



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



FACULTAD DE
INGENIERÍA

Agregado de fibra de carbono en placas negativas de
baterías de plomo-ácido: efecto en las propiedades
fisicoquímicas y electroquímicas de la placa y su relación
con la performance eléctrica de la batería

Mariana Silva Morán

Programa de posgrado en Ingeniería de la Energía
Facultad de Ingeniería
Universidad de la República

Montevideo - Uruguay
Junio de 2022



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



FACULTAD DE
INGENIERÍA

Agregado de fibra de carbono en placas negativas de
baterías de plomo-ácido: efecto en las propiedades
fisicoquímicas y electroquímicas de la placa y su relación
con la performance eléctrica de la batería

Mariana Silva Morán

Tesis de Maestría presentada al Programa de
Posgrado en Ingeniería de la Energía, Facultad de
Ingeniería de la Universidad de la República, como
parte de los requisitos necesarios para la obtención
del título de Magister en Ingeniería de la Energía.

Director de tesis: Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez
Codirector de tesis: Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo

Montevideo - Uruguay
Junio de 2022

INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE LA DEFENSA DE TESIS

Ph.D. Profa. Célia de Fraga Malfatti
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), RS, Brasil

Ph.D. Prof. Rubens Nunes de Faria Júnior
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), SP, Brasil

Ph.D. Prof. Iván Jachmanián
Facultad de Química, Udelar, Uruguay

Montevideo - Uruguay
Junio de 2022

Dedico este trabajo a mis hijos

Clara, Federica y Salvador.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a mi tutor Dr. Andrés Cuña por su aporte técnico, por su apertura en compartir su conocimiento de manera humilde y por el esfuerzo realizado y el apoyo brindado para que este trabajo se pudiera concretar, guiándome en resolver los desafíos técnicos que debieron ser resueltos para hacer posible llegar a esta etapa. Le agradezco también por compartir su laboratorio y equipos de trabajo. Agradezco a mi cotutor, Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo, por su aporte técnico y su disponibilidad para compartir y transmitir su conocimiento y por permitirme disponer del material de trabajo.

A todos quienes colaboraron con los ensayos y el procesamiento de los resultados: Leopoldo Suescun (DETEMA, FQ), Sofía Favre (Física, Fing), Natanael Batista (Baterías Automotivas Ltda)

A mi familia y amigos por el apoyo y motivación para realizar este trabajo y llegar a esta etapa, y por los valores humanos en que me formaron y compartimos. También agradezco compañeros de trabajo del IEM, con quienes comparto el trabajo diario y me acompañaron en este proceso.

RESUMEN

El aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero y su impacto en el cambio climático es una realidad consensuada a nivel científico. Los esfuerzos de la comunidad científica se han focalizado en la mejora y el desarrollo de tecnologías que impacten en una disminución de las emisiones de CO_{2e} y/o en su captura, de modo de lograr disminuir su concentración en la atmósfera terrestre. Dentro de los sectores con mayores emisiones de gases de efecto invernadero se encuentra el sector transporte. Aquí las investigaciones han apuntado al desarrollo de vehículos eléctricos y/o híbridos, con el objetivo de disminuir el consumo de combustibles de origen fósil. Cambios en el comportamiento de los consumidores, motivados por las políticas establecidas por los gobiernos y por el desarrollo de las tecnologías de movilidad, determinarán los tipos de vehículos que se utilicen en las próximas décadas.

En los últimos años, varios trabajos científicos han reportado que la adición de materiales de carbono al electrodo negativo en las baterías de plomo-ácido puede mejorar el rendimiento eléctrico de estos acumuladores de energía. En este trabajo se estudió el efecto de agregar una fibra de carbón activado (FC) a la placa negativa de una batería de plomo-ácido. Se compararon las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y eléctricas de una placa negativa con adición de 0.1 (% en peso) de FC y de la misma placa sin adición de FC. Las pruebas eléctricas de las baterías que contienen FC mostraron un aumento en el número de ciclos de carga, hasta un 47.8 % más, en comparación con la batería que no contiene FC. Esta mejora estaría relacionada con una mejora de las propiedades electroquímicas (mayor capacidad de carga y menor resistencia) y texturales (mayor superficie específica) provocadas por la adición de la fibra.

Por otro lado, se evaluó el posible impacto en el mercado uruguayo de las importaciones de componentes de baterías plomo ácido, así como de las exportaciones de este tipo de baterías en desuso, debido a la modificación en el desempeño de las baterías plomo ácido provocada por la adición de la FC. Distintos escenarios de cómo se

compondrá el parque automotor uruguayo fueron proyectados a 2030 y 2040, en base a las políticas públicas vinculadas al cambio climático que el gobierno uruguayo ha establecido. Las proyecciones a más largo plazo, indican que para 2040 el parque automotor uruguayo estará compuesto entre un 86% y 51% por vehículos con motores de combustión interna. Es estos, las baterías plomo ácido continuarán dominando el mercado y el cambio en el mercado hacia baterías plomo ácido con el agregado de la fibra disminuyen aproximadamente en un 35% las importaciones de componentes de baterías y las exportaciones de baterías ya utilizadas.

Palabras claves:

Fibra de carbono activado, Acumuladores de energía, Batería de plomo ácido, Electrodo negativo

ABSTRACT

The increase in the concentrations of greenhouse gases and their impact on climate change is a consensus reality at the scientific level. The efforts of the scientific community have focused on the improvement and development of technologies that impact on a reduction in CO_{2e} emissions and/or their capture, in order to reduce its concentration in the Earth's atmosphere. The transportation sector is one of the sectors with the highest greenhouse gas emissions. Here, research has pointed to the development of electric and/or hybrid vehicles, with the aim of reducing the consumption of fossil fuels. Changes in consumer behavior, motivated by the policies established by governments and by the development of mobility technologies, will determine the types of vehicles used in the coming decades.

In recent years, several scientific works have reported that the addition of carbon materials to the negative electrode in lead-acid batteries can improve the electrical performance of these energy accumulators. In this work, the effect of adding an activated carbon fiber (CF) to the negative plate of a lead-acid battery was studied. The physicochemical, electrochemical and electrical properties of a negative plate with addition of 0.1 (% by weight) of CF and of the same plate without addition of CF were compared. Electrical testing of the CF-containing batteries showed an increase in the number of charge cycles, up to 47.8% more, compared to the non-CF-containing battery. This improvement would be related to an improvement in the electrochemical properties (greater load capacity and lower resistance) and textural properties (greater specific surface area) caused by the addition of the fiber.

On the other hand, the possible impact on the Uruguayan market of imports of lead acid battery components, as well as exports of this type of disused batteries, due to the change in the performance of lead acid batteries caused by the addition of CF was evaluated. Different scenarios of how the Uruguayan automotive fleet will be composed were projected for 2030 and 2040, based on the public policies linked to climate change

that the Uruguayan government has established. Longer-term projections indicate that by 2040 the Uruguayan vehicle fleet will be made up of between 86% and 51% of vehicles with internal combustion engines. In these, lead acid batteries will continue to dominate the market and the shift in the market towards lead acid batteries with the addition of fiber decreases imports of battery components and exports of batteries already used by approximately 35%.

Key words:

Activated carbon fiber, Energy accumulators, Lead acid battery, Negative electrode

Lista de figuras

Figura 1.1 Emisiones globales netas de CO ₂ por sector para escenario de emisiones de CO ₂ cero en 2050.....	2
Figura 1.2 Proyecciones de consumo de combustibles líquidos en el transporte.....	3
Figura 3.1 Esquema de etapas del proceso para obtención de las placas de las BPA	13
Figura 3.2 Diseño de una rejilla convencional.....	18
Figura 3.3 Clasificación de vehículos eléctricos (a) sistemas en serie (b) sistemas en paralelo	23
Figura 3.4 Representación esquemática de la distribución de sulfato de plomo en una placa negativa en condiciones de (a) baja tasa de descarga y (b) alta tasa de descarga.....	26
Figura 3.5 Millones de unidades de vehículos eléctricos / híbridos por región y por tipo	29
Figura 3.6 Proyecciones de aumento de millones de unidades de vehículos eléctricos / híbridos.	30
Figura 4.1 Fotografías de las placas obtenidas. a) Placa negativa de la BPA. b) Placa positiva de la BPA	35
Figura 4.2 Foto correspondiente a una parte de la placa negativa utilizada como electrodo de trabajo en los experimentos electroquímicos realizados en la configuración de tres electrodos. ..	43
Figura 4.3 Desvío de la fase (φ).....	45
Figura 4.4 Diagrama de Argand representando el vector impedancia	46
Figura 4.5 Diagrama de Nyquist genérico, donde se representa la parte imaginaria de la impedancia (Z'') en función de la parte real (Z') para un experimento de EIS de frecuencia variable.	47
Figura 5.1 Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K, obtenida para la FC.....	53
Figura 5.2 Micrografía SEM obtenidas de las FC.....	53
Figura 5.3 Microscopía óptica de las muestras Pb (a) y Pb+FC (b).....	54
Figura 5.4 Micrografías SEM obtenidas para diferentes muestras: (a) Placa negativa curada sin FC descargada (b) Placa negativa sin FC formada y cargada (c) Placa negativa curada con fibra descargada.	56
Figura 5.5 Imágenes SEM de las muestras de Pb (a) y Pb + FC (b). c) y d) Mapeo del contenido de carbono determinado por SEM+EDS para la placa negativa con FC.....	57
Figura 5.6 (a) Muestra curada de Pb+FC, (b) Muestra cargada de Pb+FC.....	57
Figura 5.7 Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K, obtenida para las placas con y sin fibra (Pb+FC y Pb).	58
Figura 5.8 Difractogramas de las muestras curadas.	60
Figura 5.9 Voltagrama obtenido para las muestras a 10 mV s ⁻¹	62
Figura 5.10 Diagrama de Nyquist obtenido para las muestras a diferentes potenciales Hg/Hg ₂ SO ₄ . a) -0.9 V b) Ampliación del gráfico anterior en la región de altas frecuencias c) -1.0 V y d) -1.1 V.	64
Figura 5.11 Tensión de descarga vs número de ciclos obtenida del ensayo eléctrico según EN 50342-6/2015 para las muestras con y sin FC.....	65
Figura 5.12 Evolución del parque automotor híbrido y eléctrico en Uruguay en unidades.	66

Figura 5.13 Proyección de la flota de vehículos eléctricos en Uruguay.	68
Figura 5.14 Proyección de la flota de vehículos con motores CI en Uruguay.	69
Figura 8.1 Voltametrías obtenidas a (a) 5mVs^{-1} y (b) 2mVs^{-1}	84
Figura 8.2 Ajuste del diagrama de Nyquist de la placa negativa a $-0.9\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ (sat) y circuito eléctrico equivalente para muestras a) sin FC y b) con FC.....	85
Figura 8.3 Ajuste del diagrama de Nyquist de la placa negativa a $-1.0\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ (sat) y circuito eléctrico equivalente para muestras a) sin FC y b) con FC.....	86
Figura 8.4 Ajuste del diagrama de Nyquist de la placa negativa a $-1.1\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ (sat) y circuito eléctrico equivalente para muestras a) sin FC y b) con FC.....	87

Lista de tablas

Tabla 3.1. Características de distintos tipos de baterías comercializables	9
Tabla 3.2 Composición de la receta comercial para producción del material activo positivo y densidad final.	14
Tabla 3.3 Composición de la receta comercial para producción del material activo negativo y densidad final.	15
Tabla 3.4 Proyecciones de flota eléctrica en Uruguay, en porcentaje según tipo de vehículo.	31
Tabla 4.1 Composición química de las placas negativas	34
Tabla 4.2 Composición de reactivo para ataque químico de la pasta	37
Tabla 5.1 Parámetros texturales de las muestras.	59
Tabla 5.2. Ángulos 2θ y parámetros (h k l) para picos correspondientes a compuesto 3BS.	60
Tabla 5.3 Parque automotor activo en Uruguay: automóviles, pick up, utilitarios, SUV, crossover, rural, taxis, remises.	67
Tabla 5.4 Importación de Uruguay de componentes de baterías (en miles de kg).	70
Tabla 5.5 Venta de autos 0km e ingreso (en miles de kg) de BPA por esta vía a Uruguay.	70
Tabla 5.6 Exportaciones de baterías usadas (en kg) desde Uruguay.	71
Tabla 5.7 Importación, exportación usadas e ingreso de componentes de BPA por autos 0km (en miles de kg) a Uruguay y cálculo del % de recuperación.	71
Tabla 5.8 Proyección de importaciones para Uruguay de BPA (miles de kg) con sin FC, para ambos escenarios.....	74
Tabla 5.9 Resumen de datos de importaciones, recuperación y dispersión de BPA para el período 2023 – 2042.....	75
Tabla 8.1 Valores de R_s y RCT para circuito equivalente correspondiente a -0.9V	85
Tabla 8.2 Valores de R_s y RCT para circuito equivalente correspondiente a -1.0V	86
Tabla 8.3 Valores de R_s y RCT para circuito equivalente correspondiente a -1.1V.....	87

Lista de abreviaturas y símbolos

3BS	Sulfato de plomo tribásico monohidrato ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)
4BS	Sulfato de plomo tetrabásico ($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$)
BaSO_4	Sulfato de bario
BET	Modelo de ajuste Brunauer-Emmett-Teller
BEV	Vehículos eléctricos a batería
BLI	Batería de ion litio
BPA	Batería plomo ácido
CI	Combustión interna
CO_2e	Dióxido de carbono equivalente
d_p	Diámetro de poros
DOD	Profundidad de descarga
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectrómetro de energía dispersiva
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ESH	Electrodo simple de hidrógeno
FC	Fibra de carbono
FCEV	Vehículos eléctricos con celdas de combustible de hidrógeno
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HEV	Vehículos híbridos eléctricos
HRPSoC	Servicio de estado de carga parcial de alta velocidad
IEA	<i>International Energy Agency</i>

MA	Ministerio de ambiente
MAN	Material activo negativo
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MIEM	Ministerio de industria energía y minería
PAN	Poliacrilonitrilo
Pb	Plomo
PbO	Óxido de plomo
PbO ₂	Dióxido de plomo
Pb ₃ O ₄	Tetraóxido de plomo
PbSO ₄	Sulfato de plomo
PHEV	Vehículos eléctricos híbridos enchufables
S _{BET}	Área superficial BET
SLI	Batería tipo start, lighting and ignition
SoC	Estado de carga
VC	Voltametría cíclica
V _T	Volumen de poro total

1.	Introducción	1
2.	Objetivos	6
2.1	Objetivo general.....	6
2.2	Objetivos específicos.....	6
3.	Marco teórico.....	7
3.1	Generalidades y principios de funcionamiento de las baterías	7
3.2	Baterías plomo – ácido.....	9
3.2.1	Química de las BPA y desafíos de la operación.....	9
3.2.2	Fabricación de las placas	12
3.2.3	Rejilla	17
3.2.4	Electrolito	18
3.3	Definiciones de parámetros eléctricos de baterías.....	19
3.3.1	Capacidad nominal (C)	19
3.3.2	Tasa de descarga (tc).....	19
3.3.3	Densidad de corriente de carga/descarga	20
3.3.4	Potencial de corte (Ec)	20
3.3.5	Estado de carga (SoC).....	21
3.3.6	Profundidad de descarga (DOD).....	21
3.3.7	Vida útil	21
3.4	Uso de baterías en automoción	21
3.4.1	Baterías en vehículos de combustión interna y vehículos híbridos	21
3.4.2	Dificultades operacionales de las BPA en automoción: sulfatación de la placa negativa	24
3.4.3	Materiales de carbono en placas de BPA.....	26
3.5	Reciclabilidad de las BPA.....	27
3.6	Proyecciones mundiales y para Uruguay del parque automotor eléctrico.....	29
4.	Materiales y métodos	32
4.1	Síntesis de la fibra de carbono	32
4.2	Síntesis de las placas negativas y positivas de las BPA.....	33
4.3	Técnicas de caracterización estructural, morfológica y textural de los materiales	35

4.3.1	Difracción de rayos X (DRX).....	35
4.3.2	Ensayo metalográfico	36
4.3.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	37
4.3.4	Análisis de la textura porosa	38
4.3.5	Caracterización electroquímica de las placas negativas	42
4.4	Ensayos eléctricos de las baterías completas	48
4.5	Procedimiento para proyección del parque automotor de Uruguay.....	49
4.6	Procedimiento y herramientas utilizadas para estudiar el mercado de las BPA en Uruguay 50	
5.	Resultados y su discusión.....	52
5.1	Caracterización textural y morfológica de la FC.....	52
5.2	Evaluación de la pasta correspondiente al electrodo negativo	53
5.3	Caracterización superficial de las placas por microscopía óptica	54
5.4	Caracterización morfológica y química de las placas mediante SEM/EDS.....	55
5.5	Caracterización textural de las placas negativas.....	58
5.6	Caracterización estructural de las placas mediante DRX	59
5.7	Caracterizaciones electroquímicas de las placas negativas en tres electrodos	61
5.9	Proyección del mercado automotor en Uruguay.....	66
5.10	Consumo y recuperación de BPA en Uruguay.....	69
5.11	Proyecciones del mercado uruguayo de BPA.....	72
6.	Conclusiones y trabajo a futuro	76
7.	Referencias.....	78
8.	Anexos	84
8.1	Anexo I: Voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido.	84
8.2	Anexo II: Ajuste de los resultados de la IES para la obtención de los circuitos eléctricos equivalentes.	85

1. Introducción

El crecimiento de la población mundial y la migración campo – ciudad son algunos de los factores que han influido en el aumento del consumo de energía a nivel mundial en las últimas décadas. La demanda de energía primaria a nivel mundial, se ha visto incrementada en un 75% entre 1990 y 2018 (*British Petroleum [BP],2020*). Las emisiones de gases de efecto invernadero acompañaron esta tendencia al alza, aumentando en un 45% las emisiones anuales en dicho período y alcanzando en 2018 un record de emisiones de 55.3 GtCO₂e (2019, UN *Environment Programme*). En efecto, el 2019 fue el segundo año con registros de temperaturas más altas y se prevé que la temperatura llegue a aumentar hasta 5°C para fines del siglo XXI respecto a la era pre industrial en caso que no se tomen acciones para revertir los efectos del cambio climático. Escenarios de cero neto de emisiones de CO₂e para 2050 o antes, prevén un aumento de 1.5°C de la temperatura global para el 2100, lo que minimizaría los peores impactos del cambio climático.

Alcanzar el cero neto de emisiones para 2050, requiere de un rápido despliegue e incremento de uso de tecnologías limpias ya existentes en el mercado, así como el desarrollo de nuevas tecnologías. Sumado a esto, se espera un cambio en el patrón de comportamiento de los consumidores, promoviendo un uso responsable y eficiente de la energía.

Si se analizan los cambios requeridos por sector para lograr el cero neto en 2050, según el escenario planteado por la *International Energy Agency [IEA]*, el sector de

generación de energía eléctrica es el de mayores emisiones y el que lograría las reducciones más rápidas, seguido por el sector industria y por el transporte (Fig. 1.1).

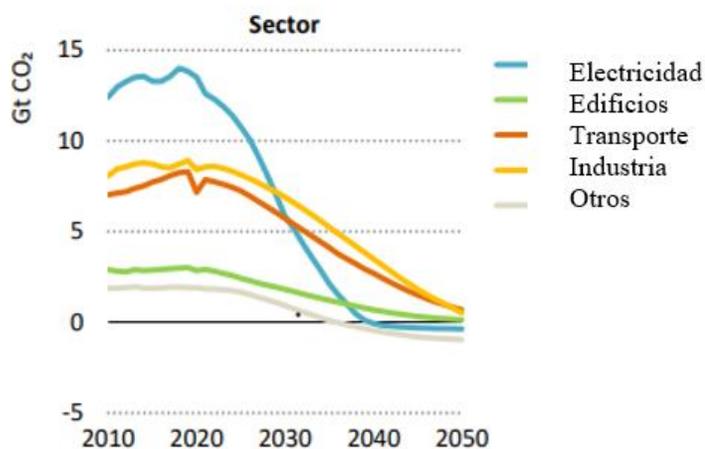


Figura 1.1 Emisiones globales netas de CO₂ por sector para escenario de emisiones de CO₂ cero en 2050.

Fuente: Adaptado de IEA, 2021.

En el sector transporte, que ha sido históricamente dependiente de productos energéticos derivados del petróleo, parte de la disminución de las emisiones de CO₂ vendrán dadas por la disminución en el consumo de dichos combustibles de origen fósil, que pasarían de 56 Mb/d en 2018 a 16 Mb/d en 2050 (Fig. 1.2) (BP,2020). Otros factores responsables de la disminución de generación de gases de efecto invernadero en este sector son el aumento de eficiencia y cambios en el comportamiento de los usuarios (IEA, 2020).

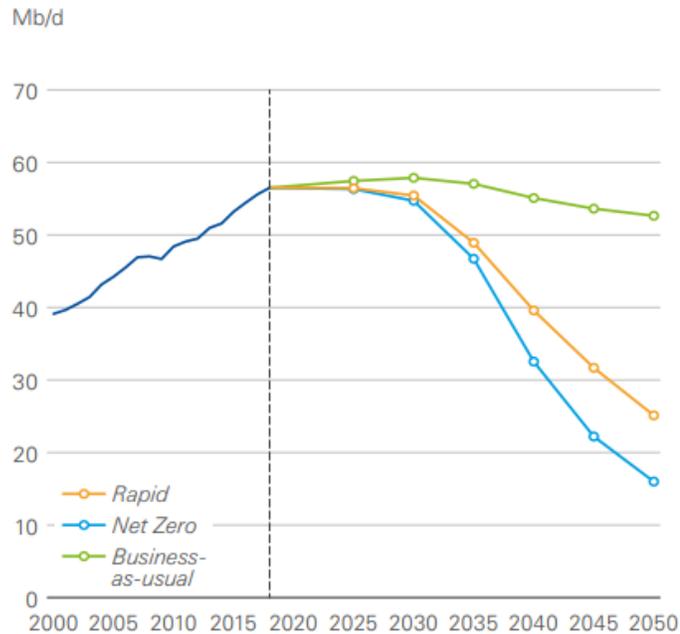


Figura 1.2 Proyecciones de consumo de combustibles líquidos en el transporte.

Fuente: BP, 2020.

Nota: El escenario Rapid presenta una serie de políticas públicas que prevén la disminución del 70% de las emisiones de carbono para 2050; en el Net Zero se suman cambios en el comportamiento de la sociedad y prevé una disminución del 95% de las emisiones de carbono para 2050; en el escenario Business as usual las políticas públicas y el comportamiento social evoluciona a la velocidad vista en el pasado reciente.

