



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A CORROSÃO E
EVOLUÇÃO DE GASES EM GRADES DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO
PRODUZIDAS A PARTIR DE DIFERENTES VELOCIDADES DE LAMINAÇÃO.**

Linha de Pesquisa: Fenômenos de Superfície e Reações

Orientando: Msc. Renan César de Oliveira Duarte

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE
2023

RENAN CÉZAR DE OLIVEIRA DUARTE

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A CORROSÃO E EVOLUÇÃO DE GASES EM GRADES DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO PRODUZIDAS A PARTIR DE DIFERENTES VELOCIDADES DE LAMINAÇÃO.

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como requisito final para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE

2023

D812a Duarte, Renan César de Oliveira.
Avaliação do efeito da temperatura sobre a corrosão e evolução de gases em grades de baterias chumbo-ácido produzidas a partir de diferentes velocidades de laminação / Campina Grande - análise de indicadores / Renan César de Oliveira Duarte – Campina Grande, 2024.
139 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar."
Referências.

1. Engenharia Química. 2. Bateria Chumbo-Ácido. 3. Laminação. 4. Conformação. 5. Corrosão. 6. Grade de Chumbo. I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

CDU 66.0(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA QUIMICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO **GRAU DE DOUTOR** EM ENGENHARIA QUÍMICA,
REALIZADA EM 29 DE AGOSTAO DE 2023 (Nº 139)

CANDIDATO(A): **Renan César de Oliveira Duarte**. COMISSÃO EXAMINADORA: André Luiz Fiquene de Brito, Prof., Dr., UFCG/ **Presidente da Sessão** e Examinador Interno, Eudesio Oliveira Vilar, Prof., Dr., UFCG/**Orientador**, José Jailson Nicacio Alves, Prof., Dr., UFCG/Examinador Interno, Marcelo Rodrigues do Nascimento, Prof., Dr., IFPB/Examinador Externo, Marcelo Batista de Queiroz, Prof., Dr., UFERSA /Examinadora Externa. TITULO DA TESE: “AValiação do efeito da temperatura sobre a corrosão e evolução de gases em grades de baterias chumbo-ácido produzidas a partir de diferentes velocidades de laminação”. ÁREA CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos - HORA DE INÍCIO: **14:00 horas** – LOCAL: por videoconferência. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) **Renan César de Oliveira Duarte** foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua tese, sendo **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) Presidente da Comissão, achar-se a examinada, legalmente habilitado a receber o **Grau de Doutor**, no domínio da Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como direito, providenciar a expedição do Diploma, o que o mesmo faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira de Araújo - Secretária - do PPGEQ e os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 29 de agosto de 2023.

Maricé Pereira de Araújo

Secretária

André Luiz Fiquene de Brito, Prof., Dr., UFCG
Presidente da Comissão e Examinador Interno

Eudesio Oliveira Vilar, Prof., Dr., UFCG
Orientador

José Jailson Nicacio Alves, Prof., Dr., UFCG
Examinador Interno

Marcelo Rodrigues do Nascimento, Prof., Dr., IFPB
Examinador Externo

Marcelo Batista de Queiroz, Prof., Dr., UFERSA
Examinador Externo

Renan César de Oliveira Duarte
Candidato



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE LUIZ FIQUENE DE BRITO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 30/08/2023, às 07:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOSE JAILSON NICACIO ALVES, PROFESSOR 3 GRAU**, em 30/08/2023, às 09:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 04/09/2023, às 09:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **EUDESIO OLIVEIRA VILAR, PROFESSOR 3 GRAU**, em 03/10/2023, às 08:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renan César de Oliveira Duarte, Usuário Externo**, em 04/10/2023, às 13:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **3696817** e o código CRC **AFC89E8D**.

*Aos meus pais, pelo amor,
cuidado e carinho, dedico.*

AGRADECIMENTOS

A meus pais, José Agnaldo e Rosenilda Alves, por tanto me ensinarem com seus exemplos de vida, por nunca mediram esforços em se tratando de educação, por todo apoio, amor e carinho e por lutarem para que pudesse realizar meus sonhos.

À Robervânia Albuquerque, que me presenteou com sua companhia, otimismo, paciência e ensinamentos durante o todo meu percurso acadêmico e pessoal e me deu suporte necessário para superar as adversidades. Obrigado pela parceria, cumplicidade e amor.

Aos meus avós, Antônio e Ilza (*in memoriam*), pelos cuidados e carinho durante toda minha vida. Eternas saudades!

Aos amigos, Isabela, Márcia e Willy pelos momentos de diversão, ajuda e por compartilharmos a vida.

Ao Professor Eudésio Oliveira Vilar, pelos conhecimentos, sabedoria e orientação profissional durante toda a pós-graduação.

Aos que compõem o Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq - UFCG), pela companhia diária;

Aos membros da banca examinadora, Jailson, André, Marcelo Rodrigues e Marcelo Queiroz por aceitarem o convite para participar da defesa deste trabalho e pela colaboração com suas sugestões.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Apesar das melhorias significativas em baterias chumbo-ácido nas últimas décadas, problemas como corrosão e liberação de gases persistem. Poucos estudos abordam esses fenômenos em grades de liga de chumbo conformadas por laminação. Além disso, a maioria das pesquisas foca na corrosão e liberação de gases em temperatura ambiente, mas as flutuações térmicas reais da bateria são negligenciadas. Este estudo busca avaliar como a temperatura afeta a corrosão e os potenciais de liberação de gases (hidrogênio e oxigênio) em grades de baterias chumbo-ácido produzidas com diversas velocidades de laminação. Para isso foram produzidas grades em três diferentes velocidades de laminação e os ensaios foram realizados em três diferentes temperaturas para o eletrólito. Para avaliação da evolução de gases foi utilizada a técnica de voltametria de varredura linear. As técnicas eletroquímicas de resistência a polarização linear e corrosimetria buscaram avaliar a corrosão nas grades e a voltametria cíclica e impedância eletroquímicas foram ferramentas indispensáveis para elucidar mecanismos, atuação, efeitos e influência da temperatura e da velocidade de laminação da liga de chumbo sobre a evolução de gases e corrosão de grades laminadas de baterias chumbo-ácido produzidas industrialmente. Os resultados mostraram que a taxa de evolução de gases aumenta tanto com temperatura bem como com o aumento da velocidade de conformação da liga de chumbo laminada devido ao aumento na densidade de sítios ativos na superfície eletródica com o incremento na velocidade de conformação da liga metálica. De forma semelhante, observou-se a elevação da taxa de corrosão com a temperatura, e a maior suscetibilidade à corrosão da liga laminada mais rapidamente, em virtude da sua superfície menos uniforme e da consequente dificuldade em estabelecer uma camada passiva protetora de forma eficiente e em um tempo mais curto quando comparada as aquelas amostras produzidas à menores velocidades de laminação. Durante a varredura de potencial na voltametria cíclica, diversos óxidos e sulfatos de chumbo foram identificados, representando componentes da camada protetora passiva que se forma na superfície da liga de chumbo. A presença destas espécies químicas foi confirmada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Palavras-chave: bateria chumbo-ácido, laminação, conformação, corrosão, grade de chumbo.

ABSTRACT

Despite significant improvements in lead-acid batteries over the last few decades, problems such as corrosion and off-gassing persist. Few studies address these phenomena in lead alloy grids formed by rolling. Furthermore, most research focuses on corrosion and off-gassing at room temperature, but actual battery thermal fluctuations are neglected. This study seeks to evaluate how temperature affects corrosion and gas release potentials (HER and OER) in lead-acid battery grids produced with different rolling speeds. For this, grids were produced at three different rolling speeds and the tests were performed at three different temperatures for the electrolyte. To evaluate the evolution of gases, the technique of linear scanning voltammetry (LSV) was used. The electrochemical techniques of resistance to linear polarization and corrosion were used to evaluate the corrosion in the grids and the cyclic voltammetry and electrochemical impedance were indispensable tools to elucidate mechanisms, action, effects and influence of the temperature and the lamination speed of the lead alloy on the evolution of gases and corrosion of laminated grids of industrially produced lead-acid batteries. The results showed that the gas evolution rate increases both with temperature as well as with the increase in the forming speed of the rolled lead alloy due to the increase in the active sites density on the electrode surface with the increase in the rolling speed of the metallic alloy. Similarly, an increase in the corrosion rate was observed with temperature, and a greater susceptibility to corrosion of the alloy rolled more quickly, due to its less uniform surface and the consequent difficulty in establishing a protective passive layer efficiently and effectively, in a shorter time when compared to those samples produced at lower lamination speeds. During potential scanning in cyclic voltammetry, several lead oxides and sulfates were identified, representing components of the passive protective layer that forms on the surface of lead alloy. The presence of these chemical species was confirmed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: lead-acid battery, lamination, conformation, corrosion, lead grid.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGM	<i>Absorptive Glass Mat</i> (Separador de vidro absorvente)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DRX	Difração de Raio-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> (Reação de evolução de hidrogênio)
PL	Polarização Linear
LVB	Laminada Velocidade Baixa
LVI	Laminada Velocidade Intermediária
LVA	Laminada Velocidade Alta
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i> (Voltametria de varredura linear)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSRE	<i>Mercury Sulfate Reference Electrode</i> (Eletrodo de sulfato mercurioso)
P.A.M	<i>Positive Active Material</i> (Material ativo positivo)
RHE	<i>Reference Hydrogen Electrode</i> (Eletrodo de referência de hidrogênio)
SLI	<i>Starting Lighting and Ignition</i> (Partida, iluminação e ignição)
VC	Voltametria Cíclica
VRLA	<i>Valve Regulated Lead Acid</i> (Bateria chumbo-ácido regulada por válvula)

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{m}	Taxa mássica de evolução gasosa	g.s^{-1}
A	Área superficial	cm^2
B	Coefficiente de Stern-Geary	V
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica	F.cm^{-2}
CR	<i>Corrosion Rate</i> (taxa de corrosão)	mm.ano^{-1}
dE/dt	Taxa de varredura de potencial	mV.s^{-1}
E_{corr}	Potencial de corrosão	V
E_f	Potencial final de varredura	V
E_i	Potencial inicial de varredura	V
E_{MAX}	Potencial de inversão máximo na VC	V
E_{MIN}	Potencial de inversão mínimo na VC	V
EW	<i>Equivalent Weight</i> (peso equivalente)	g/eq
F	Constante de Faraday	C.mol^{-1}
J_{corr}	Densidade de corrente de corrosão	mA.cm^{-2}
MM	Massa molecular do gás	g.mol^{-1}
R_e	Resistência ôhmica do eletrólito	Ω
R_p	Resistência a polarização	$\Omega.\text{cm}^2$
t	Tempo	s
β_a	Declive de Tafel anódico	V
β_c	Declive de Tafel catódico	V
λ	Tempo em que o sentido da varredura de potencial é invertido na VC	s
ρ	Densidade da liga metálica	g.cm^{-3}
E_0	Amplitude máxima do potencial	V
I_0	Amplitude máxima da intensidade de corrente	A
ω	Frequência angular	Hz
f	Frequência	Hz
Φ	Ângulo de fase	°
Z	Impedância eletroquímica	Ω
Z_r	Parte real do número complexo Z	Ω

Z_i	Parte imaginária do número complexo Z	Ω
R_{ct}	Resistência a transferência de carga	Ω
R_{ad}	Resistência da camada adsorvida	Ω
R_s	Resistência ôhmica do eletrólito	Ω
C_{ad}	Capacitância da camada adsorvida	F
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica	F

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Justificativa do projeto	23
1.2 Objetivos	24
1.2.1 Objetivo geral.....	24
1.2.2 Objetivos específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Bateria chumbo-ácido	26
2.2 Componentes básicos da bateria chumbo-ácido	32
2.2.1 Grade.....	32
2.2.2 Material ativo	33
2.2.3 Placas	34
2.2.4 Eletrólito	35
2.2.5 Separador	35
2.2.6 Outros componentes.....	36
2.3 Tipos de bateria chumbo-ácido	38
2.3.1 Starting, Lighting and Ignition (SLI).....	38
2.3.2 Baterias tracionárias ou de ciclo profundo.....	38
2.3.3 Baterias estacionárias.....	39
2.4 Conformação metálica por laminação	39
2.5 Grades de baterias chumbo-ácido	43
2.6 Tecnologias para manufatura de grades de liga de chumbo	46
2.7 Evolução de gases em baterias chumbo-ácido	50
2.8 Corrosão em grades de baterias chumbo-ácido	54
2.9 Efeito da temperatura em baterias chumbo-ácido	58
2.10 Técnicas eletroquímicas	60
2.10.1 Voltametria de varredura linear	60
2.10.2 Voltametria cíclica	60
2.10.3 Resistência a polarização linear	62
2.10.4 Corrosimetria	64
2.10.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	64
2.10.5.1 Circuitos equivalentes.....	67
2.10.5.2 Impedância dos componentes elétricos em corrente alternada	70
3. MATERIAIS E MÉTODOS	76

3.1	Manufatura industrial das grades de liga de chumbo	76
3.2	Modificação na velocidade de laminação da fita de liga de chumbo	76
3.3	Sistema experimental para os ensaios eletroquímicos	77
3.4	Metalografia	79
3.5	Parâmetros dos ensaios de voltametria de varredura linear	79
3.6	Parâmetros dos ensaios de resistência a polarização linear	80
3.7	Parâmetros dos ensaios de voltametria cíclica	82
3.8	Parâmetros e modelagem da espectroscopia de impedância eletroquímica	82
3.9	Parâmetros para ensaio de corrosimetria	83
3.10	Obtenção das imagens de MEV	83
3.11	Difração de Raio-X	83
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
4.1	Estrutura metalográfica	85
4.2	Evolução de gás hidrogênio	87
4.3	Evolução de gás oxigênio	92
4.4	Avaliação da corrosão das grades laminadas de liga de chumbo	96
4.5	Análise dos voltamogramas cíclicos	103
4.6	Impedância eletroquímica	112
4.7	Corrosimetria	116
4.8	Morfologia da superfície antes e após voltametria cíclica	119
4.9	Difração de Raio-X (DRX)	124
5.	CONCLUSÃO	128
	REFERÊNCIAS	131
	ANEXO	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de descarga (a) e de recarga (b) em células chumbo-ácido.....	28
Figura 2 – Representação esquemática do processo de formação dos cristais de sulfato de chumbo.....	31
Figura 3 – Esquema expandido de uma bateria chumbo-ácido automotiva.....	37
Figura 4 – Ilustração do processo de conformação metálica por laminação.....	40
Figura 5 – Sequência no processo de laminação a quente.	42
Figura 6 – Alongamento dos grãos no processo de laminação.	43
Figura 7 – Modelos de grades de chumbo fundida e contínua.....	43
Figura 8 – Diagrama dos métodos mais comuns para produção contínua de grades para baterias chumbo-ácido SLI.	47
Figura 9 – Fita de grade expandida usada para produção de placas de baterias automotivas chumbo-ácido.	48
Figura 10 – Princípio da produção de grades por eletroformação contínua e processo de galvanização de tiras.	50
Figura 11 – Potenciais de equilíbrio dos eletrodos negativos e positivo em uma bateria chumbo ácido e a evolução de gás hidrogênio e oxigênio.	51
Figura 12 – Grade positiva exibindo a camada de corrosão e rachaduras.	56
Figura 13 – Estrutura da camada de corrosão na superfície da grade positiva.	57
Figura 14 – Formato do varrimento de potencial com o tempo na voltametria cíclica.	61
Figura 15 – Voltamograma cíclico do eletrodo de liga de chumbo para a reação redox Pb/PbSO ₄	61
Figura 16 – Resposta da corrente e deslocamento de fase	66
Figura 17 - Representação gráfica pelo diagrama de Nyquist.	67
Figura 18 - Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo eletródico simples (circuito de Randle).....	68
Figura 19 - Resistência R_s em série com uma pseudocapacitância C_s	68
Figura 20 - Resistência a transferência de carga R_{ct} em série com Warburg Z_w	69
Figura 21 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.	69
Figura 22 – Diagrama do processo de manufatura das grades de liga de chumbo.	76

Figura 23 – Sistema para realização dos ensaios eletroquímicos sendo composto por notebook (1), potenciostato (2), célula eletroquímica (3), compressor refrigerador (4) e controlador microprocessador (5).....	78
Figura 24 – Célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, sendo composta pelo eletrodo de trabalho de liga de chumbo (1), eletrodo auxiliar de platina (2), eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso (3), purga de gás nitrogênio (4), termômetro (5).....	79
Figura 25 – Extrapolação da curva de Tafel para obtenção dos parâmetros de corrosão.	81
Figura 26 – Polarização linear para obtenção da resistência a polarização e potencial de corrosão.	82
Figura 27 – Metalografias em quatro regiões distintas da amostra LVB com aproximação de 50x.	85
Figura 28 – Metalografias em quatro regiões distintas da amostra LVI com aproximação de 50x.	86
Figura 29 – Metalografias em quatro regiões distintas da amostra LVA com aproximação de 50x.	86
Figura 30 – Curvas de polarização catódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de -1,2 a -1,7 V em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 10 °C.....	88
Figura 31 – Curvas de polarização catódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de -1,2 a -1,7 V em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 30 °C.....	89
Figura 32 – Curvas de polarização catódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de -1,2 a -1,7 V em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 50 °C.....	90
Figura 33 –Variação da densidade de corrente catódica (em E = -1,7 V) em função da temperatura para os eletrodos LVB, LVI e LVI em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄	91
Figura 34 – Curvas de polarização anódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de 1,4 a 2,0 V em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 10 °C.....	93
Figura 35 – Curvas de polarização anódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de 1,4 a 2,0 V em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 30 °C.....	94
Figura 36 – Curvas de polarização anódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de 1,4 a 2,0 V em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 50 °C.....	95
Figura 37 – Variação da densidade de corrente anódica com a temperatura para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄	96
Figura 38 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 10 °C.	97

Figura 39 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 30°C.	98
Figura 40 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 50 °C.	100
Figura 41 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 10 °C, 30 °C e 50 °C.	101
Figura 42 – Variação da densidade de corrente (J _{corr}) com a temperatura (T) para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄	102
Figura 43 – Ajuste dos dados experimentais das amostras LVB, LVI e LVA ao modelo de Arrhenius linearizado para obtenção da energia de ativação da reação de dissolução anódica. .	103
Figura 44 – Voltamograma cíclico típico para a amostra LVI em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 30 °C.....	104
Figura 45 – Voltamogramas cíclicos obtido entre -1,5 V e 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 10 °C.	107
Figura 46 – Recorte dos voltamogramas cíclicos entre -1,2 V e -0,2 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 10 °C.....	108
Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtido entre -1,5 V e 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 30 °C.	109
Figura 48 – Recorte dos voltamogramas cíclicos entre -1,2 V e -0,2 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 30 °C.....	110
Figura 49 – Voltamogramas cíclicos obtido entre -1,5 V e 1,8 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 50 °C.	111
Figura 50 – Recorte dos voltamogramas cíclicos entre -1,2 V e -0,2 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 50 °C.....	111
Figura 51 - Espectros de impedância eletroquímica para as amostras LVB, LVI e LVA a 10°C.	113
Figura 52 - Espectros de impedância eletroquímica para as amostras LVB, LVI e LVA a 30°C.	113
Figura 53 - Espectros de impedância eletroquímica para as amostras LVB, LVI e LVA a 50°C.	114
Figura 54 – Circuito elétrico equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.....	114
Figura 55 – Comportamento da resistência a polarização no decorrer do tempo para as amostras LVB, LVI e LVA em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 10°C.....	116

Figura 56 – Comportamento da resistência a polarização no decorrer do tempo para as amostras LVB, LVI e LVA em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 30°C.....	117
Figura 57 – Comportamento da resistência a polarização no decorrer do tempo para as amostras LVB, LVI e LVA em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 50°C.....	117
Figura 58 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x antes do ensaio voltamétrico cíclico.....	119
Figura 59 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x após o ensaio voltamétrico cíclico em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 10°C.....	120
Figura 60 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x após o ensaio voltamétrico cíclico em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 30°C.....	121
Figura 61 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 50°C.....	122
Figura 62 – Difratoograma de raio-X das amostras LVB, LVI e LVA após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 10°C.....	125
Figura 63 – Difratoograma de raio-X das amostras LVB, LVI e LVA após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 30°C.....	125
Figura 64 – Difratoograma de raio-X das amostras LVB, LVI e LVA após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H ₂ SO ₄ 1,28 g.cm ⁻³ a 50°C.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia e características de energia e custo de energia de várias baterias secundárias.	27
Tabela 2 - Impedância e símbolo e equação representativa de cada elemento equivalente.	74
Tabela 3 – Tipo de processamento e respectiva taxa de produção de fita laminada.	77
Tabela 4 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de hidrogênio em -1,7 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 10 °C.	88
Tabela 5 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de hidrogênio em -1,7 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 30 °C.	89
Tabela 6 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de hidrogênio em -1,7 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 50 °C.	90
Tabela 7 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de oxigênio em 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 10 °C.	93
Tabela 8 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de oxigênio em 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 30 °C.	94
Tabela 9 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de oxigênio em 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 50 °C.	95
Tabela 10 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir da técnica de resistência a polarização linear para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 10 °C.	97
Tabela 11 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir da técnica de resistência a polarização linear para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 30°C.	99
Tabela 12 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir da técnica de resistência a polarização linear para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a 50 °C.	100
Tabela 13 – Valores da energia de ativação aparente (E _a) para a reação de dissolução anódica dos eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm ⁻³ de H ₂ SO ₄	103
Tabela 14 – Densidade de corrente para os picos a 10 °C.	108
Tabela 15 – Densidade de corrente para os picos a 30 °C.	110
Tabela 16 – Densidade de corrente para os picos a 50 °C.	112
Tabela 17 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente para amostras LVB, LVI e LVA a diferentes temperaturas.	115

LISTA DE QUADROS

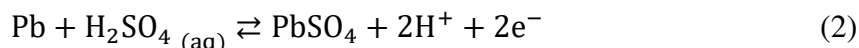
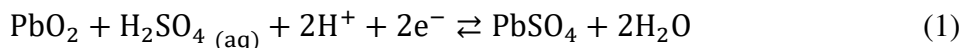
Quadro 1 – Picos presentes no voltamograma cíclico e respectivas reações eletroquímicas.....	104
---	-----

1. INTRODUÇÃO

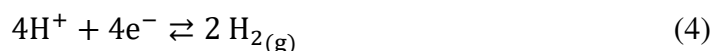
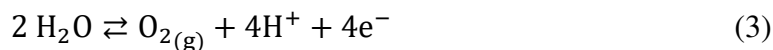
Por décadas, as baterias chumbo-ácido têm sido uma das fontes mais importantes de armazenamento de energia devido à sua ampla aplicação em veículos com motores de combustão interna, sistemas de emergência e estacionários (PARKER, 2001, PERRIN *et al*, 2005, NAGASHIMA *et al*, 2006, TONIAZZO, 2006) e, mais recentemente, em veículos elétricos híbridos (COOPER, 2004; BLANKE *et al*, 2005; MOSELEY *et al*, 2007, GARCHE *et al*, 2015).

Esse tipo de bateria oferece uma série de vantagens, incluindo baixo custo de fabricação, recargabilidade, fácil construção e boa capacidade energética quando comparada a outros tipos de baterias (OLIVEIRA, 2018).

Este dispositivo apresenta um complexo sistema eletroquímico de reações primárias e secundárias. As reações de descarga são baseadas na conversão de chumbo (Pb) e dióxido de chumbo (PbO₂) em sulfato de chumbo (PbSO₄), enquanto que no processo de carga o sulfato de chumbo é reconvertido nos materiais originais (BERNDT, 2001; DEYAB, 2015) de acordo com as reações (1) e (2):



Além das reações primárias de carga-descarga, reações secundárias indesejadas também estão presentes, especialmente durante a sobrecarga, como a evolução do oxigênio no eletrodo positivo e a evolução do hidrogênio no eletrodo negativo de acordo com as reações (3) e (4) (BERNDT, 2001):



O hidrogênio produzido a partir das placas negativas é particularmente indesejável e geralmente precisa ser removido da bateria, pois sua oxidação para formar água no eletrodo positivo é muito lenta (BOSE *et al*, 1987; LAM *et al*, 1998; WANG *et al*, 2016). Além de trazer efeitos deletérios como a perda de água, o gás hidrogênio pode se acumular na parte superior da bateria e, se exposto a chamas ou faíscas, pode explodir. Assim, tanto as baterias inundadas (do inglês, *flooded batteries*) quanto as baterias VRLA (do inglês, *Valve Regulated Lead Acid* –

VRLA), não podem ser construídas completamente seladas, possuindo então válvulas unidirecionais que permitem a liberação do gás das células a uma pressão predeterminada.

Além do foco principal na segurança humana e do sistema, a evolução do hidrogênio também afeta a vida útil da bateria. Essa evolução gasosa causa a perda de água do eletrólito, acarretando no aumento gradual na concentração da solução de ácido sulfúrico ao longo dos ciclos de carga-descarga. Segundo Pavlov *et al* (2008), esse aumento influencia diretamente a solubilidade do sulfato de chumbo, interferindo na eficiência de carga do dispositivo. Bernd (2001) afirma ainda que a perda de água é a principal razão para a diminuição da capacidade de carga observada no início dos testes de ciclagem em baterias VRLA.

Numa bateria chumbo-ácido, os mecanismos que podem causar falha e envelhecimento são interdependentes (RUETSCHI, 2004). A evolução gasosa, por exemplo, pode ser causada pelo processo de corrosão das grades, que lixivia impurezas de vários componentes, causando envenenamento catalítico, ou seja, catalisando reações colaterais (GARCHE *et al*, 2013).

O eletrodo de chumbo apresenta um elevado potencial de evolução do hidrogênio durante o processo de carga da bateria, onde inicialmente o $PbSO_4$ é reduzido para Pb e, depois do aumento de potencial, a evolução do gás hidrogênio começa com uma taxa bastante baixa. No entanto, esse processo depende muito das impurezas na superfície da placa negativa. Outros metais têm sobretensões significativamente mais baixas para essa reação. Estes metais podem ser liberados pelo eletrodo positivo durante sua corrosão, depositando-se no eletrodo negativo, atuando então como catalisadores, produzindo mais gás e, conseqüentemente, perda de água (SAAKES *et al*, 1994; GARCHE *et al*, 2013).

Em relação as grades positivas, a corrosão da grade é o mecanismo “natural” de envelhecimento. O chumbo metálico na placa positiva é termodinamicamente instável e a corrosão é praticamente inevitável. Apesar do filme de corrosão formado proteger o substrato metálico, de modo que a cinética de corrosão se torna suficientemente lenta para permitir uma vida útil satisfatória, a corrosão da grade positiva ainda é provavelmente a mais frequente causa de falha da bateria chumbo-ácido, especialmente em aplicações proeminentes, como em baterias SLI (do inglês, *Starting, Lighting and Ignition*) e baterias estacionárias (RUETSCHI, 2004; BODDULA *et al*, 2020).

Com o mercado consumidor cada vez mais exigente, os fabricantes de automóveis começaram a exigir uma alta confiabilidade dos dispositivos e peças utilizados nos carros, de modo a assegurar garantias de três anos ou mais para seus veículos. Dessa forma, com a busca por acumuladores elétricos chumbo-ácido de menor custo, mais leves, com longa vida útil, operação livre de manutenção e boa tolerância a operação em altas temperaturas, novas ligas de chumbo e

novas tecnologias de manufatura de grades foram sendo desenvolvidas e implementadas. Esses requerimentos foram parcialmente alcançados através do uso de ligas de chumbo-cálcio e chumbo-cálcio-estanho e com o advento de tecnologias de manufatura contínua de grades, que suplantaram as ligas de chumbo-antimônio tanto para as grades negativas quanto para as grades positivas (JULLIAN *et al*, 2002).

A implementação de processos de fabricação contínua de grades na indústria de baterias chumbo-ácido trouxe grandes benefícios, incluindo a redução significativa dos custos de produção e aprimoramento da uniformidade das grades. Um dos principais métodos utilizados nesse processo é a expansão de uma fita de liga de chumbo laminada. Essa abordagem oferece diversas vantagens, como a leveza e uniformidade da grade, a capacidade de fabricar uma ampla variedade de tamanhos e uma capacidade de produção de até 600 placas por minuto (LINDEN e REDDY, 1995). Em comparação, uma moderna máquina de fundição automática opera a uma velocidade de 10-16 fundições por minuto. (PAVLOV, 2011).

Entretanto, apesar das melhorias consideráveis no campo das baterias chumbo-ácido nos últimos anos, alguns problemas como os supracitados fenômenos de corrosão e evolução de gases ainda permanecem e poucos estudos se concentram em avaliar esses fenômenos em grades de liga de chumbo conformadas por laminação. Ademais, um único estudo (QUEIROZ, 2014) avaliou a influência da velocidade de processamento da liga de chumbo sobre as propriedades de corrosão.

Além disso, a maioria desses estudos se atêm em estudar os fenômenos de corrosão e evolução de gases a temperatura ambiente, quando na prática, a bateria e, conseqüentemente, o eletrólito, estão sujeitos a flutuações de temperatura, que são causadas pela própria operação da bateria (efeito joule) bem como pelas condições climáticas e pelo local de instalação da bateria no veículo.

Dessa forma, este trabalho propõe avaliar o efeito da temperatura sobre os parâmetros de corrosão e sobre os potenciais de evolução dos gases hidrogênio e oxigênio em grades de baterias chumbo-ácido produzidas a partir de diferentes velocidades de laminação.

1.1 Justificativa do projeto

Os métodos de manufatura contínua de grades de liga de chumbo suplantaram os métodos de fundição por molde convencionais o que resultou em um aumento significativo na produtividade, melhorando a uniformidade das grades e reduzindo o peso e os custos de fabricação. No entanto, a maioria significativa dos estudos acadêmicos que envolvem ligas para produção de grades de baterias chumbo-ácido utiliza amostras fundidas e se concentram em buscar otimizar a

composição das ligas com a adição de novos metais ou de aditivos que reduzam os fenômenos de corrosão e evolução de gases, deixando de lado os benefícios que o processo de laminação da liga de chumbo pode trazer.

Além disso, um único estudo (QUEIROZ, 2014) avaliou a influência da velocidade de laminação da liga de chumbo sobre as propriedades de corrosão, uma vez que há interesse por parte da indústria de baterias chumbo-ácido em avaliar se o aumento na taxa de produção da liga influenciará em suas propriedades mecânicas e eletroquímicas.

Uma vez que a bateria e, conseqüentemente, o eletrólito de ácido sulfúrico estão sujeitos a variações de temperatura no decorrer da sua vida útil, e à medida que poucos estudos avaliaram a corrosão e evolução de gases sobre as grades laminadas de bateria chumbo-ácido em temperaturas diferentes de 25 °C, torna-se essencial entender como esses fenômenos se comportam em temperaturas mais elevadas e mais baixas.

Como a qualidade da grade de uma bateria é um dos fatores que mais influenciam a sua durabilidade e diante do exposto anteriormente, este projeto de pesquisa visa elucidar mecanismos, atuação, efeitos e influência da temperatura e da velocidade de laminação da liga de chumbo sobre a evolução de gases e corrosão de grades laminadas de baterias chumbo-ácido produzidas industrialmente, de modo a compreender como essas variáveis interferem nesses fenômenos, visando contribuir com a fabricação de acumuladores elétricos mais eficientes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da temperatura sobre os parâmetros de corrosão e sobre os potenciais de evolução dos gases hidrogênio e oxigênio em grades laminadas de baterias chumbo-ácido produzidas a partir de diferentes velocidades de laminação.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar como a evolução do gás hidrogênio e do gás oxigênio em grades laminadas de baterias chumbo-ácido produzidas a partir de diferentes velocidades de laminação se comportam a diferentes temperaturas (10, 30 e 50 °C), através da técnica eletroquímica de voltametria de varredura linear.

- Avaliar a influência da temperatura (10, 30 e 50 °C) sobre os parâmetros eletroquímicos de corrosão (potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, taxa de corrosão e resistência à polarização) em grades de baterias chumbo-ácido produzidas a partir de diferentes velocidades de laminação.
- Acompanhar a evolução da resistência à polarização (R_p) ao longo do tempo por meio da técnica eletroquímica de corrosimetria, levando-se em consideração a temperatura do eletrólito e a velocidade de laminação da grade.
- Analisar o efeito da temperatura e velocidade de laminação sobre a morfologia e composição da superfície das amostras antes e após os ensaios de resistência a polarização linear por meio das técnicas de metalografia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio-X (DRX).
- Caracterizar o sistema eletroquímico por meio de um circuito elétrico equivalente através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bateria chumbo-ácido

No início do século XX, as baterias automotivas fizeram parte de uma revolução, constituindo-se em uma das diversas indústrias que se estabeleceram com a crescente difusão dos automóveis. Uma das características de uma inovação radical, como foram os automóveis no início do século XX, é possibilitar a criação e o desenvolvimento de novas indústrias, alterando o *status quo* e pondo a indústria tradicional em xeque. No caso, a indústria ameaçada era a de carruagens, bem como sua cadeia produtiva. Hoje, todos os veículos automotores contêm baterias. Elas foram introduzidas em 1912, quando assumiram um papel semelhante ao atual, substituindo a manivela de ignição e servindo para acionar as luzes. Atualmente, elas servem como fonte de energia para os sistemas auxiliares, que cresceram em quantidade, e para tarefas pontuais, como a ignição (CASTRO *et al*, 2013).

Uma bateria, ou acumulador, consiste em uma associação em série ou em paralelo de células unitárias que permite acumular, conservar e restituir energia por certo período de tempo (CHAGAS, 2007). As baterias podem ser classificadas em primárias ou secundárias, de acordo com sua capacidade de recarga. As baterias primárias são sistemas eletroquímicos que geram energia, mas não podem ser recarregados devido a irreversibilidade de suas reações eletroquímicas. Já as baterias secundárias, podem ser recarregadas por uma fonte de alimentação externa, é o caso das baterias chumbo-ácido (OLIVEIRA, 2018).

Uma bateria transforma energia química em energia elétrica e vice-versa, normalmente por meio de uma reação de oxirredução. O polo negativo é denominado ânodo, no qual ocorre a oxidação, enquanto o positivo é o cátodo, em que ocorre a redução. O ânodo e o cátodo (eletrodos) são separados por um meio condutor chamado de eletrólito. Quando esses eletrodos são conectados por um material eletricamente condutor, os elétrons fluem espontaneamente do ânodo para o cátodo, isto é, os elétrons fluem do eletrodo de potencial mais negativo para o eletrodo de potencial mais positivo (ARMAND e TARASCON, 2008; CASTRO *et al*, 2013).

Simultaneamente ao fluxo de elétrons, os íons são transportados através do eletrólito, mantendo o balanço de cargas, e a energia elétrica pode ser aproveitada pelo circuito externo. Nas baterias secundárias ou recarregáveis, uma maior tensão aplicada na direção oposta pode fazer com que a bateria recarregue. A quantidade de energia elétrica por massa ou volume que uma bateria pode fornecer é uma função da voltagem e capacidade da célula, que dependem da química do sistema (ARMAND e TARASCON, 2008).

As baterias recarregáveis servem a uma grande quantidade de equipamentos portáteis, como celulares, telefones sem fio, laptops e máquinas fotográficas, além dos automóveis. Nos automóveis convencionais, a bateria é responsável por alimentar os sistemas elétricos e eletrônicos e é recarregada por um gerador, o próprio motor a combustão que move o veículo. O tipo mais frequente nos automóveis é a chamada bateria de chumbo-ácido (CASTRO *et al*, 2013).

Embora a bateria de chumbo-ácido tenha uma baixa densidade de energia específica em comparação com outros sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia (ver Tabela 1), ela continua sendo uma das mais importantes fontes de alimentação secundária, uma vez que não é suficiente considerar apenas a densidade de energia específica na seleção de um acumulador elétrico.

Geralmente, a combinação de energia específica, tempo de vida útil e custo são decisivos na seleção de bateria para uso industrial. Além disso, atributos como potência específica, confiabilidade, disponibilidade de matéria-prima e materiais e a possibilidade de reciclagem também são importantes. Considerando todos esses fatores, a bateria chumbo-ácido fornece um bom custo-benefício e, portanto, é esperado que permaneça como o mais importante sistema de armazenamento eletroquímico por muito tempo.

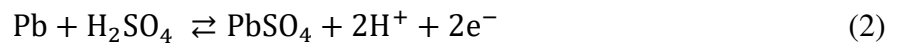
Tabela 1 – Energia e características de energia e custo de energia de várias baterias secundárias.

Bateria	Voltagem (V)	Energia específica (Wh.kg ⁻¹)	Densidade de energia (Wh.L ⁻¹)	Densidade de potência (W.kg ⁻¹)	Custo de energia (\$.KWh ⁻¹)
Chumbo-ácido selada	2,1	30-40	60-75	180	25-40 ¹
Níquel-cádmio	1,2	40-60	50-150	150	200-500 ¹
Níquel-hidreto metálico	1,2	30-80	140-300	250-1000	275-550 ¹ 600 ²
Íon lítio (LiCoO ₂)	3,6	160	270	1800	200-500 ¹ 400-800 ²
Polímero de Lítio	3,7	130-200	300	3000	200-500 ¹ 400-800 ²
Íon lítio (LiFePO ₄)	3,25	80-120	170	1400	200-500 ¹ 400-800 ²

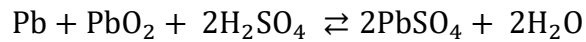
O sobrescrito ¹ indica o custo unitário do fabricante do equipamento original e sobrescrito ² refere-se a custo unitário para veículo elétrico híbrido.

Fonte: Adaptado de Boddula *et al* (2020).

