



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ABDIAS GOMES DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE CHUMBO  
VISANDO APLICAÇÃO EM ACUMULADORES INDUSTRIAIS DO TIPO  
CHUMBO-ÁCIDO

RECIFE

2018

ABDIAS GOMES DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE CHUMBO

VISANDO APLICAÇÃO EM ACUMULADORES INDUSTRIAIS DO TIPO  
CHUMBO-ÁCIDO

*Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica*  
*Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação*  
*Orientador: Prof. Flávio José da Silva*  
*Coorientadora: Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>.Magda Rosângela Santos Vieira*

RECIFE

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S237d Santos, Abdias Gomes dos.

Desenvolvimento e caracterização de ligas de chumbo visando aplicação em acumuladores industriais do tipo chumbo-ácido / Abdias Gomes dos Santos. - 2018.

144 folhas, il., tab. abr. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Flávio José da Silva.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Magda Rosângela Santos Vieira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2018.

Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. Bateria chumbo ácido. 3. Caracterização mecânica. 4. Caracterização eletroquímica. 5. Ligas de chumbo. 6. Corrosão. I. Silva, Flávio José da (Orientador). II. Vieira, Magda Rosângela Santos (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-225

ABDIAS GOMES DOS SANTOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

---

Prof. Dr. FLÁVIO JOSÉ DA SILVA  
ORIENTADOR

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA  
COORIENTADORA/PRESIDENTE

---

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ  
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA (UFPE)

---

Prof. Dr. KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES (UFPE)

---

Prof. Dr. GILVALDO GENTIL DA SILVA (UFPE)

---

Prof. Dr. EDVAL GONÇALVES DE ARAÚJO (UFPE)

*Esse trabalho é em memória de Maria  
Tavares Barbosa e Abdias Lins  
Barbosa os meus primeiros mestres.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por permitir que eu desfrute das emoções de dos conhecimentos que a vida pode ofertar;

A Maria José Gomes dos santos e José Ramos dos Santos Macedo que me deram a vida e se esforçaram para que eu desfrute de um futuro mais tranquilo;

A minha princesa Clara Farias Gomes por entender os momentos em que o pai precisa estudar e trabalhar;

Aos irmãos Davi e Danilo Gomes dos Santos pelo apoio e ajuda sempre com conselhos e pelos momentos de fraternidade que ainda podemos desfrutar mesmo em tempos difíceis;

Ao orientador Prof. Flavio José da Silva e co-orientadora Prof<sup>a</sup>. Magda Rosângela Santos Veira Vieira pela paciência e pela confiança na transmissão dos conhecimentos tanto no domínio acadêmico como para a toda vida;

Ao INTM e CompoLab na figura do professor Dr. Severino Leopoldino Urtiga filho, pelo suporte e infraestrutura para a realização de alguns dos ensaios obtidos nesse trabalho;

Ao corpo técnico do CompoLab em especial Rubens de Andrade Santos, Janaina André Sirino, Walter Leandro Cordeiro da Silva e Ivanilda Ramos de Melo, por todo apoio durante os ensaios;

Ao ITEM na figura de Spartacus Pedrosa pela confiança, apoio e incentivo do desenvolvimento intelectual e pessoal do corpo técnico do Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura;

A toda a turma do programa de pós-graduação de 2016.1, pelos momentos de troca de experiência e apoio.

*“Procure ser um homem de valor, em vez de ser um homem de sucesso”  
(Albert Einstein)*

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de corrosão do Pb e das ligas de Pb-1,5%Sn, Pb-1,5%Sn-0,05%Ca e Pb-1,5%Sn-0,12%Bi quando submetidos à condição de ciclagem em meio de ácido sulfúrico, compreender a influência dos elementos de liga Sn, Ca e Bi nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e na capacidade de recarga dos acumuladores visando à aplicação em grades positivas de baterias do tipo Pb-ácido. As amostras foram preparadas por fundição seguido de tratamento térmico para o estudo de possíveis formações de fase. A microestrutura dos materiais foi avaliada por microscopia óptica. Para simulação do processo de carga e descarga do eletrodo positivo, em acumuladores, realizaram-se testes de voltametria cíclica, em ácido sulfúrico (5M), na faixa potencial de +1,3 V, +1,7V e + 2,2 V (ECS), totalizando 400 ciclos. A morfologia e a fase dos depósitos de produtos de corrosão foram analisadas, respectivamente, por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X (DRX). Foram realizadas análises de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar o efeito do processo de corrosão na superfície dos materiais investigados. O estudo mostrou que, comparado ao Pb puro a liga de Pb-1,5%Sn promoveu um efeito de crescimento dos grãos, aumento da resistência da passagem da corrente elétrica, dopagem da camada de depósitos de corrosão formada, o que aumentou a eficiência de carregamento do acumulador. À liga de Pb-1,5%Sn-0,05%Ca apresentou grãos refinados e aumento da resistência mecânica da liga de chumbo, seguido de uma maior resistência à corrosão e perda de eficiência na recarga da liga e o Pb-1,5%Sn-0,12%Bi apresentou o efeito de refino de grãos, efeito equivalente ao do Sn nas propriedades mecânicas, e elevada resistência a corrosão, seguido de uma perda de eficiência nas recargas.

Palavras-chave: Bateria chumbo ácido. Caracterização mecânica. Caracterização eletroquímica. Ligas de chumbo. Corrosão.

## ABSTRACT

The aim of the present work was to evaluate the corrosion process of Pb and Pb-1.5% Sn, Pb-1.5% Sn-0.05% Ca and Pb-1.5% Sn-0.12% Bi when subjected to the cycling condition in dilute sulfuric acid to understand the influence of the alloying elements Sn, Ca and Bi on the mechanical properties, corrosion resistance and the alloying capacity of the alloys for the application in positive grids of Pb-acid batteries. The samples were prepared by melting followed by heat treatment. The microstructure of the materials was evaluated by light microscopy. For the simulation of the positive electrode loading and unloading process in accumulators, cyclic voltammetric tests were carried out in sulfuric acid (5M) in the potential range of +1,3 V, + 1,7 V and + 2,2 V ( ECS), totaling 400 cycles. The morphology and composition of the deposits of corrosion products were analyzed, respectively, by scanning electron microscopy and X-ray diffraction (XRD). Mass loss, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) were performed to evaluate the effect of the corrosion process on the surface of the materials investigated. The study showed that compared to pure Pb the Pb-1,5% Sn alloy promoted a grain growth effect, resistance growth, added to doping in the layer of formed corrosion deposits, increasing the loading efficiency of the accumulator, the Pb-1,5% Sn-0,05% Ca alloy presented refined grains and increased the mechanical strength of the lead alloy followed by a higher corrosion resistance and loss of alloy recharge efficiency and Pb-1,5% Sn-0,12% Bi presented the grain refining effect, equivalent to Sn effect in the mechanical properties, and high corrosion resistance followed by a loss of efficiency in recharges.

Keywords: Lead acid battery. Mechanical characterization. Electrochemical characterization. Lead alloys. Corrosion

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação: (a) célula ou pilha e (b) bateria .....	21
Figura 2. Esquema do deslocamento dos elétrons numa célula Pb-ácido.....	22
Figura 3. Reações de descarga do acumulador Pb-ácido.....	23
Figura 4. Reações de recarga do acumulador Pb-ácido.....	24
Figura 5. Primeiro acumulador elétrico, acumulador de Gaston Planté.....	25
Figura 6. Formas de retenção de material ativo – (a) Grade moldada e (b) Grade Tubular.	26
Figura 7. Exemplos de acumuladores Pb-ácido – (a) industrial e (b) doméstico.....	27
Figura 8. Acumulador SLI M60GD da marca MOURA.....	28
Figura 9. Acumulador tracionário da marca MOURA.....	29
Figura 10. Acumulador estacionário da marca MOURA.....	30
Figura 11. Acumulador do tipo SLI.....	31
Figura 12. Esquema da intercalação de placas.....	32
Figura 13. Célula de um acumulador chumbo-ácido (sem separador) e straps unindo placas de mesma polaridade.....	32
Figura 14. Grade de chumbo obtida pelo processo de (a) fundição e (b) Conformação, com a região da orelha em destaque.....	33
Figura 15. Fenômeno de deformação da grade positiva que durante a corrosão em alguns casos sofre uma deformação volumétrica.....	34
Figura 16. Placas: (a) Positiva e (b) Negativa.....	37
Figura 17. Placa envelopada com envelope de polietileno.....	38
Figura 18. Separador de AGM: (a) na bateria montada e (b) isolado.....	38

Figura 19. Diagrama potencial /pH para o sistema Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O a 25°C em presenças de íons sulfato em atividade unitária.....	44
Figura 20: Intensidade relativa das linhas de DRX para diferentes fases dos depósitos anódicos formados no Pb em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1N), em função do potencial de oxidação (Vs Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	46
Figura 21. Esquema representativo dos sistemas anódicos: (a) região de potencial do PbSO <sub>4</sub> ; (b) região de potencial de PbO; (c) região de potencial intermediária entre PbO e PbO <sub>2</sub> e (d) região de potencial de PbO <sub>2</sub> . .....	47
Figura 22. Voltamogramas: (a) obtido com a polarização de um disco rotativo polido de Pb, área de superfície de 0,2 cm <sup>2</sup> a 24 rpm, em solução desaerada de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M) e (b) sob diferentes rotações: (1)40 rpm; (2) 16 rpm e (3)0 rpm.....	48
Figura 23. Variação no potencial do eletrodo em circuito aberto após uma oxidação galvânica a 2,5mA.cm <sup>-2</sup> seguido do incremento contínuo do potencial (vs Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..	48
Figura 24. Representação do processo de alcalinização da solução nos poros da camada de PbSO <sub>4</sub> .....	50
Figura 25. Diagrama de fase da liga Pb-Sb.....	54
Figura 26. Diagrama de fase da liga Pb-Ca.....	55
Figura 27. Fluxograma das Etapas Experimentais.....	62
Figura 28. Sistema para preparação das ligas.....	63
Figura 29. Ensaio de Composição Química das ligas de Pb.....	64
Figura 30. Corpos de prova para ensaios (1).....	65
Figura 31. Corpos de prova para ensaios (2).....	65
Figura 32. Vista Geral e Detalhes da Célula Eletroquímica.....	68
Figura 33. Eletrodo de trabalho de PbSnBi com o detalhe da região de 1cm <sup>2</sup> corroído após os 400 ciclos.....	68
Figura 34. Corpo de Prova submetido ao processo de decapagem.....	69
Figura 35. Micrografias das microestruturas: (a) Pb; (b) PbSn; (c) PbSnCa e (d) PbSnBi..	72
Figura 36. Curvas de Tensão x Deformação: (a) Pb; (b) PbSn; (c)Pb- PbSnCa e (d)PbSnBi.....	74

Figura 37. Curvas de tensão x deformação considerando o valor médio para cada material.....	74
Figura 38. Análise Fractográfica :(a) Pb; (b) Pb-Sn; (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi.....	76
Figura 39. Análise de Microdureza.....	78
Figura 40. Comportamento típico para o Pb e ligas investigadas no ensaio de voltametria cíclica.....	79
Figura 41. (1) Curvas de Voltametria cíclica e (2) Comportamento Picos de corrente catódica X nº de ciclos para as diferentes ligas investigadas: Pb; (b)PbSn; (c)PbSnCa e (d)PbSnBi.....	81
Figura 42. Comparação das voltametrias cíclicas para Pb e ligas investigadas em ciclos diversos: (a) 100; (b)200; (c) 300 e (d) 400.....	82
Figura 43. Análise de Perda de Massa após 400 ciclos.....	85
Figura 44. MEV da superfície corroída do Pb puro após limpeza, em diferentes aumentos: (a) 250X; (b) 1500X; (c) 3000X e (d) 4000X.....	87
Figura 45. MEV da superfície corroída da liga Pb-Sn após limpeza, em diferentes aumentos: (a) 250X; (b) 1500X; (c) 3000X e (d) 4000X.....	87
Figura 46. MEV da superfície corroída da liga Pb-Sn-Ca após limpeza, em diferentes aumentos: (a) 250X; (b) 1500X; (c) 3000X e (d) 4000X.....	88
Figura 47. MEV da superfície corroída da liga Pb-Sn-Bi após limpeza, em diferentes aumentos: (a) 250X; (b) 1500X; (c); (c) 3000X e (d) 4000X.....	88
Figura 48. Difratoograma de Raios - X para o Pb puro em diferentes estados de cronoamperometria: (a) +2,2V; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.....	90
Figura 49. Difratoograma de Raios - X para a liga Pb-Sn em diferentes estados de cronoamperometria : (a) +2,2V ; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.....	92
Figura 50. Difratoograma de Raios - X para a liga Pb-Sn-Ca em diferentes estados de cronoamperometria : (a) +2,2V ; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.....	94
Figura 51. Difratoograma de Raios - X para a liga Pb-Sn-Bi em diferentes estados de cronoamperometria : (a) +2,2V ; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.....	95
Figura 52- Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras de Pb em potenciais eletroquímicos de +1,3 (a), +1,7 (b) e +2,2V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1), 10.0kx (2), 40.0k(3) e 80.0kx (4) (colunas).....	97
Figura 53. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras de chumbo puro (Pb) nos potenciais: (a) +1,3 V; (b) +1,7 e (c) +2,2 V.....	98

Figura 54 - Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn em potenciais eletroquímicos de +1.3 (a), +1.7 (b) e +2.2V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1), 10.0kx (2), 40.0kx (3) e 80.0kx (4) (colunas).....	100
Figura 55. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras da liga de Pb-Sn nos potenciais: (a) +1,3 V; (b) +1,7 e (c) +2,2 V.....	101
Figura 56 - Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn-Ca em potenciais eletroquímicos de +1.3 (a), +1.7 (b) e +2.2V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1), 10.0kx (2), 40.0kx (3) e 80.0kx (4) (colunas).....	103
Figura 57. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras da liga de Pb-Sn-Ca nos potenciais: (a) +1,3 V; (b) +1,7 e (c) +2,2 V.....	104
Figura 58 - Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn-Bi em potenciais eletroquímicos de +1,3 (a), +1,7 (b) e +2.2V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1) , 10.0kx (2), 40.0kx (3) e 80.0kx (4) (colunas).....	106
Figura 59. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras da liga de Pb-Sn-Bi nos potenciais: (a) +1,3 V; (b) +1,7 e (c)+2,2 V.....	107
Figura 60. Comparação entre as morfologias de depósitos de PbO <sub>2</sub> no potencial de +2,2V/ECS – (a) Pb; (b) Pb-Sn; (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi, com ampliações de 40.0kx.....	109
Figura 61. Diagramas de Nyquist para eletrodos de Pb e ligas de Pb com filme anódico formado nos potenciais de +1,3V; +1,7V e +2,2V : (a) Pb ; (b) Pb-Sn ; (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi.....	110
Figura 62: Circuito Equivalente proposto para simular e obter parâmetros de impedância	113
Figura 63. Resultados de Impedância experimental e simulado para o Pb: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +1,7V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS, para diferentes ciclos.....	115
Figura 64. Resultados de Impedância experimental e simulado para a liga Pb-Sn: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +1,7V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS, para diferentes ciclos.....	120
Figura 65. Corpo de Prova submetido ao processo de decapagem.....	124
Figura 66. Resultados de Impedância experimental e simulado para a liga Pb-Sn-Ca: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +2,2V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS.....	127
Figura 67. Resultados de Impedância experimental e simulado para a liga Pb-Sn-Bi: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +1,7V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS.....	130
Figura 68. Diagramas de Nyquist para diferentes ciclos em função das ligas investigadas para o potencial de +1,7V/ECS – Ciclo: (a) 200; (b) Ciclo 300 e (c) 400.....	132