Dentro de este sector, los diferentes medios de transporte presentan desafíos distintos frente a la descarbonización, y todos ellos requieren de políticas que impulsen cambios en la modalidad de consumo. En paralelo, el desarrollo y la mejora de las tecnologías existentes pueden jugar un papel clave en esta transición. En este sentido, el esfuerzo de la comunidad científica está direccionado en la mejora de la eficiencia de los vehículos y dispositivos para la movilidad eléctrica existentes, y al desarrollo de nuevas tecnologías que permitan un uso masivo del transporte mediante vehículos puramente eléctricos o al menos híbridos.

Los vehículos de transporte de pasajeros de carretera en el sector autos eléctricos incluyen los vehículos eléctricos a batería (BEV, por sus siglas en inglés), los vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV, por sus siglas en inglés), vehículos híbridos

eléctricos (HEV, por sus siglas en inglés) y vehículos eléctricos con celdas de combustible de hidrógeno (FCEV, por sus siglas en inglés).

En la mayoría de estos vehículos eléctricos una batería plomo - ácido es utilizada para abastecer la electrónica del vehículo, pero este tipo de baterías no son las utilizadas como almacenadores de energía para alimentar el motor eléctrico del vehículo. Las baterías plomo – ácido son ampliamente utilizadas en movilidad vehicular no eléctrica y en otras aplicaciones que requieren la acumulación/suministro de energía eléctrica. Básicamente, este tipo de baterías están formadas por un electrodo de Pb (placa negativa) y otro de PbO₂ (placa positiva) sumergidas en un electrolito consistente en una solución de ácido sulfúrico. El proceso de almacenamiento/entrega de energía eléctrica se da a través de las reacciones redox que ocurren en los electrodos correspondientes (Garche, et al, 2017) (Nunes, et al, 2014).

Las exigencias requeridas por los vehículos eléctricos (más complejos desde el punto de vista de demanda eléctrica y con mayores requerimientos de eficiencia energética que los vehículos convencionales), implican mejoras en las siguientes características de las baterías plomo – ácido: i) vida útil; ii) aceptación de carga dinámica; iii) minimizar la formación de gases y de pérdida de agua (especialmente cuando se utilizan materiales de carbono en la placa negativa); iv) mejorar el rendimiento a temperaturas elevadas; v) supresión de la corrosión durante los ciclos de alta velocidad de carga hasta el estado parcial de carga (HRPSoC por sus siglas en inglés) (Garche, et al, 2017) (Mosley, et al, 2019).

Diferentes trabajos científicos reportado en los últimos años, sugieren que el agregado de materiales de carbono a la placa negativa de la batería plomo - ácido, puede tener diferentes efectos beneficiosos en la performance de la batería final (Flores, et al, 2011) (Hao, et al, 2017) (Mosley, et al, 2018) (Pengynag, et al, 2015) (Saravanan, et al, 2013). La gran diversidad de los materiales de carbono, con diferentes características fisicoquímicas y electroquímicas, determina un amplio universo de posibles tipos de materiales carbonosos para este tipo de aplicaciones, cuyas características particulares pueden

determinar diferentes efectos en el comportamiento fisicoquímico y electroquímico de la placa negativa y de la batería como un todo.

En este trabajo se estudia el efecto del agregado de una fibra de carbono a la placa negativa de una batería de plomo-ácido, como afecta las características de la placa y el desempeño de la batería, correlacionando las características fisicoquímicas y electroquímicas de la placa con el desempeño eléctrico de la batería. Adicionalmente, se estudia el posible impacto en el consumo y en la gestión ambiental derivado de la mejora de las baterías por el agregado de la fibra de carbono, considerando información relativa al parque automotriz uruguayo, sus proyecciones y estadísticas acerca del recambio/cantidades comercializadas por año.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es estudiar el efecto del agregado de fibra de carbono en placas negativas baterías convencionales de plomo-ácido en el funcionamiento de la batería y su posible impacto en el mercado uruguayo.

2.2 Objetivos específicos

- i. Determinar el efecto del agregado de una fibra de carbono en la placa negativa de baterías de plomo-acido, en las características fisicoquímicas de la placa.
- ii. Determinar el efecto del agregado de la fibra en las características electroquímicas de la placa negativa.
- iii. Establecer la correlación entre las características fisicoquímicas y electroquímicas de la placa adicionada con fibra de carbono, y los principales parámetros de funcionamiento de la batería en condiciones reales.
- iv. Determinar el beneficio del agregado de fibra de carbono en términos de vida útil de la batería en el mercado uruguayo, considerando también el posible impacto ambiental.

3. Marco teórico

3.1 Generalidades y principios de funcionamiento de las baterías

Una batería es un dispositivo que almacena energía en forma química y la libera de manera controlada como energía eléctrica. Se clasifican en primarias y secundarias. Las primarias son aquellas que no pueden ser recargadas eléctricamente, mientras que las últimas pueden ser recargadas eléctricamente mediante la inversión de la polaridad del circuito externo, dando lugar a la conversión electroquímica de sus componentes activos (Nunes, et al, 2014).

Las primeras baterías secundarias fueron desarrolladas en 1859 por el físico francés Gastón Planté y fueron del tipo plomo-ácido (BPA), comenzando su uso en el sector automoción en 1881. Su posterior desarrollo, hizo que fuera una tecnología rápidamente desplegada en distintos sectores del transporte (terrestre, marino y vehículos a tracción eléctrica como los autoelevadores), telecomunicaciones, almacenamiento de energía eléctrica y tecnologías de la información, siendo su uso más conocido hoy como batería de arranque en automóviles el más extendido en la actualidad. En este último, las BPA tienen 150 años de trayectoria siendo el sistema de almacenamiento predilecto para distintos usos en vehículos de motores de combustión interna, utilizándose para satisfacer diferentes necesidades eléctricas del vehículo, desde la iluminación hasta el encendido. De esta forma, en la actualidad, las BPA son reconocidas por ser una tecnología madura, confiable y segura, además de ser económicamente rentables.

Las BPA pueden ser clasificadas según el régimen de ciclos de carga y descarga a los que será sometida durante su funcionamiento (García, 2010):

- Baterías de tracción, con uso en vehículos eléctricos (en general elevadores, grúas horquillas, carros de golf, sillas de rueda.). Están diseñadas para suministrar cantidades relativamente bajas de corriente por largos períodos de tiempo, soportando un elevado número de ciclos profundos de descarga.
- Baterías estacionarias, se utilizan para almacenar energía eléctrica. Sus funciones son variadas, siendo la forma más extendida de funcionamiento la espera para entregar energía en caso de falla de tensión de la red, como por ejemplo en aplicaciones de sistemas de alarma y alumbrado de emergencia entre otros. Este tipo de baterías están constantemente cargadas para compensar su pérdida de capacidad debido a la autodescarga. Están diseñadas para resistir descargas profundas esporádicas.
- Baterías de arranque o SLI (por sus siglas en inglés *Starting, Lighting, and Ignition*), están diseñadas para entregar energía durante el arranque auxiliar de un motor de combustión interna; se utilizan en autos camiones, motos, tractores, entre otros. Genera un pico de corriente de gran intensidad durante pocos segundos y se recuperan debido a un alternador durante todo el uso del vehículo de trabajo.

Existen en el mercado, otras baterías del tipo secundarias como ser las de níquel – cadmio, níquel –hidruros metálicos y las de ion litio (BLI). Dentro de estas las que compiten en el sector de automoción son las BLI, siendo aptas tanto para aplicaciones portátiles como para sistemas de almacenamiento estacionario. Según puede apreciarse en la Tabla 3.1, estas baterías presentan algunas ventajas sobre las de BPA: mayor energía específica y densidad de energía, mayor potencia específica y densidad de potencia y mayor vida útil. Desde el punto de vista de la automoción, la alta capacidad de acumulación de energía en un relativo bajo peso, es su principal ventaja con respecto a otras baterías. Sin embargo, como contrapartida, las BLI presentan mayores costos y desafíos en cuanto a seguridad vs las BPA (Garche, et al, 2017).

Tabla 3.1. Características de distintos tipos de baterías comercializables

Fuente: Garche, et al, 2017.

Tipo de batería	Energía específica (W h kg ⁻¹)	Potencia específica (W kg ⁻¹)	Ciclo de vida	Eficiencia	% de descarga por mes (a 25°C)
Plomo – ácido	35	150	400	80%	3 -5 %
Níquel – Cadmio	50	400	1,500	70%	20%
Níquel – hidruro metálico	90	300	1,000	75%	30%
Litio – ion	200	400	1,500	93%	2- 3%

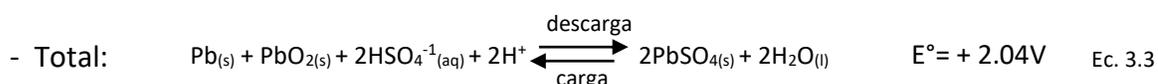
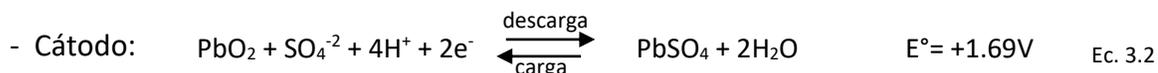
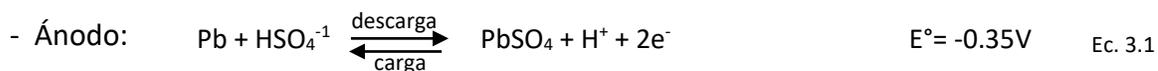
3.2 Baterías plomo – ácido

En esta sección se describe el funcionamiento de las BPA, sus componentes principales, así como los métodos de obtención.

3.2.1 Química de las BPA y desafíos de la operación.

Las BPA utilizan dióxido de plomo (PbO₂) como material activo en el electrodo positivo (también denominada como placa positiva), plomo (Pb) como material activo en el electrodo negativo (también denominada como placa negativa) y una solución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 40 % (m/m) aproximadamente, como electrolito. Las semi-

reacciones electroquímicas que ocurren en cada electrodo durante los procesos de carga/descarga de la batería describen mediante las siguientes ecuaciones (Nunes, et. al, 2014):



Durante la descarga, el material de ambos electrodos es convertido a sulfato de plomo (PbSO_4), lo que provoca una disminución de la concentración de ácido sulfúrico en la solución del electrolito. Durante la carga las reacciones que tienen lugar son las inversas: el sulfato de plomo se convierte en plomo y dióxido de plomo en la placa negativa y positiva respectivamente, restaurándose así la concentración de ácido sulfúrico del electrolito.

En ambos casos el conductor sólido de electrones (PbO_2 en la placa positiva y Pb en la negativa) reacciona con el H_2SO_4 para formar PbSO_4 que es un producto sólido no conductor. Durante la descarga, el producto de reacción generado en ambos electrodos provoca un aumento de volumen de la fase sólida, siendo este aumento de volumen un 92% en la placa positiva y un 164% en la placa negativa. El rendimiento de la batería está ligado a la continuidad de contacto e interacción de los reactivos. Esto requiere que inicialmente los reactivos sólidos tengan una alta área superficial y que durante la operación de la batería no exista acumulación de sulfato de plomo, disminuyendo así el área activa y generando un producto no conductor (Mosley, 2004).

Durante la carga y cuando la batería se aproxima a su máximo estado de carga, la mayor parte de material activo se encuentra como Pb y PbO_2 y una serie de reacciones

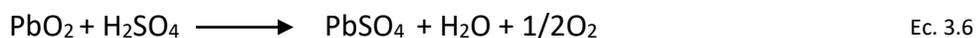
secundarias tienen lugar, siendo las responsables del desprendimiento de gases. En la placa negativa el gas que se desprende es hidrógeno (H₂), mientras que en la positiva se desprende oxígeno (O₂) (Ec. 3.4 y Ec. 3.5). Estas reacciones secundarias pueden aumentar la presión de aquellas baterías que están selladas y también reducir el volumen de electrolito. La pérdida de volumen del electrolito provoca que parte de los electrodos no esté en contacto con el electrolito, disminuyendo así la superficie de contacto entre los reactivos. El secado de los electrodos aumenta la resistencia interna de la batería pudiendo causar un calentamiento excesivo durante la carga y, en consecuencia, una mayor tasa de pérdida de gases (Mosley, Rand, 2004).



Otro de los problemas que pueden presentar este tipo de baterías es la estratificación del electrolito. En condiciones normales la concentración del ácido sulfúrico es homogénea en toda la batería. Durante la carga el H₂SO₄ es producido entre las placas y debido a su mayor densidad tiende a acumularse en la zona inferior de la batería provocando la estratificación de su concentración. Como consecuencia el material activo no es utilizado en forma uniforme, siendo el de la zona superior subutilizada debido a la falta de ácido. En estas condiciones, la zona inferior de las placas trabaja en exceso y con el paso del tiempo los cristales de sulfato que se van formando crecen en tamaño en esta zona y luego el proceso de reducción de estos cristales se ve impedido, dando lugar a lo que se conoce como sulfatación de la placa (Mosley, Rand, 2004). La sulfatación, conversión irreversible de sulfato de plomo a plomo, de la placa negativa puede ocurrir también por los sucesivos ciclos de carga y descarga. Este fenómeno se explica en la sección 3.4.2.

La autodescarga es otro de los procesos que afectan a las BPA. Se llama así a la reacción que tiene lugar cuando la batería esta almacenada o conectada a circuito abierto. Las BPA sufren pequeñas tasas de autodescarga en comparación con otras baterías. La

pérdida de carga almacenada varía según el período de la vida útil en que se encuentre la batería, siendo de 0.5% por día en baterías nuevas y llegar hasta 5% por día en baterías envejecidas. La reacción de reducción del PbO_2 a H_2SO_4 es la responsable de este fenómeno (Ec. 3.6). El proceso de autodescarga es dependiente de la temperatura de operación, aumentando al aumentar la temperatura. El límite inferior del rango de temperatura en la que una BPA puede operar está dado por la pérdida de conductividad del electrolito; el límite superior está acotado por el aumento de las velocidades de las reacciones de corrosión y por la velocidad de autodescarga (Nunes, et al, 2014).



También existe otra reacción no deseada que tiene lugar entre la rejilla y el material activo y que produce corrosión en la rejilla del electrodo positivo. En casos extremos, la corrosión da como resultado la desintegración de la rejilla y el colapso de la placa.

3.2.2 Fabricación de las placas

Los electrodos o placas de las BPA están compuestos por una rejilla y por el material activo. El material de partida para formar el material activo de las placas positivas y negativas es el plomo metálico.

Las etapas para la obtención de las placas de las BPA se esquematizan en la Fig.

3.1.

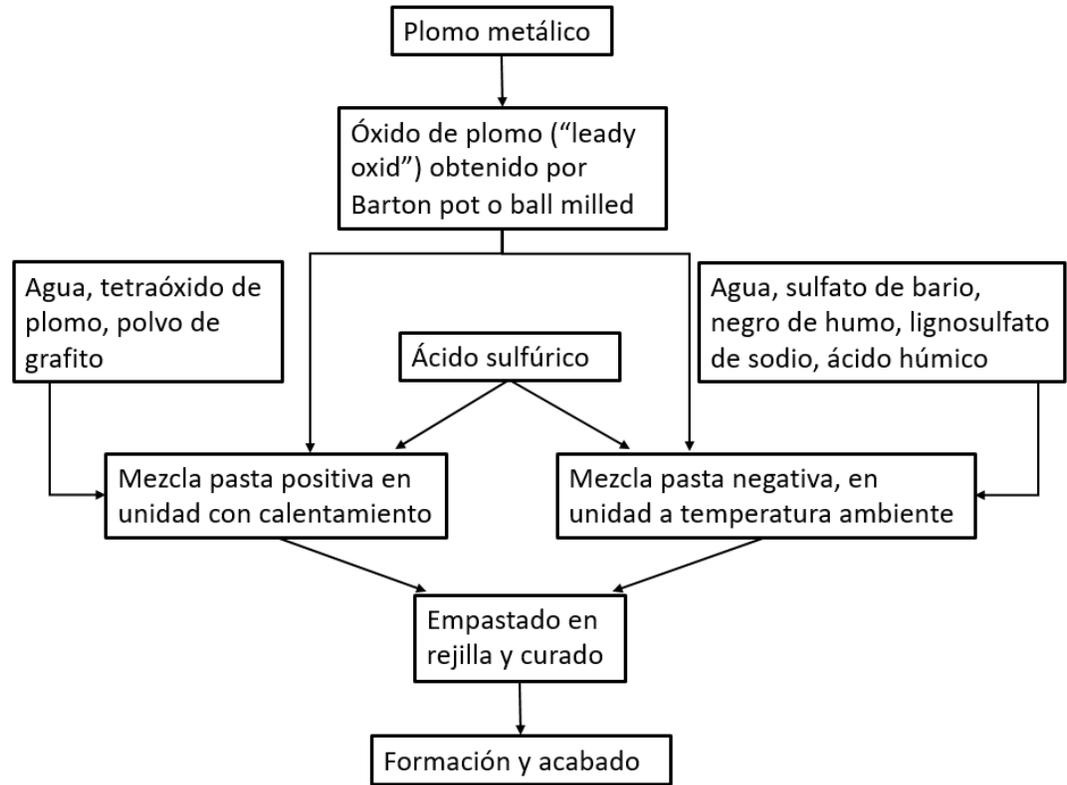


Figura 3.1 Esquema de etapas del proceso para obtención de las placas de las BPA

3.2.2.1 Obtención del óxido de plomo

La primera etapa consiste en la oxidación de plomo metálico (Pb) a óxido de plomo (PbO). El óxido de plomo presenta dos estructuras polimórficas:

- α -PbO de estructura cristalina tetragonal
- β -PbO de estructura cristalina ortorómbica.

Existen dos métodos a nivel industrial para la obtención del PbO, llamados *Barton pot*, donde el Pb fundido se oxida con aire, y *ball mill*, donde el Pb se muele en atmósfera de aire. Ambos procesos se realizan en batches y las condiciones de operación del mismo, como el control de la temperatura de trabajo y el flujo del aire, determinan el tamaño de partícula obtenido y la proporción de las fases α y β en el óxido final. El α -PbO es estable a bajas temperaturas y la transición entre ambas fases ocurre en el entorno de los 486 a 489°C. Si el enfriamiento desde la fase β se produce de forma rápida, fuera de las

condiciones de equilibrio, entonces el β -PbO seguirá existiendo a temperaturas bajas. Como la reacción de oxidación del plomo es exotérmica es necesario controlar la temperatura del proceso por debajo de 486°C, ya que bajo esta temperatura se favorece la producción de α -PbO que es la forma deseada para luego formar la pasta de la batería. En el método *Barton pot* se obtiene una mezcla que alcanza valores de 70% de α -PbO y 30% β -PbO; mientras que en el método *ball mill* se obtiene prácticamente 100% α -PbO. El último también logra óxidos con mayores áreas específicas y con menores tamaños de partícula. Como contrapartida, el método *ball mill* es 3 veces más costoso en términos energéticos que el método *Barton pot* y el empastado suele ser más dificultoso con el óxido obtenido por el método *ball mill*. Ambos métodos obtienen polvo de plomo oxidado al 70-85% con una distribución de tamaño de grano característica. El mismo óxido de plomo se utiliza para la producción de placas tanto positivas como negativas (Pavlov, 2011).

3.2.2.2 Obtención de la pasta

La pasta para el material activo positivo se prepara a partir de óxido de plomo, tetraóxido de plomo (Pb_3O_4), ácido sulfúrico, polvo de grafito y agua, en proporciones según la Tabla 3.2. Estos reactivos se colocan en un reactor mezclador y se eleva su temperatura.

Tabla 3.2 Composición de la receta comercial para producción del material activo positivo y densidad final.

Fuente: Jung, et al, 2016.

Material	Cantidad
PbO	25 kg
H ₂ SO ₄	1.6 L
Agua	4.41L
Pb ₃ O ₄	1.25 kg
Polvo de grafito	0.075 kg
Densidad de la pasta	3.7 kg L ⁻¹

Las pastas para el material activo negativo se preparan a partir de óxido de plomo, ácido sulfúrico, agua y aditivos como sulfato de bario (BaSO_4), negro de humo y ligninas, a los que se llama expansores, en proporciones según la Tabla 3.3. La mezcla se produce en reactores a temperatura ambiente. El sulfato de bario se agrega como agente de nucleación para los sulfatos de plomo que se producen durante la descarga. Por tanto, la distribución homogénea de partículas de sulfato de bario ayuda a minimizar el tamaño de los cristales de sulfato de plomo durante la descarga de la batería y también maximizar su conversión a plomo durante la carga. El lignosulfato de sodio puede adsorberse en partículas de plomo y estabiliza la estructura mecánica de la pasta. También evita el crecimiento continuo de sulfato de plomo durante la descarga. El agregado de compuestos de carbón aumenta el área superficial de la pasta, la conductividad y la porosidad. Estos conceptos se expanden en la sección 3.4.3 (Jung, et al, 2016).

Tabla 3.3 Composición de la receta comercial para producción del material activo negativo y densidad final.

Fuente: Jung et al, 2016.

Material	Cantidad
PbO	25 kg
H_2SO_4	1.5 L
Agua	3.65L
BaSO_4	0.2 kg
Negro de humo	0.075 kg
Lignosulfonato de sodio	0.04 kg
Ácido húmico	0.15 kg
Densidad de la pasta	4kg L^{-1}

Al mezclar óxido de plomo y ácido sulfúrico se obtienen distintos compuestos:

- $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3BS), se obtiene cuando la relación $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$ en porcentaje en peso es mayor al 8%.

- $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ (4BS) se obtiene cuando la relación $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$ en porcentaje en peso es menor al 6%. Este compuesto asegura una larga vida útil a la batería, pero su capacidad inicial es menor que el valor nominal y son necesarios varios ciclos para alcanzar la capacidad nominal.

El tamaño de los cristales de 3BS o 4BS y la cantidad de líquido en la pasta determinan la porosidad de la pasta, que a su vez es responsable de la porosidad de las masas activas obtenidas (Jung, et al, 2016).

3.2.2.3 Deposición de la pasta y curado

Una vez obtenida la pasta y alcanzada la densidad y consistencias requeridas, esta es esparcida por las rejillas y un equipo que utiliza rodillos hace solidificar la pasta mediante presión mientras otro rodillo elimina el exceso de la misma logrando la adherencia de la masa a la rejilla. Las placas, formadas por la rejilla y la pasta, luego se colocan en una cámara de temperatura y humedad controlada durante varios días (3 - 4 días dependiendo del destino de la placa), donde se realiza la etapa de curado. En este proceso se logra la adhesión de la pasta a la rejilla, por medio de una reacción entre la pasta y la superficie de la aleación de la rejilla, y se oxida el plomo libre de la pasta. Durante el proceso de curado, a humedad relativa del 95%, si la temperatura se mantiene por arriba de los 70°C , la pasta será mayoritariamente 4BS. En cambio, si la temperatura se controla por debajo de los 70°C se obtendrá mayoritariamente 3BS. Si la placa tiene como destino una BPA del tipo SLI, entonces se prioriza la formación de 3BS. En cambio, si el destino de la placa es para una batería de ciclo profundo se priorizará la formación de 4BS (Liu, et al, 2009) (Pavlov, 2011).