Este dispositivo apresenta um complexo sistema eletroquímico de reações primárias e secundárias. As reações de descarga são baseadas na conversão de chumbo (Pb) e dióxido de chumbo (PbO₂) em sulfato de chumbo (PbSO₄), enquanto que no processo de carga o sulfato de chumbo é reconvertido nos materiais originais (BERNDT, 2001; DEYAB, 2015) de acordo com as reações (1) e (2):

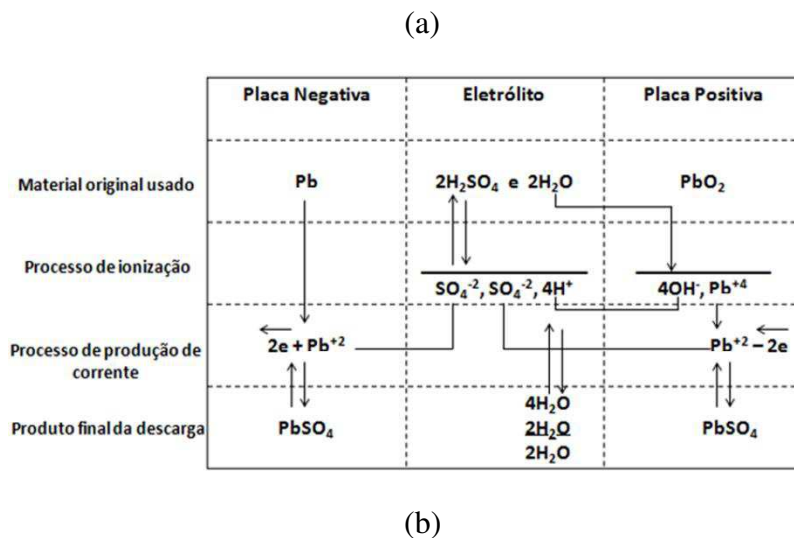


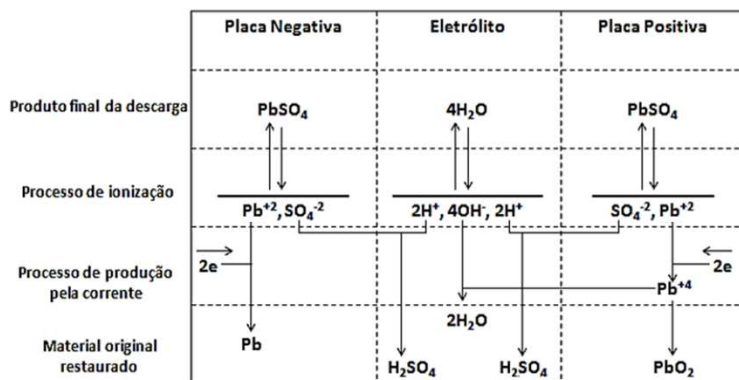
A reação global é mostrada na Equação 3 abaixo:



O mecanismo de carga-descarga, conhecido como reação de dupla sulfatação, é mostrado na Figura 1. Como o ácido sulfúrico é o eletrólito, ele é consumido durante a descarga, produzindo água. Quando a célula se aproxima da carga completa, a maior parte do PbSO₄ é convertido em Pb ou PbO₂ (DUARTE, 2018).

Figura 1– Mecanismo de descarga (a) e de recarga (b) em células chumbo-ácido.





O eletrólito em baterias de chumbo-ácido não só conduz a corrente iônica, mas também participa de reações no eletrodo, desempenhando um papel significativo da bateria. Este eletrólito é composto por uma solução de ácido sulfúrico diluído em água deionizada com densidade específica no estado de plena carga (bateria totalmente carregada) entre 1260 g.L⁻¹ e 1300 g.L⁻¹ com referência a temperatura de 25 °C. Para uma temperatura maior que 25 °C a densidade diminui e vice-versa. Essa densidade deve ser mantida, pois concentrações elevadas de eletrólito podem acelerar o processo de autodescarga. Durante a descarga, a densidade do eletrólito diminui devido à reação química entre o eletrólito e as placas, formando o sulfato de chumbo. No processo de carga, ocorre o inverso (SANHUEZA, 2007).

De acordo com Pavlov (2011), as células de chumbo-ácido operam com soluções de ácido sulfúrico de densidade de até 1,28 g.cm⁻³ (a 25°C). Em concentrações mais altas, o ciclo de vida da célula de chumbo-ácido é encurtado. Com o aumento da concentração de H₂SO₄ para valores de densidade acima de 1,30 g.cm⁻³, a solubilidade do PbSO₄ cai abaixo de 1 mg.L⁻¹ e o processo de carga será dificultado.

Como ambas as reações de descarga consomem o íon sulfato (SO₄²⁻) do ácido, há cada vez menos ácido sulfúrico na solução ao longo da descarga. Desse modo, quanto mais descarregada estiver uma bateria, menor será a densidade do eletrólito (DUARTE, 2018).

O material ativo das placas não é totalmente utilizado durante a descarga da bateria e isso pode estar relacionado ao caráter isolante do sulfato de chumbo (PbSO₄) formado nas placas durante o processo de descarga. Como resultado, tem-se o aumento da resistência interna da bateria. Esse efeito pode dar-se também devido ao esgotamento do ácido sulfúrico, principalmente nos casos onde são realizadas descargas muito rápidas com geração de altas correntes, acarretando em um aumento da resistência interna da bateria pela perda de condutividade iônica do eletrólito.

Os processos anteriores resultam em uma queda no potencial da bateria durante uma descarga, os quais continuam até que se atinja o valor de corte, onde a descarga é interrompida.

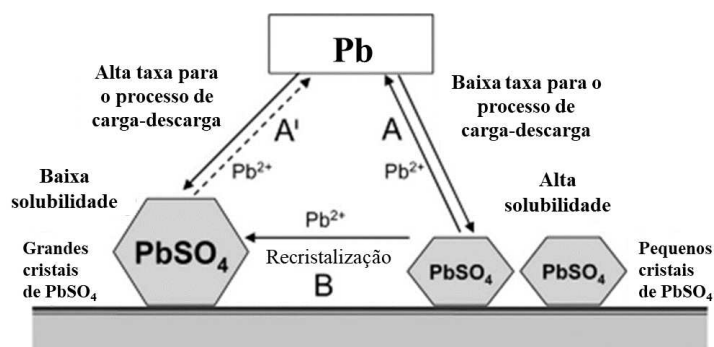
Desta forma, o material ativo das baterias nunca é totalmente utilizado em condições normais de funcionamento, isso porque o potencial de corte limita a quantidade de material ativo que reage durante uma descarga (PALMER, 2008).

A bateria chumbo-ácido deve ser recarregada o mais rápido possível. Durante a descarga, o sulfato de chumbo se deposita como uma estrutura cristalina com cristais bastante pequenos apresentando uma alta área superficial. Se houver uma recarga logo depois, a primeira etapa do processo de carga, ou seja, a dissolução de sulfato de chumbo, ocorre com bastante facilidade e rapidez. No entanto, se há um período prolongado sem recarga, o sulfato de chumbo se recristaliza tendo como resultado a alteração da estrutura cristalina, de forma que a estrutura de pequenos cristais é transformada em uma estrutura com maiores cristais e com área superficial muito inferior. A dissolução desse sulfato de chumbo envelhecido é mais difícil e mais demorada.

Quanto maior o tempo em que o sulfato de chumbo permanecer nas placas, mais difícil será a conversão dos cristais para recarregar a bateria completamente. Garche *et al* (2013), comenta que, após 1 ano, por exemplo, apenas períodos de carregamento relativamente longos ou técnicas especiais de carregamento podem realmente ajudar a trazer as placas com o sulfato de chumbo envelhecido de volta a um estado completamente carregado.

Pavlov e Nikolov (2012) propuseram o mecanismo de formação do $PbSO_4$ nos eletrodos da bateria chumbo-ácido. A Figura 2 apresenta esquematicamente os processos elementares durante a carga e descarga dos eletrodos negativos, bem como os processos de recristalização de $PbSO_4$. Durante a descarga, pequenos cristais de $PbSO_4$ são formados na superfície do material ativo de Pb. Eles têm alta solubilidade e os íons Pb^{2+} formados (processo A) participarão do subsequente processo de carga. Entretanto, parte dos íons Pb^{2+} contribuem com o crescimento de grandes cristais de $PbSO_4$ (processo B). Estes últimos têm baixa solubilidade e, portanto, estão envolvidos, mas muito pouco no processo de carga (processo A'). Ao longo dos ciclos de carga e de descarga, os grandes cristais de sulfato de chumbo crescem ainda mais, levando eventualmente ao acúmulo desses grandes cristais, causando a chamada sulfatação dos eletrodos negativos.

Figura 2 – Representação esquemática do processo de formação dos cristais de sulfato de chumbo.



Fonte: Adaptado de Pavlov e Nikolov (2012).

Uma bateria chumbo-ácido pode ser descarregada muito rapidamente, enquanto o processo de recarga leva um certo tempo e não pode ser acelerado, especialmente na última fase do carregamento. Por exemplo, após uma descarga completa, a bateria pode ser recarregada rapidamente até um estado de carga (do inglês, SoC – *State of Charge*) por volta de 50%, sendo em seguida recarregada relativamente rápida até um SoC entre 80–90%. Entretanto, para a última etapa da restauração da carga, um período significativamente maior é necessário.

O procedimento de carga depende muito da aplicação da bateria. Baterias automotivas carregam quando o motor do veículo está funcionando. A diferença entre a corrente elétrica fornecida pelo alternador e a corrente consumida por todos os equipamentos elétricos do veículo é usada para carregar a bateria. A corrente de carga não é constante e pode haver períodos onde a bateria está descarregada, especialmente no tráfego stop-and-go. A tensão de carga é limitada por um controlador no alternador para um pouco mais de 14 V, a fim de evitar sobrecarga desnecessária da bateria.

Ao longo de muitas décadas, haviam apenas as baterias convencionais do tipo inundada, onde o eletrólito é líquido. Na segunda metade do século XX, entretanto, as baterias chumbo-ácido reguladas por válvula (VRLA) (do inglês, *Valve Regulated Lead Acid*), que é baseada nos mesmos materiais e reações eletroquímicas que a versão convencional, porém o eletrólito não é líquido e sim imobilizado, foram introduzidas e têm ganhado cada vez mais espaço no mercado, especialmente no setor estacionário, mas também em certas aplicações automotivas e de tração. A imobilização significa que o eletrólito é embebido em um separador de fibra de vidro absorvente (do inglês, AGM – *Absorptive Glass Mat*) ou transformado em gel pela adição de SiO₂ (BERNDT, 2001; WANG *et al*, 2016; CARNEIRO *et al*, 2017; MAY *et al*, 2018).

Na década de 1990, foi previsto que as baterias inundadas podiam ser substituídas pela nova tecnologia VRLA. Hoje em dia, no entanto, a bateria inundada ainda permanece como sendo a maioria de todas as baterias chumbo-ácido fabricadas. Por trás disso existem razões comerciais e técnicas. Um ponto importante é que as baterias VRLA têm notoriamente maiores custos de produção. Também há uma vida útil reduzida sob certas aplicações, especialmente em ciclagem pesada, temperaturas de operação relativamente altas e forte vibrações (GARCHE *et al*, 2013).

2.2 Componentes básicos da bateria chumbo-ácido

As baterias de chumbo-ácido compreendem os seguintes constituintes principais: grade, material ativo positivo e negativo, placas, separador e eletrólito. Cada um desses componentes será tratado a seguir:

2.2.1 Grade

A grade da bateria tem como função suportar mecanicamente os materiais ativos positivo e negativo e atuar como coletores de corrente, conduzindo a eletricidade entre o material ativo e os terminais celulares. (MAY *et al*, 2018). Como o chumbo puro é um material macio, não apresentando, dessa forma, resistência mecânica suficiente para suportar o material ativo, utilizam-se ligas de chumbo para construir a grade da bateria.

Os aditivos nas ligas de chumbo são adicionados não apenas para endurecer o chumbo, mas também para melhorar algumas outras propriedades da grade da bateria, incluindo resistência mecânica e resistência à corrosão. Atualmente uma liga quaternária é empregada para baterias chumbo-ácido automotivas, contendo estanho, chumbo, cálcio e alumínio. Outros metais como estrôncio, bário e antimônio também são utilizados (BODDULA *et al*, 2020).

Ligas com antimônio são usadas para as grades positivas de células inundadas projetadas para aplicações de ciclo profundo. Ligas com cálcio e estanho são utilizadas para as grades positivas das células VRLA. Diferentes ligas com baixos níveis de antimônio podem ser usadas para grades negativas para serviço de ciclo profundo. (MAY *et al*, 2018).

A grade de chumbo representa 25% do peso da bateria, deste modo, buscam-se maneiras de reduzir a espessura da grade para diminuir o custo da bateria, sendo que a tecnologia mais moderna é a da produção mecânica contínua (CARNEIRO *et al*, 2017). As grades da bateria chumbo ácido e seus processos de manufatura serão detalhados nos tópicos 2.5 e 2.6 deste trabalho.

2.2.2 Material ativo

A produção do material ativo (pasta a ser fixada na grade) para os eletrodos positivos e negativos da bateria começa com uma mesma substância: óxido de chumbo (PbO). A essa substância são adicionados, sob agitação mecânica, água, solução aquosa de ácido sulfúrico e alguns aditivos, em um misturador mecânico chamado popularmente de masseira, onde ocorrem as reações químicas que resultam numa massa úmida com densidade entre 3,5–4,5 g/cm³ (DUARTE, 2018).

À exceção de alguns aditivos, as pastas positiva e negativa são produzidas basicamente do mesmo modo. Geralmente, os aditivos do material ativo podem ser classificados em aditivos condutores, porosos, de nucleação e aglutinantes. Esses aditivos aumentam a eficiência dessas baterias alterando (i) a condutividade, (ii) a porosidade, (iii) as propriedades do cristal e (iv) a resistência mecânica (DIETZ *et al*, 1985). A pasta positiva pode conter aditivos ou fibras de reforço, cuja função dessa última é dar consistência mecânica para evitar a queda de massa durante e após o empastamento. À pasta negativa são adicionados aditivos específicos como sulfato de bário, lignossulfonatos, negro de fumo e expansores, bem como as fibras. Estes mantêm a estrutura microporosa e condutiva da massa ativa negativa para melhorar o desempenho em baixa temperatura e o ciclo de vida (MAY *et al*, 2018).

Pode-se também adicionar chumbo vermelho (Pb₃O₄) à formulação da pasta, o que melhora a eficiência de formação e a estrutura do material ativo positivo. O ácido fosfórico (H₃PO₄) também pode ser adicionado à pasta positiva. Isso aumenta a adesão entre o material ativo positivo e as grades e a coesão do material ativo (MAY *et al*, 2018).

Durante a mistura da pasta, são desenvolvidos sulfatos básicos de chumbo (MAY *et al*, 2018; DUARTE, 2018; BODULLA *et al*, 2020). Dependendo da temperatura de preparação da pasta, três tipos de sulfatos básicos de chumbo podem ser formados: PbO.PbSO₄ (sulfato de chumbo monobásico - 1BS), 3PbO.PbSO₄.H₂O (sulfato de chumbo tribásico - 3BS) ou 4PbO.PbSO₄ (sulfato de chumbo tetrabásico - 4BS). Os cristais de 3BS geralmente são menores que os de 4BS. Quanto maior for o tamanho dos cristais, mais difícil será sua transformação em material ativo devido aos parâmetros cinéticos envolvidos. Além dos sulfatos básicos de chumbo, 1BS, 3BS e 4BS, a pasta contém como componentes o óxido de chumbo (PbO) e pequenas quantidades de chumbo metálico (Pb), sulfato de chumbo neutro (PbSO₄), aditivos orgânicos e inorgânicos e água (DUARTE, 2018).

As reações químicas que ocorrem na masseira e os respectivos calores de formação destas podem ser encontradas em Rand *et al* (2004).

A pasta de materiais ativos é aplicada à grade em máquinas denominadas empastadeiras. As placas empastadas são então processadas em condições quentes e úmidas (cura) para que as partículas da pasta fiquem fortemente ligadas umas às outras e à superfície da grade. Os sulfatos básicos de chumbo são então convertidos em dióxido de chumbo e chumbo por um processo de formação eletroquímica (MAY *et al*, 2018).

Em células de placa empastadas, inundadas ou VRLA, o material ativo positivo precisa ter densidade e estrutura suficientes para fornecer durabilidade no ciclo. Os processos de carga e descarga são transformações reconstrutivas que envolvem mudanças no volume e na forma e, portanto, uma alta integridade é essencial. Isso é obtido na formulação da pasta e na etapa de cura e secagem após a empastagem, onde as condições de temperatura e umidade mais elevadas favorecem a formação de sulfatos de chumbo tetra-básicos que proporcionam melhor desempenho cíclico. As condições corretas de cura também garantem que o material ativo esteja bem aderido às grades e que a interface entre o material ativo e a grade seja totalmente condutora.

Na fase de cura, onde a pasta ativa úmida é transformada em substância porosa seca, o material ativo é principalmente convertido em dois tipos de compostos de chumbo bivalentes: $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3BS) e $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4BS) que são posteriormente convertidos em $\beta\text{-PbO}_2$ (tetragonal) e $\alpha\text{-PbO}_2$ (ortorrômbico), respectivamente. O PbO_2 ortorrômbico de maior tamanho de grão fornece melhor ciclo de vida da bateria, enquanto o PbO_2 tetragonal com menor tamanho de grão aumenta a atividade eletroquímica com uma capacidade inicial mais alta. Portanto, alterar a proporção de $\beta\text{-PbO}_2$ e $\alpha\text{-PbO}_2$ leva a diferentes capacidades e vida útil da bateria. (BODULLA, 2020).

2.2.3 Placas

A pasta é fixada sobre a grade com o auxílio de máquina específica, chamada de empastadeira. A grade pode ser empastada para ficar, a depender da finalidade, com um ou com os dois lados cobertos de pasta. Ao término da empastagem, as placas, conjunto formado pela grade metálica e pasta, passam por um túnel de pré-secagem, cujo objetivo é retirar o excesso de umidade presente na pasta (DUARTE, 2018).

A placa empastada passa ainda por um tratamento a temperatura e umidade controladas, chamado de cura, onde as transformações iniciadas na masseira são consolidadas. Essencialmente, ocorre uma posterior oxidação do chumbo livre presente, até níveis bastante baixo, e mais sulfatos básicos de chumbo são transformados. A última etapa da cura é um processo de secagem e, a partir deste ponto, as placas são utilizadas na montagem das baterias.

Após a cura e secagem, as placas são preparadas para montagem. Nessa etapa as placas positivas e negativas são alocadas de modo alternado tendo entre elas um separador microporoso, que permite a passagem de eletrólito, formando assim os elementos. Em seguida, esses elementos são dispostos em caixas de polipropileno dentro de cubas, chamadas células, que são interligadas entre si através de conexões *intercell*. Aplica-se uma chama na caixa e na tampa para que sejam seladas e os polos são fundidos, sendo realizado um teste para averiguar a selagem realizada (ar comprimido é injetado e, caso exista uma determinada queda de pressão, o conjunto é rejeitado). Com as baterias montadas, contendo as placas e todos os demais componentes da bateria (bornes, separadores, postes *intercell*, dentre outros necessários ao efetivo funcionamento da bateria), as placas são então submetidas ao processo de formação, que consiste na transformação do material contido nas placas curadas e secas, em dióxido de chumbo (PbO_2) nas placas positivas, e chumbo metálico esponjoso (Pb) nas placas negativas. Para isso, as baterias montadas são preenchidas com solução de eletrólito, $H_2SO_{4(aq)}$, e dispostas em tanques, chamados tanques de formação. Esses tanques são preenchidos com água para auxiliar a dispersão de calor durante as reações de formação. Um circuito é formado entre as baterias e uma fonte externa, que fornece uma corrente elétrica. Nesse momento iniciam-se as reações de carga, e o material ativo das placas é eletroquimicamente transformado em seu estado final. (DUARTE, 2018)

Maiores detalhes sobre o processo de fabricação das baterias chumbo-ácido podem ser encontrados em Pavlov (2011).

2.2.4 Eletrólito

Em baterias de chumbo-ácido, uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) atua como eletrólito. Essa solução eletrolítica é tão importante quanto os dois outros materiais ativos que participam da produção de energia elétrica. O ácido sulfúrico é o produto de maior volume produzido na indústria química, sendo um líquido viscoso e incolor que é solúvel em água em todas as concentrações e tem uma densidade de $1,84 \text{ Kg.L}^{-1}$. O ácido sulfúrico usado na bateria chumbo-ácido deve ser altamente puro, uma vez que impurezas como íons multivalentes, metais nobres e alguns oxidantes podem ter um efeito adverso no desempenho da bateria, acelerando os processos de autodescarga, reduzindo a eficiência da carga e desintegração do material ativo positivo e negativo (JUNG *et al*, 2015).

2.2.5 Separador

As placas precisam ficar o mais próximo possível umas das outras, de modo a reduzir a resistência interna. Porém devido à diferença de polaridade das placas, não pode haver contato entre elas. Para isso são usados separadores, que são materiais porosos e isolantes que separam fisicamente os eletrodos positivos e negativos, evitando a ocorrência de curtos circuitos internos, porém permitem a passagem de íons com uma mínima resistência. Além disso, também mantêm certa quantidade reserva de eletrólito no espaço entre as placas, facilitando assim a condutância eletrolítica. Como a placa positiva necessita de mais ácido que a placa negativa, o lado com as ranhuras dos separadores é colocado próximo às placas positivas, garantindo assim uma maior quantidade de ácido (CARNEIRO *et al*, 2017).

O material mais comumente utilizado para a fabricação do separador é o polietileno. Existem também outros baseados em cloreto de polivinila (PVC), borracha ou outros materiais. O separador deve ser altamente poroso (70% ou mais), porém mecanicamente estável. Os poros devem ser pequenos, caso contrário, há um perigo latente de dendritos de chumbo crescendo através do separador, o que pode eventualmente resultar em um curto-circuito. A espessura do separador pode variar muito, dependendo do design e da aplicação da bateria. Os separadores podem ter diferentes estruturas de superfície, incluindo rasgos diagonais ou retos ou ondulações sinusoidais (GARCHE *et al*, 2013).

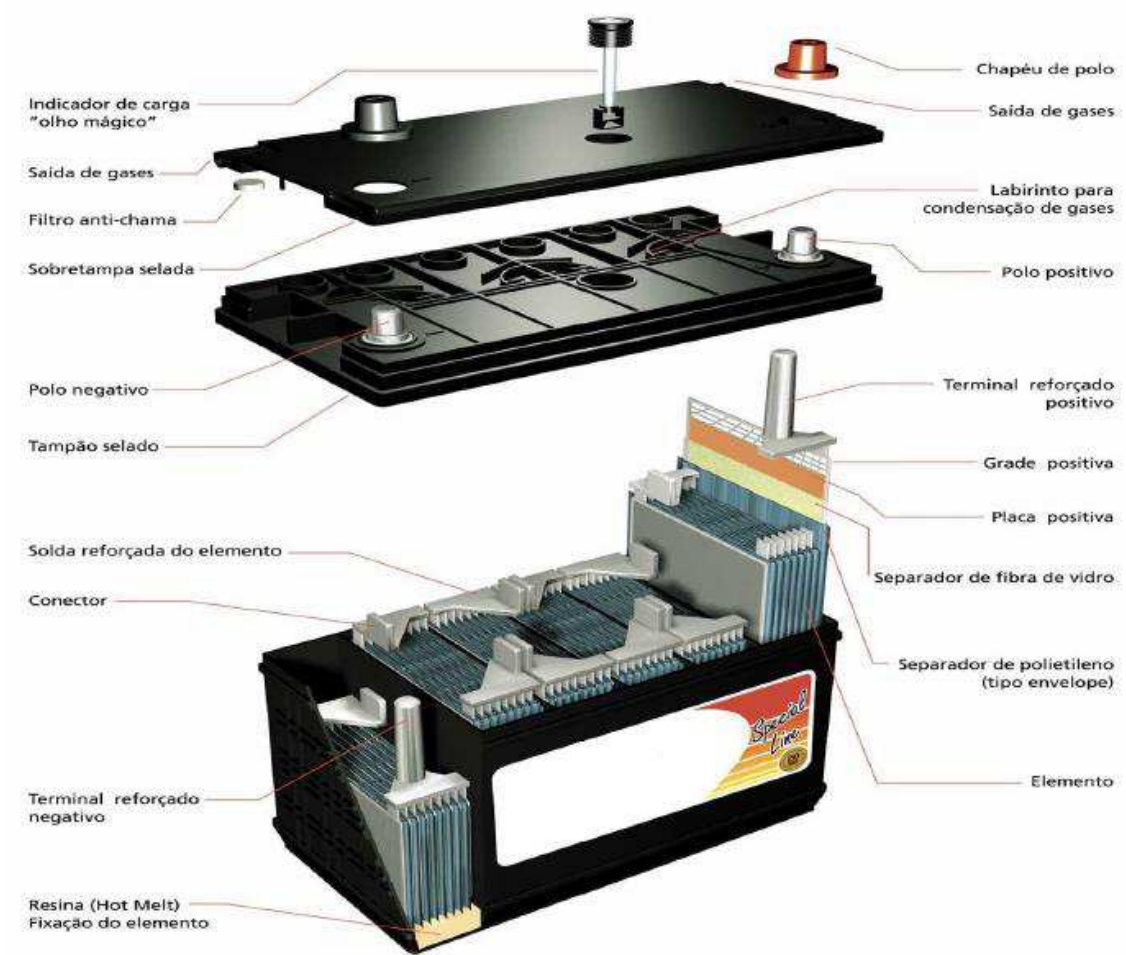
2.2.6 Outros componentes

Além dos componentes básicos de uma bateria chumbo-ácido apresentados anteriormente e cujas funções são resumidas abaixo, outros componentes essenciais a operação do acumulador são descritos abaixo e mostrados na Figura 3:

- **Grade:** estrutura metálica de uma liga de chumbo ou de chumbo com alto teor de pureza, destinada a conduzir a corrente elétrica e suportar o material ativo;
- **Material ativo:** parte das placas que é submetida a uma transformação química durante a passagem da corrente elétrica;
- **Placa:** conjunto constituído pela grade e material ativo;
- **Placa positiva:** conjunto constituído pela grade e material ativo e que tem o potencial mais elevado em condições normais de operação;
- **Placa negativa:** conjunto constituído pela grade e material ativo e que tem o potencial menos elevado em condições normais de operação;
- **Eletrólito:** solução aquosa de ácido sulfúrico, que banha as placas permitindo a condução de íons;

- **Separador:** peça de material isolante, permeável ao eletrólito, que separa as placas de polaridades opostas;
- **Vaso:** recipiente que contém as placas, os separadores e o eletrólito;
- **Pólo:** peça metálica emergente da barra coletora que permite a ligação com o circuito externo;
- **Tampa:** peça de cobertura do vaso, fixada ao mesmo, com aberturas para passagem dos pólos;

Figura 3 – Esquema expandido de uma bateria chumbo-ácido automotiva.



Fonte: OLIVEIRA (2018)

2.3 Tipos de bateria chumbo-ácido

Existem muitas variações de baterias chumbo-ácido, mas os principais tipos podem ser classificados em baterias SLI (do inglês, *Starting, Lighting e Ignition*), baterias tracionárias ou de ciclo profundo e baterias estacionárias.

2.3.1 Starting, Lighting and Ignition (SLI)

Este tipo de bateria é amplamente utilizado em aplicações automotivas para iniciar o motor de um carro, para alimentar as luzes e o sistema de ignição do motor do automóvel. Quando o motor está na fase de funcionamento, um gerador recarrega a bateria SLI e a mantém totalmente carregada ou ligeiramente sobrecarregada.

Dessa forma, para serem eficazes, as baterias SLI devem possuir alta densidade de potência e vida útil adequada, além de um custo final relativamente baixo. Para ter uma bateria de alta densidade de potência, são necessários separadores finos e altamente porosos e placas com pasta de baixa densidade. No entanto, a alta densidade da pasta contendo PbO_2 ortorrômbico leva a uma bateria de ácido-chumbo de alto ciclo de vida. Consequentemente, um *trade-off* entre essas propriedades é essencial.

As grades das novas baterias SLI são feitas de ligas de chumbo com nenhum ou baixo teor de antimônio para reduzir a perda de água. Portanto, elas não precisam de manutenção, não havendo a necessidade de reabastecimento periódico de água. Essas baterias não são candidatas adequadas para aplicações quando uma descarga excessiva é necessária, porque a operação em ciclos profundos ocasionaria o derretimento das placas finas da bateria. Para uma bateria que opera em ciclos profundos são necessárias placas grandes e pesadas (BODDULA *et al*, 2020).

2.3.2 Baterias tracionárias ou de ciclo profundo

A bateria tracionária ou de tração trabalha sob condições mais severas, onde necessita de mais potência, energia e um ciclo de vida longo. Funcionam em ciclos de descarga muito profundas e recargas em curto espaço de tempo. Em relação à descarga, é muito maior do que as baterias SLI, onde uma explosão de energia em um curto período é necessária. Nesta bateria, a descarga completa pode ocasionar uma variação de até 50% na grade, agravando o problema de desprendimento do material ativo (JUNG *et al*, 2015; CARNEIRO *et al*, 2017).

A vida destas baterias é melhorada usando placas de maior espessura e massa ativa de alta densidade. Placas mais espessas resistem à corrosão durante longos ciclos de carga e descarga

(JUNG *et al*, 2015; CARNEIRO *et al*, 2017). As principais aplicações desta bateria são: carrinhos para transporte de pessoas (hotéis, campos de futebol, entre outros), cargas, prateleiras e plataformas elétricas, lavadoras, varredeiras industriais, sistemas de energia solar e eólica, dentre outros.

2.3.3 Baterias estacionárias

As baterias estacionárias de chumbo-ácido são amplamente utilizadas como fonte de alimentação de reserva para aplicações em telecomunicações, utilitárias, de segurança e emergência. Na maior parte do tempo elas trabalham carregadas e quando a energia é cortada elas substituem a energia e mantêm o componente na qual estão conectadas funcionando. Estas baterias possuem placas mais espessas e pesadas com alta densidade de massa para prolongar a vida útil (CARNEIRO *et al*, 2017).

Como operam em um estado moderadamente sobrecarregado, a bateria precisa conter grandes quantidades de eletrólito e ter eletrodos sem antimônio para diminuir a evolução do gás, e assim reduzir a manutenção e aumentar o intervalo necessário para adição de água (PERRIN *et al*, 2005).

Cabe ressaltar que nas aplicações estacionárias, as baterias atuam em paralelo com o sistema de energia e elas são mantidas sob uma tensão de flutuação para sustentar suas placas carregadas. Durante este processo a eletrólise da água também ocorre. Os gases gerados durante o processo de carga, ou durante a operação de baterias em flutuação, arrastam vapores ácidos e consomem água do eletrólito. Assim, estas baterias, que são chamadas também de baterias ventiladas, devem ser instaladas em ambiente separado dos demais equipamentos eletrônicos quando têm aplicações estacionárias. Por segurança, a sala deve ser ventilada, pois quando o ambiente acumular um volume de 4% (v/v) em hidrogênio qualquer faísca pode desencadear uma explosão. Durante o tempo em que a bateria se encontrar em atividade deverá receber água destilada ou deionizada para repor a que foi perdida por eletrólise (SANHUEZA, 2007).

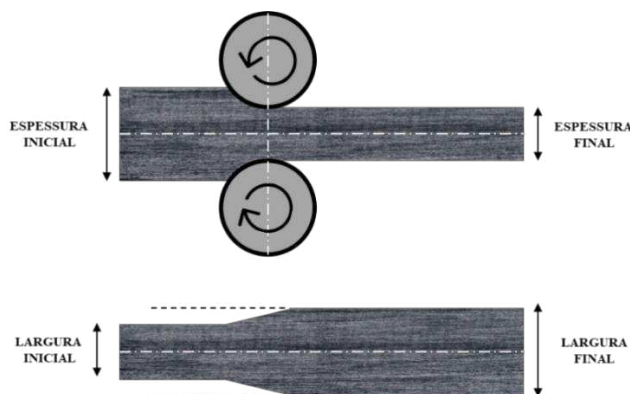
2.4 Conformação metálica por laminação

Entende-se o processo de conformação dos corpos metálicos como o processo de modificação da forma desse corpo metálico para outra forma definida. Quase todos os produtos metálicos produzidos são submetidos, em um ou mais estágios de seu processamento, a tais processos. Os processos de conformação plástica dos metais permitem a fabricação de peças, no

estado sólido, com características controladas. De uma forma resumida, os objetivos desses processos são a obtenção de produtos finais com especificação de dimensão e forma, propriedades mecânicas e condições superficiais. Dieter (1981) comenta que a importância dos metais na tecnologia moderna deve-se, em grande parte, à facilidade com que podem ser conformados em formas úteis, tais como tubos, barras e chapas finas.

Dentre os processos de conformação metálica encontra-se a laminação, cujo objetivo principal é a diminuição da espessura do metal. Esse processo de conformação consiste essencialmente na passagem de um corpo sólido (peça) entre dois cilindros ou rolos (ferramentas) que giram à mesma velocidade periférica, mas em sentidos contrários, conforme Figura 4. Dessa forma, tendo o corpo da peça inicial uma dimensão maior do que a distância entre as superfícies laterais dos cilindros, ele sofre uma deformação plástica na passagem entre os cilindros que resulta na redução de sua seção transversal e no aumento do seu comprimento e largura. Para se obter uma determinada dimensão (espessura) do corpo, deve-se submeter a peça a sucessivos passes através dos cilindros, com as distâncias entre si decrescentes (BRESCIANI FILHO *et al*, 1997).

Figura 4 – Ilustração do processo de conformação metálica por laminação.



Fonte: Adaptado de BRESCIANI FILHO *et al*, 1997.

Dieter (1981) comenta também que a laminação é um dos processos de conformação mecânica de metais mais usado na prática uma vez que apresenta uma elevada produtividade e bastante precisão no controle dimensional do produto acabado. Nesse processo o material é submetido a tensões compressivas altas, resultantes da ação de prensamento dos rolos, e a tensões cisalhantes superficiais, resultantes da fricção entre os rolos e o material. As forças de fricção são também responsáveis pelo ato de puxar o metal.

Na laminação, a intensidade de deformação plástica na direção da largura da peça depende de sua forma inicial e da intensidade da deformação da seção transversal. Por exemplo, nas etapas

iniciais de redução de uma barra, em que a largura e a espessura (altura) na secção transversal são próximas, a intensidade de deformação é elevada e, conseqüentemente, o espalhamento do material nas direções lateral e longitudinal é grande. Caso diverso ocorre na laminação de uma placa, pois, sendo a espessura muito menor do que a largura, a deformação plástica predomina na direção longitudinal e a deformação na direção lateral é relativamente pequena (BRESCIANI FILHO *et al*, 1997).

O processo de laminação é realizado em um laminador, que é um equipamento constituído por cilindros ou rolos de laminação, uma estrutura de sustentação denominada de gaiola, na qual são fixados os mancais dos cilindros e um motor com velocidade controlada para fornecimento da potência necessária ao processo. Pelos altos esforços desenvolvidos durante a laminação, com valores que podem chegar a milhares de toneladas, a estrutura do laminador deve ser suficientemente robusta para suportar os esforços do processo sem sofrer deformações plásticas consideráveis que venham a comprometer a qualidade o produto (FERREIRA, 2010).

Do ponto de vista termodinâmico, o processo pode ser classificado em laminação a quente e laminação a frio. Na laminação a quente, a temperatura de trabalho se situa acima da temperatura de recristalização do metal da peça, a fim de reduzir à resistência a deformação plástica em cada passagem e permitir a recuperação da estrutura do metal, evitando o encruamento para os passes subsequentes. A laminação a quente, portanto, comumente se aplica em operações iniciais (operações de desbaste), onde são necessárias grandes reduções de seções transversais.

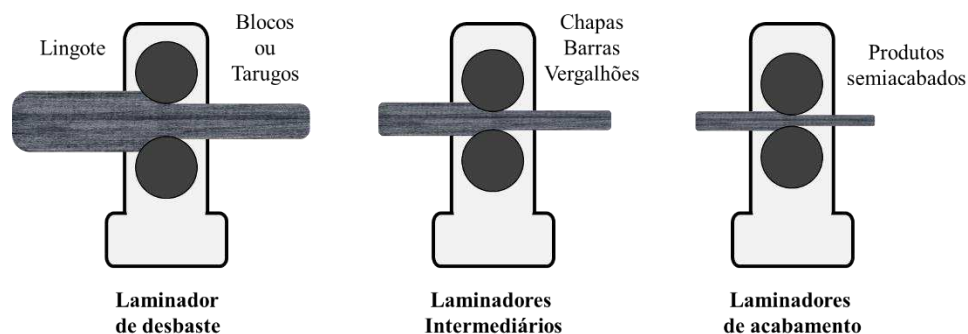
A laminação a quente compreende diferentes etapas, conforme mostrado esquematicamente na Figura 5, onde um lingote com estrutura bruta de solidificação é aquecido a temperaturas superiores à temperatura de recristalização. Depois de aquecido, o lingote é submetido ao processo de desbaste com reduções severas. No desbaste, a carepa de solidificação é removida (quebrada) e toda microestrutura do lingote é modificada. A granulação grosseira, típica do processo de lingotamento contínuo, é modificada pela deformação excessiva, que a transforma numa estrutura de grãos equiaxiais de menor tamanho (FERREIRA, 2010).

Depois do desbaste, o lingote é encaminhado para os laminadores intermediários. Nesta etapa do processo, o lingote é inicialmente transformado em blocos ou tarugos de grandes dimensões. Na fase final do trem¹ intermediário, os blocos são utilizados para produção de laminados planos como chapas grossas ou barras, enquanto que os tarugos servem para produção de laminados não-planos como vergalhões e trilhos. Após a fase intermediária, o produto laminado

¹ Conjunto de rolos laminadores dispostos em seqüência.

é processado pelos laminadores de acabamento. As chapas grossas e barras são transformadas em chapas e barras finas, enquanto os vergalhões e trilhos têm suas dimensões reduzidas.

Figura 5 – Sequência no processo de laminação a quente.



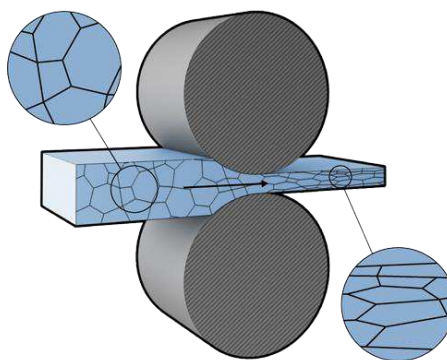
Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2010.

A laminação a frio é normalmente utilizada como etapa final ou de acabamento de produtos laminados. Nesta etapa, produtos semiacabados laminados previamente a quente, sofrem alguns passos a frio para reduzir a espessura. Como a temperatura de trabalho (temperatura ambiente) situa-se abaixo da temperatura de recristalização, o material metálico apresenta uma maior resistência à deformação, não permitindo, dessa forma, intensidades elevadas de redução de seção transversal. Na laminação a frio, o material metálico experimenta o fenômeno de encruamento, que é o aumento da resistência mecânica devido à própria deformação, sendo o resultado de modificações microestruturais durante a deformação.