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ligas de Pb investigadas.....	60
Tabela 2. Análise de Composição das ligas Investigadas.....	71
Tabela 3. Área dos grãos para o Pb e ligas investigadas.....	72
Tabela 4. Dados de resistência mecânica obtidos por ensaios de tração.....	75
Tabela 5. Valores de corrente estável referentes aos picos.....	84
Tabela 6: Parâmetros de Impedância para amostra de Pb ao longo dos ciclos (potencial de 1,7 V/ECS).....	117
Tabela 7: Parâmetros de Impedância para amostra de Pb ao longo dos ciclos (potencial de 2,2V/ECS).....	118
Tabela 8: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn ao longo dos ciclos (potencial de 1,7V/ECS).....	122
Tabela 9: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn ao longo dos ciclos (potencial de 2,2V/ECS).....	123
Tabela 10: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Ca ao longo dos ciclos (potencial de 1,7V/ECS).....	125
Tabela 11: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Ca ao longo dos ciclos (potencial de 2,2 V/ECS).....	126
Tabela 12: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Bi ao longo dos ciclos (potencial de 1,7V/ECS).....	128
Tabela 13: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Bi ao longo dos ciclos (potencial de 2,2V/ECS).....	129

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ECS	Eletródo de calomelano saturado
Pb	Chumbo
PbO	Óxido de chumbo
PbO <sub>2</sub>	Dióxido de chumbo
PbSO <sub>4</sub>	Sulfato de chumbo
PbO	Oxido de chumbo
SnO	Oxido de estanho
SLI	Start Ligth Ignition
VC	Voltametria cíclica
1BS	Monobásico
3BS	Tribasico
4BS	Tetrabásico

## SUMARIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1	GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REVISAO BIBLIOGRAFICA.....</b>	<b>21</b>
3.1	ACUMULADORES E BATERIAS: CONCEITOS INICIAIS .....	21
3.2	ACUMULADORES Pb- ÁCIDO: CONCEITOS HISTORICOS .....	24
3.3	CLASSIFICACAO DOS ACUMULADORES Pb- ÁCIDO EM FUNCAO DE SUA APLICACAO .....	27
<b>3.3.1</b>	<b>SLI (Start, Lighting and Ignition).....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Acumuladores de força motriz ou tracionário .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Acumuladores estacionário.....</b>	<b>30</b>
3.4	CONSTRUCAO, MATERIAIS E METODOS DE MANUFATURA DE ACUMULADORES Pb-ÁCIDO.....	31
<b>3.4.1</b>	<b>Grades.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Material ativo .....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Placas .....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Separadores .....</b>	<b>37</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Eletrólitos .....</b>	<b>39</b>
3.5	ASPECTOS QUIMICOS ASSOCIADOS AO FUNCIONAMENTO DE UM ACUMULADOR .....	39
<b>3.5.1</b>	<b>O sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>43</b>
3.6	ELETRODOS NOS ACUMULADORES Pb-ÁCIDO: ASPECTOS ELETROQUIMICOS, COMPOSICIONAIS E MORFOLOGICOS .....	45
<b>3.6.1</b>	<b>Polarizações do Pb em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</b>	<b>45</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Processos elementar da oxidação anódica do Pb e formação do cristal de PbSO<sub>4</sub>....</b>	<b>47</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Alcalinizações da solução no poro na camada de PbSO<sub>4</sub>.....</b>	<b>49</b>
<b>3.6.4</b>	<b>A camada PbSO<sub>4</sub> como uma membrana semipermeável seletiva – eletrodo (Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>).....</b>	<b>51</b>
3.7	ESPECIFICACÃO DA PUREZA PARA O CHUMBO USADO EM INDUSTRIA DE ACUMULADORES .....	52
3.8	Pb E SUAS LIGAS APLICADAS A ACUMULADORES .....	53
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>60</b>

4.1	DESCRICAÇÃO E ESCOLHA DAS LIGAS DE Pb INVESTIGADAS .....	60
4.2	PLANEJAMENTO E DEFINIÇÃO DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS.....	62
<b>4.2.1</b>	<b>Confecção das ligas de Pb investigadas .....</b>	<b>62</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Análises de composição da liga.....</b>	<b>64</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Confecção dos corpos de prova.....</b>	<b>64</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Ensaio de Tração.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Análise metalográfica.....</b>	<b>66</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Ensaio de microdureza.....</b>	<b>66</b>
<b>4.2.7</b>	<b>Ensaio eletroquímico.....</b>	<b>66</b>
4.2.7.1	Voltametria cíclica.....	67
4.2.7.2	Cronoamperometria.....	69
<b>4.2.8</b>	<b>Análise de DRX.....</b>	<b>70</b>
<b>4.2.9</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>71</b>
5.1	COMPOSIÇÃO DA LIGA.....	71
5.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL .....	72
5.3	ENSAIO DE TRACAO.....	73
5.4	FRACTOGRAFIA.....	76
5.5	MICRODUREZA.....	78
5.6	VOLTAMETRIA CICLICA.....	79
5.7	ANÁLISE DE PERDA DE MASSA.....	84
5.8	ANÁLISE DA COROSAO POR MEV .....	86
5.9	ANÁLISE DE DIFRACAO DE RAIOS X.....	90
5.10	ANÁLISE MORFOLOGICA E COMPOSICIONAL DOS DEPOSITOS FORMADOS (MEV/EDS).....	95
5.11	ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUIMICA ..;;.....	109
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>134</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>138</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios enfrentados pela sociedade refere-se a soluções relacionadas ao problema do elevado consumo energético, visando garantir geração e o consumo de energia de forma sustentável, de modo a reduzir os diversos impactos ambientais gerados por meio da utilização de combustíveis fósseis (KIEHNE, 2003).

Essa questão foi evidenciada no Protocolo de Kyoto e na ECO-92 (Rio-92), onde o mundo mostrou-se preocupado com o uso das reservas de energia fóssil e com poluentes respectivos gerados, principalmente pelo fato desse tipo de fonte energética contribuir significativamente para a intensificação do “Efeito estufa”. Desse modo, o desenvolvimento, migração e o incentivo ao uso de energias “limpas” (solar, eólica, hidráulica, marémotriz, etc..) surgiram como desafios de interesse global. Um exemplo disso é o desafio de redução da produção dos motores de combustão interna dedicado ao uso doméstico, nesse contexto, a utilização de acumuladores de energia surge como uma forma alternativa de armazenar energia, reduzindo impactos ambientais atualmente sofridos pelo nosso planeta.

Os acumuladores, assim com uma pilha eletroquímica, ou uma bateria, são dispositivos que possuem a capacidade de fornecer/gerar eletricidade, por meio da transformação de energia química em energia elétrica. Assim, por meio de reações de óxido-redução, um fluxo de elétrons orientado é gerado e conseqüentemente, uma corrente elétrica é obtida (LINDEN e REDDY, 2002).

A principal diferença dos acumuladores, em relação às baterias, é que estes conseguem que o processo ocorra de forma reversível, ou seja, depois de haver total consumo da energia química e sua transformação em energia elétrica, é possível repetir o processo, se o acumulador for recarregado. Já no caso das baterias essas não podem ser recarregadas. Para esse fim, a energia elétrica é aplicada e transformada em energia química, criando-se ciclos de carga e descarga que irão caracterizar o funcionamento e a durabilidade do acumulador (LINDEN e REDDY, 2002).

Os acumuladores, desempenham papéis importantes para a manutenção da nossa qualidade de vida (aplicação automotiva, ferramentas elétricas); agilizam no processo fabril (empilhadeiras, esteiras) e até mesmo nos planos estratégicos do país (torres de comunicação, sistemas de armazenamento) (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011).

Os acumuladores são destinados ao acionamento dos motores de partida a motores movidos à combustão; ferramentas elétricas; sistemas de iluminação e emergência; tracionamento de sistemas transporte de pequeno e médio porte, dentre outros (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011).

Com o crescimento da aplicação de dispositivo para o acúmulo de energia, as indústrias notaram que o uso da energia de forma controlada e estratégica, as tornavam mais competitivas. De forma geral, a tarifa da energia normalmente é dependente dos picos de consumo, ou seja, em momentos onde existe uma demanda maior para as concessionárias, o “kiloWatt” é geralmente mais caro, quando comparado aos momentos em que a concessionária produz energia em excesso, esse fenômeno é resultado de políticas públicas para reduzir o consumo em determinados períodos de tempo (PAVLOV, 2011).

O armazenamento de energia em momentos de baixa tarifa, para um posterior consumo em momentos de alta tarifa, torna o custo de produção mais baixo e conseqüentemente, viabiliza um produto mais competitivo, incentivando, desse modo, que tecnologias já existentes na área de acumuladores sejam aprimoradas e melhor compreendidas, e que novas tecnologias sejam desenvolvidas. (RAND et al, 2004)

Dentre os diferentes tipos de acumuladores, um de grande destaque é o acumulador chumbo-ácido (Pb-ácido), que tem sido um artigo de sucesso para comercialização e sua produção vem crescendo ao longo dos anos, devido às novas aplicações e as já existentes para o acúmulo de energia. Segundo Linden e Reddy (2002), as vendas de acumuladores de Pb-ácido representam aproximadamente 40 a 45% do valor de vendas de todos os acumuladores no mundo; em 1999, cerca de 52 bilhões de dólares de vendas (esse valor não incluem alguns países como Rússia e a China, para os quais os dados apresentados do mercado).

Um acumulador de Pb-ácido fundamenta-se no estabelecimento de uma elevada força eletromotriz, obtida através da diferença de potencial entre dois eletrodos constituídos pelas interfaces  $Pb/PbSO_4$  e  $PbSO_4/PbO_2$  em solução de ácido sulfúrico (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011)

Este tipo de acumulador foi desenvolvido por Planté, que em 1860 anunciou sua invenção à sociedade científica, a qual se baseia até hoje nas reações de oxidação e redução do chumbo, respectivamente, nas formas  $Pb$  (nox do  $Pb=0$ ) e  $PbO_2$  (nox do  $Pb=+4$ ) passando para a forma de  $PbSO_4$  (nox do  $Pb=+2$ ), que permite a obtenção da mais alta força eletromotriz baseada em soluções aquosas (PAVLOV, 2011).

O atrativo do uso dos acumuladores de Pb-ácido em muitos projetos, é explicado pela variedade de tamanhos e tensões, aliado ao baixo preço e facilidade de fabricação. Apresentam

também alta eficiência de resposta, o que o torna um sistema possível para o uso em veículos elétricos e armazenamento de energia em aplicações industriais. Acumuladores tradicionais de placas planas de Pb-ácido apresentam um fornecimento de energia tão elevado, que possibilitam a propulsão de veículos de pequeno e médio porte, e são capazes de fornecer densidades de energia superiores a 40Wh/kg (LINDEN e REDDY, 2001 e RAND et al, 2004).

Novos usos, projetos e processos de fabricação tanto do acumulador quanto dos seus acessórios como exemplo, carregador, estão sendo desenvolvidos e aplicados em volumes significativos, visando à adequação e melhoria no desempenho em veículos elétricos e híbridos (RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011). O desenvolvimento de veículos elétricos e constante crescimento na produção nos últimos anos vem fazendo com que o acumulador elétrico, que antes era um coadjuvante, passasse a ter um papel principal na propulsão desse tipo veículo. Atualmente, os acumuladores de lítio são os mais aplicados para esse fim (PAVLOV, 2011).

No caso dos acumuladores de Pb-ácido, a maturidade tecnológica existente até o momento, ainda não possibilita esse tipo de aplicação técnica, sendo o maior desafio para as novas pesquisas, compreender/desenvolver essa aplicação, buscando o aumento da capacidade de aceitação de carga desse tipo de acumulador, que é inferior aos acumuladores de lítio, para aplicação em veículos elétricos (PAVLOV et al, 2011). O interesse em aprimorar essa classe de acumulador, para aplicação em veículos elétricos, deve-se principalmente ao menor custo e facilidade de produção, bem como por sua alta reciclabilidade, que não são alcançados por outra tecnologia, evidenciando-se, assim, a importância de estudos nessa área (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004; PAVLOV, 2011; DANIEL e BESENHARD 2011).

O presente trabalho visa contribuir com o desenvolvimento e caracterização de diferentes ligas de Pb (adição de Sn, Ca, Bi), a compreensão do processo e a aplicação desses materiais em acumuladores Pb-ácido, por meio de ensaios que simulem condições de carga e descarga do eletrodo positivo de um acumulador de Pb-ácido em operação, correlacionando a morfologia, porosidade e resistividade dos depósitos sobre as ligas, fatores que influenciam diretamente na capacidade de aceitação de carga do acumulador.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

O presente trabalho visa desenvolver e caracterizar as ligas de Pb à base de Pb-1,5%Sn, Pb-1,5%Sn-0,05Ca e Pb-1,5%Sn-0,12%Bi em comparação com Pb puro, para a aplicação industrial em acumuladores de Pb-ácido, visando avaliar as propriedades mecânicas e desempenho eletroquímico desses materiais em operação de carga e descarga.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Compreender os efeitos dos elementos de liga Sn, Ca e Bi nas propriedades químicas, eletroquímicas e mecânicas das ligas obtidas;
- Estudar o processo de sulfatação e oxidação das ligas através de ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria, simulando condições de operação em ciclagem e estado estacionário de trabalho, respectivamente, de acumuladores Pb-ácido;
- Avaliar o efeito da ciclagem (carga e descarga) na corrosão das ligas por meios de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e perda de massa;
- Analisar a porosidade, morfologia e composição dos depósitos de corrosão formados por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS);
- Identificar por DRX as fases nos produtos de depósitos de corrosão formados;
- Avaliar as propriedades mecânicas das ligas desenvolvidas por meio de ensaio de tração e microdureza;
- Determinar a melhor capacidade de aceitação de carga para as ligas investigadas, por meio na análise dos produtos de corrosão.

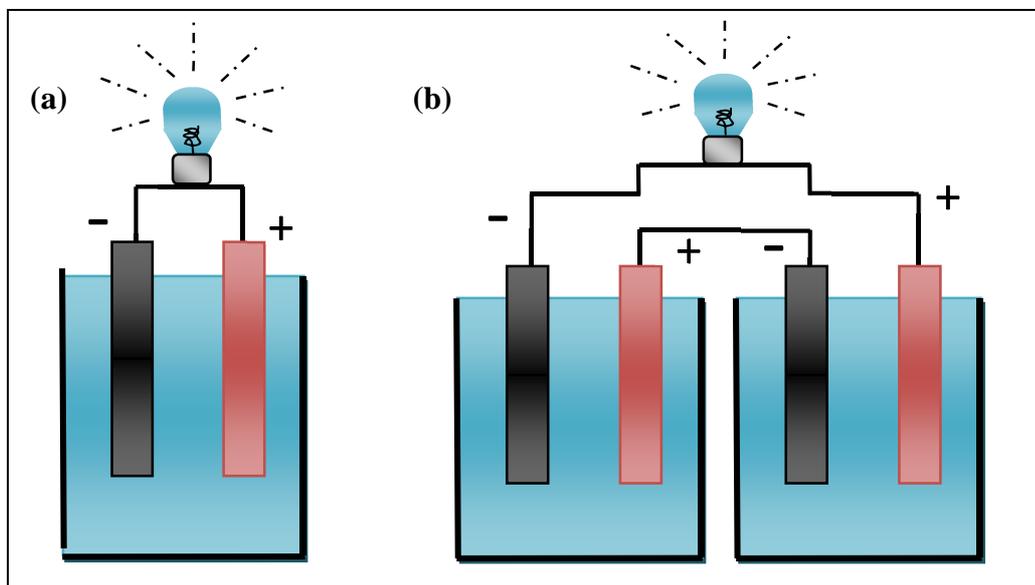
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Acumuladores e Baterias: Conceitos Iniciais

No Handbook de baterias Linden e Reddy (2002), classificam a bateria (não pode ser recarregada) ou acumulador (pode ser recarregado) como um dispositivo que converte a energia química contida em seus materiais ativos diretamente em energia elétrica por meio de uma reação de oxidação-redução eletroquímica (redox). Esse tipo de reação envolve a transferência de elétrons de um material para outro através de um circuito elétrico. No caso de um sistema recarregável, o acumulador é recarregado por uma inversão do processo.