3.2.2.4 Formación y acabado

Las placas curadas, ya ensambladas en las carcasas de las baterías o sin ensamblar se sumergen en tanques en una solución de ácido sulfúrico y se pasa corriente eléctrica a través de las mismas, llamado proceso de formación. En este paso el plomo esponjoso se forma en las placas negativas: todos los materiales relacionados con Pb(II) se reducen electroquímicamente a Pb metálico con una estructura de matriz porosa. En el caso de las placas positivas, la pasta positiva se convierte en β -PbO₂. Finalmente, las placas se lavan con agua y se secan a una temperatura menor a 80°C, siendo el secado de las placas negativas en atmósfera libre de oxígeno o en vacío (Jung, et al, 2016).

3.2.3 Rejilla

El material activo de plomo se empasta sobre rejillas de aleaciones a base de plomo para formar las placas que componen a ambos electrodos de las BPA. La rejilla también tiene la función de conducir la corriente eléctrica por toda la placa. La aleación de plomo incluye aleantes como calcio y estaño. El objetivo del agregado de calcio en la aleación es aumentar la dureza, el agregado de estaño mejor el comportamiento frente a la corrosión de la rejilla. Las rejillas de las baterías convencionales están formadas por un marco que sostiene la malla, del mismo material, pero de menor espesor, sobre la que efectivamente se empastan los materiales activos de plomo, y una oreja que por donde se conecta cada placa de batería al resto de los componentes de la batería (Fig. 3.2). En su diseño, se debe tener en cuenta que debe soportar las tensiones mecánicas inducidas por la variación de volumen del material activo, ya que durante la descarga el volumen del material adherido a la red aumenta, y durante la carga el volumen disminuye. Las rejillas se producen mediante fundición, o mediante técnicas de laminación y expansión (Pavlov, 2011).

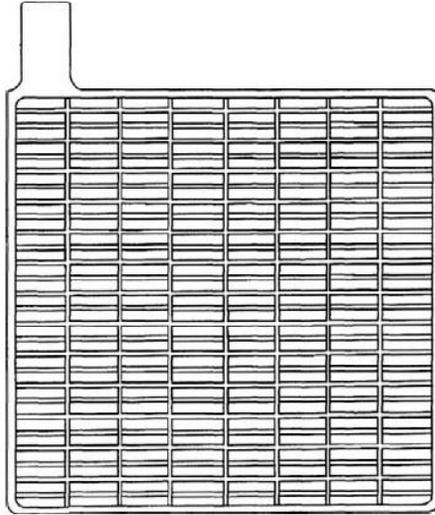


Figura 3.2 Diseño de una rejilla convencional

Fuente: Pavlov, 2011.

3.2.4 Electrolito

Las BPA utilizan como electrolito soluciones de ácido sulfúrico. El electrolito en este caso además de actuar como conductor de iones, como en cualquier batería para cerrar el ciclo de corriente mediante el transporte de iones al interior de la celda, tiene el papel de ser un reactivo en las reacciones electroquímicas que tienen lugar en las baterías. Es por esto que la concentración del electrolito varía durante la operación de la batería en función del estado de carga, variando su densidad entre 1.30 y 1.10 g cm^{-3} cuando está cargada y descargada respectivamente. Tanto la densidad específica como la resistencia eléctrica del electrolito varían con la temperatura. En particular, la resistencia eléctrica aumenta al disminuir la temperatura. Las condiciones de temperatura en la que las BPA pueden trabajar son especificadas por los fabricantes y en general están dentro del rango de -40 a 60°C (Nunes, et al, 2014).

3.3 Definiciones de parámetros eléctricos de baterías

En esta apartado se explican los conceptos de capacidad nominal, tasa de descarga, densidad de corriente de carga/descarga, estado de carga, profundidad de descarga, potencial de corte, necesarios para analizar el comportamiento eléctrico de la batería.

3.3.1 Capacidad nominal (C)

La capacidad nominal de la batería es una medida de la cantidad de corriente que puede extraerse de una batería durante un tiempo determinado. Se calcula aplicando una corriente de descarga constante a lo largo del tiempo. El tiempo se cuenta desde el inicio de la descarga hasta que el potencial eléctrico decrece al valor del potencial límite inferior o potencial de corte (Nunes, et al, 2014).

$$C = I \times t \quad \text{Ec. 3.7}$$

Se mide en amperios por hora (Ah) y depende del valor de la corriente de descarga, la temperatura a la que se realizó el ensayo y del potencial de corte.

La capacidad nominal de una batería se expresa con un índice que indica el tiempo durante el cual se realizó la descarga. Por ejemplo, una batería con una capacidad de 5Ah y un tiempo de descarga de 20 horas, debe expresarse como $C_{20} = 5 \text{ Ah}$.

3.3.2 Tasa de descarga (t_c)

El rol de una batería es almacenar energía eléctrica en un momento dado y liberarla posteriormente de forma controlada. La tasa de descarga de una batería representa el tiempo de descarga de la misma cuando se descarga a su capacidad

nominal. Está relacionada con la capacidad nominal de la batería y con la corriente solicitada en la descarga por la siguiente ecuación:

$$t_c = \frac{I}{C} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde I es la corriente de descarga en ampere y C la capacidad nominal de la batería en ampere/hora (Nunes, et al, 2014).

3.3.3 Densidad de corriente de carga/descarga

La densidad de corriente de carga y descarga de una electrodo o batería relaciona la intensidad, ya sea de carga o de descarga, con la masa del material activo utilizado en el electrodo o con su área (Nunes, et al, 2014).

$$\rho_i = \frac{I}{m_A} \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$\rho_i = \frac{I}{A_s} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde I es la intensidad, m_A es la masa activa del electrodo y A_s su área superficial.

3.3.4 Potencial de corte (E_c)

El potencial de corte o potencial límite más bajo (E_c) es el potencial más bajo que se le permite alcanzar a una batería bajo prueba. Para cada tipo de batería, se determina un valor para este potencial. Una descarga superior a este valor puede dañar la batería o acortar su vida útil.

3.3.5 Estado de carga (SoC)

Indica el estado de carga de la batería de manera porcentual, considerando su estado de carga al 100% cuando la batería tiene almacenada la máxima energía posible (Ehsani, et al, 2004).

3.3.6 Profundidad de descarga (DOD)

Es la relación entre la capacidad en amperios-hora (Ah) entregada por una batería durante su descarga y la capacidad nominal de la misma. Es un parámetro alternativo al SOC para saber el estado de carga de una batería. Cuando el SOC disminuye, el DOD aumenta (Ehsani, et al, 2004).

3.3.7 Vida útil

La vida útil se mide en ciclos de carga, estos ciclos indican cuantas veces podemos descargar una batería y volverla a cargar sin que pierda sus propiedades. La vida útil de las baterías está influenciada por el régimen de descarga (corriente de descarga y profundidad), por la temperatura de operación y también por el modo de carga y operación.

3.4 Uso de baterías en automoción

3.4.1 Baterías en vehículos de combustión interna y vehículos híbridos

Los primeros automóviles fueron impulsados a vapor. Sobre finales del siglo XIX se introducen los autos a combustión interna (CI) en el mercado, utilizando primero gas de carbón y luego derivados del petróleo como combustibles. Las baterías inicialmente se utilizaron para alimentar las luces y en general se recargaban fuera del automóvil,

funcionaban como un sistema independiente del mismo. Este tipo de vehículo introduce a partir de la década de 1910 una electrificación en su funcionamiento que permitió encender y mover los limpiaparabrisas. Luego, en las décadas de 1920 y 1930 se desarrolló el encendido eléctrico del motor por batería, anteriormente realizado a manivela manual (Reasbeck, Smith, 1997).

Sobre las últimas décadas del siglo XX, se toma conciencia de la contaminación provocada por el uso de combustibles de origen fósil y de la dependencia del sector automoción sobre este energético. Esto, sumado a la crisis del petróleo y sus efectos en el precio en la década del 70, colocó en primer plano la importancia de la utilización eficaz de los combustibles. Los esfuerzos desde entonces se han direccionado en desarrollar vehículos eléctricos o híbridos.

Las funciones de las baterías de 12 V utilizadas en vehículos con motores de CI son las siguientes: arranque del motor en frío, entregar electricidad a las cargas del vehículo en los casos que alternador no satisface la demanda, alimentar las cargas en reposo (ej radio y ventilador con vehículo apagado, alarma, reloj), compensar fluctuaciones del voltaje en el sistema eléctrico (Pavlov, 2011).

En cuanto a los automóviles eléctricos o híbridos, los BEV funcionan exclusivamente con un motor eléctrico y baterías, sin motor de combustión; almacenan electricidad en sus baterías cargándose a través de la red convencional de distribución eléctrica. Los vehículos híbridos (HEV) combinan las técnicas de propulsión de los motores de CI y los eléctricos. La propulsión se consigue utilizando la potencia del motor eléctrico, la del motor a combustión o una combinación de ambos tipos de motores. El objetivo de esta combinación es disminuir las emisiones a través de una reducción del consumo de combustible. Existen dos tipos de HEV clasificados según como trabaje el motor de CI y el motor eléctrico (Fig. 3.3). En los sistemas en paralelo el motor de combustión interna y el eléctrico trabajan en conjunto, pero operan independientemente. En los sistemas en serie el motor de CI impulsa un generador, y el motor eléctrico utiliza la electricidad resultante para impulsar las ruedas. Existen distintos grados de HEV que se clasifican según como sea

el flujo de energía entre el motor de CI, el motor eléctrico y las baterías: *start-stop*, micro, leve, moderados, completo y enchufable. La reducción de las emisiones de CO₂ va del entorno de 4% para los del tipo *start-stop* a más de un 20% en los PHEV (Garche, et al, 2017) (Ehsani, et al, 2004).

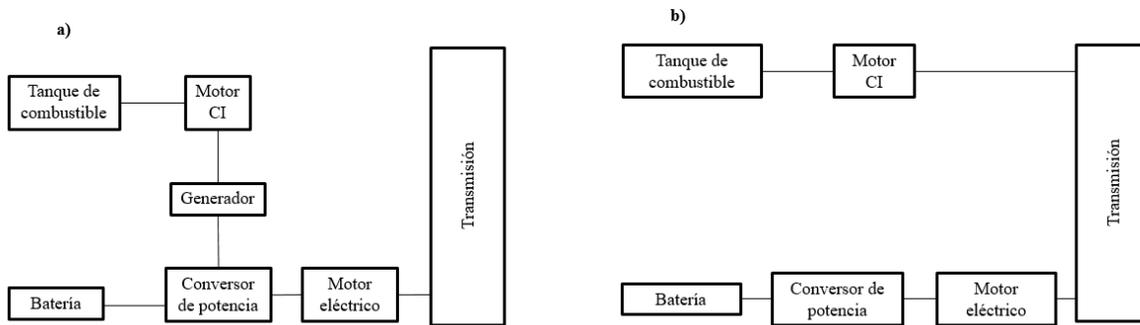


Figura 3.3 Clasificación de vehículos eléctricos (a) sistemas en serie (b) sistemas en paralelo

Fuente: Adaptado de Ehsani, 2014.

En los vehículos *start-stop*, las baterías deben entregar electricidad para el arranque del motor de CI y para hacer funcionar los dispositivos electrónicos a bordo durante las paradas breves del motor de CI, por ejemplo, en paradas en semáforos. En los micro-HEV, además de la función de *start-stop*, las baterías se recargan durante el frenado regenerativo y suministran electricidad para la aceleración, también llamada asistencia del motor. Para los híbridos leves y moderados, la batería proporciona un nivel aún mayor de asistencia del motor (Garche, et al, 2017).

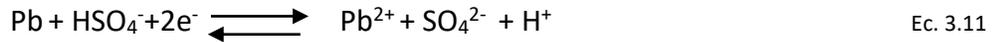
La selección de baterías para aplicaciones automotrices implica la evaluación de otros factores además de las propiedades de la batería como capacidad, potencia, seguridad y ciclo de vida. Factores como la reciclabilidad, la capacidad de fabricación, disponibilidad de materias primas, la facilidad de servicio, el peso, el rango de temperatura ambiente, la confiabilidad y el costo, son igualmente importantes.

Los sistemas de almacenamiento de energía factibles para aplicaciones HEV, incluyen las BPA, baterías de hidruro de níquel – metal (Ni-MH) y las de ion – litio (los del

tipo *start-stop*, micro y leve HEV aceptan el uso de BPA, los moderados y completos HEV aceptan baterías del tipo Ni-MH e ion – litio, mientras que los PHEV requieren baterías de ion- litio). Las BPA presentan la ventaja de tener bajo costo inicial y sistemas de reciclaje establecidos. Su debilidad es el costo del funcionamiento debido a su corta vida útil en las condiciones de operación. Los nuevos requerimientos impuestos por los HEV, hacen que la batería funcione en una amplia ventana de estado de carga, entre 30% y 95%, siendo sometidas a contiguas cargas y descargas a intensidades de corriente moderadas y altas. En estas condiciones la batería se somete a un servicio de estado de carga parcial de alta velocidad (HRPSoC). En general funcionan en un estado intermedio de carga, entre 50 y 53%. Por otro lado, las BPA no puede entregar la corriente de arranque requerida cuando el SoC está por debajo del 30 %, ni aceptar una carga eficiente ni del frenado regenerativo ni de la carga del motor cuando el SoC está por encima del 70 % (Mosley, 2004) (Garche, et al, 2017).

3.4.2 Dificultades operacionales de las BPA en automoción: sulfatación de la placa negativa

Durante la descarga de las BPA, el plomo esponjoso de la placa negativa se convierte a sulfato de plomo. Esta conversión se realiza en dos pasos. En el primero, llamado disolución (Ec. 3.11) el plomo reacciona con HSO_4^- para formar Pb^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ e implica la transferencia de electrones, ya que es una reacción electroquímica. En el segundo paso, llamado deposición (Ec. 3.12), el Pb^{2+} se combina con SO_4^{2-} para formar PbSO_4 . La disolución ocurre en sitios conductores, por lo que la velocidad de esta reacción está influenciada por la superficie activa de la placa negativa y por la difusión de la especie HSO_4^- . Esta reacción ocurre en toda la superficie activa de la placa, tanto interior como exterior, por lo que el tamaño de los poros del material de la placa negativa es determinante para permitir el transporte de las especies iónicas desde y hacia los sitios de reacción en el interior de la placa (Mosley,2004) (Tao, et al, 2021).



En condiciones de operación normales de una BPA, estas generalmente no se cargan hasta una carga completa teórica, lo que significaría una transformación completa de la masa activa en plomo o dióxido de plomo. Si no que la carga se detiene siguiendo criterios de voltaje y por lo tanto algunos cristales de plomo permanecen sobre la superficie de la placa. En la siguiente descarga, estos cristales remanentes crecen en tamaño y es menos probable que se disuelvan en la siguiente carga. Además, la velocidad de disolución de los cristales es inversamente proporcional al cuadrado del radio del cristal. Por lo que, para un estado de carga dado, cuanto más grandes sean los cristales más lenta será su disolución. Estos fenómenos, son los que conducen a lo que conocemos como sulfatación irreversible de la placa negativa, que implica la formación de una capa de sulfato de plomo que no puede ser convertido a plomo esponjoso durante la carga (Huck, et al, 2015) (Uwe, et al, 2007).

Cuando la batería opera bajo ciclos HRPSoc, como es el caso de vehículos híbridos, Lam, et al, (2004) han demostrado que el ciclo de vida de las BPA es más corto que el de diseño, siendo la sulfatación irreversible de la placa negativa la falla principal.

En cualquier caso de operación de la BPA, la facilidad con la que puede ingresar el HSO_4^- a la superficie interior de la placa para que tenga lugar la reacción de disolución (Ec. 3.11) depende directamente de la tasa de descarga. Si la tasa de descarga es lenta, el proceso de disolución también es lento, así como la deposición del PbSO_4 . Los sucesivos cristales que se van formando, tienden a depositarse sobre los cristales formados anteriormente y la velocidad de crecimiento es mayor que la velocidad de nucleación, por lo que continúa quedando superficie activa disponible para que la reacción avance (Fig. 3.4a). Si la tasa de descarga es alta, la velocidad de disolución es rápida y la tasa de difusión de HSO_4^- no puede alcanzar la tasa de consumo, por lo que el sulfato de plomo se forma principalmente sobre la superficie de la placa. En este caso, la tasa de nucleación es

mayor que la de crecimiento y en consecuencia una capa compacta de pequeños cristales de sulfato PbSO_4 formados sobre la superficie exterior de la placa negativa, impiden la difusión del HSO_4^- hacia el interior de la placa y el área superficial efectiva para la transferencia de electrones se ve reducida (Fig. 3.4b) (Mosley, 2004) (Zou, et al, 2015).

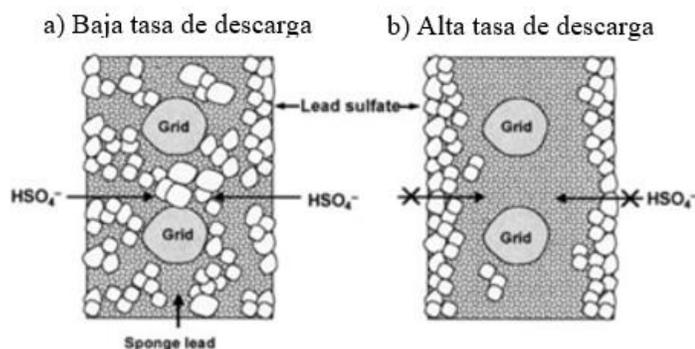


Figura 3.4 Representación esquemática de la distribución de sulfato de plomo en una placa negativa en condiciones de (a) baja tasa de descarga y (b) alta tasa de descarga.

Fuente: Adaptado de Mosley, 2004

3.4.3 Materiales de carbono en placas de BPA

El carbono se puede encontrar en varias formas con una amplia variedad de propiedades físicas, siendo las principales formas alotrópicas el diamante y el grafito. En el diamante los átomos de carbono tienen hibridación sp^3 y su estructura es tetraédrica, el material es muy duro y resiste electrónicamente, mientras que en el grafito los átomos tienen hibridación sp^2 y lo que le confiere conductividad significativa a lo largo de los planos basales de su estructura hexagonal. Considerando la aplicación de materiales de carbono como aditivos al material de las placas negativas de las BPA, es importante tener en cuenta que la conductividad térmica del grafito es cuatro veces mayor que la del plomo ($150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ vs $35.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) por lo que su presencia contribuye a la distribución de calor dentro de la placa. También se debe considerar que la resistividad del grafito es un orden mayor que la del plomo ($4.0 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ vs. $2.08 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$), por lo que no aporta una mejora en la conductividad eléctrica del material. Distintos compuestos de carbono, con

diferentes propiedades, pueden ser preparados. Dentro de estos, los que presentan mayor área superficial son los carbones activados y carbones negros, con áreas superficiales hasta $2,000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Garche, et al, 2017).

Aunque las ventajas de la incorporación de carbono al material activo negativo (MAN) de las BPA han sido reportadas, un tema en estudio continuo es entender cuál es el mecanismo de contribución de la fibra al material. Este análisis es necesario para el desarrollo futuro de este tipo de baterías y para aplicaciones nuevas y emergentes de las mismas. Existen cuatro formas por las cuales la presencia de carbono modifica el rendimiento de la placa negativa de las BPA:

- Extensión del área superficial en donde tienen lugar los procesos de carga y descarga electroquímica. Las reacciones electroquímicas de carga en las placas negativas ocurren no solo en el sulfato de plomo, sino también en la superficie del carbono. El carbono facilita la formación de pequeñas partículas aisladas de PbSO_4 más fáciles de disolver y también restringe el crecimiento de los cristales de PbSO_4 (Shiomi, et. al, 1997) (Pavlov, et al, 2009).
- El carbono actúa como una bomba electro-osmótica que facilita la difusión de ácido en el volumen MAN interno a altas tasas de carga y descarga (Pavlov, 2009).
- El carbono mejora la conductividad general de MAN (Shiomi, et. al, 1997).
- El carbono genera una disminución en el tamaño de los cristales de PbSO_4 y mejora la transformación reversible entre PbSO_4 y Pb, suprimiendo así la sulfatación irreversible de la placa (Xu, et al, 2019).

También ha sido reportado que el agregado de materiales carbonosos al material activo positivo mejora la capacidad de la batería y también su vida útil (Ball, et al, 2003).

3.5 Reciclabilidad de las BPA

El motivo principal para reciclar las BPA es evitar la dispersión ambiental del plomo. Si bien este parece ser un motivo suficiente, no es el único que justifica su reciclaje. También se debe tener en cuenta que para producir baterías se utilizan materiales que son finitos y que por lo tanto es necesario realizar una gestión adecuada de los mismos para garantizar su disponibilidad en el futuro. Por otro lado, si tenemos en cuenta las emisiones indirectas de gases de efecto invernadero asociadas a la producción de productos reciclados, estas tienden a ser más bajas que aquellas asociadas a productos nuevos. Por ejemplo, para la producción de plomo se requieren cuatro veces menos energía para la producción de plomo secundario que para la de plomo primario. Es por estos motivos, que hace décadas se ha puesto foco en recuperar y reciclar las BPA (Moreiko, 2004).

El primer paso en el proceso de reciclaje de la batería consiste en recuperar la batería ya utilizada y adecuarla para su posterior tratamiento. Una vez que se va a proceder a reciclar la batería, se debe separar el ácido y neutralizarlo con hidróxido de calcio o sodio. Luego se separan los componentes plásticos del resto; dentro de estos últimos se encuentran la fracción metálica, que consta principalmente de la rejilla y que en general directamente se envía a fundirse, y de la pasta de plomo que es una mezcla de los materiales activos que se somete a un proceso de desulfuración para eliminar el ion sulfato que implica el agregado de carbonato de calcio o hidróxido de calcio. La pasta desulfurada se somete luego a ciclos de retrolavado y enjuague. El producto sólido, una vez seco, está listo para ser fundido en un horno y luego debe atravesar un proceso de purificación (Stevenson, 2004)

En Uruguay el decreto número 373/003 es el que rige la regulación del manejo y disposición de baterías plomo ácido usadas o a ser desechadas. En este decreto se establece que los puntos de venta de BPA a consumidores finales sean centros de recepción de las baterías usadas o desechadas por los consumidores. También establece que el tratamiento y la disposición final de las BPA usadas o desechadas puede realizarse por aquellos centros que cuenten con la autorización ambiental previa del Ministerio de Ambiente. Empresas como Obracel, Filmetal S.A y Werba S.A son algunas de las que

realizan la recepción de las BPA utilizadas y su acondicionamiento seguro en pallets para enviar al exterior para su reciclaje, siendo los países destino España e Israel. No existe en Uruguay capacidad instalada para fundir plomo, por lo que las baterías no pueden ser tratadas localmente.