A laminação a frio tende a alongar os grãos na direção da deformação, conforme Figura 6, gerando anisotropia nas propriedades mecânicas, uma vez que o encruamento é maior na direção da laminação (FERREIRA, 2010). Dessa forma o produto laminado quase sempre apresenta características e propriedades diferentes no sentido longitudinal e transversal (NUNES & KREISCHER, 2010).

Como resultado, a laminação a frio, além de reduzir a espessura do material metálico, melhora o acabamento superficial fornecendo uma baixa rugosidade e confere melhores propriedades mecânicas ao material laminado. Como produto final, poderão ser obtidas chapas finas, fitas ou folhas com excelente acabamento superficial e bom controle dimensional. Ferreira (2010) ressalta que na indústria de metais não-ferrosos, como a de cobre e a de alumínio, a laminação é feita a frio.

Figura 6 – Alongamento dos grãos no processo de laminação.

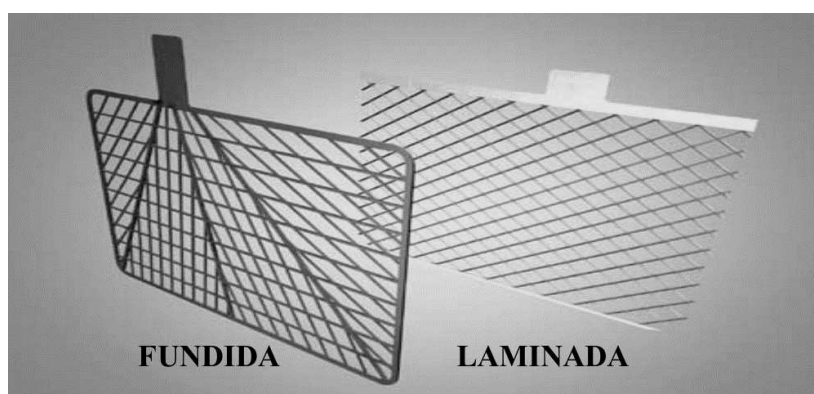


2.5 Grades de baterias chumbo-ácido

A grade da placa de uma bateria chumbo-ácido tem duas funções principais: atua como a "espinha dorsal" que suporta mecanicamente o material ativo dos dois eletrodos e desempenha o papel de "sistema sanguíneo" ao longo do qual a corrente flui de e para todas as partes da placa.

O formato da grade é geralmente um quadrado retangular com uma orelha² (do inglês, *lug*) que serve de conexão com o resto do sistema. O design dos filetes internos (coletores de corrente) da grade é projetado para ajudar na condutividade elétrica, encurtando o caminho que os elétrons percorrem até a orelha, como mostrado na Figura 7. Os filetes são posicionados de modo a causar queda ôhmica mínima na placa e para garantir distribuição uniforme de corrente em toda a placa e, assim, garantir que as reações eletroquímicas ocorram de maneira uniforme. As grades positivas são feitas mais espessas do que suas contrapartes negativas, a fim de compensar corrosão e, assim, prolongar a vida útil da bateria.

Figura 7 – Modelos de grades de chumbo fundida e contínua.



² Alguns autores denominam a orelha da grade de "alça" ou "terminal".

Normalmente, a grade é responsável por 40-50% do peso total da placa. Muitas tentativas foram feitas para substituir a liga pesada de chumbo usada na fabricação da grade por um material mais leve, mas todos eles falharam porque (i) as placas positivas operam em potenciais muito elevados em que poucos materiais permanecem não oxidados, (ii) o eletrólito nas células é altamente corrosivo, levando a formação rápida de uma camada passiva de alta resistência ôhmica e (iii) o potencial de decomposição da água nestes materiais é baixa, tornando impossível as reações primárias na célula chumbo-ácido (PAVLOV, 2011).

Em virtude das questões acima, estabeleceu-se requisitos estritos para as propriedades físico-químicas de ligas de chumbo a serem usadas para produção das grades:

- Propriedades mecânicas: a grade deve apresentar dureza e resistência suficiente para suportar as deformações mecânicas e térmicas incorridas durante o processo de fabricação e durante toda a vida útil subsequente da bateria de modo que a forma da grade deve ser mantida. A espessura da placa aumenta durante a descarga e, em seguida, diminui durante a recarga, ou seja, as placas “pulsam” durante a ciclagem da bateria (durante a descarga o material ativo se expande em volume e encolhe durante a recarga) (PAVLOV & BASHTAVELOVA, 1986; PAVLOV & IGNATOVA, 1987) levando à deformação da grade da placa. Além disso, as placas estão sujeitas à corrosão. A camada de corrosão é constituída de óxidos de chumbo que apresentam um volume específico cerca de 23% maior do que o do chumbo não oxidado. Portanto, ela exerce estresse mecânico no metal e pode deformar a grade e prejudicar seu contato elétrico com o material ativo.
- Propriedades de fundição: se as grades forem fabricadas por fundição, as ligas devem ter boa capacidade de moldagem, de modo que os moldes possam ser adequadamente preenchidos em temperaturas relativamente baixas e a uma alta taxa de produção nas máquinas de fundição industrial.
- Boa soldabilidade: uma vez que as placas da bateria são montadas em semi-blocos positivos e negativos, soldando-se os terminais da placa ao *strap*, as ligas da grade devem ter boas características de soldagem.
- Resistência à corrosão: durante a operação da bateria, as grades das placas positivas estão sujeitas a altos potenciais elétricos, de modo que são continuamente oxidadas, ou seja, sofrem corrosão progressiva. A camada de corrosão formada reduz significativamente a taxa de corrosão da grade, mas não para o processo completamente.
- Alta condutividade elétrica da camada de corrosão formada: o processo de corrosão da grade de liga de chumbo procede primeiro através da formação de PbO. Este composto apresenta

uma alta resistividade elétrica ($\sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$). O óxido de chumbo formado é ainda oxidado a uma forma de óxido não estequiométrico, PbO_n ($1 < n < 2$). Quando o coeficiente estequiométrico n atinge um valor de 1,5 a resistividade elétrica atinge $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$. A oxidação da camada de corrosão prossegue para a formação de PbO_2 , que apresenta resistividade na faixa de 10^{-5} a $1,2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (PAVLOV, 2011). Os aditivos para as ligas de chumbo da grade afetam a taxa de oxidação dos óxidos da camada de corrosão. Portanto, os aditivos da liga devem ser selecionados de modo a retardar a oxidação da grade de chumbo (ou seja, o processo de corrosão da grade) e acelerar (facilitar) os processos de oxidação de PbO a PbO_2 .

- Aspectos ambientais, de saúde e econômicos: ligas e grades devem ser produzidas por tecnologias limpas sem efeitos prejudiciais à saúde dos trabalhadores ou ao meio ambiente. Além disso, a liga deve conter um baixo teor de aditivos de liga, bem como tecnologias altamente eficientes devem ser usadas na fabricação de ligas, a fim de garantir a produção de grades de baixo custo.

As ligas de chumbo-antimônio (Pb-An) serviram para a fabricação de grades de baterias chumbo-ácido por muitos anos. Essas ligas são extremamente fortes e podem ser fundidas em grades rígidas e dimensionamento estáveis, capazes de resistir ao estresse das reações de carga/descarga. O antimônio nas ligas de chumbo promove melhores propriedades mecânicas, uniformidade na estrutura de grãos e facilidade na fundição de grades convencional (PRENGAMAN, 1996). Entretanto, o antimônio é um metal relativamente caro e os fabricantes de baterias chumbo-ácido começaram a reduzir o teor desse metal nas ligas.

A incapacidade de criar uma grade de chumbo-antimônio fundida em molde com baixo teor de antimônio sem que esta apresentasse rachaduras levaram os fabricantes a procurar métodos alternativos para fabricar grades de bateria.

Com o advento das tecnologias de produção contínua de grades, as ligas de chumbo-cálcio (Pb-Ca) e chumbo-cálcio-estanho (Pb-Ca-Sn) foram substituindo as ligas de chumbo-antimônio como material para grades de baterias chumbo-ácido automotivas e estacionárias. Ligas de chumbo-antimônio são corroídas mais rapidamente que as ligas de chumbo-cálcio, sendo o antimônio lixiviado pelo processo de corrosão e, durante a recarga, transferido à placa negativa onde se deposita e reduz o sobrepotencial de evolução de hidrogênio, causando a geração de gás hidrogênio e a consequente perda de água, principalmente em ambientes muito quentes. As ligas de chumbo-cálcio não causam uma severa perda de água em serviço e foram se tornando a escolha para produção das grades tanto para baterias SLI livres de manutenção como também para as baterias chumbo-ácido reguladas por válvula (PRENGAMAN, 2001).

Inicialmente, ligas de chumbo-cálcio-estanho geralmente continham alto teor de cálcio (0,08 - 0,13% Ca) e teor de estanho relativamente baixo. As grades produzidas com esses materiais endurecem rapidamente e podem ser facilmente manipuladas e processadas em placas. Adições de alumínio às ligas reduziram drasticamente a geração de óxido de cálcio durante o processamento e permitiram a produção de grades com melhor controle do teor de cálcio.

No começo dos anos de 1990, os fabricantes de automóveis modificaram a parte externa de seus veículos para obter uma forma mais aerodinâmica. Essa mudança de projeto fez com que menos ar fluísse pelo compartimento do motor, aumentando drasticamente as temperaturas sob o capô. Ao mesmo tempo, baterias estacionárias VRLA, particularmente para uso em telecomunicações, foram instaladas em locais remotos, ficando expostas ao ambiente, em vez de permanecerem em ambientes climatizados. Como resultado, as baterias chumbo-ácido foram expostas a temperaturas de operação significativamente mais altas, levando a uma corrosão muito mais rápida das grades positivas (GIESS, 1995).

Novas ligas de chumbo-cálcio foram desenvolvidas para resolver esses problemas. As ligas mais novas contêm muito menos cálcio do que as ligas anteriores já que foi demonstrado que a taxa de corrosão das grades está relacionada ao teor de cálcio (PRENGAMAN, 1995). Essas ligas também contêm prata, o que reduz ainda mais a taxa de corrosão e torna as grades mais resistentes ao crescimento em temperaturas elevadas (ALBERT *et al*, 1997). Além disso, as ligas também contêm estanho suficiente para reagir com todo o cálcio na liga para produzir Sn_3Ca , um precipitado mais estável que o Pb_3Ca (PRENGAMAN, 1997).

Jullian (2002) resume que um baixo teor de cálcio é escolhido para reduzir a corrosão da liga e o estanho é adicionado para contrabalançar a correspondente degradação das propriedades mecânicas ocasionada pela retirada do antimônio.

Ligas de chumbo-cálcio-estanho podem ser processadas em grades positivas e negativas por uma variedade de processos de manufatura de grades, como pela convencional fundição de molde e pela laminação da fita de liga de chumbo seguida de expansão. Os processos de fabricação contínua da grade têm sido utilizados por muitos fabricantes de baterias para diminuir o peso da grade da bateria e reduzir os custos de produção.

2.6 Tecnologias para manufatura de grades de liga de chumbo

As primeiras grades de bateria de chumbo-ácido foram produzidas a partir máquinas de fundição de moldes de livro (do inglês, *book molds*). Nessa tecnologia de produção de grades por fundição, moldes permanentes feitos de aço com uma rede interna de estrutura de treliças, são

preenchidos totalmente quando fechados com o auxílio da gravidade com uma liga de chumbo líquido, sendo posteriormente refrigerados para solidificação da mesma. Após solidificação, o excesso de liga sólida fora das treliças do molde é cortado, abrindo-se então o molde e formando a grade (QUEIROZ, 2014). Inicialmente, as grades de bateria de chumbo-ácido eram produzidas a partir de uma liga eutética de 11% de antimônio. Esta liga de chumbo tem único ponto de congelamento em 273°C o que tornava a fundição da grade relativamente simples (GARCHE *et al*, 2013). Este método de manufatura está entrando em desuso, devido a introdução da tecnologia de produção contínua de grades.

Vários métodos para fabricação contínua foram desenvolvidos para a produção de grades para baterias chumbo-ácido. A Figura 8 apresenta um esquema dos processos tecnológicos existentes para produção contínua de grades.

Figura 8 – Diagrama dos métodos mais comuns para produção contínua de grades para baterias chumbo-ácido SLI.



Fonte: Adaptado de PAVLOV, 2011.

Esse diagrama inclui as seguintes técnicas:

- Processo contínuo de produção de grade expandida: nesse processo uma folha de metal fundida é laminada e posteriormente passa pelo método de expansão, quando então a fita laminada é

esticada (expandida) para formar uma fita de grade com geometria de diamante, conforme Figura 9. Usualmente utilizam-se ligas de Pb-Ca-Sn ou liga de baixo teor de antimônio.

Figura 9 – Fita de grade expandida usada para produção de placas de baterias automotivas chumbo-ácido.



O processo de laminação permite a fabricação de grades finas e melhora a resistência à corrosão e à fluência da liga da grade. Os diamantes expandidos são formados simetricamente em ambos os lados da tira e compreendem dois componentes, nós e fios, formados por três processos distintos: corte, alongamento e expansão. Os fios são formados por alongamento, e a parte inalterada da fita forma os nós. O próximo processo é a formação de alças (orelhas) de grade na parte central da fita que não foi submetida a expansão (PAVLOV, 2011).

O processo tecnológico de expansão das fitas de grade e seu posterior empastamento e corte em placas individuais rapidamente adquiriu uma parte significativa do mercado de baterias graças ao seu baixo custo, alta produtividade e mínima produção de resíduos. No entanto, esta tecnologia apresenta algumas desvantagens. A geometria da grade (estrutura de diamante) depende do processo de expansão. Os fios de coleta de corrente não são orientados para os terminais da placa e portanto, a resistência elétrica das grades expandidas é maior do que a das grades fundidas convencionais.

Porém, este método elimina tanto os procedimentos demorados do processo de fundição da grade quanto a dependência das habilidades pessoais do operador. Uma outra limitação do processo de produção contínua de grades expandidas é que requer maior investimentos de capital e seriam eficazes apenas para a produção de grandes séries de grades com o mesmo design.

- Processo contínuo de produção de grades perfuradas: neste processo, uma fita de metal é continuamente fundida inicialmente e, em seguida é laminada e posteriormente cortada em grades perfuradas. Grades perfuradas têm uma moldura e os filetes coletores de corrente são orientados para as orelhas, reduzindo assim a resistência elétrica das grades.

Ligas de chumbo-cálcio com baixo teor de cálcio são utilizadas para a fabricação de grades pelo método de puncionamento. Após a fundição, a fita de metal é laminada antes de ser

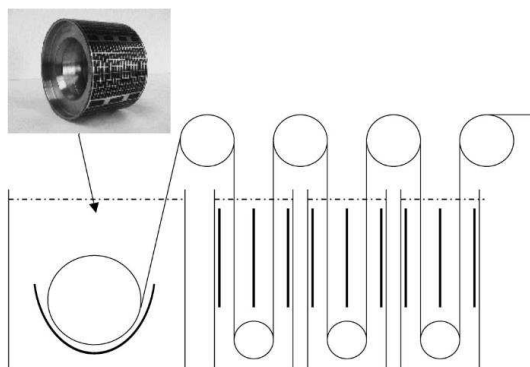
puncionada. A principal desvantagem do método de puncionamento é que ele produz uma quantidade considerável de resíduos que são devolvidos para fundição. Assim, durante a produção da grade perfurada, uma grande quantidade de resíduos circula entre o cadinho e a máquina de punção, elevando consideravelmente o consumo de energia e perda de material. Grades perfuradas são usadas para baterias pesadas.

- Processo contínuo de fundição em tambores para produção de grades (processo ConCast): a liga de chumbo é derramada em uma sapata de fundição deslizando em um tambor rotativo. A sapata de fundição é moldada ao contorno da superfície do tambor e ligeiramente pressionada contra o tambor. Como no caso do processo de fabricação de grades por fundição por molde, existem cavidades gravadas na superfície do tambor que correspondem ao molde da grade. Essas cavidades são preenchidas com a liga fundida através de uma fenda na sapata de fundição. A sapata de fundição é equipada com dispositivos de resfriamento que resfriam rapidamente o metal nos sulcos na superfície do tambor. O tambor gira e a fita de grade fundida é destacada da superfície do tambor e segue em frente para processamento posterior. Aplicação deste método é limitado à produção de grades finas caso contrário, a quantidade de chumbo nas cavidades da superfície do tambor não pode ser resfriada rápida o suficiente antes de deixar o tambor giratório.

A empresa WIRTZ Manufacturing[®] oferece o processo de fundição contínua-laminação contínua (ConCast-ConRoll), onde após a fundição da tira da grade ela passa entre uma série de rolos de compressão (laminadores). Assim, a estrutura do tamanho do grão é alterada, o que resulta em maior resistência à tração e maior resistência à corrosão (PAVLOV, 2011).

Mais recentemente vem sendo desenvolvido o método de produção de grades por eletrodeposição (WARLIMONT e HOFMANN, 2004; WARLIMONT *et al*, 2005). A produção por eletrodeposição apresenta-se como interessante alternativa, em vista do baixo custo de investimento, porém ainda se encontra em fase de desenvolvimento. Esse método apresenta a possibilidade de produzir materiais em compósito especial, como por exemplo, em camadas de Pb/Cu/Pb que, segundo os autores, apresenta condutividade e resistência mecânica superiores aos produzidos por processos convencionais. O princípio da produção contínua de grades por eletrodeposição é apresentado na Figura 10, onde as linhas em negrito indicam os ânodos.

Figura 10 – Princípio da produção de grades por eletroformação contínua e processo de galvanização de tiras.



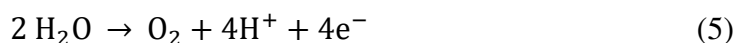
Fonte: WARLIMONT e HOFMANN, 2004

A eletrodeposição se inicia no cátodo da primeira célula, constituída de um tambor cilíndrico com a superfície padronizada em áreas condutivas e não condutivas. Ao polarizar negativamente o tambor, que está mergulhado numa solução contendo íons metálicos, estes íons são reduzidos para formar uma fita de grade. Estando o tambor em rotação, a fita é destacada e transferida continuamente para toda a linha de galvanização, que consiste de várias células onde outros depósitos são efetuados sobre a fita até se atingir uma espessura com as características desejadas, normalmente na faixa de 0,4 a 2 mm. A velocidade do tambor e a intensidade de corrente usada determinam a espessura tanto da grade como da fita (WARLIMONT e HOFMANN, 2004).

Pesquisas sobre produção de grades por eletrodeposição mostram que a tecnologia tem um potencial promissor devido às vantagens técnicas e econômicas como, redução de custos devido à redução de espessura, liberdade no desenho e a ótima estrutura morfológica do produto (WARLIMONT *et al*, 1997).

2.7 Evolução de gases em baterias chumbo-ácido

De acordo com Berndt (2001), durante o processo de carga da bateria, além das reações entre os compostos de chumbo e ácido sulfúrico, ocorre paralelamente a reação de eletrólise da água, que se intensifica principalmente no final da carga, gerando oxigênio gasoso (O₂) na superfície da placa positiva e hidrogênio gasoso (H₂) na superfície da placa negativa, de acordo com as Equações 5 e 6.



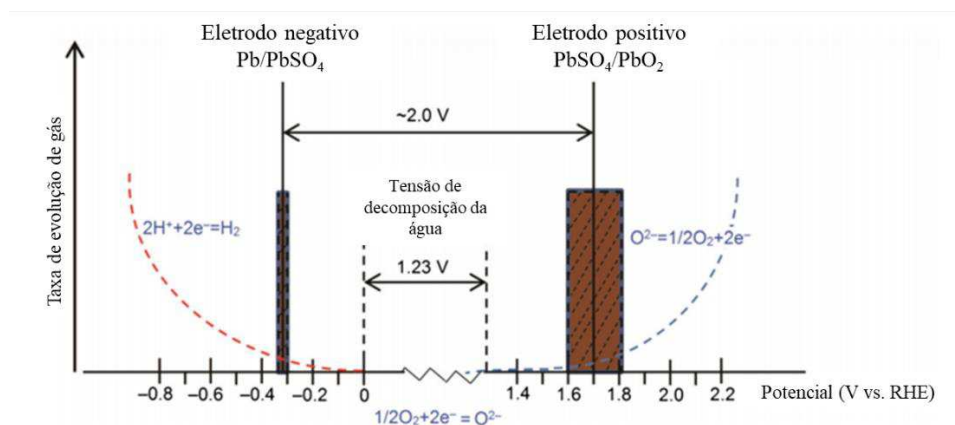


Desse modo, a reação global de decomposição da água no acumulador chumbo-ácido é:



Os potenciais de equilíbrio dos eletrodos positivo e negativo em uma bateria de chumbo-ácido e a evolução dos gases hidrogênio e oxigênio são ilustrados na Figura 11 abaixo. Quando a voltagem da célula é superior à voltagem de decomposição da água de 1,23 V, a evolução dos gases hidrogênio e oxigênio é inevitável. No início, as duas curvas aumentam gradualmente, indicando que as reações de geração de hidrogênio e oxigênio ocorrem muito lentamente, enquanto a sobretensão permanecer bastante pequena. Quando a sobretensão excede certo valor, ambas as curvas mostram um crescimento acentuado, indicando o aumento substancial da geração de hidrogênio e oxigênio (BERNDT, 2001; WANG *et al.*, 2016). Quando a bateria está sobrecarregada, a evolução de hidrogênio e oxigênio tornam-se as reações primárias, acelerando a perda de água e reduzindo o ciclo de vida da bateria chumbo-ácido (WANG *et al.*, 2016).

Figura 11 – Potenciais de equilíbrio dos eletrodos negativos e positivo em uma bateria chumbo ácido e a evolução de gás hidrogênio e oxigênio.

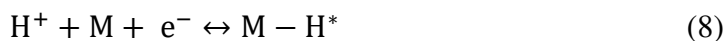


Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2016.

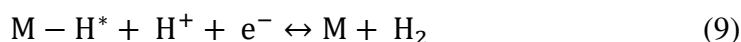
A geração de hidrogênio na superfície do eletrodo negativo ocorre quando moléculas de água aderem na camada mais interna da dupla camada elétrica, e dependendo do potencial aplicado, forma-se hidrogênio atômico, que pode se difundir pelo eletrólito ou ser adsorvido na superfície e recombinar-se a outros átomos de hidrogênio gerando a molécula de H₂.

O mecanismo para a reação de evolução de hidrogênio (do inglês, *hydrogen evolution reaction – HER*) em solução ácida é o seguinte (CONWAY e TILAK, 2002; TIZPAR e GHASEMI, 2006; WANG *et al*, 2016):

- Adsorção eletroquímica de hidrogênio (reação de Volmer):



- Seguida ou pela dessorção eletroquímica, que envolve a simultânea redução de um próton (reação de Heyrovsky),



ou pela dessorção química e recombinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos (reação de Tafel):



onde H^* é o hidrogênio atômico quimicamente adsorvido no sítio ativo da superfície eletródica (M). Estes caminhos são fortemente dependentes da eletroquímica e das propriedades químicas e físicas da superfície do eletrodo.

O hidrogênio apresenta um relativamente alto potencial de evolução no eletrodo de Pb. Dessa forma, durante o processo de carga da bateria, inicialmente o PbSO_4 é reduzido para Pb e, depois do aumento de potencial, a evolução do H_2 começa com uma taxa bastante baixa. No entanto, esse processo depende muito das impurezas na superfície da placa negativa. Outros metais têm sobretensões significativamente mais baixas para essa reação. Estes metais podem ser liberados pelo eletrodo positivo durante sua corrosão, depositando-se no eletrodo negativo, atuando então como catalisadores, produzindo mais gás e, conseqüentemente, perda de água (SAAKES *et al*, 1994; GARCHE *et al*, 2013).

Traços de íons metálicos, tais como Mn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} oriundos de soluções eletrolíticas ácidas impuras ou provenientes da corrosão das grades metálicas, podem ser adsorvidos pela grade de chumbo, deslocando o potencial de evolução de hidrogênio para valores menos catódicos, facilitando a evolução de gás hidrogênio sobre a superfície eletródica (DUARTE & VILAR, 2021).

No eletrodo positivo, a etapa de carga é relativamente ineficiente, gerando quantidades significativas de oxigênio no início da recarga. Nas baterias inundadas (do inglês, *flooded batteries*), isso resulta em uma perda de água do sistema. Porém, foi descoberto que o gás oxigênio evoluído pode se difundir para o eletrodo negativo e ali ser reduzido formando água, de acordo com o inverso da reação 5 (BOSE e HAMPSON, 1987).

Entretanto, Berndt (2001) afirma que a taxa de redução de oxigênio é amplamente determinada pela taxa de transporte desse gás dissolvido no eletrólito e, portanto, não depende do potencial do eletrodo negativo, sendo caracterizada por uma "corrente limitante" de redução do oxigênio. Em baterias convencionais com eletrólito líquido, esta corrente limitante é muito pequena, pois a taxa de difusão do oxigênio dissolvido é muito pequena e, portanto, dificilmente é observada na prática.

De acordo com Rezaei *et al* (2009) a evolução de oxigênio causa a penetração dos átomos e ânions de oxigênio na matriz metálica do chumbo e óxidos de chumbo (PbO , PbO_n) e dióxido de chumbo (PbO_2) são formados, contribuindo para a corrosão do metal. Já Rocca *et al* (2006) afirmam que em condições de sobrecarga ocorre corrosão intergranular e liberação de oxigênio, de modo que a oxidação de água em oxigênio causa um efeito mecânico das bolhas de oxigênio que tendem a quebrar e remover a camada de PbO_2 . Os autores explicam que a alta taxa de corrosão pode ser atribuída a um ciclo que envolve crescimento, quebra, descamação e crescimento da camada de corrosão.

Mais recentemente houve o desenvolvimento das baterias reguladas por válvula, também chamada de baterias VRLA (do inglês, *Valve Regulated Lead Acid*), que é baseada nos mesmos materiais e reações eletroquímicas que a versão convencional, porém o eletrólito não é líquido, e sim imobilizado, e o ciclo interno do oxigênio é alcançado. A imobilização significa que o eletrólito é embebido em um separador de fibra de vidro absorvente (do inglês, *AGM – Absorptive Glass Mat*) ou transformado em gel pela adição de SiO_2 (BERNDT, 2001; WANG *et al*, 2016; CARNEIRO *et al*, 2017; MAY *et al*, 2018).

No eletrólito imobilizado formam-se canais que ligam o eletrodo positivo ao negativo. Nas baterias AGM, esses canais surgem por meio de poros no separador que não estão preenchidos pelo eletrólito (95% dos poros são preenchidos pela solução ácida e 5% formam canais de gás onde vai fluir o oxigênio) (MOSELEY *et al*, 2004). Já nas baterias em gel, surgem rachaduras (microfissuras) no eletrólito gelificado, ocasionadas quando ocorre a perda de água e o gel encolhe causando fissuras no separador, permitindo o transporte rápido de oxigênio por difusão na fase gasosa, que é muito mais rápido que no estado dissolvido no eletrólito líquido (BERNDT, 2001; MAY *et al*, 2018). Assim, a redução de oxigênio torna-se uma reação muito rápida, e o gás gerado

no eletrodo positivo não deixa a célula, mas é reduzido no eletrodo negativo, formando o ciclo interno do oxigênio (BERNDT, 2001).

No entanto, o mecanismo do ciclo de oxigênio nas baterias VRLA pode ocasionar uma perda de capacidade da bateria, uma vez que a redução eletroquímica de uma grande quantidade de oxigênio nas placas negativas ocasiona a despolarização do eletrodo negativo, podendo levar a uma possível degradação por um processo de sulfatação irreversível. (ROCCA *et al*, 2006).

Em baterias do tipo VRLA, a evolução do hidrogênio é reduzida e a pequena quantidade desse gás que se desenvolve tem que escapar da célula. Não há a formação de um ciclo interno de hidrogênio, uma vez que a oxidação desse composto no eletrodo de PbO_2 é tão lenta que pode ser desprezada (BERNDT, 2001). Assim, qualquer evolução de hidrogênio durante a carga se converterá em uma perda permanente de água da bateria.

A evolução de hidrogênio nas placas negativas é particularmente indesejável e geralmente o gás precisa ser removido da bateria, pois sua recombinação com o oxigênio para formar água nas placas positivas é muito baixa (BOSE e HAMPSON, 1987; LAM *et al*, 1998; WANG *et al*, 2016). O gás hidrogênio pode se acumular na parte superior da bateria e, se exposto a chamas ou faíscas, pode explodir. Dessa forma, as baterias VRLA possuem válvulas unidirecionais que permitem a liberação desse gás das células a uma pressão pré-determinada e impedem que o ar entre na célula (MAY *et al*, 2018).

Além do foco principal na segurança humana e do sistema, a evolução do hidrogênio também afeta a vida útil da bateria. A evolução do hidrogênio causa a perda de água no eletrólito, gerando um aumento gradual na concentração de ácido sulfúrico ao longo dos ciclos de carga-descarga. Segundo Pavlov *et al* (2008), esse aumento influencia diretamente a solubilidade do sulfato de chumbo, interferindo na eficiência da carga do dispositivo. Bernd (2001) afirma ainda que a perda de água é a principal razão para a diminuição da capacidade de carga observada no início dos testes de ciclagem em baterias VRLA.

2.8 Corrosão em grades de baterias chumbo-ácido

Gentil (2003) afirma que a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. O autor distingue entre corrosão e deterioração, afirmando que a deterioração causa alterações prejudiciais e indesejáveis ao material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso, enquanto que a corrosão, no entanto, apresenta um lado benéfico, que são os casos com grande importância industrial, como por

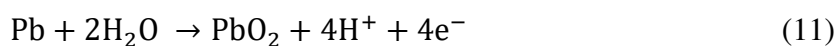
exemplo, a oxidação de aços inoxidáveis e de titânio produzindo uma camada protetora de óxido de cromo (Cr₂O₃) e de titânio (TiO₂), anodização do alumínio com formação de óxido de alumínio protetor (Al₂O₃), e proteção catódica com anodos de sacrifício.

A finalidade da grade da bateria chumbo-ácido é de suportar os materiais ativos, já que estes possuem pouca resistência física, e transportar a corrente elétrica entre o material ativo e os terminais celulares. A utilização do chumbo puro como material para a grade inibe a evolução de gases na bateria, porém diminui o tempo de vida útil devido à diminuição da resistência mecânica (CARNEIRO *et al*, 2017). Por isso, utilizam-se diferentes ligas de chumbo, onde os elementos principais destas ligas são o chumbo, estanho e o cálcio. Traços dos outros elementos químicos estão presentes na liga, adicionados como aditivos ou na forma de impurezas, porém, estes elementos até certo nível não trazem prejuízos para a bateria em termos de resistência mecânica da grade e desempenho elétrico. É desejável que a grade permaneça, durante toda a sua vida útil, com a forma e dimensões originais. Além disso, deve ser altamente resistente a corrosão, devido às reações que podem causar sua deterioração (QUEIROZ, 2014).

A corrosão causa a deterioração das grades metálicas, afetando diretamente o transporte de carga entre os materiais internos, aumentando a resistência a passagem de carga entre os ciclos de carga e recarga, além de favorecer a queda do material ativo, encurtando a vida útil da bateria (FREITAS, 2013). A corrosão pode ter também como consequência a liberação de íons metálicos contaminantes na solução eletrolítica, provenientes das ligas metálicas utilizadas para formar a grade.

Em relação às placas positivas da bateria chumbo-ácido, a corrosão da grade é um mecanismo “natural” de envelhecimento. O chumbo metálico na placa positiva é termodinamicamente instável e a corrosão é praticamente inevitável. No entanto, o filme de corrosão formado protege o substrato metálico, de modo que a cinética de corrosão se torna suficientemente lenta para permitir uma vida útil satisfatória (RUETSCHI, 2004; CATHERINO *et al*, 2004).

A camada passiva formada age como uma interface entre a grade que coleta a corrente e a corrente produzida no material ativo positivo. A equação seguinte descreve o processo de corrosão (YANG *et al*, 2017):



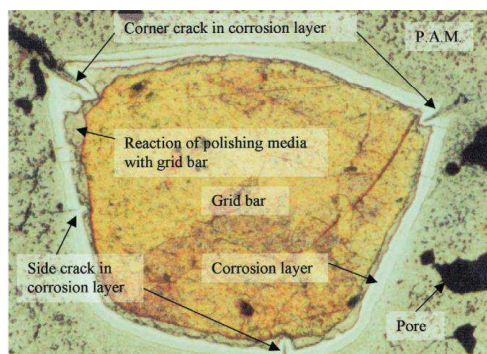
O material da grade no eletrodo positivo é convertido em PbO₂ de acordo com a reação acima, formando uma camada bastante densa que protege o chumbo subjacente de mais corrosão

(BERNDT, 2001). As características da camada de corrosão são importantes e determinantes na eficiência da bateria, uma vez que os elétrons devem fluir através da camada durante a operação da bateria (BALL *et al*, 2002).

Apesar disso, a corrosão da grade positiva ainda é provavelmente uma das mais frequentes causas de falha da bateria de chumbo-ácido, especialmente em aplicações proeminentes, como em baterias automotivas (SLI) e baterias de reserva (RUETSCHI, 2004; BODULLA *et al*, 2020).

Um fator adicional que pode afetar a performance da bateria, alterando as propriedades da camada de corrosão é o surgimento de defeitos em seu interior. Os defeitos observados são normalmente na forma de rachaduras e poros, que tem dois principais efeitos: agir para reduzir a condutividade elétrica efetiva da camada, uma vez que os elétrons não podem fluir através das rachaduras, e aumentar a difusão de gases (oxigênio) e eletrólito através da camada de corrosão, devido a provisão de um fácil caminho (BALL *et al*, 2002). A Figura 12 mostra alguns dos defeitos observados na camada de corrosão.

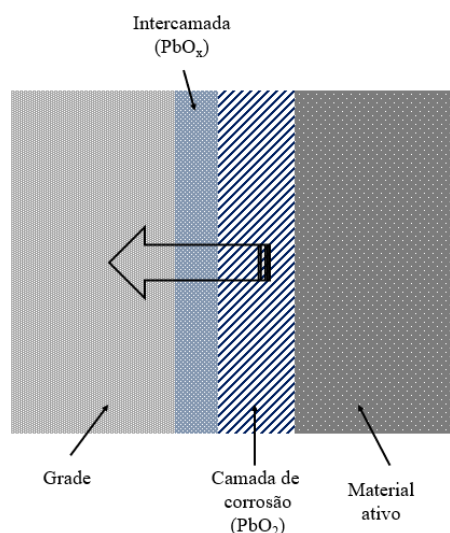
Figura 12 – Grade positiva exibindo a camada de corrosão e rachaduras.



Fonte: BALL *et al*, 2002.

Berndt (2001) esquematizou a camada de corrosão na superfície da grade positiva na Figura 13. A área a esquerda representa a grade enquanto o material ativo é mostrado à direita. Entre estes, uma densa camada de PbO_2 é formada pela corrosão, cobrindo a superfície da grade e protegendo a maior parte do material. Entretanto, o PbO_2 e Pb não podem coexistir em contato por razões termodinâmicas, e uma fina camada de material menos oxidado (PbO_x , onde $1 < x < 2$) é formado entre a grade e o PbO_2 da camada de corrosão. A existência de PbO nessa camada foi determinada, e a existência de espécies mais oxidadas é assumida, mas a estrutura dessa camada intermediária ainda não é bem conhecida.

Figura 13 – Estrutura da camada de corrosão na superfície da grade positiva.



Fonte: Adaptado de BERNDT, 2001.

A camada de PbO_2/PbO_x gradualmente penetra na grade, como indicado pela seta na Figura 13 acima. Este processo ocorre lentamente e rachaduras são formadas quando a camada de óxido excede certa espessura, por conta do crescimento do volume quando o chumbo é convertido em PbO_2 . Por baixo das fissuras, o processo de corrosão recomeça e prossegue (BERNDT, 2001).

No geral, há uma grande quantidade de pesquisas sobre a corrosão de eletrodos positivos de baterias de chumbo-ácido (RUETSCHI, 2004; SAWAI *et al*, 2008), mas a percepção comum é que eletrodos negativos não corroem porque esses eletrodos envolvem uma reação de redução. No entanto, há trabalhos mostrando que eletrodos negativos corroem sob circunstâncias especiais (OMAE *et al*, 1997).

Kamenev *et al* (2014) comenta que o decaimento corrosivo das orelhas das grades negativas é uma das mais frequentes causas de falha em baterias chumbo-ácido. O processo corrosivo que ocorre nas grades negativas sob proteção catódica surge quando o eletrólito preenche lacunas onde as orelhas são fundidas para formar o *strap*. Os produtos de corrosão têm um volume específico maior que o do chumbo inicial, criando uma força de ruptura mecânica que afeta as orelhas e a interface do *strap*.

A corrosão das grades depende da temperatura, potencial e concentração do eletrólito (GARCHE *et al*, 2013). Além disso, a taxa de corrosão também é influenciada pela composição da liga metálica utilizada na grade (BERNDT, 2001), pela cobertura de material ativo, assim como pelo tipo de processo de fabricação da grade (PRENGAMAN, 2001; QUEIROZ, 2014).

2.9 Efeito da temperatura em baterias chumbo-ácido

Assim como em todas as reações químicas, as reações eletroquímicas são bastante influenciadas pela temperatura, cujo comportamento é matematicamente descrito através da Lei de Arrhenius. A operação de uma bateria é afetada tanto por baixas quanto por altas temperaturas, as quais são projetadas para funcionar a temperatura ambiente. No entanto, a depender do local onde se está operando e das condições climáticas, a bateria pode ser submetida a temperaturas bem diferentes do valor padrão de 25°C, o que provoca alterações consideráveis na potência, na capacidade e no tempo de vida útil.

O ciclo de vida da bateria nas folhas de especificações dos fabricantes normalmente pressupõe a operação em temperatura ambiente ideal. No entanto, isso seria totalmente irreal para a aplicação automotiva, uma vez que as temperaturas ambientes variam ao longo de um dia, um mês e um ano, bem como entre vários países.

