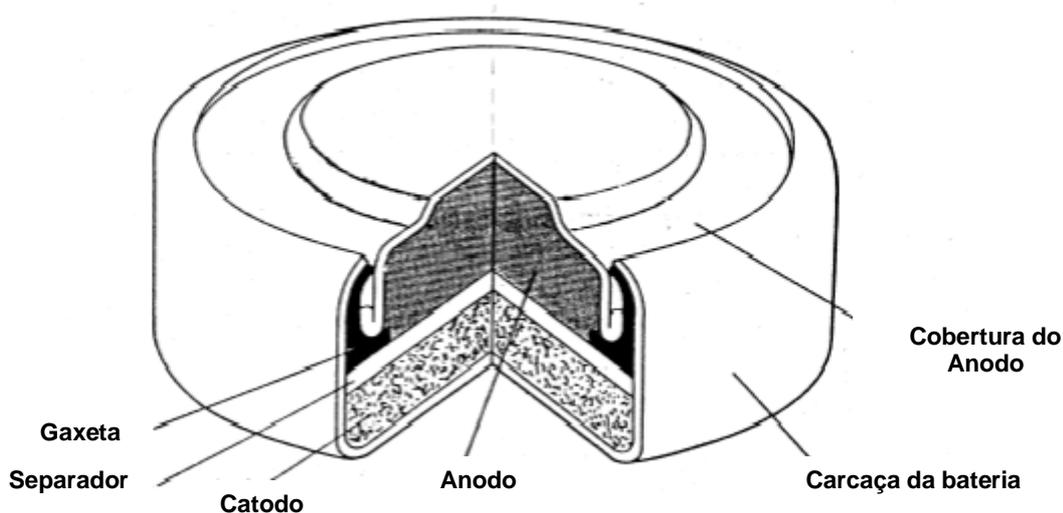


Figura A-I.1 – Vista em corte de uma bateria do tipo botão de Zinco-Prata (Dell, 2000)

O anodo em ambos os tipos de baterias é uma pelota amalgamada de pó de zinco e o catodo uma pelota de HgO ou Ag₂O misturado com carbono. Provisões foram feitas no projeto da bateria para a ventilação do hidrogênio, que pode evoluir através da corrosão, e existe uma bucha preenchida com material absorvente para pegar qualquer eletrólito deslocado. Estas baterias de botão baseadas em zinco são particularmente adequadas a aplicações que requerem uma voltagem de descarga constante, mas elas estão sendo gradualmente substituídas pelas baterias de lítio por razões ambientais e de custo.

A bateria de cádmio / óxido de mercúrio é semelhante a uma bateria de zinco / óxido de mercúrio. A substituição do cádmio pelo anodo de zinco baixa a tensão da bateria mas oferece um sistema muito estável, com uma vida de prateleira de até 10 anos e, um desempenho melhorado às baixas temperaturas. Sua capacidade em watt-hora, por causa da mais baixa tensão, é cerca de 60% da bateria de zinco / óxido de mercúrio. Contudo, preocupações de saúde e as exigências ambientais relacionadas à disposição também limitam a disponibilidade e o uso de baterias contendo cádmio (Dell, 2000).

Baterias de Zinco / Ar:

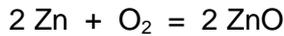
As baterias de zinco / ar têm a mais alta densidade de energia das baterias primárias disponíveis no mercado. A bateria primária de zinco / ar é metade bateria, metade célula combustível e foi desenvolvida em forma de botão particularmente para os mercados de aparelhos de audição onde o atrativo está na alta densidade volumétrica de energia da bateria (~650 mWh/cm³). O maior desafio técnico desta bateria foi o desenvolvimento de um catodo de ar satisfatório.

A bateria consiste de dois invólucros de metal, isolados um do outro por um anel isolador. Um dos invólucros de metal contém um anodo de zinco e o outro o catodo de ar ou oxigênio. O material de metal do anodo é fabricado de um material com três camadas; o material externo é de níquel para uma boa condutividade elétrica, a camada do meio é de aço inoxidável para dar resistência e, a camada mais interna é de cobre, que é compatível com os componentes da bateria. O metal do catodo é fabricado de aço revestido de níquel e contem furos que permitem a entrada de ar para a bateria. Uma camada de poli tetra flúor etileno (PTFE-teflon) serve como um separador para garantir uma distribuição adequada do ar e limitar a entrada ou saída de umidade. O anodo é um gel de pó de zinco amalgamado misturado com eletrólito. Embora o catodo use o oxigênio atmosférico como material ativo, uma mistura de carbono, politetraflúoretileno, e dióxido de manganês impresso numa tela revestida de níquel. O dióxido de manganês e o carbono servem como catalisadores para a reação do oxigênio. O eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio com uma pequena quantidade de óxido de zinco.

Para que a reação aconteça no é no eletrodo é necessário garantir o contato entre três fases: o ar, o eletrólito de KOH e o eletrodo sólido e, também empregar um bom catalisador para a redução do oxigênio. Isto foi obtido pelo uso de uma matriz porosa de carbono ou níquel, revestida com um catalisador, e com uma superfície exterior repelente a água para manter uma camada de água estável entre o fino catodo e também minimizar a perda de água por evaporação. Para prevenir a absorção de CO₂ pelo eletrólito durante a vida de prateleira da bateria, a entrada de ar é selada e o selo tem que ser quebrado antes de iniciar o uso da bateria.

O uso do ar atmosférico como material ativo do catodo, faz com que não se utilize o material de catodo dentro da bateria. Isso permite que o eletrodo de catodo seja bem fino. O espaço remanescente pode ser usado para aumentar a quantidade de zinco, que é o material ativo do anodo, resultando em uma mais alta capacidade da bateria.

A reação química na bateria zinco ar é mostrada a seguir:



A tensão de circuito aberto nesta bateria é de ~1,4 V, fornecendo uma descarga plana com tensão de operação entre 1,35 e 1,1 V, dependendo das condições de descarga. As baterias de zinco / ar são fabricadas nos tamanhos de 50 a 6.500 mAh. As baterias de multi-células estão disponíveis no mercado em uma ampla faixa de tensões e parâmetros de capacidade, incluindo uma bateria de zinco / ar de 8,4 V nominais que é intercambiável em algumas aplicações com a bateria de 9 V de cloreto de zinco e alcalinos (Dell, 2000).

Baterias de Lítio:

Por 15-20 anos existiram enormes atividades internacionais nos desenvolvimentos das baterias de lítio, primárias e secundárias. O interesse veio da baixa massa atômica do lítio (6,94), sua alta capacidade específica (3,86 Ah/g) e seu alto potencial de redução eletroquímico (-3,045 V), isto tudo contribuindo para uma alta energia específica deste tipo de bateria.

Numerosos compostos de catodo foram usados em baterias primárias de lítio, por exemplo, CuO, CuS, CF, MnO₂, MoO₃, V₂O₅, etc. Comercialmente, os materiais do eletrodo positivo mais largamente adotados são CF, e MnO₂. O eletrólito empregado nas baterias de lítio é uma solução de sal de lítio em um solvente orgânico. O número de possíveis combinações de sais e solventes é grande, e a maioria dos fabricantes de baterias de lítio tem sua própria solução preferida. Solventes orgânicos, tais como, nitrilacetona e carbonato de propileno são típicos. Um soluto é adicionado para dar a condutividade necessária ao eletrólito.

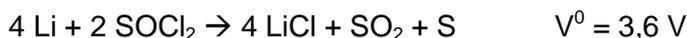
As baterias primárias de lítio/dióxido de manganês são fabricadas numa faixa padrão de tamanhos de baterias para as aplicações de consumo, bem como, baterias do tipo botão e baterias finas especiais dimensionadas de acordo com as exigências dos clientes. Estas baterias se destacam por sua alta energia específica (260 Wh/kg), curva de descarga plana, larga faixa de temperaturas operacionais, (-40 °C a +60 °C), e longa vida de prateleira (superior a 10 anos). É este último fator que está levando elas a substituírem as baterias alcalinas primárias em detectores de fumaça nos USA. As baterias de bobinas padrão são somente adequadas às aplicações de baixa taxa de liberação de energia, mas existe também disponíveis uma bateria construída sobre o princípio do "jelly roll" (figura 3) que pode ser descarregada a taxa de 2 a 3 horas. Isto pode encontrar um uso generalizado em comunicações de rádios portáteis.

Existem diversos outros tipos de baterias de lítio primárias que possuem aplicações especializadas.

- **Baterias de lítio / iodo:** Estas são todas as baterias nos estado sólido compreendendo de um anodo de uma folha de lítio e de um eletrodo positivo feito de um complexo químico de iodo e de piridina poli-2-vinil. Quando estes dois sólidos são colocados em contato, um fino filme de iodeto de lítio é formado e isto serve como um eletrólito sólido.

Embora este eletrólito tenha uma baixa condutividade iônica, o filme é muito fino e a condutância é adequada para serviços de baixa descarga (μA). Estas baterias de estado sólido não têm eletrólito para vazarem e são ideais para uso onde isto poderia ser uma principal preocupação. Elas são largamente empregadas em marca-passos de coração, e em alguma extensão, em relógios de pulso e calculadoras de bolso (Dell, 2000).

- **Baterias de lítio / cloreto de tionila:** Elas são grandes, baterias primárias de alta taxa de liberação de energia que são usadas em aplicações militares tais como, bóias de sonares naval e energia espacial. A reação de descarga é a seguinte:



A bateria tem uma energia específica alta (330 Wh/kg), uma densidade de energia alta (maior que 700 Wh/dm^3), um bom desempenho a baixa temperatura e uma longa vida de prateleira (Dell, 2000).

