

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

**ELETRODOS POROSOS OBTIDOS ATRAVÉS DE METALURGIA DO PÓ PARA
APLICAÇÃO EM BATERIAS**

Franciele Weschenfelder

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

**ELETRODOS POROSOS OBTIDOS ATRAVÉS DE METALURGIA DO PÓ PARA
APLICAÇÃO EM BATERIAS**

FRANCIELE WESCHENFELDER
Engenheira de Energias Renováveis e Ambiente

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador Prof. Dr. Ing. Lirio Schaeffer
LdTM/UFRGS

Banca examinadora:

Prof. Dr. Jacqueline Copetti
Unisinos

Prof. Dr. Célia Malfatti
UFRGS

Prof. Dr. João Paulo Carmo
USP

Prof. Dr. Eng. Telmo Roberto Strohaeckert
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. –Ing. Lírio Schaeffer pela oportunidade e pela orientação no desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

Ao Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – LdTM, coordenado pelo Prof. Dr. –Ing. Lírio Schaeffer, pelo fornecimento da estrutura e equipamentos utilizados na execução deste projeto.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, em especial a Professora Célia de Fraga Malfatti e ao mestrando Israel Savaris pelo apoio e fornecimento de equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do LdTM pelo apoio sempre que necessário e pela amizade.

Aos funcionários do LdTM pelo suporte nas atividades administrativas.

Ao Grupo de Desenvolvimento em Energias Renováveis, GDER, pela dedicação em nossos projetos e parceria nas atividades desenvolvidas.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

Aos meus familiares, por terem me dado o apoio necessário em todas as situações, por serem o meu exemplo de honestidade, simplicidade e determinação. E, principalmente, a minha irmã Simone, pelo imenso auxílio em todos os aspectos desta dissertação.

A Deus por sempre ter iluminado meu caminho.

A todos que de alguma forma colaboraram no desenvolvimento deste trabalho, meu sincero agradecimento.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Pilhas e baterias.....	17
2.1.1 Bateria de chumbo-ácido	19
2.1.2 Bateria de Níquel-Cádmio (Ni-Cd)	20
2.1.3 Bateria de Níquel Metal Hidreto	21
2.1.4 Bateria de Íon de Lítio.....	21
2.1.5 Bateria de Níquel-Ferro (Edison)	22
2.1.6 Evolução das baterias.....	27
2.2 Eletrodos de baterias	28
2.2.1 Caracterização morfológica dos eletrodos.....	28
2.2.2 Ensaio de dobramento.....	31
2.2.3 Caracterização eletroquímica	31
2.3 Eletrólito	31
2.4 Processo de fabricação dos eletrodos	32
2.4.1 Metalurgia do pó convencional	32
2.5 Pó de níquel.....	34
2.6 Pó de ferro	35
3 ANÁLISE EXPERIMENTAL E RESULTADOS	36
3.1 Caracterização da matéria-prima.....	36
3.1.1 Análise Granulométrica.....	36
3.2 Preparação das peças de Ferro e Níquel	38
3.2.1 Compactação das peças de Ferro e Níquel.....	38
3.2.2 Peças sem compactação	40
3.2.3 Sinterização das peças de Ferro e Níquel	40

3.3 Eletrólito	41
3.4 Caracterização dos Eletrodos sinterizados de Ferro e Níquel	42
3.4.1 Comportamento eletroquímico dos eletrodos de Ferro e Níquel	42
3.4.2 Análise de Perfilometria das Peças de Ferro e Níquel.....	44
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura das peças de Ferro e Níquel	46
3.4.4 Porosidade das peças de ferro e níquel	48
3.4.5 Análise de imagens com recursos da Microscopia óptica.....	48
3.4.6 Ensaio de Dobramento	50
3.5 Caracterização de um protótipo da Bateria de Ni-Fe	50
3.5.1 Desenvolvimento do protótipo da Bateria de Ni-Fe.....	50
3.5.2 Medição da curva de carga e descarga do protótipo da bateria de Ni-Fe..	52
3.5.3 Resultados experimentais do protótipo de Bateria de Ni-Fe.....	53
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	56
5 CONCLUSÃO.....	59
6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Organograma da pesquisa na área de baterias do LdTM.	16
Figura 2 – Pilhas (à esquerda) e bateria (a direita)	17
Figura 3 – Principais partes constituintes de uma célula eletroquímica.	18
Figura 4 – Esquema de montagem da bateria de chumbo-ácido.....	20
Figura 5 – Eficiência de carga da bateria de Níquel-Ferro em função da temperatura	23
Figura 6 - Ilustração da carga e descarga da bateria de Níquel-Ferro.....	24
Figura 7 – Perdas de circuito aberto a 20° e 40° da bateria de Ni-Fe.	25
Figura 8 – Estimativa de vida útil da bateria de Ni-Fe e chumbo ácido para altas temperaturas.....	26
Figura 9 – Curva de carga e descarga típica de uma célula de Ni-Fe.....	26
Figura 10 - Descrição da definição do sistema de linha média para medida de rugosidade.....	29
Figura 11 - Esquema descritivo para o cálculo da rugosidade média Ra.....	29
Figura 12 – Esquema resumindo o processo de Metalurgia do pó	34
Figura 13– Distribuição granulométrica cumulativa do Níquel.....	37
Figura 14 – Distribuição granulométrica cumulativa do Ferro.	37
Figura 15 – Prensa hidráulica manual, marca Bovenau, 30 ton.	38
Figura 16 – Matriz utilizada.	39
Figura 17 – Parâmetros das amostras de ferro e níquel.	39
Figura 18 – Ilustração do cadinho (a) vazio e (b) depois da sinterização.....	40
Figura 19 – Curva de sinterização para o ferro: 1250°C por 1 hora à taxa de 10°C/min.	41
Figura 20 – Curva de sinterização para o Níquel: 1090°C por 1 hora à taxa de 10°C/min.	41
Figura 21 – Potenciostato PAR 273	42

Figura 22 – Curvas de sobrepotencial do Níquel em solução alcalina (35wt% KOH).	43
Figura 23 – Curvas de sobrepotencial do Ferro em solução alcalina (35wt% KOH). 43	43
Figura 24 – Perfilômetro CETR-PRO5003D.....	44
Figura 25 – Perfilometria do Ferro (a) peça 1 e (b) Ferro sem compactação.....	45
Figura 26 – Perfilometria do Níquel (a) peça 1 e (b) Níquel sem compactação	45
Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura do Ferro: (a) Peça 1 e (b) Peça 2. 46	46
Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura do Ferro sinterizado sem compactação.....	46
Figura 29 – Microscopia óptica Níquel: (a) Peça 1 e (b) Peça 2.	47
Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura do níquel sem compactação.....	47
Figura 31 – Porosidade das peças de Fe por microscopia óptica: (a) Peça 1 e (b) Peça 2.	49
Figura 32 – Porosidade das peças de Ni por microscopia óptica: (a) Peça 1 e (b) Peça 2.	49
Figura 33 – Desenho esquemático da caixa do protótipo da bateria.....	51
Figura 34 – Protótipo da bateria com eletrodos conectados em paralelo.....	51
Figura 35 – Protótipo da bateria de Ni-Fe: (a) vista superior e (b) vista lateral	52
Figura 36 – Circuito elétrico do processo de carga da bateria.	53
Figura 37 – Circuito elétrico do processo de descarga da bateria.....	53
Figura 38– Variação da tensão em função do tempo no processo de descarga de uma célula da bateria de Ni-Fe por MP.....	54
Figura 39 – Variação da tensão em função do tempo no processo de carga da bateria de Ni-Fe por MP 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	55
Figura 40- Comparativo eletrodo de Níquel eletrodepositado X Eletrodo MP sem compactação.....	56
Figura 41 – Comparativo entre os tamanhos de aglomerados.....	57
Figura 42 – Comparativo entre tempo de descarga dos eletrodos.....	58
Figura 43 – Comparativo entre tempo de carga dos eletrodos.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução das Baterias.....	27
Tabela 2 – Propriedades da sinterização do Ferro e do Níquel.	33
Tabela 3 – Propriedades típicas do pó de níquel.	35
Tabela 4 – Propriedades típicas do pó de ferro ASC100.29.	35
Tabela 5 - Parâmetros de compactação do Ferro.....	39
Tabela 6 – Parâmetros de compactação do Níquel	39
Tabela 7 - Rugosidade obtida através da perfilometria da peça 1 e da peça sem compactação para Ferro e Níquel.....	45
Tabela 8 – Porosidade estimada dos eletrodos.	48
Tabela 9 – Força obtida no ensaio de dobramento para o Ferro e Níquel sem compactação.....	50
Tabela 10 – Carga das células.....	54
Tabela 11 – Média de tensão de hora em hora no processo de descarga das células e desvio padrão.....	54
Tabela 12 – Média de tensão de hora em hora no processo de carga do protótipo e desvio padrão.....	55

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de impressão	[mm ²]
F	Força	[N]
F_v	Carga aplicada	[N]
H	Altura da amostra	[mm]
i	Corrente	[A]
l_e	Comprimento de amostragem	[mm]
$\log i$	Densidade de corrente	[A/cm ²]
l_m	Percurso de medição	[mm]
M	Massa	[g]
P	Pressão	[MPa]
R_a	Rugosidade Média	[μm]
R_{ms}	Rugosidade Média Quadrática	[μm]
R_y	Rugosidade Máxima	[μm]
V	Volume	[m ³]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[min]
v	Tensão	[V]
y_i	Coordenadas de afastamento	[mm]
ρ	Densidade	[g/cm ³]
η	Potencial	[V]

LISTA DE ABREVIATURAS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CTS	Condições Padrão de Temperatura
KOH	Hidróxido de Potássio
SC	Sem compactação
MP	Metalurgia do pó
NiMH	Hidreto metálico de Níquel
N	Número de termos
LdTM	Laboratório de Transformação Mecânica

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o estudo das propriedades de eletrodos da bateria de Edison (ferro-níquel) obtidos por metalurgia do pó para melhoria das propriedades deste tipo de bateria. A metalurgia do pó possui a vantagem de ser um processo de com alto aproveitamento de matéria prima e possibilitar a obtenção de peças porosas, ideais para eletrodos de baterias. Pesquisar processos de fabricação distintos para sistemas de armazenamento de energia torna-se fundamental num momento de crescimento da demanda energética mundial. Para desenvolvimento das atividades empregou-se pó de ferro e de níquel. O pó de cada um destes materiais foi compactado em matrizes com pressões distintas. Adicionalmente, foram produzidos eletrodos sem a etapa de compactação. Após esta etapa, realizou-se a sinterização dos corpos de prova em forno com temperaturas controladas. Na caracterização morfológica do material foram desenvolvidos os ensaios de microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, perfilometria, porosidade. Os resultados experimentais permitiram constatar que tanto para o ferro como para o níquel, a Peça obtida com menor pressão de compactação que as demais (Peça 1) e a peça sem compactação apresentavam melhores características, maior porosidade, para aplicação em baterias. Posteriormente, verificou-se o comportamento eletroquímico através de curvas de sobrepotencial, mostrando que as peças sem compactação de ferro e níquel necessitavam menor energia para realizar as reações de oxidação-redução. Considerando os resultados, foi confeccionado um protótipo de Bateria de Edison por metalurgia do pó, usando eletrodos sem processo de compactação. As curvas de carga e descarga do protótipo foram traçadas e comparadas com as baterias de Edison comerciais. Os resultados encontrados mostram que a bateria com eletrodos obtidos por metalurgia do pó apresenta tempos de carga e descarga de 6 e 4 horas, respectivamente. Desta maneira, demonstrou-se que os eletrodos produzidos por metalurgia do pó podem constituir uma alternativa viável para a construção de Baterias.

Palavras-chave: Bateria de Edison, Metalurgia do Pó, Ferro, Níquel.

ABSTRACT

This work aimed to study the properties of battery electrodes Edison (nickel-iron) obtained by powder metallurgy to improve the properties of this type of battery. Powder metallurgy has the advantage of being a process with high utilization of raw materials and enable the obtaining of porous parts ideal for battery electrodes. Search manufacturing processes for different energy storage systems becomes essential at a time of increasing global energy demand. To develop the activities we used powdered iron and nickel. The powder of each of these materials were compacted into arrays with different pressures. In addition, electrodes were produced without the step of compression. After this stage, there was the sintering of the specimens in the oven with controlled temperatures. The morphological characterization of the material tests using scanning electron microscopy, optical microscopy, profilometry, porosity were developed. The experimental results demonstrated that both iron as for nickel, the Ask pressure obtained with lower compression than the others (Part 1) and Part uncompressed had better features, higher porosity, for application in batteries. Later, there was the electrochemical behavior through overpotential curves, showing that the pieces without compression of iron and nickel needed less energy to perform the oxidation-reduction reactions. Considering the results, it was made a prototype battery Edison by powder metallurgy, using electrodes without the compression process. The charge and discharge curves of the prototype were drawn and compared with the commercial Edison batteries. The results show that the battery electrodes obtained by powder metallurgy shows charge and discharge times of 6 and 4 hours, respectively. Thus, it was demonstrated that electrodes produced by powder metallurgy can be a viable alternative for the construction of batteries.

Keywords: Battery Edison, Powder Metallurgy, Iron, Nickel.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e o progresso tecnológico tiveram como consequência o aumento da demanda energética e a necessidade de fontes complementares de energia para supri-la. De modo análogo observou-se um notável incremento na complexidade dos processos de transformar e armazenar esta energia (Marmitt, 2011; Shindo, 2002).

Uma das soluções para suprir esta crescente demanda por energia é a implantação de sistemas de geração fotovoltaica que podem ser instalados em sistemas isolados (sem conexão com a rede elétrica) e próximos ao consumidor final, evitando assim, perdas nas linhas de transmissão. É necessário que estes sistemas de geração sejam técnica e economicamente viáveis e simultaneamente assegurem o fornecimento ininterrupto de energia.

Um dos componentes fundamentais destes sistemas são as baterias, isto é, dispositivos acumuladores de energia que suprem a demanda quando não houver geração, por exemplo, durante as noites e em dias chuvosos. Os principais agentes que levam à falta de energia nestas instalações são um gerenciamento inadequado entre carga/descarga do banco de baterias, superestimativa da vida útil e a ausência de manutenção das mesmas (Copetti e Macagnan, 2007).

Atualmente, a maioria destes sistemas usa a bateria de chumbo-ácido. Este tipo de bateria possui vida útil de aproximadamente cinco anos e é amplamente criticada pelos impactos ambientais inerentes ao chumbo. Em alguns países, como a China, já existem fábricas que apostam na substituição da bateria de chumbo ácido pelas baterias de Ferro-Níquel (Edison) para sistemas fotovoltaicos (Changhong, 2009). Além de serem menos agressivas ao meio ambiente, as baterias de Ferro-Níquel possuem uma vida útil superior às baterias de chumbo-ácido.

A bateria de Níquel-Ferro desenvolvida no início do século XX por Thomas Edison é composta por um eletrodo de ferro, um eletrodo de níquel e por um eletrólito de hidróxido de potássio (Linden, 2002). Inicialmente criada para ser usada no carro elétrico, a bateria de Edison caiu em desuso com a invenção do motor de

combustão interna. Atualmente, esta bateria volta a ser foco de interesse por parte de cientistas e do mercado internacional pela possibilidade de aplicação em sistemas fotovoltaicos (Wang, 2012).

Neste contexto, o presente trabalho aponta os resultados obtidos no estudo da produção de eletrodos da Bateria de Ni-Fe por metalurgia do pó (MP). O principal objetivo foi verificar a combinação da tecnologia já existente da bateria com um processo de fabricação diferente (MP) com vista a contribuir para uma futura aplicação em sistemas fotovoltaicos isolados.

A metalurgia do pó foi usada como processo de fabricação dos eletrodos por possuir baixo impacto ambiental, alto aproveitamento de matéria-prima e permitir o controle da porosidade das peças. Um eletrodo de bateria necessita uma área ativa grande para que as reações de oxidação-redução no seu interior sejam mais eficientes. O aumento porosidade do eletrodo promove o aumento da área ativa.

No decorrer desta pesquisa foram compactadas amostras com diversas pressões de compactação com o objetivo de obter a peça com maior porosidade possível. Adicionalmente, também foram confeccionadas peças sem compactação. Após a definição das melhores topologias de trabalho, realizou-se a caracterização morfológica através de ensaios como microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, perfilometria e microdureza. A caracterização eletroquímica foi obtida através de curvas de polarização.

Após a definição do processo de produção mais vantajoso para a eficiência da bateria, foi desenvolvido um protótipo da bateria de Ni-Fe por metalurgia do pó, o qual foi caracterizado através de curvas de carga e descarga. Os resultados obtidos mostram que a melhor topologia de eletrodo foi a obtida para peças não compactadas, resultando em eletrodos mais porosos.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Na Figura 1 é apresentado o organograma da pesquisa na área de baterias do LdTM.