Ebner *et al* (2013) comenta que a bateria e, conseqüentemente, o eletrólito, estão sujeitos a flutuações de temperatura. Isso é causado pelas condições climáticas e pelo local de instalação da bateria no veículo. Quando a bateria é instalada no compartimento do motor, pode ser exposta a temperaturas superiores a 60 °C em zonas de clima temperado.

Kejun Qian *et al* (2010) comenta que uma das condições mais prejudiciais para a vida útil da bateria é a alta temperatura, pois a taxa de solubilidade de corrosão dos componentes de metal e autodescarga aumenta com o aumento da temperatura.

Carneiro *et al* (2017) afirma que as baterias chumbo-ácido operam melhor a temperaturas de aproximadamente 30 °C, porém operações prolongadas acima desta temperatura acaba por diminuir a vida útil das baterias devido aos fenômenos de corrosão.

Wong *et al* (2008) comenta que a bateria VRLA é normalmente projetada para fornecer uma vida útil de 10 anos a 25 °C. No entanto, a maioria das baterias VRLA não atende a essa expectativa. A falha prematura pode ser causada por condições de trabalho desfavoráveis como alta corrente de sobrecarga e temperatura operacional alta, causando a falha devido ao aumento da perda de água na bateria.

El-Sayed *et al* (2015) estudou a corrosão em chumbo e em ligas fundidas de Pb-In em diferentes temperaturas, utilizando ácido fosfórico como aditivo no ácido sulfúrico, observando que tanto a taxa de evolução de hidrogênio quanto a taxa de dissolução anódica aumentaram com o aumento da temperatura.

Em altas temperaturas, os processos de difusão aceleram a reação de descarga e carga. Além disso, a condutividade elétrica do eletrólito aumenta. Mas também ocorrem reações

concorrentes ao lado das reações de carga e descarga como a produção de hidrogênio e a corrosão no eletrodo positivo (EBNER *et al*, 2013).

A temperatura também tem forte influência no envelhecimento das grades. Por outro lado, um aumento (moderado) de temperatura pode melhorar a vida útil em aplicações que envolvem ciclos severos (RUETSCHI, 2004).

Por outro lado, em baixas temperaturas, as reações de carga e descarga são impedidas. As razões para isso são, além da menor condutividade do eletrólito, a reduzida solubilidade do sulfato de chumbo e o transporte menos eficaz dos reagentes para a superfície dos eletrodos, bem como o aumento da incidência de reações secundárias concorrentes, como a produção de hidrogênio (EBNER *et al*, 2013).

Outros problemas comuns em baterias operando em baixas temperaturas são (DIEMAND *et al*, 1991):

- As caixas podem quebrar não apenas devido ao congelamento, mas também devido a um golpe forte ou vibração excessiva (se o eletrólito congelar, a expansão de volume do eletrólito pode danificar as placas ou o recipiente da bateria de forma irreversível. O perigo de vazamento é uma das consequências).
- As baterias podem explodir ao se tentar carregar quando a bateria estiver descarregada e congelada.
- A capacidade de amperagem e tensão, mesmo sob cargas leves, são seriamente diminuídas.
- As cargas se tornam difíceis e ineficientes.

As duas últimas dessas dificuldades surgem devido ao aumento da resistência interna da bateria em baixas temperaturas. À medida que a temperatura cai, o eletrólito se torna cada vez mais viscoso e os processos químicos na superfície da placa não são apenas retardados pelos efeitos diretos da temperatura, mas também são prejudicados pela lentidão da difusão dos reagentes devido ao aumento da viscosidade do meio aquoso. Isso resulta em uma taxa mais lenta de carga e descarga (DIEMAND *et al*, 1991).

Yang (2017) afirma que a bateria chumbo-ácido tem um desempenho ruim em baixa temperatura, porque a taxa de reação eletroquímica dos materiais ativos e a velocidade de difusão iônica diminuem em baixas temperaturas. Portanto, por um lado, a baixa temperatura suprime o processo de reação eletroquímica de carga e descarga para causar perda de capacidade, e por outro lado, a camada irreversível de passivação de $PbSO_4$ será facilmente produzida no eletrodo negativo em baixas temperaturas, agravando a sulfatação irreversível nos eletrodos negativos.

2.10 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas se utilizam de propriedades elétricas mensuráveis como corrente elétrica, diferença de potencial, dentre outros, para perturbar controladamente o sistema e verificar fenômenos nos quais uma ou mais espécies eletroativas interagem fisicamente ou quimicamente com os componentes do meio ou com interfaces. Na prática, aplica-se uma perturbação elétrica na interface do eletrodo em estudo (eletrodo de trabalho) contra um eletrodo de referência que não é afetado por esta perturbação, obtendo então as variações que ocorrem na diferença de potencial relativa como uma função desta perturbação elétrica (DUARTE, 2018).

As técnicas eletroquímicas que serão utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho são brevemente descritas neste tópico. Os valores dos parâmetros empregados nessas técnicas foram definidos de acordo com as normas existentes e após ensaios preliminares e são apresentados na seção de Materiais e Métodos.

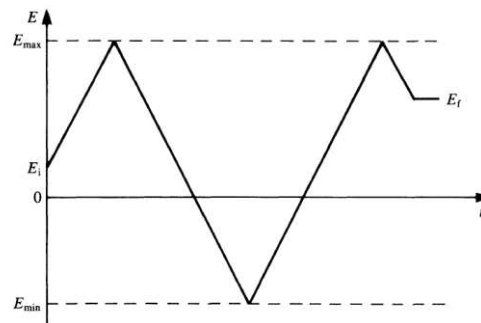
2.10.1 Voltametria de varredura linear

A técnica de voltametria de varredura linear (do inglês, *Linear Sweep Voltammetry*, LSV) é uma forma eficaz para estudar as propriedades das reações de evolução de hidrogênio e de oxigênio para uma bateria simulada (ZHONGFEI *et al*, 2020). Essa técnica consiste basicamente na varredura de potencial num eletrodo de trabalho a uma taxa de varredura dE/dt , que se inicia num potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f) obtendo-se uma curva de densidade de corrente elétrica vs. potencial (DUARTE, 2018).

2.10.2 Voltametria cíclica

Dentre os vários métodos disponíveis para estudar processos eletroquímicos os de varredura de potencial são amplamente utilizados (BRETT, 1993). Entre eles, a voltametria cíclica (do inglês, *Cyclic Voltammetry*, CV) consiste no varrimento de potencial de um eletrodo de trabalho que se encontra mergulhado numa solução em repouso, medindo-se a corrente resultante. O varrimento de potencial no eletrodo de trabalho tem a forma indicada na Figura 14. Este varrimento inicia-se num potencial inicial, E_i , até um valor considerado como potencial de inversão, E_{MAX} , onde a direção do varrimento de potencial é invertida. Este varrimento continua até um valor final, E_{MIN} . Pode haver repetição deste ciclo e neste caso, E_{MIN} é um novo potencial de inversão. Este varrimento de potencial pode fornecer informações quantitativas e qualitativas sobre os processos eletroquímicos.

Figura 14 – Formato do varrimento de potencial com o tempo na voltametria cíclica.

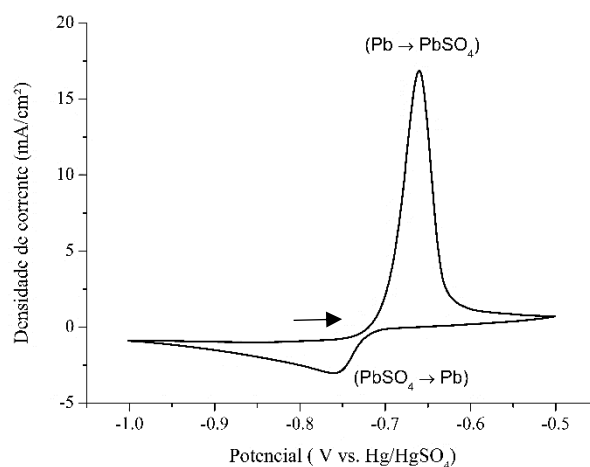


Fonte: BRETT, 1993.

A velocidade de varredura é $[dE/dt] = v$ e o sentido da varredura inicial pode ser positivo ou negativo. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos.

O registro da corrente resultante em função do potencial é denominado voltamograma, conforme mostrado na Figura 15, onde um pico de corrente na curva corresponde a uma reação do eletrodo. No intervalo de potencial estudado existe a necessidade de a espécie química ser capaz de sofrer redução ou oxidação e de o solvente ser estável. A seta indica o sentido inicial da varredura de potencial. A Figura 15 mostra um voltamograma cíclico típico do eletrodo de liga de chumbo para a reação redox $Pb/PbSO_4$, obtido em solução 4,75M de $H_2SO_{4(aq)}$ a $25^\circ C$ no intervalo de varredura entre -0,5 e -1,0 V a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 15 – Voltamograma cíclico do eletrodo de liga de chumbo para a reação redox $Pb/PbSO_4$.



O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos (PACHECO *et al*, 2005).

A variação do potencial com o tempo ocorre de acordo com as Equações 12 ou 13. Para o caso em que a varredura inicial de potencial é no sentido positivo:

$$E = \begin{cases} E_i + vt, & 0 < t \leq \lambda \\ E_i + v\lambda - v(t - \lambda), & t > \lambda \end{cases} \quad (12)$$

Caso a varredura de potencial percorra inicialmente o sentido negativo, então alguns sinais das equações anteriores são invertidos:

$$E = \begin{cases} E_i - vt, & 0 < t \leq \lambda \\ E_i - v\lambda + v(t - \lambda), & t > \lambda \end{cases} \quad (13)$$

Nas equações acima, E_i é o potencial inicial, v é a velocidade de varredura, t é o tempo de varredura e λ é o tempo em que o sentido da varredura de potencial é invertido.

2.10.3 Resistência a polarização linear

A técnica de resistência a polarização linear (do inglês, *Linear Polarization Resistance*, LPR) é usada no monitoramento de corrosão. Esta técnica é especialmente projetada para a determinação da resistência de polarização (R_p) e da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) de um material, através de passos potenciais em torno do potencial de corrosão (E_{corr}).

Nessa técnica, o eletrodo de trabalho fica em repouso no eletrólito por 55 minutos até que se atinja o potencial de corrosão E_{corr} . Em seguida, um potencial 30 mV mais negativo que E_{corr} é aplicado por 1 minuto, e após esse tempo, inicia-se a varredura de potencial a uma taxa de 10 mV/min (0,6 V/h), registrando-se a corrente resultante. A varredura termina num potencial 30 mV mais positivo que E_{corr} . Traçada a curva de polarização (curva de densidade de corrente elétrica vs. potencial), é possível a determinação da resistência a polarização (R_p) como a tangente a curva em $J = 0$ (ASTM G59 – 97/2020). Dessa forma, a resistência a polarização (R_p) é definida pela Equação 14:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{dj} \right)_{j=0, \frac{dE}{dt} \rightarrow 0} \quad (14)$$

A densidade de corrente é dada por J e a densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) está relacionada a resistência a polarização pelo coeficiente de Stern-Geary (B), de acordo com a Equação 15:

$$J_{\text{corr}} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (15)$$

A dimensão de R_p é $\Omega \cdot \text{cm}^2$, J_{corr} é dado em mA/cm^2 e B é expresso em V . O coeficiente de Stern-Geary (B) está relacionado com os declives de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c), de acordo com a Equação 16:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (16)$$

Na Equação 16 acima, os declives de Tafel são dados em V . A taxa de corrosão (do inglês, *corrosion rate*, CR) é dada em mm por ano e pode ser determinada pela Equação 17, onde EW é o peso equivalente (do inglês, *Equivalent Weight*, EW) da liga metálica em gramas e ρ é a densidade da liga metálica em g/cm^3 .

$$CR = K \frac{J_{\text{corr}} EW}{\rho} \quad (17)$$

K é a constante que define as unidades da taxa de corrosão. Para obtenção da CR com unidade de mm/ano , utiliza-se $K = 3272 \frac{\text{mm}}{\text{A.cm.ano}}$. As equações 15, 16 e 17 são indicadas na ASTM G59 – 97/2020. Já a determinação do peso equivalente da liga metálica (EW), é realizado conforme a ASTM G102 – 89, de acordo com a Equação 18.

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{w_i}} \quad (18)$$

Na Equação 18, n_i é a valência dos elementos constituintes da liga, f_i é a fração em massa de cada

elemento na liga e w_i é a massa atômica dos elementos na liga (ASTM G102-89).

2.10.4 Corrosimetria

A corrosimetria é uma técnica eletroquímica que foi desenvolvida pela empresa *Biologic* juntamente com os desenvolvedores do software EC-Lab com o objetivo de monitorar a evolução dos parâmetros de corrosão, como resistência de polarização (R_p), potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (J_{corr}), ao longo do tempo. Essa técnica envolve a realização de varreduras periódicas de potencial em torno do potencial de corrosão (E_{corr}), enquanto a corrente é medida durante a varredura.

Durante cada varredura de potencial, obtém-se um valor de resistência de polarização (R_p), que é uma medida da resistência à passagem de corrente elétrica no sistema eletroquímico. Esses valores de R_p são registrados em intervalos de tempo determinados, permitindo traçar a evolução da resistência de polarização em função do tempo.

Através da análise desses dados, é possível obter informações valiosas sobre a taxa de corrosão e o comportamento corrosivo do sistema. O monitoramento contínuo da evolução de R_p ao longo do tempo permite identificar variações na resistência à corrosão, indicando mudanças nas condições do ambiente corrosivo ou na eficácia de medidas de proteção (QUEIROZ, 2014).

2.10.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Em contraste com a aplicação de corrente contínua, a técnica de impedância eletroquímica utiliza corrente alternada em diferentes frequências. Essa abordagem é empregada quando se deseja obter uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. Na eletroquímica, essas informações são de grande importância tanto em aplicações práticas quanto em estudos fundamentais. A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica que permite analisar o comportamento global de um sistema em que múltiplos processos intercorrelacionados ocorrem em diferentes velocidades. (CARVALHO, 2006).

Conforme mencionado por Duarte (2018), os fenômenos na interface entre o eletrodo e a solução ocorrem em velocidades distintas, o que resulta em respostas diferentes em diversas frequências. Por exemplo, os processos de transferência de massa apresentam uma taxa mais lenta em comparação com os processos de transferência de elétrons, sendo observados em frequências mais baixas.

Conforme mencionado por Santoro (2014), ao conectar um circuito elétrico a uma fonte de corrente alternada, é necessário expandir a compreensão do conceito de resistência, que normalmente é associado apenas aos resistores. Isso se deve ao fato de que capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de corrente elétrica variável ao longo do tempo. Essa resistência específica desses componentes em relação à corrente alternada é denominada resistência reativa ou reatância. A combinação da resistência convencional e da reatância forma a impedância elétrica do circuito.

A técnica de impedância, em sua essência, envolve a medição da impedância elétrica de um sistema específico. Sob a perspectiva da teoria dos circuitos elétricos, essa impedância é o resultado da combinação das resistências e reatâncias (tanto capacitivas quanto indutivas) quando o sistema é submetido a uma corrente ou potencial que varia ao longo do tempo.

A técnica de impedância oferece uma grande vantagem ao permitir a representação de qualquer sistema eletroquímico através de um circuito elétrico equivalente. Esse circuito equivalente pode incluir resistores, capacitores e também indutores, também conhecidos como bobinas. No entanto, os indutores desempenham um papel significativo apenas em perturbações de altas frequências, acima de 100 kHz.

Para entendimento dessa técnica eletroquímica, faz-se necessário entender a resposta eletroquímica a uma perturbação em corrente alternada. Considerando a aplicação de um potencial elétrico senoidal, variando no tempo, dado pela Equação 19, a consequente resposta é uma corrente elétrica dada pela Equação 20:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (19)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (20)$$

onde E_0 é a amplitude máxima, $\omega=2\pi f$ é a frequência angular com f sendo a frequência com que a corrente alternada oscila, ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial, também conhecido como ângulo de fase. Desse modo, a resposta à perturbação é deslocada em fase, com um ângulo ϕ , de acordo com a Figura 16.

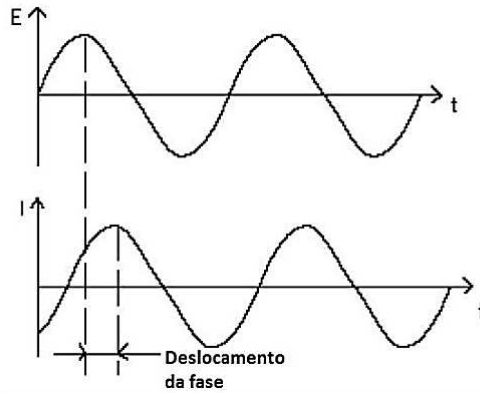


Figura 16 – Resposta da corrente e deslocamento de fase

Fonte: MOURA DE SOUSA, 2013.

De forma semelhante a lei de Ohm, a relação entre potencial e corrente atuando de forma alternada pode ser expresso através da Equação xx, onde Z é a impedância:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (21)$$

Podemos escrever a impedância Z em notação de números complexos. Em coordenadas cartesianas (ou retangulares), teremos:

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (22)$$

onde Z_r e Z_i representam, respectivamente, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z e $j = \sqrt{-1}$. O módulo de Z é dado pela Equação 23 abaixo:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (23)$$

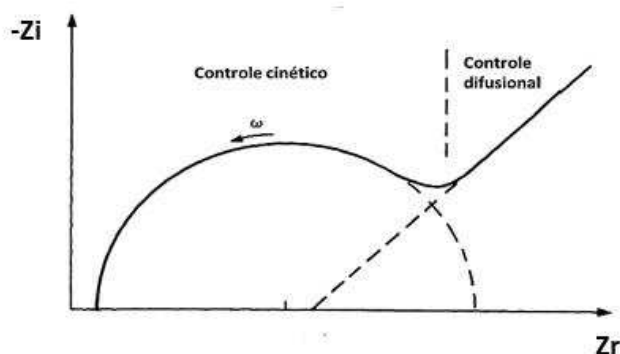
O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \arctg\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right)$$

Existem várias maneiras de visualizar graficamente os dados de impedância. Uma representação comumente usada é o diagrama de Nyquist, que é plotado em um plano complexo. Nesse diagrama, os valores experimentais de Z_r (parte real) e Z_i (parte imaginária) são traçados em um gráfico de $-Z_i$ versus Z_r .

Desse modo, cada ponto do gráfico de Nyquist é a impedância em uma dada frequência. Por vezes, o diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico específico surge em harmonia com o diagrama genérico apresentado na Figura 17. Há, evidentemente, diagramas de Nyquist com formatos diferentes ao apresentado abaixo, a depender das peculiaridades de cada sistema eletroquímico (DUARTE, 2018)

Figura 17- Representação gráfica pelo diagrama de Nyquist.



Fonte: DUARTE (2018)

Ao examinar a representação ilustrada na Figura 17, pode-se perceber a presença de um semicírculo que representa o controle cinético predominante em altas frequências, juntamente com uma reta que indica o controle difusional predominante em baixas frequências.

Na impedância eletroquímica, assim como em muitos outros campos da ciência, os dados experimentais são interpretados por meio de modelos teóricos. Uma abordagem comum é o uso de modelos de circuitos elétricos equivalentes (CEE), que são circuitos elétricos hipotéticos compostos por elementos passivos com propriedades elétricas bem definidas. Esses modelos são capazes de descrever a resposta de impedância do sistema em um determinado intervalo de frequências.

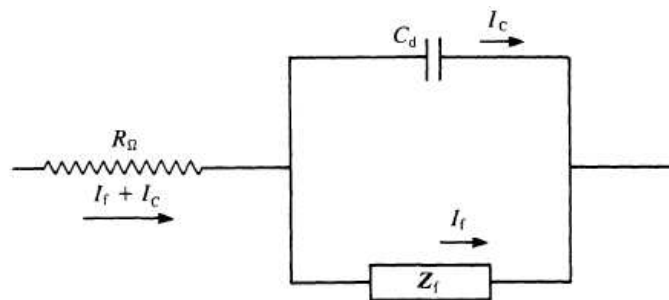
2.10.5.1 Circuitos equivalentes

De acordo com MacDonald & Kenan (1987), qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente. É possível que um circuito equivalente contenha além dos resistores e capacitores, também indutores, por vezes chamados de bobinas, que são importantes apenas para perturbações de frequências muito altas, acima de 100 kHz.

Segundo Brett (1993), o circuito equivalente deve conter, pelo menos, componentes que representem:

- A dupla camada elétrica: um capacitor de capacitância C_d ;
- A impedância do processo faradaico Z_f ;
- A resistência não compensada, R_Ω , que geralmente é a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência.

Figura 18 - Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo eletródico simples (circuito de Randle).

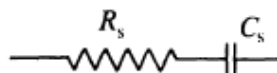


Fonte: BRETT, 1993.

Na Figura 18 acima, R_Ω é a resistência da solução, dos contatos e dos materiais do eletrodo, Z_f é a impedância do processo eletródico e C_d é a capacitância da dupla camada. Ainda segundo Brett (1993), a impedância Z_f pode ser subdividida de duas formas equivalentes:

- Subdivisão em uma resistência, R_s , em série com uma pseudocapacitância, C_s , de acordo com a Figura 19;

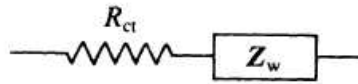
Figura 19 - Resistência R_s em série com uma pseudocapacitância C_s



Fonte: BRETT, 1993.

- Subdivisão em uma resistência à transferência de carga, R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade do transporte de massa das espécies eletroativas, chamada de impedância de Warburg, Z_w , conforme Figura 20;

Figura 20 - Resistência a transferência de carga R_{ct} em série com Warburg Z_w .

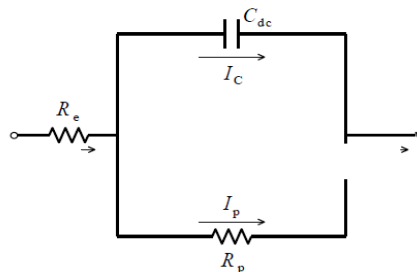


Fonte: BRETT, 1993.

Para reações cineticamente favorecidas, $R_{ct} \rightarrow 0$ e Z_w predomina, e para reações difíceis, $R_{ct} \rightarrow \infty$ e R_{ct} predomina.

Conforme Wolyneec (2013), quando as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática, a interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente ao mostrado na Figura 21 onde R_e é a resistência do eletrólito, R_p é conhecida como resistência a polarização e C_{dc} é a capacitância da dupla camada.

Figura 21 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.



Fonte: WOLYNEC, 2013.

Apesar da dificuldade em simular os diferentes processos físicos através de um circuito elétrico equivalente obtido a partir da técnica de impedância eletroquímica, existe uma razoável correlação entre um dado processo físico e um elemento do circuito. Um processo eletroquímico envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar e pode variar também a forma com que os mesmos são interconectados.

Uma vez escolhido o circuito elétrico que melhor descreve o processo, pode-se extrair valores numéricos para todos os elementos que compõem o circuito, através do ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático equivalente do circuito, geralmente utilizando-se o método de mínimos quadrados não-linear, com o auxílio de um programa de computador adequado.

2.10.5.2 Impedância dos componentes elétricos em corrente alternada

O circuito equivalente de um processo eletroquímico pode ser composto por uma variedade de elementos elétricos, como resistores, capacitores, indutores e outros componentes diversos. Esses elementos passivos são responsáveis pela impedância elétrica de um circuito quando conectado a uma fonte de corrente alternada. O software *EC-Lab Analysis and Data Process*, por exemplo, utiliza treze diferentes componentes elétricos equivalentes atualmente para análise de circuitos elétricos.

- R: Resistor;
- L: Indutor;
- L_a : Indutor modificado;
- C: Capacitor
- Q: Elemento de fase constante (do inglês, *constant phase element*, CPE);
- W: Elemento de Warburg representando a difusão semi-infinita;
- W_d : Elemento de Warburg simulando a difusão convectiva;
- M: Elemento de difusão linear restrita;
- M_a : Elemento de difusão linear restrita modificado;
- M_g : Difusão anômala;
- G: Elemento de Gerischer;
- G_a : Elemento de Gerischer modificado 1;
- G_b : Elemento de Gerischer modificado 2.

Estes elementos apresentam valores de impedância distintos. O resistor não tem sua impedância condicionada à frequência, isto é, sua resistência R é constante quando a frequência varia. Num gráfico de Nyquist, a impedância de um resistor aparece como um único ponto sobre o eixo real.

$$Z_R = R \tag{21}$$

O capacitor de capacitância C pode ser entendido como um componente que armazena carga elétrica devido a existência de um campo elétrico entre as superfícies de duas placas que estão separadas por um dielétrico. A impedância de um capacitor depende da frequência e pode ser representada por:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (22)$$

O indutor de indutância L é um componente elétrico no qual a energia elétrica é armazenada no campo elétrico criado pelas correntes que circulam por ele. É construído com material condutor no formato de bobina (heliocodal). A impedância do indutor apresenta dependência com a frequência é dada por:

$$Z_L = j\omega L \quad (23)$$

O indutor modificado L_a é um componente elétrico definido com base no modelo de indutância do indutor L . Este parâmetro pode ser usado para representar a presença de uma indutância incomum. A impedância do indutor modificado depende da frequência, similarmente à impedância do indutor, porém com o parâmetro adicional α_1 , conforme Equação 24, abaixo:

$$Z_{L_a} = L_a(j\omega)^{\alpha_1} \quad (24)$$

Antes de adentrarmos na descrição dos outros elementos elétricos equivalentes, torna-se necessária uma pequena discussão sobre elementos de circuito distribuídos. Embora geralmente sejam empregados resistores, capacitores e indutores ideais em um circuito equivalente, os elementos reais somente se aproximam da idealidade num certo intervalo de frequência. Desse modo, um resistor, por vezes, exibe alguma capacitância e indutância. Todos os elementos reais são distribuídos já que se estendem sobre uma região finita do espaço, ao invés de estarem presentes em pontos localizados. Entretanto, pode-se adicionar qualquer elemento real em circuitos equivalentes, por meio de aproximação adequada, desde que não sejam aplicadas frequências muito elevadas, isto é, na faixa de 10^7 ou 10^8 Hz (MOURA DE SOUSA, 2013).

Santoro (2014) comenta que uma célula eletroquímica ou amostra de material é sempre finita em extensão e sua resposta em impedância geralmente exibe algum tipo de resposta distribuída. Desse modo, quando um elemento do circuito é distribuído, ou seja, quando este não pode ser considerado um ponto no espaço, verifica-se a impossibilidade de expressar a impedância do circuito apenas pela combinação de um número finito de elementos ideais. Como consequência, o circuito equivalente deve conter elementos distribuídos para que ele reproduza o espectro de impedância observado.

O elemento de fase constante, Q , é frequentemente utilizado para representar a impedância de elementos distribuídos, sendo na maioria dos casos usado para simular a dupla camada elétrica do eletrodo. A impedância do elemento de fase constante (do inglês, *constant phase element*, CPE) também é dependente da frequência e é dada por:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha_1}} \quad (25)$$

Os parâmetros Q e α_1 são independentes da frequência, com $-1 < \alpha_1 < 1$. Observa-se que a Equação 25, descreve:

- um capacitor ideal para $\alpha_1 = 1$ e $Q = C$;
- um resistor ideal para $\alpha_1 = 0$ e $Q = 1/R$;
- um indutor ideal para $\alpha_1 = -1$ e $Q = 1/L$;
- $0,5 < \alpha_1 < 1$, indica que o eletrodo é rugoso;
- $0 < \alpha_1 < 0,5$, indica que o eletrodo é poroso.

O elemento de fase constante recebe essa denominação porque seu ângulo da fase é independente da frequência. A impedância do elemento de fase constante é útil para descrever a dupla camada elétrica de um eletrodo de camada irregular. Em uma célula real, por vezes, a capacitância da dupla camada pode ser representada por um elemento de fase constante (SANTOS, 2007).

Um dos primeiros elementos distribuídos introduzido na eletroquímica foi a impedância de Warburg de difusão semi-infinita, que é obtido a partir da solução da segunda lei de Fick para uma difusão unidimensional de uma partícula num espaço semi-infinito (MOURA DE SOUSA, 2013).

A difusão em uma célula eletroquímica em geral aparece como impedância de Warburg, W . O elemento de Warburg pode ser usado para simular uma difusão linear semi-infinita que é uma difusão irrestrita para um eletrodo de grande área superficial. Este é um parâmetro que aumenta com a diminuição da frequência e é dado por:

$$Z_W = \frac{\sigma_1}{(j\omega)^{1/2}} \quad (26)$$

onde σ_1 é o coeficiente de Warburg que depende do potencial de difusão das espécies e não depende da frequência.

Em altas frequências a impedância de Warburg é pequena já que as partículas se difundindo não se movem por grandes extensões. Já em baixas frequências a difusão de partículas é mais

profunda, conseqüentemente aumentando a impedância de Warburg. Esta impedância é facilmente identificada por uma linha, com ângulo de 45° com a horizontal, na região de baixa frequência.

O elemento de Warburg para difusão convectiva, W_d , é uma aproximação usada principalmente no caso de difusão para um eletrodo de disco rotativo. Em sistemas em que se usa o eletrodo de disco rotativo, existe uma região próxima ao eletrodo na qual o transporte de massa ocorre apenas por difusão, região está denominada camada de difusão de Nerst. Fora dessa camada a solução é homogênea, devido à agitação produzida pelo eletrodo rotativo. A impedância quando uma espécie se difunde através da camada de difusão de Nerst é descrita por W_d , sendo dada por:

$$Z_{W_d} = R_d \frac{\tan(\sqrt{j\tau_d\omega})}{\sqrt{j\tau_d\omega}} \quad (27)$$

Onde τ_d é a constante de tempo de difusão e R_d é a resistência associada a difusão pela camada de Nerst.

O elemento de difusão linear restrita, M , é usado para descrever, como a própria denominação sugere, uma difusão linear restrita, isto é, difusão de um elemento para um eletrodo com uma camada de espessura definida.

$$Z_M = R_d \frac{\coth(\sqrt{j\tau_d\omega})}{\sqrt{j\tau_d\omega}} \quad (28)$$

Onde τ_d é a constante de tempo de difusão e R_d é a resistência associada ao mecanismo de difusão linear restrita.

Já o elemento de difusão linear restrita modificado, M_a , apresenta expressão de impedância baseada na impedância do elemento M , apresentando como modificação apenas um fator α , chamado de parâmetro de dispersão, conforme Equação 29. É usualmente testado quando o elemento de difusão linear restrita M não se adequa bem as dados de impedância.

$$Z_{M_a} = R_d \frac{\coth(j\tau_d\omega)^{\alpha/2}}{(j\tau_d\omega)^{\alpha/2}} \quad (29)$$

O elemento de difusão anômala, M_g , também chamado de elemento de Bisquert, tem sido usado para modelar dados que não correspondem aos elementos de difusão restrita e de difusão restrita modificado. A impedância do elemento de difusão anômala é um caso mais geral da impedância de difusão restrita, e é dada por:

$$Z_{M_g} = R_d \frac{\coth(j\tau_d\omega)^{\gamma/2}}{(j\tau_d\omega)^{1-(\gamma/2)}} \quad (30)$$

sendo γ um parâmetro menor ou igual a 1. Com isso, se γ for igual a 1 a Equação 30, se reduz a Equação 28, que descreve a impedância para o elemento de difusão restrita.

O elemento de Gerischer aparece quando espécies eletroativas participam de uma reação química no seio da solução (*bulk*). Este elemento tem sido usado também para modelar sistemas com eletrodo poroso. A impedância do elemento de Gerischer é dada por:

$$Z_G = \frac{R_d}{\sqrt{1+j\tau_G\omega}} \quad (31)$$

A expressão da impedância para o primeiro elemento de Gerischer modificado é obtida da expressão para o elemento de Gerischer pela adição do parâmetro α . A impedância para o elemento modificado é dada pela Equação 32:

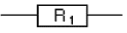



$$Z_{G_1} = \frac{R_d}{\sqrt{1+(j\tau_G\omega)^\alpha}} \quad (32)$$


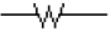
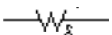
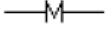

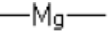

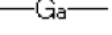
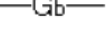
O segundo elemento de Gerischer modificado é usado em modelos que não se adequam ao elemento de Gerischer e ao primeiro elemento Gerischer modificado.

$$Z_{G_2} = \frac{R_d}{(1+j\tau_G\omega)^{\alpha/2}} \quad (33)$$

Na Tabela 2 abaixo estão sintetizadas as equações que expressam as impedâncias de cada elemento elétrico equivalente (de acordo com *EC-Lab Analysis and Data Process*, 2018):

Tabela 2 - Impedância e símbolo e equação representativa de cada elemento equivalente.

Elemento equivalente	Símbolo	Impedância (Z)
Resistor		R
Capacitor		$1/j\omega C$
Indutor		$j\omega L$
Indutor Modificado		$L_a(j\omega)^{\alpha_1}$

Elemento de fase constante		$1/Q(j\omega)^{\alpha_1}$
Elemento de Warburg de difusão semi-infinita		$\sigma_1/(j\omega)^{1/2}$
Elemento de Warburg para difusão convectiva		$R_d \tan(\sqrt{j\tau_d\omega})/\sqrt{j\tau_d\omega}$
Elemento de difusão linear restrita		$R_d \coth(\sqrt{j\tau_d\omega})/\sqrt{j\tau_d\omega}$
Elemento de difusão linear restrita modificado		$R_d \coth(j\tau_d\omega)^{\alpha/2}/(j\tau_d\omega)^{\alpha/2}$
Elemento de difusão anômala (Bisquert)		$R_d \coth(j\tau_d\omega)^{\gamma/2}/(j\tau_d\omega)^{1-(\gamma/2)}$
Elemento de Gerischer		$R_d/\sqrt{1+j\tau_G\omega}$
Elemento de Gerischer modificado 1		$R_d/\sqrt{1+(j\tau_G\omega)^\alpha}$
Elemento de Gerischer modificado 2		$R_d/(1+j\tau_G\omega)^{\alpha/2}$

Fonte: Adaptado do *EC-Lab Analysis and Data Process* (2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

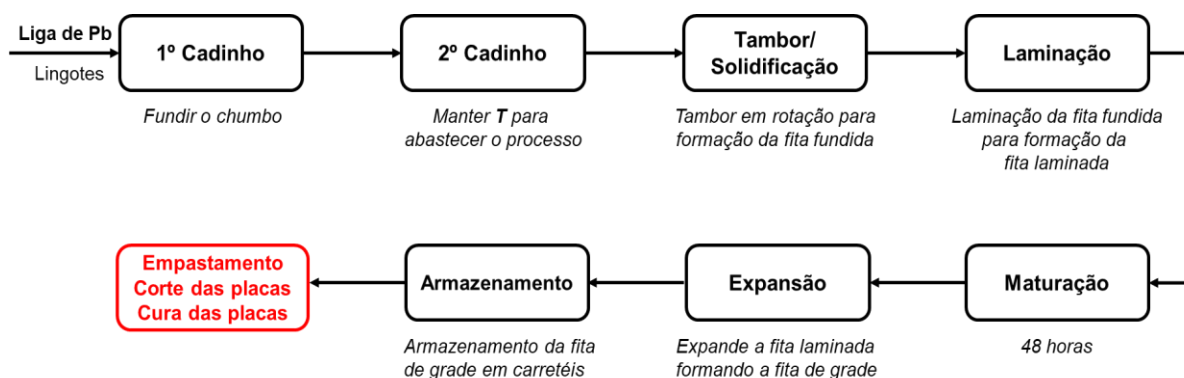
3.1 Manufatura industrial das grades de liga de chumbo

As grades laminadas de liga de chumbo para baterias chumbo-ácido foram produzidas industrialmente e gentilmente cedidas por Queiroz (2014), sendo manufaturadas segundo o diagrama apresentado na Figura 22, por meio de um dispositivo de laminação Properzi® semelhante ao apresentado na patente de Hario (1955).

Inicialmente, lingotes de liga de chumbo são fundidos no primeiro cadinho. O metal fundido alimenta o segundo cadinho que tem por função manter a temperatura constante para abastecer o processo. Em seguida a liga metálica fundida é despejada sobre um tambor em rotação onde é resfriada e se solidifica formando uma fita fundida que é posteriormente laminada por rolos compressores numa estação de laminação, formando a fita laminada.

A fita laminada é armazenada em bobinas e passa pelo processo de maturação durante 48 horas, sendo em seguida furada e expandida, formando a fita de grade que é armazenada em carretéis.

Figura 22 – Diagrama do processo de manufatura das grades de liga de chumbo.



3.2 Modificação na velocidade de laminação da fita de liga de chumbo

A mudança na taxa de laminação foi obtida alterando a velocidade de rotação do tambor de fundição (apresentada aqui em rotações por minuto, rpm) uma vez que a modificação neste ponto se reflete na estação de laminação, já que se trata de um processo contínuo (QUEIROZ, 2014). Observa-se a partir da Tabela 3, que uma maior velocidade de rotação do tambor resulta em uma maior taxa de fita laminada processada.

As fitas laminadas de chumbo foram obtidas a 0,8, 1,0 e 1,4 rpm. Para facilitar o

entendimento e a leitura no decorrer do texto, as amostras foram rotuladas de Laminada a Velocidade Baixa (LVB), Laminada a Velocidade Intermediária (LVI) e Laminada a Velocidade Alta (LVA).

Tabela 3 – Tipo de processamento e respectiva taxa de produção de fita laminada.

Velocidade de processamento	Velocidade de rotação do tambor de fundição (rpm)	Taxa de fita laminada processada (Kg/h)	Rótulos
Baixa	0,8	2291,7	LVB
Intermediária	1,0	2864,7	LVI
Alta	1,4	4010,6	LVA

Fonte: Adaptado de QUEIROZ, 2014.

3.3 Sistema experimental para os ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) na unidade acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG/CCT/UAEQ) que dispõe de todos os equipamentos necessários a realização deste trabalho.

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, utilizando-se $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (MSRE, *Mercury Sulfate Reference Electrode*) como eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina. Todos os potenciais relatados serão expressos em relação ao MSRE, a menos que seja indicado o contrário.

Como eletrodos de trabalho foram utilizadas amostras em formato quadrangular medindo 4 cm^2 , construídas a partir de tiras laminadas de liga de chumbo (98,5% Pb, 1,35% Sn, 0,05% Ca em massa) produzidas a diferentes taxas de laminação. Na célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho era arranjado simetricamente diante do eletrodo auxiliar de platina.

