

# Influência da Carga Pulsada na Vida útil de Baterias Pb-Ácidas

Juliano de Andrade, Patrício Rodolfo Impinnisi, Rodrigo Thoaldo da Silva e Dario Jackson Schultz

**Resumo** – Neste artigo serão apresentados alguns dos resultados obtidos em um projeto de pesquisa desenvolvido pela COPEL GeT e executado pelo LACTEC, sobre uma forma inovadora de gerenciar baterias chumbo ácidas, largamente utilizadas no setor elétrico. Foi demonstrado que recarregar as baterias utilizando pulsos de corrente, ao invés da forma tradicional, pode aumentar consideravelmente a expectativa de vida de baterias seladas que trabalham em regimes parciais de carga, que é o caso, por exemplo, de baterias ligadas a fontes alternativas de geração de energia. Foi demonstrado também que o tratamento com carga pulsada aumenta a aceitação de carga de placas de baterias sulfatadas. As conclusões obtidas foram baseadas no estudo da microestrutura de placas de baterias submetidas a diferentes regimes de recarga.

**Palavras-chave** – Baterias Pb-Ácidas, Carga Pulsada.

## I. INTRODUÇÃO

Diversos setores ligados à geração e distribuição de energia elétrica fazem uso de baterias como, por exemplo, na proteção contra falhas no fornecimento, para alimentar equipamentos de importância crítica e geralmente associados à produção de energia elétrica a partir de fontes alternativas.

A energia elétrica de fontes alternativas é produzida de forma intermitente e nem sempre coincide com o momento de uso da mesma. As baterias servem para normalizar a sua utilização. Neste tipo de operação, porém, as baterias podem permanecer sem recarga por períodos relativamente longos, o que diminui muito a sua expectativa de vida.

Já foi demonstrado em outros trabalhos que a principal causa de falha de baterias ligadas a fontes renováveis é a sulfatação das placas negativas, que ocorre quando os cristais de  $PbSO_4$  normalmente produzidos durante a descarga (e também na autodescarga) se dissolvem e reprecipitam na superfície de cristais maiores [1]. Estes grandes cristais dificilmente podem ser recarregados.

Baterias Pb-ácido são, comumente recarregadas em duas etapas, uma com corrente constante, seguida por outra de tensão constante. Na carga tipo pulsada, utiliza-se uma onda quadrada de corrente, com picos de valores elevados, segui-

dos por períodos de corrente nula [2], esquematizada na figura 1.

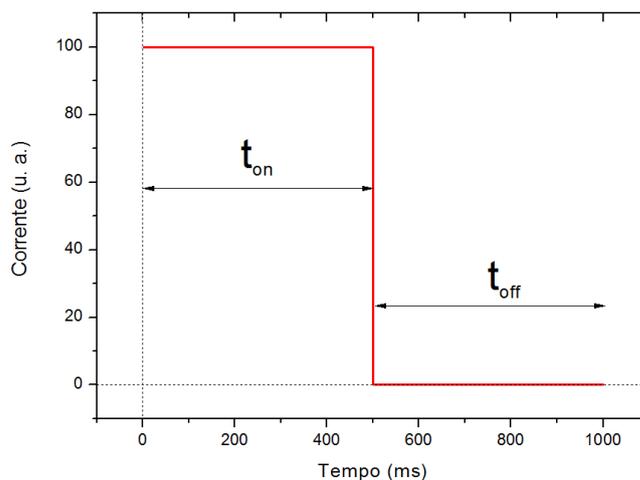


Figura 1. Representação esquemática de um pulso de corrente típico de uma carga pulsada. A corrente representada em unidades arbitrárias. E também foram explicitados “ $t_{on}$ ” e o “ $t_{off}$ ” que são tempo com passagem de corrente durante um pulso e o de corrente zero, respectivamente.

Utilizando um perfil apropriado de corrente, dimensionado com base nos mecanismos das reações de carga e das características das placas, pode-se recarregar a bateria com valores de corrente mais elevados que os convencionais [2].

Neste projeto foi vislumbrada a possibilidade de diminuir o problema da sulfatação das placas negativas de baterias ligadas a fontes alternativas de geração pelo uso de correntes mais altas, pois a maior polarização da placa poderia ter um efeito positivo na redução (recarga) dos grandes cristais de sulfato de chumbo que podem se formar na placa [3].

O desenvolvimento de uma técnica capaz de prolongar a vida útil de baterias de sistemas fotovoltaicos diminuiria o seu custo operacional, ajudando a disseminá-los. Desta forma a carga pulsada ajudaria a difundir o uso de sistemas fotovoltaicos e todos os benefícios socioambientais e financeiros relacionados.

Cabe salientar que durante o projeto em desenvolvimento pelo LACTEC/COPEL GeT foram realizados vários outros estudos sobre carga pulsada em diferentes tipos de baterias, que mostraram, por exemplo, que este tipo de recarga também é mais indicado para baterias que permaneçam em estado parcial de carga [4], [5], sendo estas necessidades fundamentais também para baterias de veículos elétricos. Estes resultados embasaram o dimensionamento de um equipamento específico para realizar a recarga pulsada de baterias chumbo ácidas de até 150 Ah. Este equipamento ainda não estava concluído no momento em que este trabalho foi escri-

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do VI Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (VI CITENEL), realizado em Fortaleza/CE, no período de 17 a 19 de agosto de 2011.