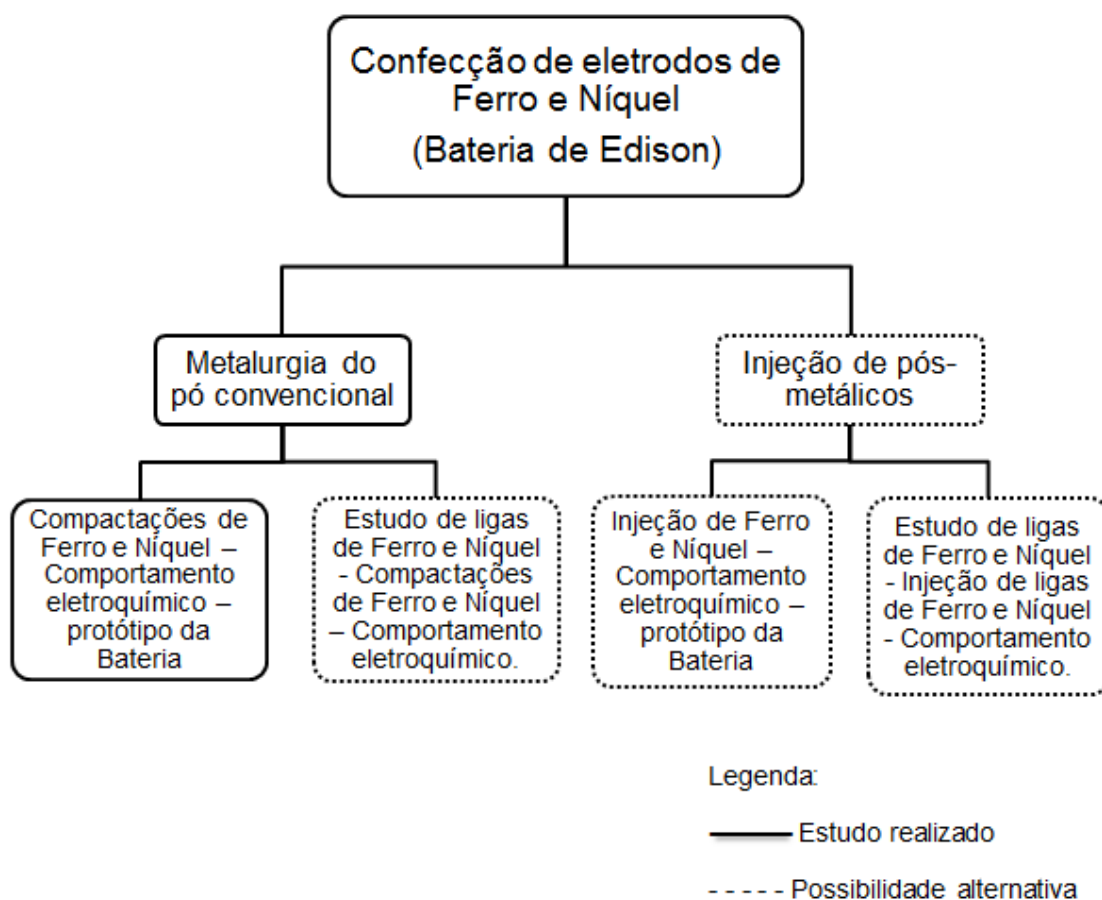


Figura 1 – Organograma da pesquisa na área de baterias do LdTM.

Essa dissertação divide-se em cinco partes, nomeadamente introdução, revisão bibliográfica, análise e resultados experimentais, discussão dos resultados, conclusão e sugestão de trabalhos futuros.

A introdução apresenta a motivação da dissertação, isto é, o porquê de fabricar eletrodos porosos por metalurgia do pó.

A revisão bibliográfica apresenta do estado da arte da tecnologia de baterias. A análise e resultados experimentais detalha os instrumentos, medições e resultados experimentais obtidos. Segue uma parte dedicada à discussão dos resultados. Finalmente, a última parte sumariza todo o trabalho e simultaneamente sugere trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pilhas e baterias

Pilhas e baterias são dispositivos nos quais uma reação espontânea de oxidação produz corrente elétrica, sendo a pilha um sistema formado por dois eletrodos, constituído de apenas uma unidade, enquanto que a bateria é formada por um conjunto de pilhas ligadas em série (Alves, 2012). A Figura 2 ilustra esta diferença, onde a imagem à esquerda apresenta uma pilha e a da direita uma bateria, composta por quatro destas pilhas.



Figura 2 – Pilhas (à esquerda) e bateria (a direita)

Fonte: (Alves, 2012)

As pilhas e baterias são dispositivos cuja função é armazenar e fornecer energia elétrica através de reações de oxidação. Desde 1800, quando Alessandro Volta desenvolveu a primeira pilha, esses dispositivos vêm sofrendo constantes aperfeiçoamentos para satisfazer as necessidades de armazenamento de energia (Varela, 2002).

Em 1836, o físico britânico John Frederic Daniel apresentou o seu modelo de pilha, o qual era constituído por eletrodos de cobre e zinco interligados e imersos em um eletrólito baseado numa solução de Cu^{+2} e Zn^{+2} , respectivamente. Isto representou um grande avanço relativamente à pilha de Volta utilizada até então.

Em 1839, verificou-se um novo salto tecnológico com a invenção do primeiro protótipo de uma pilha seca (com eletrólito não aquoso) desenvolvido por Georges Leclanché, resultante da necessidade de uma fonte portátil com maior capacidade,

fácil manutenção adaptada para utilização em telégrafos. Contudo, a pilha de Leclanché, como foi chamada, só foi produzida para comercialização 80 anos mais tarde. A partir de então, a evolução das baterias sucedeu-se mais rapidamente, acompanhando o desenvolvimento da economia mundial. As pilhas de Leclanché ou pilhas secas foram substituídas, posteriormente, pelas pilhas alcalinas (Zn/MnO_2) e pelas pilhas de lítio em função do seu desempenho e da sua densidade de energia (Costa, 2010).

Paralelamente a este mercado, foram sendo desenvolvidas as baterias secundárias ou recarregáveis, que apresentaram a possibilidade de recarga como principal vantagem em relação às primárias. Esse segmento, assim como o anterior, seguiu a tendência de aperfeiçoamento, produzindo baterias com maior capacidade e maior potência (Costa, 2008). A Figura 3 exibe a construção básica de uma bateria ou célula eletroquímica, composta pela caixa que abriga todos os componentes, pelos eletrodos, eletrólito e um separador cuja função é evitar o contato entre os eletrodos.

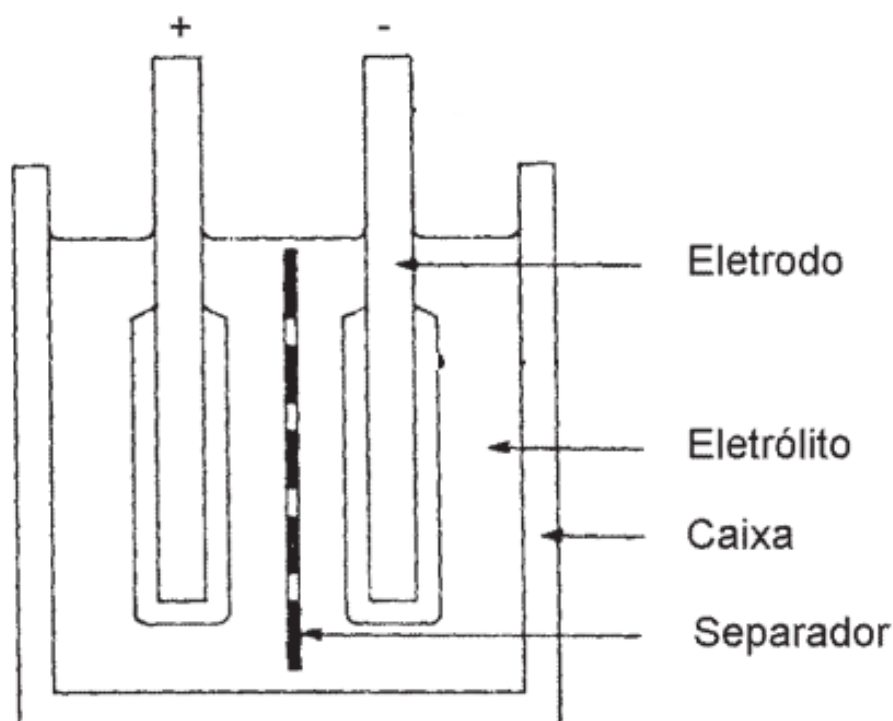


Figura 3 – Principais partes constituintes de uma célula eletroquímica.

Fonte: (Guimarães et al., 2004).

2.1.1 Bateria de chumbo-ácido

As baterias de chumbo-ácido utilizam dióxido de chumbo (PbO_2) como material ativo do eletrodo positivo (cátodo) e chumbo metálico (Pb) numa estrutura porosa altamente reativa como material ativo do eletrodo negativo (ânodo). Estas placas são imersas em uma solução diluída de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que se comporta como eletrólito (mistura, em geral, de 36% de ácido sulfúrico e 64% de água) (Guimarães et al, 2004).

No eletrodo positivo, o dióxido de chumbo reage com ácido-sulfúrico (eletrólito) durante o processo de descarga, produzindo sulfato de chumbo (PbSO_4) e água. No ânodo, chumbo reage com íons sulfato formando sulfato de chumbo, à medida que a bateria de chumbo-ácido é descarregada, o ácido sulfúrico é consumido e a água é produzida. No processo de carga, o sulfato de chumbo é reconvertido em chumbo no anodo e em dióxido de chumbo no cátodo (Guimarães et al, 2004).

Os principais tipos de baterias chumbo-ácido são as automotivas, industriais e as seladas, com um predomínio marcante das primeiras. As baterias automotivas são usadas em veículos para alimentar o motor de arranque, os sistemas de iluminação e ignição. Por outro lado as baterias industriais são utilizadas para tracionar motores de veículos elétricos e também em serviços que não podem ser interrompidos em caso de queda de energia elétrica. Já as baterias seladas, de menores dimensões, são usadas para alimentar computadores, luzes de emergência, entre outros (Bocchi, 2000).

Para impedir o contato entre as placas positivas e negativas e, conseqüentemente, evitando o curto-circuito da célula, normalmente utilizam-se isolantes finos, estes isolantes são chamados de “separadores”, e tem como características serem microporosos e permitirem a livre passagem do eletrólito entre as placas, impedindo o seu contato físico. A Figura 4 apresenta um esquema da disposição destas placas (Guimarães, 2004).

A bateria de chumbo-ácido automotiva não é adequada para aplicações que requerem corrente elétrica por períodos prolongados, como os sistemas fotovoltaicos. A bateria automotiva foi projetada para oferecer grande intensidade de

corrente elétrica por um curto período de tempo, como é o caso do acionamento do motor de arranque do veículo. Durante o funcionamento normal deste, o alternador, que é um gerador de energia elétrica e além de alimentar os diversos sistemas do carro, também carrega a bateria (Villalva, 2012).

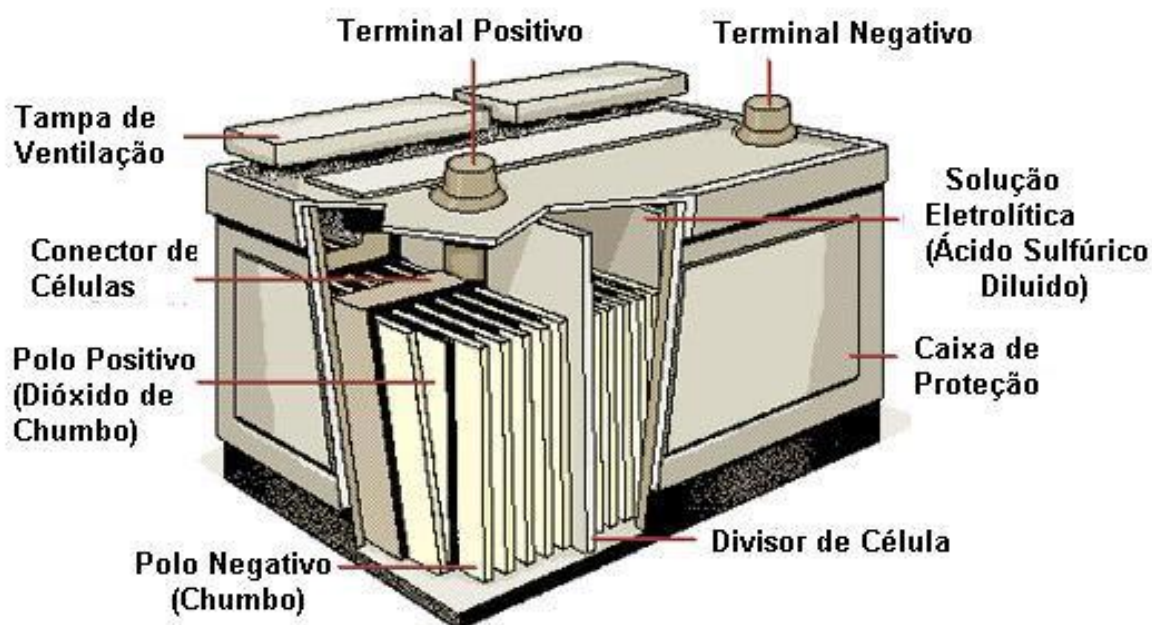


Figura 4 – Esquema de montagem da bateria de chumbo-ácido

Fonte: (Bocchi, 2000)

2.1.2 Bateria de Níquel-Cádmio (Ni-Cd)

A bateria de níquel-cádmio foi inventada em 1899 e possui o polo positivo (cátodo) de hidróxido de níquel e o polo negativo (ânodo) de cádmio. Pode ser recarregada muitas vezes e apresenta potencial relativamente constante durante a descarga, tendo boas características de desempenho a baixas temperaturas. A bateria de níquel-cádmio encontra aplicações em calculadoras, câmeras digitais e computadores portáteis (Lacerda, 2009).

A principal desvantagem da bateria de Ni-Cd é a sua suscetibilidade ao efeito memória. O termo efeito memória foi utilizado para descrever um problema de memória cíclica, onde a bateria Ni-Cd iria "lembrar" a quantidade de descarga das descargas anteriores e limitar a vida de recarga da bateria (Ambrosio, 2001).

2.1.3 Bateria de Níquel Metal Hidreto

As baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) podem ser consideradas como as sucessoras das baterias de níquel-cádmio, com a vantagem de não conterem metais pesados tóxicos (ecologicamente corretas) na sua composição e de possuírem maior densidade de energia (Ambrosio, 2001).

O eletrodo de hidreto metálico apresenta uma maior densidade de energia que um eletrodo de cádmio. Isto significa que nestas baterias, a massa de material ativo para o eletrodo negativo pode ser menor que a usada em baterias de níquel-cádmio. Isto permite a utilização de uma maior quantidade de material ativo para o eletrodo positivo, resultando em uma maior capacidade ou tempo de descarga para esta bateria (Linden, 2002).

2.1.4 Bateria de Íon de Lítio

O princípio de funcionamento das baterias de íon de lítio baseia-se no fenômeno da intercalação iônica. Este fenômeno é descrito pela difusão dos íons de lítio (Li^+) através da rede cristalina tanto do cátodo como do ânodo, com a diferença que quando intercala em um, desintercala do outro e vice-versa. A intercalação de um Li^+ num eletrodo requer obrigatoriamente a intercalação de um elétron, de maneira a manter a neutralidade elétrica (Chagas et al, 2012).

Quando este tipo de bateria é confeccionado, o cátodo está repleto de íons de lítio e o ânodo vazio dos mesmos. A primeira reação possível é a desintercalação dos íons Li^+ do cátodo para o eletrólito e a consequente intercalação do Li^+ do eletrólito para o ânodo. Concomitantemente um elétron deve deixar o cátodo e migrar para o ânodo, via circuito externo (Chagas, 2012).

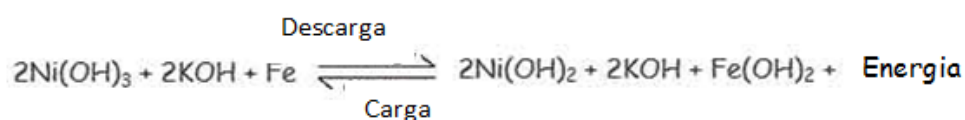
2.1.5 Bateria de Níquel-Ferro (Edison)

A bateria de Ni-Fe ou bateria de Edison possui o eletrodo positivo de Níquel e o negativo de Ferro, com eletrólito constituído por solução de Hidróxido de Potássio. A temperatura ótima de funcionamento da mesma é entre -20°C e 50°C . Diferentemente das baterias de chumbo ácido que tem um ciclo de vida de aproximadamente 7 anos, estas possuem uma vida útil prevista de 25 anos ou mais, tornando-se uma escolha ambientalmente sensível para sistemas sem conexão com a rede elétrica e aplicações de armazenamento de energias renováveis (Changhong, 2009).