Para fazer a conexão com o sistema, um fio de cobre foi soldado em uma das faces da amostra, sendo esta posteriormente isolada com resina acrílica Mcoat-D. Antes de todos os ensaios, o eletrodo foi polido mecanicamente com lixas abrasiva de granulometria 400, 600, 800 e 1200, nesta sequência, sendo em seguida enxaguado com água destilada, álcool e acetona para remover quaisquer traços de óleos, assim como óxidos e sulfatos formados na superfície do eletrodo.

Foram utilizadas soluções eletrolíticas de ácido sulfúrico com densidade de $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ (ou

seja, 4,75M que é a concentração de ácido sulfúrico usualmente empregada em baterias chumbo-ácido), preparadas a partir do ácido sulfúrico P.A. Na célula eletroquímica, o eletrólito era nitrogenado por 30 minutos antes do início dos ensaios, visando a remoção de oxigênio dissolvido, sendo a nitrogenação mantida até o término dos ensaios.³

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em três diferentes temperaturas (10 °C, 30 °C e 50 °C) visando simular diferentes condições de operação da bateria chumbo-ácido. Para realizar o controle da temperatura, utilizou-se um banho termostático com refrigerador da marca Thermo Haake controlado por um microprocessador da marca Huber, acoplado a camisa externa da célula eletroquímica de três eletrodos, que permitiu a troca de calor mantendo a temperatura desejada.

Para a coleta dos dados experimentais, foi utilizado um sistema composto por notebook e potenciostato modelo SP-150 da marca Biologic. Os dados foram registrados e processados através do software EC-Lab versão 11.30 da Biologic. O sistema para realização dos ensaios eletroquímicos é apresentado em detalhes na Figura 23.

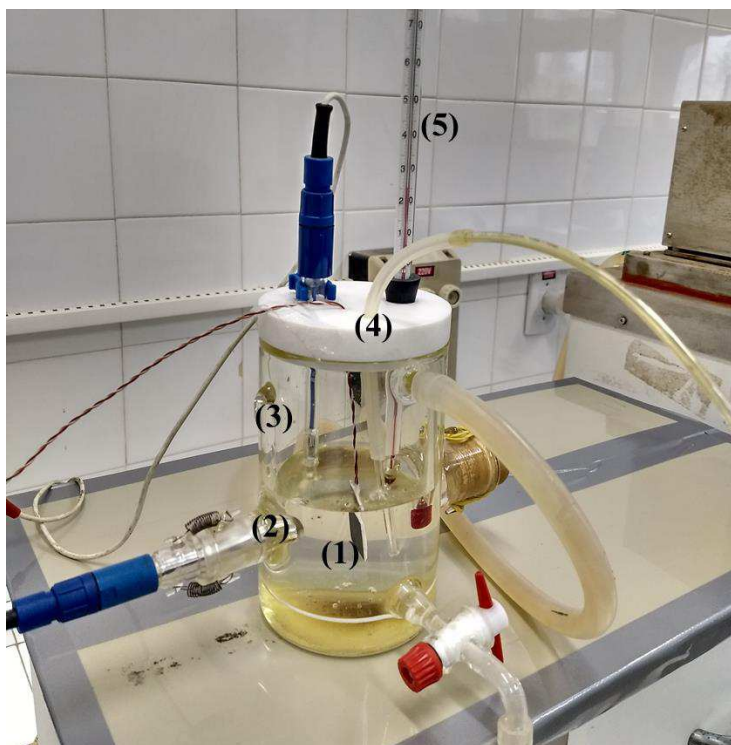
Figura 23 – Sistema para realização dos ensaios eletroquímicos sendo composto por notebook (1), potenciostato (2), célula eletroquímica (3), compressor refrigerador (4) e controlador microprocessador (5).



A montagem da célula eletroquímica é mostrada em detalhes na Figura 24 abaixo.

³ Uma vez as reações eletroquímicas podem ser sensíveis ao gás oxigênio dissolvido na solução ácida, utilizou-se uma purga de gás nitrogênio, ou seja, gás nitrogênio foi injetado na solução, criando uma corrente de gás que arrasta o oxigênio dissolvido para fora da solução, já que o oxigênio dissolvido na solução tende a se mover da região de maior concentração (solução) para a região de menor concentração (gás nitrogênio) por meio do fenômeno de difusão.

Figura 24 – Célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, sendo composta pelo eletrodo de trabalho de liga de chumbo (1), eletrodo auxiliar de platina (2), eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso (3), purga de gás nitrogênio (4), termômetro (5).



3.4 Metalografia

Antes da obtenção das imagens metalográficas, as amostras foram polidas mecanicamente com lixas abrasivas de granulometria 600, 800 e 1200, em sequência. Após o polimento, as amostras foram submetidas ao ataque químico com uma solução de $\text{CH}_3\text{COOH P.A./H}_2\text{O}_2$ 30% (7:3, em volume), seguido do ataque com solução aquosa de ácido cítrico e molibdato de amônio ($250/100 \text{ g.L}^{-1}$) (ROCCA *et al*, 2006; YANG *et al*, 2019).

A microestrutura metalográfica foi verificada com o auxílio de um microscópio óptico LEICA DM 1750 M, com câmera acoplada e software de aquisição e análise de imagens de microscopia LAS 4.3. Foram obtidas imagens com aproximações de 50 vezes.

3.5 Parâmetros dos ensaios de voltametria de varredura linear

A técnica de voltametria de varredura linear foi utilizada para estudar as densidades de corrente elétrica para as reações de evolução de hidrogênio e de oxigênio sobre os eletrodos de liga de chumbo. As varreduras de potencial no eletrodo de trabalho ocorreram a uma taxa de 10

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Para o estudo da evolução do gás hidrogênio (H_2), o eletrodo foi inicialmente deixado em repouso na solução eletrolítica por 60 minutos e em seguida a varredura foi realizada no intervalo entre -1,2 e -1,7 V vs. MSRE.

Uma vez que a evolução de gás oxigênio ocorre na grade positiva da bateria chumbo-ácido, utilizou-se o método de passo de potencial, baseado no trabalho de Zhang *et al* (2020), para formar uma camada de PbO_2 sobre a superfície do eletrodo de chumbo. Inicialmente, os eletrodos de liga de chumbo foram polarizados a -0,70 V vs. MSRE por 10 minutos, onde o Pb metálico foi oxidado a PbSO_4 e, em seguida, o potencial foi elevado para 1,80 V, mantido constante por 60 minutos, com a finalidade de oxidar o PbSO_4 previamente formado em PbO_2 . A varredura de potencial foi então realizada no intervalo de potencial entre 1,4 V e 2,0 V a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A taxa mássica de evolução de gases (\bar{m}) foi determinada a partir da Equação 34:

$$\bar{m} = \frac{J \cdot MM \cdot A}{F} \quad (34)$$

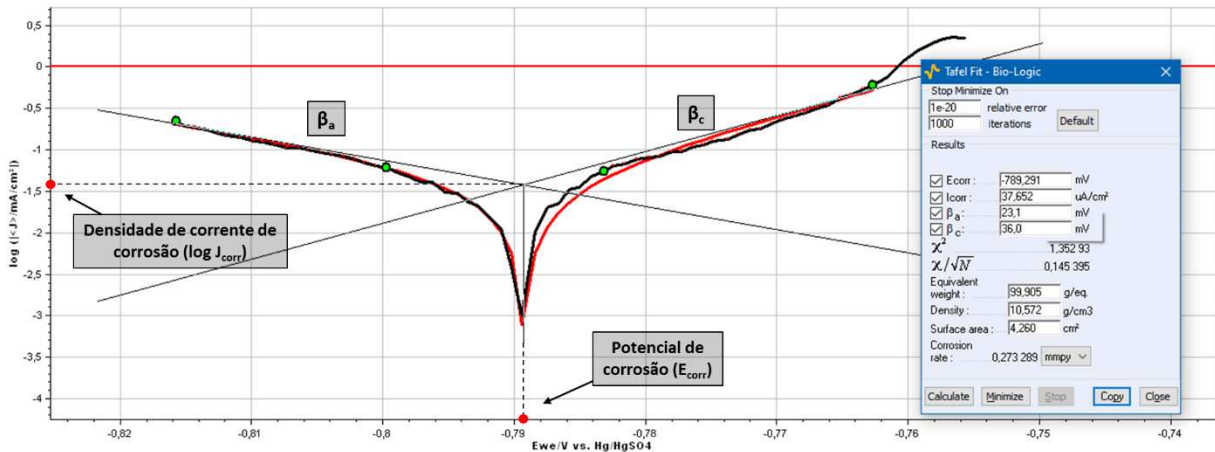
onde J é a densidade de corrente de evolução do gás, MM é a massa molecular do gás, A é a área superficial do eletrodo de trabalho e F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3.6 Parâmetros dos ensaios de resistência a polarização linear

Os ensaios foram realizados seguindo estritamente a norma ASTM G59 – 97/2020, com os parâmetros de *setup* descritos no item 2.10.3 deste trabalho. Os declives de Tafel β_a e β_c , foram determinados com o auxílio da ferramenta “*Tafel Fit*” presente no software EC-Lab V11.30. Em seguida, por meio da ferramenta “*R_p Fit*” presente no software supracitado e com os dados de β_a e β_c em mãos, foi possível determinar a resistência a polarização R_p , a densidade de corrente de corrosão J_{corr} , o potencial de corrosão E_{corr} e a taxa de corrosão CR.

A título de ilustração, nas Figuras 25 e 26 são apresentadas, respectivamente, a curva de Tafel ($\log|J|$ vs. E) e a curva de polarização linear (J vs E) obtidas para uma amostra qualquer de liga de chumbo, de modo a exemplificar como o software EC-Lab 11.30 determina os parâmetros β_a , β_c , J_{corr} , E_{corr} , CR e R_p por meio das ferramentas “*Tafel Fit*” e “*R_p Fit*”. O peso equivalente (EW) e a densidade da liga laminada, necessários para o cálculo da taxa de corrosão (CR), foram determinados por Queiroz (2014), sendo iguais a 99,905 g e $10,572 \text{ g}/\text{cm}^3$, respectivamente.

Figura 25 – Extrapolação da curva de Tafel para obtenção dos parâmetros de corrosão.

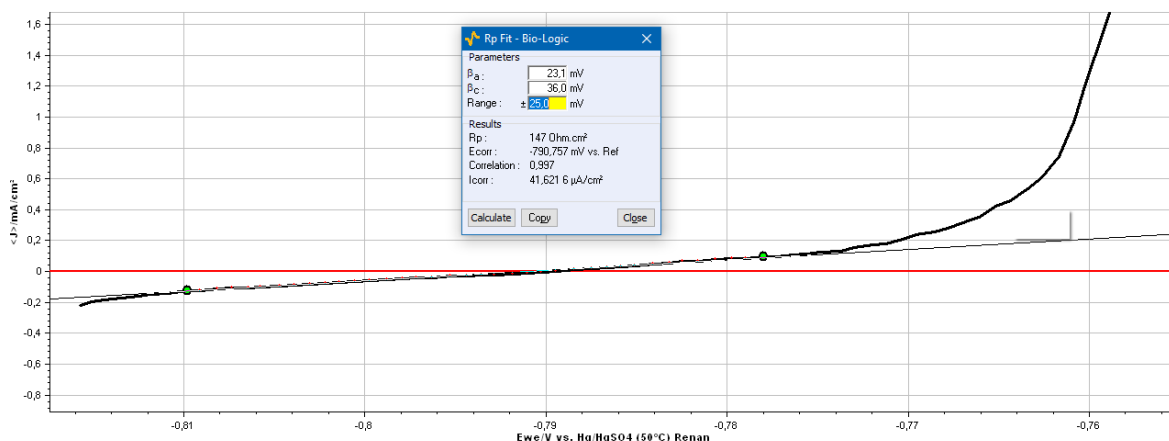


Inicialmente, com a ferramenta “*Tafel Fit*”, duas regressões lineares são realizadas nos “ramos ou braços” da curva de Tafel, usando o método dos mínimos quadrados. Cada ajuste linear é limitado com dois marcadores de círculo (em verde, na Figura 25) que podem ser movidos. Com a interseção das regressões lineares, o software calcula o potencial de corrosão (E_{corr}), o valor da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) e as constantes de Tafel (β_a e β_c). A precisão do ajuste pode ser estimada com o parâmetro χ^2 (quanto mais próximo de zero, melhor o ajuste).

Utilizando-se o botão “*Minimize*”, o software usa um método numérico do tipo simplex para minimizar o valor de χ^2 . Em seguida é simulado um gráfico de Tafel (em vermelho na Figura 25), e este gráfico é exibido de acordo com os parâmetros obtidos com o botão “*Minimize*”.

Em seguida, com os valores de β_a e β_c em mãos, utiliza-se a ferramenta “*R_p Fit*”, conforme Figura 26, para obtenção da resistência a polarização (R_p) e potencial de circuito aberto (E_{corr}) por uma regressão linear em torno de E_{corr} no gráfico J vs. E . A resistência a polarização (R_p) é dada pelo inverso da inclinação do ajuste linear (Equação 14) e E_{corr} pelo valor de potencial calculado a partir da equação linear para $J = 0$.

Figura 26 – Polarização linear para obtenção da resistência a polarização e potencial de corrosão.



Uma vez que o “*Rp Fit*” utiliza os valores dos declives de Tafel β_a e β_c e da resistência a polarização R_p para determinar numericamente o valor da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) por meio da Equação 15, considera-se este último valor mais preciso que o obtido graficamente por meio da ferramenta “*Tafel Fit*”.

3.7 Parâmetros dos ensaios de voltametria cíclica

Para obtenção dos voltamogramas cíclicos, utilizou-se uma velocidade de varredura de potencial de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, na região de potencial entre a evolução de hidrogênio e a evolução de oxigênio (de $-1,5 \text{ V}$ a $2,0 \text{ V}$ vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$). O eletrodo de trabalho foi inicialmente deixado em repouso na solução eletrolítica por 60 minutos. Em seguida o potencial foi varrido inicialmente no sentido anódico, partindo do potencial de equilíbrio do eletrodo (por volta de $-0,75 \text{ V}$) até $2,0 \text{ V}$, onde o sentido da varredura era invertido, percorrendo então na direção catódica até que o novo potencial de inversão de $-1,5 \text{ V}$ fosse atingido, fechando o ciclo ao atingir o potencial de partida.

3.8 Parâmetros e modelagem da espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na faixa de frequência de 200 KHz a 10 mHz , em espaço logaritmo com 6 pontos por década logarítmica. A amplitude do sinal de excitação aplicado foi de 5 mV .

A modelagem dos espectros de impedância eletroquímica foi realizada por meio da ferramenta ZFit, presente no software EC-Lab V11.30 da Biologic. Após a construção de um

circuito elétrico equivalente (ou seleção de um circuito na biblioteca de circuitos da ferramenta) utilizou-se a combinação de dois métodos numéricos (Randomize + Simplex) para realizar o ajuste do modelo matemático equivalente ao espectro de impedância. O primeiro método numérico (Randomize) objetivou determinar as melhores estimativas iniciais para os elementos do circuito elétrico equivalente enquanto o segundo (Simplex) visou minimizar o fator de correlação (X^2), de modo a se obter o melhor ajuste.

3.9 Parâmetros para ensaio de corrosimetria

A corrosimetria é uma técnica eletroquímica que envolve varreduras periódicas de potencial para monitorar a evolução dos parâmetros de corrosão ao longo do tempo, fornecendo informações valiosas sobre a taxa de corrosão e o comportamento corrosivo do sistema. Neste estudo, foi realizado o registro de uma curva de polarização linear (veja item 3.6) a cada intervalo de 10 minutos. Após cada curva, o valor da resistência de polarização (R_p) foi calculado. Esse procedimento foi repetido por um total de 20 vezes.

3.10 Obtenção das imagens de MEV

As imagens de MEV foram obtidas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LAMMEA-UFCG) em um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 da marca TESCAN. As imagens morfológicas foram obtidas com aproximações de 5000x e 10000x. Foram obtidas imagens das amostras antes e após o ensaio de voltametria cíclica.

3.11 Difração de Raio-X

A Difração de raios X (XRD) é uma técnica analítica versátil e não destrutiva amplamente utilizada para analisar diversas propriedades físicas de materiais, tais como a composição de fase, a estrutura cristalina e a orientação das amostras, sejam elas sólidas, líquidas ou em pó. Muitos materiais são constituídos por pequenos cristalitos, cuja composição química e estrutura são referidas como "fases". Essas fases podem estar presentes em forma de misturas monofásicas ou multifásicas, contendo componentes cristalinos e amorfos. Em um difratômetro de raios X, cada fase cristalina presente produz padrões de difração únicos, permitindo a identificação e a caracterização precisa dos materiais sob análise. A identificação de fase pode ser realizada por meio da comparação dos padrões de difração de raios X obtidos de amostras desconhecidas com os padrões nos bancos de dados de referência.

Para essa análise, foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, fenda de divergência, de dispersão e de recepção de 1°, 1° e 0,3 mm respectivamente, sendo a varredura realizada com o ângulo 2θ sendo percorrido de 20° a 70°, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível – LACCBIO da Unidade Acadêmica de Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estrutura metalográfica

As estruturas metalográficas de quatro regiões distintas (A, B, C e D) das amostras LVB, LVI e LVA, com aproximação de 50 vezes, são mostradas nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente.

Figura 27 – Metalografias em quatro regiões distintas da amostra LVB com aproximação de 50x.

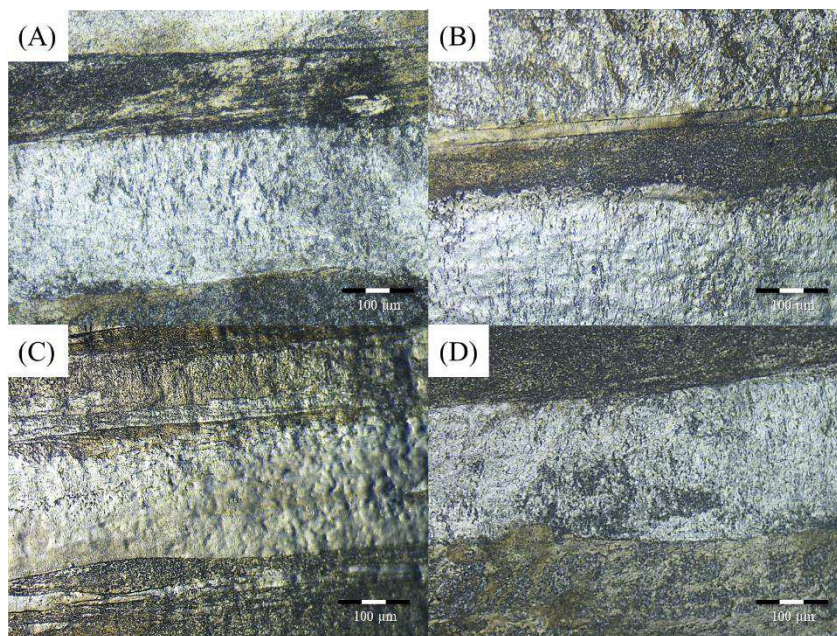


Figura 28 – Metalografias em quatro regiões distintas da amostra LVI com aproximação de 50x.

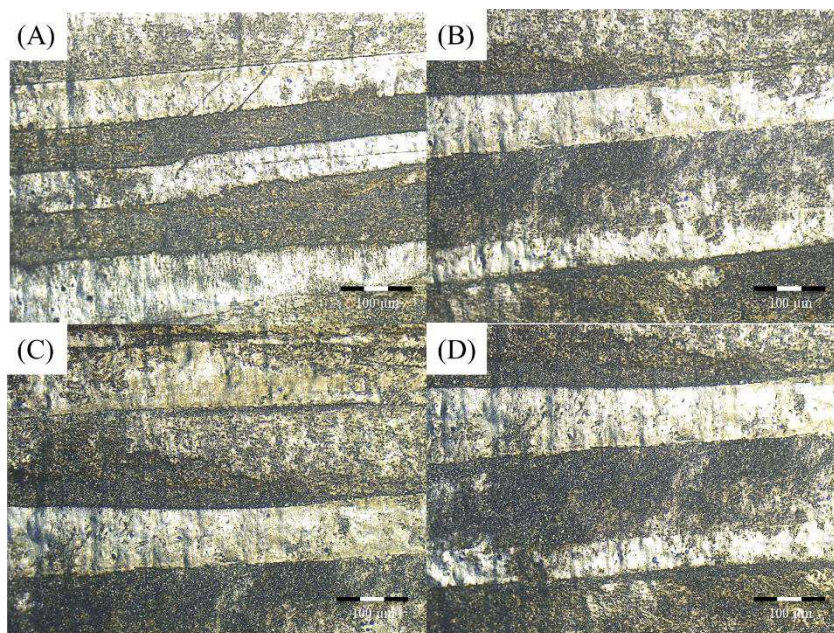
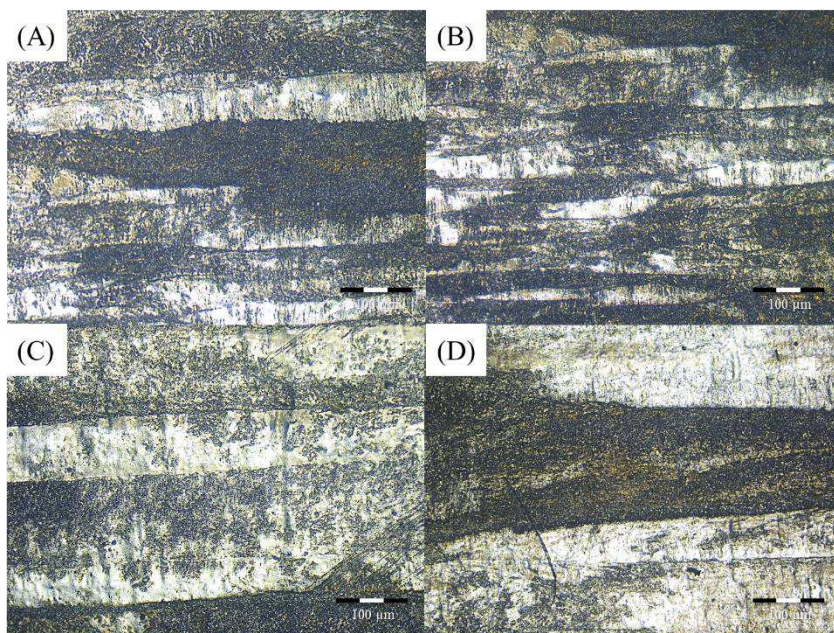


Figura 29 – Metalografias em quatro regiões distintas da amostra LVA com aproximação de 50x.



A conformação por laminação quebra a estrutura granular grosseira existente na liga de chumbo fundida, provendo, desta maneira, uma estrutura granular mais uniforme. Em todas as imagens é possível observar a presença de duas fases majoritárias, sendo a mais escura a fase mais suscetível aos ataques químicos realizados (QUEIROZ, 2014). É possível observar também que

os grãos se apresentam alongados e achatados na direção da deformação, característica típica devido ao processo de laminação ao qual as amostras foram submetidas.

A amostra LVB (Figura 27) exibe contornos de grãos bem definidos, proporcionando uma maior uniformidade em sua estrutura granular, exibindo também grãos de maior tamanho, provavelmente devido ao maior tempo de contato com os rolos compressores na estação de laminação. Já a amostra LVI (Figura 28) exibe grãos alongados mais finos, quando comparada à amostra LVB, enquanto os contornos de grãos também são relativamente bem definidos. Ambas as amostras, LVB e LVI, exibiram estrutura metalográfica semelhante ao longo de toda a amostra, conforme pode ser visualizado nas regiões A, B, C e D das referidas amostras.

Por outro lado, a amostra LVA apresentou regiões mescladas e disformes, onde a fronteira entre os grãos não está bem definida, conforme é visto nas regiões A e B da Figura 29. Concomitantemente, essa amostra também apresenta regiões (C e D) onde os contornos de grãos tendem a se apresentar um pouco mais definidos apesar da fronteira entre os grãos não estar bem delimitada, provendo, desta maneira, uma menor uniformidade superficial à amostra. Tal morfologia provavelmente foi obtida devido à alta velocidade de laminação a qual a amostra LVA foi submetida, não sendo possível quebrar suficientemente os grãos de modo a gerar o alongamento e achatamento de sua estrutura.

4.2 Evolução de gás hidrogênio

As respostas obtidas nos ensaios de voltametria de varredura linear no intervalo entre -1,2 V e -1,7 V são apresentadas abaixo, na forma de curvas de polarização. Para cada temperatura avaliada (10 °C, 30 °C e 50 °C), obteve-se uma curva de evolução de hidrogênio (H₂) para as amostras LVB, LVI e LVA. Tais curvas são apresentadas a seguir nas Figuras 30, 31 e 32. As Tabelas 4, 5 e 6 exibem as densidades de corrente elétrica (J) determinadas graficamente no potencial de -1,7 V, para as três amostras, em cada temperatura avaliada. O potencial final de -1,7 V foi escolhido como referência a fim de comparar os valores das densidades de corrente de evolução de hidrogênio das amostras em determinada temperatura.

Figura 30 – Curvas de polarização catódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de -1,2 a -1,7 V em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 10 °C.

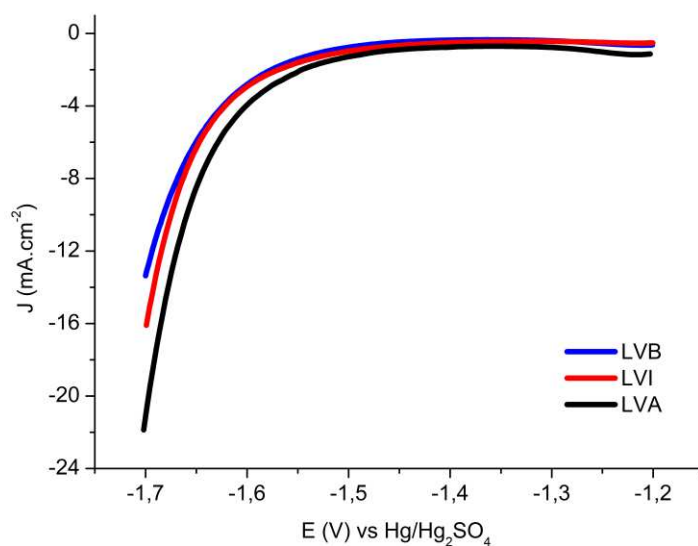


Tabela 4 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de hidrogênio em -1,7 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 10 °C.

Amostra	$J_{(E=-1,7V)}$ (mA.cm ⁻²)	\bar{m}_{H_2} ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
LVB	-13,4	1,12
LVI	-16,1	1,35
LVA	-21,9	1,83

Figura 31 – Curvas de polarização catódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de -1,2 a -1,7 V em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 30 °C.

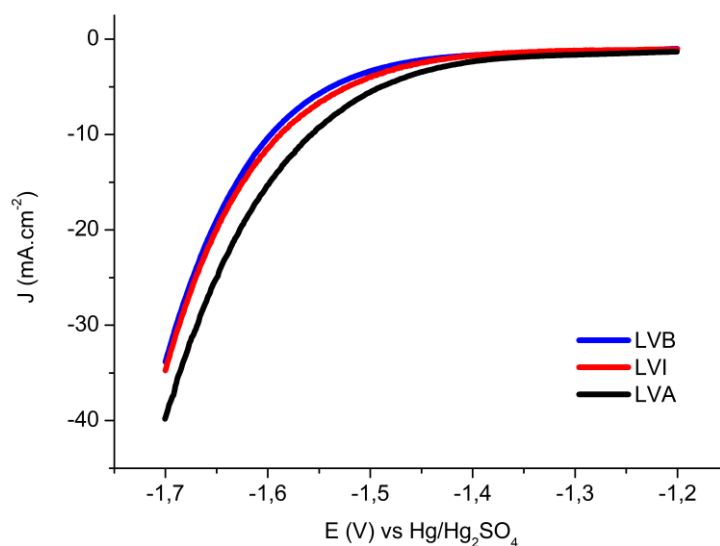


Tabela 5 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de hidrogênio em -1,7 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 30 °C.

Amostra	$J_{(E=-1,7V)}$ (mA.cm ⁻²)	\bar{m}_{H_2} ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
LVB	-33,8	2,83
LVI	-34,7	2,91
LVA	-39,8	3,33

Figura 32 – Curvas de polarização catódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de -1,2 a -1,7 V em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 50 °C.

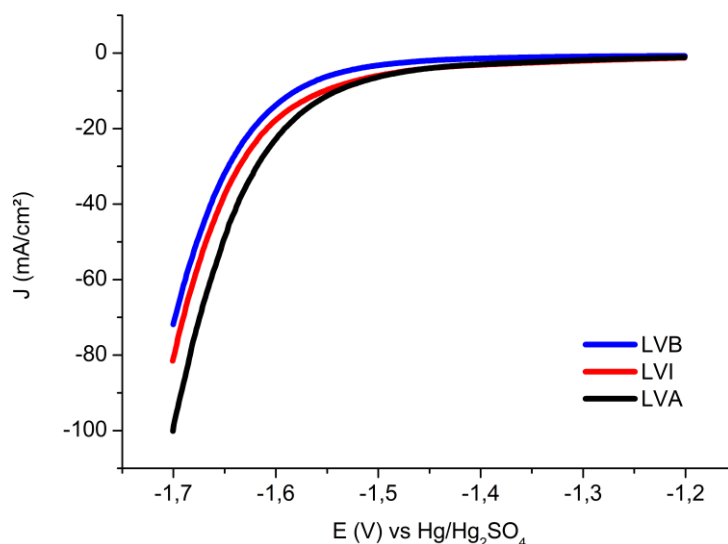


Tabela 6 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de hidrogênio em -1,7 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 50 °C.

Amostra	$J_{(E=-1,7V)}$ (mA.cm ⁻²)	\bar{m}_{H_2} ($\mu\text{g.s}^{-1}$)
LVB	-71,9	6,02
LVI	-81,5	6,83
LVA	-100,1	8,38

Nas temperaturas avaliadas evidenciou-se que gás hidrogênio é formado e desprendido em pequena quantidade na superfície do eletrodo de liga de chumbo a partir de aproximadamente -1,4 V, e a partir deste potencial é constatado um aumento gradual na densidade de corrente (J) catódica até o fim da varredura, devido ao progressivo aumento na produção de gás hidrogênio.

Em todas as figuras é possível observar que em potenciais mais catódicos que -1,4 V a amostra LVA apresentou uma maior densidade de corrente elétrica para um mesmo potencial, indicando maior evolução de gás hidrogênio sobre sua superfície. Esse fato é facilmente observado nas Tabelas 4, 5 e 6, onde a densidade de corrente elétrica (J) em -1,7 V, nas temperaturas avaliadas, é maior para a amostra LVA quando comparada com LVB e LVI.

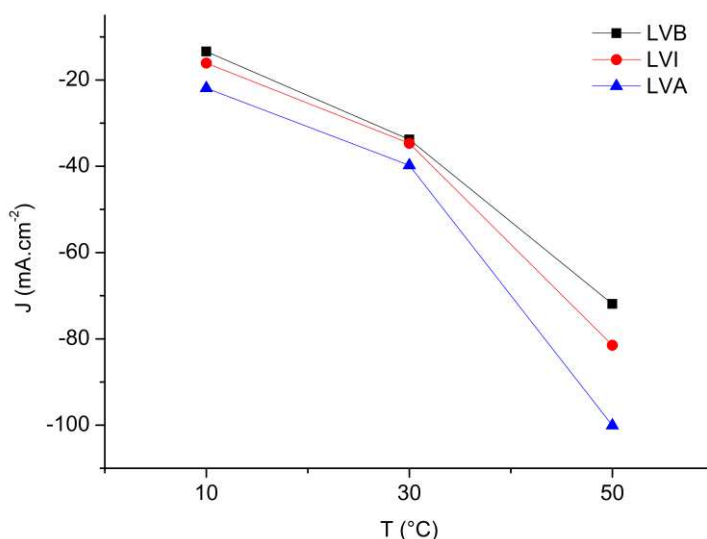
Na temperatura de 30°C as amostras LVB e LVI apresentaram curvas praticamente sobrepostas, indicando que a taxa de evolução gasosa, ao longo do intervalo de potencial analisado,

é bastante semelhante nessas amostras. Essa observação se reflete nos dados da Tabela 5, que apresenta densidades de corrente elétrica bastante próximas para essas amostras no potencial final de -1,7 V.

Tais observações sugerem que uma maior uniformidade superficial, conforme apresentado pelas amostras LVB e LVI em suas metalografias (item 4.1) minimiza a evolução do gás hidrogênio, ao passo que a menor uniformidade superficial presente na amostra LVA favorece uma maior evolução desse gás. Assumindo que todas as condições experimentais são iguais, as taxas com que as reações mecánísticas (8), (9) e (10) ocorrem são as mesmas para todas as amostras numa determinada temperatura. Dessa forma, infere-se que há um aumento da densidade de sítios ativos na superfície eletródica com o incremento da velocidade de conformação da liga metálica.

Analisando o efeito da temperatura sobre a evolução do gás hidrogênio sobre as amostras LVB, LVI e LVA, conforme Figura 33 abaixo, observa-se a elevação das densidades de corrente catódica à medida que a temperatura aumenta. Isso pode ser atribuído a elevação da cinética da reação de evolução do gás hidrogênio ao passo que a temperatura aumenta. Evidencia-se também que, para as três amostras, a densidade de corrente de evolução gasosa sofre um maior aumento quando a temperatura é elevada de 30 °C para 50 °C, do que quando a temperatura sofre o mesmo incremento de 20 °C, porém entre 10 °C e 30 °C.

Figura 33 –Variação da densidade de corrente catódica (em $E = -1,7 \text{ V}$) em função da temperatura para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ de H_2SO_4 .



Esses resultados mostram que a taxa de evolução gasosa é influenciada não apenas pela adição de aditivos ao eletrólito (REZAEI e TAKI, 2008; REZAEI *et al.*, 2009; DEYAB, 2018), pela composição da liga metálica de chumbo (REZAEI e TAKI, 2008; EL-SAYED *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2019) ou pela presença de contaminantes no eletrólito (LAM *et al.*, 2010; DUARTE *et al.*, 2021), mas também pela velocidade de conformação da liga de chumbo.

4.3 Evolução de gás oxigênio

Uma vez que a evolução de gás oxigênio é favorecida apenas em altos potenciais positivos, ocorrendo seletivamente na grade positiva durante o processo de carga da bateria sobre a fase de dióxido de chumbo, utilizou-se o método de passo de potencial, baseado no trabalho de Zhang *et al.* (2020), para formar uma camada de PbO_2 sobre a superfície do eletrodo de chumbo, de forma que inicialmente os eletrodos de liga de chumbo foram mantidos a $-0,70$ V vs. MSRE por 10 minutos, onde o Pb metálico foi oxidado a $PbSO_4$ e em seguida o potencial foi elevado para $1,80$ V, mantido constante por 60 minutos, com a finalidade de oxidar o $PbSO_4$ previamente formado em PbO_2 .

As respostas dos ensaios de voltametria de varredura linear no intervalo entre $1,4$ V e $2,0$ V são apresentadas abaixo, nas Figuras 34, 35 e 36 na forma de curvas de polarização. Para cada temperatura avaliada (10 °C, 30 °C e 50 °C), obteve-se a curva de evolução de oxigênio (O_2) para as amostras LVB, LVI e LVA. As Tabelas 7, 8 e 9 exibem as densidades de corrente elétrica (J) determinadas graficamente no potencial de $2,0$ V, para as três amostras em cada temperatura avaliada. O potencial final de $2,0$ V foi escolhido como referência com a finalidade de comparar os valores das densidades de corrente de evolução gasosa das amostras em determinada temperatura.

Figura 34 – Curvas de polarização anódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de 1,4 a 2,0 V em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 10 °C.

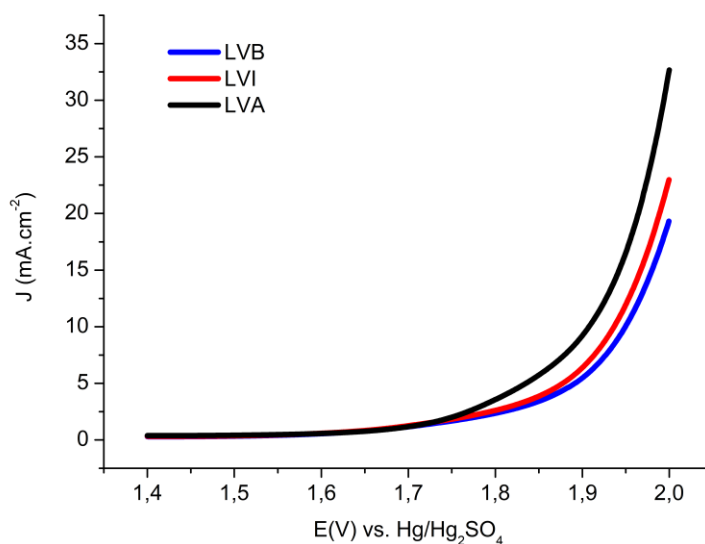


Tabela 7 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de oxigênio em 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 10 °C.

Amostra	$J_{(E=2,0V)}$ (mA.cm ⁻²)	\bar{m}_{O_2} (μg.s ⁻¹)
LVB	19,3	1,62
LVI	22,9	1,92
LVA	32,7	2,74

Figura 35 – Curvas de polarização anódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de 1,4 a 2,0 V em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 30 °C.

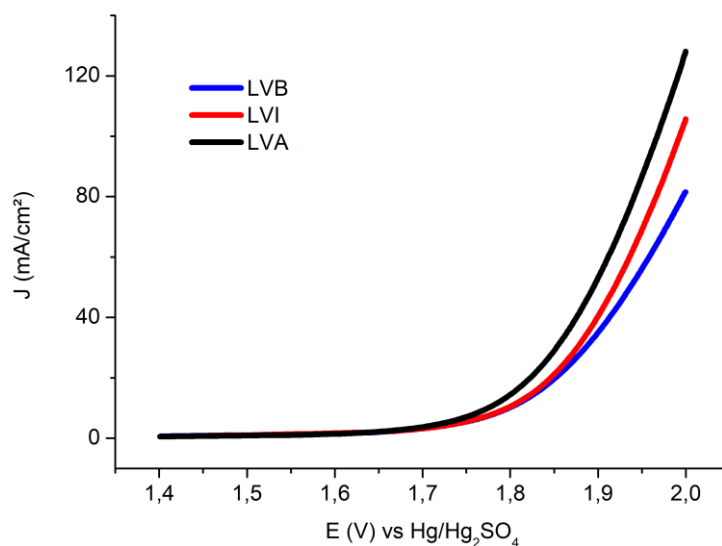


Tabela 8 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de oxigênio em 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 30 °C.