J. Andrade, P. R. Impinnisi e R. T. da Silva trabalham no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento LACTEC (e-mails: juliano.andrade@lactec.org.br, rodolfo@lactec.org.br, rodrigo.silva@lactec.org.br).

D. J. Schultz trabalha na Companhia Paranaense de Energia - COPEL GeT (e-mail: dario@copel.com).

to. Os resultados destes outros experimentos serão apresentados futuramente ao meio técnico/científico em outras publicações e congressos.

Os dados deste projeto, que está em andamento até julho de 2011, são: “Desenvolvimento de um Sistema de Carga Pulsada para Baterias” – projeto ANEEL 6491-013/2006 Empresa: COPEL. Executora LACTEC. Ciclos 2006/2007, 2007/2008, 2008/2009.

## II. DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

Neste artigo serão apresentados os resultados obtidos em quatro tipos complementares de experimentos que compõem uma parte do projeto de pesquisa. Cada um destes experimentos será apresentado em um subitem diferente, tanto a metodologia experimental quanto os resultados. Os resultados dos experimentos se complementam numa ordem lógica e são, a saber: (A) Medida da eficiência da carga pulsada em vasos de baterias; (B) verificação da influência da carga pulsada na vida útil de baterias submetidas a recargas parciais, (C) medida da aceitação de carga de vasos de baterias sulfatadas e (D) análises da microestruturas das placas de baterias submetidas a carga pulsada em diferentes regimes.

Outros artigos da bibliografia técnica necessários para o embasamento deste trabalho serão citados e discutidos ao longo dos subitens.

### A. Eficiência da carga pulsada

Inicialmente os vasos foram submetidos a diversos ciclos de carga lenta (>10 h) e descarga, para medir a capacidade  $C_{10}$  dos vasos, que é um parâmetro importante para questão de comparação entre os vasos.

As medidas de eficiência da carga pulsada foram feitas da seguinte maneira: o tempo de aplicação da carga pulsada é dimensionado de tal maneira a fornecer a exata quantidade de carga elétrica retirada na medida de capacidade  $C_{10}$ , ou seja, em 10 h de descarga, logo em seguida a placa é novamente submetida a uma descarga profunda, a capacidade medida nesta segunda descarga é a quantidade de carga que efetivamente é “assimilada” pelas placas durante a carga pulsada. Após este ciclo, o vaso é submetido novamente a um ciclo de carga lenta e descarga, para refazer a medida da capacidade nominal da placa e verificar se a mesma não sofreu degradação na carga pulsada.

Os algoritmos testados, bem como o tempo total de recarga e a eficiência resultante para cada caso estão mostrados na Tabela I. O valor da corrente é mostrado tanto como múltiplo da capacidade  $C_{10}$ <sup>1</sup>, em Amperes.

Tabela I. Eficiência dos diferentes algoritmos de carga pulsada para placa positiva

	$t_{on}$ (ms)	$t_{off}$ (ms)	I ( $\times C_{10}$ )	$T_{carga}$ (h)	Eficiência
Vaso 1	100	500	$1C_{10}$	6	87,4%
	100	100	$1C_{10}$	2	79,6%

<sup>1</sup> É uma forma comum na literatura de baterias apresentar os valores de corrente como um múltiplo do valor de capacidade “ $C_{10}$ ” da mesma. Por exemplo, no caso acima, se a capacidade a bateria é de 10 Ah então uma corrente de carga de  $0,1C_{10}$  vale 1 A.

	500	500	$1C_{10}$	2	80,0%
Vaso 2	100	500	$1C_{10}$	6	86,2%
	100	100	$1C_{10}$	2	81,9%
	500	500	$1C_{10}$	2	81,0%
Vaso 3	100	500	$1C_{10}$	6	90,1%
	100	100	$1C_{10}$	2	71,4%
	500	500	$1C_{10}$	2	81,1%

Pode ser visto que os algoritmos mais severos, ou seja, dimensionados para recarregar os vasos em período de tempo mais curto (2 h, neste caso) são relativamente menos eficientes. Comportamento observado também nas placas isoladas [4], mas no caso dos vasos a discrepância foi menor entre as eficiências dos diferentes algoritmos. Outra semelhança entre o caso das placas isoladas e dos vasos, é que neste caso, um algoritmo tão suave quanto o de 6 h ( $t_{on} = 100$  ms,  $t_{off} = 500$  ms e  $I = 1C_{10}$ ) apresentou uma eficiência relativamente baixa, de no máximo 90% (sendo que este valor foi de 96% medido para as placas isoladas, como mostrado em [4]). Isso é devido à influência de outros parâmetros válidos para o caso dos vasos de baterias, como a limitação de ácido e a maior dificuldade para a saída de bolhas de gases formados.

Outro detalhe que se verifica observando os dados da Tabela I é que algoritmos distintos, mas que mantenham a mesma razão  $t_{off}/t_{on}$  e mesma I, apresentam eficiências semelhantes. O mesmo comportamento foi observado para placas negativas isoladas.

As curvas mostradas na figura 2 mostram a variação do potencial durante duas cargas pulsadas com algoritmos diferentes, aplicadas a um mesmo vaso (vaso 1).