3.6 Proyecciones mundiales y para Uruguay del parque automotor eléctrico

Estudios realizados por la IEA (2021) analizan el desarrollo del parque eléctrico/híbrido de automóviles en el mundo en la última década (Fig. 3.5) y estima que la flota mundial de vehículos eléctricos/híbridos en el 2020 fue de 10 millones de unidades, mayoritariamente ubicados en China y del tipo PHEV.

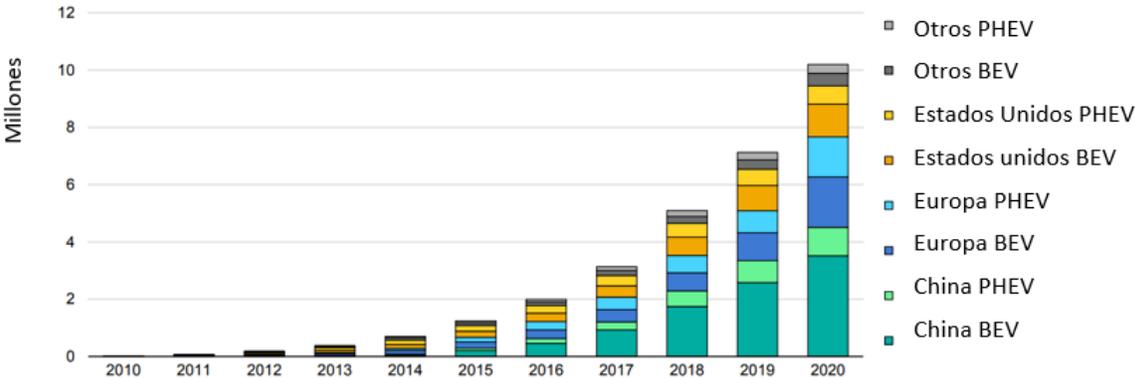


Figura 3.5 Millones de unidades de vehículos eléctricos / híbridos por región y por tipo

Fuente: Adaptado de IEA, 2021.

Este mismo estudio también proyecta que el mercado de los vehículos eléctricos continuará en aumento en las próximas décadas y establece 2 escenarios de crecimiento de la flota (Fig. 3.6). El escenario de políticas declaradas (llamado escenario STEPS) incluye la aplicación de las políticas existentes vinculadas a la temática, así como los objetivos que han sido legislados o anunciados por los distintos gobiernos. El otro escenario que plantea

la IEA es el escenario de desarrollo sostenible (llamado escenario SDS), que proyecta el cero neto de emisiones para el año 2070 e implica un rápido despliegue de políticas enfocadas a aumentar el mercado de vehículos eléctricos.

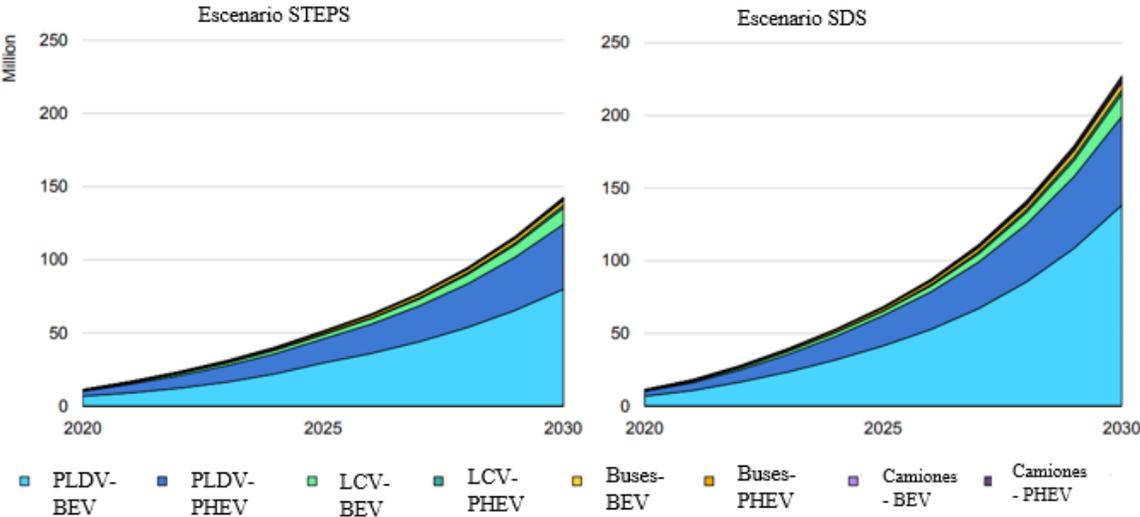


Figura 3.6 Proyecciones de aumento de millones de unidades de vehículos eléctricos / híbridos.

Fuente: IEA, 2021.

Nota: PDLV son vehículos livianos de pasajeros (por sus siglas en ingles), LCV son vehículos utilitarios (por sus siglas en ingles).

El aumento de la electromovilidad implica no solo el desarrollo de los vehículos, sino también el desarrollo de la red de carga, de los incentivos que los gobiernos otorguen a la compra de vehículos eléctricos, así como a las regulaciones y normativas de aplicación.

A nivel nacional, el Ministerio de Ambiente [MA] ha trazado una estrategia climática de largo plazo para Uruguay para un desarrollo bajo en emisiones de gases de efecto invernadero, en el marco de la política nacional de cambio climático. Dentro de esta estrategia, ha planteado dos escenarios: uno tendencial y otro aspiracional. En el tendencial, la trayectoria planteada cumple con los objetivos incluidos en el instrumento

aprobado por decreto 310/017 “Primera Contribución Determinada a nivel Nacional” (CDN1), que presenta una meta de reducción de emisión para cada gas con potencial de efecto invernadero para el año 2025. En el aspiracional se considera la neutralidad de CO₂ al 2050, y este escenario implica que todos los vehículos nuevos de pasajeros a partir del año 2035 son cero emisiones. En la Tabla 3.4 se muestran las proyecciones de crecimiento de la flota eléctrica en Uruguay.

Tabla 3.4 Proyecciones de flota eléctrica en Uruguay, en porcentaje según tipo de vehículo.

Fuente: Adaptado de MA, 2021. <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/politicas-y-gestion/estrategia-climatica-largo-plazo-uruguay>

Año	2030		2040	
	Tendencial	Aspiracional	Tendencial	Aspiracional
Autos y SUV	1.4%	6.0%	13.5%	50.2%
Pick Up	0.7%	2.4%	6.2%	38.2%
Utilitarios	4.3%	17.3%	29.6%	67.9%
Taxis y remises	16.0%	16.0%	80.0%	80.0%

4. Materiales y métodos

En este capítulo se describen los métodos de obtención de los materiales, así como las técnicas utilizadas para su caracterización.

4.1 Síntesis de la fibra de carbono

La fibra de carbono (FC) se obtuvo a partir de fibras textiles de poliacrilonitrilo (PAN) de origen brasileño (5.0 dtex), de acuerdo al procedimiento detallado por Marcuzzo y colaboradores (2013). A continuación, se describe en forma resumida su preparación. En un primer paso la fibra textil es sometida a un tratamiento térmico en aire a una temperatura de 200 °C, con el fin de estabilizar su estructura. Posteriormente la fibra es carbonizada en atmósfera de argón (flujo 200 cm³ min⁻¹), a una temperatura de 900 °C durante 20 min. Posteriormente, la fibra es activada utilizando CO₂ (flujo 200 cm³ min⁻¹) como agente activante, con el fin de aumentar la porosidad del material y por lo tanto su área superficial específica. En este caso, la temperatura máxima fue de 1000 °C, y el tiempo 50 min. Todos los tratamientos térmicos para la obtención de la FC fueron realizados utilizando un horno tubular de laboratorio marca Multivácuo Ind. Com. Ltda/PIPE FAPESP Nº 07/51606-5. En todos los tratamientos térmicos, la velocidad de calentamiento, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura máxima, fue de 30 °C min⁻¹. Las fibras de carbono fueron obtenidas en la JMHP Consultoría en Materiales LTDA, empresa de brasilera.

4.2 Síntesis de las placas negativas y positivas de las BPA

Las placas negativas de las BPA, con y sin adición de FC, fueron preparadas por la empresa brasileña FUZION (Baterías Automotivas Ltda, Apucarana - PR), siguiendo el procedimiento de fabricación comercial habitual utilizado por la empresa, utilizando materiales y siguiendo los procedimientos comúnmente utilizados y aceptados a nivel mundial. Brevemente, el procedimiento de fabricación consiste en mezclar las proporciones adecuadas de óxido de plomo, ácido sulfúrico, expansores, agua y una fibra acrílica. A continuación, la pasta formada se apoya sobre una rejilla de plomo. Finalmente, la pasta obtenida se somete a un proceso de curado para obtener la placa final (Jung, et al, 2016).

En el caso de la placa de la preparación de la placa con FC, se procedió como se ha descrito anteriormente, pero añadiendo un 0.1 % en peso (respecto al óxido de plomo agregado en la formulación) del material de carbono en la formulación. La composición química de los lotes para la obtención de las placas negativas sin adición de fibra y con adición de fibra se indican en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición química de las placas negativas

	LOTE SIN FC	LOTE CON FC
Material	Cantidad	Cantidad
Óxido de plomo	200 kg	200 kg
Ácido Sulfúrico	14.3L	14.3L
Expansores	2kg	2kg
Agua	25 L	25 L
Fibra Acrilica 3.2 mm	230 g	230 g
Fibra de Carbono	0 g	200 g

Con el fin de evaluar el rendimiento eléctrico de toda la batería utilizando las placas negativas preparadas, también se prepararon placas positivas siguiendo los materiales y procedimientos habitualmente utilizados por la empresa (ver sección 3.2.2).

En la Fig. 4.1 se puede observar las placas negativa y positiva, obtenidas para este trabajo, según el método de fabricación empleado por la empresa FUZION.

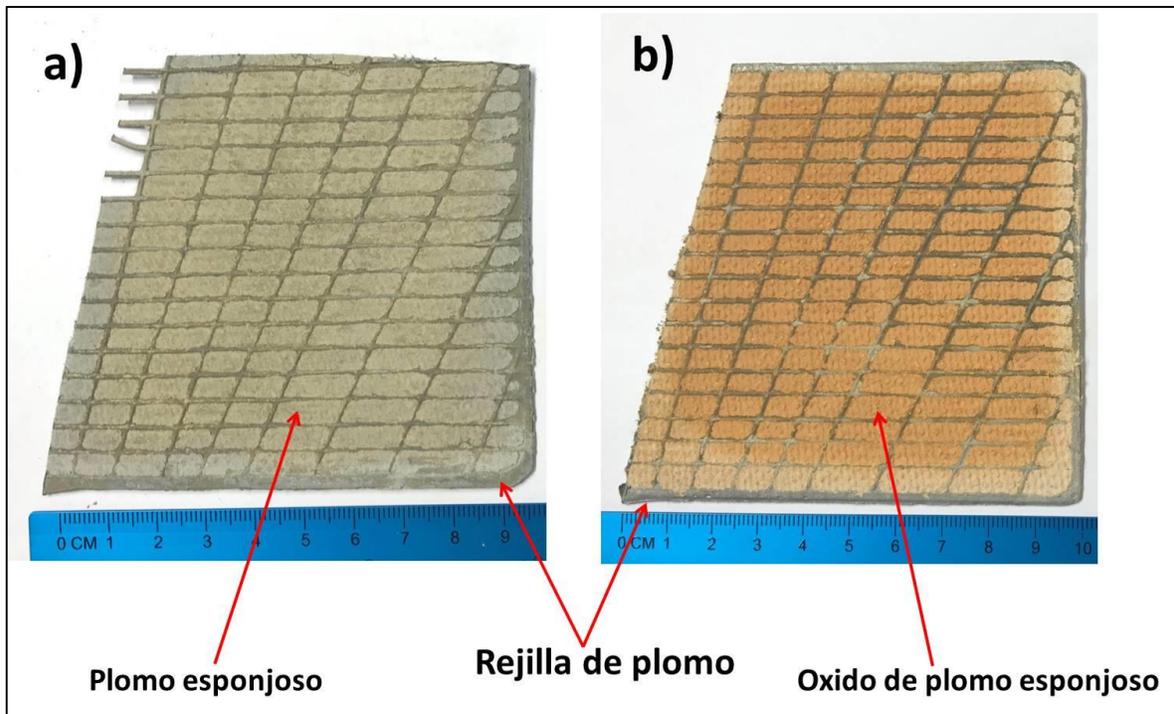


Figura 4.1 Fotografías de las placas obtenidas. a) Placa negativa de la BPA. b) Placa positiva de la BPA

4.3 Técnicas de caracterización estructural, morfológica y textural de los materiales

En este apartado se describen las técnicas de caracterización estructural y morfológicas empleadas para la caracterización de la FC y las placas preparadas, señalando también las condiciones utilizadas en cada caso.

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las placas negativas curadas de las BPA (con y sin agregado de FC) fueron analizadas mediante difracción de rayos X con el fin de determinar las fases presentes en el material.

Esta técnica se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación de una única longitud de onda atraviesa una rendija cuyo espesor es similar a la

longitud de onda de la radiación. Como las distancias interatómicas de los átomos en las redes cristalinas son del orden de Angstroms, para realizar esta técnica se utilizan rayos X que tienen longitudes de onda del mismo orden. En este tipo de experimentos, la muestra a analizar es irradiada con rayos X de una determinada longitud de onda, y se analizan los rayos difractados, obteniéndose un difractograma de rayos el cual representa la intensidad del haz difractado vs. el ángulo que forma el haz incidente y el haz difractado (2θ) parámetros que se pueden relacionar mediante la ley de Bragg (Jenkins, Snyder, 1996) (Ladd, Palmer, 1985):

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin(\theta) \quad \text{Ec. 4.1}$$

en donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espacio interplanar, n un número entero y θ el ángulo que forma el rayo incidente con el plano de reflexión. El difractograma obtenido es característico de las estructuras cristalinas de la muestra, pudiendo identificarse mediante la comparación con una base de datos de fases cristalinas previamente dilucidadas.

En este trabajo, los difractogramas fueron realizados en el Laboratorio de Cristalografía, Estado Sólido y Materiales (Cryssmat-Lab/DETEMA) de Facultad de Química, Udelar, utilizando un difractómetro de polvo Rigaku Ultima IV, utilizando una un tubo de rayos X de $\text{CuK}\alpha$ (40 kV/30 mA). Los datos fueron colectados en un rango de $2\theta = 10 - 60^\circ$. Los resultados obtenidos fueron analizados con el software Crystallographica Search-Match.

4.3.2 Ensayo metalográfico

Los ensayos metalográficos implican el estudio de las características y constitución de los materiales a escala micrométrica. Mediante esta técnica, es posible obtener información cualitativa y cuantitativa en relación a la existencia de distintas fases y de los distintos componentes de la muestra (Smith, Hashemi, 2006).

Las muestras para este ensayo fueron preparadas según los métodos metalográficos convencionales que comprenden el embutir la muestra en resina, lijado, pulido y posterior ataque químico. El ataque químico se realizó siguiendo las recomendaciones indicadas en *Metals Handbook: Metallography and Microstructures* (Vander Vort, 1990). Las muestras se atacaron utilizando el reactivo indicado en la Tabla 4.2. Para observar las muestras se utilizó un microscopio óptico MSHOT MD30 y las imágenes fueron procesadas con el software Image J. Este ensayo fue realizado en el Instituto de Ensayo de Materiales de la Facultad de Ingeniería, Udelar.

Tabla 4.2 Composición de reactivo para ataque químico de la pasta

Reactivo	Proporción
Ácido acético glacial	1 parte
Ácido nítrico	1 parte
Glicerol	4 partes

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las distintas técnicas de microscopía electrónica se basan en la interacción de la muestra a analizar con un haz de electrones de alta energía. Cuando una porción de materia es irradiada, parte de los electrones se transmiten o se absorben, y el resto produce distintas señales, como ser electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos y otros fotones de diversas energías. Algunas de estas señales dan información sobre la microestructura y composición de la muestra en la zona analizada. La microscopía que utiliza los electrones secundarios o retrodispersados, es llamada microscopía MEB y su objetivo principal es obtener imágenes superficiales de la muestra analizada. A este tipo de microscopio se le puede agregar un espectrómetro de energía

dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) que permite estudiar la composición superficial de la muestra en una determinada área analizada (Goldstein, et al, 2007).

En casos de que la muestra no sea conductora o presente conductividad baja, se debe recubrir con una fina capa de oro, en general mediante la técnica de sputtering. Este procedimiento tiene por objetivo reducir la carga eléctrica que se crea sobre la superficie de la muestra cuando es irradiada con un haz de electrones de alta energía (Hearle, et al, 1972).

En este trabajo, la morfología de la superficie de la FC se analizó mediante un equipo N NovaNanoSEM400, con un voltaje de aceleración de 20 kV. Por otro lado, la morfología de la superficie de las placas negativas preparadas con y sin fibra fue analizada utilizando un microscopio Jeol M-5900 LV, con un voltaje de aceleración de 20 kV. Para el análisis superficial de las muestras se utilizó una sonda EDS (NORAN Instruments). Este estudio fue realizado en la Unidad de Microscopía Electrónica de Facultad de Ciencias, Udelar.

4.3.4 Análisis de la textura porosa

Los materiales pueden tener diferentes características texturales dependiendo de su estructura porosa. En el caso de los materiales con una porosidad muy desarrollada, como por ejemplo los materiales de carbono porosos, la estructura porosa puede ser muy heterogénea en cuanto a forma y tamaño. Estos poros se pueden clasificar según lo establecido por la IUPAC en microporos (diámetros menores a 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (mayor a 50 nm). Esta microporosidad presente en algunos materiales, determina que la superficie del material sea mucho mayor a la superficie geométrica que se puede observar a simple vista. El área superficial específica se define como el número de metros cuadrados que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido. De esta forma, el área específica de algunos materiales puede llegar a valores de hasta $2,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o incluso mayores. Esto les confieren algunas

características fisicoquímicas interesantes, como por ejemplo un alto poder de adsorción ya sea en fase líquida o gaseosa. En el caso de las aplicaciones electroquímicas, el uso de materiales con mayor o menor desarrollo de porosidad puede influir en su comportamiento electroquímico.

El área superficial de los electrodos de una BPA es un parámetro que varía a lo largo de la vida útil de la batería y que influye en su desempeño. Desde el punto de vista de que las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el área superficial de los electrodos a partir de la interacción del electrolito con el material activo, es conveniente tener un electrodo con alta superficie específica. Sin embargo, si el área superficial es muy elevada se produce pérdida de cohesión entre el material activo de las placas tras los sucesivos ciclos de carga – descarga. Si el área superficial es muy baja no se logra trabajar en las condiciones de amperaje requeridas para un buen desempeño (Pavlov, 2011).

Para determinar el área superficial específica de los materiales y otros parámetros texturales como el tamaño promedio de los poros, es necesario realizar ensayos de adsorción y desorción, donde se coloca en contacto el sólido a caracterizar (adsorbente) y un gas dado (adsorbato) a temperatura constante (generalmente a la temperatura de ebullición normal del adsorbato). En estas condiciones, se produce la adsorción de gas en la superficie (interna y externa) del sólido para alcanzar o equilibrio entre el gas adsorbido y la fase que no se encuentra gaseosa. El volumen de gas adsorbido en sólido se mide para diferentes valores de presión relativa del gas, definida como una relación entre la presión del gas de equilibrio (p) y la presión de saturación del gas (p_0), a la temperatura a la que se realiza el experimento. De esta forma se obtienen valores de volumen adsorbido y / o desorbido por unidad de masa sólida, a diferentes valores de presión relativa, resultando en una isoterma de adsorción / desorción. Posteriormente, mediante la aplicación de diferentes modelos, se obtienen los parámetros texturales (área superficial específica, volumen medio de poros y tamaño promedio de poros).

En este trabajo, las características texturales de la FC fueron obtenidas mediante el ensayo de adsorción – desorción de N_2 y CO_2 a 77K y 273K respectivamente. Los ensayos de adsorción de N_2 se realizaron en un equipo ASAP 2010 de Micromeritics, y las

isotermas de adsorción de CO₂ se obtuvieron en una instalación volumétrica convencional, equipada con un sensor de presión MKS-Baratron 310BHS-1000 (0-133 kPa). Antes de los experimentos, las muestras (50 mg) se desgasificaron durante 17 hs a 120°C, en condiciones de vacío. Las características texturales del material de la placa negativa (con y agregado de FC) fueron obtenidas mediante isotermas de adsorción – desorción de N₂ a 77K, utilizando un equipo de adsorción ASAP 2020 de la marca Micromeritics. Previamente a las medidas, todas las muestras se desgasificaron (para eliminar impurezas adsorbidas) a 0.1 Pa y una temperatura de 200°C durante 12 h. Los ensayos sobre la fibra fueron realizados en el Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbón [INCAR], Oviedo, España; los llevados a cabo sobre la placa negativa fueron realizados en el Área Fisicoquímica / DETEMA, Facultad de Química, Udelar.

Las isotermas obtenidas fueron analizadas mediante el modelo de ajuste de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Parra, et al, 1995).

La ecuación lineal del modelo BET establece:

$$\frac{1}{V_{ads}(1-X)} = \frac{1}{V_{ads_m}} + \frac{1}{V_{ads_m} C_{BET}} \left(\frac{1-X}{X} \right) \quad \text{Ec. 4.2}$$

Dónde:

- X es la presión relativa ($P_r = p / p_0$), que corresponde al cociente entre la presión del adsorbato (nitrógeno en este caso) medida por el equipo (p) y la presión de saturación del adsorbato a la temperatura que es realizada la experiencia (p_0)
- V_{ads} es la cantidad de gas adsorbido en condiciones normales de temperatura y presión (PTN) por gramo de adsorbente
- V_{ads_m} es la cantidad de gas PTN adsorbido por gramo de adsorbente en la monocapa
- C es un parámetro dado por la ecuación Ec. 4.3

$$C = B \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde

- B es una constante adimensional
- E_1 es la entalpía promedio de adsorción de la primera capa
- E_L es la entalpía de licuefacción del adsorbato
- R es la constante general de gas ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T es la temperatura en K.