Amostra	$J_{(E=2,0V)}$ (mA.cm ⁻²)	\bar{m}_{O_2} (µg.s ⁻¹)
LVB	81,4	6,82
LVI	105,7	8,85
LVA	128,1	10,7

Figura 36 – Curvas de polarização anódica para os eletrodos LVB, LVI e LVA no intervalo de 1,4 a 2,0 V em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 50 °C.

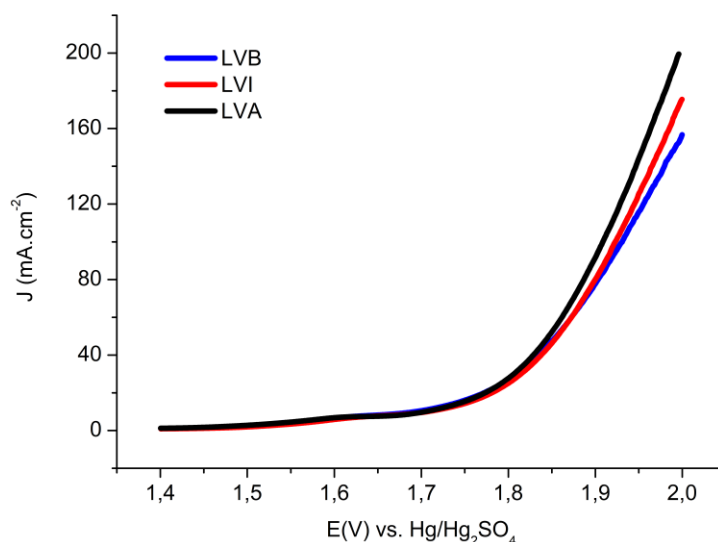


Tabela 9 – Densidade de corrente elétrica e taxa mássica de evolução de oxigênio em 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA a 50 °C.

Amostra	$J_{(E=2,0V)}$ (mA.cm ⁻²)	\bar{m}_{O_2} (μg.s ⁻¹)
LVB	156,7	13,1
LVI	175,4	14,7
LVA	199,5	16,7

A partir das curvas acima, evidenciou-se que o gás oxigênio começa a evoluir em pequenas quantidades na superfície das amostras de liga de chumbo a partir de aproximadamente 1,7 V nas temperaturas de 10 e 30 °C e a partir de aproximadamente 1,6 V a 50 °C, indicando que esse gás começa a evoluir com maior facilidade em temperaturas mais altas.

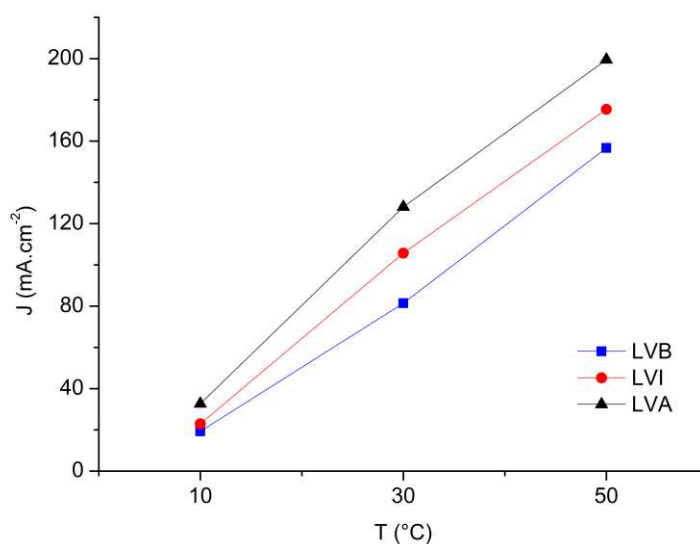
Observa-se que em todas as temperaturas avaliadas a amostra LVA apresentou as maiores densidades de corrente anódica ao longo de todo o intervalo de varredura, indicando uma maior evolução gasosa sobre sua superfície, quando comparada com as demais amostras.

Por outro lado, nas três temperaturas avaliadas, a amostra LVB exibiu as menores densidades de corrente anódica ao longo de todo o intervalo de varredura analisado, exibindo também, conseqüentemente, os menores valores para J no potencial final de 2,0V, conforme pode ser visto nas Tabelas 7, 8 e 9. Semelhantemente ao discutido no item 4.2 acerca da evolução de

gás hidrogênio, aqui se pode atribuir a maior evolução de gás oxigênio a presença de uma maior densidade de sítios ativos necessários à reação de formação de O_2 .

Por fim, quando se analisa o efeito da temperatura sobre a evolução do gás oxigênio, de acordo com a Figura 37, observa-se para todas as amostras o crescimento da densidade de corrente anódica à medida que a temperatura aumenta, indicando a elevada influência da temperatura sobre a cinética dessa reação.

Figura 37 – Variação da densidade de corrente anódica com a temperatura para as amostras LVB, LVI e LVA em solução $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ de H_2SO_4 .



4.4 Avaliação da corrosão das grades laminadas de liga de chumbo

As curvas de Tafel e os parâmetros de corrosão obtidos a partir dos ensaios de resistência a polarização linear a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ para os eletrodos LVB, LVI e LVA são apresentados na Figura 38 e Tabela 10, respectivamente.

Figura 38 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 10 °C.

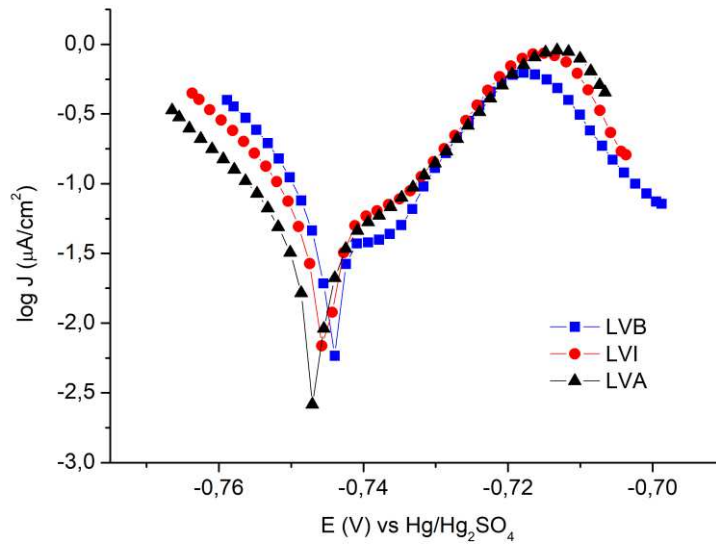


Tabela 10 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir da técnica de resistência a polarização linear para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 10 °C.

Amostra	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega.cm^2$)	J_{corr} ($\mu A/cm^2$)	CR (mm/ano)
LVB	17,1	8,3	-741,4	112	21,7	0,67
LVI	22,2	15,9	-744,6	158	25,4	0,78
LVA	21,7	17,4	-746,5	139	30,2	0,93

Observa-se que, nesta temperatura, a amostra LVB apresentou o menor potencial de corrosão (E_{corr}), seguida pela amostra LVI. Já a amostra LVA exibiu o potencial de corrosão mais catódico dentre as amostras avaliadas, indicando sua maior suscetibilidade a dissolução anódica. Tal fato é reforçado pela maior taxa de corrosão (CR) obtida para a amostra LVA. Dessa forma, os resultados apresentados na Tabela 10 evidenciam que, a 10°C, a taxa de corrosão da liga de chumbo se torna maior com o aumento da velocidade de laminação da liga metálica. Da mesma maneira, verifica-se que nesta temperatura, o potencial de corrosão é deslocado na direção catódica à medida que se aumenta a velocidade de laminação.

Quando se analisa a resistência a polarização, observa-se que a amostra LVB apresentou o menor valor para R_p , bem como a menor taxa de corrosão para a temperatura considerada. Esse fato, que inicialmente pode parecer contraditório, pode ser explicado matematicamente pelas

Equações 15 e 16, apresentadas anteriormente. Uma vez que a amostra LVB apresenta os menores declives de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c), o coeficiente de Stern-Geary (B) calculado através da Equação 16 também é pequeno, resultando, portanto, em um menor valor de CR para essa amostra.

Torna-se importante ressaltar que a resistência a polarização (R_p) calculada através de um único ensaio de resistência a polarização linear se trata de um resultado pontual para determinada amostra, de modo que a técnica eletroquímica de corrosimetria, cujos resultados serão discutidos nas seções seguintes, traduz melhor a estabilidade do filme passivo formado sobre a superfície metálica.

Os gráficos dos ensaios de resistência a polarização linear a 30 °C para os eletrodos LVB, LVI e LVA são mostrados na Figura 39 na forma de curvas de Tafel e os parâmetros de corrosão obtidos são mostrados na Tabela 11 abaixo. Nesta temperatura, as curvas de Tafel exibiram comportamento bastante semelhante, o que se refletiu nos valores dos parâmetros de corrosão, os quais também se apresentaram muito próximos.

Figura 39 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 30°C.

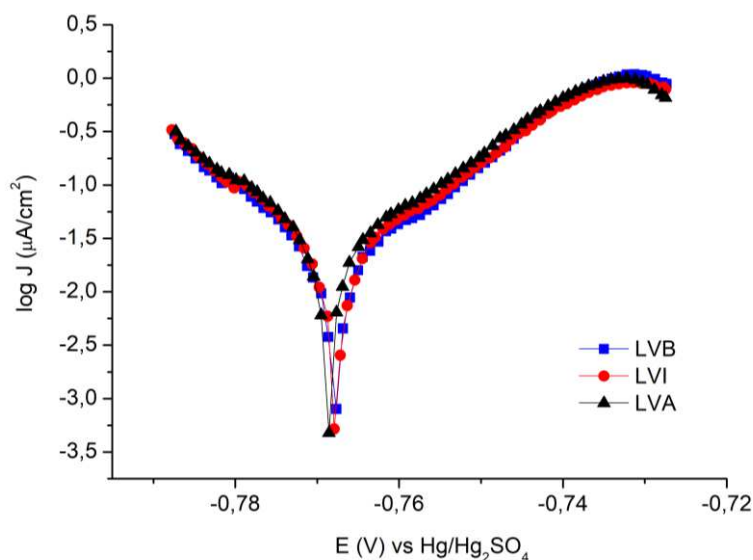


Tabela 11 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir da técnica de resistência a polarização linear para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 30°C.

Amostra	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega.cm^2$)	J_{corr} ($\mu A/cm^2$)	CR (mm/ano)
LVB	18,5	16,5	-767,2	117	32,4	1,00
LVI	20,1	17,5	-767,1	127	32,0	0,99
LVA	21	17,6	-767,7	110	37,8	1,17

O potencial de corrosão referente a amostra LVA exibiu um pequeno deslocamento na direção catódica, quando comparado ao E_{corr} das demais amostras, comportamento que sugere a maior suscetibilidade à corrosão desse eletrodo. Esse fato é corroborado pela maior taxa de corrosão (CR) e pela menor resistência a polarização (R_p) obtida pela amostra LVA.

Em virtude da proximidade dos valores dos declives de Tafel anódico e catódico das amostras, é possível observar que uma maior resistência a polarização fornece uma menor taxa de corrosão. Desse modo, comparando as amostras LVB e LVI, observa-se que ambas apresentaram taxas de corrosão bastante próximas. No entanto, esta última apresentou uma taxa de corrosão ligeiramente menor, principalmente em virtude de sua maior resistência a polarização.

A Figura 40 e a Tabela 12 apresentam, respectivamente, as curvas de Tafel e os parâmetros de corrosão obtidos a partir dos ensaios de resistência a polarização linear a 50 °C para os eletrodos LVB, LVI e LVA.

Figura 40 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 50 °C.

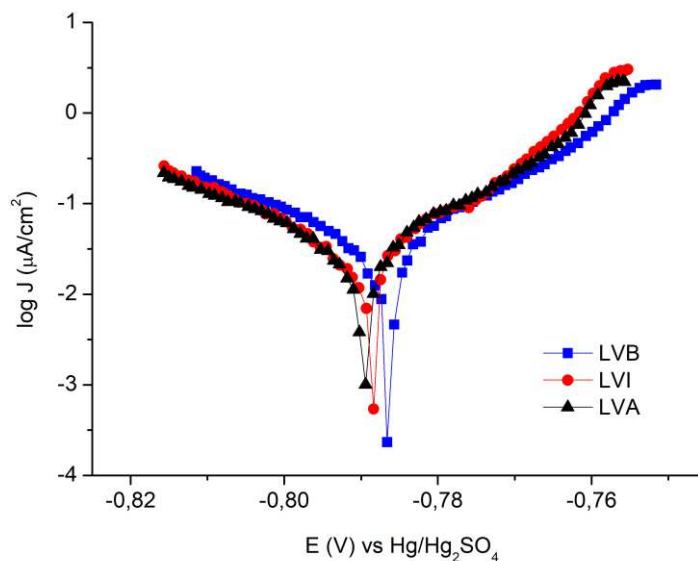


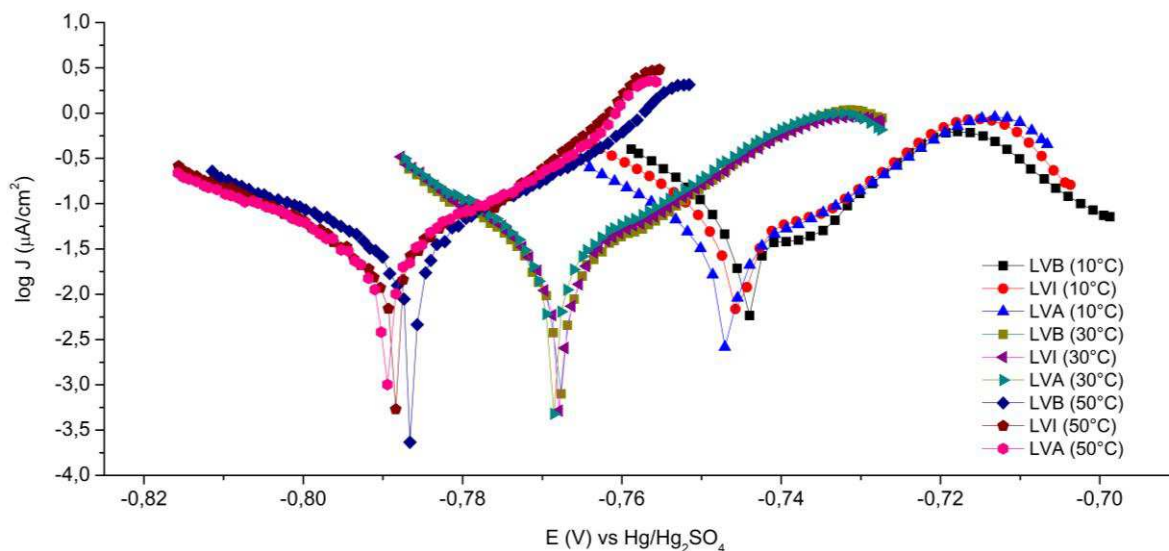
Tabela 12 – Parâmetros de corrosão obtidos a partir da técnica de resistência a polarização linear para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 50 °C.

Amostra	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega.cm^2$)	J_{corr} ($\mu A/cm^2$)	CR (mm/ano)
LVB	24,5	39,6	-787,9	151	43,5	1,34
LVI	23,7	40,0	-789,2	144	44,9	1,39
LVA	27,1	43,7	-790,8	141	51,3	1,58

Nesta temperatura verifica-se que tanto o potencial de corrosão é deslocado na direção catódica bem como a taxa de corrosão aumenta à medida que se incrementa a velocidade de conformação da liga metálica. Diante do exposto, na temperatura de 50 °C, a amostra LVA apresentou a maior suscetibilidade ao processo de corrosão eletroquímica, dentre as amostras avaliadas.

A Figura 41 engloba todas as curvas de Tafel apresentadas anteriormente, para as amostras LVB, LVI e LVA nas três temperaturas estudadas. O primeiro grupo de curvas, da direita para a esquerda, se refere aos ensaios realizados a 10°C, enquanto o segundo grupo, ao centro, se refere aos ensaios realizados a 30 °C e, por fim, o último grupo, a esquerda, refere-se as curvas obtidas a 50 °C. Nesta figura é possível observar que há um deslocamento dos potenciais de corrosão (E_{corr}) na direção catódica à medida que a temperatura aumenta.

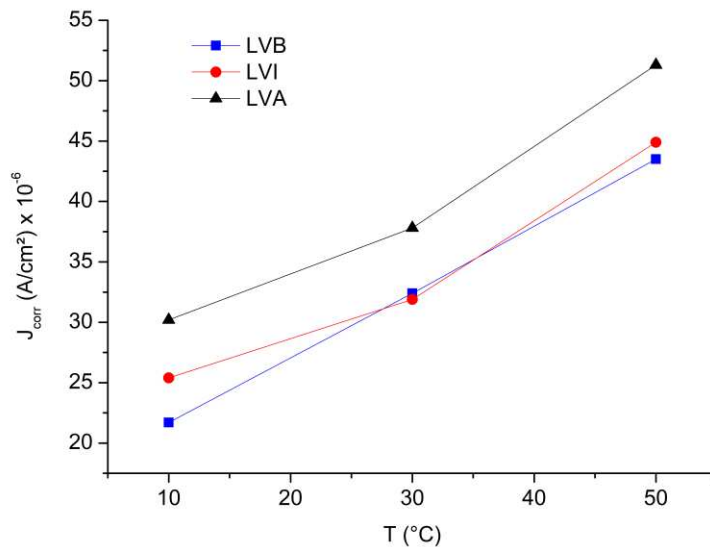
Figura 41 – Curvas de Tafel para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 10 °C, 30 °C e 50 °C.



O deslocamento na direção catódica do E_{corr} com a elevação da temperatura também foi observado por Kiani *et al* (2007), quando estudou o efeito inibitório de alguns aminoácidos sobre a corrosão da liga Pb-Ca-Sn em solução 0,5 M de ácido sulfúrico. Ressalta-se que o autor constatou esse comportamento apenas para as soluções branco, enquanto que naquelas com a presença dos aminoácidos, o potencial de corrosão apresentou bastante variabilidade não sendo possível estabelecer uma tendência.

A Figura 42 exibe a variação da densidade de corrente de corrosão em função da temperatura para as amostras LVB, LVI e LVA. Constata-se, para todas as amostras, o aumento de J_{corr} com a elevação da temperatura. A amostra LVA exibiu as maiores densidades de corrente de corrosão, ratificando sua maior taxa de dissolução anódica nas três temperaturas avaliadas. Já a amostra LVB mostrou os menores valores para J_{corr} no intervalo avaliado, exceto na temperatura de 30°C, quando sua densidade de corrente de corrosão foi ligeiramente superior à da amostra LVI. Esses resultados sugerem a tese de que, provavelmente, a maior uniformidade superficial, apresentada pelas amostras LVB e LVI após a conformação por laminação, proporcionou uma melhor acomodação do filme de produtos de corrosão, aferindo maior passivação à superfície e, dessa forma, reduzindo a cinética de corrosão.

Figura 42 – Variação da densidade de corrente (J_{corr}) com a temperatura (T) para os eletrodos LVB, LVI e LVA em solução $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ de H_2SO_4 .



Queiroz (2014) estudou a influência da velocidade de laminação sobre os parâmetros de corrosão em grades de baterias chumbo-ácido, a temperatura ambiente ($\pm 30^\circ\text{C}$), também observando que à medida que a velocidade de laminação era aumentada, houve um aumento na densidade de corrente de corrosão e, conseqüentemente, na taxa de corrosão.

A energia de ativação da reação de dissolução anódica pôde ser obtida a partir da equação de Arrhenius, segundo a Equação 35 (KIANI *et al*, 2007; EL-SAYED *et al*, 2015):

$$\log J_{\text{corr}} = \log A - \frac{E_a}{2,303RT} \quad (35)$$

onde, T é a temperatura absoluta, A é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e E_a é a energia de ativação aparente. Os valores de energia de ativação aparente (E_a) das amostras avaliadas foram determinados a partir da inclinação dos gráficos de $\log J_{\text{corr}}$ versus $1/T$ e são fornecidos na Tabela 13. A Figura 43 mostra o ajuste dos dados experimentais das amostras LVB, LVI e LVA ao modelo linearizado de Arrhenius.

Figura 43 – Ajuste dos dados experimentais das amostras LVB, LVI e LVA ao modelo de Arrhenius linearizado para obtenção da energia de ativação da reação de dissolução anódica.

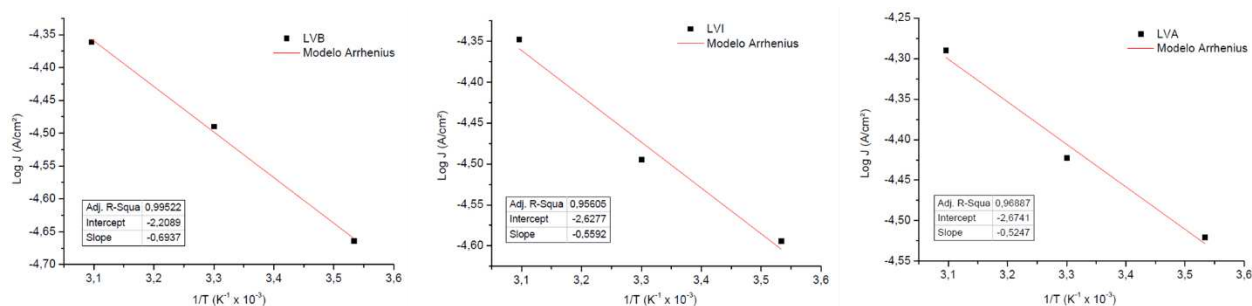


Tabela 13 – Valores da energia de ativação aparente (E_a) para a reação de dissolução anódica dos eletrodos LVB, LVI e LVA em solução $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ de H_2SO_4 .

Amostra	E_a (kJ.mol^{-1})
LVB	13,27
LVI	10,71
LVA	10,04

A amostra LVB exibiu a energia de ativação mais elevada para a reação de dissolução anódica. Essa maior energia de ativação está associada a uma redução na taxa de corrosão (CR), indicando que um valor mais alto de E_a está relacionado com taxas de corrosão mais baixas, o que está em concordância com os resultados apresentados na Figura 43. Por outro lado, a amostra LVA, que apresentou a menor barreira de energia de ativação, mostrou as maiores taxas de corrosão. Isso enfatiza que a energia de ativação é um fator crucial que influencia a taxa de corrosão: quanto menor a barreira de energia de ativação, maior será a taxa de corrosão observada.

4.5 Análise dos voltamogramas cíclicos

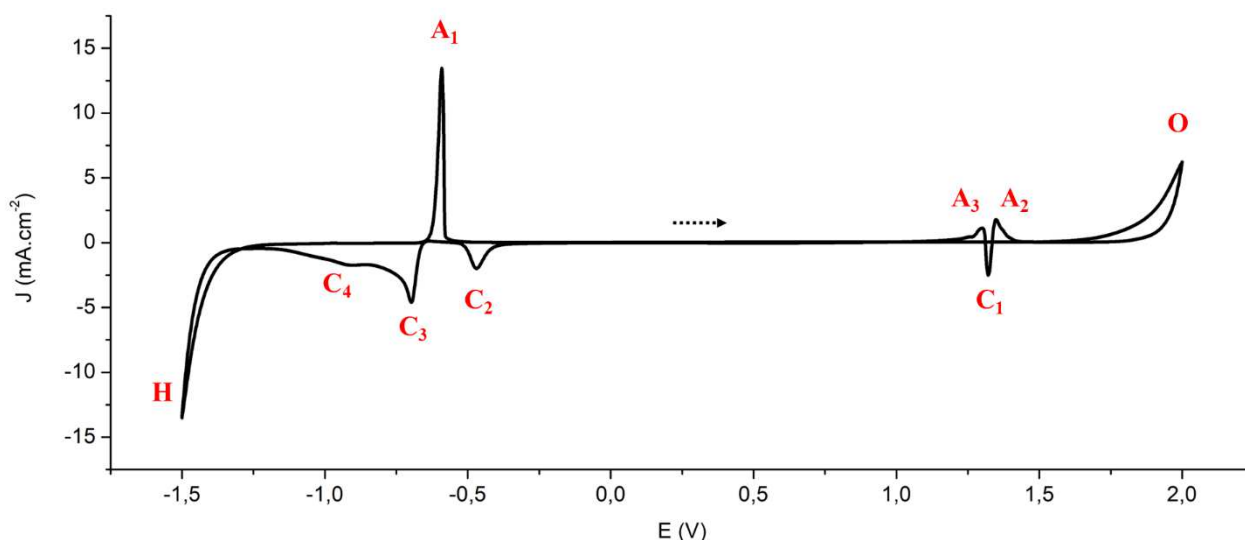
As investigações das reações eletroquímicas do eletrodo de liga de chumbo imerso em solução de ácido sulfúrico são complexas dado que a composição da superfície do eletrodo muda continuamente durante a varredura de potencial, dependendo de várias variáveis como concentração do ácido, velocidade de varredura e a temperatura.

Zhongfei *et al* (2020) comenta que o primeiro ciclo do voltamograma cíclico pode ser considerado como um processo de deposição eletroquímica, havendo a acomodação das camadas de produtos formados, de modo que o segundo ciclo em diante é que deve ser levado em conta nas análises dos fenômenos eletroquímicos. Neste trabalho optou-se por investigar o quinto ciclo dos voltamogramas cíclicos.

A título de elucidação, a Figura 39 apresenta um voltamograma cíclico típico obtido na faixa de potencial entre a evolução de hidrogênio e a evolução de oxigênio para a amostra LVI a 30°C. Cada pico de corrente elétrica corresponde a uma reação anódica ou catódica característica desse metal. O potencial foi varrido inicialmente na direção anódica, partindo do potencial de circuito aberto do eletrodo (aproximadamente -0,75 V) até o primeiro potencial de inversão de 2,0 V, quando então a direção da varredura era invertida, percorrendo então na direção catódica até que o novo potencial de inversão de -1,5 V fosse atingido, fechando o ciclo ao atingir o potencial de partida.

Os picos de corrente foram numerados de acordo com a ordem em que apareceram durante a varredura de potencial e estão descritos de acordo com a literatura no Quadro 1. A seta pontilhada na Figura 44 indica o sentido inicial da varredura de potencial.

Figura 44 – Voltamograma cíclico típico para a amostra LVI em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 30 °C.



Quadro 1 – Picos presentes no voltamograma cíclico e respectivas reações eletroquímicas.

Rótulo do pico	Reação eletroquímica	Referência	Equação
A ₁	Pb → PbSO ₄	REZAEI <i>et al</i> (2009); ZHANG <i>et al</i> (2010); HOSSEINI <i>et al</i> (2018); ZHONGFEI <i>et al</i> (2020)	(20)
A ₂	PbSO ₄ → PbO ₂	TAGUCHI <i>et al</i> (2002);	(22)

		HOSSEINI <i>et al</i> (2018); YANG <i>et al</i> (2019); ZHONGFEI <i>et al</i> (2020)	
A ₃	Pb → PbO	TAGUCHI <i>et al</i> (2002); ZHONGFEI <i>et al</i> (2020)	(21)
O	Reação de evolução de oxigênio	REZAEI <i>et al</i> (2009); ZHANG <i>et al</i> (2010); ZHONGFEI <i>et al</i> (2020)	(23)
C ₁	PbO ₂ → PbSO ₄	REZAEI <i>et al</i> (2009); ZHANG <i>et al</i> (2010); HOSSEINI <i>et al</i> (2018); YANG <i>et al</i> (2019)	(24)
C ₂	PbO → Pb	REZAEI <i>et al</i> (2009); ZHANG <i>et al</i> (2010)	(25)
C ₃	<i>small</i> PbSO ₄ → Pb	REZAEI <i>et al</i> (2009); HOSSEINI <i>et al</i> (2018)	(26)
C ₄	<i>large</i> PbSO ₄ → Pb	REZAEI <i>et al</i> (2009); HOSSEINI <i>et al</i> (2018)	(27)
H	Reação de evolução de hidrogênio	REZAEI <i>et al</i> (2009); ZHANG <i>et al</i> (2010); ZHONGFEI <i>et al</i> (2020)	(28)

Alguns pontos importantes acerca do voltamograma cíclico e das reações eletroquímicas acima são tratados a seguir:

- O grande platô de corrente que se forma de -0,6 V a 1,0 V, aproximadamente, no qual a densidade de corrente é muito baixa, é causado pela formação do sulfato de chumbo, que exerce um efeito isolante sobre a superfície eletródica.
- Resultados de algumas investigações (BRINIC *et al*, 1995; GUO *et al*, 1997) indicaram que no intervalo entre -0,5 V e 0,9 V, sob a camada de sulfato de chumbo, já ocorre oxidação do Pb em PbO e em sulfatos básicos de chumbo (3PbO.PbSO₄ ou 4PbO.PbSO₄). A camada de PbSO₄ é permeável aos íons H⁺ e OH⁻ enquanto é impermeável ao Pb²⁺ e SO₄²⁻. Na presença de um campo elétrico, os íons hidroxila podem migrar facilmente em direção a camada interna e, especificamente, quando o potencial é mais positivo que -0,4 V, a concentração de íons OH⁻

é alta o suficiente para formar PbO, devido ao aumento de pH (ZHANG *et al*, 2010). Como a camada de PbO está em contato direto com o eletrodo, sua redução é possível, resultando no pico C₂. Dessa forma, a camada de corrosão geralmente consiste de óxidos de chumbo (camadas internas) e sulfato de chumbo (camada externa).

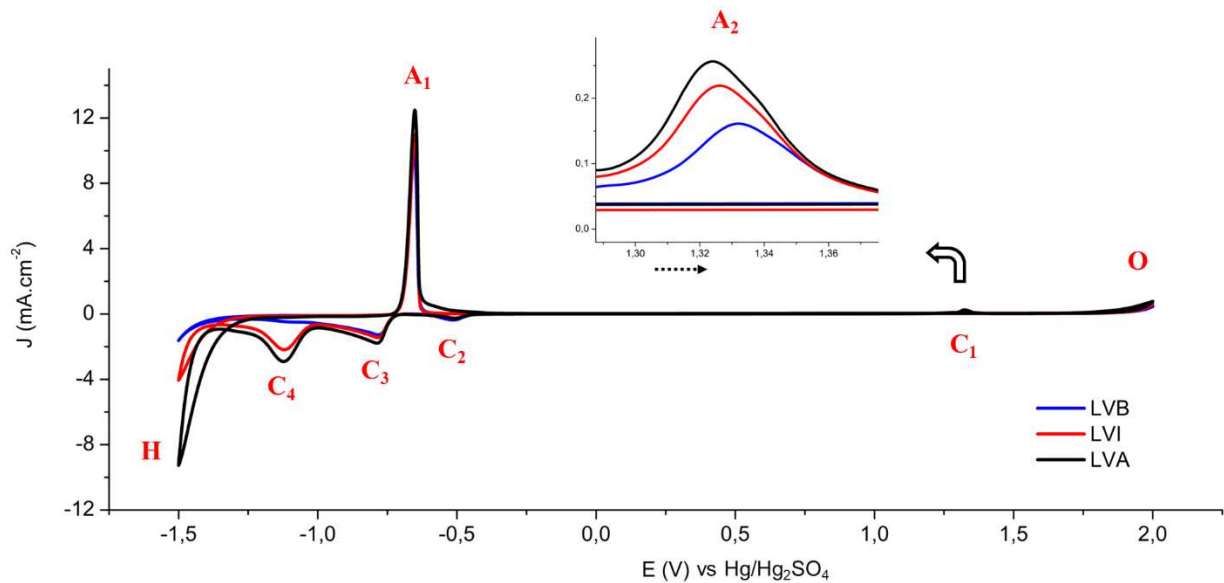
- Alguns autores observaram que a formação do dióxido de chumbo já ocorre em altos potenciais anódicos, principalmente na região da reação de evolução de oxigênio (CZERWINSKI *et al*, 2000; REZAEI *et al*, 2009; ZHANG *et al*, 2010; ZHOU *et al*, 2017). Dessa forma, a histerese de corrente observada no pico de evolução de oxigênio pode ser explicada pela relação entre a formação de β -PbO₂ e a evolução desse gás. Na varredura anódica, o sobrepotencial de nucleação do β -PbO₂ é o fator limitante na reação de evolução de oxigênio. Na varredura catódica, uma vez que a fase de β -PbO₂ está formada, a evolução ocorre em sobrepotenciais mais baixos (REZAEI *et al*, 2009).
- O dióxido de chumbo (PbO₂) pode existir em duas formas cristalinas: o rômboico (α) e o tetragonal (β). O α -PbO₂ é formado apenas em soluções com pH alcalino enquanto o β -PbO₂ é formado em soluções ácidas (ZHANG *et al*, 2010). Alguns autores associam o pico A₂ à oxidação do PbSO₄ em PbO₂, geralmente na forma de β -PbO₂ (STROKA *et al*, 2007).
- Apesar de alguns autores considerarem que o pico A₂ é referente a oxidação do sulfato de chumbo em dióxido de chumbo e o A₃ é atinente a oxidação do chumbo em óxido de chumbo, outros autores (CZERWINSKI *et al*, 2000; PALESKA *et al*, 2003) os classificam como “picos de excursão anódico” pois estes só aparecem em algumas condições (somente quando certas concentrações de ácido sulfúrico são utilizadas e em determinadas velocidades de varredura de potencial), embora não haja consenso acerca de sua origem. Nesse caso, os autores consideram que o pico A₃ surge quando o β -PbO₂, formado em altos potenciais positivos, é reduzido a PbSO₄ (pico C₁) ocasionando um grande aumento do volume molar e, como resultado, ocorrem rachaduras no filme de corrosão, expondo o chumbo metálico. Essas partes da superfície são então oxidadas gerando o pico A₃. Contudo, os autores não explicam a presença do pico A₂ que ocorre antes do pico C₁.
- Dois picos de redução de PbSO₄ (C₃ e C₄) aparecem durante a varredura catódica. De acordo com Rezaei *et al* (2009) e Hosseini *et al* (2018) eles representam a redução de cristais de sulfato de chumbo de diferentes tamanhos. O pico de redução mais negativo (C₄) se refere a redução de grandes cristais de PbSO₄, enquanto o pico C₃ é atinente a redução de pequenos cristais de PbSO₄. O processo de redução dos pequenos cristais de sulfato de chumbo ocorre mais facilmente, ao passo que a redução das grandes partículas de PbSO₄ é mais difícil, ocorrendo, portanto, em potenciais mais negativos. De acordo com Guo *et al* (1997), durante os ciclos de

carga/descarga, muitas pequenas partículas de sulfato de chumbo são formadas sobre os grandes cristais que são mais difíceis de serem reduzidos.

- O processo de oxidação-redução do eletrodo de liga de chumbo não é totalmente reversível e alguma quantidade de Pb^{2+} não é completamente reduzida durante a varredura catódica, conforme resultados apresentados por Paleska *et al* (2003) e Duarte (2018).

Os voltamogramas cíclicos obtidos a 10 °C concernentes as amostras LVB, LVI e LVA são mostrados na Figura 45 abaixo. Nesta mesma figura é apresentado um recorte na região entre 1,2 V e 1,4V, visando facilitar a visualização do pico de corrente ali existente.

Figura 45 – Voltamogramas cíclicos obtido entre -1,5 V e 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ de H_2SO_4 a 10 °C.



Nesta temperatura, o pico catódico C_1 inexistente e um único pico anódico é aparente na região entre 1,25 V e 1,50 V. Uma vez que a redução de PbO_2 em $PbSO_4$ não ocorreu (pico C_1), não promovendo, dessa forma, rachaduras no filme de corrosão e a subsequente formação do óxido de chumbo, o pico anódico observado nessa região é provavelmente atinente exclusivamente a oxidação do $PbSO_4$ em PbO_2 (pico A_2 no Quadro 1).

A evolução de oxigênio, que depende das características do filme de PbO_2 (REZAEI *et al*, 2008), foi inibida no intervalo de varredura avaliado, visto que o pico de evolução de oxigênio praticamente não aparece, indicando a baixa formação de dióxido de chumbo durante a varredura anódica.

A histerese nos picos de evolução de hidrogênio pode estar relacionada a relação entre a evolução desse gás e alguma espécie oxidada de chumbo (óxidos ou sulfatos) não completamente reduzida, uma vez que as reações eletroquímicas sobre o eletrodo não são totalmente reversíveis.

Desse modo, durante a varredura catódica a evolução de hidrogênio ocorre em menores sobrepotenciais e à medida que a varredura catódica prossegue na região de evolução de hidrogênio, a quantidade remanescente dessa espécie química de chumbo vai sendo reduzida, e quando a direção da varredura é invertida, a evolução gasosa ocorre em maiores sobrepotenciais.

A Figura 46 exibe um recorte das curvas apresentadas na Figura 45, a fim de fornecer uma melhor visualização dos picos de corrente elétrica presentes nos voltamogramas cíclicos no trecho entre -1,4 V e -0,2 V. A Tabela 14 exibe as densidades de corrente elétrica atinentes aos picos observados nos voltamogramas cíclicos.

Figura 46 – Recorte dos voltamogramas cíclicos entre -1,2 V e -0,2 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 10 °C.

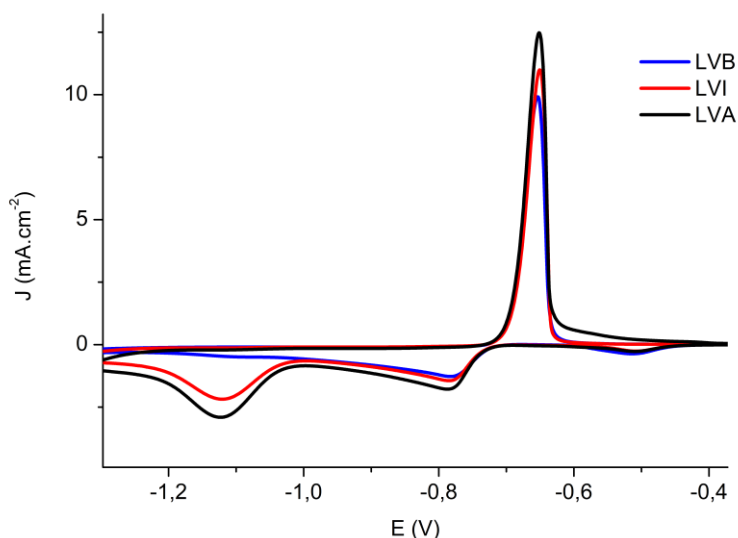


Tabela 14 – Densidade de corrente para os picos a 10 °C.