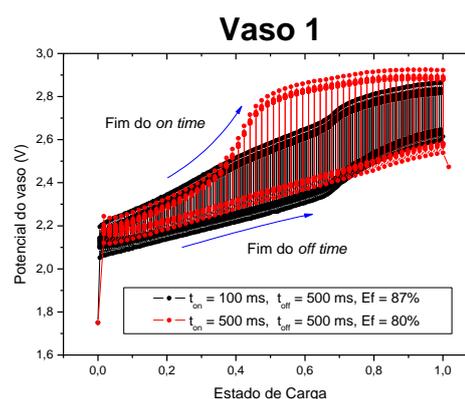


Figura 2. Curva de potencial do vaso 1 ao longo da carga, para distintos algoritmos de carga pulsada. A curva em preto é o resultado de uma carga com  $t_{on} = 100$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$ , com duração total de 6 h e eficiência de 87%. E a curva em vermelho é o resultado de uma carga com  $t_{on} = 500$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$ , com duração total de 2 h e eficiência de 80%.

Os pontos representam os valores de potencial registrados pelo equipamento, as linhas foram adicionadas para facilitar o acompanhamento das tendências. Os pontos pretos são de

uma carga pulsada com  $t_{on} = 100$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$  (1,4 A) e os vermelhos para  $t_{on} = 500$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$  (1,4 A). Os conjuntos de pontos na parte inferior do gráfico foram registrados no momento em que a célula estava despolarizada, ou seja, no *off time* (indicados por uma seta azul), por isso o valor menor de potencial. E os pontos superiores foram registrados nos momentos em que a célula estava polarizada, ou seja durante os *on times*.

Pode-se verificar que o algoritmo de carga mais severo (carga de duração mais curta) implica em um maior potencial de *on time* do meio para o final da carga, o que favorece as reações paralelas e diminui o valor da eficiência da carga pulsada, como pode ser visto pelos valores também na figura 2.

Nota-se também que até aproximadamente 40% do estado de carga, o potencial do vaso para ambos os algoritmos de corrente comportou-se de forma similar para ambos os algoritmos de carga, e que o potencial do vaso não ultrapassa os 2,4 V (valor normalmente sugerido por fabricantes para recarga lenta de baterias).

Um comportamento praticamente idêntico foi verificado para os outros dois vasos testados, como pode ser visto na figura 3 para o vaso 2 e na Figura 3 para o vaso 3.

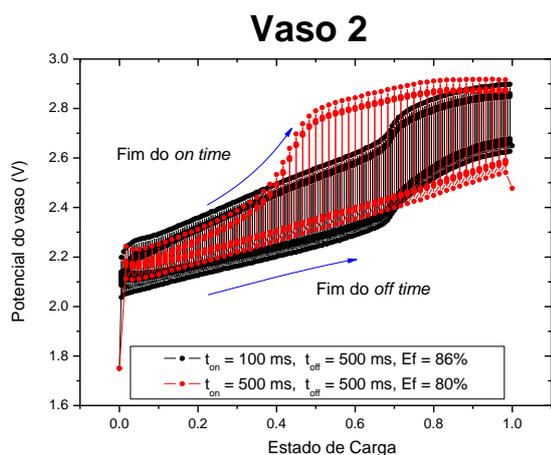


Figura 3. Curva de potencial do vaso 1 ao longo da carga, para distintos algoritmos de carga pulsada. A curva em preto é o resultado de uma carga com  $t_{on} = 100$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$ , com duração total de 6 h e eficiência de 86%. E a curva em vermelho é o resultado de uma carga com  $t_{on} = 500$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$ , com duração total de 2 h e eficiência de 81%.

Os gráficos mostrados nas figuras 2 e 3 são semelhantes ao da figura 1 e podem ser lidos e interpretados de forma correlata.

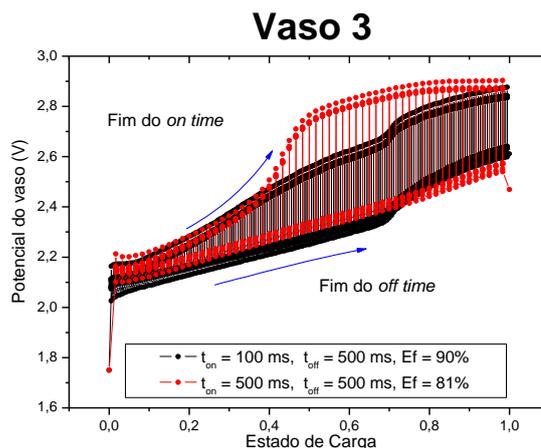


Figura 4. Curva de potencial do vaso 1 ao longo da carga, para distintos algoritmos de carga pulsada. A curva em preto é o resultado de uma carga com  $t_{on} = 100$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$ , com duração total de 6 h e eficiência de 90%. E a curva em vermelho é o resultado de uma carga com  $t_{on} = 500$  ms,  $t_{off} = 500$  ms,  $I = 1C_{10}$ , com duração total de 2 h e eficiência de 81%.