A partir de la Ec. 4.2 se grafica $Pr/((1 - Pr)V_{ads})$ vs Pr y se obtiene una recta de pendiente a y ordenada en el origen b.

$$V_{ads_m} = \frac{1}{(a + b)} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Teniendo el valor de el volumen a PTN por gramo de adsorbente de la monocapa (V_{ads_m}) el área superficial BET (S_{BET}) puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = V_{ads_m} S_{N_2} f \quad \text{Ec. 4.5}$$

Siendo S_{N_2} la superficie ocupada por una molécula de N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$) y f un factor que tiene en cuenta el número de moléculas de nitrógeno en 1cm^3 en condiciones PTN e incluye la conversión de unidades de \AA^2 para m^2 (0, 26901).

El diámetro de los poros puede ser obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$dp \text{ (nm)} = \frac{4000V_T(\text{cm}^3/\text{g})}{S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Donde:

- V_T es el volumen total de los poros, determinado a partir del volumen adsorbido en condiciones PTN por gramo de adsorbente, obtenido a partir de la isoterma para una presión relativa de 0,99 y expresado como el valor correspondiente a la fase líquida de nitrógeno en condiciones PTN. La relación $V_{liq}N_2$ (cm³ PTN) = $V_{gas} N_2$ (cm³ PTN) * 1.548148 x 10⁻³

4.3.5 Caracterización electroquímica de las placas negativas

En esta sección se presentan las técnicas utilizadas para estudiar las propiedades electroquímicas de las placas negativas de las BPA. El objetivo principal del análisis electroquímico de las placas es determinar la influencia del agregado de la fibra de carbono en las propiedades electroquímicas del material activo de la placa negativa que puedan explicar el comportamiento eléctrico final de la batería.

Para evaluar el comportamiento electroquímico de las placas negativas preparadas en este trabajo se utilizó una celda de tres electrodos convencional conformada por un electrodo de trabajo, electrodo de referencia, electrodo auxiliar y electrolito (ver Fig. 4.2). Como electrodo de trabajo se utilizó una fracción de la placa a estudiar (material activo + rejilla) preparada como se describe en el apartado 4.2. Como electrodos de referencia y auxiliar se utilizó un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ (Sat.) con E = +0.651 V vs. ESH, y alambre de platino respectivamente. El electrolito consistió en una solución acuosa de ácido sulfúrico de concentración 5 mol L⁻¹. Las características de este electrolito coinciden con las del electrolito usado en las BPA comerciales. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (20°C) y utilizando un potencióstato/galvanostato/ZRA (Interfaz 1010E de Gamry Instruments). Estos ensayos fueron llevados a cabo en el Área Fisicoquímica / DETEMA, Facultad de Química, Udelar.



Figura 4.2 Foto correspondiente a una parte de la placa negativa utilizada como electrodo de trabajo en los experimentos electroquímicos realizados en la configuración de tres electrodos.

4.3.5.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) es una técnica electroanalítica de corriente continua, que estudia los fenómenos que ocurren en la interfaz entre la superficie del electrodo de trabajo y la capa delgada de solución adyacente a esa superficie. La VC se basa en registrar la intensidad (i), o densidad de corriente respecto al área geométrica del electrodo de trabajo (j), que circula en un proceso electroquímico en función del potencial eléctrico aplicado (E_{aplicado}). Este potencial puede variar en forma lineal con el tiempo, definiéndose una velocidad de barrido como la velocidad de cambio del potencial aplicado en función del tiempo. En general, este tipo de estudio se realiza variando el potencial aplicado entre un potencial inicial (E_0) hasta cierto potencial (E_x) y regresando nuevamente al potencial inicial. Este rango de potencial $E_0 - E_x$ se elige de acuerdo a las características electroquímicas de la muestra y los procesos que se quieran estudiar. Como resultado del experimento, se obtendrá un conjunto de datos de i o j en función del E_{aplicado} , obteniéndose de esta forma un gráfico denominado voltammograma. Las características

del voltammograma obtenido (presencia de picos en corriente, valores de potenciales donde ocurren cambios en el gráfico, etc) permiten relacionarlo con diferentes características y parámetros relacionados a reacciones electroquímicas en el sistema objeto de estudio (Bard, Faulkner, 2001).

En este trabajo, las VC se realizaron en el rango de -0,5 a -1,25 V vs. Hg/Hg₂SO₄ (sat) a diferentes velocidades de barrido de 2, 5 y 10 mV s⁻¹.

4.3.5.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica de caracterización de corriente alterna, basada en la aplicación de una señal sinusoidal de potencial (o corriente) de pequeña amplitud, cuya frecuencia se hace variar en un rango determinado a lo largo del experimento, obteniéndose una respuesta del sistema en forma de corriente (o potencial) sinusoidal (Bard, Faulkner, 2001). Según las características de la excitación aplicada y las propias características del sistema analizado, se obtendrá una respuesta característica. En la Figura 4.3 se representa como excitación aplicada una señal de potencia de tipo sinusoidal aplicada y la respuesta obtenida: otra señal de corriente en alterna de tipo sinusoidal de la misma frecuencia, pero con un desvío en la fase (φ).

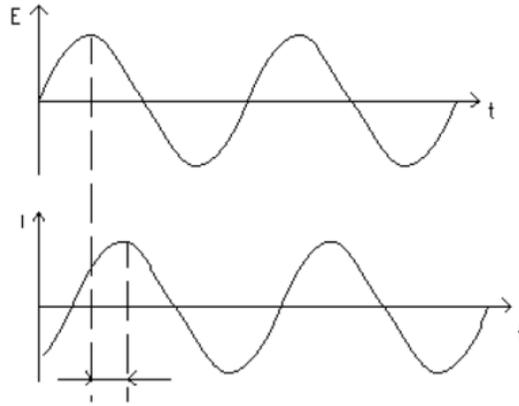


Figura 4.3 Desvío de la fase (ϕ)

Fuente: Bard, Faulkner, 2001.

La señal de excitación sinusoidal está dada por la Ec. 4.7.

$$E(t) = E_o \cos(\omega t) \quad \text{Ec. 4.7}$$

en donde, $E(t)$ es el potencial al tiempo t , E_o la amplitud de la señal, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), f es la frecuencia y t es el tiempo.

La señal de respuesta $I(t)$ está dada por la Ec. 4.8.

$$I(t) = I_o \cos(\omega t - \phi) \quad \text{Ec. 4.8}$$

en donde I_o es la amplitud de la señal y ϕ es el desvío de fase

De forma similar a la ley de Ohm para corriente continua, donde se define la resistencia eléctrica $R = V/I$, como la capacidad de un circuito para soportar un flujo de corriente, en corriente alterna se puede definir la impedancia (Z) como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t - \phi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \text{Ec. 4.9}$$

la cual será dependiente de la frecuencia angular. A su vez, la función de potencial y la función intensidad se pueden expresar en números complejos de la siguiente forma:

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad \text{Ec. 4.10}$$

$$I(t) = I_0 e^{(j\omega t - j\phi)} \quad \text{Ec. 4.11}$$

De esta forma, se puede expresar a Z según la Ec. 4.12, la cual contiene una componente real ($Z_0 \cos\phi$) y otra imaginaria ($Z_0 \sin\phi$), siendo Z_0 el módulo de la impedancia.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad \text{Ec. 4.12}$$

Vectorialmente, la impedancia se puede representar según el diagrama de Argand que se muestra en la Fig. 4.4.

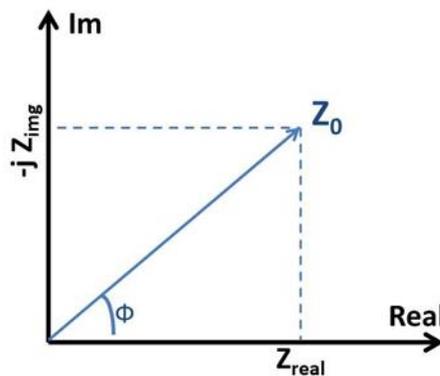


Figura 4.4 Diagrama de Argand representando el vector impedancia

Una de las formas de representar y analizar los resultados obtenidos en el experimento de EIS es mediante el diagrama de Nyquist, donde se grafica la parte imaginaria (en general $-Z_{img}$) de la impedancia en función de la parte real. Como puede apreciarse en la Fig. 4.5, a partir de este gráfico es posible identificar las diferentes

contribuciones a la impedancia total del sistema. En la región de altas frecuencias, el valor de corte de la curva con el eje de la parte real de la impedancia se puede asociar a la denominada resistencia en serie del sistema (R_s), comúnmente vinculada a la resistencia iónica del electrolito y a la resistencia eléctrica del material de electrodo (directamente afectada por la resistencia intrínseca del material). En la región de frecuencias medidas se puede observar un arco, cuyo diámetro está asociado a la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) también denominada resistencia del arco (R_a). Esta resistencia se vincula a la resistencia de transferencia de carga en interfase electrodo-electrolito, la transferencia de carga interpartículas que componen el material de electrodo, y la resistencia de contacto electrodo-colector de corriente. Por último, en la región de bajas frecuencias del diagrama, se puede identificar la resistencia equivalente de distribución (EDR por sus siglas en inglés), R_{EDR} , asociada a la resistencia de difusión del electrolito en la porosidad del material (resistencia de Warburg) (Orazem, 2008) (Lasia, 2014) (Kwiecien, 2019).

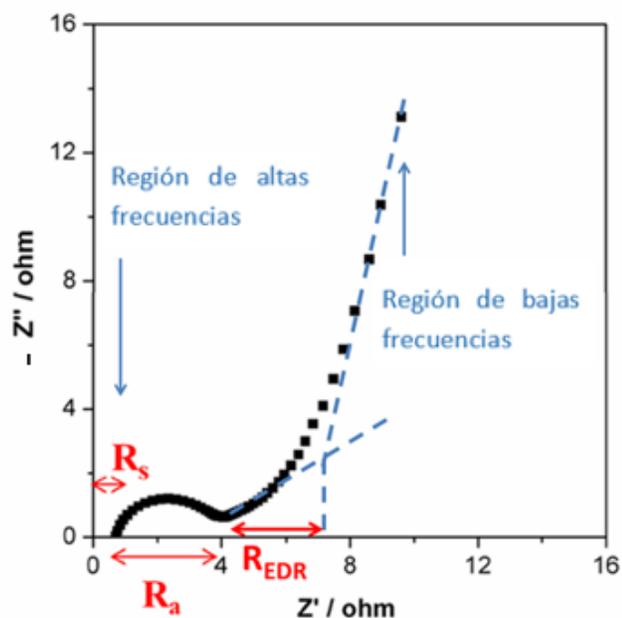


Figura 4.5 Diagrama de Nyquist genérico, donde se representa la parte imaginaria de la impedancia (Z'') en función de la parte real (Z') para un experimento de EIS de frecuencia variable.

Nota: R_s corresponde con la resistencia en serie y R_a es la resistencia del arco o resistencia de transferencia de carga (R_{CT}).

Para este trabajo, se realizaron experimentos de EIS de las placas negativas preparadas (con y sin agregado de FC) con el fin de identificar la posible influencia de la FC en las diferentes resistencias que se mencionaron anteriormente. Los experimentos se realizaron en la configuración de tres electrodos, a -0.9, -1.0 y -1.1 V vs. Hg/Hg₂SO₄ (Sat), aplicando una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico con 10 mV de amplitud, en el rango de frecuencia comprendido entre 100 kHz a 0.01 Hz. Estos potenciales fueron elegidos teniendo en cuenta el potencial donde idealmente se debería dar el comienzo de la reacción descrita en la ecuación 1 ($E^\circ = -0.35$ V vs. ESH, equivalente a $E^\circ = -1.001$ V vs. Hg/Hg₂SO₄). De esta forma, el experimento de EIS se hace en un rango de potenciales alrededor de donde comenzaría a ocurrir la reacción de carga de la placa negativa.

4.4 Ensayos eléctricos de las baterías completas

Con las placas negativas, con y sin FC, y las placas positivas preparadas se armaron las baterías siguiendo el procedimiento habitual utilizado por la empresa FUZION. Las prestaciones eléctricas de las baterías fueron ensayadas bajo la norma EN 50342-6 / 2015, particularmente el ensayo de resistencia de ciclo de vida al 17,5% de profundidad de descarga (DOD). El objetivo de este test es verificar la capacidad de entregar energía en un estado parcial de descarga.

En la Figura 4.6 se presenta un esquema del ensayo realizado. A la batería cargada se le aplica una predescarga de $4C_{20}$ durante 2.5h para alcanzar el 50% del estado de carga con respecto a la capacidad nominal de la batería. Luego se realizan 85 ciclos de carga y descarga, la carga se realiza a $7C_{20}$ durante 40 minutos limitando la tensión a 14.4V y la descarga se realiza a $7C_{20}$ durante 30 minutos. Una vez finalizado los 85 ciclos se realizan los siguientes pasos:

- Carga de ecualización a $2C_{20}$ y tensión constante de 15.6V durante 18hs.
- Descarga a C_{20} hasta 10.5V

- Recarga plena a $5C_{20}$ y tensión constante de 15.6V durante 24 hs

Una vez completada la secuencia de ensayos, la misma se vuelve a realizar hasta que las baterías alcanzan 10V en la descarga. En este momento el ensayo se da por terminado. En estas condiciones las baterías se prueban trabajando entre 50% y 67.5% de su estado de carga, siendo la profundidad de descarga 17.5%.

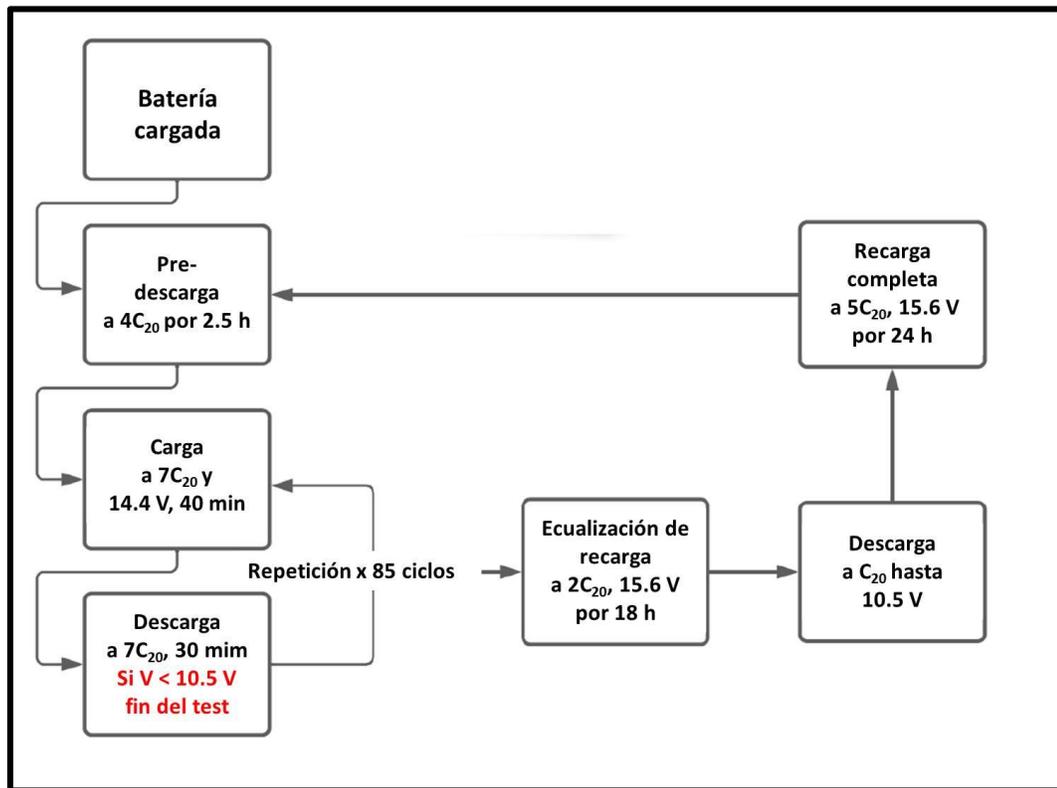


Figura 4.6 Esquema donde se muestran los diferentes pasos correspondientes al ensayo de resistencia de ciclo de vida de las baterías al 17.5% de DOD, según la norma EN 50342-6 /2015.

4.5 Procedimiento para proyección del parque automotor de Uruguay

Para realizar las proyecciones del parque automotor en Uruguay, se parte de los datos proporcionados por el Ministerio de Industria Energía y Minería [MIEM] en

el 2021 para el período 2017-2020, que presenta los vehículos activos clasificados por tipo vehículo (automóviles, pick up, utilitarios, SUV – crossover – rural, taxis, remises, birodados, triciclos, cuatriciclos, camiones, tractores y ómnibus) y por tipo de combustible (gasolina automotora, gasoil, híbrido, eléctrico). La proyección del crecimiento del parque para el período de estudio (2023- 2042) se realiza a tasa constante, a la tasa promedio del período 2017 – 2020.

Los escenarios propuestos por la IEA (STEPS y SDS) así como los propuestos por el MA (tendencial y aspiracional) son tenidos en cuenta para realizar la proyección del parque a 2030 y 2040 por tipo de vehículo. La proyección de la composición del parque por tipo de vehículo para la década de 2020, se realiza considerando una tasa de crecimiento anual tal que permita alcanzar los valores planteados en los distintos escenarios para el 2030. Lo mismo aplica para la década de 2030 (para alcanzar los valores proyectados a 2040).

4.6 Procedimiento y herramientas utilizadas para estudiar el mercado de las BPA en Uruguay

Las BPA para autos comercializados en Uruguay son importadas desde el exterior, ya sea la batería completa o las diferentes partes para su posterior ensamblaje final en el país. Los datos estadísticos de dichas importaciones pueden ser obtenidos mediante el uso del Software Penta Transaction (2021). Este es un software de inteligencia comercial para empresas de comercio exterior, el cual contiene estadísticas de comercio exterior de importación y exportación de productos. Dentro de este software, cada producto o componente está asociado a un número llamado Nomenclatura Común del MERCOSUR (NCM). El NCM es un sistema numérico que clasifica las mercaderías que son comercializadas entre los países que conforman el MERCOSUR y también con el resto del mundo.

Las BPA y sus componentes se concentran en 3 NCM de importación:

- El 8507.10.1000, correspondiente a las baterías de plomo utilizadas para arranque de motores de émbolo (pistón), de capacidad inferior o igual a 20 Ah y tensión inferior o igual a 12 V.
- 8507.10.9010, asociado a las BPA utilizadas para el arranque de motores de émbolo (pistón). Baterías importadas, destinadas a automóviles.
- 8507.20.1090, los demás acumuladores de plomo para vehículos.

Los datos de exportaciones de baterías se pueden obtener en el mismo software bajo el NCM 8548.10.10.00, correspondiente a la categoría *Desperdicios y desechos de acumuladores eléctricos de plomo; acumuladores eléctricos de plomo, inservibles*.

A partir de software se obtuvieron datos de importación y exportación de BPA y sus componentes para el período 2016 – 2021. Estos datos expresan las cantidades comercializadas en kilogramos de material importando o exportado.

5. Resultados y su discusión

En este capítulo y siguiente, a fin de simplificar la notación, se designará a la placa negativa sin el agregado de fibra como “Pb” y a la placa positiva con el agregado de fibra como “Pb + FC”.

5.1 Caracterización textural y morfológica de la FC

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77k (Fig. 5.1) muestra las características texturales de FC. La curva presenta un comportamiento típico de la isoterma tipo I según la definición de IUPAC, correspondiente a materiales porosos con predominio de microporosidad (poros menos a 2 nm) (Thommes, 2015). La isoterma muestra un rápido aumento del volumen adsorbido para bajas presiones relativas, y luego una meseta en la curva hasta el final de la adsorción la cual se comienza a consolidar a partir de una presión relativa de 0.5. Esto permite concluir que se trata de un material poroso con una amplia distribución de poros en el rango de los microporos mayores. Todo esto sumado al hecho de que no se observa histéresis en la curva de desorción, permite afirmar que la muestra presenta una baja proporción de mesoporosidad. Aplicando la ecuación de BET se determinó un área superficial de $1,280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con elevado volumen de poro ($0.597 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y un tamaño promedio de poro de 1.87 nm.

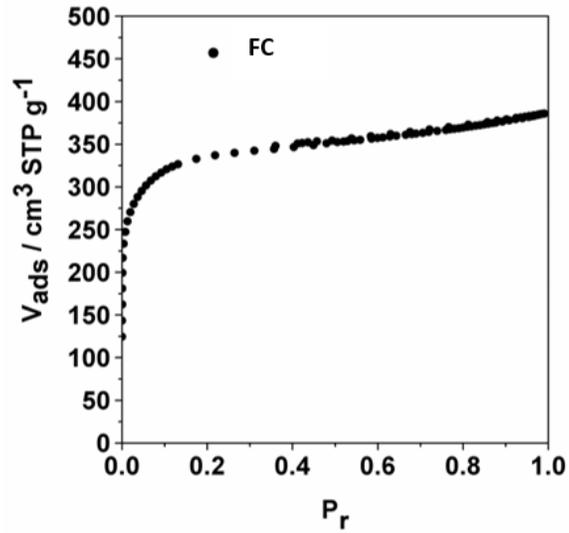


Figura 5.1 Isotherma de adsorción/desorción de N₂ a 77 K, obtenida para la FC

Las micrografías SEM de la FC se presentan en la Fig. 5.2. Se observa una estructura típica de una tela de carbón, como se esperaba para un material producido a partir de tela PAN. Los hilos observados presentan un diámetro promedio de 21 μm .

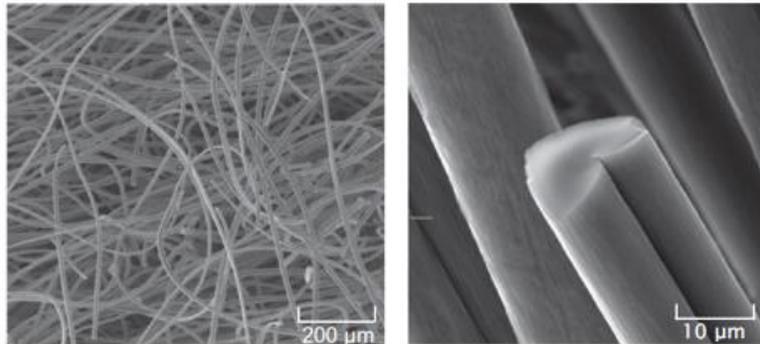


Figura 5.2 Micrografía SEM obtenidas de las FC.