- **Baterias de lítio / sulfeto de ferro:** Estas baterias são usadas como fonte de energia em mísseis e foguetes onde o tempo de descarga é pequeno (minutos). Elas têm um eletrólito de sal fundido (um eutético de haletos de lítio) e operam em altas temperaturas (tipicamente 400 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$). Uma grande quantidade de pesquisas de materiais tem sido desenvolvida neste conceito. O anodo é uma liga de Li/Al e o catodo é de FS_2 . A bateria é aquecida para a temperatura de operação por uma carga pirotécnica. As características desta bateria, que marcam a aplicação, são elas são capazes de prover enormes saídas de energia para intervalos curtos e tem uma indefinida vida de prateleira antes de sua ativação (Dell, 2000).
- **Baterias de polímero de lítio:** Nos anos de 1970, foi mostrado que certos polímeros tais como óxidos de polietileno, podiam dissolver sais de lítio, dando um eletrólito com uma razoável condutividade iônica em temperaturas moderadas ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Estas pesquisas implicaram no conceito de bateria de polímero. Trabalhos posteriores empregaram diferentes matizes poliméricos e dissolveram vários solventes orgânicos nelas, juntamente com sais de lítio, para produzir eletrólitos com uma condutividade aceitável à temperatura ambiente e abaixo. A partir desta extensiva pesquisa de materiais, realizadas em muitos países por mais de 20 anos, evoluiu uma bateria de lítio/polímero que está agora se tornando disponível comercialmente na forma recarregável, bem como na forma primária. Baterias individuais são de espessura de aproximadamente $0,5 \text{ mm}$ e são preparadas como grandes folhas de laminados os quais podem ser encontrados dentro das baterias de qualquer tamanho ou forma desejada. A fabricação de tais baterias envolveu o desenvolvimento de muitas novas tecnologias de fabricação de baterias, baseado largamente naquilo que é usado nas indústrias de laminados, papel e revestimentos (Dell, 2000).
- **Baterias de lítio / monofluoreto de carbono:** Elas têm um catodo de monofluoreto de carbono e características que permitem seu uso durante toda a vida do produto nos quais as mesmas estiverem instaladas, tais como, no relógio de tempo real dos computadores e aplicações de reserva de memória, em vez de se ter intervalos programados de substituição. A bateria tem uma faixa de temperatura operacional e de estocagem de -40 a $+85 \text{ }^\circ\text{C}$, e elas possuem uma longa vida devido à taxa de auto-descarga ser menor do que $0,2\%$ da perda anual de capacidade. Na medida em que estas baterias se descarregam quando em funcionamento a uma carga especificada, a resistência interna geralmente permanece baixa e nivelada enquanto a tensão de circuito fechado permanece alta, plana, e estável até que a profundidade de descarga

exceda aproximadamente 85%. Quando completamente descarregada, este tipo de bateria de lítio pode ser disposto como lixo não perigoso. As baterias contendo lítio não reagido são consideradas materiais de descarte perigoso e devem ser dispostos de acordo com a legislação aplicável.

- **Baterias de lítio / dióxido de manganês:** Estas baterias possuem um catodo sólido de dióxido de manganês e características que a tornam de uso preferido por existir onde a substituição periódica é rotineiramente executada. A bateria pode fornecer ambos, cargas de pulso e muito pequeno escoamento de corrente, necessidades típicas para aplicações em microprocessadores. Na medida em que a bateria descarrega, sua resistência interna aumenta por causa do dióxido de manganês, causando um perfil de descarga que diminui gradualmente e um declínio na tensão de circuito fechado. O dióxido de manganês também limita a temperatura máxima de operação da bateria a 60 °C, uma temperatura na qual a auto descarga pode aumentar para uma taxa maior que 8% por ano. Contudo, esta bateria custa menos do que as baterias de lítio / mono fluoreto de carbono e, é largamente utilizada especialmente para aplicações requerendo pulsação intermitente tais como, em sistemas de entrada sem chave remota. Quando completamente descarregada, este tipo de bateria de lítio pode ser disposto como um material não perigoso (Dell, 2000).

Baterias de eletrólito sólido:

Estas podem ser classificadas como (1) baterias que usam um sal cristalino sólido (tal como iodeto de lítio) como eletrólito e (2) baterias que usam eletrólito polimérico sólido. Com estes tipos de eletrólito, a condutividade deve estar aproximadamente 100% iônica na medida em que qualquer condutividade eletrônica causa uma descarga da bateria, que limita sua vida de prateleira. Eletrólitos de polímeros sólidos são baseados na característica de que soluções de sais de metais alcalinos dissolvidos em certos polímeros, tais como óxido de polietileno, formam polímeros sólidos que possuem condutividade iônica razoável. Os polímeros sólidos que podem ser fabricados em seções transversais finas são mais estáveis que eletrólitos líquidos, e pode servir como os separadores. A maioria do trabalho de desenvolvimento sobre as baterias de eletrólito polimérico de filme fino foram para baterias recarregáveis, usando anodo de lítio e materiais de catodo sólido. Foram calculadas densidades de energia 5 – 10 vezes daquelas de chumbo / ácido. A tecnologia também pode ser aplicada no projeto das pilhas e baterias primárias.

As baterias de eletrólitos no estado sólido mais largamente usadas têm o iodeto de lítio como eletrólito sólido. Estas baterias têm um anodo de uma folha de lítio sólido e um catodo que é na maioria iodo. O iodo se torna condutivo pela adição de um composto orgânico, o poli bi vinil peridínea. Este catodo de iodo / poli bi vinil piridina tem uma consistência escura e oleosa na bateria nova, em seguida solidifica-se gradualmente à medida que a bateria é descarregada. Lítio e o iodo são consumidos durante a descarga, e o produto da reação, iodeto de lítio, se forma na região entre os dois reagentes onde ele serve como um separador da bateria. Devido à contínua formação do eletrólito durante a descarga da bateria, a resistência global da bateria continuamente aumenta com a descarga. Isto resulta numa queda de tensão da bateria para um dado escoamento de corrente. A tensão nominal da bateria é de aproximadamente 2,8 V. Estas baterias têm uma taxa de auto descarga muito baixa, uma longa vida de estocagem, e alta confiabilidade, mas podem ser descarregadas somente a baixas taxas por causa da baixa condutividade do eletrólito. As aplicações

para estas baterias incluem as memórias de reserva e os marca passos cardíacos implantados.

Uma típica bateria para implantação tem um volume de 6 cm^3 , pesa 23 g, e tem 2 Ah de capacidade. O tempo de vida desta bateria é de 5 – 10 anos uma vez que os marca passos cardíacos retiram somente 15 – 30 μA . A bateria é considerada estar descarregada quando a tensão de saída cai para 1,8 V. Isto pode ser detectado pelo monitoramento da taxa de pulso do paciente.

As baterias que somente usam componentes sólidos, incluindo um eletrólito sólido de condução de íon, são chamadas de baterias ou pilhas de estado sólido. Em uma célula no estado sólido, o eletrólito prensado poli cristalino está entre o anodo metálico e o material catódico sólido. O eletrodo é aplicado ao eletrólito por uma pressão mecânica dos materiais juntos, ou em alguns casos o eletrólito é formado pela reação entre os dois eletrodos. Estas células são empilhadas juntas para formar uma bateria de uma tensão requerida. Um coletor de corrente de carbono é frequentemente usado no lado do catodo e, este é frequentemente misturado com o material do catodo. Se o material do catodo for suficientemente condutivo, por exemplo, bissulfeto de titânio, nenhum condutor de carbono é necessário (Dell, 2000).

Baterias de reserva:

A maioria das baterias de reservas está pronta para uso no momento da fabricação. Contudo, baterias primárias de alta energia são frequentemente limitadas em suas aplicações pela pobre retenção de carga resultante da auto descarga entre o eletrólito e os materiais ativos do eletrodo. O uso de uma bateria ativada automaticamente, ou bateria de reserva, pode resolver este problema, especialmente quando a bateria é requerida produzir altas correntes por períodos de tempo relativamente curtos (segundos ou minutos), típico de aplicações militares. Uma bateria de reserva é fabricada como uma completa, mas inerte bateria que é estocada numa condição inativa para manter um dos componentes críticos da bateria, tal como o eletrólito, separado do resto da bateria. A bateria é ativada apenas antes do uso por adicionar este componente manual ou automaticamente (Dell, 2000).

• Baterias de reserva zinco / óxido de prata:

As baterias ativadas automaticamente foram usadas em mísseis e aplicações em espaçonaves, onde a bateria tem que ser ativada através de uma fonte remota. O conjunto possui um mecanismo que direciona o eletrólito de um reservatório de fora para dentro das células da bateria. A maioria destas baterias ativadas automaticamente usa da química do zinco / óxido de prata com uma solução de hidróxido de potássio para o eletrólito de maneira obter as altas taxas de descarga requeridas (Dell, 2000).

• Baterias de magnésio ativadas por água:

Os diversos tipos de baterias ativadas por água usam anodos de magnésio e catodos de cloreto cuproso ou cloreto de prata. As baterias são montadas secas, com os elementos ativos separados por um material absorvente. A ativação ocorre por vazamento de água para dentro do recipiente da bateria ou por imersão da bateria em água ou água do mar. As baterias de magnésio / cloreto de prata tem muitas aplicações marinhas, incluindo sinalizadores flutuantes, faróis, faiscadores e, em luzes de segurança. Elas também fornecem energia para os emissores de pulsos que são colocados em aviões para localizar o gravador de voz da cabine ou o gravador de

dados de aviões caídos e submersos, bem como, em iluminação de emergência para compartimento de escape de submarinos. As baterias de magnésio / iodeto de cobre e de magnésio / cloreto cuproso têm aplicações semelhantes (Dell, 2000).