Outro ponto comum em todos os gráfico apresentados é a mudança na tendência de variação do potencial em aproximadamente 45% do estado de carga e 2,6 V, para a carga pulsada com  $t_{on} = 500$  ms e em 70% de estado de carga e 2,7 V, para a carga pulsada com  $t_{on} = 100$  ms.

Esta mudança no comportamento das curvas indica uma mudança no predomínio das reações que determinam o potencial do sistema, que são as reações de carga das placas (sabidamente predominantes no início da carga) e as reações paralelas.

### B. Baterias em estado parcial de carga. Carga convencional e pulsada.

A recarga parcial é feita fornecendo aos vasos uma quantidade de carga elétrica inferior ao total. Neste caso se utiliza o termo “estado de carga” (SOC – “state of charge”), para se referir à razão entre a carga fornecida e a capacidade nominal do vaso.

Neste experimento cada ciclo a qual foram submetidos os vasos consistiu na verdade de dois processos de carga e descarga. No primeiro o vaso de bateria recebia uma quantidade parcial de carga com uma corrente relativamente alta e num intervalo de tempo curto (que será explicitado nos resultados), em seguida o vaso era descarregado para medir o quanto da carga foi assimilado durante a recarga rápida. Após isso o vaso era recarregado lentamente e descarregado, para medir a sua capacidade verificar se o processo de carga rápida parcial não causara algum tipo de degradação.

Foram realizados testes utilizando recarga convencional e também recarga pulsada em vasos de bateria com capacidade de  $C_{10}$  igual a 1,4 Ah.

No caso da recarga convencional, a um dos vasos foi fornecida 25% da sua capacidade nominal, ou seja, 0,35 Ah, em 5 minutos de carga (vaso 4), e para o outro, 50% da sua capacidade, ou seja 0,7 Ah, em 10 minutos (vaso 5).

Os resultados deste experimento estão na Tabela II onde podem ser vistos os valores da capacidade após a carga rápida parcial e também após a carga lenta, durante medidas

sucessivas, para se avaliar a degradação das placas.

Tabela II. Resultados para o experimento de recarga rápida parcial com corrente constante.

	Medida	Cap. após recarga parcial (Ah)	Cap. após recarga total (Ah)
Vaso 4 25%	1	0,410	1,248
	2	0,403	1,175
	3	0,401	1,144
	4	0,403	1,069
Vaso 5 50%	1	0,742	1,38
	2	0,746	1,291
	3	0,742	1,253

Dos resultados mostrados na Tabela II nota-se que o valor da capacidade de ambos os vasos logo após a recarga parcial é ligeiramente superior aos valores de carga efetivamente fornecidos aos mesmos, o que, a princípio, parece uma inconsistência dos dados experimentais. A questão é que após a recarga rápida parcial a concentração do ácido sulfúrico no interior dos poros aumenta muito, devido ao curto tempo de recarga e a difusão lenta através dos poros da placa. Este meio mais concentrado possibilita a formação de filmes mais espessos de  $PbSO_4$  durante a descarga, o que implica em uma maior capacidade.

A alta eficiência da recarga rápida parcial mostra que as placas de baterias apresentam uma elevada aceitação de carga no início da recarga, mesmo utilizando o método convencional de corrente constante.

Outro fato importante que se verifica é a queda no valor de capacidade total ao longo dos ciclos, como pode ser visto na última coluna da Tabela II. Isso indica que, apesar da alta eficiência, a recarga rápida parcial convencional pode comprometer a vida útil da bateria.

Estes mesmos vasos foram em seguida utilizados para avaliar a eficiência da recarga parcial pulsada. Ambos os vasos foram recarregados até 50% do SOC em 10 minutos com  $t_{on} = t_{off} = 10$  s (não foi repetido o algoritmo de 500 ms utilizado anteriormente devido a uma limitação no equipamento para correntes elevadas). Os resultados podem ser vistos na Tabela III.

Tabela III. Resultados para o experimento de recarga rápida parcial com corrente pulsada.

	Medida	Cap. após recarga parcial (Ah)	Cap. após recarga total (Ah)
Vaso 4 50%	1	0,694	1,306
	2	0,694	1,343
	3	0,688	1,336
	4	0,695	1,368
	5	0,691	1,404
	6	0,681	1,373
Vaso 5 50%	1	0,787	1,369
	2	0,736	1,379
	3	0,731	1,394
	4	0,748	1,376
	5	0,719	1,474
	6	0,76	1,405

Pode ser visto que a capacidade após a recarga parcial é ligeiramente superior ao valor de carga fornecido, semelhante ao que foi encontrado para o caso de recarga convencional.

Já o comportamento da capacidade total da placa ao longo dos ciclos foi o oposto daquele verificado para a carga convencional. Não se observou diminuição na capacidade total da bateria quando se incluiu recarga pulsada aos ciclos de trabalho do vaso da bateria. Mais que isso, levando em consideração de que os vasos testados foram os mesmos nos experimento com recarga convencional e depois com recarga pulsada, verifica-se comparando os valores das tabelas II e III que o uso da carga pulsada recuperou a capacidade das baterias. Um possível motivo é a alteração da microestrutura das placas ocorridas durante a carga pulsada. Esta hipótese foi testada em outro experimento e estes resultados serão apresentados, a seguir no subitem "D".

Na sequência serão apresentados outros resultados que indicam que a carga pulsada tem influências benéficas na recuperação de baterias chumbo ácido.