Durante os processos de carga e descarga, ocorre uma transferência de oxigênio de um eletrodo para o outro. Em uma célula carregada, o material ativo das placas positivas está superoxidado enquanto as placas negativas estão desoxidadas. Na descarga as células positivas sofrem redução, isto é, o oxigênio, com sua afinidade natural com o ferro desloca-se em direção às placas negativas, oxidando-as (Changhong, 2009).

Entre as principais vantagens desta bateria, pode-se citar o fato de ser muito robusta, resistente a sobrecarga e sobre descarga, aceita alta profundidade de descarga. Pode permanecer descarregada por longos períodos, sem dados, enquanto que a bateria de chumbo necessita ser armazenada em um estado carregado. A capacidade do sistema Ni-Fe para sobreviver ao ciclismo frequente é devido a baixa solubilidade dos reagentes no eletrólito. Tempo de vida útil de 30 anos. A bateria de Ni-Fe apresenta a desvantagem de ser muito pesada, baixa densidade de energia (Demar, 2011).

A Equação 2 expressa tanto o fenômeno de carregamento quanto o descarregamento da bateria de Ni-Fe. O fluxo para o lado direito é a equação do processo de descarga e o fluxo para o lado esquerdo o fenômeno de carga (Demar, 2011).



2.1.5.1 Eficiência da carga

A eficiência da carga da Bateria de Edison, assim como as demais, depende da temperatura a que a célula está exposta e do estado de carga que a mesma se encontra. É a razão expressa (em porcentagem) entre a energia retirada de uma descarga de bateria e a energia utilizada durante o carregamento para restaurar a capacidade original (Linden, 2002).

A Figura 5 mostra a variação na eficiência de carga da bateria Edison em função da temperatura e do estado de carga da bateria, onde é possível observar que quanto menor a temperatura, maior é o tempo de carga (tempo necessário para reestabelecer a tensão e corrente nominais) e menor a eficiência do processo, comportamento similar ocorre para temperaturas muito altas. O estado de carga da bateria também influencia na eficiência da carga. Quando a bateria está 50% carregada, sua carga é mais efetiva do que quando está 90% carregada (Changhong, 2009).

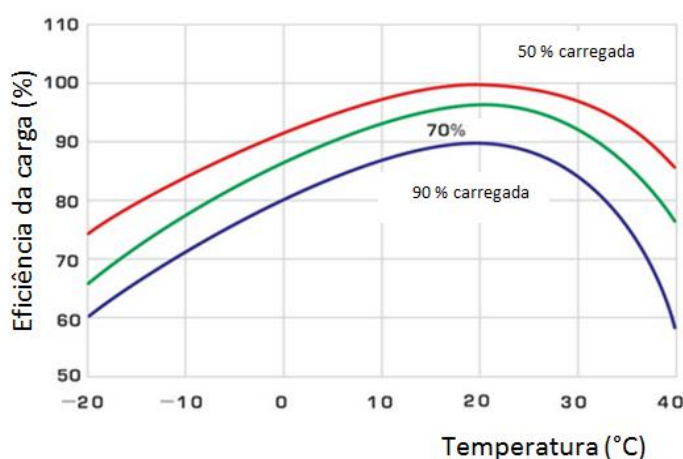


Figura 5 – Eficiência de carga da bateria de Níquel-Ferro em função da temperatura

Fonte: (Changhong, 2009)

A Figura 6 mostra esquematicamente o processo de carga e descarga da bateria de Níquel-Ferro. Durante a descarga o ferro está sendo oxidado, liberando elétrons para o níquel. Na carga, é inserida uma fonte de corrente, para reestabelecimento das condições iniciais de corrente. A tensão de circuito aberto da bateria de Ni-Fe é 1,4V, tensão nominal de 1,2V e a tensão máxima de carga 1,7-1,8V (Wang, 2012).

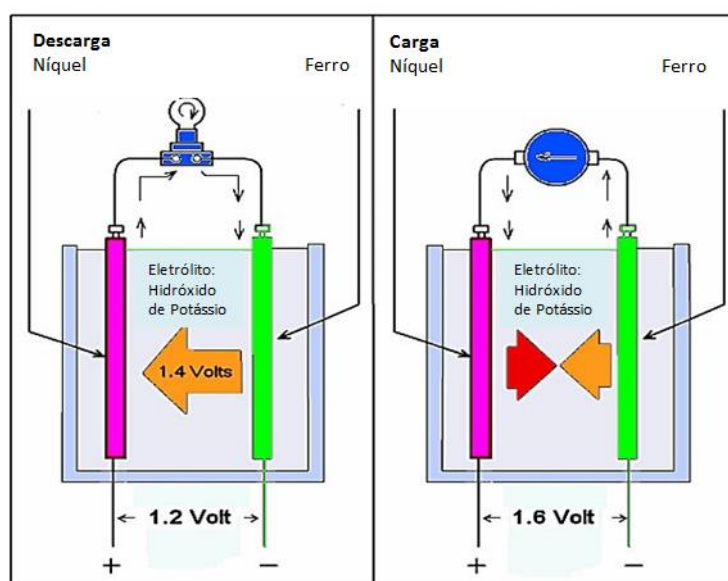


Figura 6 - Ilustração da carga e descarga da bateria de Níquel-Ferro

Fonte: (Wang, 2012)

2.1.5.2 Autodescarga

A autodescarga é a perda de energia acumulada na forma química, devido a reações internas não desejadas, devidas à existência de diferenças de potencial no interior das placas. Os fatores que influem na porcentagem de autodescarga ocorrida em determinado intervalo de tempo são a concentração do eletrólito e a temperatura (a perda de capacidade por auto descarga aumenta de forma logarítmica com o aumento da temperatura) (Moura, 1996).

A Figura 7 apresenta o processo de autodescarga para baterias de Edison, visualizando-se a perda de capacidade inicial (bateria 100% carregada) em circuito aberto no decorrer dos dias, ou seja, o valor percentual de descarga da bateria sem a mesma estar em uso. A análise é feita para 20°C e 40°C, observa-se no primeiro mês (30 dias) que a perda é inferior a 20% (Changhong, 2009).

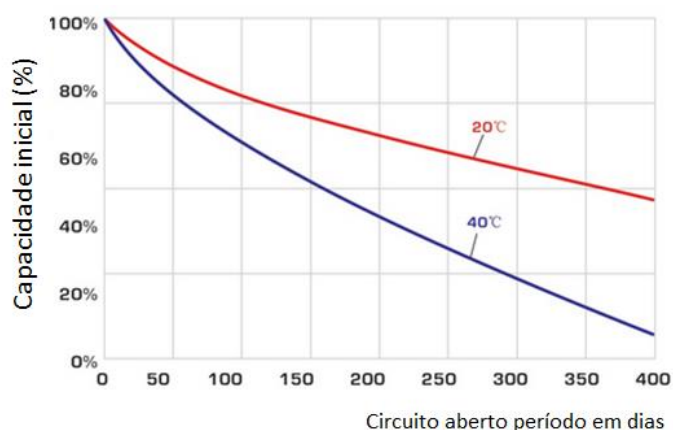


Figura 7 – Perdas de circuito aberto a 20° e 40° da bateria de Ni-Fe.

Fonte: (Changhong, 2009).

2.1.5.3 Vida útil

Ao considerar a vida da bateria, deve-se distinguir o processo de envelhecimento do desgaste da bateria. O envelhecimento refere-se a fatores e processos que tendem a limitar a duração física da bateria, a integridade e a sua capacidade de desempenhar as características teóricas. O desgaste da bateria refere-se a processos como sobrecarga, descarga profunda que tendem a limitar a quantidade de energia elétrica possível de ser armazenada ou entregue (Drouilhet, 1997).

A corrosão é a principal fonte de envelhecimento da bateria, este processo pode ser acelerado por condições ambientais adversas ou manutenções impróprias, e portanto controláveis. Por outro lado, o desgaste da bateria é uma função da história de carga/descarga em particular a que bateria é sujeita. Assim, um padrão de uso abusivo com sobrecargas e descargas profundas pode danificar uma bateria muito antes do tempo previsto (Drouilhet, 1997).

As células de Níquel-Ferro são concebidas para um tempo de vida útil de 20 anos, mas o aumento da temperatura do eletrólito reduz esse valor. Um aumento de 30°C na temperatura diminui a vida útil da bateria de Ni-Fe em 50%. Esse mesmo aumento de temperatura reduz em 95% a vida útil da bateria de chumbo. A Figura 8 mostra o gráfico de comparação da vida esperada em alta temperatura, para os dois tipos de baterias (Changhong, 2009).

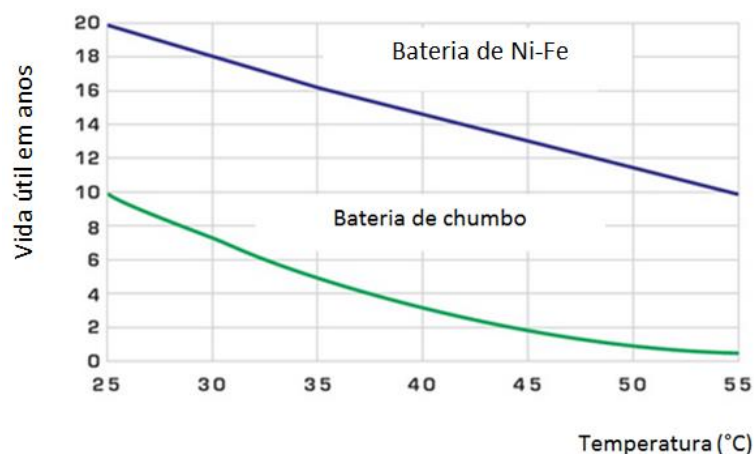


Figura 8 – Estimativa de vida útil da bateria de Ni-Fe e chumbo ácido para altas temperaturas.
Fonte: (Changhong, 2009).

2.1.5.4 Curva de carga e descarga da bateria de Edison

Uma célula é composta de um eletrodo de Ferro e um eletrodo de Níquel, sendo a bateria um conjunto de células. Uma curva típica de carga e descarga de uma célula da bateria de Ni-Fe comercial pode ser visualizada na Figura 9 (Shukla et al., 2001).

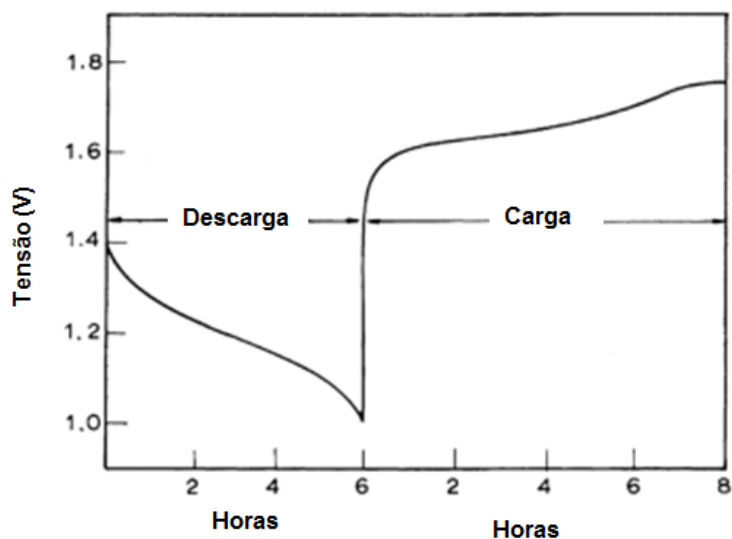


Figura 9 – Curva de carga e descarga típica de uma célula de Ni-Fe.
Fonte: (Shukla, 2001).

2.1.6 Evolução das baterias

A tecnologia empregada nas baterias foi evoluindo de acordo com a necessidade da humanidade, a Tabela 1 apresenta um resumo desta evolução.

Tabela 1 – Evolução das Baterias

História das Baterias		
1600	Gilbert (Inglaterra)	Estabeleceu o estudo da eletroquímica
1791	Galvani (Itália)	Descobriu a eletricidade animal
1800	Volta (Itália)	Inventou a bateria elétrica
1802	Cruikshank (Inglaterra)	Primeira bateria elétrica capaz de ser produzida em massa
1820	Ampère (França)	Eletricidade através do magnetismo
1833	Faraday (Inglaterra)	Anúncio da lei de Faraday
1836	Daniell (Inglaterra)	Invenção da bateria de Daniell
1859	Planté (França)	Invenção da bateria de chumbo-ácido
1868	Leclanché (França)	Invenção da bateria de Leclanché
1888	Gassner (EUA)	Conclusão da bateria seca
1889	Jungner (Suécia)	Invenção da bateria de níquel-cadmio
1901	Edison (EUA)	Invenção da bateria de níquel-ferro
1947	Neumann (França)	Selou com sucesso a bateria de níquel-cadmio
1960		Desenvolvimento da primeira bateria alcalina
1970	Union Carbide (EUA)	Desenvolvimento de válvula regulada para baterias de chumbo-acido
1990		Comercialização das baterias de níquel-metal híbrido
1992	Kordesch (Canadá)	Comercialização das baterias alcalinas recarregáveis
2009	Cymbet (EUA)	Comercialização das baterias de lítio em estado sólido

Fonte: (Ribeiro et al., 2013)

2.2 Eletrodos de baterias

As reações eletroquímicas ocorrem na superfície eletrodo-eletrólito. Os eletrodos de uma bateria são geralmente compostos de reagentes ativos, de pasta e de enchimento condutor. Para minimizar a perda de energia por polarização de ativação e concentração na superfície do eletrodo e simultaneamente aumentar a eficiência e utilização do eletrodo, é preferível que o mesmo tenha uma grande área de superfície. Isto é conseguido com a utilização de um eletrodo poroso (Linden, 2002).

Um eletrodo poroso consiste em matrizes porosas, permitindo ao o eletrólito penetrar nos espaços vazios dessa matriz. O desempenho das reações de oxidação-redução dos materiais para cátodo e ânodo pode ser melhorado aumentando-se a sua área superficial, uma vez que o processo é limitado pela difusão de íons em sua estrutura (Wronski, 2009).

2.2.1 Caracterização morfológica dos eletrodos

2.2.1.1 Perfilometria

A técnica de perfilometria é empregada para quantificar a topografia superficial de um material. O registro dos movimentos de uma sonda que se move sobre a superfície do material, gera sinais elétricos que são representados graficamente. A medida da rugosidade no Brasil é normatizada pela ABNT NBR 6405-1985, que define como padrão o Sistema M, ou sistema da linha média. Assim, todas as grandezas de medição da rugosidade são definidas a partir do conceito de linha média. A linha média, conforme ilustrado na Figura 10, é definida como a linha paralela à forma do perfil, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendidas entre ela e o perfil efetivo, seja igual à soma das áreas inferiores (Costa, 2008).

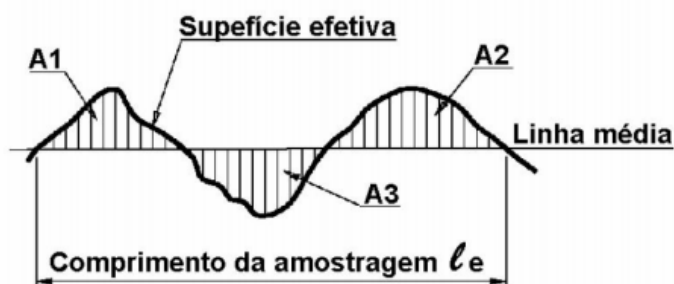


Figura 10 - Descrição da definição do sistema de linha média para medida de rugosidade.

Fonte: (Costa, 2008).

A rugosidade média (R_a) é calculada como a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. A Figura 11 mostra um exemplo de percurso de medição (Pedrosa, 2011).

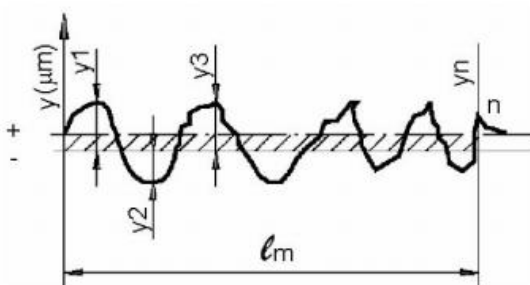


Figura 11 - Esquema descritivo para o cálculo da rugosidade média R_a

Fonte: (Costa, 2008)

Á distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação da amostra, independentemente dos valores de rugosidade parcial, é definido como rugosidade total (R_y). O parâmetro conhecido como rugosidade média quadrática, ou rms, é obtido pela média quadrática dos valores das ordenadas de afastamento (y_i) dentro do comprimento do percurso de medição, conforme Equação 1 (Pedrosa, 2011).

$$rms = \sqrt{\frac{y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_N^2}{N}}$$

[1]

Um estudo realizado por Sade (2011) apresenta uma rugosidade média de 85,2nm e 87,3nm para filmes depositados de Níquel por pulverização catódica baseada em *magnetron sputtering*. O aumento da rugosidade pode levar a uma

maior taxa de corrosão devido ao aumento da área superficial e possíveis dissoluções locais ocasionadas pela maior facilidade de penetração e acomodação do eletrólito nas irregularidades (Junior, 2011).