- **Baterias de reserva de anodos de lítio:**

Diversos tipos de baterias de anodo de lítio estão disponíveis como baterias de reserva. Estas incluem as baterias usando as químicas de lítio / dióxido de enxofre, lítio / cloreto de tionila, lítio / pentóxido de vanádio. As baterias de reserva de lítio / dióxido de enxofre e lítio / cloreto de tionila podem ser de gás ativado, com a ativação disparada por sinais elétricos, mecânicos ou de pressão. A bateria de lítio / pentóxido de vanádio é uma bateria de eletrólito ativado. O eletrólito está contido em uma ampola de vidro, que é quebrada por um choque mecânico, permitindo que o eletrólito disperse para dentro da bateria (Dell, 2000).

- **Baterias Térmicas:**

Uma bateria térmica, ou bateria de eletrólito fundido, é um tipo de bateria de reserva que é ativada por uma aplicação de calor. Na temperatura ambiente, o eletrólito é um sólido e tem muito baixa condutividade, tornando a bateria essencialmente inerte. Quando a temperatura é aumentada acima do ponto de fusão do eletrólito, o eletrólito fundido se torna ionicamente condutivo, e a bateria é então capaz de fornecer energia elétrica. As baterias térmicas foram introduzidas em 1955 para resolver a limitação de tempo de estocagem de sistemas aquosos, e subsequentemente foram usadas como a principal fonte de energia de sistemas de armas nucleares (Dell, 2000).

Tipos de Baterias Secundárias:

Baterias de chumbo / ácido:

As baterias de chumbo/ácido foram inventadas em 1859 por Plante e desenvolvida posteriormente por Faure em 1881. Na bateria original de Plante os materiais ativos dos eletrodos eram obtidos pela passagem de corrente entre eletrodos de chumbo macio. Isto levava para a conversão da superfície da placa positiva para PbO_2 e aquela da placa negativa para uma esponja metálica de chumbo. As baterias de Plante modificadas eram ainda usadas em muitas baterias de reserva. A inovação introduzida por Faure era uma placa de pasta onde aqui uma folha de chumbo é revestida com uma pasta de óxido de chumbo e ácido sulfúrico. Pela passagem de uma corrente elétrica através de uma bateria (“formando as placas”) o positivo é convertido para PbO_2 e o negativo para esponja de chumbo. Por causa de uma maior massa de material ativo, a bateria de Faure tem uma maior capacidade que a bateria de Plante. Embora inventada a mais de 100 anos atrás, a bateria de chumbo/ácido ainda tem uma parte considerável do mercado de baterias secundárias (Dell, 2000).

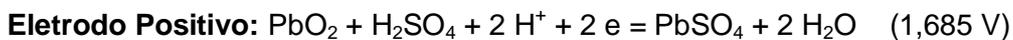
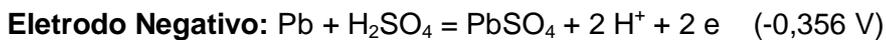
Durante este século as baterias tiveram um continuo melhoramento em seus materiais de fabricação, projeto e construção, e este processo está ainda em andamento. Muitos destes melhoramentos dependeram mais de uma engenharia melhor do que natureza científica. Alguns exemplos são:

- A substituição dos primitivos invólucros de vidro por borracha dura e mais tarde por polipropileno de alto impacto;
- O desenvolvimento dos interconectores de baterias através da parede, superiores aos conectores de baterias externos;

- Montagem da carcaça de cobertura de plástico selado a quente;
- Sistemas de aguento automático para tração das baterias;
- O desenvolvimento de baterias seladas com orifícios de ventilação de segurança.

Outros melhoramentos, tais como, baterias de baixa ou zero manutenção, novas ligas e melhores projetos para as placas, e melhores materiais de separador está tudo envolvido numa entrada científica substancial. O resultado deste esforço de pesquisa é que as baterias chumbo/ácido têm mostrado uma melhoria contínua em desempenho e vida a custos relativamente mais baixos.

Não é usual em uma bateria de chumbo/ácido que o eletrólito, ácido sulfúrico, tome parte das reações de carga / descarga como mostrado a seguir:



O ácido sulfúrico é consumido durante a descarga e liberado durante a carga, permitindo o estado de carga ser determinado por medir o peso específico.

A energia específica teórica da bateria de chumbo/ácido, contando somente reagentes, é de 170 Wh/kg. Enquanto na prática a maioria das baterias reais libera apenas 30 – 50 Wh/kg. Esta discrepância é em parte atribuída à massa de componentes inativos (invólucro da bateria, grades, barras coletoras de corrente, separadores, terminais, etc.) e em parte devido à pobre utilização dos materiais ativos. Este último é resultado de um processo de difusão lenta nos poros dos reagentes e, também, devido a uma baixa condutividade do produto de descarga (PbSO_4) que cobre as partículas individuais e tende a isolá-las eletricamente.

- **Ligas da placa positiva:**

As ligas das grades convencionais são baseadas em ligas de chumbo/antimônio contendo até 8% Sb. A função do antimônio é aumentar a resistência e a dureza do chumbo através da formação de uma fase eutética finamente dispersa nos contornos de grãos. A resistência à tensão, à tração e ao escoamento é aumentada com o aumento do teor de antimônio. Adicionalmente, o agente de liga melhora a fundição e a aderência da pasta na placa. Infelizmente, a adição de antimônio é acompanhada também de desvantagens. Durante a carga da bateria, o antimônio se dissolve (coroe) progressivamente da grade positiva, difunde-se através do eletrólito e deposita no eletrodo negativo onde reduz o sobre potencial de desprendimento de hidrogênio. Isto resulta em uma maior taxa de geração de gassing, perda de água e freqüentes manutenções, bem como, aumenta a auto descarga da bateria (Dell, 2000).

De maneira a vencer este problema, uma variedade de ligas de baixo teor de antimônio foi desenvolvida. Recentes tentativas de utilizar ligas de baixo Sb levaram as trincas de fundição, mas isto foi resolvido pela adição de agente refinadores de grão tais como, As, Cu, Se, S e Te. Estes aumentam a rigidez, a resistência à tensão e a resistência à corrosão das ligas da grade. A fundição é melhorada pela adição de 0,1% de Sn que aumenta a fluidez da liga de chumbo.

Ligas de baixo Sb, como usadas em baterias automotivas de baixa manutenção contem aproximadamente 2% Sb (Dell, 2000).

Muitas das baterias atuais são chamadas de uma variedade “sem manutenção”, nos quais as grades são fabricadas de uma liga de Pb-Ca (até 0,1% Ca), algumas vezes com adição de Sn. Uma têmpera na grade durante sua fabricação resulta em um endurecimento da liga de chumbo devido a dispersão do composto Pb_3Ca ao redor dos grãos de chumbo puro. Estas ligas exibem um mais alto sobre-potencial de hidrogênio do que as ligas de antimônio e a perda de água durante o carregamento são grandemente eliminadas, desde que a voltagem de topo de carga seja controlada. Elas também têm uma condutividade elétrica melhorada, mas é substancialmente mais fraca que as ligas de Pb/Sb. As baterias com as grades de chumbo/cálcio são normalmente usadas em condições de “flutuação” (por exemplo, em aplicação automotiva ou como reserva). Elas não são adequadas a uma condição de descarga profunda na medida em que seu ciclo de vida nesta condição torna-se estritamente limitado. As explicações avançadas para isto são complexas, envolvendo agregações e trincas das camadas de corrosão sobre a placa de Pb/Ca e mudanças estruturais nos poros do material ativo (Dell, 2000).

- **Fabricação e projeto da placa:**

A versão de Plante da placa positiva, como a usada nas grandes baterias de reserva, é feita da fundição de chumbo puro. Ela tem uma superfície de sulcos verticais para prender o material ativo, que é formada pela oxidação eletroquímica do próprio chumbo. Existem mais dois projetos de placas positivas:

- Grades, como as usadas nas baterias automotivas.
- Placas tubulares, como as usadas nas baterias de tração.

Tradicionalmente, a grade é moldada de uma liga fundida, num molde único ou bipartida, e rapidamente resfriado. O material ativo é uma pasta que preenche os buracos da grade. Nos últimos anos, técnicas avançadas foram desenvolvidas para a fundição contínua de grades de baixo antimônio, e assim aumentando a produção e a produtividade. Grades contendo cálcio podem ser feitas pela fundição direta, embora o mais novo processo seja moldar uma placa contínua sobre um tambor resfriado a água e subsequentemente faz-se a grade por pressionar e expandir numa malha na forma de diamante. A placa fundida pode ser laminada antes de ser prensada e expandida. Muitas pesquisas foram feitas para aperfeiçoar o projeto das grades de forma a maximizar sua condutividade e sua resistência para um custo e massa mínima. Projetos com ajuda de computadores foram largamente empregados.

As placas tubulares consistem de uma fileira de tubos verticais e paralelos feitas de fibra de vidro trançada ou tecido de fibra de poliéster na forma de uma luva. Dentro de cada tubo, ao longo do seu eixo central, é colocada uma fina vara de liga de chumbo (coluna) que atua como um coletor de corrente. Estas colunas são moldadas em um único conjunto com um cabeçote comum e o material ativo é empacotado dentro dos tubos ao redor das colunas. A principal vantagem deste projeto é que os tubos encamisados prendem o material ativo no lugar, o qual é necessário para uma descarga profunda. As desvantagens são que a potência específica da bateria tende a ser mais baixa que com grades e os custos de fabricação são maiores.

A partir desta rápida revisão estará claro que a pesquisa metalúrgica fundamental foi uma das principais causas para o desenvolvimento recente das baterias de chumbo/ácido, ambas, em termos de melhorar o desempenho das baterias e em facilitar sua fabricação.