### C. Recuperação da capacidade pela carga pulsada

Foram realizados os experimentos de recuperação de capacidade em dois outros vasos sulfatados com históricos distintos. O histórico dos mesmos é o seguinte: o vaso 6 foi submetido a ciclos de medida de capacidade, poucos ciclos de medida de eficiência de carga pulsada, deixado por um mês em circuito aberto, em seguida carregado com carga convencional de 2,4 V e 100 mA por 24 h. Para então ser submetido aos ciclos de descarga e carga pulsada.

O vaso 7 foi submetido a um tratamento praticamente idêntico ao anterior, porém antes de ser deixado em circuito aberto por um mês, ele foi submetido a vários ciclos de carga pulsada e descarga profunda, ou seja, o vaso 7 já estava inicialmente mais degradado que o vaso 6 antes mesmo do período de sulfatação.

Após o período de um mês de sulfatação os vasos foram submetidos a um regime de recarga misto de carga pulsada ( $t_{on} = t_{off} = 10$  s e  $I = 3,2C_{10}$ ) por 5 min e depois uma recarga a tensão constante de 2,4 V e limitada a 100 mA por 24 h. É importante salientar que o objetivo deste experimento não é a recarga rápida da bateria, e sim recuperar a capacidade da mesma.

Os resultados da evolução da capacidade de ambos os vasos ao longo dos ciclos de recuperação de capacidade com carga pulsada podem ser vistos na figura 5.

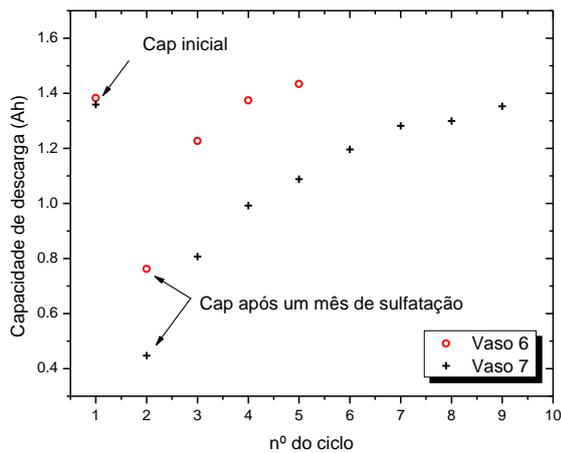


Figura 5. Evolução da capacidade de dois vasos com históricos distintos ao longo de ciclos de recuperação de capacidade. Vaso pouco utilizado (o) e vaso mais danificado (+). Antes dos ciclos ambos os vasos permaneceram um mês em circuito aberto para sulfatação das placas.

No gráfico estão indicados os valores das capacidades iniciais dos vasos, ou seja, antes de serem induzidos à sulfatação. Também são mostrados os valores da capacidade medida logo após um mês em circuito aberto e uma recarga de 2,4 V, 100 mA por 24 h. Nota-se que em ambos os casos os valores das capacidades cai abruptamente, mesmo que ambas as placas tenham sido submetidas a uma recarga extremamente suave e eficiente.

O vaso 6 apresentou uma queda menor na capacidade medida e, após 4 ciclos com recarga pulsada, já atingiu um valor de capacidade superior à inicial.

Já o vaso 7 notoriamente sofreu uma sulfatação mais severa, mas mesmo assim, após 9 ciclos com carga pulsada, foi possível recuperar o mesmo valor de capacidade inicial.

A figura 6 ilustra como a variação da corrente ao longo de uma carga convencional de 2,4 V fornece indícios do estado do vaso.

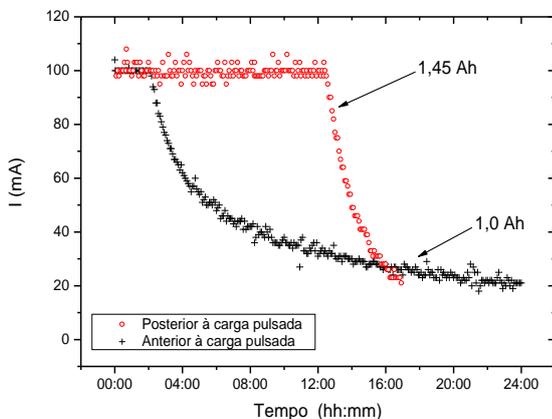


Figura 6. Variação da corrente durante uma carga a potencial constante de 2,4 V, inicialmente limitada em 100 mA. Recargas para duas situações de um vaso sulfatado: antes da recuperação da capacidade por carga pulsada (+) e após a carga pulsada (o).

Como pode ser visto em ambos os casos, inicialmente a corrente é limitada em 100 mA, indicando que neste estágio da recarga aceitação de carga dos vasos em ambas as situações é alta. No caso do vaso sulfatado, porém, a recarga passa rapidamente a ser controlada pelo potencial e a corrente diminui rapidamente com o tempo, de tal forma que mesmo após 24 h de carga apenas 1,0 Ah foi devolvido ao vaso. Após a carga pulsada, o comportamento do vaso foi distinto, sendo que o controle pelo potencial só foi iniciar após mais de 12 h de recarga e em 16 h a bateria já havia assimilado 1,45 Ah.