O termo "bateria" é frequentemente utilizado de forma inadequada, sendo a unidade eletroquímica básica a que se referem, uma "célula" ou pilha. Uma bateria consiste em uma ou mais dessas células conectadas em série ou em paralelo, ou ambas, dependendo da tensão e capacidade de saída desejada. Na Figura 1, tem-se a representação de uma célula (a) e de uma bateria, composta por duas células (b) (LINDEN e REDDY, 2002).

**Figura 1. Representação: (a) célula ou pilha e (b) bateria.**



Fonte: Próprio Autor

A célula é constituída de três componentes principais:

- Anodo – corresponde ao eletrodo negativo que fornece os elétrons para o circuito externo, sendo oxidado durante a semi reação eletroquímica (descarga);

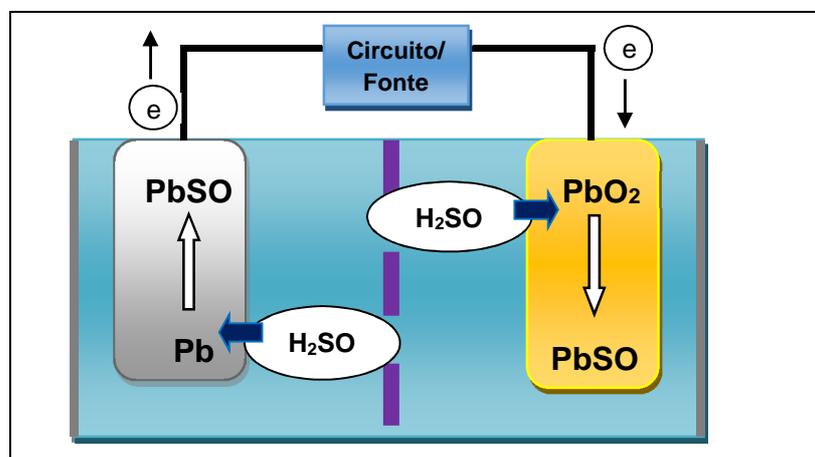
- Catodo – corresponde ao eletrodo positivo e atua como receptor dos elétrons do circuito externo. Nele ocorrem as semi reações de redução durante o processo eletroquímico (descarga);
- Eletrólito - condutor iônico, que tem a função de via para a transferência de cargas dentro da célula, como íons, entre o anodo e o catodo. O eletrólito é tipicamente um líquido, como água ou outros solventes, com sais dissolvidos, ácidos ou álcalis para conferir a condutividade iônica. Alguns acumuladores utilizam eletrólitos sólidos, que são condutores iônicos à temperatura de operação da célula (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004; PAVLOV, 2011; DANIEL e BESENHARD 2011).

De acordo com Linden e Reddy (2002); Rand et al (2004); Pavlov (2011) e Daniel e Besenhard (2011), um acumulador consiste em uma ou mais células interligadas em série ou paralelo, dependendo da necessidade de tensão e corrente, onde cada um destes elementos é formado por um conjunto de placas positivas e negativas intercaladas por um separador.

As combinações mais vantajosas de materiais de anodo e catodo são aquelas que são mais leves e dão alta tensão e capacidade da célula. No caso específico de um acumulador Pb-ácido, as placas positivas são constituídas de dióxido de chumbo ( $PbO_2$ ), já as placas negativas de Pb metálico e o eletrólito é uma solução aquosa de ácido sulfúrico. No processo de descarga de um acumulador, os materiais constituintes de ambas as placas se transformam em sulfato de chumbo e água. A

**Figura 2** apresenta o esquema de uma célula que representa o caminho dos íons sulfato e elétrons no circuito de um acumulador Pb-ácido (LINDEN e REDDY, 2001).

**Figura 2. Esquema do deslocamento dos elétrons numa célula Pb-ácido.**



Fonte: Próprio Autor

Os processos básicos de eletrodo, no anodo e catodo, envolvem um mecanismo de dissolução-precipitação que será discutido posteriormente, e não um transporte de íons em estado sólido.

Durante a descarga, o chumbo é ionizado de Pb para  $Pb^{2+}$ , que reage com o  $SO_4^{2-}$  proveniente da decomposição do ácido sulfúrico, formando o  $PbSO_4$ . Durante a reação, a placa negativa libera  $2e^-$  e a positiva consome os  $2e^-$  fechando, assim o circuito elétrico. No caso do eletrólito, o mesmo encontra-se saturado de íons  $H^+$  (PAVLOV, 2011).

A Figura 3 mostra as reações que ocorrem durante o processo de descarga da bateria Pb-ácido, que é chamado de dupla sulfatação. Essa denominação deve-se ao fato de que no processo de descarga, em ambas as superfícies dos eletrodos (negativo e positivo), ocorre sulfatação, ou seja, há formação de  $PbSO_4$  (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011).

**Figura 3. Reações de descarga do acumulador Pb-ácido.**

	Placa Negativa	Eletrólito	Placa Positiva
<b>Material original usado</b>	Pb	$2H_2SO_4$ e $H_2O$	$PbO_2$
<b>Processo de Ionização</b>	↓	$SO_4^{2-}; SO_4^{2-}; 4H^+$	↓ $4OH^-; Pb^{4+}$
<b>Produção de Corrente</b>	$2e^- + Pb^{2+}$	↑ ↓	$Pb^{2+} + 2e^-$
<b>Produto Final da Descarga</b>	$PbSO_4$	Utilizado $4H_2O$ — $2H_2O$ — $2H_2O$	$PbSO_4$

Fonte: Próprio Autor. (Adaptado de Queiroz (2014))

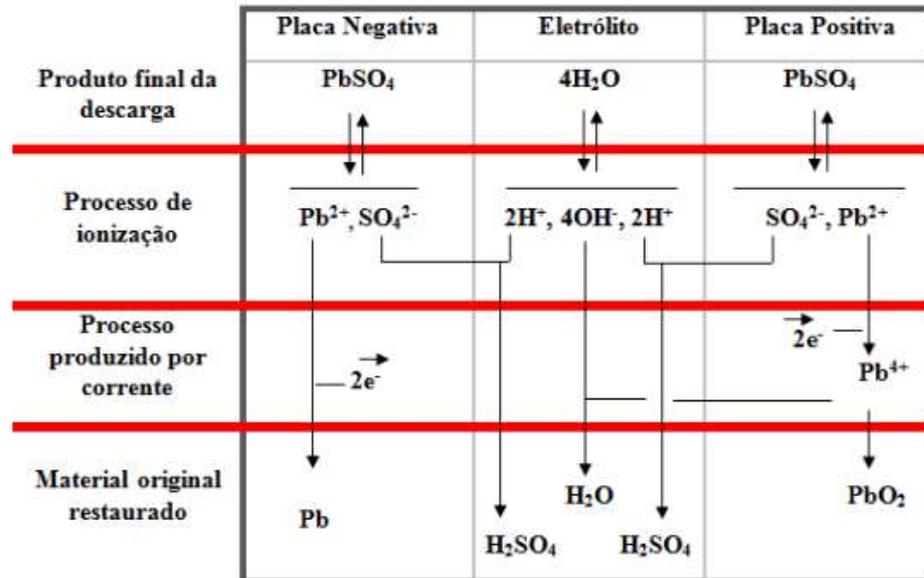
No processo de recarga, a diferença de potencial provoca o rompimento da ligação do sulfato de chumbo, levando à formação das espécies iônicas:  $Pb^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ . Os íons sulfatos recombinam-se com os íons de  $H^+$  formando o  $H_2SO_4$  e há formação de Pb, na placa negativa, e de  $PbO_2$ , na carga positiva, conforme pode ser observado na Figura 4. (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004; PAVLOV, 2011; DANIEL e BESENHARD 2011).

Segundo Bode (1958), quando o acumulador é submetido ao processo de recarga, além das reações apresentadas na Figura 4, ocorre, paralelamente, outra reação, que é conhecida como eletrólise da água, que se intensifica principalmente no final do processo, gerando

oxigênio gasoso na superfície da placa positiva, e hidrogênio, também na forma gasosa, na placa negativa, conforme apresentado nas Equações 1 e 2.



Figura 4. Reações de recarga do acumulador Pb-ácido.

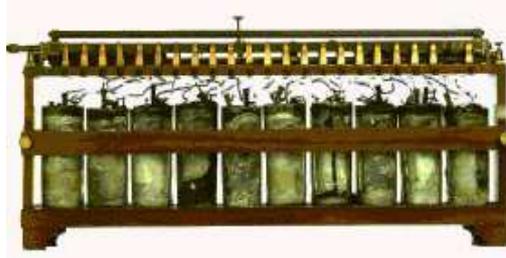


Fonte: Próprio Autor. (Adaptado de Queiroz (2014))

### 3.2 Acumuladores Pb-Ácido: Contexto Histórico

Os acumuladores práticos de Pb-ácido tiveram um atrativo científico a partir das pesquisas e invenções de Raymond Gaston Planté, em 1860. No método de fabricação de Planté, duas longas tiras de folha de chumbo e camadas intermediárias de pano espesso foram enroladas em espiral e imersas em uma solução de cerca de 10% de ácido sulfúrico conforme mostrado na Figura 5. As primeiras células tinham pouca capacidade, uma vez que a quantidade de energia armazenada era função da camada de dióxido formado por corrosão da folha de chumbo (eletrodo positivo), e da rugosidade formada na outra folha (por ciclagem) para formar uma maior área superficial (eletrodo negativo) (RAND et al, 2004; PAVLOV, 2011, SHIMIDT 2016).

**Figura 5. Primeiro acumulador elétrico, acumulador de Gaston Planté.**



Fonte: (PLANTÉ,1859)

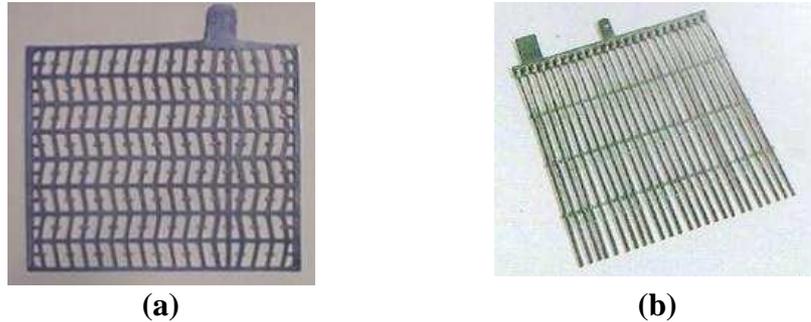
As células primárias (não sofrem ciclagem, apenas descarrega) foram utilizadas por Planté como fontes de energia para esta formação. Ele observou que a capacidade aumentava à medida que a camada de corrosão crescia e, conseqüentemente, também aumentavam a quantidade de material ativo, e produto de corrosão nas folhas de substrato e a área superficial. (RAND et al, 2004; PAVLOV, 2011).

Por volta de 1870, os geradores eletromagnéticos tornaram-se disponíveis para Planté e, a essa altura, o dínamo Siemens começou a ser instalado em usinas elétricas centrais. Os acumuladores de chumbo-ácido encontraram um mercado para fornecer nivelamento de carga e aumentar a média dos picos de demanda. Os acumuladores eram carregados na madrugada quando o consumo elétrico era menor, semelhante ao procedimento atualmente planejado para sistemas modernos de armazenamento de energia (PAVLOV, 2011, SCHIMIDIT 2016).

Após os primeiros desenvolvimentos de Planté, foram realizadas numerosas experiências para acelerar o processo de formação e revestir a folha de Pb com óxidos de Pb em uma placa de Pb pré-tratada pelo método de Planté. A atenção, em seguida, voltou-se para outros métodos de retenção de material ativo, e dois principais caminhos tecnológicos evoluíram:

- Revestimento de uma pasta de óxido de chumbo em grades moldadas ou expandidas, em vez de folhas, em que o material ativo desenvolve resistência estrutural e propriedades de retenção por um processo de cimentação (rede cristalina interligada) através da grade e massa ativa. Isto é geralmente referido como design de placa plana, que pode ser visualizado na Figura 6 (a).

**Figura 6. Formas de retenção de material ativo – (a) Grade moldada e (b) Grade Tubular.**



(a)

(b)

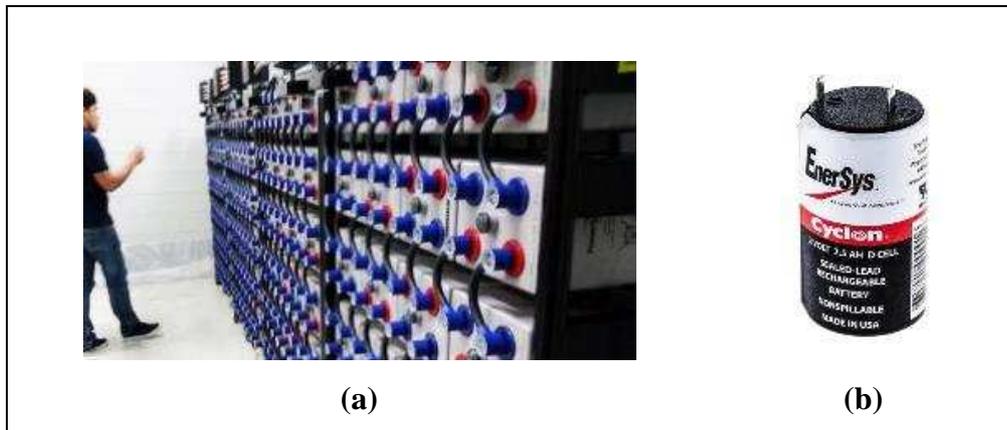
Fonte: (Adaptado de Queiroz (2014))

- O design do eletrodo tubular consiste num fio ou haste condutor central que é rodeado por material ativo, sendo o conjunto encerrado em um tubo isolado poroso contendo eletrólito, que pode ser quadrado, redondo ou oval, conforme Figura 6 (b).

Atualmente, os tamanhos dos acumuladores variam desde pequenos sistemas de uso domésticos a sistemas robustos para aplicações industriais (Figura 7). O maior sistema de armazenamento de energia do mundo foi concluído no fim de 1988, um acumulador de 40GWh, localizado em Chino na Califórnia. O sistema era composto por células individuais de chumbo-ácido de tamanho industrial como apresentado na Figura 7(a), com conexões em série e paralelo, obtendo, assim, 10 MW de energia entregue na rede de serviços públicos em 2000 V e 8000 A, por 4 horas, sempre que solicitado. A conversão AC para DC faz parte de uma eletrônica integrada ao sistema. Este acumulador funcionou por mais de uma década como um projeto de demonstração (RAND et al, 2004).

No outro extremo, pequenas células individuais e acumuladores Pb-ácido estão agora disponíveis com conexões rápidas para uso em pequenos eletrodomésticos e aplicações eletrônicas, como mostrado na Figura 7 (b). Muitas dessas aplicações exigem projetos em que baterias ou acumuladores necessitem de baixa ou nenhuma manutenção (RAND et al, 2004).

**Figura 7. Exemplos de acumuladores Pb-ácido – (a) industrial e (b) doméstico.**



Fonte: (a) Site [www.gcsescience.com/pe1.htm](http://www.gcsescience.com/pe1.htm) (Acesso em: setembro/2017)

(b) Site <http://uk.rs-online.com/web/p/lead-acid-rechargeable-batteries/0591461/> (Acesso em setembro/2017)

### **3.3 Classificação dos acumuladores Pb-ácido em função de suas aplicações**

Segundo Linden e Reddy, 2002; Rand et al, 2004; Pavlov, 2011; Daniel e Besenhard 2011, os acumuladores Pb-ácido podem ser classificados em relação à sua aplicabilidade de três formas: SLI (*Start, Lighting and Ignition*), tracionário e estacionário.