2.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função do MEV é produzir uma imagem varrendo a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de alcançar com um microscópio óptico.

Alguns números típicos mostram as vantagens de um MEV, que tem resolução de cerca de 4nm, profundidade de foco cerca de 300 vezes maior do que um microscópio óptico e uma ampliação nominal nos equipamentos mais modernos de até 500.000 vezes, evidenciando detalhes dos microcristais e contornos de grão. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial que permite verificar a morfologia do substrato (Mansur, 2012).

O estudo desenvolvido por Silva (2011) aponta que o tamanho de partícula observado por MEV para o MnO_2 para uso como cátodo de dispositivos de armazenamento de energia é de aproximadamente 4,2 μ m.

2.2.1.3 Microscopia óptica e porosidade

Esta técnica é utilizada para analisar a superfície do eletrodo e quantificar a porosidade das amostras. Na microscopia óptica a amostra é iluminada por meio de uma fonte de luz, sendo a intensidade luminosa regulada através da abertura de um diafragma. O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A ampliação consiste no grau de aumento da imagem em relação ao objeto, sendo que a ampliação total obtida com o microscópio óptico consiste no produto da ampliação da objetiva pela ampliação da ocular (Mansur, 2012).

Ponte et al. (2004) determinaram a porosidade de Níquel eletrodepositado em cobre para tempos de deposição de 10 a 50 segundos e obtiveram valores entre 2 e 5%. Consoni et al. (2007) apresentam estudo de amostras de Ferro sinterizadas com uma porosidade de 17%.

2.2.2 Ensaio de dobramento

O dobramento consiste na aplicação de dobra ao material, entendendo-se por dobra, a parte do material plano que é flexionada sobre uma base de apoio. No dobramento, a chapa é deformada por flexão, podendo também ser realizado em prensas, caracterizando assim um dobramento à máquina. As prensas são responsáveis por fornecerem a energia e os movimentos necessários para realizar a operação de dobra. A forma conferida é obtida mediante o emprego de um punção e matriz, que atuam até que a chapa atinja o formato desejado (Palmeira, 2005).

2.2.3 Caracterização eletroquímica

2.2.3.1 Curvas de sobrepotencial

O comportamento eletroquímico pode ser analisado através de curvas de sobrepotencial a partir de potenciais catódicos, utilizando um potenciostato. Este equipamento é um dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica.

2.3 Eletrólito

Os eletrólitos são substâncias líquidas que atuam como um meio para os íons fluírem. Um eletrólito possui íons, que são átomos que têm algum tipo de carga elétrica positiva ou negativa. A função do eletrólito é tanto para conduzir íons entre as placas da bateria quanto armazenar energia nas próprias placas. Um bom eletrólito deve possuir simultaneamente boa condutividade iônica e má condutividade elétrica, este último caso é importante para minimizar a auto-corrente de descarga. O eletrólito usado na Bateria de Ni-Fe é o hidróxido de potássio, isto é, uma solução alcalina.

2.4 Processo de fabricação dos eletrodos

2.4.1 Metalurgia do pó convencional

O processo de metalurgia do pó consiste na obtenção de pó metálico e na sua transformação através de etapas importantes, como a compactação e o tratamento de sinterização em temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal base, resultando em produtos de alta precisão e propriedades desejadas. Pode-se controlar com grande precisão a composição e o nível de impurezas, obtendo-se também altas densidades no produto (Chiaverini, 2001).

A metalurgia do pó distingue-se de outros processos metalúrgicos convencionais por seu alto aproveitamento da matéria prima, geralmente acima de 95%, isto reflete-se no custo de fabricação, permitindo que o produto seja economicamente vantajoso frente aos obtidos por outros processos (Sontea, 2002).

A MP é um processo com baixo impacto ambiental por não ser poluente e por exigir uma baixa energia de transformação do material, por permitir as mais variadas combinações de elementos químicos (ligas) e por consequência, a obtenção de várias microestruturas.

O controle da porosidade na metalurgia do pó permite a fabricação de filtros metálicos e de mancais auto-lubrificantes impregnados com óleo. Este mesmo controle da porosidade permite fabricar materiais com densidade 100%, cujas

propriedades mecânicas excedem as dos materiais obtidos por processos convencionais (Karsokas, 2010).

A primeira etapa da metalurgia do pó é a obtenção e mistura dos pós metálicos. A segunda etapa é a compactação onde é aplicada uma pressão sobre a mistura, consolidando o material no formato desejado. O objetivo é conformar o pó na forma projetada, conferindo as dimensões finais da peça e obtendo adequada densidade a verde do compactado e resistência mecânica necessária para manuseio posterior (proporcionar o contato necessário entre as partículas de pó) (Sontea, 2002).

2.4.1.1 Sinterização

A sinterização consiste num tratamento térmico a temperaturas abaixo do ponto de fusão do elemento base. É nesta etapa que ocorre a união metalúrgica das partículas do pó e são obtidas as propriedades mecânicas necessárias para a aplicação. Nesta operação obtém-se a ligação final entre as partículas do pó (Iervolino, 2011).

O aquecimento é realizado a temperaturas da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão do material. As temperaturas características de sinterização para o pó de Ferro e o pó de Níquel estão expostas na Tabela 2 (Cremonezi, 2009). Esta operação deve ser realizada na presença de uma atmosfera neutra para evitar fenômenos como oxidação e a descarbonetação (Barboza, 2009). A Figura 12 mostra um esquema resumindo o processo de produção de peças por metalurgia do pó (Iervolino, 2011).

Tabela 2 – Propriedades da sinterização do Ferro e do Níquel.

Material	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de patamar
Ferro	1000 – 1150	08 – 60 minutos
Níquel	1000 – 1150	30 – 60 minutos

Fonte: (Cremonezi, 2009)

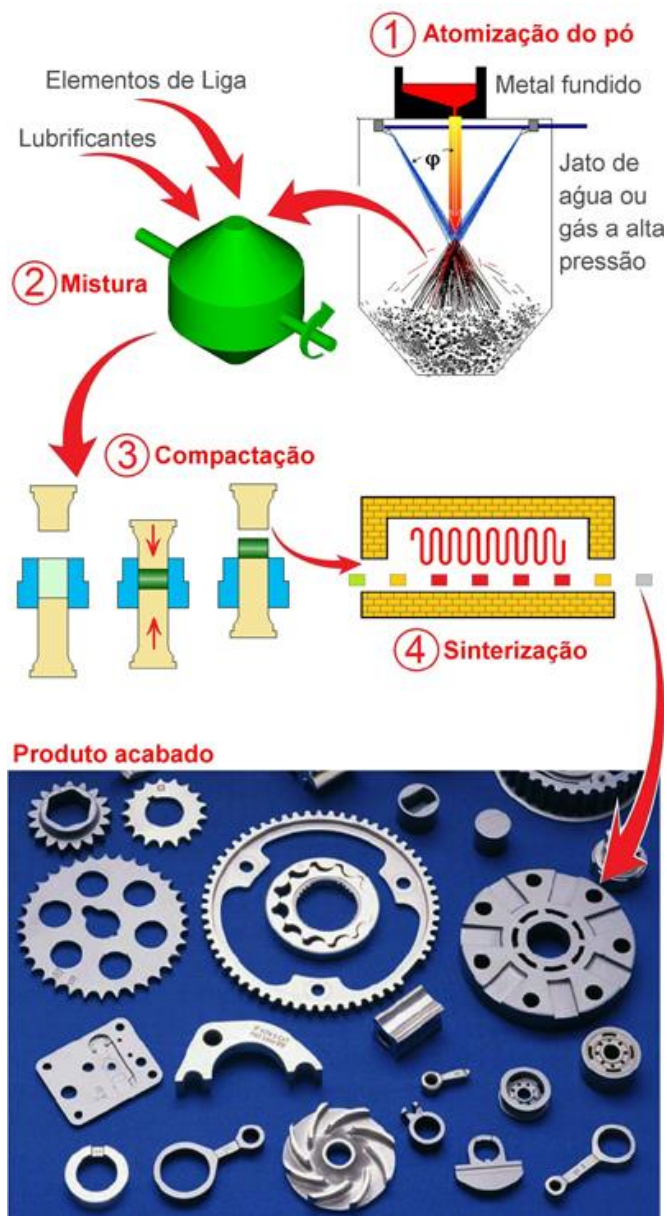


Figura 12 – Esquema resumindo o processo de Metalurgia do pó
 Fonte: (Iervolino, 2011)

2.5 Pó de níquel

As aplicações mais comuns do níquel e suas ligas são para equipamentos que devem suportar temperatura elevada como pás e discos de turbinas, ligas magnéticas, tratamentos de superfície como niquelagem de peças e em baterias. Os principais processos de fabricação de peças à base de níquel são a fundição,

usinagem, conformação mecânica e metalurgia do pó (Losekann, 2003). A Tabela 3 apresenta características do pó de níquel.

Tabela 3 – Propriedades típicas do pó de níquel.

Especificações	Tolerância
Níquel (Ni)	99,98 % min.
Carbono (C)	0,008%
Oxigênio (O)	0,011%
Massa atômica	58,71 g
Ponto de fusão	2730 °C

Fonte: (Losekann, 2003).

2.6 Pó de ferro

O pó de ferro denominado ASC100.29 produzido pela Höganäs AB, é um pó atomizado com compressibilidade elevada, possibilitando a obtenção de compactados com densidades de até $7,2 \text{ g/cm}^3$ com uma única compactação. Considerando os processos tradicionais da MP, a temperatura típica de sinterização desse pó varia de 1120 a 1250°C enquanto o tempo de sinterização varia de 30 a 60 minutos (Hoganas, 2004). A Tabela 4 apresenta as propriedades típicas do pó de ferro ASC 100.29.

Tabela 4 – Propriedades típicas do pó de ferro ASC100.29.

Ferro	
Análise Química	Carbono: <0,01% Outros: 0,08%
Densidade aparente (pó solto)	$2,98 \text{ g/cm}^3$
Granulometria	>212 μm =0%; >150 μm =8%; <45 μm =23% <150 μm e >45 μm = 69%
Escoamento S/50g	28,0 (máximo)
Compressibilidade a 600 MPa	$7,17 \text{ g/cm}^3$

Fonte: (Hoganas, 2004).

3 ANÁLISE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Este capítulo descreve a parte experimental e os resultados da confecção e caracterização dos eletrodos e da bateria de Ni-Fe. A caracterização morfológica dos eletrodos foi analisada através dos ensaios de perfilometria, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. Foram também efetuados ensaios de dobramento para quantificação da resistência mecânica das peças. A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada através das curvas de sobrepotencial. A bateria foi caracterizada pelas curvas de carga e descarga.

3.1 Caracterização da matéria-prima

3.1.1 Análise Granulométrica

As amostras de pó de Níquel e Ferro foram submetidas à análise granulométrica, através da técnica de classificação por difração por laser no Granulômetro CILAS 1180, locado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS. As amostras foram analisadas com uma concentração de 133g e tempo de dispersão de 60 segundos em ultrassom. Utilizou-se para análise dos resultados o software *The Particie Expert*, que forneceu os diâmetros médios das partículas retidas e as curvas de distribuição granulométrica para cada amostra analisada.

A Figura 13 apresenta os resultados da análise granulométrica cumulativa do Níquel. A amostra apresentou granulometria entre 0,3 e 50 μ m, com um valor médio dos diâmetros das partículas de 14,14 μ m; 10% das partículas apresentaram diâmetro abaixo de 4,01 μ m; 50% abaixo de 12,39 μ m e 90% abaixo de 29,97 μ m.

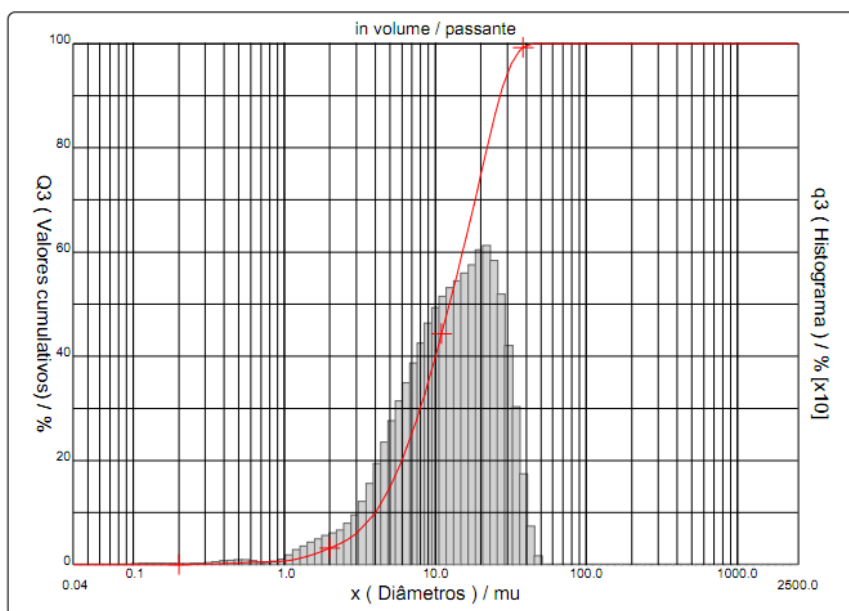


Figura 13– Distribuição granulométrica cumulativa do Níquel.

Na Figura 14 são apresentados os resultados da análise granulométrica cumulativa do Ferro. A amostra apresentou granulometria entre 10 e 800 μm , com um valor médio dos diâmetros das partículas de 118,18 μm ; 10% das partículas apresentaram diâmetro abaixo de 40,88 μm ; 50% abaixo de 95,64 μm e 90% abaixo de 216,11 μm .

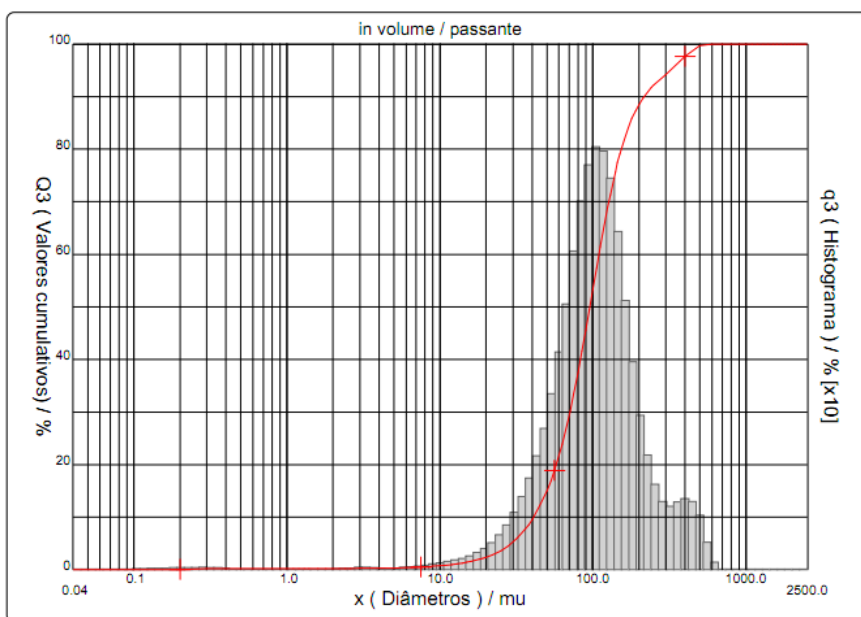


Figura 14 – Distribuição granulométrica cumulativa do Ferro.

3.2 Preparação das peças de Ferro e Níquel

3.2.1 Compactação das peças de Ferro e Níquel

As peças de Ferro e Níquel foram confeccionadas utilizando-se uma prensa hidráulica manual, mostrada na Figura 15. A Figura 16 mostra a matriz utilizada, a mesma foi escolhida devido a uma maior similaridade com o eletrodo convencional. A confecção de corpos de prova de Níquel e Ferro foi realizada com diferentes pressões de compactação para permitir a localização da pressão necessária para obtenção de peças porosas. Estas peças podem ser visualizadas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.



Figura 15 – Prensa hidráulica manual, marca Bovenau, 30 ton.

Fonte: <http://www.ufrgs.br/ldtm/>.

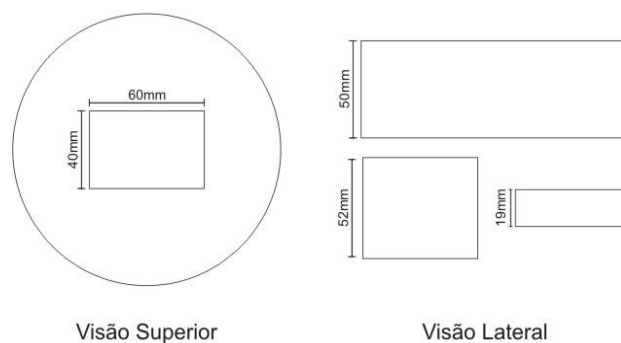


Figura 16 – Matriz utilizada.