Amostra	Densidade de corrente de pico (mA.cm ⁻²)						
	A ₁	A ₂	A ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
LVB	9,88	0,16	N.D.	N.D.	-0,37	-1,27	-0,45
LVI	10,97	0,22	N.D.	N.D.	-0,27	-1,44	-2,20
LVA	12,46	0,25	N.D.	N.D.	-0,26	-1,79	-2,88

N.D = Não detectado.

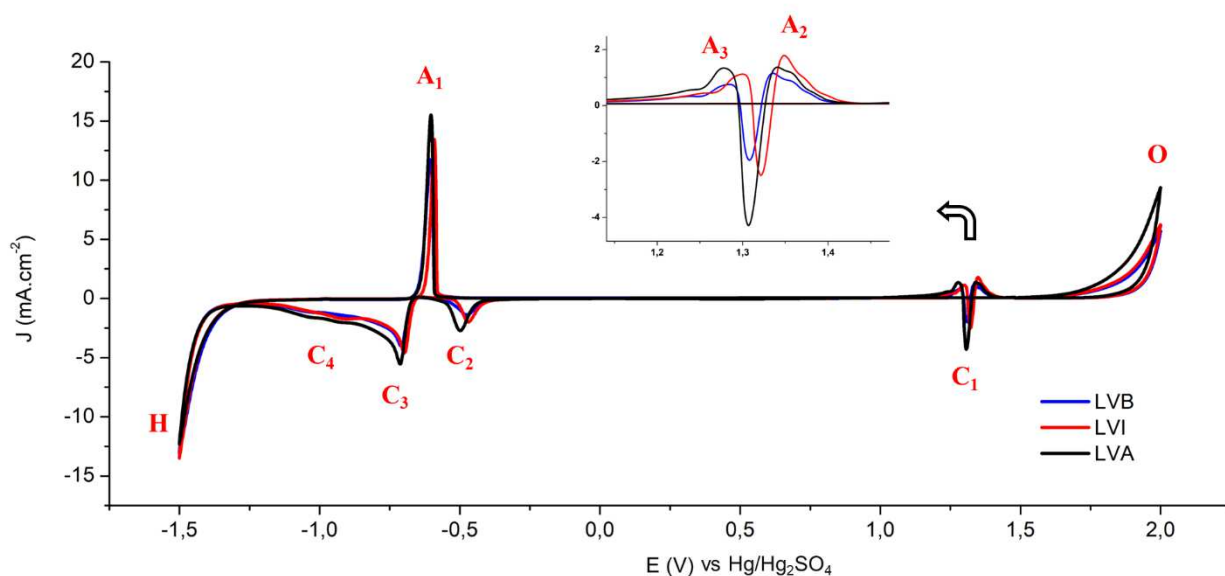
Constata-se que a amostra LVB apresentou as menores densidades de corrente para todos os picos, com exceção do pico C₂. Esses resultados indicam que a amostra LVB possui menor

reatividade quando comparada as demais amostras avaliadas. Esse comportamento pode ser atribuído a melhor acomodação do filme passivo sobre a superfície eletrodica da amostra laminada a baixa velocidade, propiciando assim uma menor área superficial eletroquimicamente ativa e, conseqüentemente, uma maior proteção à amostra.

Os voltamogramas cíclicos obtidos a 30 °C referentes as amostras LVB, LVI e LVA são mostrados na Figura 47 abaixo. Nesta temperatura, observa-se a presença de todos os picos de corrente descritos no Quadro 1.

As maiores densidades de corrente observadas a 30°C podem ser atribuídas a maior velocidade de difusão das espécies reagentes, devido a menor viscosidade do meio ácido. Tanto a histerese de corrente verificada nos picos de evolução de oxigênio assim como a ocorrência desses picos em menores potenciais, quando comparados aos obtidos a 10 °C, sugerem a maior formação da fase de PbO₂ ao longo da varredura anódica a 30 °C (REZAEI *et al*, 2009; HOSSEINI *et al*, 2018).

Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtido entre -1,5 V e 2,0 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 30 °C.



A Figura 48 exibe um recorte das curvas apresentadas na Figura 47, a fim de fornecer uma melhor visualização dos picos de corrente elétrica presentes nos voltamogramas cíclicos no trecho entre -1,4 V e -0,2 V. A Tabela 15 exibe as densidades de corrente elétrica atinentes aos picos observados nos voltamogramas cíclicos.

Figura 48 – Recorte dos voltamogramas cíclicos entre -1,2 V e -0,2 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 30 °C.

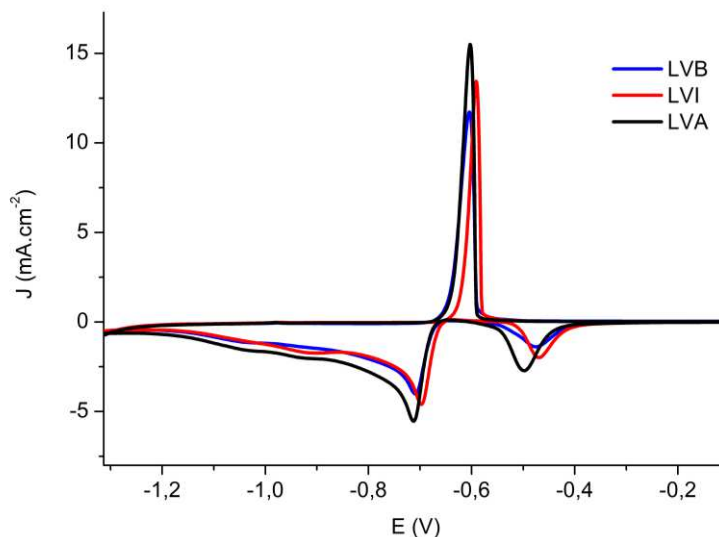


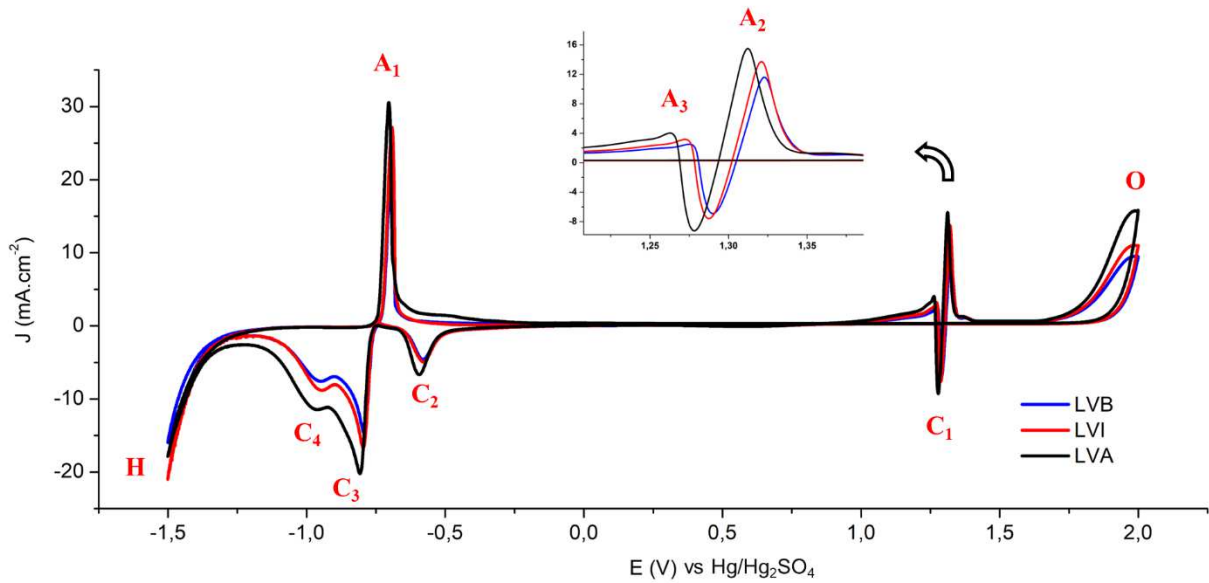
Tabela 15 – Densidade de corrente para os picos a 30 °C.

Amostra	Densidade de corrente de pico (mA.cm ⁻²)						
	A ₁	A ₂	A ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
LVB	11,69	0,76	1,16	-1,94	-1,37	-4,01	-1,18
LVI	13,37	1,11	1,80	-2,46	-1,99	-4,61	-1,63
LVA	15,51	1,37	1,39	-4,28	-2,71	-5,54	-1,73

Assim como os ensaios realizados a 10 °C, a amostra LVB exibiu as menores densidades de corrente para todos os picos, assinalando sua menor reatividade dentre as amostras avaliadas, também na temperatura de 30 °C.

Os voltamogramas cíclicos obtidos a 50 °C referentes as amostras LVB, LVI e LVA são mostrados na Figura 49 abaixo. Assim como os voltamogramas obtidos a 30 °C, aqueles obtidos a 50°C apresentam todos os picos descritos no Quadro 1. Em destaque na Figura 50, as densidades de corrente dos picos A₂, A₃ e C₁ apresentaram um aumento significativo quando comparados aqueles obtidos a 30°C.

Figura 49 – Voltamogramas cíclicos obtido entre -1,5 V e 1,8 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 50 °C.



Um recorte das curvas apresentadas na Figura 44 é apresentado abaixo na Figura 45 no trecho entre -1,4 V e -0,2 V. A Tabela 16 exibe as densidades de corrente elétrica atinentes aos picos observados nos voltamogramas cíclicos.

Figura 50 – Recorte dos voltamogramas cíclicos entre -1,2 V e -0,2 V para as amostras LVB, LVI e LVA em solução 1,28 g.cm⁻³ de H₂SO₄ a 50 °C.

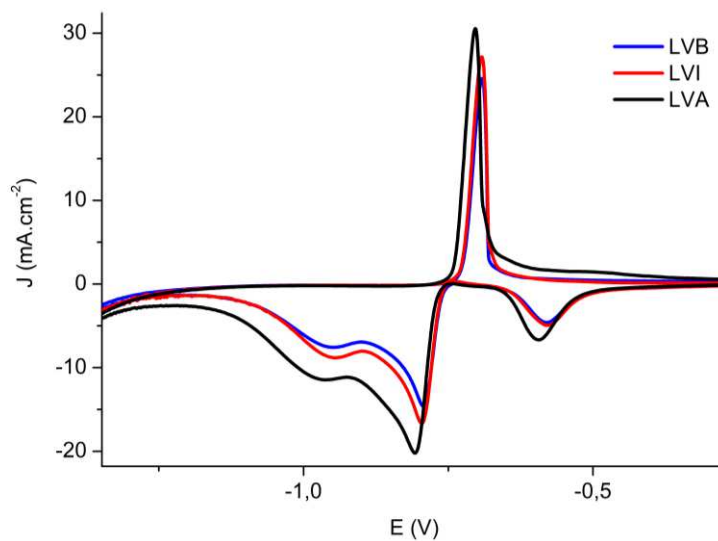


Tabela 16 – Densidade de corrente para os picos a 50 °C.

Amostra	Densidade de corrente de pico (mA.cm ⁻²)						
	A ₁	A ₂	A ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
LVB	24,47	2,51	11,59	-6,91	-4,59	-14,62	-7,56
LVI	27,06	3,17	13,74	-7,57	-4,94	-16,65	-8,83
LVA	30,60	4,02	15,48	-9,24	-6,65	-20,25	-11,50

Quando se leva em conta apenas o efeito da temperatura, observa-se que as correntes responsáveis pelas reações de superfície, ou seja, as densidades de correntes de oxidação-redução da liga de chumbo, são alteradas com a temperatura. O aumento da densidade de corrente sugere que a superfície real aumenta com a elevação da temperatura.

Nos ensaios realizados tanto a 30 °C quanto a 50 °C, a maior densidade de corrente para o pico C₃ em relação ao pico C₄ sugere que, em todas as amostras, houve um maior afloramento de pequenos cristais frente aos grandes cristais de sulfato de chumbo. No entanto, para as amostras LVI e LVA imersas no eletrólito a 10 °C, foram observadas maiores densidades de corrente para o pico C₄ em relação ao pico C₃, sugerindo o comportamento inverso ao supracitado, ou seja, que houve um maior afloramento de grandes cristais ante os pequenos cristais de sulfato de chumbo. Esse comportamento a 10 °C pode explicar o porquê a sulfatação dos eletrodos negativos é um dos mais proeminentes mecanismos de falha da bateria chumbo-ácido operando em baixas temperaturas (YANG, 2017).

A menor reatividade exibida pela amostra LVB, indicada pelas menores densidades de corrente de pico na Figuras 45, 47 e 49 concorda com os resultados encontrados na avaliação da corrosão e evolução gasosa discutidos anteriormente neste mesmo trabalho. Da mesma forma, tais resultados indicam que há uma relação direta entre a reatividade superficial e a taxa em que as amostras são conformadas por laminação.

4.6 Impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica para as amostras LVB, LVI e LVA nas temperaturas de 10°C, 30°C e 50°C são mostrados nas Figuras 51, 52 e 53, respectivamente. A análise dos espectros de impedância revela um padrão característico: um semicírculo capacitivo nas frequências altas e médias seguido de uma resposta linear difusiva nas frequências mais baixas. Espectros de impedância similares foram encontrados por Kiani et al.

(2007), Rezaei Niya et al. (2010), Duarte (2018) e Duarte & Vilar (2021). Tal padrão é comumente encontrado em estudos relacionados à eletroquímica de interfaces sólido-líquido.

A presença do semicírculo capacitivo indica a formação de uma dupla camada elétrica na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Esse fenômeno é resultante da adsorção de espécies iônicas ou moleculares na superfície do eletrodo, formando uma camada com características capacitivas. Já a resposta linear difusiva nas baixas frequências é atribuída aos processos de transporte de espécies através do eletrólito e de reações químicas que ocorrem na superfície do eletrodo (WOLYNEC, 2013).

Figura 51- Espectros de impedância eletroquímica para as amostras LVB, LVI e LVA a 10°C.

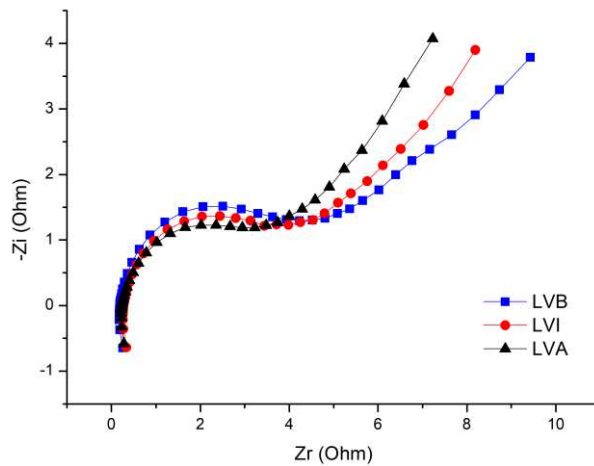


Figura 52 - Espectros de impedância eletroquímica para as amostras LVB, LVI e LVA a 30°C.

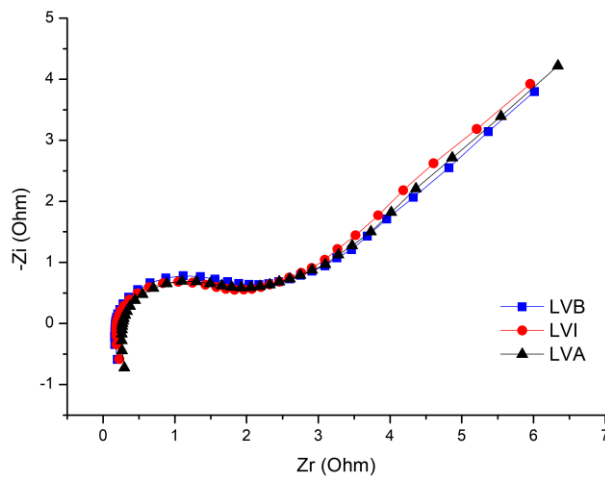
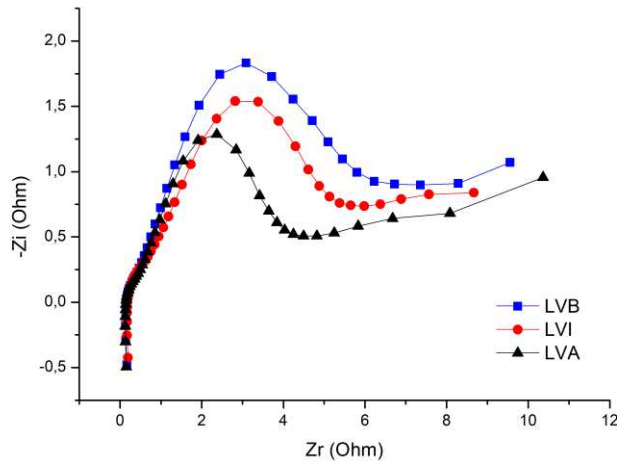


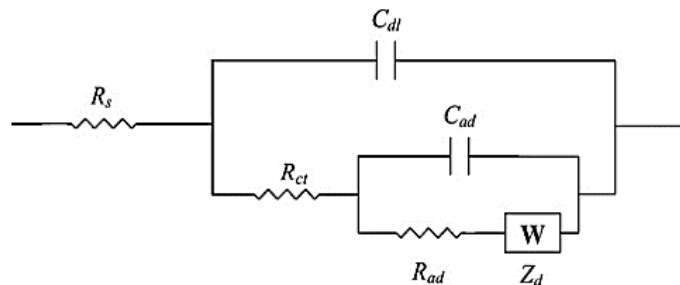
Figura 53 - Espectros de impedância eletroquímica para as amostras LVB, LVI e LVA a 50°C.



Considerando a similaridade dos espectros de impedância observados neste trabalho em relação aos obtidos por Rezaei Niya et al. (2010), foi decidido adotar o modelo de circuito elétrico equivalente desenvolvido por esses autores (Figura 54). Esse modelo considera os processos interfaciais fundamentais que ocorrem no eletrodo negativo das baterias de chumbo-ácido.

De acordo com estes autores (REZAEI NIYA *et al*, 2010), R_s é a resistência ôhmica da solução, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica, R_{ct} é a resistência à transferência de carga, C_{ad} é a capacitância da camada adsorvida, R_{ad} é a resistência oferecida pela camada adsorvida e Z_d é a impedância de Warburg através da camada adsorvida de sulfato de chumbo.

Figura 54 – Circuito elétrico equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.



Fonte: REZAEI NIYA et al., 2010.

A Tabela 17 mostra os parâmetros obtidos a partir do ajuste do circuito elétrico equivalente aos espectros de impedância eletroquímica.

Tabela 17 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente para amostras LVB, LVI e LVA a diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)	R_s (Ω)	$C_{dl} \cdot 10^{-3}$ (F)	R_{ct} (Ω)	$C_{ad} \cdot 10^{-3}$ (F)	R_{ad} (Ω)	Z_d [$\Omega s^{-0,5}$]
LVB	10	0,19	0,24	2,31	0,76	1,75	4,38
LVI	10	0,18	0,23	1,75	0,77	1,62	5,46
LVA	10	0,22	0,22	1,69	0,84	1,06	6,36
LVB	30	0,18	0,19	1,51	2,27	0,69	3,73
LVI	30	0,19	0,20	1,33	2,64	0,62	3,15
LVA	30	0,21	0,21	1,32	2,50	0,68	3,30
LVB	50	0,24	0,95	1,19	6,76	3,49	1,22
LVI	50	0,24	0,87	1,15	8,84	2,89	0,99
LVA	50	0,22	0,85	0,81	8,86	2,50	0,64

A resistência ôhmica da solução (R_s) é uma medida da resistência oferecida pelo eletrólito e pode variar devido a fatores como a composição química do eletrólito, a presença de contaminantes e a temperatura. Observa-se que a resistência ôhmica da solução apresentou valores muito próximos.

Dos parâmetros extraídos por meio do ajuste das curvas de impedância ao circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 54, a resistência à transferência de cargas R_{ct} é aquela de maior interesse quando se trata sobre corrosão, uma vez que reflete a dificuldade de transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução. Nota-se a redução da resistência a transferência de carga tanto com a elevação da temperatura do eletrólito bem como com a elevação da velocidade de conformação da liga metálica. Dessa forma, infere-se que o aumento da temperatura e a maior taxa de deformação promovem uma aceleração nos processos corrosivos nas amostras. Tal comportamento vai ao encontro com resultados obtidos e discutidos anteriormente nos tópicos 4.4 e 4.5 deste trabalho.

A capacitância da camada adsorvida (C_{ad}) se refere especificamente à capacidade de armazenamento de carga pela camada de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. Essa camada adsorvida pode ser composta por produtos de corrosão, íons metálicos, moléculas de inibidores de corrosão ou outras espécies químicas provenientes do eletrólito. A capacitância da camada adsorvida está relacionada ao acúmulo de carga nas espécies adsorvidas e pode variar

dependendo do tipo e quantidade dessas espécies na superfície do eletrodo. Ela reflete a quantidade de carga que pode ser armazenada na camada adsorvida e é influenciada por fatores como a taxa de corrosão, a presença de inibidores de corrosão e a temperatura. (BARD & FAULKNER, 2000).

Os menores valores para a capacitância da camada adsorvida C_{ad} para a amostra LVB podem indicar o menor acúmulo de cargas nas camadas adsorvidas na superfície dessa amostra, possivelmente devido ao menor ataque corrosivo sofrido. Essa inferência é respaldada também pela observação de que a resistência da camada adsorvida R_{ad} é maior para a amostra LVB frente as demais, quando avaliadas na mesma temperatura. Ao mesmo tempo, observa-se também que o valor da capacitância da camada adsorvida C_{ad} aumenta com a elevação da temperatura do eletrólito, o que pode indicar maior formação de produtos de corrosão em temperaturas mais elevadas, os quais tendem a ficar adsorvidos sobre a superfície eletródica.

A impedância de Warburg Z_d está associada à resposta difusiva observada em baixas frequências nos espectros de impedância eletroquímica. Essa resposta está relacionada aos processos de transporte de espécies através do eletrólito. Quando a temperatura é elevada, a energia térmica das espécies no eletrólito aumenta, resultando em uma maior mobilidade e difusão das espécies eletroativas, como íons e moléculas. Isso leva a um aumento na taxa de reações eletroquímicas na superfície do eletrodo. Além disso, o aumento da temperatura também pode afetar a viscosidade do eletrólito, reduzindo sua resistência ao fluxo de espécies. Isso contribui para uma maior eficiência do transporte de espécies e, conseqüentemente, para uma diminuição da impedância de Warburg, conforme observado na Tabela 17.

4.7 Corrosimetria

As Figuras 55, 56 e 57 apresentam as curvas para resistência a polarização (R_p) em função do tempo para as amostras a 10°C, 30°C e 50°C, respectivamente. Conforme Queiroz (2014), a resistência de polarização (R_p) é inversamente relacionada à suscetibilidade à corrosão de um material, ou seja, quanto maiores os valores de resistência, menor é a tendência do material em se corroer.

Figura 55 – Comportamento da resistência a polarização no decorrer do tempo para as amostras LVB, LVI e LVA em solução de H_2SO_4 1,28 g.cm⁻³ a 10°C.

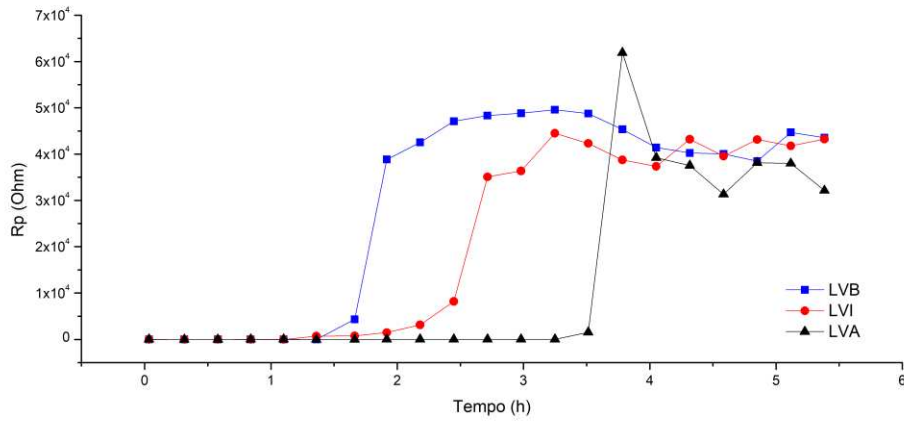


Figura 56 – Comportamento da resistência a polarização no decorrer do tempo para as amostras LVB, LVI e LVA em solução de H_2SO_4 $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ a 30°C .

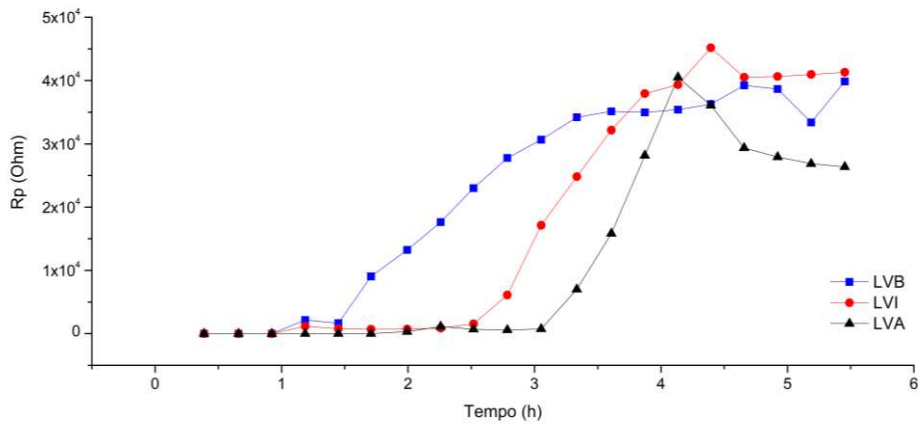
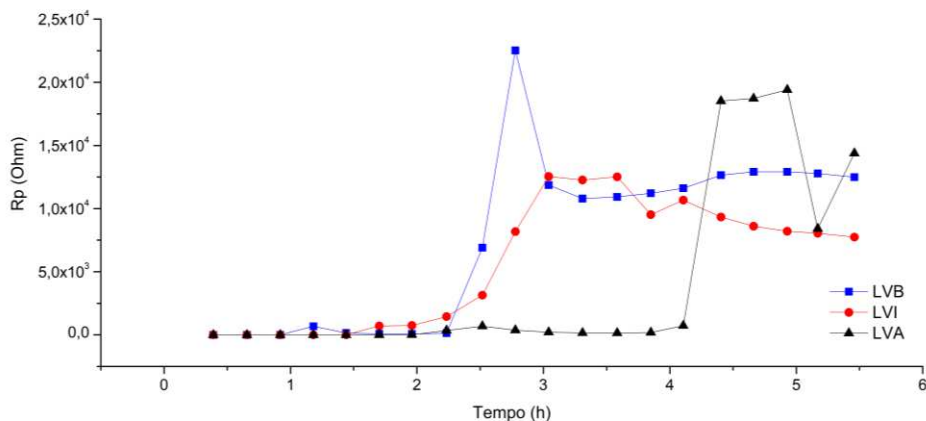


Figura 57 – Comportamento da resistência a polarização no decorrer do tempo para as amostras LVB, LVI e LVA em solução de H_2SO_4 $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ a 50°C .



Nos gráficos apresentados, é possível notar que a resistência de polarização é pequena nas primeiras varreduras de potencial. A elevação da resistência a polarização no decorrer do tempo pode ser atribuída à formação de produtos de corrosão durante cada varredura, os quais vão se depositando na superfície da amostra. Isso dificulta a transferência de cargas elétricas através dessa camada devido à redução das áreas eletricamente expostas da superfície metálica. Dessa forma, conforme o tempo avança, ocorre um aumento gradual no valor de Rp, que eventualmente se estabiliza em um nível de variação quase constante, embora com algumas exceções, como por exemplo, a curva da amostra LVA a 50°C, que apresenta uma descontinuidade após as 5 horas de ensaio, indicando que houve uma ruptura da camada de produtos depositados nas varreduras iniciais.

A amostra LVB apresenta um aumento mais precoce na resistência de polarização em comparação com as outras amostras nas três temperaturas avaliadas indicando uma formação mais rápida de uma camada passiva em comparação com as amostras LVI e LVA. Essa característica indica uma menor suscetibilidade à corrosão da liga laminada a baixas velocidades, uma vez que sua camada protetora é estabelecida de forma mais eficiente em um tempo mais curto. Assim, a amostra LVB exibe uma resposta mais favorável à formação da camada protetora, conferindo-lhe uma maior resistência à corrosão em comparação com as outras amostras analisadas.

De maneira oposta, em ambas as temperaturas avaliadas, a amostra LVA manteve sua resistência de polarização em valores baixos por um período prolongado em comparação com as demais amostras. Isso sugere uma maior suscetibilidade à corrosão da amostra LVA, pois a resistência a polarização aumenta de maneira mais lenta. Esse comportamento ressalta a importância de considerar fatores adicionais, como composição e processamento, ao avaliar a resistência à corrosão de diferentes ligas metálicas.

Ao analisar as figuras acima, podemos observar que os valores mais baixos de resistência

à polarização são obtidos na temperatura de 50°C. Essa menor resistência indica uma maior suscetibilidade das amostras ao ataque corrosivo da solução ácida nessa temperatura específica. Além disso, a maior solubilidade dos produtos da corrosão na solução ácida em temperaturas mais elevadas contribui para a deterioração das amostras. A presença de produtos de corrosão mais solúveis na solução facilita a remoção contínua desses produtos da superfície, gerando pontos frágeis na camada protetora, expondo constantemente a superfície metálica à ação corrosiva. Isso resulta em valores mais baixos de resistência à polarização e, conseqüentemente, em uma taxa de corrosão mais elevada. Além disso, a maior atividade eletroquímica dos íons na solução a uma temperatura mais elevada cria condições favoráveis para reações corrosivas mais intensas. Essa atividade aumentada dos íons promove uma interação mais agressiva com a superfície metálica, acelerando o processo de corrosão.

Uma análise adicional que pode ser feita a partir das informações apresentadas é a influência do tempo de exposição na resistência à polarização das amostras. Observando as curvas ao longo do tempo, é possível notar que, mesmo após atingir um patamar estável de variação, algumas amostras continuam a mostrar alterações em seus valores de resistência de polarização. Isso indica que o desenvolvimento e a evolução da camada passiva não são processos estáticos, mas sim dinâmicos e à medida que o tempo de exposição aumenta, a camada protetora pode continuar a se desenvolver.

4.8 Morfologia da superfície antes e após voltametria cíclica

Ao analisar as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) obtidas para as amostras com diferentes velocidades de laminação (LVB, LVI e LVA, Figura 58), é notável o aumento gradual da rugosidade superficial em decorrência do aumento na velocidade de laminação. Nesta mesma figura, é possível observar a presença de deformações plásticas em forma de escamas na superfície do metal. Queiroz (2014) observou morfologia semelhante em suas amostras de liga de chumbo laminadas. Essa rugosidade resultante contribui para um aumento significativo na área superficial da amostra, tornando-a mais suscetível a reações e interações com o meio, podendo também impedir a formação de uma camada passiva mais uniforme, devido as irregularidades superficiais da amostra.

Figura 58 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x antes do ensaio voltamétrico cíclico.

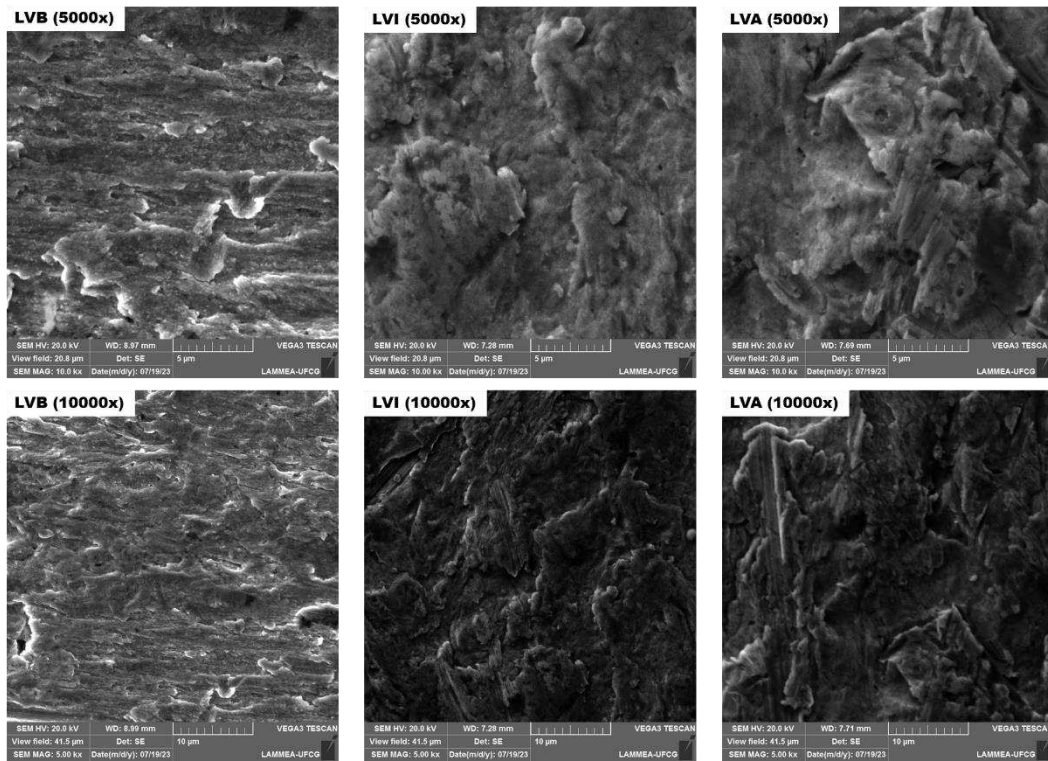


Figura 59 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x após o ensaio voltamétrico cíclico em solução de H_2SO_4 $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ a 10°C .

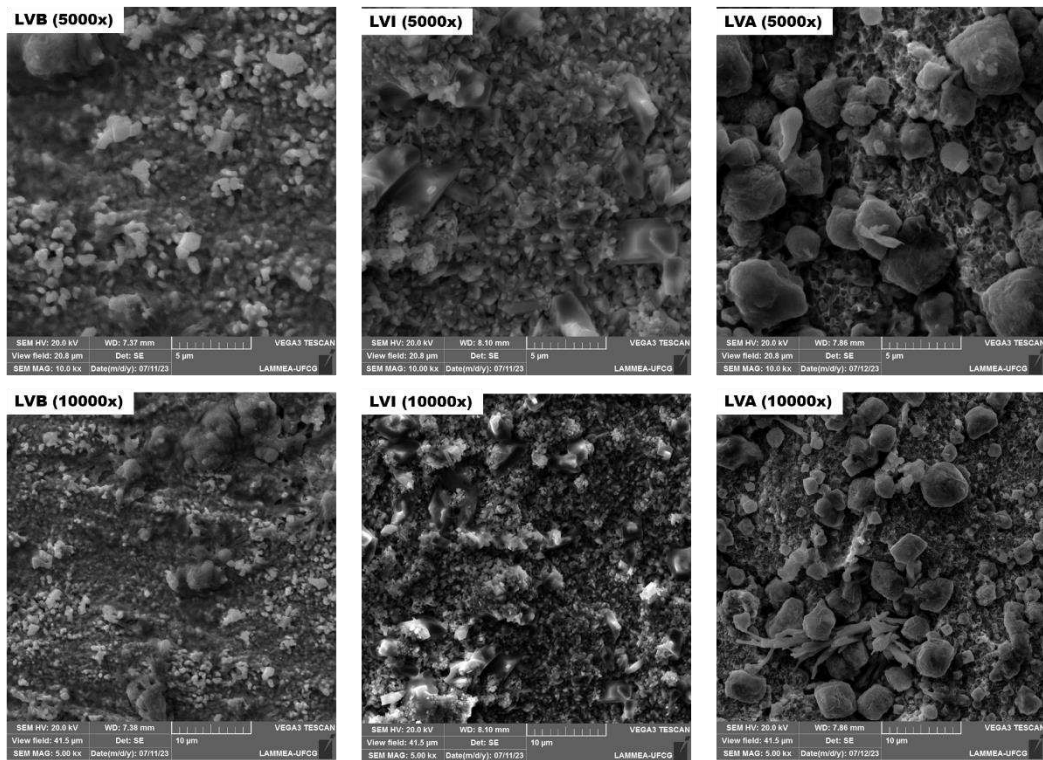


Figura 60 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x após o ensaio voltamétrico cíclico em solução de H_2SO_4 $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 30°C .