A evolução da aceitação de carga de ambos os vasos ao longo dos ciclos de carga pulsada mais carga a tensão constante é mostrada na figura 7.

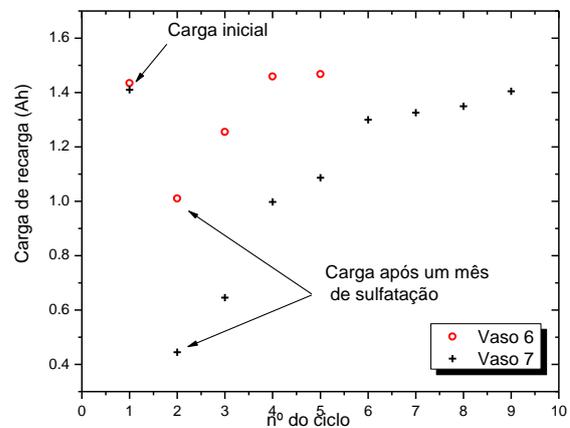


Figura 7. Evolução da aceitação de carga de dois vasos com históricos distintos ao longo de ciclos de recuperação de capacidade. Vaso pouco utilizado (o) e vaso mais danificado (+). Antes dos ciclos ambos os vasos permaneceram um mês em circuito aberto para sulfatação das placas

A primeira recarga após o período de sulfatação é muito pouco efetiva. Uma recarga em uma tensão mais elevada poderia aumentar a quantidade de carga assimilada pelo vaso, mas também aumentaria a quantidade de reações paralelas. Uma recarga pulsada extremamente curta já demonstrou ter um efeito benéfico na aceitação de carga.

Comparando os resultados mostrados nas figuras 6 e 7 verifica-se que a baixa capacidade de descarga apresentada pelos vasos sulfatados se deve na verdade à baixa aceitação de carga destes vasos nestas condições, mas que neste caso pode ser revertido utilizando a carga pulsada.

A seguir serão apresentados os resultados das análises microestruturais das placas que indicam onde ocorrem as mudanças nas placas que beneficiam o seu desempenho com carga pulsada.

#### D. Avaliação da micro estrutura de placas baterias submetidas a ciclos de carga parcial pulsada

Neste subitem serão apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de regiões de placas submetidas a recargas parciais com carga pulsada (vaso 8) e com carga convencional (vaso 9), ou seja, em um experimento semelhante ao apresentado no subitem B. Serão apresenta-

das também as mesmas imagens para placas de outros dois vasos (10 e 11) submetidos a processos de sulfatação, similares àqueles dos vasos 6 e 7, apresentados no subitem C, sendo que um deles (10) foi tratado posteriormente com carga pulsada e o outro não (11).

A figura 8 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de uma placa positiva do vaso 8.

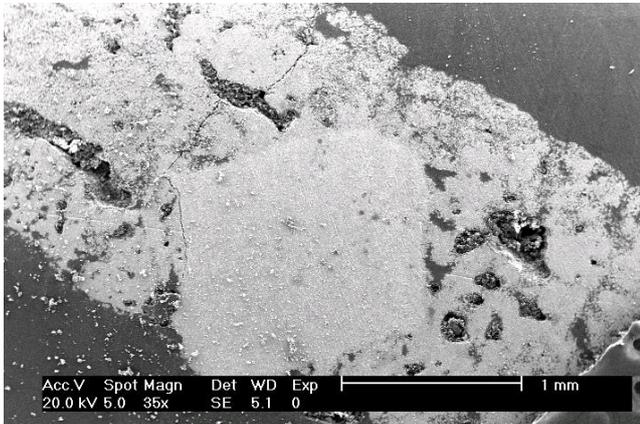


Figura 8. Imagem de MEV da seção transversal de uma placa positiva do vaso 8. Submetido a ciclos de carga parcial pulsada.

A haste de chumbo é a região clara no centro da imagem, cuja projeção se assemelha a um hexaedro de lado 1 mm aproximadamente. A faixa clara que atravessa a imagem do canto superior esquerdo até o inferior direito, que circunscreve a haste, é o material ativo. É possível verificar uma série de buracos no volume do mesmo.

Nota-se que não há indícios de corrosão da grade, que apresenta um perfil bem definido. Os buracos no material ativo se encontram homoganeamente distribuídos, como se pode ver com mais nitidez na imagem da figura 9, que foi feita em uma região longe da haste.

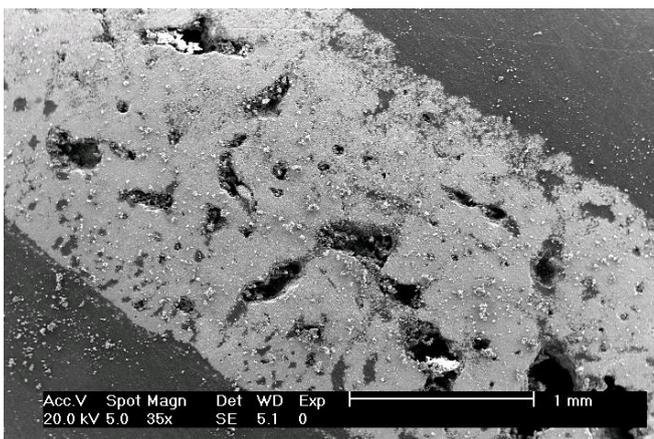


Figura 9. Imagem de MEV de uma placa positiva do vaso 8, detalhe da seção transversal do material ativo.