Tabela 5 - Parâmetros de compactação do Ferro

	P (MPa)	F(kN)	H (mm)	V (m ³)	m (g)	ρ (g/cm ³)
Peça 1	81,4	195,5	2,4	$5,8 \cdot 10^{-5}$	24,9	4,2
Peça 2	105,0	252,0	2,3	$5,5 \cdot 10^{-5}$	24,5	4,4
Peça 3	133,8	320,7	2,2	$5,2 \cdot 10^{-5}$	24,9	4,7
Peça 4	163,2	391,3	2,1	$5,1 \cdot 10^{-5}$	25,5	4,9
Peça 5	191,5	459,9	2,0	$4,8 \cdot 10^{-5}$	25,1	5,2

Tabela 6 – Parâmetros de compactação do Níquel

	P (MPa)	F(kN)	H (mm)	V (m ³)	m (g)	ρ (g/cm ³)
Peça 1	81,4	195,5	2,7	$6,4 \cdot 10^{-5}$	24,9	3,8
Peça 2	105,0	252,0	2,4	$5,7 \cdot 10^{-5}$	24,8	4,3
Peça 3	133,8	320,7	2,3	$5,5 \cdot 10^{-5}$	24,9	4,5
Peça 4	163,2	391,3	2,1	$5,1 \cdot 10^{-5}$	24,9	4,8
Peça 5	191,5	459,9	2,0	$4,9 \cdot 10^{-5}$	24,9	5,0

A densidade foi obtida através da relação entre a massa (m) e o volume (V) da amostra. A Figura 17 exemplifica as dimensões das amostras nas Tabelas 4 e 5.

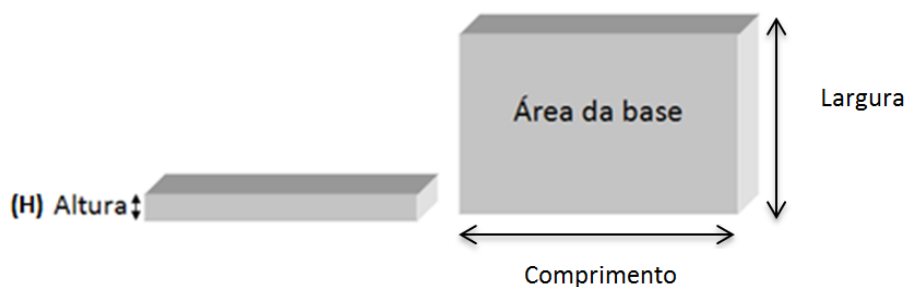


Figura 17 – Parâmetros das amostras de ferro e níquel.

Após a obtenção das peças, foram excluídas as peças 3, 4 e 5 devido a apresentarem uma densidade maior que as peças 1 e 2. A densidade inferior indica uma porosidade superior, logo as peças 1 e 2 são mais apropriadas para aplicação em eletrodos.

3.2.2 Peças sem compactação

Realizou-se uma sinterização sem a etapa de compactação. Para tal procedimento foi usado um cadinho cerâmico retangular (47,54 X 40,33 X 6,5mm), sendo o pó distribuído sobre o mesmo e sinterizado. A Figura 18 (a), 18 (b) mostram fotografias deste cadinho, sendo Figura 18(a) o cadinho vazio e a Figura 18(b) após a sinterização de níquel.

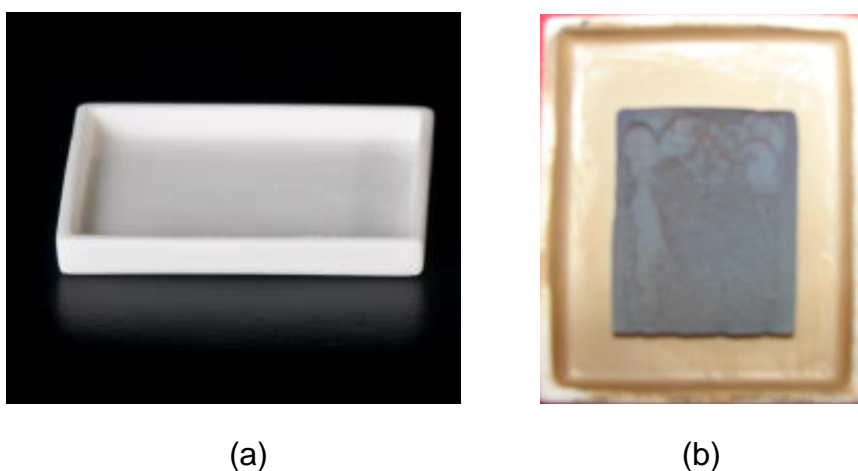


Figura 18 – Ilustração do cadinho (a) vazio e (b) depois da sinterização

3.2.3 Sinterização das peças de Ferro e Níquel

A sinterização dos corpos de prova foi realizada em forno tubular horizontal, com atmosfera de argônio de alta pureza (99,99%). A curva de sinterização utilizada

para o Ferro está representada na Figura 19 e para o Níquel na Figura 20. A taxa de aquecimento do forno utilizada foi de 10°C/min.

Na sinterização dos materiais empregou-se dois patamares durante o processo térmico de sinterização. O primeiro patamar foi definido a 550°C para garantir a extração do estearato de zinco (similar para os dois materiais). O segundo patamar a 1150°C para o ferro e 1090°C para o níquel, estas temperaturas correspondem a $\frac{3}{4}$ da temperatura de fusão de cada material, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos. Após esta etapa, as peças foram mantidas no forno para resfriamento natural, até à temperatura ambiente.

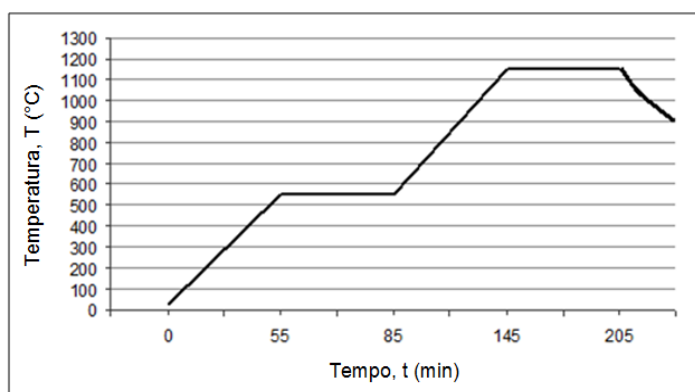


Figura 19 – Curva de sinterização para o ferro: 1250°C por 1 hora à taxa de 10°C/min.

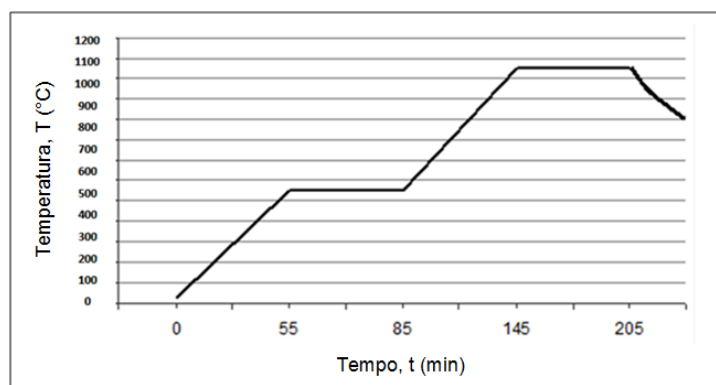


Figura 20 – Curva de sinterização para o Níquel: 1090°C por 1 hora à taxa de 10°C/min.

3.3 Eletrólito

O eletrólito utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH) diluído em água destilada. O KOH é altamente básico, formando soluções fortemente alcalinas em

água e outros solventes polares, é empregado como o eletrólito em baterias alcalinas baseadas em níquel-cádmio, níquel-ferro e dióxido de manganês-zinco. O hidróxido de potássio é preferido em relação ao hidróxido de sódio porque suas soluções são mais condutivas.

3.4 Caracterização dos Eletrodos sinterizados de Ferro e Níquel

3.4.1 Comportamento eletroquímico dos eletrodos de Ferro e Níquel

O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi analisado através de curvas de sobrepotencial a partir de potenciais catódicos com uma velocidade de varredura de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, utilizando um potenciostato PAR 273, apresentado na Figura 21. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de 25°C com solução de hidróxido de potássio (35%).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos, nomeadamente um eletrodo de trabalho (as amostras de Ni e Fe), um contra-eletrodo (fio de platina) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Este último eletrodo é conectado ao sistema através de uma ponte salina associada a um capilar de Lugin.

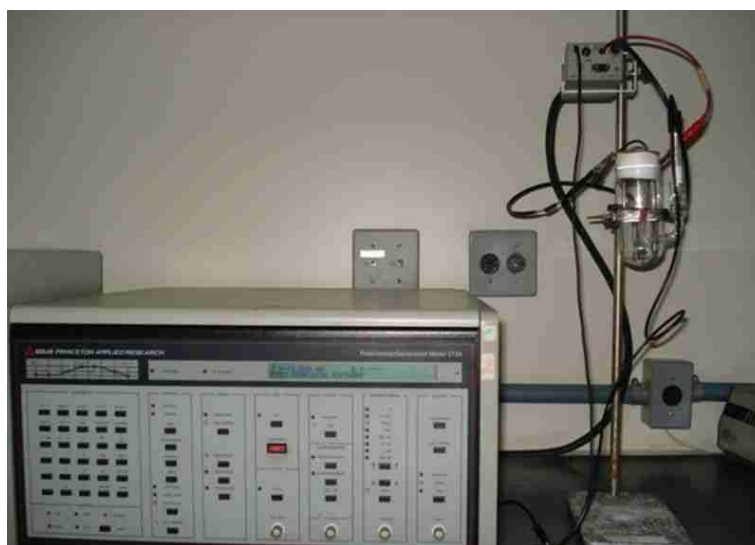


Figura 21 – Potenciostato PAR 273

A Figura 22 mostra a curva de sobrepotencial dos eletrodos de Níquel, onde foi utilizado um eletrodo de níquel obtido por eletrodeposição para comparativos. A Figura 23 mostra a curva de sobrepotencial dos eletrodos de Ferro. Nesta Figura o eixo vertical apresenta a densidade de corrente ($\log i$) e o eixo horizontal o sobrepotencial (η).

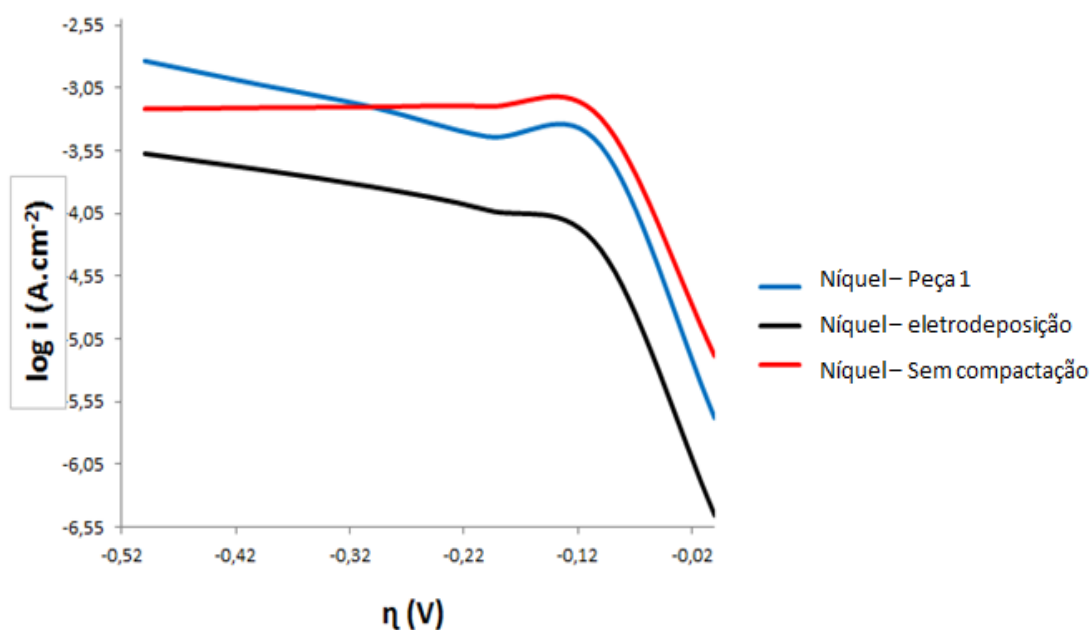


Figura 22 – Curvas de sobrepotencial do Níquel em solução alcalina (35wt% KOH).

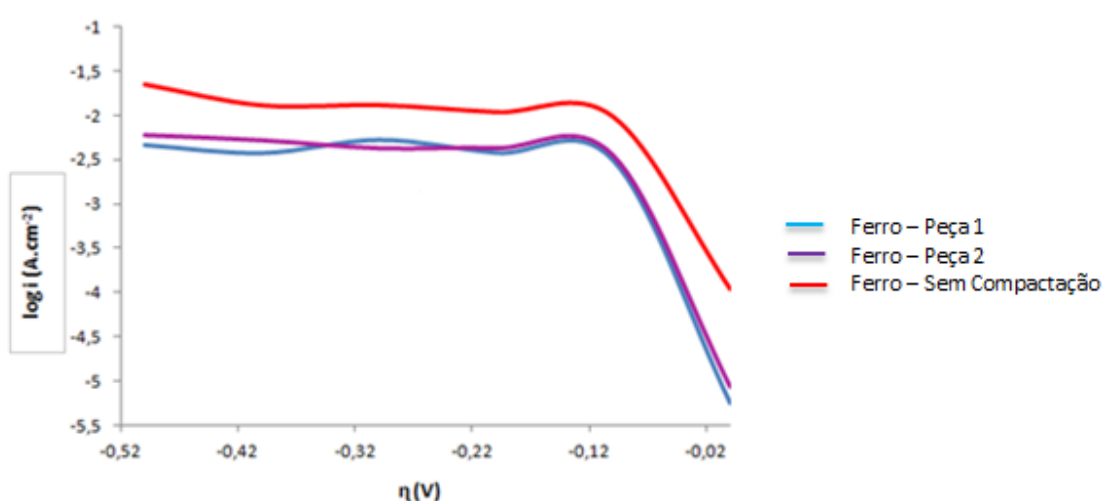


Figura 23 – Curvas de sobrepotencial do Ferro em solução alcalina (35wt% KOH).

3.4.2 Análise de Perfilometria das Peças de Ferro e Níquel

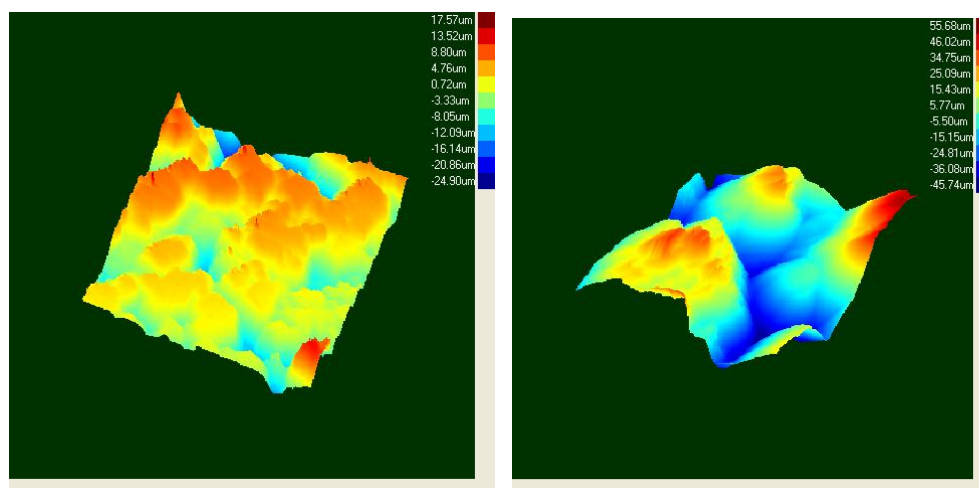
A rugosidade da superfície foi caracterizada por análise de perfilometria para quantificar os valores de Ra (dado pela média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), de Rms (a rugosidade quadrática média) e de Ry (a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação) (Corte, 2011).

As medidas de perfilometria foram realizadas para a caracterização topográfica dos eletrodos, a Figura 24 ilustra o perfilômetro usado na caracterização dos eletrodos. A Figura 25 mostra as imagens tridimensionais obtidas no perfilômetro dos eletrodos de Ferro (Peça 1) e a Figura 26 apresenta a perfilometria do Níquel.



Figura 24 – Perfilômetro CETR-PRO5003D.