- **Separadores:**

Os separadores são os intervalos entre as placas de forma a prevenir o toque das placas e a elevação dos curtos-circuitos internos e, também, ajudar a reter o material ativo em contato firme com as grades. Originalmente, separadores do tipo folha foram fabricados de material natural tais como folheado de madeira e papel. Uma mais recente tendência foi o separador do tipo envelope que cerca o eletrodo e assim, previne o crescimento dendrítico ao redor do eixo que tende a ocorrer com um separador de folha. Os modernos separadores foram geralmente feitos a partir de polímeros micro porosos, tais como, cloreto de polietileno ou polivinil, carregados com um enchimento inorgânico ou de micro fibra de vidro. Estes materiais altamente sofisticados foram os resultados de um grande trabalho de desenvolvimento. As exigências para um separador satisfatório são:

- Que tenha uma estrutura micro porosa e uniforme (~60% de porosidade e tamanho de poro $< 1 \mu\text{m}$);
- Resistência e flexibilidade adequada durante estocagem e uso;
- Boa estabilidade química na bateria e resistência ao ácido sulfúrico;
- Alta resistência à oxidação a uma temperatura de operação máxima;
- Baixa resistência elétrica;
- Alta pureza.

A maioria dos separadores poliméricos utiliza sílica precipitada e purificada como transportadora para um agente formador de poros, tais como, goma ou óleo. A sílica precipitada tem uma estrutura altamente absorviva e resistente ao ácido. É também hidrofílica e facilmente molhável, contribuindo para uma baixa resistência elétrica. A resistência interna das baterias de chumbo / ácido é medida em mili-ohms. Os materiais separadores são projetados com costelas verticais que provem uma resistência adicionada e facilitam o fluxo convectivo de ácido sobre as placas na medida em que o peso específico muda durante a carga e descarga.

Separadores de micro fibra de vidro são usados particularmente nas baterias de chumbo/ácido de válvula regulada. Estes separadores são fabricados de micro fibras de vidro boro silicatadas processadas na forma de uma folha por um processo úmido numa máquina de fazer papel convencional. As fibras individuais são de tamanho de $0,25\text{-}4 \mu\text{m}$ e comprimento de 1mm e fica principalmente no plano do papel. Separadores de micro fibra de vidro atendem a todos os requerimentos anteriores para um separador e também tem alta compressibilidade, de forma que ele se conforma às irregularidades na superfície da placa com conseqüente boa transferência ao ácido e baixa resistência interna (Dell, 2000).

- **Baterias de chumbo / ácido de válvulas reguladas:**

Em adição as exigências das baterias de chumbo / ácido de baixa manutenção ou sem manutenção, existem também uma demanda por baterias seladas que podem ser usadas em qualquer orientação. O problema cai em eliminar ou acomodar o gás que é

liberado durante o carregamento. Tentativas foram feitas por muitos anos para desenvolver uma bateria de chumbo / ácido selada usando o princípio dos conversores catalíticos de H_2 / O_2 selados no topo da bateria. O catalisador era usualmente de platina ou paládio depositado sobre um suporte de grande área tal como alumina pelotizada. Estes dispositivos nunca foram confiáveis, na medida em que eles tendem a encharcar com o eletrólito nos poros, e assim isolando o catalisador e levando a um aumento da pressão de gás.

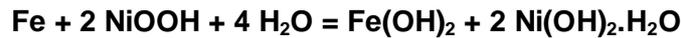
A solução do problema recai mais na eletroquímica do que na recombinação catalítica, com o oxigênio liberado no eletrodo positivo em carga sendo recombinado eletroquimicamente no eletrodo negativo. Este processo move o potencial de ambos os eletrodos em uma direção positiva e, portanto inibe a geração de hidrogênio no eletrodo negativo. O problema então se reduz para aquele de garantir que o oxigênio liberado tenha um acesso certo ao eletrodo negativo, o que não um assunto simples em uma bateria inundada. Isto foi resolvido por operar de uma forma (“starved electrolyte”) onde o ácido é absorvido nos interstícios do separador, deixando vazios suficientes para a passagem do oxigênio através do separador para a placa negativa. Dois tipos de separadores foram empregados nas baterias VRLA – “Valve-regulated lead/acid), separadores de micro fibra de vidro absorviva (AGM – Absorptive glass-microfiber) e os separadores do tipo gel. Este último é preparado por misturar sílica esfumaçada (tamanho de partícula de aproximadamente 10 nm) com ácido sulfúrico e permitir sua gelatinização. Quando o gel estiver na situação de parcialmente seco, desenvolvem-se trincas e fissuras através do qual o oxigênio passa para o eletrodo negativo. Ambos os tipos de separadores foram empregados com sucesso em baterias seladas. Estas baterias são sempre preparadas com válvulas de segurança de alívio de pressão que justificam o seu nome (baterias de chumbo / ácido com válvulas reguladas). Existe ainda um debate considerável e discussões sobre os mecanismos precisos pelos quais estas baterias operam e, também, sobre seus modos de falhas.

As primeiras baterias seladas VRLA foram fabricadas nos anos de 1970 como pequenas baterias (tamanho D) por Gates Corporation nos Estados Unidos. A abordagem adotada era tomar um único par de placas positiva e negativa separadas por um separador do tipo AGM e ventilar espiralmente a estrutura para formar uma bateria (como na figura 3). As baterias VRLA são atualmente produzidas numa faixa dos maiores tamanhos em compartimentos retangulares.

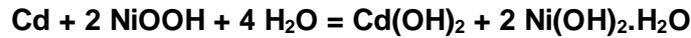
Em resumo, as vantagens obtidas na tecnologia das baterias de chumbo / ácido nos últimos 50 anos foram bastante de natureza de materiais e projeto, envolvendo a metalurgia de liga de chumbo, a fabricação das grades, a ciência dos separadores (ambos, os poliméricos e os de micro fibra de vidro), o desenvolvimento de válvulas de alívio de segurança, compartimentos de baterias de polipropileno de alto impacto e sua selagem, e conectores internos de bateria para bateria (Dell, 2000).

Baterias secundárias de eletrólito alcalino:

As baterias de eletrólito alcalino recarregáveis foram inventadas no final do século 19 por Jungner na Suécia e Edson nos Estados Unidos. Elas eram baseadas em eletrodos positivos de óxido de níquel e negativos ou de ferro ou de cádmio, são popularmente conhecidas como as baterias de níquel / ferro ou níquel / cádmio. O eletrólito é uma solução de KOH concentrada. A química global de cada pilha é análoga:



$$\text{ocv} = 1,37 \text{ V}$$



$$\text{ocv} = 1,30 \text{ V}$$

Ambas as baterias foram comercializadas em datas recentes e foram sujeitas a pesquisa e desenvolvimento paralelo ao longo dos anos, especialmente em relação ao eletrodo comum positivo de óxido de níquel.

- **Eletrodos de Óxido de Níquel:**

Existem quatro métodos básicos de preparação dos eletrodos de óxido de níquel.

Eletrodos de placa de bolsa: este é o método tradicional. O material ativo positivo é contido em canais retangulares planos (ou bolsas) fabricados em uma tira de aço crivada e revestida de níquel (figura 5). Os canais são então interligados horizontalmente para formar a placa. O material ativo consiste de uma mistura de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e ou de lascas de níquel ou de grafite. Este é adicionado para proporcionar uma matriz condutora. Frequentemente uma pequena percentagem de hidróxido de cobalto é adicionada para melhorar a capacidade da pilha e o ciclo de vida.

Eletrodos ligados de plástico: os materiais eletros-ativos estão simplesmente ligados em eletrodos usando um aglomerante polimérico. Este é o eletrodo de mais baixo custo, que possui uma aplicação generalizada em pequenas pilhas recarregáveis para produtos domésticos.

Eletrodos de placas sinterizadas: uma placa de níquel porosa é primeiro preparado por compactar ligeiramente o pó de níquel numa peneira ou gaze de níquel crivada e sinterização em hidrogênio a alta temperatura. A placa deveria ter ~80% de porosidade. Ela é carregada com material ativo por impregnação química ou eletroquímica. Estes eletrodos têm uma mais baixa resistência interna que os tipos acima e são capazes de entregar a mais alta potencia e energia específica.

Eletrodos de fibra: estes últimos eletrodos são baseados em fibras de níquel comprimidas, ou feltros ou espumas de níquel, que novamente são impregnadas com o material ativo.

- **Baterias de Níquel / ferro:**

As baterias de níquel / ferro encontraram um uso industrial cedo como baterias de tração em empilhadeiras, locomotivas de estrada de ferro e minas, etc. Usualmente, ambos, os eletrodos positivos e negativos foram do tipo placa de bolsa. A atratividade das baterias de níquel / ferro é que elas têm 1,5-2 vezes mais energia específica que as baterias de chumbo/ácido e, relativamente são boas a altas taxas de descarga.

A bateria é também notada por sua robustez e longo ciclo de vida em descarga profunda (2000 ciclos a 80% DOD). Contudo, comparada com a de chumbo / ácido ela tem diversas desvantagens:

- Seu desempenho a baixa temperatura é inferior;
- Tem comparativamente uma alta corrosão e taxa de auto descarga;
- Sua eficiência elétrica é pobre por causa de um baixo sobre potencial de despreendimento de hidrogênio no eletrodo de ferro. Considerável gassing em carga leva a necessidade de freqüente manutenção.

Por estas razões, as aplicações das pilhas de níquel / ferro foram limitadas em escopo. Muitas tentativas em resolver os problemas de gassing não tiveram sucesso. As baterias de níquel / cádmio curtem um maior sucesso comercial na medida em que elas não estão sujeitas a estas limitações.