5.2 Evaluación de la pasta correspondiente al electrodo negativo

En el proceso de preparación de la pasta para la fabricación de la placa negativa (con y sin agregado de FC), se observaron los posibles cambios que el agregado de la fibra

podiese producir en alguna etapa del proceso de fabricación habitual o en las características mecánicas y físicas del material obtenido. Se constató que el agregado de la FC no tiene impactos operacionales, retrasos o dificultades en el proceso habitual de fabricación de la pasta. El lote demostró ser fácil de manejar, sin aumentar ni modificar tiempo, diseño, equipo, métodos de operación. La temperatura final alcanzada en la formación de la pasta (59°C) no varía sustantivamente con el agregado de la fibra, y la densidad del material obtenido, 4 g cm^{-3} , coincide con la que se obtiene para la pasta preparada sin el agregado de la fibra (valores esperados de 3.8 a 4.2 g cm^{-3}).

Estos resultados demuestran que la fabricación de placas negativas de BPA con agregado de esta fibra de carbono no supondría variaciones importantes en el proceso de producción habitualmente usado para este tipo de placas, y tampoco tendría efectos indeseados en cuanto a sus propiedades físicas y mecánicas desde el punto de vista macroscópico.

5.3 Caracterización superficial de las placas por microscopía óptica

En el análisis metalográfico se logró identificar ambos tipos de fibra utilizadas en la preparación de las pastas negativas. En la Fig. 5.3b correspondiente a la muestra Pb + FC, se identifica la FC, de mayor tamaño, y otra fibra de menor tamaño correspondiente a la fibra acrílica utilizada por la empresa FUZION como expansor. En la muestra Pb, Fig. 5.3a, también se identificó la fibra acrílica.

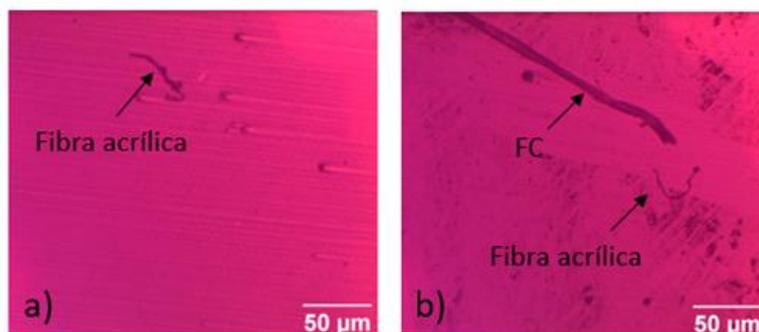


Figura 5.3 Microscopía óptica de las muestras Pb (a) y Pb+FC (b)

El ataque con el reactivo químico preparado, revela la presencia de plomo metálico (el precursor de la pasta). En el ensayo realizado sobre las muestras, no se detectó la presencia de Pb metálico, lo que permite establecer que el proceso de oxidación inicial para obtención de la pasta, logró una buena conversión del plomo a óxido de plomo para ambas muestras.

5.4 Caracterización morfológica y química de las placas mediante SEM/EDS

Imágenes SEM obtenidas para las placas negativas sin FC, curada (Fig. 5.4a) y formada y cargada (Fig. 5.4b), muestran que cuando la placa está cargada se forma por estructuras de plomo irregulares, porosas y esponjosas. En la Figura 5.4b también se pueden observar los dos tipos de estructuras o esqueletos generados en la etapa de formación de la placa: esqueleto primario formado por cristales de plomo interconectados y esqueleto secundario formado por pequeños cristales de plomo depositados sobre el esqueleto primario tal cual es reportado por Jung, et al (2016). El mismo autor, señala que la estructura secundaria es la que efectivamente está involucrada en los procesos de carga y descarga, mientras que la primaria actúa como colector de corriente. En la Fig. 5.4c se observa como la fibra se encuentra interconecta con la red colectora.

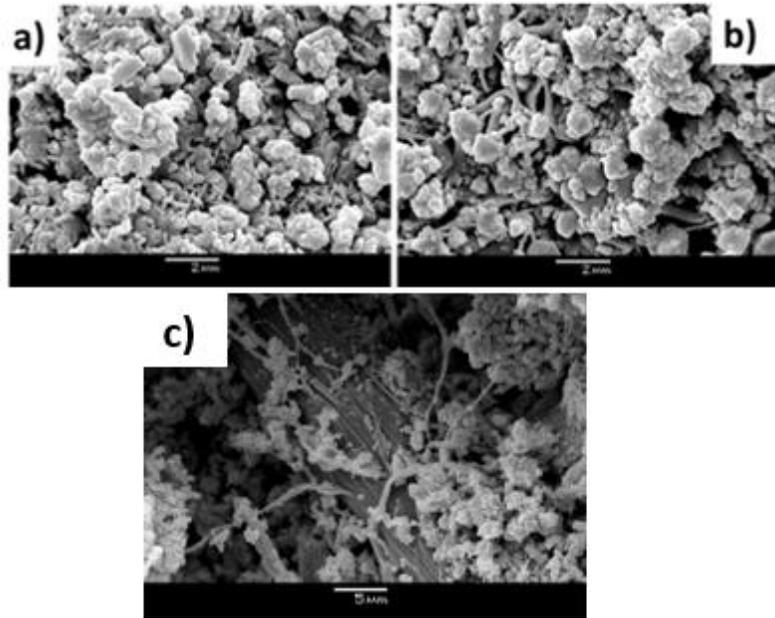


Figura 5.4 Micrografías SEM obtenidas para diferentes muestras: (a) Placa negativa curada sin FC descargada (b) Placa negativa sin FC formada y cargada (c) Placa negativa curada con fibra descargada.

En la figura 5.5 se muestra la micrografía SEM para la muestra sin FC (Fig. 5.5a) y con FC (Fig. 5.5b). En esta última se distingue una fibra de mayor tamaño correspondiente a la fibra FC. Este tamaño es claramente mayor que el de la fibra acrílica añadida como soporte estructural durante la preparación de la placa negativa. También se puede observar como la fibra de carbono está dispersa dentro de la pasta, combinándose íntimamente con el material activo de la placa. En ambas muestras se observan filamentos menores que se corresponden a la fibra acrílica utilizada en la preparación (expansores). En el caso de las figuras 5.5b y 5.5c, fueron identificadas fibras de mayor tamaño sobre la que se realizó EDS. El mapeo de carbono obtenido por EDS (Fig. 5.5d) confirma que se trata de una FC, ya que muestra un contenido de carbono más alto que la fibra acrílica dispersa en la pasta.

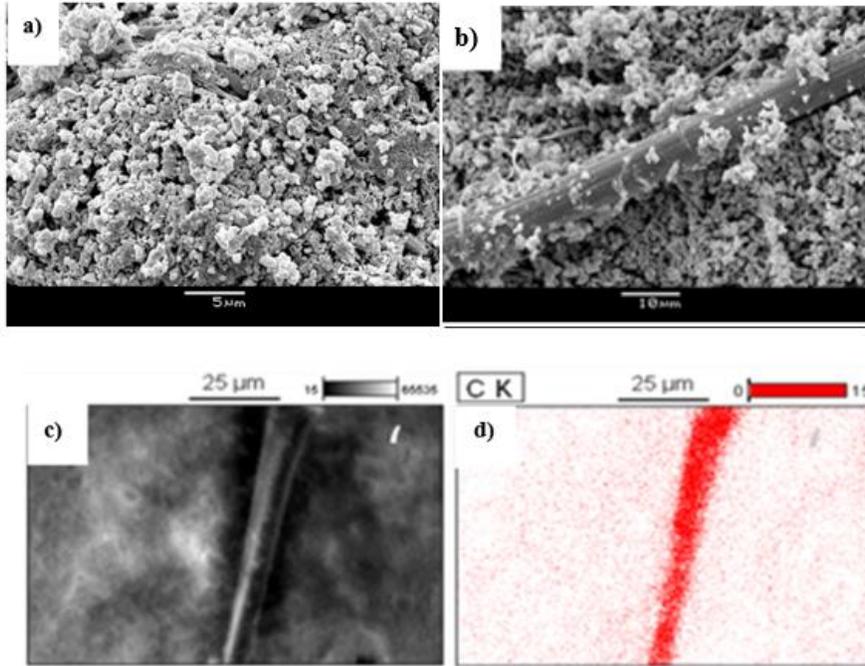


Figura 5.5 Imágenes SEM de las muestras de Pb (a) y Pb + FC (b). c) y d) Mapeo del contenido de carbono determinado por SEM+EDS para la placa negativa con FC.

Las Figuras 5.6a y 5.6b también pueden confirmar que la fibra está bien dispersa dentro de la pasta, combinándose íntimamente con el material activo de la placa. Por otro lado, en ambas muestras se pueden observar filamentos más pequeños de la fibra acrílica utilizada en la preparación de la placa negativa. También es interesante notar que la muestra cargada de Pb+FC (ver Fig. 5.6b) presenta la formación de cristales largos y laminares alrededor de los filamentos de FC, probablemente de $PbO \cdot PbSO_4$ (Yang, 2017).

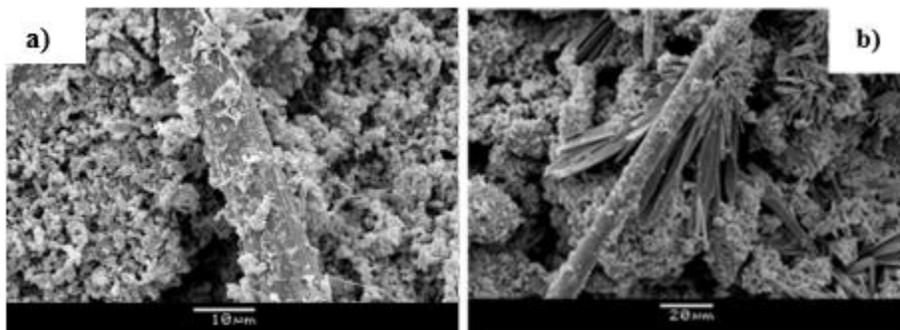


Figura 5.6 (a) Muestra curada de Pb+FC, (b) Muestra cargada de Pb+FC.

5.5 Caracterización textural de las placas negativas

En la Figura 5.7 se presentan las isotermas de adsorción/desorción en N_2 obtenidas para el material activo de la placa negativa con (Pb+FC) y sin fibra (Pb). Ambas muestras presentan isotermas del tipo III según la clasificación de la IUPAC, y son similares a otros materiales activos en placas negativas de BPA (Yang, 2017) (Yang, 2022). A partir de las isotermas se aplicó el modelo BET y se obtuvieron los volúmenes de poro total (V_T), área de superficie específica (S_{BET}) y tamaño de poro promedio (d_p) para ambas placas.

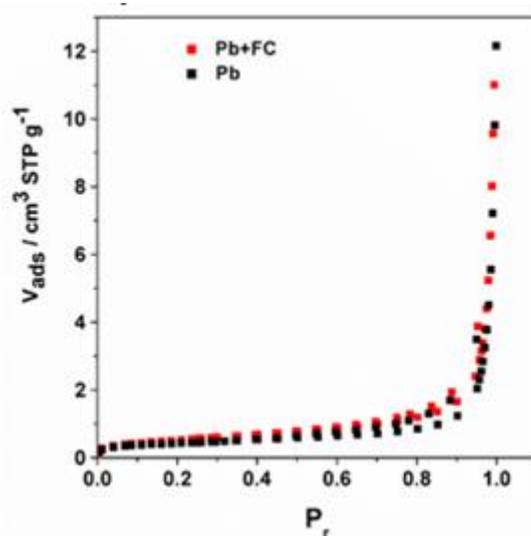


Figura 5.7 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K, obtenida para las placas con y sin fibra (Pb+FC y Pb).

Los parámetros texturales para las muestras se presentan en la Tabla 5.1. Ambas muestras presentan valores de S_{BET} similares a los reportados para este tipo de materiales de Pb (Yang, 2017). En comparación con la muestra de Pb, la muestra Pb+FC tiene un área superficial ligeramente mayor pero con un d_p más bajo. Aunque la cantidad de FC en la muestra de Pb+FC es baja (0.1 %), la alta área superficial específica de esta fibra ($1280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) podría determinar el mayor valor de área observado. Por otro lado, la FC podría favorecer la disminución del tamaño de los agregados de Pb y obstruir los poros entre ellos (Hao, 2018). Esto último, combinado con la alta microporosidad de la FC puede

determinar la disminución del tamaño de poro de Pb+FC con respecto a la muestra de Pb. En ambos casos, el valor de d_p es un poco menor al reportado para materiales similares (Yang, 2017), mientras que la disminución de d_p por el agregado del material de carbono también es observada en trabajos reportados similares (Yang, 2017).

Tabla 5.1 Parámetros texturales de las muestras.

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	d_p (nm)
Pb	1.5	0.019	49.6
Pb+FC	1.9	0.017	35.6

5.6 Caracterización estructural de las placas mediante DRX

Los difractogramas obtenidos del ensayo de DRX sobre las muestras curadas (con y sin FC) se presentan en el Fig. 5.8. En la misma figura se destacan los picos presentes que se corresponden con los planos de difracción del 3BS puro. Los valores de 2θ y los índices de los planos de difracción que fueron identificados se encuentran en la Tabla 5.2. No se detectó en los difractogramas para ambas muestras presencia de Pb, lo que confirma lo concluido en la sección 5.3. Los resultados de ambas muestras para este ensayo son coincidentes en cuanto a la presencia de compuestos de plomo, por lo que la presencia de la FC no modifica las reacciones que tienen lugar en la pasta en la etapa de curado.

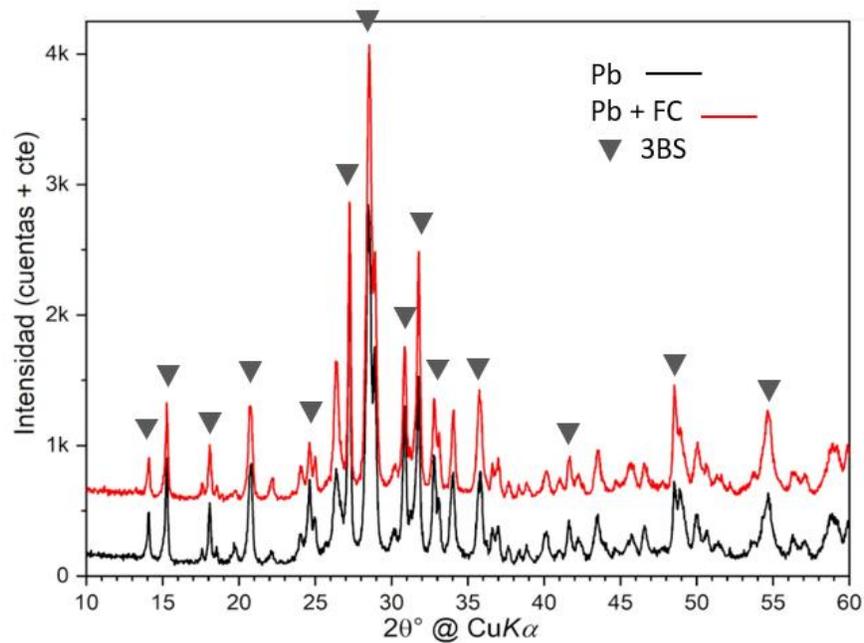


Figura 5.8 Difractogramas de las muestras curadas.

Tabla 5.2. Ángulos 2θ y parámetros $(h\ k\ l)$ para picos correspondientes a compuesto 3BS.

2θ	$(h\ k\ l)$
14.14	(1 0 0)
15.33	(1 0 1)
16.99	(1 -1 -1)
20.87	(1 0 2)
24.67	(0 2 0)
26.73	(0 2 2)
28.50	(2 0 0)
30.89	(2 0 2)
31.71	(2 1 2)
32.86	(-2 1 1)
55.91	(2 0 3)
41.71	(2 1 4)
48.98	(0 4 1)
54.57	(-2 -2 3)

5.7 Caracterizaciones electroquímicas de las placas negativas en tres electrodos

Los voltamogramas obtenidos a 10 mV s^{-1} para ambos materiales en configuración de celda de tres electrodos se muestran en la Figura 5.9 (los voltamogramas obtenidos a 2 y 5 mV s^{-1} se muestran en el Anexo I). Los voltamogramas tienen la forma característica para este tipo de material, con un pico anódico relacionado con la oxidación del Pb para formar PbSO_4 y un pico catódico correspondiente a la reacción inversa (Hao, 2018) (Tai, 2018) (Li, 2021). Observando las voltametrías en el sentido catódico, se observa que al comienzo el aumento de la corriente catódica, vinculado al comienzo de la reacción de carga de la placa (ver Ec. 3.1), se da a un potencial (E_{inicio}) cercano al esperado para esta reacción según su potencial estándar ($E^\circ = -1.004 \text{ vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$). A partir de los voltamogramas se puede determinar que el E_{inicio} para la muestra con FC es de aproximadamente -0.94 V y $-0.83 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ para la muestra sin y con fibra respectivamente. Considerando el voltaje final de la celda completa ($E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$), un potencial anódico más negativo dará un mayor voltaje final, algo que en general se busca para este tipo de aplicaciones. Por ello, comparando los valores obtenidos para las diferentes muestras, se puede concluir que la muestra sin fibra presenta un mejor comportamiento desde este punto de vista. Comparando el área bajo el pico en el barrido anódico (descarga) y la corriente máxima de pico, parámetros directamente relacionados con la capacidad de acumulación de carga del material, se puede observar que la muestra de Pb+FC presentó mayor área y densidad de corriente en el pico, lo cual podría estar relacionado con una mayor capacidad de almacenamiento eléctrico y eficiencia de esta muestra (Hao, 2018). La relación entre la corriente máxima anódica y la corriente máxima catódica ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$) es de 1.32 y 0.76 para la muestra de Pb y Pb+FC, respectivamente. El mayor valor obtenido para la muestra de Pb indica que esta placa negativa tiene menor reversibilidad. Por otro lado, la menor $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ observada para la placa negativa que contiene FC estaría relacionada con cierta dificultad para la oxidación del Pb formado durante la etapa de carga. Durante el barrido de carga del voltamograma de la muestra de

Pb+FC, es posible observar un pequeño pico en el rango de -0.9 a -1.0 V vs. Hg/Hg₂SO₄, posiblemente relacionado con la reducción electroquímica de PbO·PbSO₄. Considerando que en la micrografía de la placa negativa con fibra cargada (ver Figura 5.6b), se observó la presencia de partículas con características morfológicas similares al PbO·PbSO₄, es posible que para esta muestra, parte del PbO·PbSO₄ formado en la descarga no se reduzca completamente en el paso de carga.

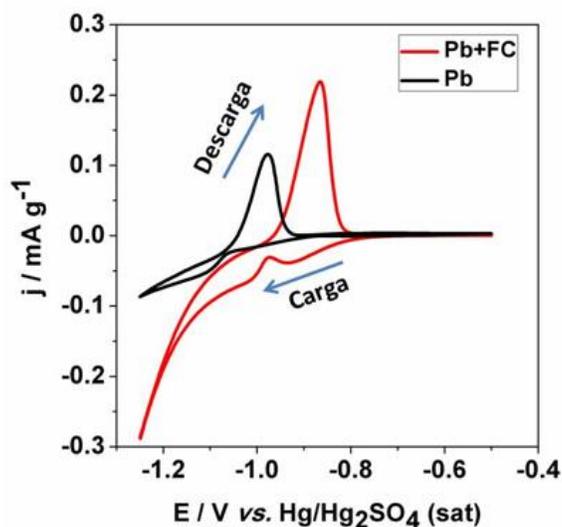


Figura 5.9 Voltamograma obtenido para las muestras a 10 mV s⁻¹

A partir de los experimentos de EIS realizados a diferentes potenciales, se obtuvieron los diagramas de Nyquist que se representan en la Figura 5.10. Haciendo un análisis de comparación cualitativa en cuanto a forma de los diagramas obtenidos para, se aprecia una clara diferencia entre ambas muestras. Esto indicaría que las resistencias electroquímicas y los procesos electroquímicos que se dan en la acumulación de carga son diferentes en ambos materiales. Del diagrama obtenido a -0.9 V vs. Hg/Hg₂SO₄ (Figura 5.10a), puede apreciarse esta clara diferencia de comportamiento entre ambas muestras. En el caso de la muestra con fibra, el primer semicírculo, asociado a la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}), no se llega a distinguir adecuadamente, presentando un

diámetro muy pequeño, cuyo valor se puede estimar a partir del gráfico en un valor cercano a 1Ω . En la Figura 5.10b se muestra un ampliación del gráfico anterior en la zona de altas frecuencias. El valor de la intersección de las curvas con el eje x se puede correlacionar con la resistencia en serie de la celda (R_s), relacionada principalmente con la suma de la resistencia del material y del electrolito. La placa negativa con FC mostró un valor de $R_s \approx 0.5 \Omega$, muy similar aunque un poco menor que la placa sin FC ($R_s \approx 0.6 \Omega$). Esta pequeña diferencia podría atribuirse a algún efecto positivo en la mejora de la conductividad eléctrica del material por parte de la FC, ya que esta podría mejorar la interconexión eléctrica entre partículas del plomo esponjoso de la placa negativa con fibra. En el caso de la muestra con FC, su diagrama presenta dos arcos no definidos totalmente (uno a continuación del otro), indicando la superposición de diferentes procesos electroquímicos. Para potenciales más negativos (-1.0 y -1.1 V vs. Hg/Hg₂SO₄), no se observan diferencias significativas para la curva correspondiente a la muestra con FC, mientras que para el caso de la muestra sin fibra, a bajas frecuencias se observa una disminución paulatina del segundo arco, formando un solo arco con un diámetro aproximado de 7Ω al potencial de -1.1 V. Este valor estaría asociado a la resistencia a la transferencia de carga para la reacción de acumulación sobre esta muestra. Este comportamiento con el potencial es esperable ya que, al aumentar el sobrepotencial aplicado para la reacción, se favorece la transferencia de carga asociada a la reacción de acumulación sobre el electrodo. En el Anexo II se muestran los ajustes de las curvas y los circuitos equivalentes, obtenidos a partir del software Zview para cada muestra a los diferentes potenciales. En el caso de la muestra sin FC, los datos de la impedancia tienen un buen ajuste con el modelo de circuito eléctrico empleado y reportados por Tai y colaboradores para el caso de materiales activos de placas negativas convencionales y del tipo sulfato de plomo tribásico (Tai, 2018).