Novamente são vistos os poros por toda extensão da placa.

A figura 10 mostra em detalhe a interface entre a haste e o material ativo.

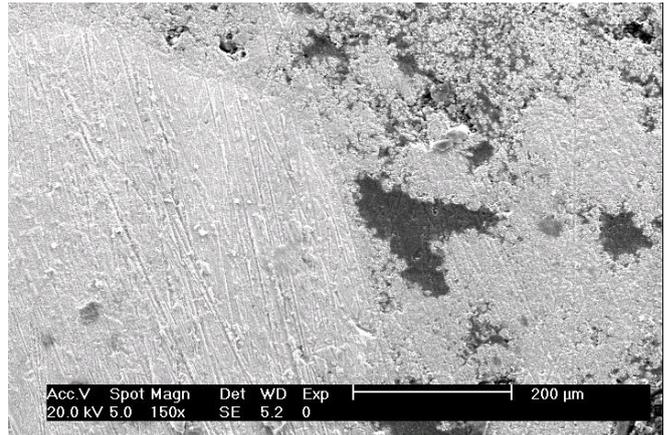


Figura 10. Imagem de MEV da placa do vaso 8, detalhe da interface haste/material ativo

Tanto na figura 8 quanto na figura 10, pode ser visto que na região interfacial entre a haste e o material ativo há nenhuma estrutura atípica. O material ativo está bem conectado a haste, a qual aparenta perfeita integridade física. O motivo da falha deste vaso, muito provavelmente, foi a desagregação do material ativo da placa positiva.

A seção transversal de uma placa positiva do vaso 9 pode ser vista na Figura 11.

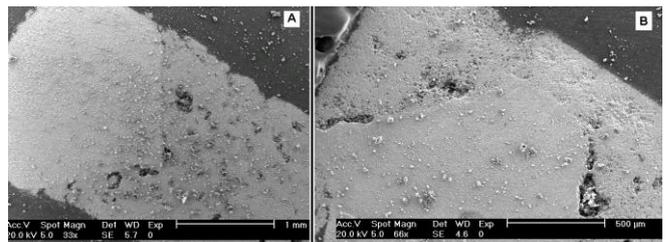


Figura 11. Imagens de MEV da seção transversal de uma placa positiva do vaso 9. Submetido a ciclos de carga parcial convencional. As imagens A e B são de uma mesma placa, mas de hastes distintas.

Tanto na imagem A quanto na B, que são de hastes distintas da mesma placa, é possível notar que o material ativo está mais compacto e com menor quantidade de poros que o da placa do vaso 8. Os poucos poros existentes se concentram ao redor da haste. As arestas da haste mostrada na imagem B da Figura 8 parecem ligeiramente deformadas, e não linhas retas suaves. Esta alteração na geometria da seção transversal da haste sugere que houve corrosão da mesma e, portanto, alterações na região interfacial haste/material ativo.

Na figura 12 se vê em detalhe um dos poros próximo a haste.

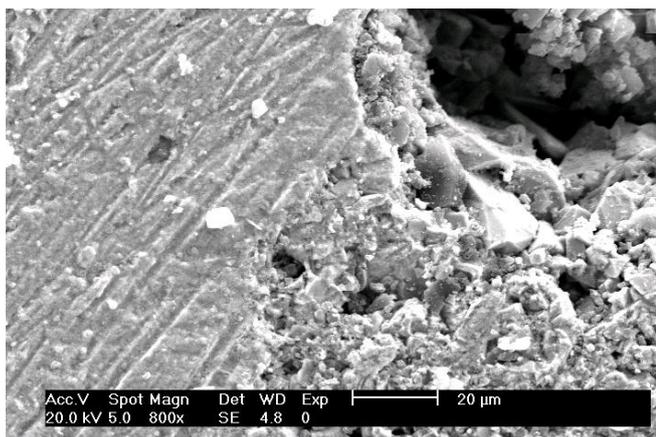


Figura 12. Imagem de MEV da interface haste/material ativo da placa do vaso 9.

É possível notar a presença de alguns cristais grandes na região dos poros e outros cristais de tamanho menor no volume do material ativo. Estes grandes cristais na interface haste/material ativo são de  $PbSO_4$  que por serem isolantes e estarem no caminho da passagem da corrente, aumentam a resistência global da placa e diminuem a utilização do material ativo. Estes cristais são dificilmente recuperados durante a recarga convencional devido a sua baixa solubilidade.

As observações feitas até o momento sugerem que a falha do vaso 9 deve ter ocorrido por modificações na interface haste/material ativo.

Na figura 13 são vistas duas imagens de MEV, sendo a imagem da esquerda a da superfície da placa negativa submetida à carga pulsada e a da direita, daquela submetida à carga convencional. É possível ver que a porosidade da placa negativa da bateria carregada pelo método convencional é bem menor, o que dificulta a entrada de eletrólito no interior da mesma, limitando a quantidade do material ativo que participa da descarga e, conseqüentemente, a capacidade da placa.