- **Pilhas de níquel / cádmio:**

Após a de chumbo / ácido, as baterias de níquel / cádmio são as recarregáveis mais largamente utilizadas. A voltagem de operação da bateria (1,20 V) é ligeiramente menor que as de Ni/Fe (1,25 V) e a massa de cádmio é maior que a de ferro. Tomados juntos estes dois fatores levam a uma energia específica para a bateria (30-40 Wh/kg) que maior próxima à de chumbo/ácido do que a de Ni/Fe. Contudo, o desempenho a alta taxa e baixa temperatura é melhor que aquela da bateria de chumbo/ácido. Outras características positivas das baterias de Ni/Cd são uma voltagem de carga plana, longo ciclo de vida (~2000), capacidade de sobrecarga contínua, baixa necessidade de manutenção e excelente confiabilidade. Pilhas e baterias estão disponíveis em diferentes tamanhos com eletrodos de placa de bolsa, ligados de plástico ou eletrodos sinterizados. As principais desvantagens das baterias de Ni/Cd são seus altos custos (até 10 vezes maiores que as de chumbo/ácido) e as preocupações ambientais associadas com a disposição de baterias que contem o cádmio tóxico.

Além da introdução dos eletrodos sinterizados, os melhoramentos associados com as baterias de Ni/Cd nos últimos 50 anos foram mais na área de projeto da bateria do que na ciência de materiais básicos. Baterias tradicionais são de uma variedade de ventiladas e estas são vendidas em tamanhos grandes para diversas aplicações. A confiabilidade e baixa manutenção da bateria fazem dela ideal para aplicações de energia reserva, enquanto sua alta produção de energia, mantida a baixas temperaturas, fazem dela adequada para a partida de vários motores onde as correntes de partida a frio de 5000-10000 A podem ser requeridas. Baterias de níquel / cádmio ventiladas também encontram aplicações em estradas de ferro, em serviços marinhos, em aviões e, como baterias de tração para locomotivas de minas, empilhadeiras industriais, etc.

Durante os últimos 50 anos foram introduzidas as baterias de níquel / cádmio pequenas e seladas que podem ser usadas em qualquer orientação. A capacidade delas varia de 10 mAh a 15 Ah. O eletrólito de KOH é absorvido em diversas camadas do separador reservatório, frequentemente um material de celulose, que permite uma passagem livre de oxigênio liberado em carga em direção ao eletrodo negativo onde é reduzido. Estas baterias seladas são análogas a aquelas de chumbo / ácido do tipo válvula regulada acerca de sua tecnologia de recombinação e também por possuir válvulas de segurança que aliviam o excesso de pressão. Elas são fabricadas ambas, como baterias prismáticas e como baterias cilíndricas, as últimas como substitutas para as baterias primárias de Zn/MO₂ em tamanhos padrões. Devido a mais baixa voltagem, umas cinco baterias de Ni / Cd (6 V) substituí umas quatro baterias de Zn/MnO₂. As baterias cilíndricas podem ter ou uma construção espiral (“Jelly-roll”), para altas produções de energia, ou uma construção de bobina, para mais altas capacidades volumétricas. As baterias de Ni/Cd seladas podem encontrar seu uso primário em aplicações domésticas, embora versões especiais fossem projetadas e usadas em telecomunicações, e também em satélites e espaçonaves. As baterias de Níquel/Hidrogênio estão progressivamente substituindo as de Ni/Cd para as últimas aplicações.

- **Baterias de níquel / hidrogênio e níquel / hidreto metálico:**

Existem relativamente poucos materiais para os eletrodos negativos que podem ser usados em uma solução alcalina forte, os mais promissores sendo cádmio, ferro, zinco e hidrogênio. A bateria de níquel/hidrogênio tem um eletrodo de óxido de níquel sinterizado e um eletrodo negativo de platina/hidrogênio. Esta bateria foi desenvolvida especialmente para substituir as de Ni/Cd em aplicações espaciais devido ao seu mais conteúdo de energia específica (aproximadamente 50 Wh/kg) acoplado a uma longa vida quando sujeita a um ciclo de descarga profunda.

O eletrodo de Pt/H₂ é completamente reversível e, quando combinado com um de óxido de níquel, forma uma célula de potencial de 1,25 V. As reações da bateria são as seguintes:



Observe que existe um contra fluxo de moléculas de água e íons OH através do separador. O gás hidrogênio liberado durante o carregamento é estocado sob pressão (~40 bar) dentro da própria bateria. Isto necessitou considerável trabalho de desenvolvimento no projeto e construção do vaso das baterias, da coluna da bateria e seus suportes, e as conexões elétricas através da parede da bateria. O vaso de pressão é na forma cilíndrica, com as tampas finais hemisféricas, e é construído de uma fina bitola de liga inonel. Como a bateria opera em ciclos, o ciclo de pressão de hidrogênio também, de ~40 bar quando no estado de carga a ~2 bar quando no estado descarregado, e o vaso da bateria deve resistir este tratamento sem fissuras, corrosões ou trincas.

A coluna da bateria é construída de eletrodos de níquel sinterizados casados, eletroquimicamente impregnados, e de eletrodos de platina preta dispersa em papel carbono da célula combustível padrão de hidrogênio. Os separadores são formados de um pano de tecido de zirconia com Ytrio estabilizado que absorve o eletrólito de KOH. As baterias de Ni/H₂ podem ser sobre carregadas desde que o oxigênio liberado se recombine no eletrodo negativo. As baterias espaciais de

Níquel/hidrogênio são produtos sofisticados que é excessivamente caras para comprar, mas que ainda assim tem largamente usurpado o uso das Ni/Cd em satélites.

As baterias de níquel / hidreto de metal são os mais recentes desenvolvimentos de níquel/hidrogênio para aplicações terrestres. Elas dependem do princípio que o hidrogênio possa ser estocado reversivelmente na forma de um hidreto metálico que forma o eletrodo negativo da pilha. O eletrodo positivo é um eletrodo de óxido de níquel padrão. Trabalhos no início dos anos 70, utilizavam ligas de LaNi_5 como o negativo; isto torna o hidrogênio reversivelmente para formar $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$, na temperatura ambiente. Esta liga tinha uma pressão de dissociação de 1 bar a 15 °C. Trabalhos de desenvolvimento comercial posteriores focaram em duas novas ligas para estocagem do hidrogênio.

- ✓ Uma liga complexa baseada em uma terra rara “misch-metall” com vários aditivos para ajustar a pressão de dissociação para valores desejados e também para formar um filme de óxido superficial que atua como uma barreira para prevenir a oxidação do hidreto metálico. Esta é uma formulação proprietária da liga do tipo AB_5 , onde A é uma mistura de terras raras e B é parcialmente níquel substituído.
- ✓ Um complexo semelhante, multicomponente, liga do tipo AB_2 , onde A = Ti ou Zr.

Este último é atribuído ter uma mais alta capacidade de estocagem de hidrogênio, resistência à oxidação e à corrosão superior e ser menos custoso.

A voltagem de operação de uma bateria Ni/HM é quase a mesma da Ni/Cd (1,2-1,3 V), tornando-a prontamente intercambiável, e a curva de descarga é plana. A energia específica das baterias de Ni/MH (60-70 Wh/kg) é 1,5-2,0 vezes mais alta do que as de Ni/Cd e a sua energia específica pode ser tão alta quanto 250 W/kg. As baterias são resilientes para a sobre carga e sobre descarga e podem ser operadas de -30 a - 45 °C. Ambas as baterias de projeto prismático e cilíndrico são agora fabricadas numa faixa de tamanhos: pilhas pequenas são usadas em equipamentos eletro eletrônicos portáteis (por exemplo, celulares), enquanto as baterias prismáticas de 100 Ah de capacidade estão disponíveis para montagem em módulos de 12-14 V (por exemplo, para uso como baterias de tração). A mais nova tecnologia de materiais envolvida no desenvolvimento das baterias de Ni/HM é quase inteiramente associada com eletrodos de hidretos metálicos.

- **Bateria de íon lítio:**

As baterias de íon lítio recarregáveis representam uma classe inteiramente nova de baterias, desenvolvida e comercializadas nos anos de 1990. Elas estão agora rapidamente ultrapassando as baterias alcalinas para uma larga faixa de aplicações nos campos de eletrônicos portáteis, e têm potencial para muito maiores baterias e módulos. O desenvolvimento das baterias de íon lítio envolve um grupo desafiador de assuntos em ciência e tecnologia de materiais, e pesquisa nesta área está extremamente ativa.

Conceitos futuros:

Existe um número de outras químicas de baterias em um estágio avançado de desenvolvimento, mas não ainda comerciais, para uso em aplicações de larga escala tais como, veículos de tração, estocagem em sistemas de fornecimento elétrico, etc. Os problemas de materiais associados a estes são sumarizados abaixo.

Baterias de zinco / ar:

As baterias primárias de zinco / ar são bem conhecidas em tamanhos pequenos para uso em aparelhos de ajuda a audição e aplicações similares. Contudo, todas as tentativas em desenvolver baterias de zinco / ar recarregáveis têm encontrado pouco sucesso, primariamente devido ao crescimento de dendritas de zinco que levam ao curto circuito interno. Uma abordagem alternativa, agora sobre sério desenvolvimento para grandes baterias, é produzir uma bateria mecanicamente recarregável. Esta é essencialmente uma grande bateria primária na qual, ao final da descarga, o hidróxido de zinco gasto e o eletrólito de KOH são removidos da coluna da bateria e retornam a uma planta central para reciclagem. Lá a polpa é eletrolisada para produzir pó de zinco novo que será retornado à coluna da bateria. Tal recarga é atrativa porque o reagente positivo (ar atmosférico) está disponível em fornecimento contínuo e não é necessário desenvolver um eletrodo de oxigênio bifuncional. Uma outra vantagem da recarga mecânica é que ela pode ser realizada em poucos minutos, melhor do que as horas requeridas para a maioria dos recarregamentos elétricos.