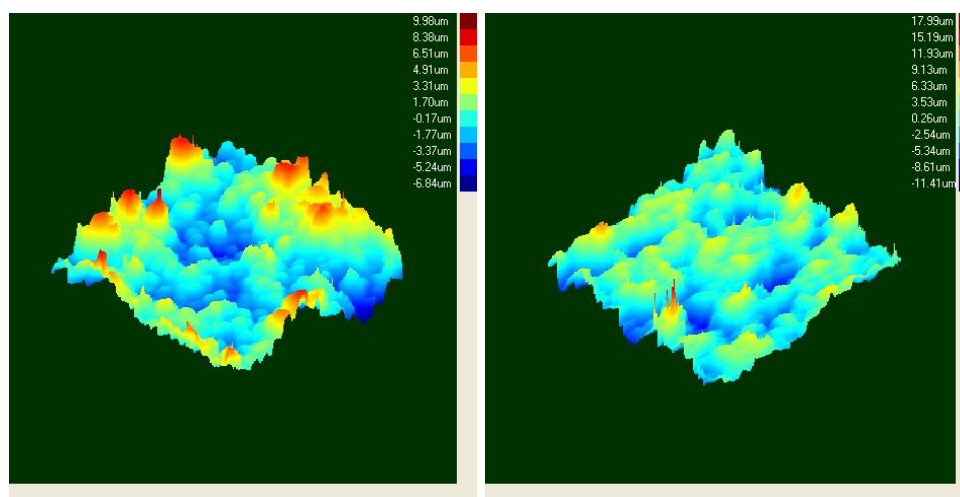
A Tabela 7 apresenta os resultados das rugosidades superficiais das peças de Ferro e Níquel, obtidas na perfilometria. Nesta Tabela é possível confirmar que o Ferro sendo mais poroso apresenta valores de rugosidades superiores aos do Níquel.



(a)

(b)

Figura 25 – Perfilometria do Ferro (a) peça 1 e (b) Ferro sem compactação



(a)

(b)

Figura 26 – Perfilometria do Níquel (a) peça 1 e (b) Níquel sem compactação

Tabela 7 - Rugosidade obtida através da perfilometria da peça 1 e da peça sem compactação para Ferro e Níquel

Amostra	Rugosidade		
	Ra (µm)	Rms(µm)	Ry(µm)
Níquel (Peça 1)	2,4±0,6	3,2±0,9	16,4±5,3
Níquel (Sem compactação)	3,0±0,3	3,8±0,5	16,7±2,5
Ferro (Peça 1)	23,0±22,8	9,6± 6,22	37,8± 23,8
Ferro (Sem Compactação)	29,7±11,7	34,9±13,6	12,2±5,31

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura das peças de Ferro e Níquel

A morfologia dos revestimentos foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio modelo JSM 6510-LV da marca JEOL, aplicando 20kV (Maliska, 2010). A Figura 27 mostra os resultados obtidos no MEV para a Peça 1 e 2 de Ferro. A Figura 28 apresenta o resultado obtido para o Ferro sem compactação, sendo possível verificar uma quantidade maior de poros na Peça sem compactação.

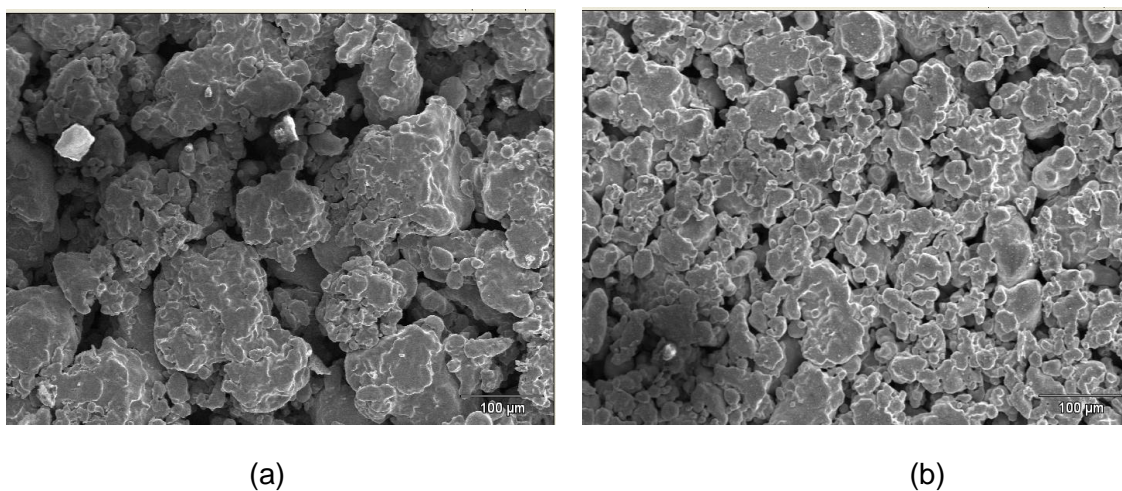


Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura do Ferro: (a) Peça 1 e (b) Peça 2.

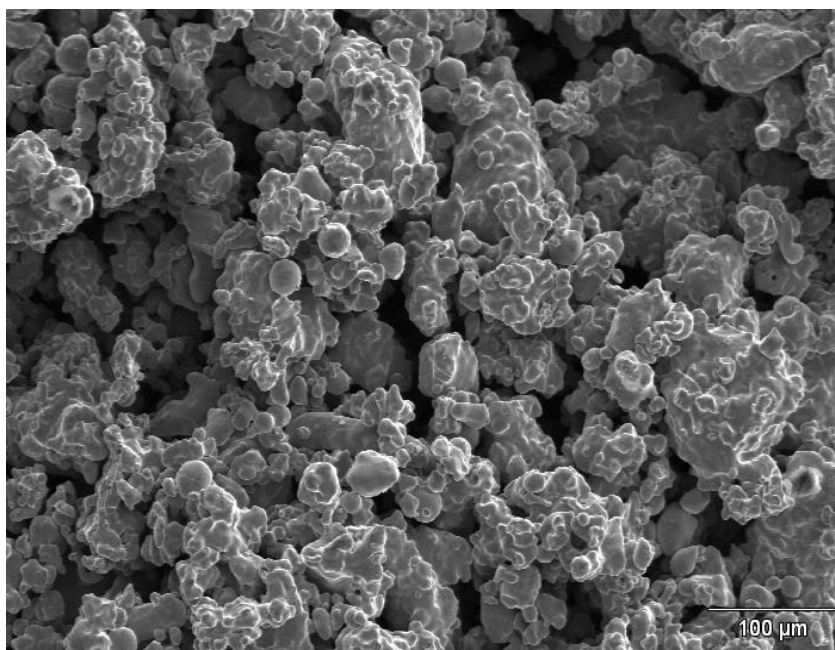
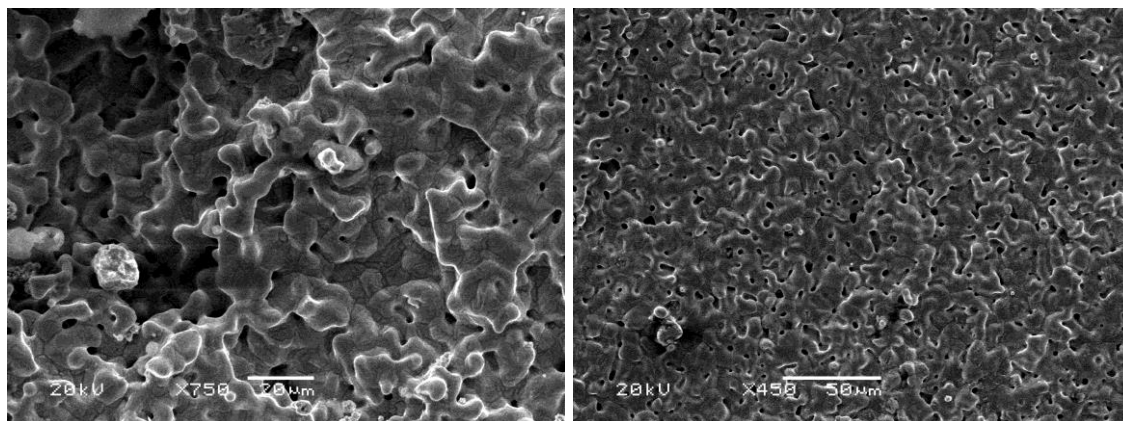


Figura 28 – Microscopia eletrônica de varredura do Ferro sinterizado sem compactação.

A Figura 29 ilustra os resultados obtidos para as Peças 1 e 2 de Níquel, sendo possível constatar que embora produzidas pelo mesmo processo de fabricação que as de Ferro, as peças de Níquel apresentam uma porosidade inferior.



(a)

(b)

Figura 29 – Microscopia óptica Níquel: (a) Peça 1 e (b) Peça 2.

A Figura 30 mostra o MEV do eletrodo de Níquel obtido sem pressão de compactação, sendo possível identificar uma quantidade maior de poros relativamente aos casos anteriores.

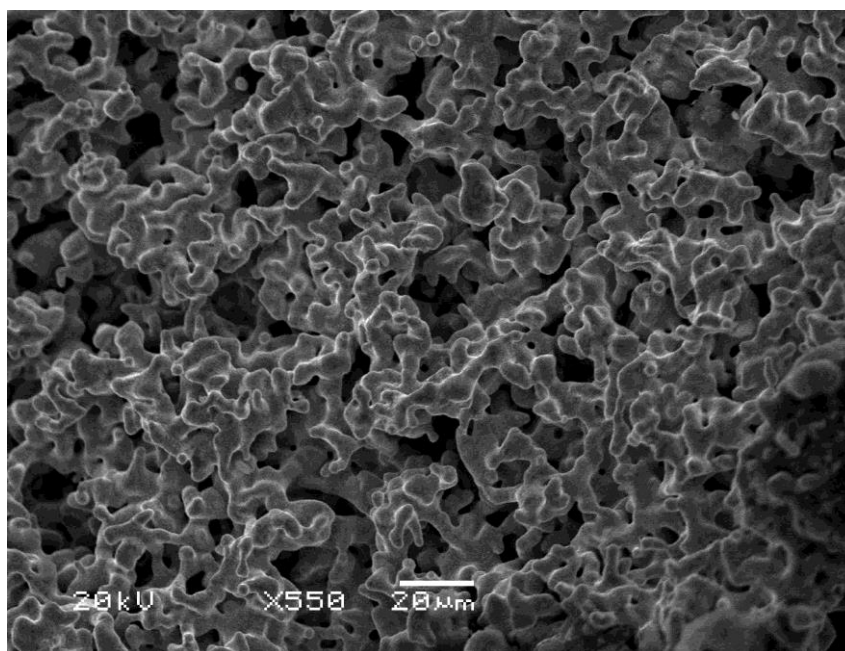


Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura do níquel sem compactação.

3.4.4 Porosidade das peças de ferro e níquel

A observação da porosidade pode ser realizada por análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura e óptica. Nas imagens de elétrons retroespalhados as fases de maior número atômico presentes no eletrodo aparecem mais brilhantes enquanto que os poros ficam escuros. É importante uma preparação cuidadosa da amostra quando o interesse está voltado para a observação da porosidade por esta técnica, pois eventuais diferenças de nível existentes na superfície podem comprometer a análise. Isto pode acontecer porque independentemente da presença de poros nesta região, as partes mais elevadas apresentam-se brilhantes na imagem obtida.

Em primeiro lugar, a técnica da análise de imagens consiste em codificar a imagem para 8 bits e posteriormente, utilizar o comando *Threshold* para indicar colorações distintas na imagem. Posteriormente, como os poros são a parte escura da imagem, é possível estimar a porcentagem dos mesmos. Os resultados na Tabela 8 mostram dados estimados através da diferença de coloração obtida nas imagens de MEV e Microscopia óptica das amostras sinterizadas.

Tabela 8 – Porosidade estimada dos eletrodos.

	Ferro	Níquel
Peça 1	29,6 %	1,5%
Peça 2	16,5%	2,4 %
Peça sem compactação	52,6%	27,2%

3.4.5 Análise de imagens com recursos da Microscopia óptica

Na microscopia ótica, o contraste da imagem resulta da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, pois o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e pelas lentes (Maliska, 2010).

A Figura 31 mostra os resultados obtidos para as amostras de Ferro observadas no microscópio óptico. A amostra confeccionada com menor pressão de compactação apresenta uma porosidade superior.

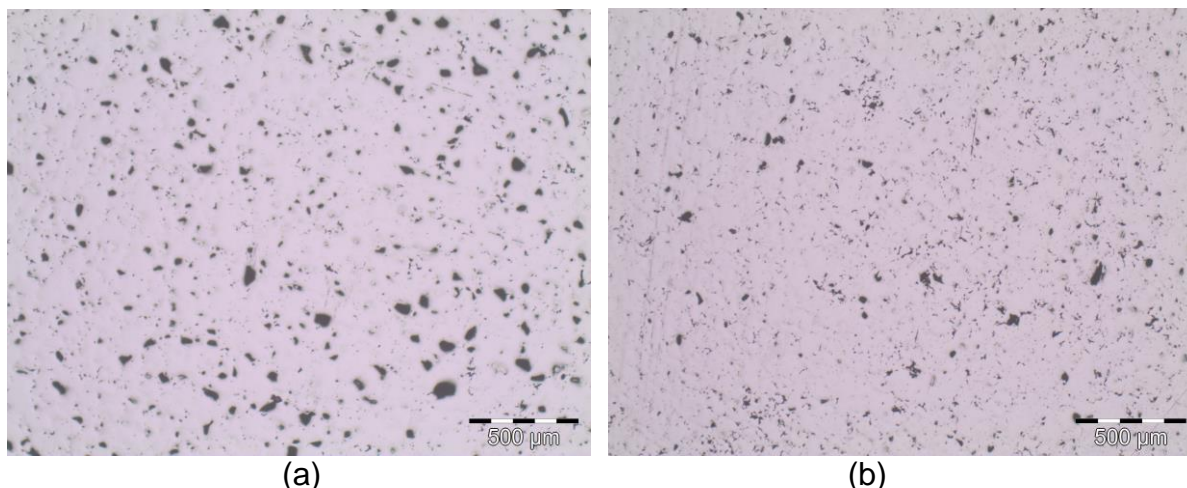


Figura 31 – Porosidade das peças de Fe por microscopia óptica: (a) Peça 1 e (b) Peça 2.

Não foi possível observar a amostra sem compactação através do microscópio óptico devido à sua elevada porosidade. Isto impossibilitou o processo de polimento da mesma, pois o pó soltava do eletrodo quando exposto ao abrasivo das lixas. A Figura 32 exhibe os resultados para o Níquel que apresentaram uma porosidade inferior à do Ferro.

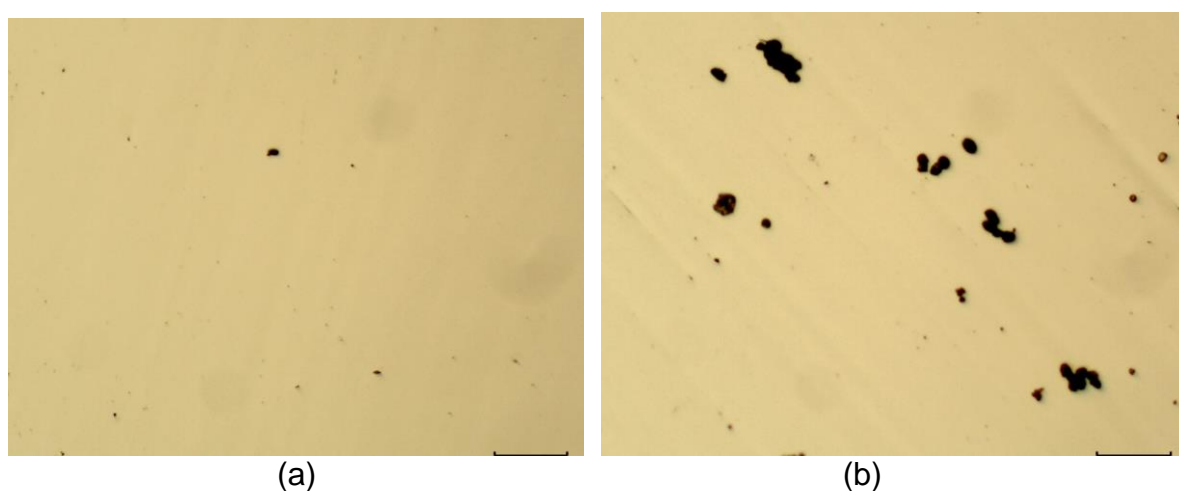


Figura 32 – Porosidade das peças de Ni por microscopia óptica: (a) Peça 1 e (b) Peça 2.

3.4.6 Ensaio de Dobramento

No dobramento, o eletrodo sofre uma deformação por flexão em prensas que fornecem a energia e os movimentos necessários para realizar a operação. A forma é conferida mediante o emprego de punção e matriz específicas até atingir o formato desejado. O eletrodo é colocado entre a matriz e o prensa-chapas e submetido a uma pressão, onde irá dobrar até romper. O valor da força aplicada no instante do rompimento indica o tempo de resistência do eletrodo neste ensaio.