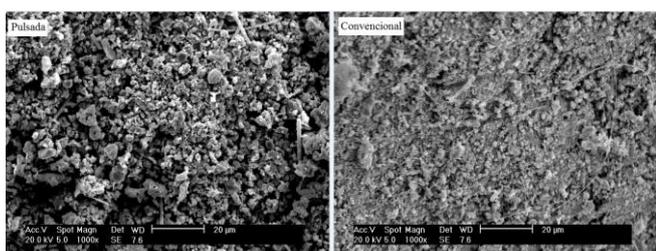


Figura 13. Superfície de placas negativas submetidas a experimento de sulfatação por estocagem. Imagem da direita: estocagem com carga pulsada e imagem da esquerda: estocagem com carga convencional.

Durante o experimento de estocagem o processo de dissolução e reprecipitação do  $PbSO_4$  aumenta o tamanho médio dos cristais e este processo é cumulativo, ou seja, tende a se agravar com a passagem do tempo. Esse aumento no volume dos cristais diminui o volume dos poros da placa levando a uma situação como a observada na figura 13.

A imagem da esquerda da figura 14 mostra o material ativo da placa negativa submetida à recarga pulsada na região de interface com a haste coletora de corrente da placa. E a imagem da direita foi feita numa mesma região da placa submetida à recarga convencional. Nota-se inicialmente que não há uma diferença considerável na porosidade do materi-

al ativo de ambas as placas. Nota-se também que os cristais na placa submetida à carga pulsada são menores, e que aqueles na placa com carga convencional que além de maiores, apresentam bordas e faces mais bem definidas, típico de cristais de  $PbSO_4$  formados por reprecipitação [6].

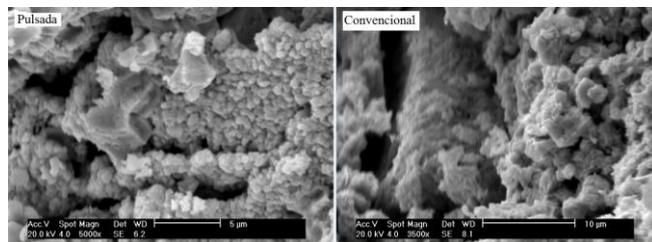


Figura 14. Material ativo de placas negativas submetidas ao experimento de estocagem, próximo à interface com o coletor de corrente. (Esquerda) Estocagem com carga pulsada e (Direita) estocagem com carga convencional.

Em placas de baterias chumbo ácido, o material ativo é suportado por grades de ligas de Pb. A corrente elétrica gerada/consumida no material ativo é conduzida para o exterior da bateria pelas hastes da grade. Logo, a interface entre o material ativo e as hastes da grade tem um papel muito importante no desempenho da placa. Cristais pequenos são mais ativos eletroquimicamente, o que se traduz num melhor comportamento do sistema. O acúmulo de grandes cristais de  $PbSO_4$ , que não são reduzidos durante as recargas, junto a haste da grade, diminui a área para a passagem da corrente elétrica, além de diminuir a quantidade de material ativo que efetivamente participa da descarga.

Os fenômenos descritos acima, ligados a sulfatação das placas, explicam a diferença no comportamento das baterias quando carregadas com corrente pulsada e da forma convencional.

### III. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi demonstrado que a recarga de baterias feita através de pulsos de corrente de valor relativamente elevado tem efeitos benéficos na sua vida útil, o que diminui os gastos com manutenção e reposição. Isso foi verificado para um regime de uso típico de baterias utilizadas em associação com fontes alternativas de geração de energia e, para que esta conclusão possa ser estendida para outras aplicações de baterias, alguns trabalhos extras devem ser conduzidos.

Os equipamentos normalmente utilizados para aplicar pulsos de corrente em baterias são relativamente caros, o que dificulta que este procedimento seja disseminado na COPEL. Já se está trabalhando em uma proposta de projeto onde será desenvolvido um equipamento que realize a carga pulsada, mas que seja de baixo custo.

### IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. H. Newnham, em: D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garcke, C. D. Parker (Editores), "Remote-Area Power Supply (RAPS) Systems and the Valve-Regulated Lead-Acid Battery". Amsterdam: Elsevier. 2004 p. 479.
- [2] J. Andrade, "Estudo do mecanismo da carga pulsada em eletrodos planos de Pb e em eletrodos porosos de baterias chumbo ácido", Dis-

sertação de Mestrado, PIPE (Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. UFPR, 2005.

- [3] S. Vojtech. “The Influence of Fast Charging on the Performance of VRLA Batteries. Tese de Doutorado, Brno University of Technology, República Tcheca, 2002.
- [4] P. R. Impinnisi, “6º Produto. Testes de durabilidade em placas empastadas” COPEL, Abr. 2009.
- [5] P. R. Impinnisi, “11º Relatório mensal. Desenvolvimento de um sistema de carga pulsada para baterias” COPEL, Mar. 2010.
- [6] Y. Yamaguchi, M. Shiota, M. Hosokawa, Y. Nakayama, N. Hirai, S. Hara. “Study of charge acceptance for Lead Acid Battery Trough In Situ EC – AFM Observation – Influence of Open Circuit Standing Time on the Negative Electrode”. *Journal of Power Source* vol. 102, p. 155, 2001.