#### **3.3.1 SLI (Start, Lighting and Ignition)**

Segundo Rand et al (2004), acumuladores do tipo SLI tem como função fornecer a energia de ignição em motores de partida de automóveis propelidos à combustão interna e manter a iluminação e acessórios do automóvel com o motor do mesmo desligado, por certo período de tempo. Na Figura 8 é apresentado um exemplo de um acumulador SLI.

Esses acumuladores estão sujeitos a condições de variação significativa de temperatura entre  $-40$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , devem suportar centenas de partidas do motor do automóvel ao longo da vida (ciclos de cargas e descargas), ter uma baixa taxa de auto descarga (mesmo em condição de não uso, um acumulador sofre o fenômeno de descarga) evitando possíveis descargas profundas em períodos de não uso, e ter uma vida projetada de, no mínimo, 3 anos (PAVLOV, 2011).

**Figura 8. Acumulador SLI M60GD da marca MOURA.**



Fonte: Site <https://www.extra.com.br/automotivo/eletrico/bateria/bateria-moura-60ah-m60gd-demontadora-9320864.html> (Acesso em: junho/2017)

Em trabalho, um acumulador do tipo SLI precisa ser capaz de fornecer altas taxas de energia (consumo de grandes quantidades de corrente em períodos de segundos), e produzir a maior tensão possível. É desejável que possua uma grande área na superfície do eletrodo de trabalho, isso reduz a densidade de corrente, implicando na redução da despolarização durante a descarga (RAND et al, 2004).

Uma larga área de superfície é alcançada a partir de grande número de eletrodos (placas positivas e negativas) de espessura fina (próximo de 1 mm). A resistência interna do acumulador é minimizada reduzindo-se o espaçamento entre as placas (mobilidade iônica no eletrólito) e o caminho entre os condutores metálicos, bem como utilizando conexões maiores entre placas (menor resistência à passagem da corrente) (SANHUEZA, 2007).

O projeto deve especificar qual a reserva de energia que o acumulador deve atender. Isso é traduzido na quantidade de ácido sulfúrico e material ativo (dióxido de chumbo e chumbo) que o acumulador deve conter. Em resumo, o projeto contempla o uso de um maior número de placas e significativa quantidade de eletrólito, resultando em maior polarização e redução em energia, fornecendo um poder de arranque mais alto e a capacidade de reserva adequada (RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011).

### **3.3.2 Acumulador de força motriz ou tracionário**

A função desse tipo de acumulador, também chamado de acumulador tracionário, é de propeler o veículo elétrico de baixa autonomia (Electric vehicles- EV). Como exemplo de EVs podemos citar as empilhadeiras, carros de golf, veículos pequenos de transporte de cargas, dentre outros. Na Figura 9 pode ser visto um exemplo desse tipo de dispositivo.

**Figura 9. Acumulador tracionário da marca MOURA.**



Fonte: Site <http://www.guilherminhobateriasbh.com.br/loja-de-bateria-tracionaria-carlos-pratesvila-nossa-senhora-de-fatima-olhos-dagua-vila-unida-varzea-das-palmas-vila-dos-anjos-leticia-ermelindavila-minas-caixa-havai-anchieta-piratininga-ipe-santa-ines>. (Acesso em: setembro/2017)

Esse tipo de acumulador deve ser capaz de fornecer taxas de descarga moderada (três a oito horas de carga), ter altas taxas de capacidade (acima de milhares de ampere-hora), ciclagem a altas profundidades de descargas (superior a 80% da capacidade removida depois da recarga), trabalhar em uma faixa de temperatura entre  $-20$  a  $40^{\circ}\text{C}$ , tecnologia para uma recarga controlada e uma vida projetada em torno de 5 anos (1500 ciclos). (RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011). Na aplicação, esses acumuladores são postos em regime de descarga durante o dia e em regime de recarga ao final dele, podendo assim ser utilizados no dia seguinte.

No projeto, para conseguir grandes reservas de capacidade, o acumulador necessita de uma espessura de eletrodo que comporte uma grande quantidade de material ativo. Para obter uma maior energia de armazenamento, deve ser aumentada a densidade do material ativo. Para isso, espessuras maiores são aplicadas aos eletrodos (grades com espessura de 6-7 mm) garantindo também uma vida mais longa ao acumulador, visto que esse pode ser danificado por corrosão, que é o maior causador do fim da vida do acumulador de chumbo-ácido (SANHUEZA, 2007).

A distância entre os eletrodos com diferente polarização é um parâmetro importante, devido ao aumento da distância para a migração iônica e difusão. No entanto, durante a descarga profunda, a quantidade de sulfato de chumbo nos eletrodos aumenta significativamente, causando um aumento de resistência à medida que a descarga avança. Eventualmente, materiais ativos nas placas ou ácido sulfúrico são consumidos, causando um rápido aumento da despolarização e uma redução na tensão no final da descarga. (PAVLOV, 2011).

Os acumuladores são a fonte de energia e o combustível dos veículos elétricos, assim, é importante conhecer a profundidade de descarga ou a quantidade de combustível restante. Uma vez que a vida de um acumulador de força motriz é proporcional à profundidade de descarga,

saber a quantidade de capacidade removida permite recarregar, antes de danificar o acumulador, por excesso de descarga (sulfatação generalizada) (RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011).

### 3.3.3 Acumulador estacionário

Os acumuladores estacionários não são facilmente visualizados, e correspondem ao maior segmento desse setor industrial, sendo utilizados principalmente como componentes em sistemas maiores e aplicados longe da vista do público em salas dedicadas e/ou gabinetes (SANHUEZA, 2007).

Eles funcionam para fornecer energia quando a energia principal é interrompida. Por exemplo, nos Estados Unidos e em outros países desenvolvidos, sistemas telefônicos completos são suportados por acumuladores que podem fornecer energia por várias horas, de modo que em situações de “apagão”, esse sistema permitirá fazer chamadas de emergência. A Figura 10 exemplifica esse tipo de acumulador.

**Figura 10. Acumulador estacionário da marca MOURA.**



Fonte: Site <http://www.casadasbateriasmae.com.br/baterias.html> (Acesso em: setembro/2017).

As principais áreas de aplicação desse tipo de acumuladores são: telecomunicações; sistemas de energia ininterrupta (UPS); operação de comando e controle; luz de emergência e segurança. Cada uma dessas aplicações possui diferentes requisitos elétricos que, por sua vez, requerem diferentes modelos e projetos de acumuladores. No entanto, eles têm em comum a ampla gama de taxas de descarga para atuar em flutuação. O acumulador permanece conectado à rede mantendo sempre uma tensão de projeto. Nos casos de ciclagem, essa ocorre superficialmente, exceto em situações de emergência. Trabalham em ambientes climatizados com temperatura próxima dos 20°C, e possui em expectativa de vida de 20 anos (RAND et al, 2004).

Em aplicação, os elementos estacionários passam maior parte de sua vida submetidos a uma taxa de carga suficiente para manter o acumulador em um estado de carga total, conhecido como carga flutuante. É importante que os acumuladores tenham baixas taxas de gaseificação

durante o carregamento flutuante, de modo que a perda de água seja minimizada (PAVLOV,2011).

Segundo Pavlov (2011), a quarta aplicação dos acumuladores está em desenvolvimento, e é voltada aos veículos elétricos híbridos e veículos completamente elétricos. Nesse caso, o acumulador é solicitado com a função de: dar a partida do motor (consumo de alta corrente em um curto período de tempo); manter os acessórios eletrônicos em funcionamento; propelar o automóvel (consumo de energia em períodos significativos de tempo) e ser capaz de aproveitar de forma eficiente a energia gerada por algumas tecnologias, como o freio regenerativo (alta corrente em um curto período de tempo)

Atualmente, os acumuladores aplicados aos veículos elétricos são de íons de lítio, a tecnologia de Pb-ácido não é utilizada para esse fim. O campo de estudos para desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia Pb-ácido voltado à aplicação em veículos elétricos desperta bastante interesse aos grandes produtores de acumuladores Pb-ácido, uma vez que o cenário mundial de produção de veículos começa a passar por modificações com o crescente incentivo de produção de veículos elétricos e a preocupação com os fenômenos climáticos provocados pelo efeito estufa, proveniente da queima dos combustíveis fósseis. (RAND et al, 2004).

### 3.4 Construção, materiais e métodos de manufatura de acumuladores Pb-ácido

Os principais componentes de uma bateria do tipo SLI, são apresentados na Figura 11

**Figura 11. Acumulador do tipo SLI.**



Fonte: (Adaptado de QUEIROZ, 2014)

O processo de montagem do acumulador ocorre pela montagem das células e a comunicação dessas células com o meio externo. A montagem da célula se dá pela intercalação das placas, que são separadas, conforme esquema apresentado na Figura 12.



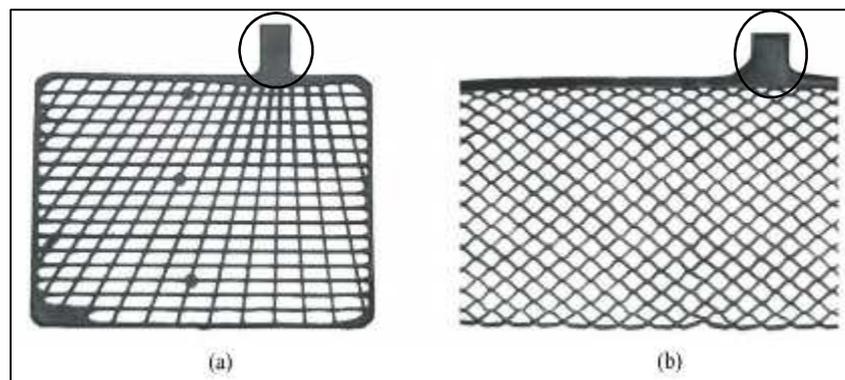
### 3.4.1 Grades

Um dos componentes de maior importância no acumulador de Pb-ácido é a grade. O material que compõe a grade pode ser não metálico, contudo precisa ser eletricamente condutivo. Em busca de substituição do Pb, outros materiais metálicos têm sido investigados (Al, Ag e Cu), contudo estes não inertes ao eletrólito e são mais caros do que o Pb. O Ti é resistente ao  $H_2SO_4$ , mas é muito mais caro que o Pb. Desse modo, são usadas ligas de Pb, com a adição de elementos de liga que configurem melhoras nas propriedades e aumentem o tempo de vida útil, quando comparadas com grades de Pb puro. (HOFMANN, 1970; BAGSHAW, 1995; PAVLOV 2011).

De acordo com PAVLOV et al (2011), as grades possuem duas funções principais: como espinha dorsal, que suporta os materiais ativos das placas negativa e positiva, e também como “sistema sanguíneo” ao longo do qual flui a corrente para a placa.

A grade é geralmente uma estrutura retangular com um ressalto retangular conhecido como bandeira, para conexão com o *strap* (barramento no qual é unido várias bandeiras de grades). A Figura 14 mostra, respectivamente, uma grade de chumbo obtida por fundição (a) e outra obtida por processo de conformação (b) (PREGAMAN 2001; QUEIROZ, 2014).

**Figura 14. Grade de chumbo obtida pelo processo de (a) fundição e (b) Conformação, com a região da bandeira ou “orelha” em destaque.**



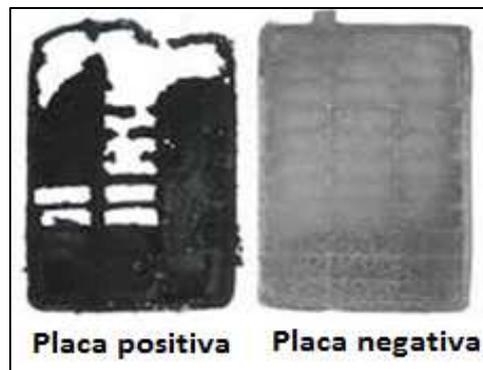
Fonte: (adaptado de QUEIROZ, 2014)

Segundo Pavlov (2011), as placas positivas operam em potenciais muito altos, nos quais alguns materiais permanecem oxidados; o eletrólito nas células é altamente corrosivo, levando à formação rápida de uma camada passiva de alta resistência ôhmica e o potencial de decomposição da água nesses materiais é baixo, tornando assim difícil o prosseguimento das reações na célula de Pb-ácido de forma satisfatória.

O material aplicado à grade deve apresentar certas características e propriedades, de acordo com Linden e Reddy (1995), Pavlov (2011), Rand et al (2014), Queiroz (2014) é necessário que o material atenda requisitos associados a propriedades mecânicas, de fundição, soldabilidade, corrosão, elétricas, ambientais e econômicas, conforme detalhamento a seguir:

**Propriedades mecânicas** – O material da grade deve possuir dureza e resistência suficientes para suportar as tensões mecânicas e térmicas que ocorrem durante o processo de fabricação e ao longo da vida útil do acumulador, de modo a garantir que sua geometria seja mantida. A espessura da placa aumenta durante a descarga e depois diminui durante a recarga, isto é, as placas "pulsam" no ciclo do acumulador. Esse fenômeno é explicado pelo acréscimo de volume provocado pela oxidação do material e diminuição do volume promovido pela redução eletroquímica do mesmo, a grade positiva sofre deformação residual provocado pelo fenômeno de pulsação o que não ocorre na grade negativa ao longo da vida conforme mostrado na Figura 15 (PAVLOV e IORDANOV 1970; PAVLOV, 2011; RAND et al 2004).

**Figura 15. Fenômeno de deformação da grade positiva que durante a corrosão em alguns casos sofre uma deformação volumétrica.**



Fonte: (Adaptado de QUEIROZ, 2014)

- **Propriedades de fundição** - Se as grades forem fabricadas por fundição, as ligas devem ter boa resistência e fundibilidade, para que as cavidades dos moldes sejam preenchidas com o material obtendo assim uma alta taxa de produção (RAND et al 2004);
- **Boa soldabilidade** - Uma vez que as placas da célula são montadas em blocos positivos e negativos interligados pelo processo de soldagem por um elemento denominado Strap, a soldabilidade se torna uma característica importante para garantir a conectividade entre as células (PAVLOV, 2011);
- **Resistência à corrosão** - Durante o funcionamento do acumulador, as grades de placas positivas são submetidas a potenciais elevados em que são termodinamicamente instáveis. Portanto as grades são continuamente oxidadas sofrendo corrosão progressiva.

O dióxido de chumbo é estável nesses potenciais (GARRETT, VELLENGA e FONTANA, 1939). A camada de corrosão formada reduz significativamente a taxa de corrosão da grade por meio da formação de uma camada de passivação, composta por óxidos de Pb, mas não impede completamente o processo. Assim as grades de placas positivas são elementos cruciais no design da célula de chumbo, determinando a durabilidade e as características de desempenho do acumulador;

- **Alta condutividade elétrica da camada de corrosão formada nas grades positivas** - O processo de corrosão da grade ocorre primeiramente com a formação do PbO que possui alta resistência ôhmica específica ( $\sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ). O chumbo oxidado, em um segundo momento, vai para uma região mais oxidada não estequiométrica  $\text{PbO}_x$  ( $1 < x < 2$ ); a oxidação prossegue até a formação do  $\text{PbO}_2$  ( $10^{-5}$  a  $1.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ), que apresenta uma condutividade bastante superior (PAVLOV, 2011).

Desde o momento em que as grades foram inventadas, reconheceu-se que as propriedades mecânicas e eletroquímicas das redes internas podem ser melhoradas através da utilização de ligas de chumbo, em vez do chumbo puro que tinha sido utilizado nas tradicionais placas de Planté. Elementos de liga são adicionados ao chumbo visando retardar a formação do PbO ou acelerar a conversão do PbO em  $\text{PbO}_2$ .