As baterias de zinco / ar recarregáveis mecanicamente foram desenvolvidas em Israel para uso em veículos de tração elétrica. Ela tem uma alta energia específica (200 Wh/kg), mas somente uma modesta potencia específica (100 W/kg a 80% do estado de descarga). Módulos que compreendem conjuntos de 66 pilhas e umas oito baterias (150 kWh) foram construídos e testados na Alemanha em uma van da Mercedes Bens. O veículo tinha uma recarga entre cada 300 km.

De maneira a suceder com este sistema mecanicamente recarregável, foi necessário primeiro desenvolver três unidades distintas: a coluna da bateria, a fábrica – baseada na planta de regeneração de combustível e, a máquina de desmontagem da coluna e de reabastecimento de combustível. As duas primeiras caíram ambas em problemas de engenharia eletroquímica e mecânica, enquanto a última foi um problema puramente mecânico. A abordagem geral adotada foi ter um leito de partículas de pó de zinco compactado sobre uma estrutura coletora de corrente e inserido em um envelope separador, flanqueados em ambos os lados por eletrodos de ar. Esta unidade de montagem do eletrodo forma um conjunto que pode ser removido da coluna de pilhas para reciclagem e substituição por um conjunto novo. Os conjuntos esgotados são conduzidos a uma oficina central para regeneração eletroquímica para produzir zinco particulado.

Baterias de zinco / bromo:

A bateria de zinco / bromo é um exemplo de uma “bateria de fluxo” no qual um dos reagentes (bromo) é estocado externamente à coluna da bateria e flui através dela durante a carga e a descarga. As reações de eletrodo são:



Isto dá uma voltagem da bateria de 1,82 V. O eletrólito utilizado é uma solução ácida (pH 3) de brometo de zinco concentrado a partir do qual zinco pode ser depositado. Diversas manifestações diferentes da bateria de zinco / bromo foram propostas, a de mais sucesso delas estoca o excesso de bromo externo a bateria como um complexo com um brometo de amônio quaternário, tal como um brometo de alquil morfolinio ou brometo de alquil pirrolidio. O complexo destes sais com Br_2 é um líquido oleoso e denso que é imiscível com a água. Quando o bromo é liberado durante a carga, o complexo polibromídico é formado como gotas, que separam do fluxo de eletrólito aquoso e são estocados em um reservatório de líquido externo à coluna da bateria (figura 7). As eletroplacas de zinco sobre o eletrodo negativo numa morfologia satisfatória (não dendrítica), é auxiliada pelo fluxo de eletrólito. Na descarga, o bromo retorna para a pilha na forma de uma dispersão de óleo polibromídico no eletrólito aquoso.

Em princípio, a construção da coluna da bateria e o casco são diretos, embora existam problemas de materiais oriundos da reatividade do bromo. Um eletrodo bipolar é usado, no qual a placa bipolar condutora é um composto de carbono/plástico leve formado por extrusão. O separador, que é uma injeção moldada, é colocado numa estrutura de plástica não condutora que incorpora os canais de fluxo de eletrólito. Estes componentes da coluna são leves e de simples construção, embora o plástico empregado tenha que ser selecionado para estabilidade em direção do bromo. Semelhantemente os reservatórios, tubulações de conexões, bombas e gaxetas, tudo tem que resistir a degradação pelo bromo.

Sucesso considerável foi alcançado com esta bateria em diversos países e uma unidade de 22 kWh foi construída e usada para fornecer energia a uma van elétrica.

Esta bateria de 108 V tinha uma energia específica de 65-70 Wh/kg e um pico de densidade de energia de 100 W/kg. Um carro de corrida elétrico também foi alimentado por uma bateria de Zn / Br_2 . Algumas preocupações foram expressas sobre os aspectos de segurança de uma bateria incorporando bromo.

Baterias Redox:

Existe um crescimento de interesse na bateria secundária redox que possui uma configuração de pilha dividida, como a bateria zinco / bromo, mas que opera no princípio de oxidação e redução de íons em solução. A mais conhecida das baterias redox envolve a oxidação e redução de cátions em solução separada por uma membrana de troca aniônica que é nominalmente impermeável aos cátions. Os cátions nos dois compartimentos podem ou serem diferentes (por exemplo, Cr^{2+} e Fe^{3+}) ou o mesmo, mas em diferentes estados de valências (por exemplo, V^{3+} e V^{5+}). Como nas baterias de Zn / Br_2 , existem loops de recirculação anódica e catódica e a massa de reagente é estocada do lado de fora da coluna da bateria em quatro reservatórios externos, dois para os reagentes no estado carregado e dois para os reagentes no estado descarregado. Bombas são usadas para circular as soluções de reagentes. A capacidade da bateria é limitada somente pelo tamanho dos tanques de estocagem e, com relação a isto, o sistema é mais análogo a uma célula combustível do que a uma bateria convencional. Embora estas baterias sejam mais volumosas e tenham mais baixa energia específica e densidade de energia, elas têm o potencial de estocagem de energia elétrica a baixo custo numa escala ligeiramente grande. A bateria redox de vanádio está sendo ativamente desenvolvida na Austrália para a estocagem de eletricidade solar. As baterias são construídas no princípio de quadro e placas usando componentes plásticos. Como as soluções reagentes não são quimicamente

agressivas, exceto o bromo, não existem sérios problemas de materiais a serem resolvidos.

Recentemente, um novo tipo de bateria redox baseada na oxidação e redução de anions estava sob desenvolvimento no Reino Unido (as baterias "Regenesys"). Esta utiliza um separador que é permeável a cátions, mas não a anions. Durante a descarga a reação no eletrodo negativo envolve a oxidação dos íons de S^{2-} em uma solução de Na_2S para enxofre, enquanto a reação do eletrodo positivo é a redução de Br_2 dissolvido na solução de $NaBr$ para íons de Br^{2-} . A voltagem desta bateria é de 1,57 V. A bateria, que outra vez é construída no principio de quadro e placa, está sendo desenvolvida em grande escala para nivelamento de carga numa indústria de fornecimento elétrico.

Baterias de sódio:

Sódio é o mais como reagente de eletrodo negativo devido ao seu alto potencial de redução eletroquímico de -2,71 V (por exemplo, o do zinco é -0,76 V). Quando acoplado com um adequado material eletro positivo, é capaz de dar uma voltagem de bateria maior que 2 V. Além do mais, sódio é abundante na natureza, barato e não tóxico. É também de baixa massa atômica (23), e a combinação de alta voltagem e baixa massa atômica leva a possibilidade de uma bateria de alta energia específica. A desvantagem do metal sódio como reagente negativo é que um eletrólito em solução aquosa não pode ser empregado e existe um perigo de incêndio potencial.

A realização de uma bateria prática baseada no sódio dependia de se identificar um eletrólito não aquoso adequado. Isto aconteceu em 1967 quando cientistas trabalhando na Companhia de Motores Ford nos estado Unidos mostraram que sódio beta alumina, uma forma de óxido de alumínio e sódio, é altamente condutivo para os íons de Na^+ a $\sim 300^\circ C$, enquanto for um bom isolador eletrônico. Isto implicou na possibilidade de um eletrólito cerâmico sólido. Eles demonstraram posteriormente, que usando este eletrólito na forma de um tubo cerâmico sinterizado, é possível construir uma bateria com um eletrodo negativo de sódio líquido e um positivo de enxofre líquido que opera efetivamente a $300-400^\circ C$. Na medida em que o enxofre é um isolador, ele tem que ser absorvido num eletrodo de feltro de carbono.

A bateria descarrega em duas etapas na medida em que os íons Na^+ passam através da beta alumina para o eletrodo de enxofre:



Na primeira etapa, poli sulfito de sódio (Na_2S_5) é formado como um líquido, imiscível com o enxofre líquido. A voltagem de circuito aberto é, portanto invariante a 2,076 V. Uma vez que todo o enxofre tenha sido convertido a Na_2S_5 um líquido ionicamente condutor, posterior descarga toma lugar para Na_2S_3 em uma única fase e, portanto a voltagem declina linearmente para 1,78 V na composição do Na_2S_3 . Estas reações são completamente reversíveis na recarga.

O diagrama de fase do óxido de alumínio e sódio é complexo e o grande negócio do trabalho foi aperfeiçoar a cerâmica de beta alumina de sódio para esta aplicação. A especificação para os tubos de eletrólito (tabela 3) está entre a mais rigorosa já determinada para qualquer material cerâmico.

Muitos outros problemas foram encontrados no desenvolvimento das baterias de sódio/enxofre. Dentre eles foram os seguintes:

- ✓ **Corrosão:** sulfeto de sódio quente é altamente corrosivo para os aços e outras ligas. Isto causa um principal problema para o material de construção da bateria.
- ✓ **Selos:** é necessário formar um selo isolante entre os dois eletrodos e também selar cada compartimento contra a entrada de ar; estabilidade química é um problema.
- ✓ **Segurança:** reações não muito tranquilas entre o sódio líquido e o enxofre líquido (no caso de quebra do eletrólito) levam a um incêndio cruel e é necessário incorporar características de segurança no projeto da bateria para prevenir este acontecimento.
- ✓ **Problemas de topo de carga:** as baterias de Na/S não em mecanismos de sobre carga e uma bateria completamente carregada é isolante. Isto significa que em uma cadeia de baterias conectadas em série a primeira bateria a atingir o topo da carga experimentará uma alta voltagem através dela que pode levar a quebra da cerâmica. Este problema pode somente ser evitado por conectar as baterias num arranjo de serie / paralelo com muitas conexões de cruzamento.
- ✓ **Falha da bateria:** um problema relacionado é que quando as baterias falham, elas tendem a abrir curto circuito, imediatamente ou após um momento. Outra vez, isto pede por um procedimento automático para retirar a bateria falhada ou um pequeno grupo de baterias.

Embora todos estes problemas tenham sido resolvidos em detalhes, com algum sucesso, a maioria dos programas de desenvolvimento industrial no sistema de baterias relacionados, foi agora terminada (com notável exceção daqueles no Japão) por uma mistura de razões técnicas e comerciais.