Parte do eletrodo ficou presa pelo prensa – chapas, enquanto a outra parte permaneceu livre. Assim, todo o conjunto funciona como uma viga em balanço. O punção ao descer exerce a força de dobramento sobre a parte em balanço da chapa que começa a deformar. A tensão necessária para vencer o limite elástico do material para a deformação plástica (irreversível) designa-se por tensão de dobramento. A Tabela 9 lista estes valores para o Ferro e o Níquel sinterizados (sem compactação).

Tabela 9 – Força obtida no ensaio de dobramento para o Ferro e Níquel sem compactação.

Peça	Força máxima (N)
Ferro	1,20 N
Níquel	1,22N

3.5 Caracterização de um protótipo da Bateria de Ni-Fe

3.5.1 Desenvolvimento do protótipo da Bateria de Ni-Fe

A confecção de eletrodos sem a etapa de compactação apresentou maior porosidade e melhores características eletroquímicas. Considerando estas características, foi definido o processo sem compactação para fabricação dos eletrodos.

Iniciou-se então, a confecção da bateria para análise do comportamento das células eletroquímicas, inicialmente as células (1 eletrodo positivo, 1 eletrodo negativo) foram testadas individualmente.

Após os testes individuais de cada célula, foi confeccionado um protótipo de uma bateria. Este protótipo é constituído por três eletrodos de Ferro e três eletrodos de Níquel sinterizados (sem compactação) e uma solução de hidróxido de potássio (35% em volume) como eletrólito. A Figura 33 mostra a caixa da bateria confeccionada com vidro para melhor observação das reações.

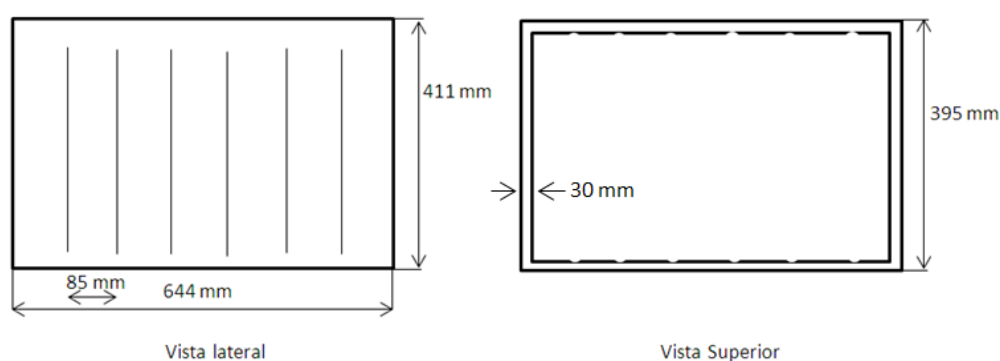


Figura 33 – Desenho esquemático da caixa do protótipo da bateria.

A Figura 34 apresenta a bateria com os eletrodos conectados em paralelo, onde os eletrodos com cor mais escura (1°, 3° e 5° da esquerda para a direita) são de ferro (ânodo), enquanto os outros são de níquel (cátodo). A conexão foi realizada através de cabos, isto é, o cabo vermelho foi usado para conectar o Níquel e o preto para conectar o Ferro. A Figura 35 exibe imagens adicionais do protótipo.

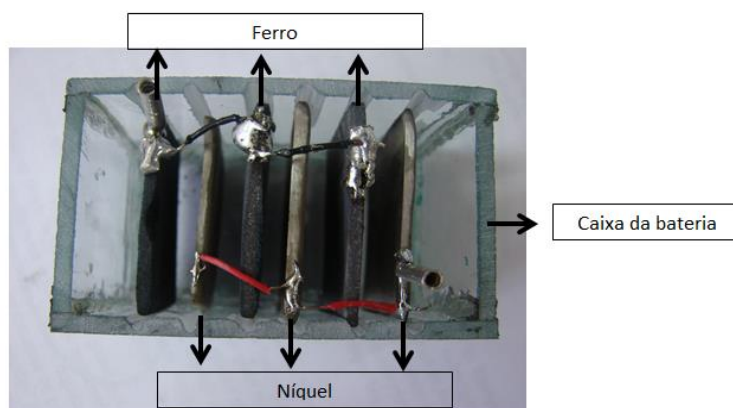


Figura 34 – Protótipo da bateria com eletrodos conectados em paralelo.

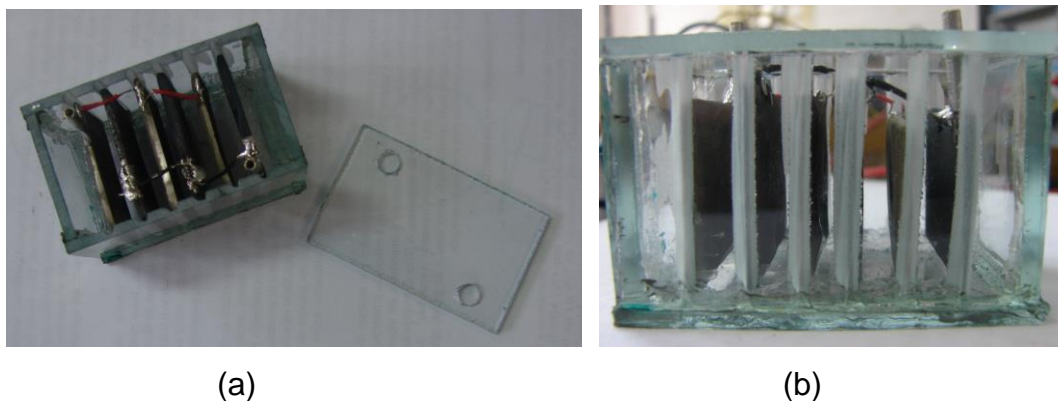


Figura 35 – Protótipo da bateria de Ni-Fe: (a) vista superior e (b) vista lateral

Após os ensaios em paralelo, os eletrodos foram conectados em série. Neste caso, os eletrodos sofrem um acréscimo de tensão enquanto a corrente permanece constante. Na conexão em paralelo ocorrem efeitos opostos, isto é, há um acréscimo de corrente, permanecendo a tensão constante.

3.5.2 Medição da curva de carga e descarga do protótipo da bateria de Ni-Fe

A bateria e os eletrodos foram carregados através do método de carga com tensão constante, isto é, a tensão de carga foi mantida, enquanto a corrente de carga variou ao longo do processo. A corrente é elevada no início e vai diminuindo progressivamente até atingir valores muito baixos indicando a finalização do processo. A descarga foi efetuada mantendo a bateria conectada a uma resistência (1Ω) e o tempo foi analisado.

A Figura 36 ilustra o circuito elétrico da conexão do sistema de carga da bateria (protótipo montado com três eletrodos de Níquel e três de Ferro), sendo possível observar que a fonte de alimentação DC está ligada em série com a bateria e com um amperímetro. O processo de carga foi realizado com uma tensão fixa e igual a 1,6 V. Neste procedimento, o nível de corrente indica o estado de carga.

A Figura 37 exhibe o circuito elétrico do processo de descarga da bateria, onde a fonte de alimentação foi substituída por uma carga resistiva de 1Ω .

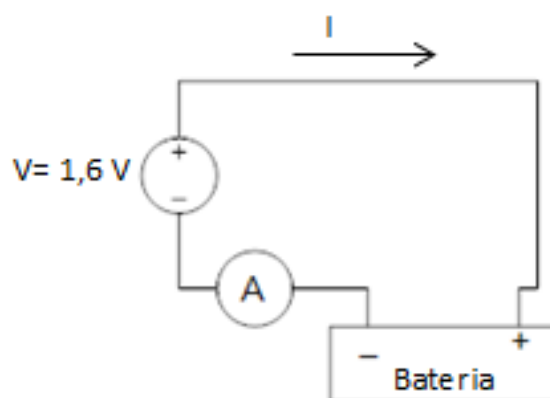


Figura 36 – Circuito elétrico do processo de carga da bateria.

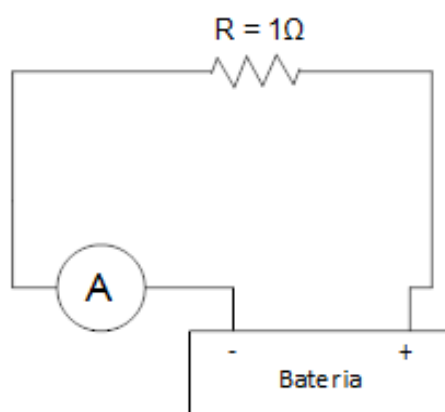


Figura 37 – Circuito elétrico do processo de descarga da bateria.

3.5.3 Resultados experimentais do protótipo de Bateria de Ni-Fe

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a carga das células de Ferro e Níquel. Uma célula é composta de um eletrodo em níquel e outro eletrodo de ferro, ambos confeccionados por metalurgia do pó, sem compactação e mergulhados no eletrólito hidróxido de potássio. A medição das células foi realizada com auxílio de um Becker onde foi inserido o eletrólito e os eletrodos. Antes de serem carregadas, as células apresentavam um tensão de 1,0V.

Tabela 10 – Carga das células

Carga	Tempo de carga(h)	Tensão (V)	Corrente (mA)
Primeira célula	0,92	1,36	119,6
Segunda Célula	1,17	1,38	123,3
Terceira célula	1,00	1,23	79,4
Média	1,03	1,32	107,43

A Figura 38 mostra o comportamento de descarga das células. Estas curvas foram obtidas pelo processo ilustrado na Figura 35, onde a célula foi descarregada com auxílio de uma resistência. O processo de descarga foi realizado seis vezes para cada célula, em seis conjuntos de células distintas (um eletrodo de Ferro e um eletrodo de Níquel). A Tabela 11 exhibe a média de tensão obtida para cada hora de medição nas células e o respectivo desvio padrão da medida.

Tabela 11 – Média de tensão de hora em hora no processo de descarga das células e desvio padrão

Hora	Média [V]	Desvio Padrão [V]
1	1,29	0,0106
2	1,22	0,0215
3	1,18	0,0369
4	1,01	0,1489

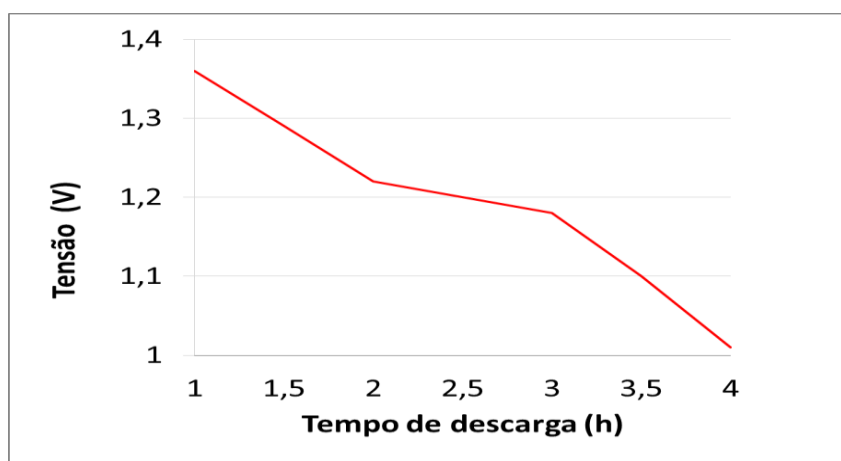


Figura 38– Variação da tensão em função do tempo no processo de descarga de uma célula da bateria de Ni-Fe por MP.

A Figura 39 exibe o comportamento de carga do protótipo da bateria de Ni-Fe por MP conectada em série (3 células), a tensão máxima de operação para a bateria contendo três células é 3,5V e a carga completa ocorrendo a partir de 4 horas, além da estabilidade da tensão é possível constatar o estado de carga completa através da fonte de alimentação (carregador) onde a corrente que estava sendo aplicada é zerada. O processo de carga foi repetido dez vezes, a Tabela 12 apresenta a média de tensão para cada hora de medição e o respectivo desvio padrão da medida.

Tabela 12 – Média de tensão de hora em hora no processo de carga do protótipo e desvio padrão

Hora	Média [V]	Desvio Padrão [V]
1	2,01	0,0730
2	2,55	0,1380
3	3,00	0,0606
4	3,37	0,1556
5	3,57	0,1262
6	3,58	0,0895

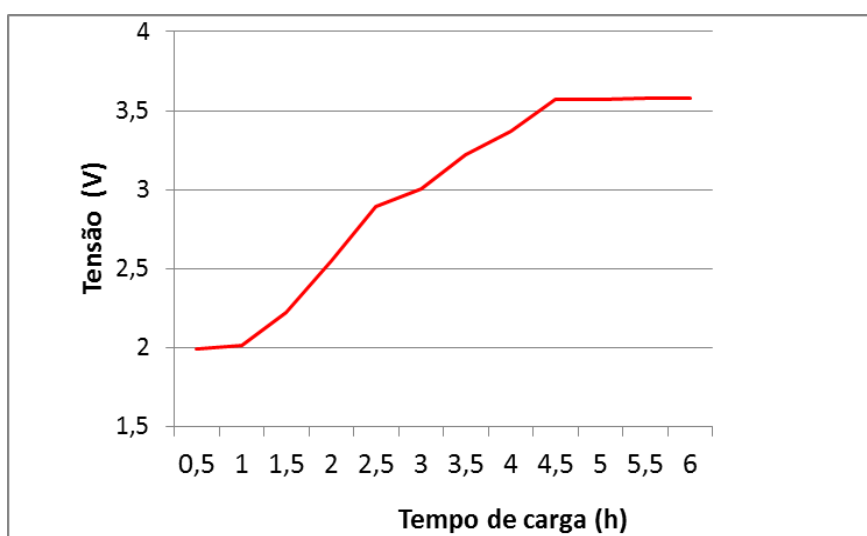


Figura 39 – Variação da tensão em função do tempo no processo de carga da bateria de Ni-Fe por MP

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As curvas de sobrepotencial demonstram o comportamento eletroquímico dos eletrodos, sendo possível constatar-se a possibilidade de realizar as reações de oxidação-redução com os sobrepotenciais mais baixos nos eletrodos obtidos por metalurgia do pó. A Figura 40 mostra o comparativo entre o eletrodo eletrodepositado obtido por Corte (2011) e o eletrodo obtido por MP sem compactação, sendo o eixo vertical a densidade de corrente ($\log i$) e o horizontal a sobretensão (η).

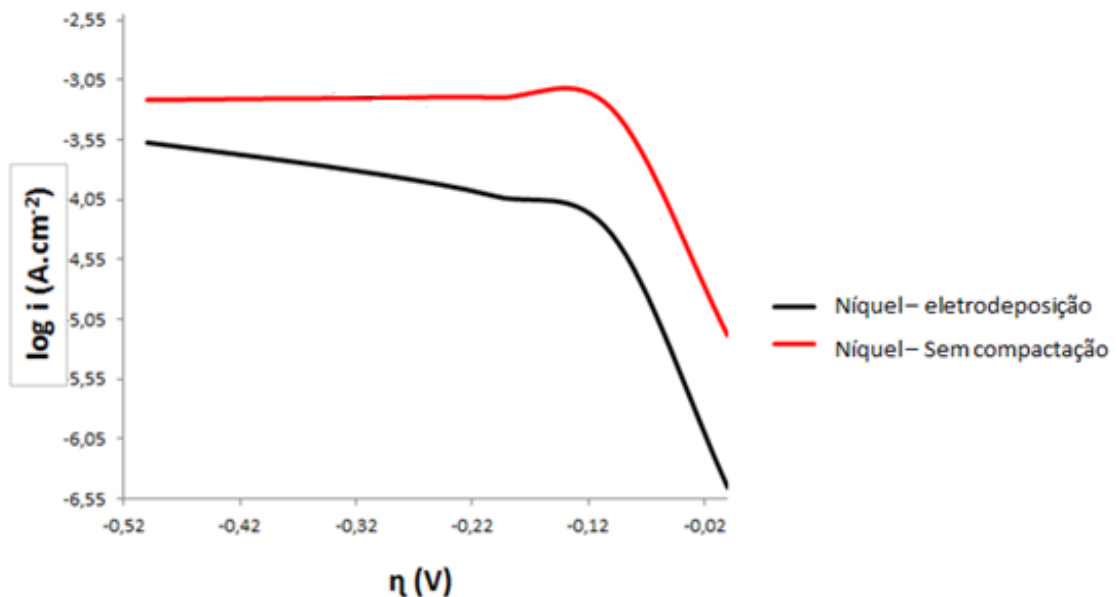


Figura 40- Comparativo eletrodo de Níquel eletrodepositado X Eletrodo MP sem compactação

O aumento da atividade eletrocatalítica dos eletrodos sinterizados não compactados pode estar associado ao aumento da área superficial, pois como foi mostrado nos resultados obtidos na perfilometria, estes revestimentos apresentaram maior valor de rugosidade (R_a , R_z , R_{ms}) que os eletrodos obtidos com compactação. Isto representa uma área superficial maior que pode ter influenciado no melhor desempenho das atividades eletroquímicas.