- **Propriedades elétricas** - As ligas de chumbo usadas para a fabricação da grade devem ter alta condutividade elétrica, de modo a reduzir a resistência ôhmica;(PAVLOV 2011, LINDEN e REDDY, 1995, SANHUEZA 2007)
- **Aspectos ambientais e de saúde** - As ligas utilizadas nas grades devem ser produzidas por meio de tecnologias limpas, sem efeitos nocivos sobre a saúde dos trabalhadores ou sobre o meio ambiente;
- **Considerações econômicas** - Baixos teores de elementos de liga de baixo custo, bem como tecnologias altamente eficientes, devem ser utilizados na fabricação de ligas padrão, de modo a garantir a produção de grades de baixo custo (PAVLOV et al, 2011). Segundo Bagshaw (1995), a diminuição da espessura da grade deve ser sistematicamente buscada, visto que essa modificação pode promover reduções significativas nos custos de produção do acumulador.

### 3.4.2 O material ativo

Denominam-se materiais ativos os reagentes das placas que participam das reações de carga e descarga num acumulador. Os materiais ativos estão localizados nos eletrodos negativos (ânodo) e positivos (cátodo).

O acumulador de Pb-ácido tem como materiais ativos o dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) na placa positiva e o chumbo metálico (Pb) na placa negativa e, como eletrólito, utiliza-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), conforme já anteriormente mencionado nesse trabalho. Com base nos seus experimentos, Gaston Planté concluiu que quanto mais Pb e  $\text{PbO}_2$  houvesse nas placas negativas e positivas, respectivamente, maior seria a eficiência do acumulador (PAVLOV e BACHTAVEVA 1986).

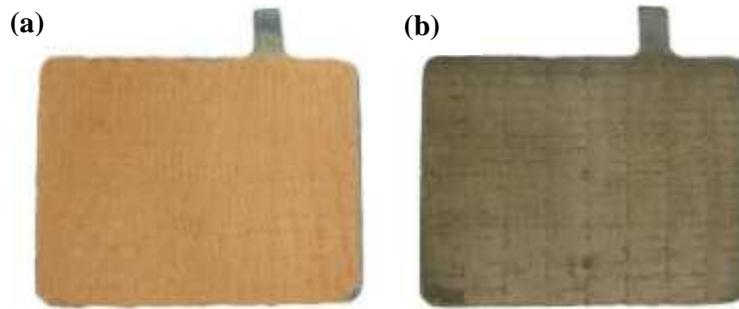
Garrett, Vellenga e Fontana, em 1939, fizeram diversas pesquisas visando a produção de uma massa ativa com maior porosidade que as superfícies de chumbo, de modo a alcançar maior eficiência energética. Eles investigaram a possibilidade de deposição e adesão desse material ativo em grades de chumbo.

Seus estudos marcaram o início do desenvolvimento do PAM (*Positive Active Material*), material depositado na placa positiva ( $\text{PbSO}_4$ ) que quando ativado é convertido em dióxido de chumbo com porosidade elevada, e o NAM (*Negative active material*) material depositado na placa negativa ( $\text{PbSO}_4$ ) que quando ativado é convertido em um chumbo metálico poroso (PAVLOV, 2010). Durante a produção do PAN e NAN, são adicionados aditivos com o objetivo de melhorar o desempenho do acumulador (BOGGIO, MAJA e PENAZZI, 1983; WERTZ e CLOUGH, 2002).

### 3.4.3 Placas

As placas empastadas são obtidas pela aplicação do material ativo (óxidos, sulfatos de chumbo, ácido sulfúrico diluído e aditivos) nas grades (QUEIROZ, 2011). Após a deposição do material ativo, as grades são levadas para estufas com temperatura e umidade controladas para que ocorra o processo de adesão grade/material ativo. A remoção controlada da umidade do interior da placa faz com que os sulfatos obtidos sofram um processo de coalescência dos cristais formando uma massa de alta porosidade (PAVLOV, 2011 e PENAZZI, 1983; WERTZ e CLOUGH, 2002). Ao final do processo de cura, são obtidas as placas positivas e negativas, como mostradas na Figura 16.

**Figura 16. Placas: (a)Positiva e (b)Negativa.**



Fonte: (Adaptado de QUEIROZ, 2014)

De acordo com Dietz Garche e Wiesener (1985), as placas negativas correspondem a grades de Pb ou ligas de Pb, que se encontram empastadas com a massa ativa (água, ácido sulfúrico, óxido de chumbo, fibras acrílicas e uma mistura de ligninossulfonato de chumbo). Segundo os autores, o ligninossulfonato de chumbo tem a função de aumentar a área superficial da massa ativa.

Além dos componentes citados, também é mencionada a adição de sulfato de bário e negro de fumo, visando o aumento da condutividade da massa ativa no final da descarga. Ao negro de fumo, também são atribuídas as funções de aumentar a aderência da massa à grade e de garantir a redução de óxido de chumbo a chumbo com características esponjosas e boa porosidade. (PAVLOV, 2011; RAND et al 2004 ).

As placas positivas são constituídas por grades de Pb ou ligas de Pb recobertas, sob pressão, por uma pasta composta de água, óxido de chumbo, ácido sulfúrico e fibras resistentes ao contato com o eletrólito. A presença dessas fibras, devido à sua capacidade de absorção de água, auxiliam na oxidação do PbO a PbO<sub>2</sub> (RICHIE e BURBANK, 1970).

#### **3.4.4 Separadores**

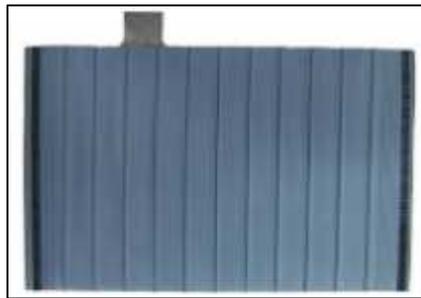
As placas positivas e negativas precisam estar o mais próximo possível uma da outra, visando evitar o aumento da resistência interna. Contudo, uma vez que se trata de placas com polaridades distintas, é necessário que as mesmas não se toquem. Com essa finalidade, são utilizados separadores constituídos de materiais isolantes que, ao separar as placas de polaridades distintas, impedem a ocorrência de curto circuito no sistema e também permitem a reserva de eletrólito entre as placas, favorecendo, desse modo, à condutância elétrica. (PAVLOV, 2011 e DANIEL e BESENHARD, 2011).

Inicialmente, os separadores eram fabricados em chapas de madeiras, depois passaram a ser substituídos por materiais poliméricos (principalmente PVC), buscando melhores

propriedades de resistência mecânica, contudo observou-se uma queda no rendimento elétrico. A madeira liberara ligninossulfonato que melhorou o desempenho elétrico, e esse composto passou a ser adicionado à massa ativa, conforme já foi mencionado anteriormente (DANIEL e BESENHARD, 2011 e RAND et al, 2004).

Atualmente, vários tipos de separadores têm sido utilizados na indústria: fibra de vidro, PVC (poli cloreto de vinila), celulose, polietileno e outros. Os mais utilizados são: os compósitos de polietileno de ultra-alto peso molecular com sílica e óleos, principalmente em acumuladores de eletrólito líquido (Flooded battery), e o separador absorvitivo, que é um compósito à base de fibras de vidro (Absorbent Glass Material - AGM). A Figura 17 mostra uma placa recoberta com um separador do tipo envelope de polietileno e na Figura 18, é apresentado o separador do tipo AGM (DANIEL e BESENHARD, 2011).

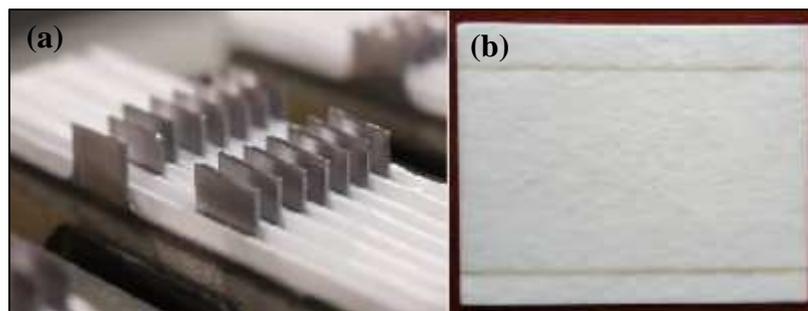
**Figura 17. Placa envelopada com envelope de polietileno.**



Fonte: (QUEIROZ, 2014)

O separador AGM (Figura 18) é utilizado nos modernos acumuladores de eletrólito aprisionado, cuja pressão interna é regulada por válvula. Apesar de serem considerados acumuladores modernos, são ainda totalmente fundamentados na concepção dos acumuladores convencionais (DANIEL e BESENHARD 2011).

**Figura 18. Separador de AGM: (a) na bateria montada e (b) isolado.**



Fonte: Adaptado do Site - [http://pt.made-in-china.com/tag\\_search\\_product/Agm-BatterySeparator\\_ioesion\\_1.html](http://pt.made-in-china.com/tag_search_product/Agm-BatterySeparator_ioesion_1.html) (Acesso em: setembro/2017).

### 3.4.5 Eletrólito

O eletrólito é o único componente que permaneceu inalterado durante cerca de 150 anos, ao longo dos quais se tem fabricado acumuladores. A escolha da concentração do ácido pode variar de acordo com o tipo de acumulador, a temperatura de operação ou de acordo com a preferência do fabricante. Mas, em todos os casos, o eletrólito é uma solução diluída de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

Segundo Pavlov (2011), o ácido sulfúrico é um dos três materiais ativos que participam da geração e acumulação de energia elétrica no acumulador de Pb-ácido. Como um dos principais produtos da indústria química, o ácido sulfúrico produzido comercialmente é um líquido, incolor, inodoro, oleoso e viscoso com uma densidade de  $1,84 \text{ kg.L}^{-1}$ .

Durante a descarga do acumulador de Pb-ácido, a quantidade de ácido presente é reduzida drasticamente, por conta das reações de sulfatação. Se a quantidade de ácido disponível na solução for pequena, o acumulador pode ter a interrupção da reação eletroquímica provocada pela ausência de ácido (QUEIROZ, 2014). Nesse sentido, estratégias geométricas na montagem do acumulador devem ser consideradas. Por exemplo, deve-se levar em consideração que a semi reação na placa positiva necessita de aproximadamente 1,6 vezes mais de ácido sulfúrico, que na placa negativa. Logo, os separadores utilizados entre as placas, devem apresentar as ranhuras, estas devem ser direcionadas no lado da placa positiva, visando garantir mais eletrólito nessa região (RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011).

## 3.5 Aspectos químicos associados ao funcionamento de um acumulador

Para compreender o funcionamento de um acumulador é imprescindível conhecer além dos constituintes (subpartes) e do processo de montagem, detalhados anteriormente, os aspectos químicos associados e os compostos envolvidos.

Além do Pb, compostos à base de Pb, como óxido e dióxido de chumbo, sulfatos de chumbo e sulfatos básicos de chumbo, dentre outros, são associados à dinâmica de fabricação e funcionamento de um acumulador Pb-ácido. A seguir são apresentadas as características do Pb e dos principais compostos de Pb presentes em acumuladores Pb-ácido.

- **Chumbo (Pb)**

O chumbo é o 36º elemento constituinte da crosta terrestre, sendo os minerais mais importantes: a anglesita ( $PbSO_4$ ); a cerussita ( $PbCO_3$ ); a Cotonita ( $PbCl_2$ ); a Crocoita ( $PbCrO_4$

); o Galênio(PbS); o litargírio (PbO); o mínio  $Pb_3O_4$ ; o *penfield* ( $PbCl_2(OH)$ ), a piromorfita  $Pb_5(PO_4)3Cl$ ; a raspita ( $PbWO_4$ ) e a vanadinita ( $Pb_5(VO_4)3Cl$ ) (HOFMANN, 1970).

Apesar de sua toxicidade conhecida, é bastante utilizado pela indústria, principalmente nas indústrias nucleares e de acumuladores de eletricidade. Possui coloração cinza azulado, número atômico 82 e pertence ao grupo 14 (ou IVA) da tabela periódica dos elementos. Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrado CFC ( $a = 4.939 \text{ \AA}$ ). Possui densidade de  $11,34\text{g/cm}^3$ , é dúctil e possui ponto de fusão de  $327^\circ\text{C}$  (HOFMANN, 1970).

O Pb pode sofrer tratamentos térmicos na temperatura ambiente, essa propriedade permite grandes deformação plástica sem a necessidade de recozimento intermediário. A sua temperatura de ebulição é de  $1762,39^\circ\text{C}$ . Apresenta-se estável sob irradiação; e possui boa plasticidade e excelente resistência à corrosão atmosférica, resultado de uma camada de óxido insolúvel que protege o metal, ocasionando a passivação do material nesse meio. Seus compostos são susceptíveis à mudança das valências (HOFMANN, 1970).

Em contrapartida, o chumbo é um material de baixa resistência mecânica, dificultando a sua aplicação em estruturas. Por volta de 1950, o material aplicado às grades de acumuladores eram ligas eutéticas de chumbo-antimônio, com concentração em torno de 11% de antimônio, que garantia uma boa resistência mecânica à liga. Durante o uso do acumulador, o antimônio difundia da placa positiva para a placa negativa provocando o excesso de geração de hidrogênio por decomposição da água. Desse modo, era necessário realizar a reposição de água em curtos períodos de tempo. A indústria para eliminar a manutenção (reposição da água no acumulador), decidiu eliminar o uso do antimônio e buscar alternativas para o desenvolvimento dos acumuladores chumbo-ácido livre de manutenção. (LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004; PAVLOV, 2011; DANIEL e BESENHARD 2011)

O endurecimento do chumbo pode ser alcançado ao se evitar o movimento das discordâncias presentes no material (CALLISTER, 2000).

Dentre as formas de aumentar a dureza do chumbo podem ser destacadas:

- Formação de uma solução sólida substitucional, na estrutura cristalina do chumbo (solvente) pelos átomos de elemento de liga (soluto);
- Endurecimento por precipitação no interior da matriz, esse fenômeno também é obtido pela adição de elementos de liga e
- Encruamento por trabalho a frio (nem sempre possível por conta do baixo ponto de fusão das ligas de Pb) e que na prática, não apresenta valores significativos de aumento

de dureza. Os demais fenômenos possuem efeitos significativos e, por consequência, ganham uma atenção maior, uma vez que dependem apenas da introdução de elementos de liga na matriz de chumbo.

- ***Óxido de chumbo (PbO)***

O óxido de chumbo existe em duas formas distintas:  $\alpha$ -PbO de estrutura ortorrômbica, e a  $\beta$ -PbO de estrutura tetragonal. Esses compostos apresentam solubilidade em água bastante distinta. À temperatura de 25°C, a solubilidade dos compostos é, respectivamente, 0,0504 g/L e 0,1065 g/L. (PAVLOV, 2011).

Na indústria de acumuladores, o PbO é obtido a partir da oxidação térmica parcial do chumbo, na qual obtém-se 73 a 85% PbO e o restante é chumbo não oxidado. O constituinte básico do óxido de chumbo é tet-PbO, ou seja, a fase  $\beta$ -PbO. No entanto, a fase ortorrômbica ( $\alpha$ -PbO) encontra-se presente em menor proporção (5-6%). A principal aplicação do PbO em acumuladores é na preparação do material ativo, contudo vale ressaltar que este também pode ser formado durante os ciclos de carga e descarga, vindo a prejudicar a capacidade energética do acumulador, visto que esse óxido é mais resistivo do que o PbO<sub>2</sub> (PAVLOV, 2011).

- ***O Sulfato de chumbo (PbSO<sub>4</sub>)***

Segundo Pavlov (2011), o PbSO<sub>4</sub>, a temperatura ambiente, é usualmente ortorrômbico, mas a altas temperaturas (> 800 ° C), adquire a forma de cristal cúbico. O PbSO<sub>4</sub> é isomórfico com os compostos BaSO<sub>4</sub> e SrSO<sub>4</sub>. Apresenta baixa solubilidade em água (0,0425 gL<sup>-1</sup> a 40°C) e, dependendo da concentração de ácido sulfúrico em solução, ele é solúvel nesse meio. O PbSO<sub>4</sub> é formado durante a descarga e auto-descarga das placas positivas e negativas do acumulador, e reage com o PbO formando sulfatos básicos de chumbo, que são descritos a seguir.