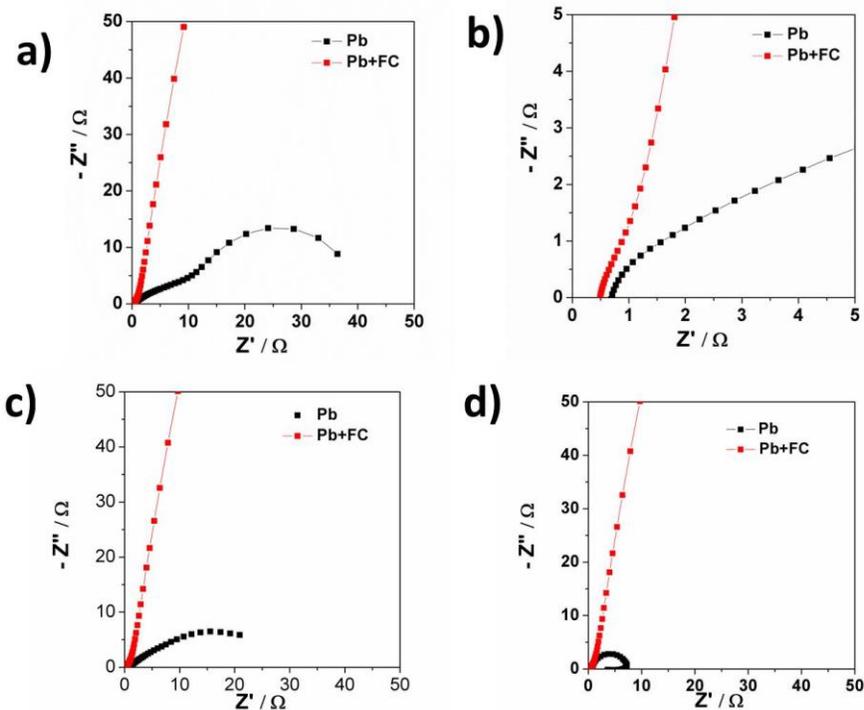


Figura 5.10 Diagrama de Nyquist obtenido para las muestras a diferentes potenciales Hg/Hg₂SO₄. a) -0.9 V b) Ampliación del gráfico anterior en la región de altas frecuencias c) -1.0 V y d) -1.1 V.

Por otro lado, en el caso de la placa con FC, el mejor ajuste de los datos se obtiene con la inclusión de un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) con una fuerte influencia capacitiva (coeficiente de dispersión del CPE igual a 0.89). Los valores de R_s y las R_{CT} obtenidos para cada muestra en todos los potenciales analizados se muestran en las tablas del Anexo II. En general, se puede concluir que ambas muestras presentan valores muy similares de R_s (0.5 – 0.6 Ω), siendo un poco menor para la muestra con FC. Por otro lado, la R_{CT} es claramente menor para el caso de la muestra con FC en comparación con los valores obtenidos para la muestra sin FC, obteniéndose valores de $\approx 0.6 \Omega$ y 7Ω respectivamente (ambos medidos a un potencial de -1.1 V vs. Hg/Hg₂SO₄ sat.). Estos valores son similares a los reportados por Tai y colaboradores (Tai, 2018).

5.8 Ensayos eléctricos de las baterías completas

La Figura 5.11 muestra los resultados obtenidos de la prueba de la norma EN 50342-6/2015 para baterías de plomo-ácido en la configuración de celda completa. Los resultados de esta prueba muestran que las baterías ensambladas con placas negativas que contienen la FC alcanzan 470 ciclos antes de alcanzar los 10 V en potencial de descarga. Las baterías ensambladas con placas negativas sin fibra añadida alcanzan 318 ciclos antes de llegar a 10V en potencial de descarga. Esto representa un aumento del 47.8% en el número de ciclos de vida de las baterías que contienen placas negativas con FC.

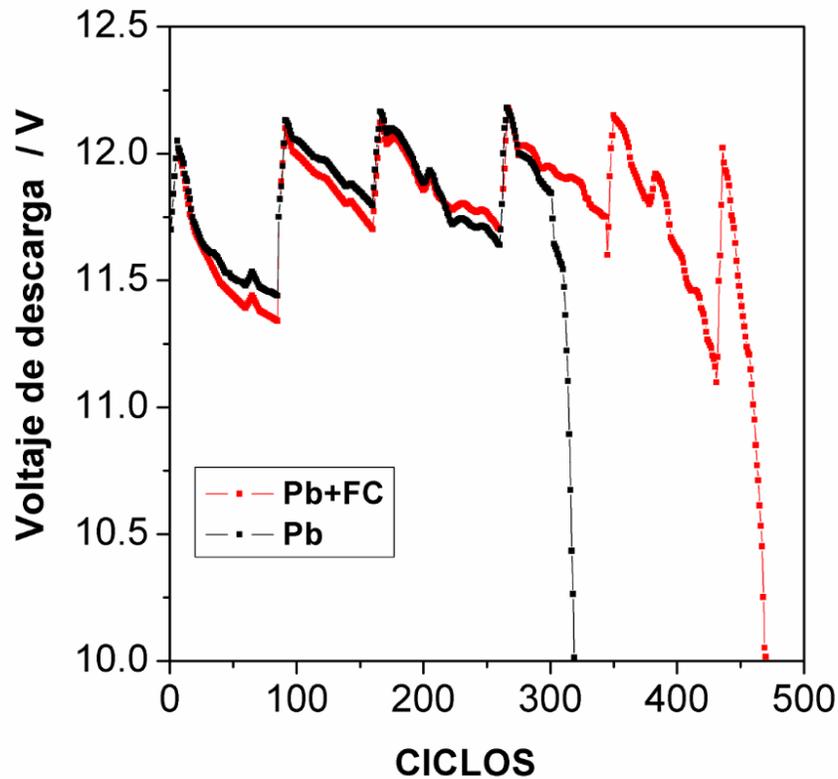


Figura 5.11 Tensión de descarga vs número de ciclos obtenida del ensayo eléctrico según EN 50342-6/2015 para las muestras con y sin FC.

5.9 Proyección del mercado automotor en Uruguay

Dado que este estudio pretende analizar cómo se verá afectado el mercado uruguayo de las BPA, es necesario primero analizar las proyecciones del parque automotor. En este trabajo se analiza el mercado correspondiente a autos, pick up, utilitarios, SUV, crossover, rural, taxis y remises, dejando de lado autobuses, birodados y cuatriciclos. La selección de los vehículos que se hace se basa en las características similares de las BPA que estos utilizan. Por otro lado, los transportes de carga y buses se espera que migren hacia vehículos del tipo FCEV (MA, 2021).

Para el año 2020, teniendo en cuenta los datos del parque automotor uruguayo proporcionados por MIEM (2021) solo el 0.4% del parque automotor era híbrido o eléctrico. En la Figura 5.12 se observa la evolución en unidades de vehículos eléctricos en Uruguay teniendo en cuenta la flota de autos, utilitarios, SUV, crossover, rural, taxis y remises.

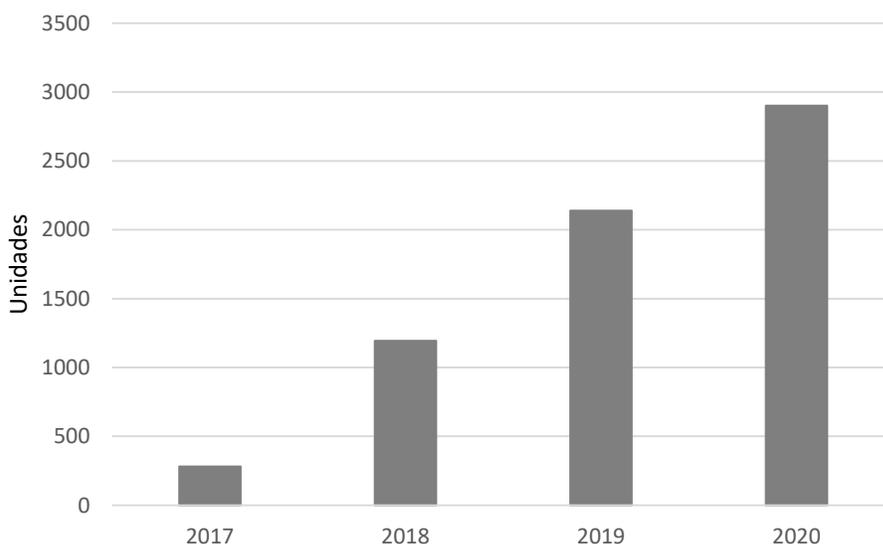


Figura 5.12 Evolución del parque automotor híbrido y eléctrico en Uruguay en unidades.

Fuente: Elaboración propia a partir de datos proporcionados por el MIEM en <https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/datos-y-estadisticas/estadisticas/parque-automotor>

El parque automotor en Uruguay, ha crecido un 3.6% anual en promedio en el período 2017 – 2020 y de mantenerse la tasa de crecimiento, para el 2030 el parque automotor será de 1310 miles de unidades y en 2040 de 1903 miles de unidades (Tabla 5.4).

Tabla 5.3 Parque automotor activo en Uruguay: automóviles, pick up, utilitarios, SUV, crossover, rural, taxis, remises.

Fuente: Elaboración propia a partir de datos proporcionados por el MIEM en <https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/datos-y-estadisticas/estadisticas/parque-automotor> y proyecciones a tasa anual de crecimiento constante.

Año	Parque automotor (unidades activas) (miles)
2017	827
2018	878
2019	903
2020	919
2030	1310
2040	1903

Nota: Se consideran activos todos los vehículos que tengan al menos un pago de patente en los últimos 4 años, que estén exonerados de pagarla total o parcialmente o que hayan sido empadronados por primera vez en los últimos 4 años.

Teniendo en cuenta la proyección de la demanda planteada por la IEA para los distintos escenarios (sección 3.6), en el 2030 el mercado uruguayo tendría entre 15 y 80 miles de unidades de vehículos híbridos y eléctricos en el mercado para escenario STEP y SDS respectivamente. Estos valores, hacen que los porcentajes del parque automotor híbrido/eléctrico en Uruguay para 2030 sean 1.1% y 6.1%, siendo estos valores cercanos a los presentados en la Tabla 3.4. Esto demuestra que las proyecciones en ambos tipos de

escenarios realizadas tanto a nivel internacional como a nivel nacional coinciden para el año 2030.

A partir de las proyecciones realizadas por el MA, publicadas en la Estrategia Climática de Largo Plazo de Uruguay (MA, 2021), para el año 2040 entre el 14% y el 49% de la flota total considerada en este trabajo será eléctrica (valores para escenario tendencial y aspiracional). En la figura 5.13 se muestran las cantidades de vehículos eléctricos, para cada tipo, para los distintos escenarios planteados.

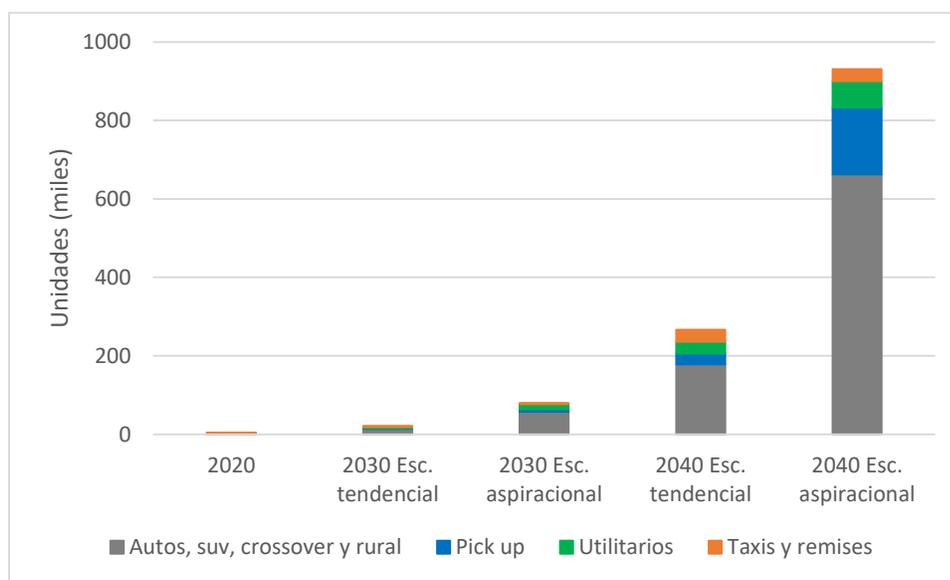


Figura 5.13 Proyección de la flota de vehículos eléctricos en Uruguay.

Fuente: elaboración propia a partir de datos de MIEM y MA 2021

Dadas las proyecciones de crecimiento del parque automotor total, y las proyecciones de participación en el mercado de vehículos eléctricos, es posible proyectar el parque automotor de vehículos con motores CI. En la figura 5.14 se presentan las proyecciones de la flota de vehículos con motores CI por tipo y para cada escenario. Es notorio que al año 2040, para los escenarios más desafiantes de la incorporación de

vehículos eléctricos, disminuye de manera sustancial la participación de los vehículos con motores CI en el mercado.

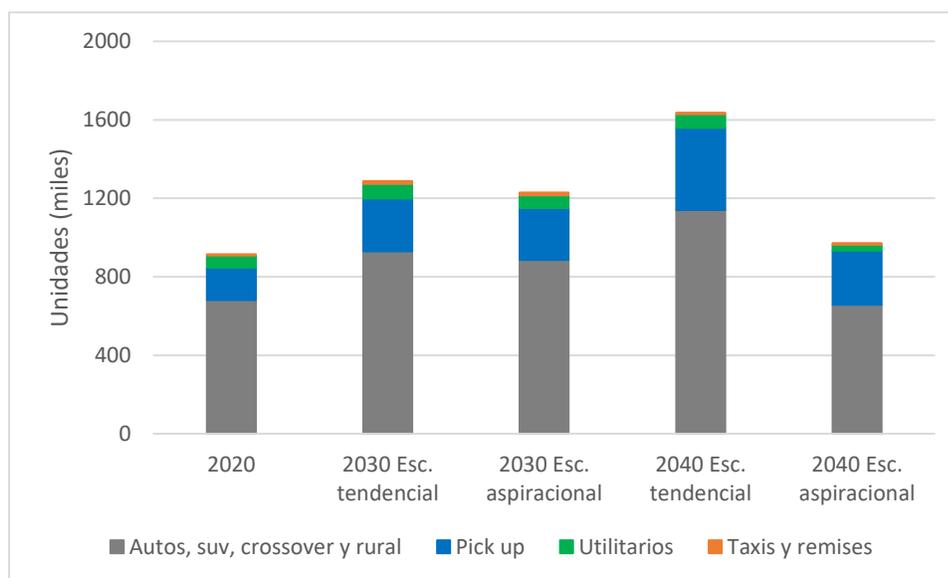


Figura 5.14 Proyección de la flota de vehículos con motores CI en Uruguay.

Fuente: elaboración propia a partir de datos de MIEM y MA 2021

5.10 Consumo y recuperación de BPA en Uruguay

En la Tabla 5.5 se presentan las importaciones de baterías en kg para el período 2016 a 2021, correspondiente a los NCM relacionados con BPA mencionados en la sección 4.6.

Tabla 5.4 Importación de Uruguay de componentes de baterías (en miles de kg).

Año	NCM 8507101000 (miles de kg)	NCM 8507109010 (miles de kg)	NCM 8507201090 (miles de kg)	Total anual (miles de kg)
2016	219.7	68.2	5024.9	5312.8
2017	257.6	736.2	4984.9	5978.7
2018	120.1	5243.1	608.1	5971.3
2019	190.0	4719.5	809.1	5718.6
2020	191.1	5086.6	713.9	5991.5
2021	161.8	4519.4	676.0	5357.1

Para completar el análisis de ingreso de baterías a nuestro país, se deben tener en cuenta también las baterías que ingresan con los vehículos 0km. En la Tabla 5.6 se muestran las ventas de vehículos 0km en Uruguay para el período 2016 a 2021

Tabla 5.5 Venta de autos 0km e ingreso (en miles de kg) de BPA por esta vía a Uruguay.

Año	Venta de autos 0km	Miles de kg de baterías por entrada de vehículos 0km
2016	45635	638.9
2017	54522	763.3
2018	43805	613.3
2019	40594	568.3
2020	34790	487.1
2021	44350	621.0

Nota: para realizar los cálculos, se tomaron 14kg peso promedio BPA - SLI

Las exportaciones de baterías se obtienen en el mismo software bajo en NCM 8548.10.10.00 correspondiente a la categoría *Desperdicios y desechos de acumuladores eléctricos de plomo; acumuladores eléctricos de plomo, inservibles*. En la Tabla 5.7

aparecen los datos de las exportaciones bajo este NCM por año para el período 2016 – 2020. En software no tiene datos de este NCM para el año 2021

Tabla 5.6 Exportaciones de baterías usadas (en kg) desde Uruguay.

Exportaciones de baterías	
Año	(miles de kg)
2016	4913.7
2017	4703.7
2018	4667.4
2019	3565.6
2020	2883.7

En la Tabla 5.8 se resumen los datos de importación de BPA y componentes, ingreso de baterías al mercado por ingreso de vehículos nuevos, exportaciones de BPA y el porcentaje de gestión anual de las baterías.

Tabla 5.7 Importación, exportación usadas e ingreso de componentes de BPA por autos 0km (en miles de kg) a Uruguay y cálculo del % de recuperación.

Año	Importación BPA (miles de kg)	Ingreso BPA autos 0km (miles de kg)	Ingreso total BPA (miles de kg)	Exportación BPA desuso (miles de kg)	% recuperación
2016	5312.9	638.9	5951.8	4913.7	83%
2017	5979.0	763.3	6742.3	4703.7	70%
2018	5971.3	613.3	6584.6	4667.4	71%
2019	5718.6	568.3	6286.9	3565.6	57%
2020	5991.6	487.1	6478.7	2883.7	45%
2021	5357.2	621.0	5978.1	sin datos	-

Los resultados anteriores evidencian que la recuperación de las BPA en el mercado uruguayo, distan de ser un tema resuelto, con niveles de recuperación relativamente bajos (65% promedio de recuperación en los últimos 5 años y 70% considerando 2016 –

2019, dejando afuera del análisis al 2021 por las particularidades del año respecto a la emergencia sanitaria por COVID19).

Los destinos de exportación para las BPA recuperadas en Uruguay son España e Israel. Las BPA ya utilizadas son consideradas un desecho peligroso según el Convenio de Basilea, por lo tanto, el transporte debe ser realizado cumpliendo dicho convenio y en el país de destino deben ser tratadas por empresas habilitadas para tal fin. Información obtenida a partir de la empresa Werba S.A., que ha realizado el 89% de la exportación de BPA en el período 2016 – 2020, indica que la mejor oportunidad para su negocio actualmente se encuentra en la venta a Israel. El resto de las empresas uruguayas que exportan este residuo (el 11% del residuo generado en 2016 – 2020), lo envían a España (Penta transaction, 2022).

5.11 Proyecciones del mercado uruguayo de BPA

En esta sección se analiza el mercado uruguayo de las BPA para los próximos 20 años.

Teniendo en cuenta lo presentado en la sección 5.8, el escenario aspiracional indica que en el 2040 el 51% de los vehículos funcionarían con motores de CI, mientras que para el escenario tendencial el 86% del mercado automotor será de CI. Posiblemente el escenario real se encuentre en un valor intermedio entre estos dos puntos, por lo que la presencia de las BPA en el mercado de baterías en el rubro automoción continuará teniendo un peso importante, y por lo tanto cualquier modificación en su conformación o diseño que produzca un impacto en su desempeño, es pertinente de estudio.

De acuerdo a los resultados mostrados en la sección 5.7, las BPA a cuya placa negativa le fue adicionada un 0.1% en peso de FC de las características descritas en este trabajo, obtuvieron una mejora del 47.8% en su vida útil. En promedio la vida útil de una BPA del tipo SLI es de 4 años, por lo que la incorporación de FC en el MAN prolonga la vida útil de la BPA a 5.9 años.

En la Tabla 5.9 se muestra la proyección de importaciones para Uruguay de baterías (en kg) considerando las BPA utilizadas comercialmente (sin FC) y las BPA con el agregado de la FC. En ambos casos, se considera como año cero para el análisis el 2023. En el caso del escenario de importaciones de BPA sin FC, se considera que el ingreso al mercado continúa siendo de las BPA comercializadas actualmente (4 años de vida útil). En el escenario de las importaciones de BPA con FC, se considera que el ingreso al mercado en el año 2023 es del tipo de las BPA con FC, de vida útil 5.9 años. Por lo que los cambios en el mercado, para este caso, se observan a partir del año 5 de análisis. En el período analizado, la migración del mercado hacia las BPA con FC, hace disminuir la importación en un 38% vs la proyección para el mercado con BPA sin FC en el escenario tendencial, mientras que para el aspiracional el impacto en la disminución de las BPA es de 35%.

Si consideramos que el porcentaje de recuperación de las BPA se mantiene en el promedio de los últimos años (70%), es posible proyectar el impacto del agregado de la FC tanto en la recuperación de las BPA como en la dispersión. Estos datos se encuentran en la Tabla 5.10 para ambos escenarios. Tanto las importaciones como la recuperación de las BPA se ven disminuidas en aproximadamente un 35% para ambos escenarios en el caso de la BPA con FC vs. la BPA sin FC debido a la extensión de la vida útil por el agregado de la fibra. Aquí es necesario además tener en cuenta, que las disminuciones proyectadas en los kg a reciclar (aproximadamente un 35% para ambos escenarios) producen un impacto directo para Uruguay en la exportación de las BPA (costos de transporte, gestión del almacenamiento, etc.) provocando la baja de las mismas. Por otro lado, produce un impacto a nivel mundial disminuyendo la generación de residuos.

Tabla 5.8 Proyección de importaciones para Uruguay de BPA (miles de kg) con sin FC, para ambos escenarios.

Año	Escenario tendencial		Escenario aspiracional	
	Importaciones de BPA sin FC	Importaciones de BPA con FC	Importaciones de BPA sin FC	Importaciones de BPA con FC
	(miles de kg)	(miles de kg)	(miles de kg)	(miles de kg)
2023	5380.9	5380.9	5347.8	5347.8
2024	5400.9	5400.9	5334.3	5334.3
2025	5421.0	5421.9	5320.6	5320.6
2026	5441.1	5441.1	5306.7	5306.7
2027	5461.3	2863.1	5292.5	2774.6
2028	5481.6	2873.7	5278.1	2767.0
2029	5502.0	2884.4	5263.4	2759.3
2030	5522.3	2895.1	5248.4	2751.5
2031	5442.8	2853.4	4914.4	2576.4
2032	5362.5	2811.3	4577.1	2399.5
2033	5281.2	2768.7	4236.4	2221.0
2034	5199.1	2725.6	3892.5	2040.6
2035	5116.1	2682.1	3545.2	1858.5
2036	5032.2	2638.1	3194.6	1674.7
2037	4947.4	2593.6	2840.5	1489.1
2038	4861.6	2548.7	2483.0	1301.7
2039	4775.0	2503.2	2122.1	1112.5
2040	4687.4	2457.3	1757.8	921.5
2041	4598.8	2410.9	1389.9	728.7
2042	4509.4	2364.0	1018.5	534.0
Total	103424.4	64517.1	78364.0	51220.1

Tabla 5.9 Resumen de datos de importaciones, recuperación y dispersión de BPA para el período 2023 – 2042.