Em paralelo com o programa sódio / enxofre, existia um programa de desenvolvimento sobre um sistema de baterias relacionadas, as baterias sódio / cloreto de níquel. Esta mantém muita das características das baterias de Na / S (o eletrólito de beta alumina e sódio, o eletrodo de sódio, operação a quente, etc.), mas substitui o eletrodo de enxofre líquido por um eletrodo de cloreto de níquel sólido. A reação reversível da bateria é:



Um segundo eletrólito (líquido), solução de cloro aluminato de sódio NaAlCl_4 , é adicionado ao componente do eletrodo positivo de maneira a fazer um bom contato iônico entre o NiCl_2 sólido e o eletrólito sólido.

Experiências com esta bateria mostraram que existem muitas vantagens sobre as baterias de Na / S:

- ✓ É montada no estado descarregado e carregado somente após selagem; isto elimina a necessidade de manuseio de sódio líquido;
- ✓ As matérias primas empregadas são o pó de níquel e sal comum, ambos comercialmente disponíveis e acessíveis;
- ✓ Por causa do sódio produzido in-situ, pela redução eletroquímica dos íons de Na^+ que têm passado através do tubo de beta alumina, ele é ultra puro;

- ✓ A bateria opera as mais baixas temperaturas (250-300 °C) que as de sódio / enxofre (300-400 °C);
- ✓ A bateria tem um mecanismo de sobre carga e sobre descarga que ajuda a equilibrar diferenças de capacidade entre baterias; series de cadeias de baterias são possíveis sem nenhuma conexão cruzada;
- ✓ Um projeto de bateria positiva central é empregado e isto elimina problemas de corrosão; NaAlCl₄ não é pelo menos tão corrosivo quanto o poli sulfeto de sódio;
- ✓ Selos herméticos são mais fáceis de projetar e de fabricar para esta bateria;
- ✓ Em contraste com a Na / S, não existe quase nenhum problema de segurança com esta bateria;
- ✓ O pó de níquel pode ser prontamente recuperado da bateria descarregada e reciclado.

Embora as baterias de sódio não sofram de reações parasíticas paralelas, como são comumente encontradas nas baterias de eletrólito aquoso, suas mais altas temperaturas de operação inevitavelmente resultam em algumas perdas térmicas que tem de ser repostas eletricamente. Isto é efetivamente equivalente a uma ineficiência Faradaica numa bateria convencional. O desenvolvimento de enclausuramentos a vácuo, contudo têm reduzido esta perda a um nível aceitável.

Trabalho de desenvolvimento na bateria de sódio / cloreto de níquel para uso em veículos elétricos estiveram em progresso por 20 anos no reino Unido, Alemanha e África do Sul. Uma linha de produção piloto foi construída e baterias de tração de tamanhos completos para uma frota experimental de carros elétricos foram fabricadas. O desempenho destas baterias excedeu as expectativas em termos de confiabilidade, caso de controle térmico e extensão de vida. Carros e vans elétricas fabricados com estas baterias foram uma proposição atrativa e uma companhia na Suíça assumiu o controle do projeto. Futuros desenvolvimentos exigirão a construção de uma planta de escala industrial.

Anexo II – Glossário de Termos de Baterias

Glossário de Termos de Baterias:

- **Ampere-Hora** – Um ampere-hora é igual à corrente de um ampere fluindo por uma hora. Uma unidade de quantidade de eletricidade utilizada como uma medida da quantidade de carga elétrica que pode ser obtida a partir de uma bateria recarregável antes da mesma necessitar ser recarregada.
- **Capacidade de Amperes-Hora** – É o número de amperes-hora que pode ser fornecido por uma bateria recarregável numa descarga única. A capacidade de amperes-hora de uma bateria submetida à descarga é determinada por diversos fatores, dos quais os seguintes são os mais importantes: limite final de tensão; quantidade de eletrólito; taxa de descarga; densidade do eletrólito; projeto dos separadores; idade, e histórico da vida da bateria; e número, projeto e dimensões dos eletrodos.
- **Anodo** – numa pilha primaria ou secundaria, é o eletrodo metálico que fornece elétrons para o circuito consumidor e que se dissolve no eletrólito.
- **Baterias aquosas** – São baterias com eletrólitos baseados em água.
- **Capacidade Disponível** – É a capacidade total da bateria, expressa usualmente em amperes-hora ou em miliamperes-hora disponíveis para realizar trabalho. Isto depende de fatores tais como a tensão final, a quantidade e densidade do eletrólito, a temperatura, a taxa de descarga, a idade, e o histórico de vida da bateria.
- **Bateria** – É um dispositivo que transforma energia química em energia elétrica. O termo é aplicado usualmente a um grupo de duas ou mais pilhas conectadas eletricamente entre si. No uso corrente, o termo “bateria” também é aplicado a uma pilha única, tal como uma bateria caseira.
- **Tipos de Baterias** – Em geral, existem dois tipos de baterias: baterias primárias e baterias secundárias recarregáveis, de armazenamento ou de acumulação. Os tipos primários, conquanto consistindo algumas vezes dos mesmos materiais ativos que as baterias secundárias, são construídas de modo que só possa ser obtida uma única descarga contínua ou intermitente. Os tipos secundários são construídos de modo que as mesmas possam ser recarregadas após uma descarga parcial ou completa, pela passagem de corrente contínua através das mesmas numa direção oposta ao escoamento de corrente durante a descarga. Pelo recarregamento, após a descarga, é criado um estado de oxidação mais elevado na placa ou eletrodo positivo e um estado inferior na placa negativa, retornando as placas aproximadamente à sua condição original carregada.
- **Capacidade da Bateria** – É a produção de eletricidade de uma pilha ou bateria em um teste de serviço, produzida antes da pilha atingir uma condição elétrica final, e pode ser expressa em amperes-hora, watt-horas, ou unidades similares. A capacidade em watt-horas é igual a capacidade em amperes-hora multiplicada pela tensão da bateria.

- **Carregador de Bateria** – É um dispositivo capaz de fornecer energia elétrica a uma bateria.
- **Taxa de Carregamento de Bateria** – É a corrente expressa em amperes com que uma bateria recarregável é carregada.
- **Tensão Final da Bateria** – É o limite inferior de tensão prescrito na qual é considerada completa a descarga da bateria. A tensão final ou de cutoff é geralmente escolhida de modo que seja realizada a capacidade da bateria. A tensão limite varia com o tipo de bateria, com a taxa de descarga, com a temperatura, e com o tipo de serviço em que a bateria é utilizada. O termo “tensão limite” é aplicado mais particularmente a baterias primárias, e o termo “tensão final” a baterias recarregáveis.
- **C_i** – É a capacidade nominal, em amperes-hora, para uma corrente específica de descarga constante (onde i é o número de horas em que a pilha pode fornecer essa corrente). Por exemplo, a capacidade C_5 é o número de amperes-hora que pode ser fornecido por uma pilha a uma corrente constante, em 5 horas. Como a capacidade da pilha não é a mesma em todas as taxas, C_5 é usualmente inferior a C_{20} para a mesma pilha.
- **Capacidade** – É a quantidade de eletricidade fornecida por uma bateria sob condições especificadas, expressa usualmente em amperes-hora.
- **Catodo** – Numa pilha primária ou secundária, é o eletrodo que efetivamente oxida o anodo ou absorve os elétrons.
- **Pilha** – É um dispositivo eletroquímico, composto de placas positivas e negativas, separador e eletrólito, que é capaz de armazenar energia elétrica. Quando encerrado em um container e proporcionado com terminais, constitui o “bloco de construção” básico de uma bateria.
- **Carga** – Aplicada a uma bateria recarregável, é a conversão de energia elétrica em energia química dentro da pilha ou bateria. Essa restauração dos materiais ativos é realizada pela manutenção de uma corrente unidirecional na pilha ou bateria no sentido oposto àquela durante o descarregamento; uma pilha ou bateria que é dita carregada deve ser entendida como estando plenamente carregada.
- **Taxa de Carregamento** – É a corrente aplicada a uma pilha secundária para restaurar sua capacidade. Essa taxa é expressa comumente como um múltiplo da capacidade nominal da pilha. Por exemplo, a taxa de carregamento $C/10$ de uma pilha de 500 Ah é expressa como,

$$\text{Taxa } C/10 = 500 \text{ Ah} / 10 \text{ h} = 50 \text{ A.}$$

- **Carga, estado da** – Condição de uma pilha em termos da capacidade remanescente numa pilha.

- **Carregamento** – É o processo de fornecimento de energia elétrica para conversão em energia química armazenada.
- **Carregamento a Carga Constante** – É um processo de carregamento em que a corrente de uma bateria recarregável é mantida a um valor constante. Para alguns tipos de baterias ácidas de chumbo isto pode envolver duas taxas denominadas de taxas de início e de término.
- **Carregamento a Tensão Constante** – É um processo de carregamento em que a tensão nos terminais de uma bateria recarregável é mantida a um valor constante.
- **Ciclo** – É uma seqüência de carregamento e descarregamento. Um ciclo profundo requer que toda a energia seja retirada de uma pilha ou bateria até atingir a tensão final estabelecida para cada sistema, em cada descarga; isto é, a energia pode ter qualquer valor até 50%.
- **Vida de Ciclos** – Para pilhas ou baterias secundárias recarregáveis, é o número total de ciclos de carregamento/descarregamento que a pilha pode suportar antes de se tornar inoperante. Na prática, considera-se que o final da vida é atingido quando a pilha ou bateria fornece aproximadamente somente 80% da capacidade nominal de amperes-hora.
- **Profundidade de Descarregamento** – É a quantidade relativa de energia retirada de uma bateria em relação a quanto poderia ser retirado no caso da bateria ser descarregada até ficar exausta.
- **Descarregamento** – É a conversão da energia química da bateria em energia elétrica.
- **Descarregamento, profundo** – É a retirada de toda a energia elétrica até atingir a tensão final antes da pilha ou bateria ser recarregada.
- **Descarregamento, taxa elevada de** – Retirada de energia elétrica em correntes elevadas por curtos períodos de tempo, usualmente a uma taxa que descarregaria completamente uma pilha ou bateria em menos do que uma hora.
- **Descarregamento, taxa baixa de** – Retirada de energia elétrica em correntes baixas por longos períodos de tempo, usualmente superiores a uma hora.
- **Drenagem** – Retirada de energia elétrica de uma pilha.
- **Pilha Seca** – É uma pilha primária em que o eletrólito está absorvido em um meio poroso, ou tem seu escoamento restringido de outro modo. A prática usual restringe o termo “pilha seca” à pilha Leclanché, que é o tipo comercial comum.