A Figura 41 apresenta o comparativo entre os tamanhos de aglomerados encontradas a partir das análises de microscopia eletrônica de varredura, os tamanhos encontrados levam a uma elevada área superficial, fator que contribui positivamente para a reação de oxidação-redução nos eletrodos. Resultado similar

relativo ao tamanho dos aglomerados foi encontrado no estudo de Silva (2011), que analisa o dióxido de manganês (MnO_2) como cátodo para dispositivos de armazenamento de energia.

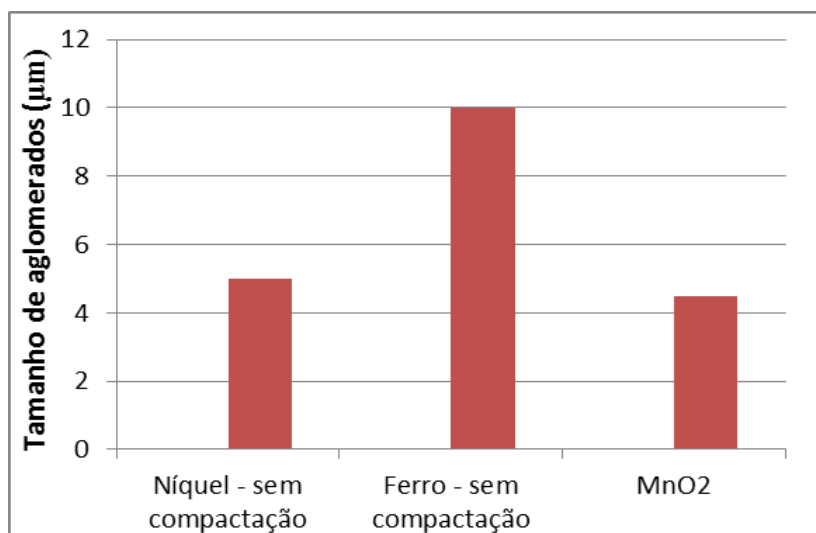


Figura 41 – Comparativo entre os tamanhos de aglomerados.

A porosidade das amostras, obtida através de análise de imagens mostra que as peças contendo mais poros são as obtidas sem o processo de compactação, sendo os índices de porosidade superiores aos encontrados em estudos por eletrodeposição e sinterização (com compactação) (Ponte, 2004; Consoni, 2007).

O ensaio de dobramento mostra que mesmo com alta porosidade, as peças apresentam uma resistência mecânica de 1,2N, o que é suficiente para a aplicação estática como eletrodos em uma bateria.

Os resultados obtidos para o protótipo foram comparados com os dados da bateria de Edison convencional. As células (um eletrodo de Ferro e um eletrodo de Níquel) obtidas por metalurgia do pó (sem compactação) apresentaram um tempo de descarga de 4 horas, enquanto que a célula comercial leva 6 horas (Figura 9) (Shukla, 2001), como pode ser visto na Figura 42.

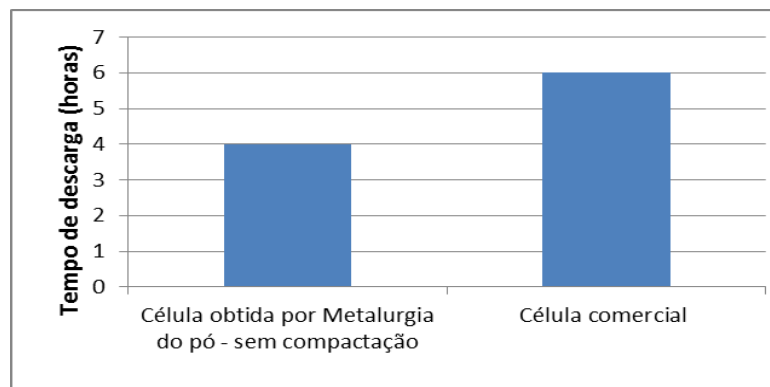


Figura 42 – Comparativo entre tempo de descarga dos eletrodos.

A Figura 43 compara os processos de carga entre uma célula do protótipo apresentado nesta dissertação e uma célula da bateria de Edison comercial (uma célula é composta de um eletrodo de Níquel e um eletrodo de Ferro, enquanto que a bateria é composta de dois eletrodos ou mais de cada). Verifica-se que o tempo de carga do protótipo composto por três células de Ferro-Níquel é duas horas.

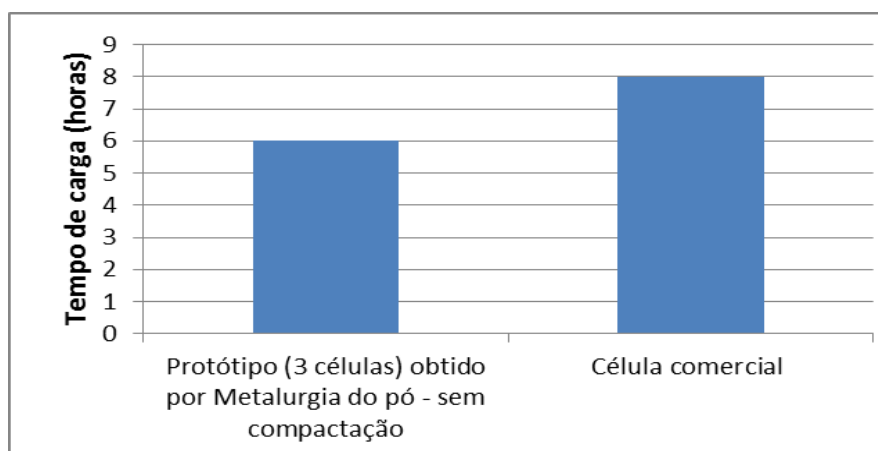


Figura 43 – Comparativo entre tempo de carga dos eletrodos.

Os dados obtidos para a bateria desenvolvida por metalurgia do pó apresentaram-se satisfatórios, uma vez que se aproximaram dos dados comerciais. Assim sendo, torna-se necessário um aprimoramento no processo, estudo de possíveis ligas de pó metálico, conforme apresentado na Figura 1.

5 CONCLUSÃO

Esta dissertação apresentou eletrodos para a Bateria de Edison utilizando a metalurgia do pó como processo de fabricação e respectiva caracterização. O eletrodo positivo é composto por Níquel, o eletrodo negativo por Ferro e o eletrólito por hidróxido de potássio, numa concentração de 35%.

A metalurgia do pó foi utilizada por permitir a aplicação de pressões de compactação distintas, resultando em peças com diferentes porosidades. O teste realizado sem a etapa da compactação resultou peças de Ferro com 52,65% de porosidade e de Níquel de 27,22%.

Os ensaios de perfilometria auxiliaram na constatação da melhor área superficial, sendo os eletrodos confeccionados sem a compactação aqueles que apresentaram as melhores características, como alta porosidade e maior rugosidade.

Os ensaios eletroquímicos dos eletrodos mostraram que estas peças sem compactação necessitaram menor energia para iniciar as reações eletroquímicas. Ou seja, estas peças foram mais eficientes no processo de conversão da energia química para elétrica do que os obtidos por eletrodeposição.

Um protótipo da bateria de Edison confeccionado por metalurgia do pó sem a etapa de compactação foi montado, contendo três eletrodos de Ferro e três de Níquel. Os resultados experimentais mostraram que a bateria obtida por metalurgia do pó apresentou um tempo de descarga de quatro horas, enquanto que a célula comercial leva seis horas.

Na operação de carga, apresentado nessa dissertação o protótipo desta pesquisa (com três células) obtido por MP foi completamente carregado em seis horas, enquanto no caso de uma célula comercial este tempo foi superior em duas horas (levou oito horas para completar um ciclo completo de carga) (Shukla, 2001).

Os resultados encontrados no desenvolvimento de eletrodos através da metalurgia do pó mostram que este processo de fabricação é promissor para confecção de eletrodos para baterias. Em resumo, as peças obtidas apresentaram uma área superficial efetiva grande e bom comportamento eletroquímico, o que é fundamental para o desenvolvimento de baterias.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Torna-se importante a continuidade desta linha de pesquisa e mais trabalhos devem ser iniciados. Como sugestões os seguintes temas podem ser abordados:

- Desenvolvimento de eletrodos para a bateria de Edison utilizando como processo de fabricação a Moldagem de pós por injeção.

- Aprofundamento do estudo dos processos de mistura e compactação de materiais sinterizados, visando melhorar as propriedades eletroquímicas dos mesmos.

REFERÊNCIAS

Alves, Líria.: *Diferença entre pilhas e baterias*. Equipe Brasil Escola. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/quimica.htm>. Acesso em: 22-01-2013. 2012.

Ambrosio, Renato Canha; Ticianelli, Edson Antonio.: *Baterias de Níquel-Hidreto Metálico. Uma Alternativa para as Baterias de Níquel-Cádmio*. Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, 2001.

Barboza, Juliano Soares.: *Caracterização de Compósitos magnéticos macios desenvolvidos através de metalurgia do pó aplicado a núcleos de máquinas elétricas rotativas*. Dissertação. PPGE3M: UFRGS, 2009.

Bocchi, N. ; Ferracin, L. C. ; Biaggio, S. R.: *Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental*. *Química Nova na Escola*, v. 11, p. 3-9, 2000.

Callister, William. D. Jr.: *Materials Science and Engineering*. 6ª edição. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

Chagas, Luciana Gomes; Urbano, Alexandre; Scarminio, Jair.: *Princípios Físicos e Químicos de Baterias de Íon Lítio*. Laboratório de Filmes Finos e Materiais. Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina. Londrina, Paraná. 2012.

Changhong.: *NF-S Series Nickel-Iron batteries for solar PV application*. Catálogo de Solar Ni-Fe. China. 2009.

Chiaverini, Vicente.: *Metalurgia do pó: técnica e produtos*. 4ª ed. 300p. São Paulo, 2001.

Consoni, D.R.; Binder, C.; Pavani, H.C.; Mello, J.D.B.; Klein, A. N.: *Estudo da Porosidade Superficial e do Comportamento Tribológico de Amostras de Ferro Puro*

Sinterizadas por Plasma. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 26, p. 117-120. Uberlândia. 2007.

Copetti, Jacqueline Biancon; Maccagnan, Mario Henrique.: *Baterias em sistemas solares fotovoltaicos*. I CBENS - I Congresso Brasileiro de Energia Solar. Associação Brasileira de Energia Solar. Cód: 3409. 2p. Fortaleza - CE. 2007.

Corte, Daniel A. Dalla; Torres, Camila; Correa, Patricia dos Santos; Rieder, Estes Schimdt; Malfatti, Célia de Fraga.: *The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes*. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 37. p. 3025-3032. International Conference on Renewable Energy 2011.

Costa, Rodolfo Felipe de Oliveira.: *Estudo da rugosidade do plano (100) do silício monocristalino submetido à corrosão anisotrópica em KOH*. Monografia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2008.

Costa, Rodrigo Calçada da.: *Reciclagem de baterias de íons de lítio por processamento mecânico*. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

Cremonesi, Alcides et al.: *A Metalurgia do Pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental*. Metallum Eventos Técnicos e Científicos. Edição: 1ª Ed. 2009.

Demar, Peter J.: *Nickel-Iron. Battery Research and Testing*. Telecommunications Energy Conference. Oswego, EUA. P.1-5. 2011.

Drouilhet, Stephen; Bertrand Johnson.: *A Battery Life Prediction Method for Hybrid Power Applications*. National Renewable Energy Laboratory. Integrated Power Corporation. Nevada. p. 2-5. 1997.

Guimarães, Ana Paula C; Ribeiro, Claudio; Bastos, Leopoldo; Valente, Luiz C. G. Silva, Patricia; Oliveira, Rosimeri.: *Manual de Engenharia de Sistemas Fotovoltaicos*. Grupo de Trabalho de Energia Solar. CRESESB. Rio de Janeiro, 2004.

HÖGANAS.: *Manual de pós de ferro e aço para componentes sinterizados*. Höganäs. 393p. 2004.

Iervolino, Fernando.: *Metalurgia do pó*. Industrial Heating. The International Journal of Thermal Technology. 2011.

Junior, Jair Garcia de Souza.: *Revestimento a base de Nióbio e Nióbio-Ferro obtido por aspersão térmica hipersônica sobre aço API 5L X70*. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.

Karsokas, Nelson; Brito, Silvio Luiz Miranda; Guimarães, Kleber; Rosseto, Cleusa.: *Influência de parâmetros como: distribuição e tamanho de partículas e pressão de compactação na porosidade de compactos a verde de aço inoxidável para fabricação de filtros*. Departamento de Engenharia Metalurgia e de Materiais. p.1-9. São Paulo. 2010.

Kauffman, Ricardo.: *Baterias Energia de Íon de Lítio. Manual do usuário*. Energia. Disponível em: <http://blogdokauffmann.files.wordpress.com/2008/12/manual-de-baterias-de-ion-de-litio1.pdf>. Acesso em: 22-10-2012. 2009.

Lacerda, Vânia Golçalves.: *Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico*. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. 2009.

Leibel, Raphael Lopes; Araújo, Leonardo Sales; Almeida, Luiz Henrique de.: *Microestrutura e dureza da superliga de níquel 718 nas condições laminada a quente e solubilizada*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.

Linden, David; Reddy, Thomas B.: *Handbook of Batteries*. 3 ed. Mc Graw-Hill Handbooks. 2002.

Losekann, Cláudio Roberto.: *Materiais não ferrosos*. Automobilística. Tecnologia de materiais. CEFETSC. Florianópolis. 2003.

Maliska, Ana Maria.: *Microscopia eletrônica de varredura*. Laboratório de Materiais – LABMAT. Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens – LCMAI. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2010.

Mansur, Herman Sander. *Técnicas de Caracterização de materiais*. Universidade Federal de Santa Catarina. 1 ed. 2012.

Marmitt, Sandro.: *Avaliação eletroquímica do desempenho de células termogalvânicas empregando líquidos iônicos como meio eletrolítico e alumínio como eletrodos*. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.

Mattos, Luana Lacy.: *Membranas nanoestruturadas de polipirrol para aplicação em baterias*. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina. 2011.

Moura, José Fernando Cánovas.: *Caracterização de baterias automotivas para uso solar fotovoltaico*. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p. 9-11. Porto Alegre, 1996.

Palmeira, Alexandre Alvarenga.: *Processos de dobramento e calandragem*. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

Pedrosa, Alexsander Ribeiro.: *Análise Química e topográfica em superfícies tratadas de implantes osseointegráveis de titânio*. Dissertação. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte. 2011.

Ponte, H. A.; Gomes, A C. T.; Maul, A M.; Ponte, M.J.J.S.: *Voltametric anodic dissolution (VAD) applied to the quantitative analysis of coating discontinuities – influence of electrodeposition parameters*. Journal of Applied Electrochemistry. v. 34. p. 147-150. 2004.

Ribeiro, J. F.; Silva, M.F.; Carmo, J. P.; Gonçalves, L.M.; Silva, M. M.; Correia, J. H.: *Solid-state thin-films lithium batteries for integration in Microsystems*. Invited Book Chapter in the book *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 3*, Edited by Bharat Bhushan. Springer. ISBN: 978-3-642-25413-0. 2012. Braga. Portugal. 2013.

Sade, Wagner. *Produção de superfícies seletivas de Ni/NiO para Aplicações em coletores solares*. Tese. Universidade do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011.

Shindo, Kazuhiko.; Arakawa, Masayasu.; Hirai, Toshiro.: *Influence of electrode materials on open-circuit voltage profiles with a temperature difference for a thermocell using a Br_2/Br^- - redox reaction*. Journal of Power Sources. Elsevier. p. 46-51. Japão. 2002.

Shukla, A. K. et al. *Nickel-based rechargeable batteries*. Power Systems Group. Journal of Power Sources. Elsevier. P. 125-148. India. 2001.

Silva, João Pedro da.: *Síntese assistida por micro-ondas de $LiMn_2O_4$, caracterização e testes como cátodo para dispositivos de armazenamento de energia*. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos. P. 31-32. São Carlos, 2011.

Sontea, Sever; Raducanu, Liviu.: *Introduction to powder metallurgy*. "constantin brâncusi" University – Engineering Faculty University's day. 8th International Conference. Târgu Jiu, Gorj, România. 2002.

Varela, Hamilton; Huguenin, Fritz; Malta, Marcos; Torresi, Roberto M.: *Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio*. Química Nova, vol. 25, n. 2, p. 287-289. 2002.

Villalva, Marcelo Gradella.: *Energia Solar Fotovoltaica: Conceitos e Aplicações. Sistemas Isolados e Conectados a Rede*. Editora Érica Ltda. 1 edição. São Paulo. 2012.

Wang, Hailiang et al.: *An ultrafast nickel-iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials*. Nature Communications. Artigo nº917.P. 1-8. Califórnia, Estados Unidos. 2012.

Wronski, Z. S.; Varin, R. A.; Czujko, T.; *Mechanical Activation and Synthesis of Nanomaterials for Hydrogen Storage and Conversion in Electrical Power Source*. J. Nanoscience and Nanotechnology. 2009.