	Escenario tendencial		Escenario aspiracional	
	BPA sin FC	BPA con FC	BPA sin FC	BPA con FC
Total de importaciones periodo 2023- 2042 (miles de kg)	103424.4	64517.1	78363.9	51220.1
Recuperación de BPA utilizadas (miles de kg)	72397.1	45162.0	54854.7	35854.1
Dispersión de BPA utilizadas (miles de kg)	31027.3	19355.1	23509.2	15366.0

Cabe destacar que este análisis puede ser considerado conservador desde el punto de vista de la participación en el mercado de las BPA con agregado de FC. No se valoró en este trabajo, si las BPA con agregado de FC son factibles de ser empleadas en los distintos HEV como batería para alimentar el motor eléctrico. Tampoco se tuvo en cuenta en este trabajo las BPA que son utilizadas en los vehículos híbridos/eléctricos para alimentar el sistema electrónico, ya que no se cuenta con datos ni estudios de vida útil de baterías del tipo BPA en este tipo de aplicaciones.

6. Conclusiones y trabajo a futuro

Las caracterizaciones morfológicas de las muestras analizadas por microscopía óptica, microscopía SEM y análisis EDS, confirman la adecuada incorporación del FC a la estructura interna de la placa negativa de la batería de plomo-ácido. Estas fibras se distinguen claramente de las fibras acrílicas estructurales por su mayor diámetro de filamento y mayor contenido de carbono. Para la placa negativa con FC, se observaron valores de S_{BET} más altos y un tamaño de poro más pequeño. El ensayo de DRX demuestra que la incorporación de la fibra no afecta los procesos químicos durante el conformado de la pasta negativa. La voltamperometría cíclica realizada en la configuración de tres electrodos muestra una mayor actividad electroquímica relacionada con la reacción redox de carga-descarga para la muestra de Pb+FC asociada con el par Pb/PbSO₄. También se observa para esta muestra un pico redox más pequeño asociado con la reducción del compuesto PbO·PbSO₄. Los resultados de EIS indican que la muestra con la incorporación de la FC provoca una disminución en la resistencia electroquímica relacionada con la conductividad eléctrica del material y la resistencia de transferencia de carga.

La adición de 0.1% FC en la placa negativa de las BPA aumenta su ciclo de vida en un 47.8%, posiblemente retardando la sulfatación de la placa negativa producto del agregado de la FC. Esto estaría relacionado con una mejora en las propiedades electroquímicas del material, como el aumento de la capacidad de carga y la menor resistencia en serie del material del electrodo que contiene FC.

Dado el contexto actual de búsqueda de descarbonización de la matriz energética mundial, se estudia cómo se proyecta la composición del parque automotor para los próximos 20 años en Uruguay. Una vez dada la composición del parque, queda determinado el tipo de batería factible a utilizar. Organismos internacionales, IEA, así

como nacionales, MA, proyectan 2 escenarios distintos de crecimiento de la componente eléctrica/ híbrida en el parque automotor uruguayo. Los escenarios STEPS o tendencial proyectan el crecimiento según las políticas ya establecidas y expresadas por los gobiernos. Los escenarios SDS y aspiracional implican una mayor incorporación de los vehículos eléctricos / híbridos en el mercado, considerando políticas que aún no han sido establecidas, sino que estos escenarios tienen en cuenta las metas de reducción de emisiones de CO₂ para 2050. Hacia 2040, según el escenario que se proyecte, se espera que el parque automotor en Uruguay tenga una presencia entre 14% y 49% de vehículos eléctricos. En este contexto, se disminuye el consumo de las BPA hacia 2040, dominantes hoy en el mercado. La BPA con el agregado de FC en su placa negativa presentan una mejora en su vida útil, disminuyendo así la tasa de recambio de las mismas. Aún en la proyección decreciente que presenta el mercado uruguayo para la BPA, una mejora en su desempeño provocada en este caso por el agregado de la FC, acarrea disminuciones sustanciales en las importaciones, gestión de residuos y dispersión de estas baterías y sus componentes. Estas disminuciones rondan el 35% para los tres casos.

Se establecen a continuación los distintos aspectos posibles a estudiar a futuro:

- Efecto de agregar distintas proporciones de FC a la pasta negativa y su consecuencia sobre la vida útil de las baterías ensambladas, hallando así el valor óptimo de concentración de la fibra.
- Modificaciones durante la preparación de la fibra y su repercusión en la química de la misma y en su desempeño en la incorporación de la pasta negativa.
- De continuar con los análisis para una incorporación de esta FC al proceso industrial, es necesario estudiar como se ve afectado el proceso de evolución de hidrógeno sobre las placas negativas al agregar la FC.
- Estudiar si el agregado de la FC a las BPA permite trabajar a este tipo de baterías en autos híbridos, situación que no fue valorada en este trabajo y que haría aumentar el consumo de las BPA respecto a los valores proyectados.

7. Referencias

ASM International. *ASM handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures*. Materials Park, OH: ASM International. 1990

Ball, R., et. al. *Effect of valve regulated lead/acid battery positive paste carbon fibre additive*. *Journal of material science*. 28: 3013-3017. 2003

Bard, A., Faulkner, L. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. New York. 2001

BP. *Energy Outlook 2020*. Disponible en <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2020.pdf>. 2020

Decreto Nº 373/003. *Regulación del manejo y disposición de baterías de plomo*. Registro Nacional de Leyes y Decretos. Poder Legislativo, Montevideo, Uruguay, 2003. 476p.

Ehsani, M., et al. *Modern electric, hybrid electric and fuel cell vehicles: fundamentals, theory and design*. CRC Press. USA. 2004

European Standards. Lead-acid starter batteries Batteries for Micro-Cycle Applications: EN 50342-6 / 2015.

Flores, L.P., et. al. Construction and Characterization of Lead Acid Negative Active Material+Carbon Paste Electrodes. *ECS Transactions*. 36 (1): 29-35, 2011.

Garcia, E. *Desarrollo de baterías plomo – ácido reguladas por válvula para nuevas aplicaciones de automoción*. Tesis doctoral. Madrid, España. Universidad autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. Departamento de química física aplicada, 2010.

Garche, J., et. al. *Lead Acid Batteries for Future Automobiles*. Elsevier, Amsterdam, 2017.

Goldstein, J., et. al. *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*. Springer Science + Business Media, LLC. 2007

Hao, W., et. al. A facile method for preparation of doped-N carbon material based on sisal and application for lead-carbon battery. *Journal of Cleaner Production*. 197: 332-338. 2018.

Hao, Y., et. al. Effects of Carbon Additives on the HRPSoC Performance of Lead Carbon Batteries and Their Low Temperature Performance. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12: 10882 – 10893, 2017.

Hearle, H., et. al. *The use of the scanning electron microscope*. Pergamon Press. 1972.

Huck, M., et al. Modeling the crystal distribution of lead-sulfate in lead-acid batteries with 3D spatial resolution. *Journal of Power Sources*. 279: 351 – 357. 2015.

IEA. *Global EV Outlook 2021: Accelerating ambitions despite the pandemic*. Disponible en <https://iea.blob.core.windows.net/assets/ed5f4484-f556-4110-8c5c-4ede8bcba637/GlobalEVOutlook2021.pdf> 2021

IEA. *Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector*. Disponible en https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf 2021

Jenkins, R., Snyder, L. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons. 1996.

Jung, J., et. al. *Battery technologies: Fundamentals, materials and applications*. Taylor & Francis Group, LLC, 2016.

Kwiecien, M. *Electrochemical impedance spectroscopy on lead-acid cells during aging*. Tesis doctoral. Alemania. RWTH Aachen University. ISEA. 2019

Ladd, M., Palmer, R. *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. Plenum Press NY. 1985.

Lam, L., et. al. Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*. 133: 126–134. 2004.

Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer. New York. 2014.

Li, D., et. al. Boosting high-rate-partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries by incorporating trace amount of sodium dodecyl sulfate modified multi-walled carbon nanotubes into negative active materials. *Journal of Energy Storage*. 44: 103402. 2021

Liu, R., et al. (Eds.), *Electrochemical Technology for Energy Storage and Conversion* Vol. 1. Wiley-VCH Co. 2009.

MA. Estrategia Climática de largo plazo de Uruguay. <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/politicas-y-gestion/estrategia-climatica-largo-plazo-uruguay>. 2021

Marcuzzo, J., et. al. Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. *Mater. Res*. 16: 137-144. 2013.

MIEM. *Parque automotor activo por tipo de vehículo*. Disponible en <https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/datos-y-estadisticas/estadisticas/parque-automotor>. 2021

Moreiko, C., Wilson, B. *Environmental aspects of recycling valve-regulated lead-acid batteries*. En: Rand et. al (ed.) *Valve-regulated Lead–Acid Batteries*. Elsevier, USA, 2004. p. 513 - 547.

Mosley, P. High rate partial-state-of-charge operation of VRLA batteries. *Journal of Power Sources*. 127: 27–32, 2004.

Mosley, P., Rand, D.A.J. The Valve-regulated Battery — A Paradigm Shift in Lead–Acid Technology. En: Rand et. al (ed.) *Valve-regulated Lead–Acid Batteries*. Elsevier, USA, 2004. p. 1-14.

Mosley, P., et. al. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology. *Journal of Power Sources*. 157: 3–10. 2006.

Mosley, P. Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead–Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*. 191: 134–138. 2009.

Mosley, P., et. al. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead–acid battery: A review of progress. *Journal of Energy Storage*. 19: 272–290, 2018.

Nunes, R., et. al. *Baterias Recarregáveis: Introdução aos materiais e cálculos*. Artbiler, São Paulo, 2014.

Orazem, M., Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons. 2008.

Parra, J., et al. Characterization of Activated Carbons by the BET Equation - An Alternative Approach. *Adsorption Science & Technology*. 12(1):51-66. 1995

Pavlov, D., et. al. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 191: 58-75. 2009.

Pavlov, D. *Lead - Acid Batteries science and technology*. Elsevier. Amsterdam. 2011

Pengynag, T., et. al. Characterization of lead (II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead-acid battery cycle life for high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*. 286: 91-102, 2015.

Penta transaction. [Software online]. Fecha de consulta: diciembre 2021. Disponible en <https://penta-transaction.com>

Reasbeck, P, Smith, J. *Batteries for automotive use*, Research Studies Press Ltd. Taunton. 1997.

Saravanan, M., et. al. Multi-Walled Carbon Nanotubes Percolation Network Enhanced the Performance of Negative Electrode for Lead-Acid Battery. *Journal of The Electrochemical Society*. 160 (1): A70-A76, 2013.

Shiomi, M., et. al. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/ acid batteries. *Journal of Power Sources*. 64: 147-152. 1997

Smith, W., Hashemi, J. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales*. Mc Graw Hill. México. 2006.

Stevenson, M. *Recovery and recycling of lead – acid baterries*. En: Rand et. al (ed.) *Valve-regulated Lead–Acid Batteries*. Elsevier, USA, 2004. p. 491 - 511.

Tai, J., et al. Synthesis and characterisation of tribasic lead sulphate as the negative active material of lead-acid battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018, 10.1007/s10008-018-3998-8.

Tao, S., et al. The proactive maintenance for the irreversible sulfation in lead-based energy storage systems with a novel resonance method. *Journal of Energy Storage*. 42: 103093. 2021

Thommes, M., et. al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution*. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 87: 1051–1069. 2015.

UN Environment Programme. *Emissions Gap Report 2019*. Disponible en <https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2019>. 2019

Uwe, D., et al. Charging performance of automotive batteries—An underestimated factor influencing lifetime and reliable battery operation. *Journal of Power Sources*. 168: 22 – 30. 2007.

Xu, X., et al. A facile approach to suppress the sulfation in lead acid batteries using N-doped carbon derived from chitosan. *Materials letters*. 247: 29 – 31. 2019

Yang, H., et. al. Lead oxide/carbon black composites prepared with a new pyrolysis pickling method and their effects on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries. *Electrochimica Acta*. 235: 409-421. 2017.

Zou, X., et al. Effects of carbon additives on the performance of negative electrode of lead-carbon battery. *Electrochimica Acta*. 151: 89-98. 2015.

8. Anexos

8.1 Anexo I: Voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido.

En esta sección se presentan los resultados complementarios de las voltametrías realizadas. En la Fig.7.1 se muestran los gráficos obtenidos a 5 mVs^{-1} de velocidad de barrido (Fig. 7.1 a) y a 2 mVs^{-1} (Fig. 7.1b).

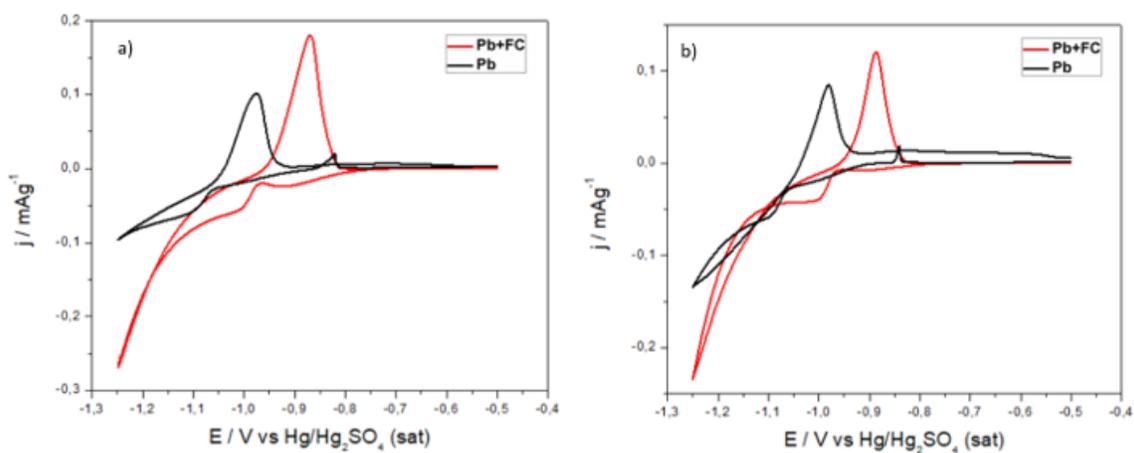


Figura 8.1 Voltametrías obtenidas a (a) 5 mVs^{-1} y (b) 2 mVs^{-1}

Para ambas velocidades de barrido, los voltagramas presentan la forma característica para este tipo de material, y similar al discutido en la sección 5.7.

8.2 Anexo II: Ajuste de los resultados de la IES para la obtención de los circuitos eléctricos equivalentes.

Los resultados del ensayo de IES fueron analizados mediante el software ZView para obtener los circuitos eléctricos equivalentes y sus parámetros de ajuste. En las Fig. 7.2, Fig 7.3 y Fig. 7.4 se muestran los ajustes realizados por el software para los diagramas de Nyquist y sus circuitos equivalentes para -0.9 V, -1.0 V y -1.1V vs Hg/Hg₂SO₄. En todos los casos, los resultados obtenidos presentaron un buen ajuste a los circuitos correspondientes, con un valor de chi-cuadrado menor/igual a 0.1.

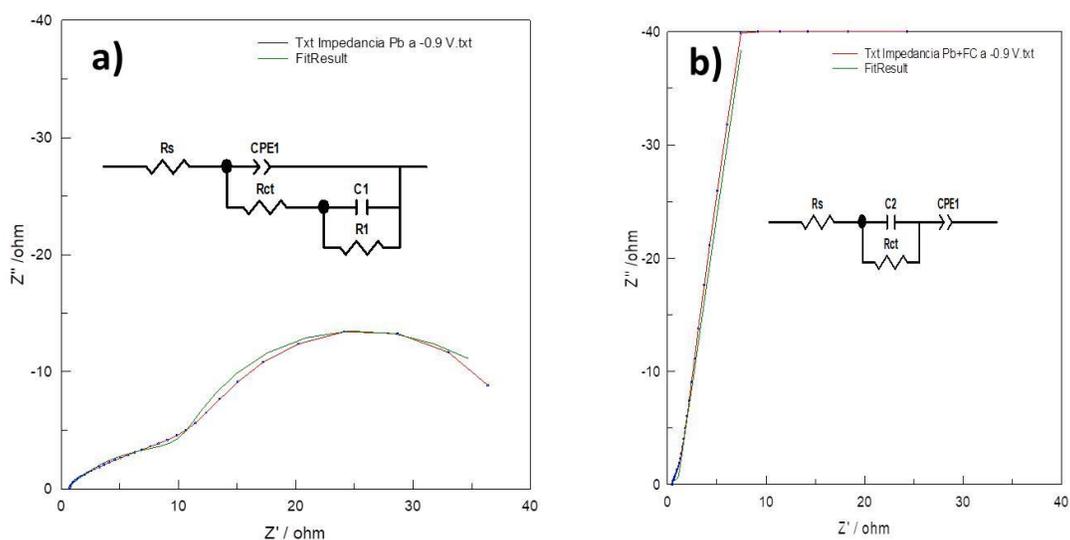


Figura 8.2 Ajuste del diagrama de Nyquist de la placa negativa a -0.9 V vs. Hg/Hg₂SO₄ (sat) y circuito eléctrico equivalente para muestras a) sin FC y b) con FC

Tabla 8.1 Valores de R_s y R_{CT} para circuito equivalente correspondiente a -0.9V

	R_s (ohm)	R_{CT} (ohm)
Placa sin FC	0.475 ± 0.032	15.9 ± 1.0
Placa con FC	0.505 ± 0.026	0.52 ± 0.18

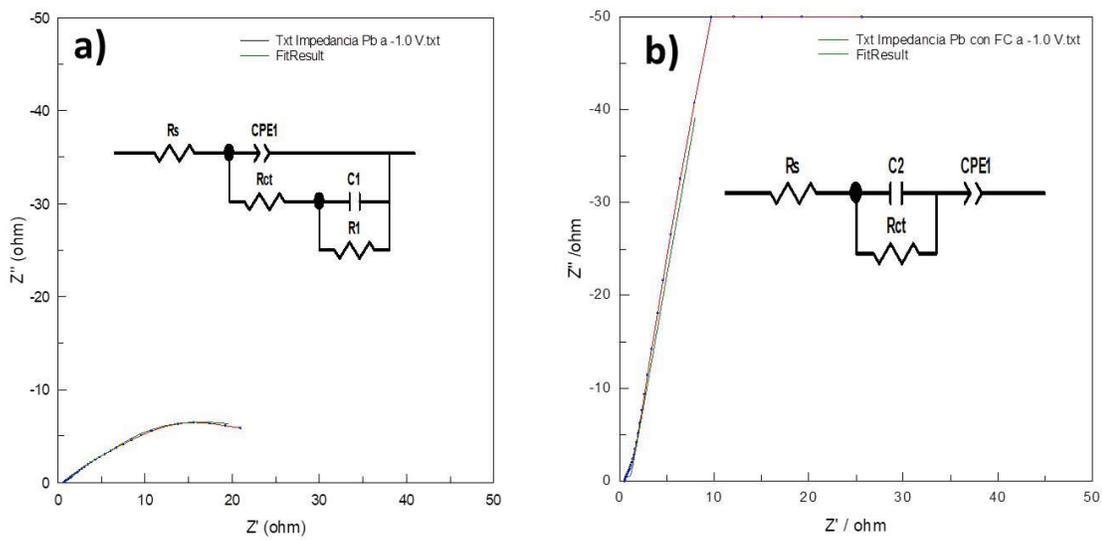


Figura 8.3 Ajuste del diagrama de Nyquist de la placa negativa a -1.0 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (sat) y circuito eléctrico equivalente para muestras a) sin FC y b) con FC

Tabla 8.2 Valores de R_s y R_{CT} para circuito equivalente correspondiente a -1.0V

	R_s (ohm)	R_{CT} (ohm)
Placa sin FC	0.656 ± 0.021	22.8 ± 2.9
Placa con FC	0.509 ± 0.026	0.57 ± 0.20

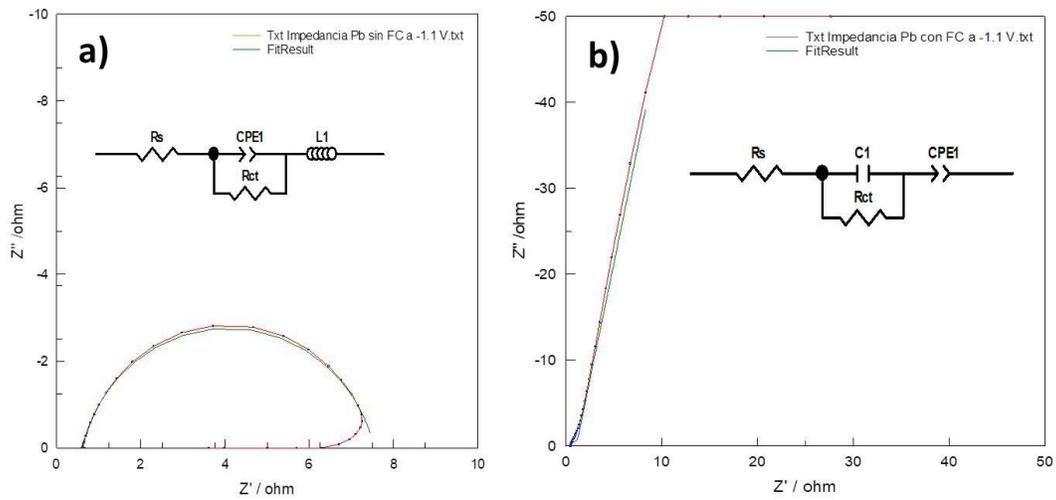


Figura 8.4 Ajuste del diagrama de Nyquist de la placa negativa a -1.1 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (sat) y circuito eléctrico equivalente para muestras a) sin FC y b) con FC

Tabla 8.3 Valores de R_s y R_{CT} para circuito equivalente correspondiente a -1.1 V

	R_s (ohm)	R_{CT} (ohm)
Placa sin FC	0.608 ± 0.010	6.927 ± 0.033
Placa con FC	0.511 ± 0.026	0.59 ± 0.20