- **Par Eletroquímico** – É o sistema de materiais ativos dentro de uma célula que proporciona armazenamento de energia elétrica através de reação eletroquímica.
- **Eletrodo** – É um condutor elétrico através do qual a corrente elétrica entra ou deixa um meio condutor, quer seja uma solução eletrolítica, sólido, massa fundida, gás, ou vácuo. Para soluções eletrolíticas, para muitos sólidos e massas fundidas, um eletrodo é um condutor elétrico na superfície do qual ocorre uma mudança de condução por elétrons para condução por íons. Para gases e vácuo, os eletrodos servem somente para conduzir eletricidade para e do meio.
- **Eletrólito** - É um composto químico que, quando fundido ou dissolvido em certos solventes, usualmente água, conduz uma corrente elétrica. Todos os eletrólitos no estado fundido ou em solução dão lugar a íons que conduzem a corrente elétrica.
- **Eletropositividade** – É o grau com que um elemento em uma célula galvânica irá funcionar como o elemento positivo de uma célula. Um elemento com elevada eletropositividade se oxidará mais rapidamente do que um elemento e eletropositividade menor.
- **Tensão de Fina de Descarregamento** – É a tensão da bateria no final do seu descarregamento.
- **Energia** – É a aptidão de produção, expressa como capacidade vezes a tensão, ou watt-horas.
- **Densidade de Energia** – É a relação de energia da pilha para seu peso ou volume (watt-horas por quilograma, ou watt-horas por litro).
- **Carregamento Flutuante** – É o processo em que uma pilha secundária fica conectada continuamente a um fornecimento de tensão constante que mantém a pilha em condição plenamente carregada.
- **Pilha Galvânica** – É uma combinação de eletrodos, separados por eletrólito, que é capaz de produzir energia elétrica por ação eletroquímica.
- **Desprendimento de Gás** – É o desprendimento de gás de um ou de ambos os eletrodos em uma pilha. O desprendimento de gás resulta usualmente de autodescarga ou de eletrólise de água no eletrólito durante o carregamento.
- **Resistência Interna** – É a resistência à passagem de uma corrente elétrica dentro da pilha ou bateria.
- **Efeito de Memória** – É um fenômeno em que uma célula, quando operada em ciclos sucessivos à mesma profundidade de descarga, mas sem estar plenamente carregada, perde temporariamente o restante de sua capacidade em níveis normais de tensão (aplica-se usualmente somente a pilhas de Ni-Cd).

- **Terminal Negativo** – É o terminal de uma bateria do qual escoam elétrons para o circuito externo quando da descarga da pilha.
- **Baterias Não-Aquosas** – São pilhas que não contêm água, tais como aquelas com sais fundidos ou com eletrólitos orgânicos.
- **Lei de Ohm** – É a fórmula que descreve a quantidade de corrente escoando através de um circuito. $Tensão = Corrente \times Resistência$.
- **Circuito Aberto** – Condição de uma bateria que não se encontra carregando nem descarregando (isto é, encontra-se desconectada de qualquer circuito).
- **Tensão de Circuito Aberto** – É a diferença de potencial entre os terminais de uma pilha quando o circuito se encontra aberto (isto é, uma condição sem carga).
- **Oxidação** – É uma reação química que resulta na liberação de elétrons pelo material ativo de um eletrodo.
- **Conexão em Paralelo** – É o arranjo de pilhas em uma bateria feito pela conexão de todos os terminais positivos entre si e de todos os terminais negativos entre si, a tensão do grupo sendo apenas a de uma pilha e sendo o dreno de corrente através da bateria dividido entre as diversas pilhas. Ver **Conexão em Série**.
- **Polaridade** – Refere-se às cargas que residem nos terminais de uma bateria.
- **Terminal Positivo** – É o terminal de uma bateria no sentido do qual os elétrons fluem através do circuito externo quando a pilha está sendo descarregada.
- **Bateria Primária** – É uma bateria constituída de pilhas primárias. Ver **Pilha Primária**.
- **Pilha Primária** – É uma pilha projetada para produzir corrente elétrica através de uma reação eletroquímica que não é reversível eficientemente. A pilha, portanto, quando descarregada, não pode ser carregada eficientemente por uma corrente elétrica. Observação: Quando a energia disponível cai à zero, a pilha é normalmente descartada. As pilhas primárias podem ser classificadas adicionalmente pelos tipos de eletrólito que utilizam.
- **Capacidade Nominal** – É o número de amperes-hora que uma pilha pode fornecer sob condições específicas (taxa de descarregamento, tensão final, temperatura); usualmente é a capacidade nominal do fabricante.
- **Recarregável** – Capaz de ser recarregável; refere-se a pilhas ou baterias secundárias.
- **Recombinação** – Estado em que os gases formados normalmente dentro da pilha da bateria, durante sua operação, são recombinados para formar água.

- **Redução** – É um processo químico que resulta na aceitação de elétrons por um material de eletrodo ativo.
- **Vedação** – É a parte estrutural de uma pilha galvânica que restringe o escapamento do solvente ou do eletrólito da célula e que limita a entrada de ar na pilha (o ar pode deslocar o eletrólito ou interferir com as reações químicas).
- **Bateria Secundária** – É uma bateria constituída de pilhas secundárias. Ver **Baterias recarregáveis; Pilha Recarregável**.
- **Autodescarga** – É a descarga que ocorre enquanto a bateria se encontra numa condição de circuito aberto.
- **Separador** – É a membrana permeável que permite a passagem de íons, mas que impede o contato elétrico entre o anodo e o catodo.
- **Conexão em Série** – É a disposição de pilhas numa bateria configurada pela conexão do terminal positivo de cada pilha sucessiva ao terminal negativo da célula adjacente seguinte de modo que suas tensões sejam cumulativas. Ver **Conexão em Paralelo**
- **Vida de Prateleira** – Para uma pilha seca, é o período de tempo (tempo medido a partir da data de fabricação), numa temperatura de armazenagem de 21 °C, após o qual a pilha retém uma porcentagem especificada (usualmente 90%) do seu conteúdo original de energia.
- **Corrente de Curto-Circuito** – É a corrente debitada quando uma pilha é posta em curto-circuito (isto é, os terminais positivo e negativo são conectados diretamente com um condutor de baixa resistência).
- **Bateria de Partida-Illuminacao-Ignição (SLI)** – É uma bateria designada para dar partida em motores de combustão interna e para energizar os sistemas elétricos de automóveis quando o motor não estiver funcionando. As baterias SLI podem ser utilizadas em situações de iluminação de emergência.
- **Bateria Estacionária** – É uma bateria secundária projetada para utilização em um local fixo.
- **Bateria Recarregável** – É uma montagem de pilhas idênticas em que a ação eletroquímica é reversível de modo que a bateria pode ser recarregada pela passagem de corrente através das pilhas no sentido oposto àquele do descarregamento. Conquanto muitas baterias não recarregáveis operem em processo reversível, somente aquelas que são recarregáveis economicamente são classificadas como baterias recarregáveis. Sinônimo: **Acumulador, Bateria Secundária**. Ver **Pilha Secundária**.
- **Pilha Recarregável** – É uma pilha eletrolítica par a a geração de energia elétrica em que a célula, após ser descarregada, pode ser restaurada a uma condição carregada por meio de uma corrente elétrica fluindo num sentido

oposto ao fluxo de corrente quando a pilha está descarregando. Sinônimo: **Pilha Secundária**. Ver **Bateria Recarregável**

- **Carregamento Modulado** – É um regime de carregamento fornecendo corrente de carregamento moderadamente elevada quando a bateria está em um nível baixo de carga e modelando a corrente a taxas menores à proporção que a bateria venha a ficar mais carregada.
- **Terminais** – São as partes da bateria nas quais é conectado o circuito elétrico externo.
- **Degradação Térmica** – É uma condição na qual a pilha, em carregamento ou descarregamento, se auto destrói pela geração interna de calor causada por taxa de carregamento demasiadamente elevada ou elevada taxa de descarregamento ou por outras condições abusivas.
- **Carregamento Intermitente** – É um processo de recarregamento em que uma pilha secundária é conectada quer continuamente ou quer intermitentemente a um fornecimento constante de corrente que mantém a pilha em condições plenamente carregada.
- **Suspiro** – É um dispositivo normalmente selado que permite o escapamento controlado de gases de dentro da pilha.
- **Tensão, de corte** – É a tensão no final do descarregamento útil. (Ver **Tensão, ponto final de**).
- **Tensão, ponto final de** – É a tensão da pilha abaixo da qual o equipamento conectado não irá operar ou abaixo da qual a operação não é recomendada.
- **Tensão, nominal** – É a tensão de uma pilha plenamente carregada durante o fornecimento da corrente nominal.
- **Pilha Úmida** – É uma pilha cujo eletrólito está na forma líquida e livre para escoar e se mover.