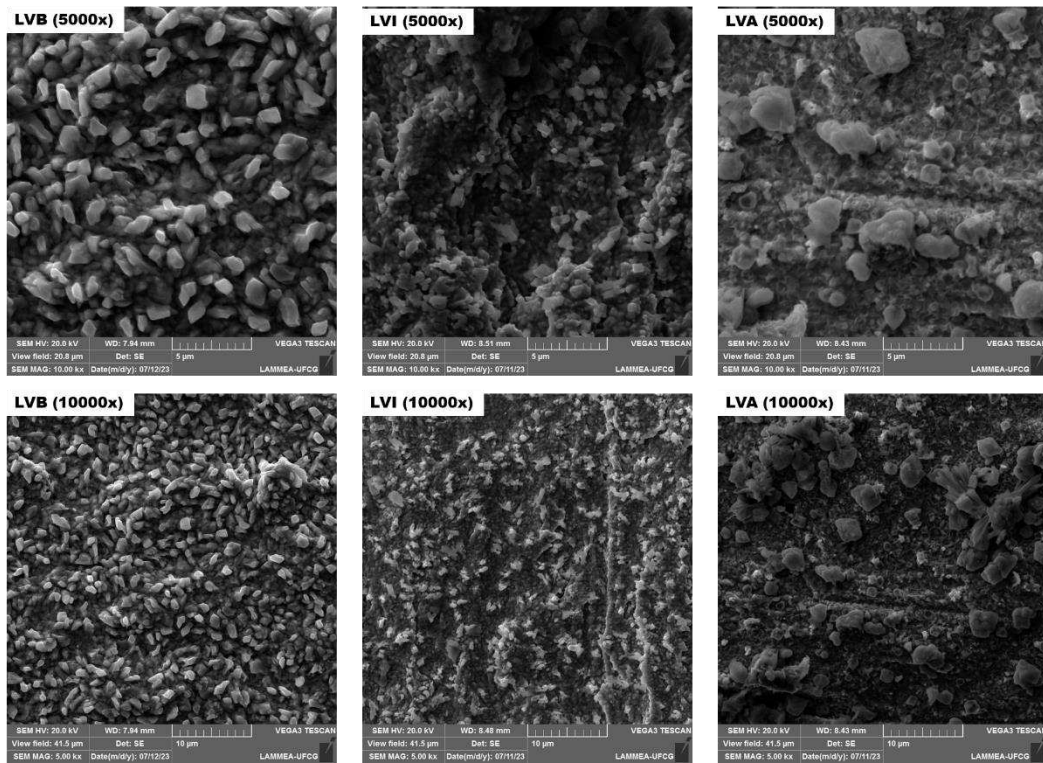
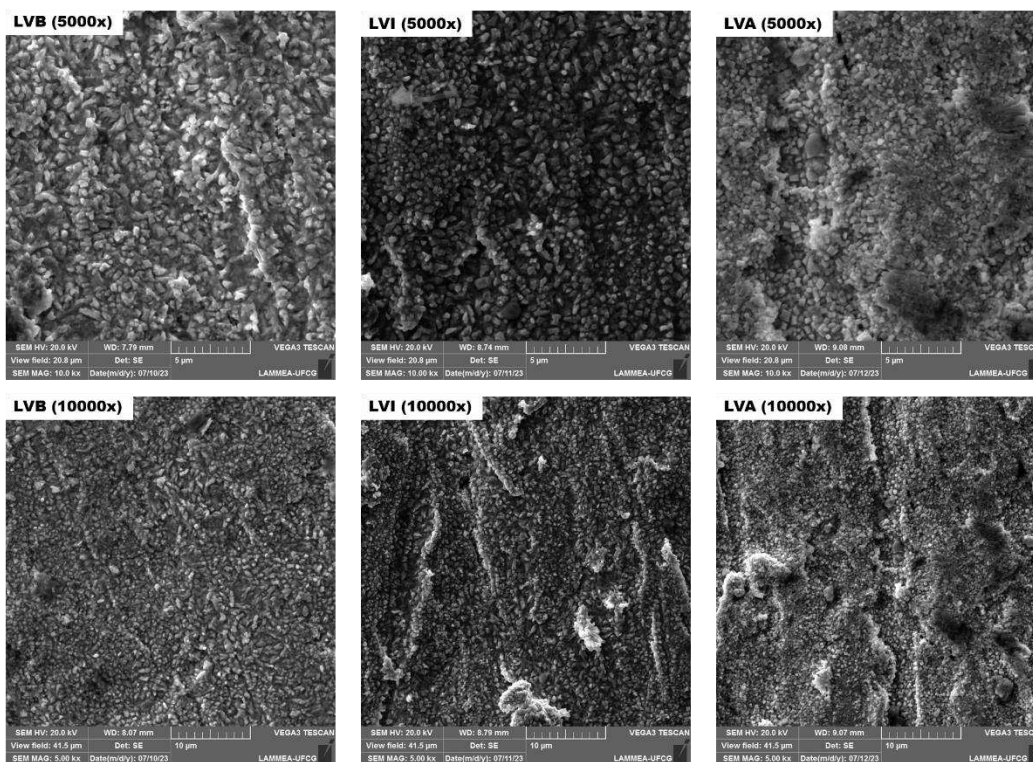


Figura 61 – Morfologia da superfície das amostras LVB, LVI e LVA obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura com aproximações de 5000x e 10000x após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H_2SO_4 $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 50°C .



A corrosão eletroquímica da liga de chumbo em ácido sulfúrico resulta em espécies químicas que se organizam em camadas de óxidos e sulfatos sobrepostos. A camada mais próxima ao substrato de chumbo é composta principalmente de PbO , estabelecendo contato direto. Devido a razões termodinâmicas, o PbO_2 e o Pb não podem coexistir em contato direto, levando à formação de uma camada intermediária de material menos oxidado (PbO_x , onde $1 < x < 2$) entre a camada de PbO e o PbO_2 (BERNDT, 2001). O produto resultante mais superficial é o sulfato de chumbo, formado sobre as camadas de óxido (QUEIROZ, 2014).

Em todas as amostras, é notável a existência de cristais com formato quase cúbico distribuídos por toda a superfície do filme de óxido. Esses cristais são, provavelmente, de sulfatos de chumbo, que se formam juntamente com o PbO e PbO_2 . Essas duas últimas espécies não são aparentes nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), uma vez que estão localizadas em camadas mais internas.

Observa-se que maiores cristais de sulfato de chumbo foram formados a $10^\circ C$, principalmente na camada passiva formada sobre as amostras LVI e LVA. Esse fato corrobora com o que foi discutido anteriormente no item 4.5 quando se analisou o comportamento dos voltamogramas cíclicos. Naquela ocasião, constatou-se maior densidade de corrente para o pico C_4 (*large* $PbSO_4 \rightarrow Pb$) frente ao pico C_3 (*small* $PbSO_4 \rightarrow Pb$), indicando que houve maior afloramento de grandes cristais ante pequenos cristais de sulfato de chumbo. A ocorrência desse comportamento a $10^\circ C$ pode explicar por que a sulfatação dos eletrodos negativos é um dos

principais mecanismos de falha em baterias de chumbo-ácido quando operando em baixas temperaturas (YANG, 2017).

Nota-se que houve maior nucleação dos cristais na temperatura de 50°C, ocasionada provavelmente pela elevação da cinética reacional em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, observa-se um depósito mais uniforme e com melhor recobrimento do substrato metálico em todas as amostras avaliadas. Tal observação pode ir de encontro a tese de que maiores temperaturas favorecem a corrosão metálica. No entanto, ressalta-se que a corrosão não depende exclusivamente da uniformidade dos depósitos da camada passiva, mas também das taxas de dissolução das espécies químicas formadas sobre o substrato, bem como de cinéticas reacionais e difusionais entre estas espécies e aquelas em solução.

A amostra LVA, nas temperaturas de 10°C e 30°C, apresentou maiores falhas em seu recobrimento. Isso pode ter sido resultado da menor uniformidade superficial dessa amostra, o que limitou a nucleação e adesão da camada passiva em certas regiões da superfície. Essas falhas na camada passiva favorecem uma maior interação do substrato metálico de chumbo com o meio corrosivo, resultando em uma maior corrosão eletroquímica quando comparado com as demais amostras avaliadas, consolidando as discussões realizadas previamente nos itens 4.4 e 4.7.

4.9 Difração de Raio-X (DRX)

Nas Figuras 62, 63 e 64, estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras LVB, LVI e LVA quando imersas no eletrólito a 10°C, 30°C e 50°C, respectivamente. Esses difratogramas foram obtidos após os ensaios de voltametria cíclica, com o objetivo de identificar os compostos formados na superfície das amostras.

Figura 62 – Difratoograma de raio-X das amostras LVB, LVI e LVA após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H_2SO_4 $1,28\text{ g.cm}^{-3}$ a 10°C .

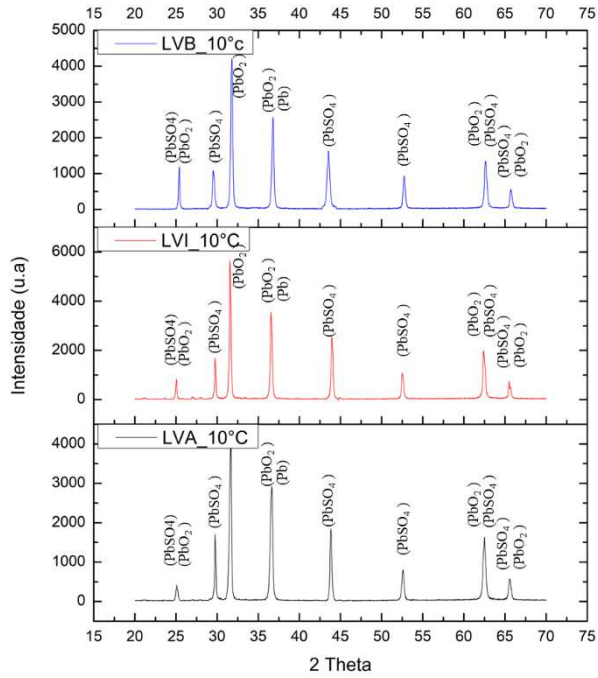


Figura 63 – Difratoograma de raio-X das amostras LVB, LVI e LVA após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H_2SO_4 $1,28\text{ g.cm}^{-3}$ a 30°C .

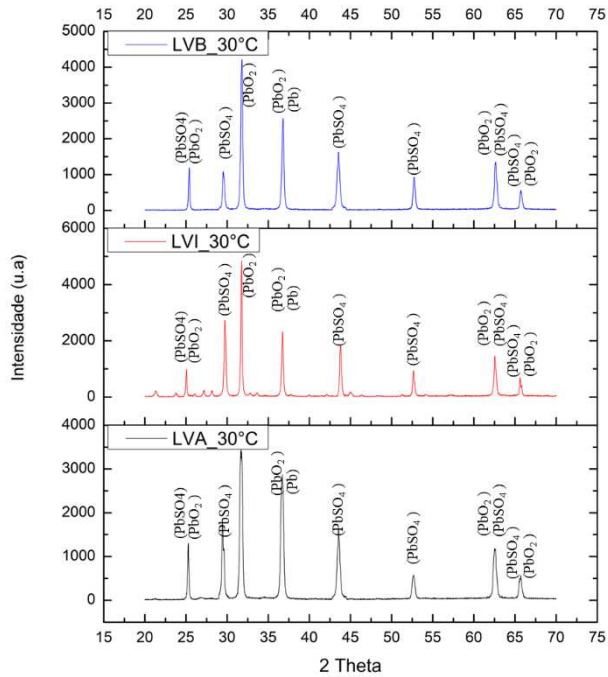
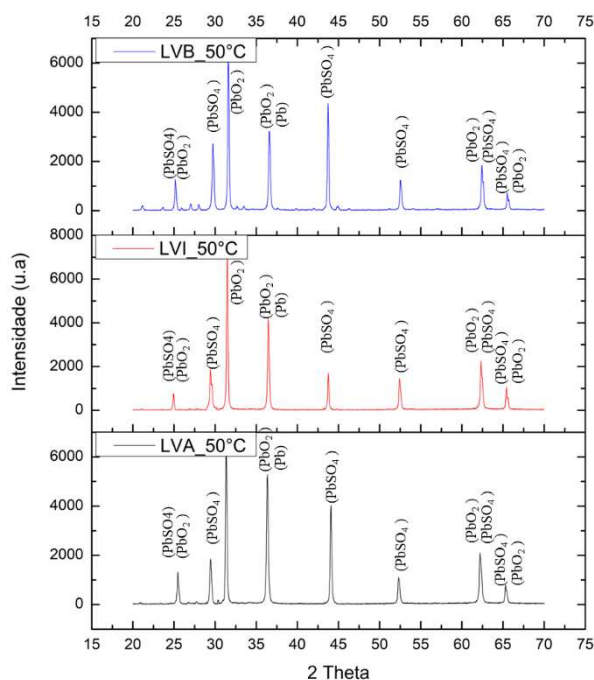


Figura 64 – Difratoograma de raio-X das amostras LVB, LVI e LVA após do ensaio voltamétrico cíclico em solução de H_2SO_4 $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ a 50°C .



Em todas as amostras e temperaturas avaliadas, observou-se a presença de picos característicos do sulfato de chumbo ($PbSO_4$) e do dióxido de chumbo (PbO_2), além de picos claramente relacionados ao chumbo metálico (Pb). As informações detalhadas sobre as substâncias químicas foram obtidas por meio de fichas cristalográficas anexadas a este trabalho. A identificação desses compostos por meio da técnica de Difração de Raios-X (DRX) confirmou a presença de parte dos compostos de chumbo listados no Quadro 1, corroborando as discussões realizadas ao longo do trabalho e com as observações feitas nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme apresentado na seção 4.8.

Não foram observados picos atribuídos ao PbO , o que sugere que essa substância pode ter sido convertida em outra espécie química de chumbo durante a varredura catódica da voltametria cíclica ou que a camada deste óxido se formou em camadas mais internas da película passiva, impossibilitando sua identificação devido à presença das camadas superiores de PbO_2 e $PbSO_4$.

A presença de um pico relacionado ao Pb pode indicar ou que há regiões na amostra que não foram completamente cobertas pela película passiva, ficando mais expostas ao ataque do eletrólito ou que há regiões na superfície das amostras onde as camadas de espécies químicas de chumbo foram reconvertidas em Pb metálico durante a varredura na voltametria cíclica. A

observação desse pico pode estar relacionada também a remoção acidental da película passiva durante a manipulação das amostras para realização dos ensaios de MEV e DRX.

5. CONCLUSÃO

Elevados sobrepotenciais de evolução de hidrogênio e oxigênio são objetivos permanentes quando se visa construir uma bateria livre de manutenção. Visto que as reações de evolução de gases são intrínsecas ao funcionamento da bateria, buscaram-se meios para reduzir as taxas dessas reações secundárias. A partir dos resultados apresentados neste trabalho, verificou-se que as amostras de grade manufaturadas a uma menor velocidade de laminação proporcionaram as menores taxas de evolução tanto de gás hidrogênio quanto de gás oxigênio. Além disso, foi observado que a densidade de corrente elétrica para essas reações apresentou uma relação direta com a taxa de laminação, de modo que ocorreu uma maior evolução gasosa à medida que se aumentou a taxa de conformação por laminação da liga de chumbo.

Comportamento semelhante foi observado para o fenômeno de corrosão das grades, uma vez que se observou um aumento da taxa de corrosão com o incremento da velocidade de laminação da liga metálica, ao passo que os ensaios de voltametria cíclica também indicaram o aumento da reatividade superficial para aquelas amostras manufaturadas a uma maior velocidade de laminação.

Analisando a influência da temperatura sobre a evolução de gases e sobre a corrosão, constatou-se a elevação tanto das densidades de corrente de evolução gasosa bem como da taxa de corrosão com a elevação da temperatura. No entanto, apesar da temperatura de 10 °C ter oferecido as menores densidades de corrente para as reações de evolução gasosa e as menores taxas de corrosão, o funcionamento da bateria como um todo seria dificultado nesta temperatura, em virtude do impedimento cinético de algumas das reações eletroquímicas necessárias à sua plena operação.

Por outro lado, o funcionamento da bateria chumbo-ácido em elevadas temperaturas, como é o caso a 50 °C, comprometeria sua vida-útil, uma vez que foi constatado que essa temperatura ocasionou as maiores densidades de corrente para as reações de evolução de gases bem como as maiores taxas de corrosão das grades de liga de chumbo.

Os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram redução da resistência a transferência de carga tanto com a elevação da temperatura do eletrólito bem como com a elevação da velocidade de conformação da liga metálica. Dessa forma, inferiu-se que o aumento da temperatura e a maior taxa de deformação promovem uma aceleração nos processos corrosivos nas amostras.

Os bons resultados para a amostra LVB podem ter sido ocasionados devido provavelmente a mais rápida formação de sua camada de passivação, conforme visto nos ensaios de corrosimetria, de modo que houve um aumento mais precoce na resistência de polarização em comparação com

as outras amostras, tanto a 30°C quanto a 50°C, característica que indicou uma menor suscetibilidade à corrosão da liga laminada a baixas velocidades, uma vez que sua camada protetora é estabelecida de forma mais eficiente e em um tempo mais curto.

Dessa forma, indica-se a operação da bateria chumbo-ácido em temperaturas intermediárias, de modo que o balanço entre as reações paralelas de corrosão e de evolução de gases e as reações primárias de carga-descarga seja o mais adequado possível.

REFERÊNCIAS

ARMAND, M.; TARASCON, J.-M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652–657, 2008.

ASTM G102-89, **Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**, 2015.

ASTM G59-97, **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**, 2020.

BALL, R. J; EVANS, R; DEVEN, M; *et al.* Characterisation of defects observed within the positive grid corrosion layer of the valve regulated lead/acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 103, n. 2, p. 207–212, 2002.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [s.l.]: Wiley, 2000.

BERNDT, D. Valve-regulated lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, Journal of Power Sources Volume 100. v. 100, n. 1, p. 29–46, 30 nov. 2001.

BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS. EC-Lab software Analysis and Data Process.

BLANKE, Holger; BOHLEN, Oliver; BULLER, Stephan; *et al.* Impedance measurements on lead–acid batteries for state-of-charge, state-of-health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 144, n. 2, p. 418–425, 2005. (Selected papers from the Ninth European Lead Battery Conference).

BRESCIANI FILHO, E. *et al.* **Conformação plástica dos metais**. [s.l.] Ed da Unicamp, 1997.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. Universidade de Coimbra, Portugal: Oxford University Press, 1993.

BRINIĆ, S.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; BABIC, R. Characterization of anodic films on lead and lead alloys by impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 55, n. 1, p. 19–24, 1995.

BODDULA, Rajender; INAMUDDIN; POTHU, Ramyakrishna; *et al.* **Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications**. [s.l.]: John Wiley & Sons, 2020.

BOSE, C. S. C.; HAMPSON, N. A. A review of oxygen recombination in the sealed lead-acid cell. **Journal of Power Sources**, v. 19, n. 4, p. 261–267, 1 abr. 1987.

CASTRO, B. H. R.; BARROS, D. C.; VEIGA, S. G. Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global. **BNDES Setorial**, n. 37, mar. 2013, p. 443-496, 2013.

CARNEIRO, R. L.; MOLINA, J. H. A.; ANTONIASSI, B.; *et al.* Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 889–911, 2017.

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, p. 796–804, 2006.

CATHERINO, H. A.; FERES, F. F.; TRINIDAD, F. Sulfation in lead–acid batteries. **Journal of Power Sources**, Selected papers presented at the conference High Energy Density Electrochemical Power Sources. v. 129, n. 1, p. 113–120, 15 abr. 2004.

CONWAY, B. E.; TILAK, B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22, p. 3571–3594, 2002.

COOPER, A. Development of a lead-acid battery for a hybrid electric vehicle. **Journal of Power Sources**, Proceedings of the Tenth Asian Battery Conference. v. 133, n. 1, p. 116–125, 28 maio 2004.

CZERWIŃSKI, A.; ŻELAZOWSKA, M.; GRDEŃ, M.; *et al.* Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid solutions. **Journal of Power Sources**, v. 85, n. 1, p. 49–55, 2000.

DEYAB, M. Hydrogen evolution inhibition by L-Serine at the negative electrode of a lead-acid battery. **RSC Adv.**, v. 5, 1 maio 2015.

DIEMAND, D.; LABORATORY (U.S.), C. R. R. AND E. **Automotive Batteries at Low Temperatures**. [s.l.] US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, 1991.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2^a ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Koogan S.A., 1981.

DIETZ, H.; GARCHE, J.; WIESENER, K. The effect of additives on the positive lead-acid battery electrode. **Journal of Power Sources**, v. 14, n. 4, p. 305–319, 1985.

DUARTE, R. C. DE O. **Estudo eletroquímico a partir de traços de íons metálicos encontrados em soluções recicladas de baterias chumbo-ácido**. Dissertação de Mestrado. Campina Grande-PB: Universidade Federal de Campina Grande, 2018.

DUARTE, Renan C. O.; VILAR, Eudesio O. Effect of some metal ions found in recycled battery solutions on the hydrogen evolution reaction potential. **Ionics**, v. 27, n. 1, p. 437–443, 2021.

EBNER, E.; BÖRGER, A.; GELBKE, M.; *et al.* Temperature-dependent formation of vertical concentration gradients in lead-acid batteries under PSoC operation – Part 1: Acid stratification. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 219–225, 2013.

EL-SAYED, A.; MOHRAN, H. S.; EL-LATEEF, H. M. A.; *et al.* Effect of indium alloying with lead together with the addition of phosphoric acid in electrolyte to improve lead-acid

battery performance. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 5, p. 1463–1478, 2015.

FERREIRA, R. A. S. **Conformação plástica: Fundamentos metalúrgicos e mecânicos**. [s.l.] Editora Universitária UFPE, 2010

FREITAS FEITOSA, E. S. **Desenvolvimento de correlações entre microestruturas de solidificação e resistências ao desgaste e à corrosão**. Campinas - SP: UNICAMP, 2013.

GARCHE, J et al. **Encyclopedia of electrochemical power sources**. Elsevier, 2013

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora SA, 2003.

GUO, Yonglang; WU, Mengdeng; HUA, Shouan. A study of the passivation mechanism of negative plates in lead/acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 64, n. 1, p. 65–69, 1997.

HOSSEINI, Shadi; FARHADI, Khalil; BANISAEID, Sepideh. Sodium hexa meta phosphate impact as electrolyte additive on electrochemical behavior of lead-acid battery. **Journal of Energy Storage**, v. 17, p. 170–180, 2018.

JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials, and Applications**. [s.l.]: CRC Press, 2015.

KAMENEV, Yu.; SHTOMPEL, G.; OSTAPENKO, E.; *et al.* Influence of the active mass particle suspension in electrolyte upon corrosion of negative electrode of a lead-acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 257, p. 181–185, 2014.

KEJUN QIAN; CHENGKE ZHOU; YUE YUAN; *et al.* Temperature effect on electric vehicle battery cycle life in Vehicle-to-grid applications. *In: CICED 2010 Proceedings*. [s.l.: s.n.], 2010, p. 1–6.

LAM, L. T.; LIM, O. V.; HAIGH, N. P.; *et al.* Oxide for valve-regulated lead–acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 73, n. 1, p. 36–46, 1998.

J.ROSS MACDONALD and WILLIAM R. KENAN, Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and system, **Wiley-Interscience**, 1º edição, 1987

MAY, G. J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B. Lead batteries for utility energy storage: A review. **Journal of Energy Storage**, v. 15, p. 145–157, 1 fev. 2018.

MOSELEY, P. T.; BONNET, B.; COOPER, A.; *et al.* Lead–acid battery chemistry adapted for hybrid electric vehicle duty. **Journal of Power Sources**, v. 174, n. 1, p. 49–53, 2007.

MOURA DE SOUSA, Marcos Antonio. **Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo**. USP, São Carlos -SP, 2013.

NAGASHIMA, Shigeru; TAKAHASHI, Kiyoshi; YABUMOTO, Toshiaki; *et al.* Development and field experience of monitoring system for valve-regulated lead–acid batteries in stationary applications. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 2, p. 1166–1172, 2006.

OLIVEIRA, A. G. DE. **Avaliação da influência de íons metálicos sobre o potencial de evolução do hidrogênio utilizando soluções recicladas de baterias automotivas**. Campina Grande -PB: UFCG, 2018.

OMAE, Takao; OSUMI, Shigeharu; TAKAHASHI, Katsuhiro; *et al.* Negative corrosion of lead-antimony alloys in lead-acid batteries at high temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 65, n. 1, p. 65–70, 1997.

PALESKA, I.; PRUSZKOWSKA-DRACHAL, R.; KOTOWSKI, J.; *et al.* Electrochemical behavior of lead alloys in sulfuric and phosphoric acid solutions. **Journal of Power Sources**, v. 113, n. 2, p. 308–317, 2003. (Proceedings of the International Conference on Lead-Acid Batteries, LABAT '02).

PARKER, C. D. Lead–acid battery energy-storage systems for electricity supply networks. **Journal of Power Sources**, Journal of Power Sources Volume 100. v. 100, n. 1, p. 18–28, 30 nov. 2001.

PAVLOV, D.; BASHTAVELOVA, E. Structural Properties of the PbO₂ Active Mass Determining Its Capacity and the “Breathing” of the Positive Plate during Cycling. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, n. 2, p. 241, 1 fev. 1986.

PAVLOV, D.; IGNATOVA, S. “Breathing” of the lead-acid battery negative plate during cycling. **J. Appl. Electrochem.; (United Kingdom)**, v. 17:4, 1 jul. 1987.

PAVLOV, D.; PETKOVA, G.; ROGACHEV, T. Influence of H₂SO₄ concentration on the performance of lead-acid battery negative plates. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 586–594, 3 jan. 2008.

PAVLOV, D. **Lead-Acid Batteries: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2011.

PAVLOV, D.; NIKOLOV, P. Lead-Carbon Electrode with Inhibitor of Sulfation for Lead-Acid Batteries Operating in the HRPSoC Duty. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. A1215–A1225, 2012.

PERRIN, M.; SAINT-DRENAN, Y. M.; MATTERA, F.; *et al.* Lead–acid batteries in stationary applications: competitors and new markets for large penetration of renewable energies. **Journal of Power Sources**, v. 144, n. 2, p. 402–410, 2005. (Selected papers from the Ninth European Lead Battery Conference).

QUEIROZ, M. B. **Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido formadas em processos de fundição e laminação**. Campina Grande -PB: UFCG, 2014.

REZAEI, Behzad; MALLAKPOUR, Shadpour; TAKI, Mahmood. Application of ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical behavior of lead acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 605–612, 2009.

RUETSCHI, P. Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries. **Journal of Power Sources**, Eighth Ulmer Electrochemische Tage. v. 127, n. 1, p. 33–44, 10 mar. 2004.

ROCCA, E.; BOURGUIGNON, G.; STEINMETZ, J. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 1, p. 666–675, 2006.

SAAKES, M.; J. VAN DUIN, P.; C.P. LIGTVOET, A.; *et al.* Investigations of the negative plate of lead/acid cells 1. Selection of additives. **Journal of Power Sources**, v. 47, n. 1, p. 129–147, 1994.

SANTOS, Antonio Rodolfo. **Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos eletrodos/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. USP - IPEN, São Paulo - SP, 2007.

SAWAI, K.; TSUBOI, Y.; SHIOTA, M.; *et al.* Corrosion of Pb–Ca–Sn alloy during potential step cycles. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 604–612, 2008.

STROKA, Jadwiga; MAKSYMUK, Krzysztof; GALUS, Zbigniew. Electrochemistry of Lead. *In: Encyclopedia of Electrochemistry*. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

TAGUCHI, Masami; SUGITA, Hiroshi. Analysis for electrolytic oxidation and reduction of PbSO₄/Pb electrode by electrochemical QCM technique. **Journal of Power Sources**, v. 109, n. 2, p. 294–300, 2002.

TIZPAR, A.; GHASEMI, Z. Influence of silver on the anodic corrosion and gas evolution of Pb–Sb–As–Se alloys as positive grids in lead acid batteries. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 22, p. 7801–7808, 15 set. 2006.

TONIAZZO, V. The key to success: Gelled-electrolyte and optimized separators for stationary lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, Special issue including selected papers from the 6th International Conference on Lead-Acid Batteries (LABAT 2005, Varna, Bulgaria) and the 11th Asian Battery Conference (11 ABC, Ho Chi Minh City, Vietnam) together with regular papers. v. 158, n. 2, p. 1124–1132, 25 ago. 2006.

WANG, F.; HU, C.; ZHOU, M.; *et al.* Research progresses of cathodic hydrogen evolution in advanced lead–acid batteries. **Science Bulletin**, v. 61, n. 6, p. 451–458, 2016.

WARLIMONT, H; HOFMANN, T. Technical and economic advantages of making lead–acid battery grids by continuous electroforming. **Journal of Power Sources**, v. 133, n. 1, p. 14–24, 2004. (Proceedings of the Tenth Asian Battery Conference).

WARLIMONT, Hans; HOFMANN, Thomas; JOBST, Konrad. Superior corrosion properties and reduced cost of lead–acid batteries using electroformed grids. **Journal of Power Sources**, v. 144, n. 2, p. 486–493, 2005. (Selected papers from the Ninth European Lead Battery Conference).

WONG, Y. S.; HURLEY, W. G.; WÖLFLE, W. H. Charge regimes for valve-regulated lead-acid batteries: Performance overview inclusive of temperature compensation. **Journal of Power Sources**, v. 183, n. 2, p. 783–791, 1 set. 2008.

YANG, J.; HU, C.; WANG, H.; *et al.* Review on the research of failure modes and mechanism for lead–acid batteries. **International Journal of Energy Research**, v. 41, n. 3, p. 336–352, 2017.

YANG, Baofeng; CAI, Xianyu; LI, Enyu; *et al.* Effect of lanthanum, cerium and other elements on the electrochemical corrosion properties of Pb–Ca–Sn–Al alloy in lead–acid batteries. **Journal of Energy Storage**, v. 25, p. 100908, 2019.

ZHANG, Bo; ZHONG, Juhua; LI, Wenjun; *et al.* Transformation of inert PbSO₄ deposit on the negative electrode of a lead-acid battery into its active state. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 13, p. 4338–4343, 2010.

ZHOU, Xiang-yang; WANG, Shuai; YANG, Juan; *et al.* Effect of cooling ways on properties of Al/Pb-0.2%Ag rolled alloy for zinc electrowinning. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, n. 9, p. 2096–2103, 2017.

ZHONGFEI, Wu; LIU, Yu; DENG, Chengzhi; *et al.* The critical role of boric acid as electrolyte additive on the electrochemical performance of lead-acid battery. **Journal of Energy Storage**, v. 27, p. 101076, 2020.

ANEXO

36-1461		Wavelength= 1.5405981 *									
PbSO4		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Lead Sulfate		16.462	2	1	1	0	56.745	22	1	4	2
		20.803	50	1	0	1	57.117	12	1	2	3
		20.945	51	0	2	0	58.549	2	1	5	1
Anglesite, syn		23.325	40	1	1	1	58.752	7	2	1	3
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		24.570	15	1	2	0	59.938	1	4	2	1
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: I/lor.:		25.500	22	2	0	0	60.721	1	2	5	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 70 (1986)		26.713	87	0	2	1	62.112	23	3	3	2
		27.690	53	2	1	0	62.608	1	1	3	3
		29.680	88	1	2	1	63.363	8	2	5	1
		32.352	40	2	1	1	63.590	7	4	0	2
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)		33.155	43	0	0	2	64.652	12	4	1	2
a: 8.9575(5) b: 8.4763(5) c: 5.3982(4) A: 0.8206 C: 0.6369		34.212	10	1	3	0	65.260	8	4	3	1
α : β : γ : Z: 4 mp:		37.231	5	1	1	2	65.603	<1	3	0	3
Ref: Ibid.		37.315	20	2	2	1	66.108	<1	0	6	0
		38.173	2	1	3	1	66.441	3	1	5	2
		39.550	20	0	2	2	66.656	15	3	1	3
Dx: 6.327 Dm: SS/POM: F ₃₀ = 110(.0070 . 39)		40.276	5	3	1	0	67.247	8	2	3	3
		41.115	7	2	3	0	67.810	4	1	6	0
		41.710	30	1	2	2	67.762	2	4	2	2
		42.344	7	2	0	2	68.330	8	0	4	3
m: 1.8771 ρ_{calc} : 1.8826 ρ_{obs} : 1.8937 Sign: + 2V: 75°		43.749	100	2	1	2	68.498	14	3	5	0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II (1951)		44.546	58	2	3	1	68.617	<1	0	6	1
		44.665	54	1	4	0	69.609	8	0	0	4
		45.970	24	0	4	1	69.746	7	5	0	1
		47.700	5	2	2	2	70.117	8	1	6	1
Color: Colorless		48.395	8	1	3	2	70.745	2	5	1	1
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.5 C. References to other earlier patterns will be found in reference (3). CAS #: 7446-14-2. Made by adding an aqueous solution of Na ₂ S O ₄ to one of Pb (N O ₃) ₂ and filtering off the precipitate. Optical data is the average of single-crystal measurements. $c(I_{\text{obs}}) = \pm 0.03$. The structure was determined by James, Wood (1) and refined by Miyake et al. (2). O ₄ Pb S type. Barite Group. Silicon, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: oP24. To replace 5-577 (3). See ICSD 100625 (PDF 83-1720). Mwt: 303.26. Volume[CD]: 318.35.		50.892	19	3	3	0	70.990	3	3	5	1
		52.484	8	1	0	3	71.275	3	5	2	0
		53.125	2	3	1	2	72.390	3	4	4	1
		53.341	4	2	4	1	73.000	6	0	2	4
		53.748	19	4	1	0	73.729	3	5	2	1
		53.844	16	3	3	1	74.286	1	2	4	3
		55.433	9	0	2	3					
		55.763	4	1	5	0					
		56.589	7	4	1	1					

 © 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Anexo 1 - Ficha cristalográfica do sulfato de chumbo (PbSO₄).

09-2805		Wavelength= 1.54060					C				
ρ -PbO ₂	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Lead Oxide	25.401	999*	1	1	0	88.944	28	1	0	3	
	32.00	867	1	0	1						
	36.229	261	2	0	0						
Plattnerite, syn	36.904	15	1	1	1						
Rad.: CuK α 1	40.683	5	2	1	0						
Filter:	49.108	553	2	1	1						
d-sp: Calculated	52.170	121	2	2	0						
Cut off: 17.7	54.181	59	0	0	2						
Int.: Calculated	58.092	122	3	1	0						
1/ICor.: 14.56	60.754	123	1	1	2						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	62.529	134	3	0	1						
Ref: Leciejewicz, J., Padlo, L.A., Naturwissenschaften, 49, 373 (1962)	65.610	1	3	1	1						
Sys.: Tetragonal	66.928	68	2	0	2						
S.G.: P4 ₂ /mmm (136)	68.183	1	3	2	0						
a: 4.955(3)	69.906	1	2	1	2						
b:	74.458	94	3	2	1						
c: 3.383(2)	76.901	25	4	0	0						
A:	78.548	52	2	2	2						
C: 0.6827	79.729	1	4	1	0						
α :	82.533	23	3	3	0						
β :	84.152	67	3	1	2						
γ :	85.721	67	4	1	1						
Z: 2	88.092	31	4	2	0						
mp:											
Ref: Ibid.											
Dx: 9.564											
Dm: 9.580											
Peak height intensity, R-factor: 0.036, PSC: TP6. See PDF 76-564. At least one TP missing. Mwt: 239.20. Volume[CD]: 83.06.											

 © 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Anexo 2 - Ficha cristalográfica do dióxido de chumbo (PbO₂).

04-0686		Wavelength = 1.54056				*
Pb	2 θ	Int	h	k	l	
Lead	31.305	100	1	1	1	
	36.266	50	2	0	0	
	52.228	31	2	2	0	
Lead, syn	62.119	32	3	1	1	
	65.236	9	2	2	2	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
	76.954	2	4	0	0	
Cut off:		85.394	10	3	3	
		Int.: Diffract.	I/Icor.:			
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I. 34 (1953)		88.196	7	4	2	
		99.331	6	4	2	
		107.920	5	5	1	
		123.313	1	4	4	
		133.968	9	5	3	
		137.993	4	6	0	
Sys.: Cubic		S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)				
a: 4.9506	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: ibid.						
Dx: 11.343	Dm: 11.365	SS/FOM: F $_{13}$ = 66(.0148 , 13)				
Color: Light gray metallic						
Pattern taken at 26 C. Sample obtained from American Smelting and Refining Company. CAS #: 7439-92-1. It was annealed for 1 hour and 180 C in petrolatum. Spectrographic analysis shows faint traces of Bi and Mg. Purity >99.999%. Cu type. Gold SuperGroup, IC-disordered Group. PSC: cF4. Mwt. 207.20. Volume[CD]: 121.33.						



© 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3.

Anexo 3 - Ficha cristalográfica do chumbo (Pb).

38-1477		Wavelength= 1.5405981			
PbO	2 θ	Int	h	k	l
Lead Oxide	15.017	4	0	1	0
	22.111	1	1	1	0
	29.079	100	1	1	1
Massicot	30.316	24	0	2	0
	32.594	23	2	0	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	36.067	<1	2	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/leor.:	37.822	17	2	0	1
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 2, 46 (1987)	39.515	1	1	2	1
	40.929	<1	0	1	2
	45.120	13	2	2	0
	46.192	2	0	3	0
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pcam (57)	49.230	12	0	2	2
a: 5.4903(4) b: 5.8920(4) c: 4.7520(4) A: 0.9318 C: 0.0065	50.783	13	2	0	2
	52.305	<1	3	1	0
α : β : γ : Z: 4 mp:	53.105	16	1	3	1
Ref: Ibid.	56.025	15	3	1	1
	57.641	<1	2	3	0
	60.301	11	2	2	2
Dx: 9.644 Dm: SS/POM: F ₃₀ = 88(.0062, 55)	61.174	<1	0	3	2
	63.062	12	0	4	0
Color: Orange-yellow	66.352	1	3	1	2
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.2 C. The sample was obtained from Fisher Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA, CAS #: 1317-36-8. The pattern is complicated by the presence of a small percentage of the red (tetragonal) form. Five weak reflections of the red form appear at d=3.1130, 2.8097, 2.5091, 1.8728 and 1.6760. References to other early patterns will be found in Swanson and Fuyat (4). σ (I obs) = \pm 0.01. The orthorhombic phase of PbO is stable above 500 C, the red form (litharge, tetragonal) is stable below 500 C (3). The crystal structure of the yellow PbO was determined by Leciejewicz (1) and Kay (2) by means of neutron diffraction. O Pb type. Also called: lead monoxide, Massicot, Silver, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: oPB. To replace 5-570 (4) and validated by calculated pattern. See ICSD 36250 (PDF 76-1796); See ICSD 15402 (PDF 72-93); See ICSD 15403 (PDF 72-94); See ICSD 60135 (PDF 77-1971). Mwt: 223.20. Volume[CD]: 153.72.	66.280	1	4	0	0
	68.840	1	1	4	1
	69.456	<1	1	2	3
	71.057	1	2	3	2
	72.797	2	2	4	0
	73.414	3	3	3	1
	75.944	2	0	4	2
	76.489	2	4	2	0
	79.617	4	1	3	3
	80.825	2	0	0	4
	82.033	3	3	1	3
	85.090	2	1	1	4
	86.931	2	1	5	1
	88.693	3	4	2	2
	89.909	1	2	0	4
	90.704	1	2	5	0

ICSD © 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Anexo 4 - Ficha cristalográfica do monóxido de chumbo (PbO).