- ***Sulfato de chumbo monobásico PbO.PbSO<sub>4</sub> (1BS)***

É uma substância cristalina monoclinica constituída de cristais longos e finos, que é formada quando o PbO é misturado à solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante a preparação da massa ativa, dentro de um intervalo de pH muito estreito, equivalente à concentração de 8-15% m/m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/óxido de chumbo. Também pode ser obtido durante o processo de cura e no início do processo conhecido como formação. O 1BS é pouco solúvel em água 0,044 gL<sup>-1</sup> a 0°C, mas se

torna mais solúvel soluções em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CLARK e TYLER 1939 e PAVLOV, 2011).

- ***Sulfato de chumbo tribásico-  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (3BS)***

Corresponde a um composto de chumbo na forma de um cristal prismático de comprimento de 1-4  $\mu\text{m}$  e 0,2-0,8  $\mu\text{m}$  na seção transversal, que apresenta densidade de  $6,5\text{gcm}^{-3}$  e baixa solubilidade em água ( $0,0262\text{ g L}^{-1}$ ). O 3BS é obtido misturando-se o  $\text{PbO}$  a uma solução de ácido sulfúrico 8% m/m  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$ . É o componente básico do material ativo do acumulador quando é preparado a temperaturas inferiores a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . O sulfato de chumbo tribásico tem um papel relevante para o acumulador, pois exerce influência na estrutura da massa ativa de dióxido de chumbo e, conseqüentemente, sobre algumas das características de desempenho do acumulador (CLARK e TYLER 1939 e PAVLOV, 2011).

- ***Sulfato de chumbo tetrabásico-  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  (4BS)***

O sulfato de chumbo tetrabásico apresenta-se na forma de cristais prismáticos com comprimento de 10 a 100  $\mu\text{m}$  e o diâmetro de 3 a 15  $\mu\text{m}$ . A formação do 4BS dá-se quando o  $\text{PbO}$  é misturado em uma solução de ácido sulfúrico de concentração inferior a 6% m/m  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$  a temperaturas superiores a  $75^\circ\text{C}$  ou durante o processo de cura da massa ativa a temperaturas superiores a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  e na presença de umidade. A estrutura da massa ativa formada a partir de 4BS assegura um longo ciclo de vida ao acumulador (CLARK e TYLER 1939 e PAVLOV, 2011).

- ***Dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ )***

O dióxido de chumbo,  $\text{PbO}_2$ , existe em duas formas estruturais polimórficas: ortorrômbica do tipo columbita ( $\alpha\text{-PbO}_2$ ) e tetragonal do tipo rutílica ( $\beta\text{-PbO}_2$ ). Consiste num composto não estequiométrico em sua composição  $\text{PbO}_{(2-x)}$ , que apresenta vacância de oxigênio.

O  $\text{PbO}_2$  na sua forma hidratada é classificado como um condutor do tipo metálico (possuidor de elevada densidade eletrônica). Esse comportamento é devido ao óxido ser estequiométrico, como mencionado anteriormente, ou à substituição de oxigênios superficiais por grupos hidroxilas como resultado da hidratação dos filmes, que pode ser representada por  $\text{PbO}_{2-x}(\text{yH}_2\text{O})$ , onde  $2-x$  é o grau de desvio da estequiometria ideal e  $\text{yH}_2\text{O}$  representa a

quantidade de água presente na estrutura do óxido (MAYER , VAN HANDLE e DIMARTINI, 1974; PAVLOV, 2010).

O  $\text{PbO}_{2-x}$  é um semiconductor degenerado do tipo-N com condutividade de  $11,000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Com o incremento de temperatura de 22 para 84 °C, a condutividade decresce cerca de 0,06% a cada 1 °C de variação. O  $\text{PbO}_2$  é praticamente insolúvel em água, enquanto que em solução de ácido sulfúrico possui solubilidade de  $0,01 \text{ M L}^{-1}$  a 22 °C. Apresenta-se com um oxidante forte e é facilmente reduzido a  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  e  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . As camadas superficiais de partículas de  $\text{PbO}_2$ , quando obtidas eletroquimicamente, são hidratadas formando  $\text{PbO}(\text{OH})_2$  (PAVLOV, 2011).

### 3.6 O sistema $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

Em solução ácida, são formados íons de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{4+}$  (em baixas concentrações), enquanto em soluções neutras e fracamente alcalinas, formam-se os íons  $\text{HPbO}_2^-$  ou  $\text{PbO}_3^{2-}$ . As reações químicas e eletroquímicas, associadas ao respectivo potencial de equilíbrio dessas reações, têm dependência do pH da solução, tornando-se possível plotar um diagrama E/pH, que pode ajudar a determinar a região de operação dos diferentes eletrodos de chumbo.

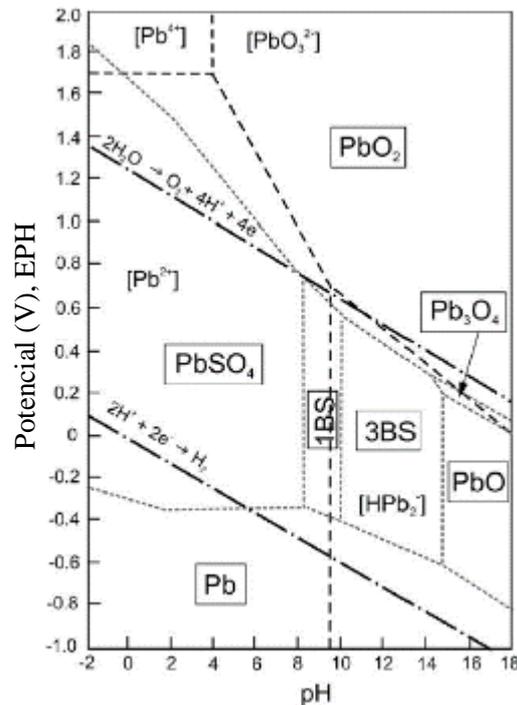
O diagrama de E/pH para o sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{O}$  foi proposto por Pourbaix (1963). Já o diagrama E/pH para o sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , que melhor descreve o processo de um acumulador Pb-ácido, foi proposto pelos pesquisadores Ruetschi e Angstadt (1964). Na Figura 19 é apresentado o diagrama E/pH para o sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  a 25°C, na presença de íons sulfato. (PAVLOV et al, 2011).

De acordo com o diagrama, as áreas delimitadas de pontos são as regiões de estabilidade das fases sólidas. Cada linha representa o potencial de equilíbrio da reação eletroquímica entre as fases de duas regiões adjacentes.

O diagrama E/pH para o sistema  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  é calculado para uma atividade global igual a 1 (somatório das atividades do  $\text{HSO}_4^{1+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ). As linhas tracejadas delimitam as regiões de estabilidade de íons de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{HPbO}_2^{2-}$  e  $\text{PbO}_3^{2-}$  na solução (PAVLOV et al, 2011).

Uma vez que a água participa em cada sistema de eletrodo, os potenciais de equilíbrio dos eletrodos de hidrogênio e oxigênio também devem ser incluídos no sistema. As linhas traço-ponto delimitam a dependência dos potenciais de equilíbrio dos eletrodos de hidrogênio e oxigênio (PAVLOV et al, 2011).

**Figura 19. Diagrama potencial /pH para o sistema Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O a 25°C em presenças de íons sulfato em atividade unitária.**



Fonte: Adaptado de POURBAIX, (1964).

O diagrama de E/pH mostra que em baixos valores de pH, o potencial de equilíbrio do eletrodo H<sup>+</sup>/ H<sub>2</sub> tem valores mais positivos do que o eletrodo Pb/PbSO<sub>4</sub>. Espera-se que o H<sub>2</sub> evolua primeiro durante a recarga do acumulador. No entanto, existe uma concorrência entre as reações de redução do chumbo e de evolução do hidrogênio, sendo essa última é mais difícil de ocorrer por conta da energia necessária ser mais alta para a quebra da molécula de água quando comparada à de redução do sulfato (POURBAIX, 1964 e PAVLOV, 2011).

Desse modo, o PbSO<sub>4</sub> é reduzido para Pb primeiro e, posteriormente, após o aumento do potencial, inicia-se a evolução do H<sub>2</sub>. Um processo similar também ocorre nos eletrodos H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> e PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>. Devido ao elevado sobrepotencial de oxidação de O<sub>2</sub> em relação ao PbO<sub>2</sub>, primeiro ocorre a oxidação de PbSO<sub>4</sub> para PbO<sub>2</sub> e, em seguida, acontece a evolução do oxigênio em valores de potencial mais positivos (POURBAIX, 1964 e PAVLOV, 2011).

O diagrama E/pH, mostra que a célula de Pb-ácido é instável termodinamicamente quando em circuito aberto. Como resultado da decomposição da água em moléculas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, pode ocorrer processo de autodescarga nos dois eletrodos, cujas reações das placas positivas e negativas são mostradas nas equações 3 e 4 respectivamente.



As reações de oxidação de  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ,  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  para  $\text{PbO}_2$ , e de  $\text{PbO}$  para  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ocorrem em potenciais mais negativos que o potencial de oxidação de  $\text{PbSO}_4$  para  $\text{PbO}_2$ ; portanto, em uma mistura de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  e sulfatos básicos de chumbo, o  $\text{PbSO}_4$  será o último componente a se converter em  $\text{PbO}_2$  (POURBAIX, 1964 e PAVLOV, 2011).

### **3.7 Eletrodos nos acumuladores Pb-ácido: aspectos eletroquímicos, composicionais e morfológicos**

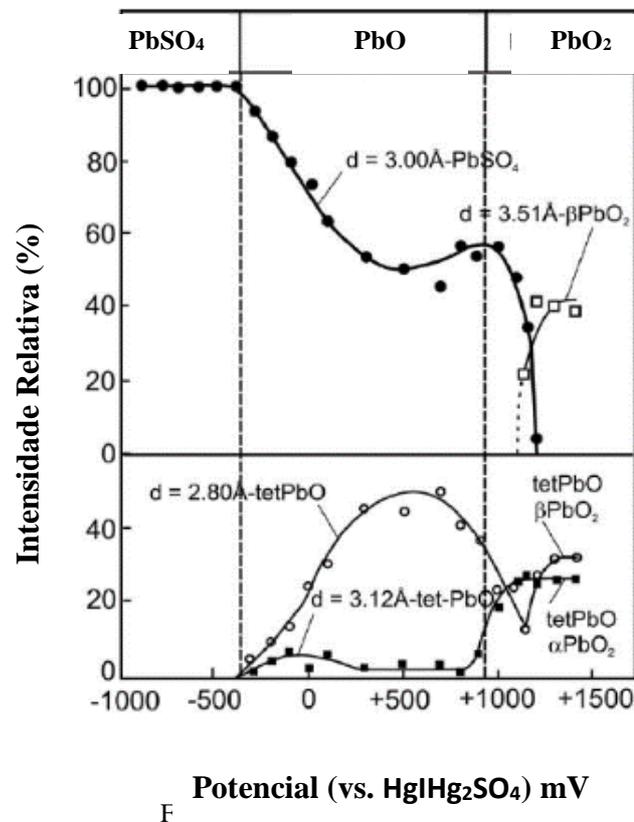
Ao longo do processo de funcionamento de um acumulador Pb-ácido, são observadas modificações nas superfícies dos eletrodos, tanto em termos de acomodação de cargas e estabelecimento da dupla camada elétrica, quanto nos diferentes tipos de depósitos formados sobre as superfícies, no que se refere à composição e à morfologia. Que serão apresentadas a seguir.

#### **3.7.1 Polarização do Pb em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Segundo Pavlov (2011) e Hill (1983), o caminho mais efetivo para identificação de diferenças nos sistemas de eletrodos é pela aplicação da polarização para a obtenção de depósitos anódicos e posterior análise por difração de raio X. Com essa análise, torna-se possível determinar as fases que compõem a camada de deposição anódica nos eletrodos  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ .

Na Figura 20 são apresentados resultados obtidos por Pavlov e Bachtaveva (1968) da difração de raios X para diferentes fases do depósito anódico formado no eletrodo de chumbo em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N), em função do potencial de oxidação (vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).

**Figura 20: Intensidade relativa de DRX para diferentes fases dos depósitos anódicos formados no Pb em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1N), em função do potencial de oxidação (Vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).**

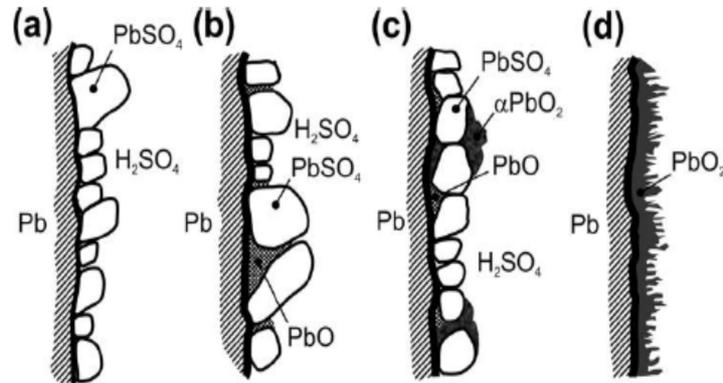


Na Figura 20 observa-se que três sistemas são formados durante a polarização anódica do Pb em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme descrição abaixo:

- Sistema de eletrodo de sulfato de chumbo (Pb/PbSO<sub>4</sub>) - fase estável em potenciais -0.97 a -0.4 V (vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), intervalo conhecido como “região de potencial de PbSO<sub>4</sub>”;
- Sistema óxido de chumbo/sulfato de chumbo (Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>) - fase estável em potenciais de -0.4 a 0.95 V (vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), intervalo esse conhecido como “região de potencial de PbO” ;
- Sistema de dióxido de chumbo (Pb/PbO<sub>2</sub>) - fase estável acima de 0.95 V (vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), contendo α-PbO<sub>2</sub> e β-PbO<sub>2</sub>, região de potencial conhecido como “região de potencial de PbO<sub>2</sub>”.

A Figura 21 ilustra esquematicamente as fases anteriormente descritas. Cada um dos sistemas de eletrodo possui propriedades específicas determinadas pelas fases que os constituem. O sistema Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> é formado tanto durante a polarização potenciostática quanto galvanostática dos eletrodos, mas a parcela relativa das camadas PbO e PbSO<sub>4</sub> depende do modo de polarização (PAVLOV et al, 1969).

**Figura 21. Esquema representativo dos sistemas anódicos: (a) região de potencial do  $\text{PbSO}_4$ ; (b) região de potencial de  $\text{PbO}$ ; (c) região de potencial intermediária entre  $\text{PbO}$  e  $\text{PbO}_2$  e (d) região de potencial de  $\text{PbO}_2$ .**



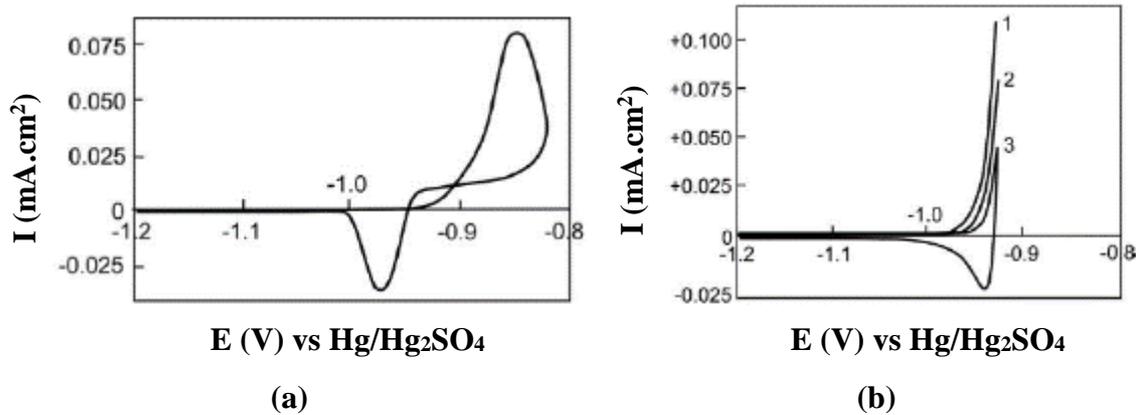
Fonte: (PAVLOV, 2011)

### 3.7.2 Processo elementar da oxidação anódica do Pb e formação do cristal de $\text{PbSO}_4$

Durante o estudo do processo de oxidação do chumbo, Pavlov e Bachtaveva (1968), Pavlov et al (1969) e Pavlov e Iordanov (1970) aplicaram, em um eletrodo de Pb, uma varredura de polarização linear dentro de um intervalo que corresponde aos potenciais de equilíbrio do eletrodo de  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ . Na verificação de potencial positivo (região anódica), observou-se que a corrente de oxidação do chumbo aumentava devido à reação eletroquímica de formação de íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Quando a faixa de potencial era levada a valores mais positivos, uma camada de  $\text{PbSO}_4$  formava-se na superfície, o que era explicitado por um pico na curva. A camada de sulfato exerce um efeito passivador no eletrodo, ocasionando, conseqüentemente, o declínio da corrente. Durante a varredura catódica subsequente, a camada de  $\text{PbSO}_4$  sólida é reduzida a Pb, produzindo um pico de corrente catódica (PAVLOV e BACHTAVEVA, 1986)

A Figura 22 (a) mostra um voltamograma obtido por Pavlov (1970), para um disco rotativo de Pb, na presença de uma solução desaerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M), submetido a uma taxa de varredura de  $30\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , que demonstra o comportamento, anteriormente descrito, para os processos de polarização anódica e catódica. A Figura 22 (b) apresenta os resultados a partir de ensaios de voltametria cíclica para eletrodos de Pb em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , submetido a diferentes rotações.

**Figura 22. Voltamogramas: (a) obtido com a polarização de um disco rotativo polido de Pb, área de superfície de 0,2 cm<sup>2</sup> a 24 rpm, em solução desaeurada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) e (b) sob diferentes rotações: (1) 40 rpm; (2) 16 rpm e (3) 0 rpm.**



Fonte: Adaptado de (PAVLOV et al, 2011)

Pavlov e Iordanov (1970) realizaram estudos com eletrodos rotacionais submetidos a baixas polarizações, visando melhor compreensão do mecanismo de sulfatação. Observa-se na Figura 22 (b), que no eletrodo submetido à rotação, a corrente anódica aumenta gradativamente e, no caminho de retorno, não ocorre nenhuma reação. Isso se deve ao afastamento dos íons de  $\text{Pb}^{2+}$  em relação ao eletrodo. Como a formação de  $\text{PbSO}_4$  ocorre em um tempo razoável, existe uma indicação muito forte que a sulfatação ocorre via processo de dissolução-precipitação.

No processo de dissolução-precipitação o eletrodo perde elétrons, convertendo-se em  $\text{Pb}^{2+}$  e esse, em seguida, reage com o sulfato presente na solução, formando, como precipitado o  $\text{PbSO}_4$ . No caso de haver agitação, como mostrado na Figura 22 (b), os íons sulfato, presentes na solução, não reagem com o  $\text{Pb}^{2+}$ , pois este migra para o seio da solução e conseqüentemente não há precipitação de  $\text{PbSO}_4$  na superfície do eletrodo, o que explica a ausência dos picos na região de redução (redução de  $\text{PbSO}_4$  em Pb) na voltametria cíclica para rotações de 40 e 16 rpm (PAVLOV e IORDANOV, 1970).

Se o  $\text{PbSO}_4$  fosse formado imediatamente após a oxidação do chumbo sobre a superfície metálica, seria obtida uma fina camada amorfa de  $\text{PbSO}_4$ , que passivaria o eletrodo e, portanto, reduziria sua capacidade. O estágio de difusão permite que os íons  $\text{Pb}^{2+}$  migrem para a solução e precipitem como cristais  $\text{PbSO}_4$ , assim, eles formam uma camada de  $\text{PbSO}_4$  poroso e a reação de oxidação do chumbo pode continuar através da difusão dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  através dos poros da camada de  $\text{PbSO}_4$  (PAVLOV e IORDANOV, 1970).

Pavlov (1970), propôs as seguintes etapas para descrever esse mecanismo:

- a. Reação eletroquímica de oxidação de Pb para íons de  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- b. Difusão de íons  $\text{Pb}^{2+}$  na solução;

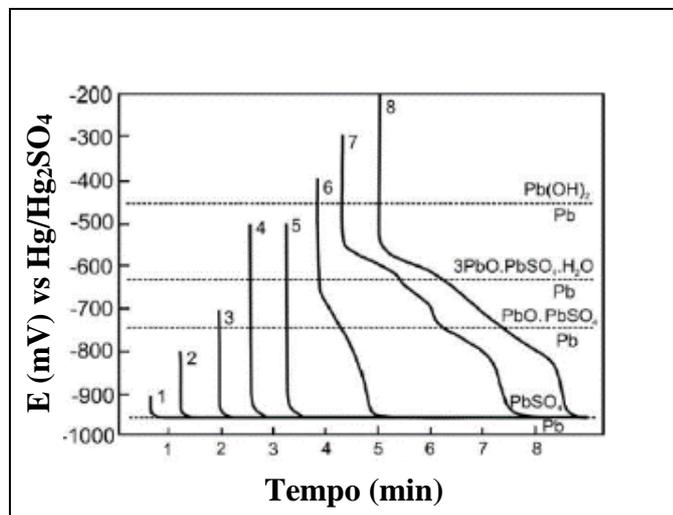
- c. A concentração de íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  atinge supersaturação crítica, as espécies reagem, formando núcleos de  $\text{PbSO}_4$  na superfície de  $\text{Pb}$ ;
- d. Crescimento dos núcleos de  $\text{PbSO}_4$ ;
- e. Devido à formação de cristais adjacentes na etapa anterior, os espaços entre os cristais tornam-se menores e transformam-se em poros;
- f. A reação eletroquímica de oxidação do  $\text{Pb}$  continua nos sítios da superfície de  $\text{Pb}$  que possuem acesso ao eletrólito.
- g. Os íons difundem-se ao longo dos poros da camada de  $\text{PbSO}_4$ , enquanto o ácido sulfúrico e  $\text{H}_2\text{O}$  movem-se na direção contrária e, conseqüentemente, a composição da solução nos poros da camada de  $\text{PbSO}_4$  é modificada.

### 3.7.3 Alcalinização da solução no poro na camada de $\text{PbSO}_4$

A presença de poros e o entendimento das reações que ocorrem em seu interior são fundamentais para compreensão do funcionamento de um acumulador, visto que, à medida que depósitos são formados sobre a superfície, é a região de poro que permitirá o acesso do eletrólito à superfície de chumbo ativo.

Visando avaliar as alterações ocorridas no interior dos poros, Pavlov e Iordanov (1970) realizaram polarização galvanostática com potencial sempre superior a  $-0.2\text{ V}$  (vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) e baixa corrente, sobre o eletrodo de  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M). Os resultados por eles encontrados, são mostrados na Figura 23.

*Figura 23. Variação no potencial de eletrodo em circuito aberto após uma oxidação galvanica a  $2,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  seguido do incremento contínuo do potencial (vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ )*



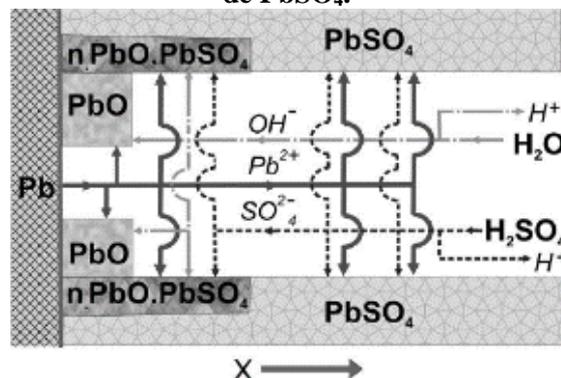
Fonte: Adaptado de (PAVLOV et al, 2011)

As curvas na figura 23 indicam que, para polarizações acima de  $-0,5\text{V}$  (curvas 1-5), seguido da abertura do circuito, resultam em uma rápida queda de potencial para o valor de equilíbrio de  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ . Quando o potencial de eletrodo é mais positivo que  $-0,5\text{V}$  e o circuito é aberto, um decaimento de potencial é observado, ao invés de uma queda abrupta antes que o patamar atinja o valor correspondente ao potencial  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ . Esta diferença do comportamento do eletrodo está relacionada à alcalinização da solução nos poros da camada de  $\text{PbSO}_4$  e na subsequente formação local de  $\text{PbO}$  e sulfatos básicos (PAVLOV e IORDANOV, 1970 e PAVLOV, 2011).

Durante a polarização do eletrodo, cristais de  $\text{PbSO}_4$  são depositados na superfície metálica. Como o sulfato de chumbo é dielétrico, os processos eletroquímicos acima são interrompidos no depósito de cristais de  $\text{PbSO}_4$ . Assim, a única área eletroquímica ativa é a superfície metálica entre os cristais de  $\text{PbSO}_4$ . Durante a polarização anódica do eletrodo, íons de  $\text{Pb}^{2+}$  são formados nestas áreas ativas e fluem entre os cristais para o corpo da solução. Um fluxo de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  move-se em direção inversa e, assim, os componentes da reação, os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são separados por uma camada dielétrica de cristais de  $\text{PbSO}_4$ , e a reação entre eles precisa ocorrer nos locais onde fluxos opostos encontram-se um com o outro (PAVLOV e IORDANOV, 1970).

Em uma polarização definida do eletrodo  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  ( $-0,5\text{ V vs Hg / Hg}_2\text{SO}_4$ ), o pH da solução no volume de poro em consideração atinge os valores nos quais os sulfatos de chumbo básicos e  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  são formados. Se as taxas de formação de óxido de chumbo, sulfatos de chumbo básicos e  $\text{PbSO}_4$  são próximas, estes compostos são ordenados nos poros da camada de  $\text{PbSO}_4$  de acordo com o seu produto de solubilidade, isto é,  $\text{PbSO}_4$  no lado da solução e o óxido de chumbo perto da superfície do chumbo, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 24.

**Figura 24. Representação do processo de alcalinização da solução nos poros da camada de  $\text{PbSO}_4$ .**



Fonte: (PAVLOV, 2011).

A Figura 24 ilustra que, mesmo o meio sendo ácido (solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito), no interior do poro, o pH do eletrólito sofre uma modificação, sendo possível obter uma região neutra ou alcalina ( PAVLOV e IORDANOV, 1970 e PAVLOV, 2011).

### 3.7.4 A camada PbSO<sub>4</sub> como uma membrana semipermeável seletiva – eletrodo (Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>)

Estudos realizados por Pavlov e Iordanov (1970), revelaram que no eletrodo Pb/PbSO<sub>4</sub>, a camada de PbSO<sub>4</sub> comporta-se com uma membrana semipermeável seletiva que pode ser representada por meio da Figura 24, apresentada anteriormente. Quando a superfície do chumbo é coberta por cristais de PbSO<sub>4</sub>, o tamanho dos espaços entre cristais torna-se compatível com o diâmetro dos íons na solução. Neste caso, apenas íons com pequenos raios iônicos difundem pelos poros. O equilíbrio apresentado na Equação 5, é estabelecido na solução de poro.



Os íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> apresentam raios menores, enquanto que os íons de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> são relativamente maiores, conseqüentemente a difusão no interior da camada de PbSO<sub>4</sub> é dificultada. Como o acesso dos íons de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aos poros é dificultando ou bloqueado completamente, os íons carregados positivamente nos poros passam a ser neutralizados pela carga negativa dos íons OH<sup>-</sup>, ou seja, as moléculas de água nos poros dissociam-se, de modo que os íons H<sup>+</sup> migram para fora dos poros e os íons OH<sup>-</sup> permanecem, Portanto, a solução nos poros da camada PbSO<sub>4</sub> torna-se eletricamente neutra, contudo, com um pH elevado, a camada PbSO<sub>4</sub> é transformada em uma membrana iônica seletiva (PAVLOV e IORDANOV, 1970).

De forma resumida, quando um eletrodo Pb é coberto por uma camada de PbSO<sub>4</sub>, dependendo do diâmetro dos poros na camada, dois sistemas de eletrodos termodinamicamente estáveis podem ser formados (PAVLOV e IORDANOV, 1970):

**Poros largos:** Todos os íons na solução movem-se livremente dentro da camada PbSO<sub>4</sub>, podendo alcançar a superfície metálica. O eletrodo comporta-se como um eletrodo Pb /PbSO<sub>4</sub> clássico, isto é, tem uma capacitância elétrica alta e um potencial de cerca de +0,97 V (vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Na polarização, a solução nos poros da camada PbSO<sub>4</sub> é alcalinizada temporariamente.

**Poros com dimensões de membrana:** Apenas as moléculas de H<sub>2</sub>O e os íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> podem entrar nesses poros. Um gradiente de pH é formado, a solução torna-se alcalina, e compostos como PbO e sulfatos de chumbo básico são depositados.

### 3.8 Especificação da pureza para o chumbo usado em indústria de acumuladores

O Pb de diferentes níveis de pureza é usado para fabricação de cada um dos componentes da acumulador. Por exemplo, o Pb utilizado na produção de óxido e nas grades de placas positivas deve ter grau de pureza o mais elevado possível. Durante o funcionamento do acumulador, as grades positivas são corroidas (25 e 35%) e os elementos de liga e impurezas contidos na liga da grade entram na camada de corrosão, tornando-se parte da composição das massas ativas formadas e, portanto, afetam os processos eletroquímicos (YEO e JHONSON 1987, LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004 e PAVLOV, 2011). As grades negativas não estão sujeitas à corrosão (proteção eletroquímica), mas os elementos de liga e as impurezas na superfície da grade entram em contato com o eletrólito e podem se tornar centros ativos para a reação eletroquímica da evolução do hidrogênio, e assim aumentar a perda de água no acumulador. Para evitar esse tipo de ocorrência indesejada, a liga de grade negativa não deve conter impurezas que facilitem a gaseificação. A corrosão dos straps e conectores é um processo mais lento. Mesmo assim não devem ser negligenciados.

Como regra, os padrões nacionais de acumuladores estipulam apenas um grau de pureza de Pb de 99,99% sem especificar o tipo e a quantidade de cada impureza permitida. A influência específica de elementos de liga e impurezas em ligas de chumbo tem sido o foco de atenção de muitos pesquisadores Prengaman (1991), Da Silva (1997), Linden e Reddy (2002); Rand et al (2004) , Pavlov (2011) e Bourguignon (2013). O Quadro 1, resume os níveis máximos de impurezas admissíveis, tanto para derivação primária quanto secundária, para uso de acumuladores. O Pb secundário vem da reciclagem de acumuladores após a purificação. Com grau de pureza do chumbo apresentado no Quadro 1, este pode ser usado para a produção de óxido, ligas de chumbo e para grades positivas e negativas.

**Quadro 1. Impureza padrão para o chumbo primário e secundário.**

<b>Elemento</b>	<b>Derivação Primária</b>	<b>Derivação Secundária</b>	<b>Elemento</b>	<b>Derivação Primária</b>	<b>Derivação Secundária</b>
<b>Al</b>	<0,0001	<0,0001	<b>Mn</b>	<0,00005	<0,00005
<b>Sb</b>	0,0005	0,0003	<b>Ni</b>	0,0001	0,0001
<b>As</b>	<0,0001	0,0001	<b>Se</b>	<0,00005	<0,00005
<b>Bi</b>	0,006	0,018	<b>Ag</b>	0,00050	0,0017
<b>Co</b>	<0,00005	<0,00005	<b>Sn</b>	0,0001	0,0001
<b>Cr</b>	<0,00005	<0,00005	<b>Te</b>	<0,00005	<0,00005
<b>Cu</b>	0,0004	0,0003	<b>S</b>	<0,0001	<0,0001
<b>Fe</b>	<0,0001	<0,0001	<b>Zn</b>	0,0006	0,0001

Fonte: Adaptado de (PAVLOV, 2011).

Dentre os efeitos nocivos causados pelas impurezas, podemos citar a evolução do oxigênio nos potenciais positivos e do hidrogênio em potenciais negativos. O controle apropriado do teor das impurezas, nas ligas da grade é de extrema importância para o desempenho do acumulador (PRENGAMAN 1991, DA SILVA 1997, RICE 1989, LINDEN e REDDY, 2002; RAND et al, 2004, PAVLOV, 2011 e BOURGUIGNON, 2013).

### 3.9 Pb e suas ligas aplicadas em acumuladores

O Pb puro foi usado por diversos anos nas células de Planté em serviço de flutuação nas baterias inundada. Na bateria espiral VRLA produzida por *Gates incorporate*, por exemplo, a produção era realizada com Pb de pureza elevada (RAND et al, 2004). O Pb possui baixa resistência mecânica, o que facilita o seu processamento. Ele é excelente em termos de resistência à corrosão da grade positiva em estado de flutuação, possuindo elevado potencial de evolução do oxigênio e hidrogênio.

Por outro lado, o Pb puro não possui resultados satisfatórios em aplicação de ciclagem a descargas profundas, esse fenômeno se dá pelo surgimento e crescimento de uma camada de elevada resistência elétrica impedindo o acumulador de ser recarregado, esse fenômeno foi visto por LANDER (1951) e LANDER (1956). Essa camada altamente resistiva, que promove a passivação do Pb, seria formada por  $PbSO_2 \cdot \alpha\text{-PbO}$  e sulfatos básicos na interface grade/material ativo (PAVLOV, 2011).

Foi apresentado por Anderson (1982) e Pavlov e Popova (1970) que a camada isolante  $\alpha\text{-PbO}$  é formada em potenciais muito positivos, via processo de oxidação. Por outro lado o  $\alpha\text{-PbO}$  pode ser formado durante a auto descarga em uma atmosfera de acidez elevada e em baixo potencial.

Pavlov (2011) evidenciou que o par galvânico entre o  $PbO_2$  e o Pb da grade estava em circuito aberto. Esse fato era ocasionado pelo aumento de pH e como resultado do crescimento dos cristais de  $PbSO_4$ , pois este cria uma camada de passivação e o  $\alpha\text{-PbO}$  poderia ser formado abaixo dessa camada. Esse fenômeno provoca a perda de capacidade prematura do acumulador já nos primeiros ciclos de carga-descarga.

A necessidade de acumuladores que trabalhassem em estado de ciclagem, levou os pesquisadores a buscarem o desenvolvimento de ligas de chumbo, de modo a evitar a perda prematura de capacidade do acumulador. No momento da invenção do acumulador de chumbo ácido, as composições das ligas de chumbo para a fabricação de grades foram desenvolvidas

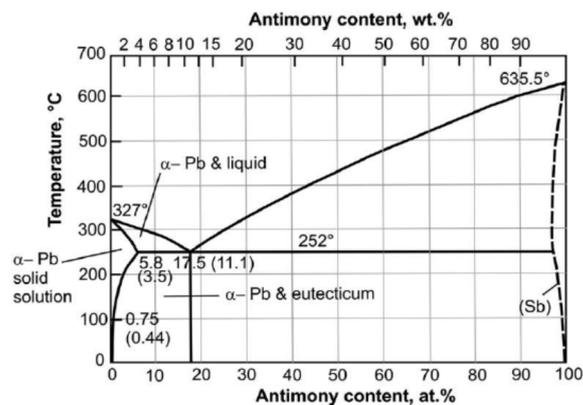
empiricamente, por meio da fundição da liga, seguido de testes de resistência mecânica e posterior avaliação do desempenho do acumulador (PAVLOV, 2011).

- **Liga de Pb-Sb**

Segundo Rand et al (2004), em 1880, foi estabelecido que as ligas de chumbo com antimônio preenchiam todos os requisitos acima e ocuparam posições dominantes na indústria de acumuladores em um período superior em mais de um século. Inicialmente, as redes de acumuladores foram moldadas a partir de ligas de Pb contendo 10 e 12% m/m de Sb, isto é, dentro da região eutética conforme mostrado na Figura 25.

O alto teor de antimônio confere à liga alto desempenho no processo de fundição e permite a produção de grades de resistência mecânica suficiente para sustentar a estrutura do PAM na ciclagem, melhorando assim a vida útil do ciclo do acumulador. Além disso, os acumuladores com Pb entre 10 - 12% m/m de Sb apresentaram um alto desempenho de ciclagem (BOGGIO, MAJA e PENAZZI, 1983; RAND et al 2004; DANIEL e BESENHARD 2011; PAVLOV 2011).

**Figura 25. Diagrama de fase da liga Pb-Sb.**



Fonte: (HOFMANN et al, 1970)

As grades exibem alta eficiência de carga e tensão de descarga relativamente estável. No entanto, observa-se alta taxa de corrosão das grades das placas positivas. Os íons de antimônio entram na solução e são reduzidos nas placas negativas. O potencial de evolução do hidrogênio no antimônio é muito inferior ao do chumbo, o que facilita a gaseificação no acumulador, aumentando a perda de água durante a carga do acumulador e autodescarga. Assim, os usuários de acumuladores tinham a responsabilidade de completar seus acumuladores com água, ou seja, realizar manutenção dos mesmos.

Diante do papel cada vez maior dos automóveis como meio de transporte pessoal, a indústria de acumuladores elétricos foi forçada a desenvolver acumuladores de baixa

manutenção e até mesmo sem manutenção. A demanda por tais sistemas também foi suportada pelos usuários de acumuladores estacionários. Na tentativa de atender aos requisitos acima, os fabricantes reduziram o teor de antimônio nas ligas da grade para 4,5 e 6% m/m. A redução do teor de antimônio trouxe alguns problemas, que fomentou a pesquisa e o desenvolvimento de novas ligas de Pb-Sb visando à melhoria do desempenho do acumulador, introduzindo-se elementos como o cálcio, estanho e bismuto. (PAVLOV, 2011).

- ***A Liga de Pb-Ca***

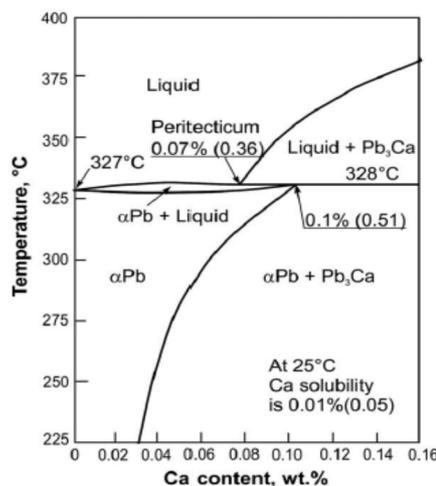
As ligas de chumbo-cálcio foram introduzidas nos anos de 1930. Inicialmente, eram binárias e sua composição apresentava baixa quantidade de cálcio (PAVLOV, 2011).

As ligas de chumbo-cálcio chamaram a atenção dos pesquisadores pelo fenômeno de endurecimento da liga, que era bastante complexo. Prengaman (1991) traçou a evolução da dureza em função da quantidade de cálcio para amostras recém fundidas. Ele observou que quando os teores de cálcio eram menores que 0,07% m/m, a dureza decrescia de maneira significativa. Notou-se também que o máximo de dureza foi obtido com valores próximos de 0,11% m/m de Ca. Resultados semelhantes foram obtidos por Shumacher e Phipps (1935).

Para obter um bom endurecimento a quantidade ideal de cálcio é situada próximo a 0,10% m/m (composição peritética) conforme mostrado na

**Figura 26** e deve estar entre 0,06 e 0,12% m/m. (FREDERIC, 2007)

**Figura 26. Diagrama de fase da liga Pb-Ca.**



Fonte: (FREDERIC, 2007)

O efeito muito claro de refino da estrutura ocorre a partir de 0,06% m/m de Ca, e é atribuído ao aumento da força motriz devido ao incremento da proporção do cálcio. Percebe-se que quanto menor é a concentração de cálcio, maior será o tempo necessário para obtenção da dureza. Para uma liga com 0,06%, o início do endurecimento ocorre em alguns minutos; para

a obtenção do mesmo efeito é necessária uma hora, para uma liga composta de 0,04% ppm de massa de cálcio (FREDERIC, 2007).

A cinética das transformações é igualmente mais rápida, quando o teor de cálcio é aumentado. Abaixo de 0,07% m/m de Ca, a liga solidifica em uma estrutura dendrítica, com cristais colunares compridos (PRENGAMAN, 1993). O primeiro método de endurecimento é a precipitação descontínua, com o movimento do contorno dos grãos em uma matriz supersaturada, com subsequente precipitação de partículas de  $Pb_3Ca$ . Esse mecanismo foi descrito por Hilger (1989); Prengaman (1993) e Frederic (2007). A precipitação descontínua é responsável por um contorno de grão irregular observado na microestrutura dessas ligas (*jagged ou puzzle-like*) (PRENGAMAN, 1993).

A taxa de corrosão cresce com a quantidade de cálcio. Em teores de cálcio contendo em torno de 0.09% m/m, o maior problema é o aumento da resistência interna evitando assim a recarga do acumulador em trabalhos de ciclagem e o crescimento significativo das grades ao longo da vida, devido à formação de produtos de corrosão (FREDERIC, 2007).

No final do século XX os acumuladores livres de manutenção foram inventados. A manutenção está relacionada à necessidade de reposição da água no eletrólito, que tem sua concentração alterada por meio de hidrólise. Como mencionado anteriormente, as ligas de chumbo-antimônio eram boas no estado de ciclagem, porém tinham baixa tensão de geração de gases. Uma forma de eliminar a manutenção foi utilizar ligas que deslocam o potencial de geração de gases para valores mais altos (FREDERIC, 2007).

Atualmente, as ligas de Pb-Ca ocupam a posição de domínio na indústria. Grande parte das ligas aplicadas em grades livres de antimônio contém uma quantidade de Ca, variando entre 0,03 e 0,15% m/m. Essas ligas possuem solidificação em torno de 1-3°C, tornando-as bastante atrativas para aplicação em moldes de fundição. O cálcio é usado em ligas de chumbo com mais de um elemento de liga, principalmente para aumentar dureza da liga (PRENGAMAN, 1993).

Segundo Pavlov (2011), as ligas de Ca podem ser classificadas de acordo com o teor de cálcio presente, conforme descrição abaixo.

Ligas com baixo cálcio (0,02-0,04% m/m Ca) – são utilizadas em grades negativas que trabalham em estado estacionário. Uma pequena quantidade de alumínio também é adicionada à liga para evitar que o cálcio se oxide e vá para a escória.

Médio cálcio (0,06-0,10% m/m Ca) – são aplicadas em grades negativas no processo de fundição contínua em grades para aplicação SLI. Também é adicionado alumínio à liga para evitar a perda do Cálcio. A utilização do Ca nesse caso, deve-se ao fato de o mesmo ter propriedades de solidificação, que são ideais para aplicação em fundição em alta velocidade

Alto cálcio (0,10-0,15% m/m Ca) – é utilizada em grandes negativas de acumuladores automotivos e possui altos níveis de alumínio para aumentar a dureza da liga.

- ***Liga de Pb-Sn***

A adição do estanho diminui os problemas encontrados na aplicação do chumbo puro em operação de ciclagem. Pequenas quantidades de Sn (0,3-0,6% m/m) promovem o crescimento significativo da aceitação de carga do acumulador, comparada ao chumbo puro (PEIXOTO, OSÓRIO e GARCIA, 2010). Além disso, a adição de Sn ao chumbo e às ligas de chumbo reduz a taxa de corrosão do metal nu, devido à formação de um filme de passivação (OSÓRIO, PEIXOTO e GARCIA, 2009).

Pavlov et al (2011) demonstraram que a dopagem com o estanho promove a formação de uma camada de corrosão mais condutiva do que a formada no chumbo puro. Esse aumento da condutividade das ligas contendo Sn é associado à formação de uma estrutura semicondutora de SnO ou SnO<sub>2</sub> dopando o PbO (XU et al 2010).

A adição de 0,6-0,7% m/m Sn ao Pb puro na grade positiva, elimina a perda prematura de capacidade que ocorre no Pb puro (PAVLOV et al, 2011). Além disso, o processo de corrosão também é alterado, havendo preferencialmente um ataque mais seletivo pelos contornos de grão, apesar da taxa de penetração ser menor que a do Pb puro.

- ***Liga de Pb-Sn-Ca***

A maior parte dos estudos recentes sobre o envelhecimento das ligas de chumbo é voltado às ligas ternárias de Pb-Ca-Sn. O interesse por esse tipo de liga deve-se à necessidade da indústria de acumuladores alcançar conjuntamente, melhorias das características mecânicas e de resistência à corrosão da liga em meio sulfúrico.

Estudos mostram que a evolução das ligas de PbCaSn (microestrutura e propriedades mecânicas) é caracterizado pela relação Sn/Ca. A melhoria da dureza em comparação às ligas binárias se explica pelo efeito do composto intermetálico Sn<sub>3</sub>Ca formado, que é mais estável que o Pb<sub>3</sub>Ca, e é preponderante quando a porção Sn/Ca ultrapassa 9. O efeito de endurecimento causado pelo composto Sn<sub>3</sub>Ca é devido à diferença de parâmetro de rede de 4,38% com a matriz de chumbo contra 1,17% para Pb<sub>3</sub>Ca (PRENGAMAN, 2001; STEYER, STINMETZ e HILGER, 1998).

O papel do estanho é sensivelmente diferente do cálcio. Durante a solidificação, ele segrega nos contornos de grão, desse modo, sua influência será primordial para a transformação

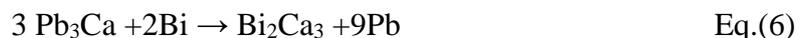
descontínua que se desenvolve nos limites de grão. Nas grades dos acumuladores, busca-se que todo o cálcio precipite na forma de  $\text{Sn}_3\text{Ca}$  para obter uma estrutura estável (para uma boa resistência a corrosão). Para isso, é necessário evitar o aparecimento das precipitações do tipo  $\text{Pb}_3\text{Ca}$  que se movimenta pelo contornos dos grãos. Uma vez que o cálcio e o estanho segregam de formas diferentes (o cálcio no centro e o estanho nos contornos de grão), o estanho deve ser colocado em uma concentração que possibilite a conversão total do cálcio na forma de  $\text{Sn}_3\text{Ca}$  (PAVLOV, 2011).

- ***Liga de Pb-Bi***

Depois da norma NF-A55-105, as diferentes designações de pureza do chumbo, principalmente do teor de bismuto sobre as ligas de chumbo, são largamente estudadas. A eliminação do Bi em ligas de Pb e a redução de sua concentração a valores inferior a 250 ppm é bastante dispendioso e trabalhoso.

A principal técnica utilizada é adição de Ca para formar um composto  $\text{Bi}_2\text{Ca}_3$  cuja solubilidade é de 0,048 %m/m à temperatura do chumbo fundido (aproximadamente  $327^\circ\text{C}$ ). Nessa condição, boa parte do bismuto e cálcio forma uma borra e vai para a superfície do material fundido (PAVLOV, 2011).

De acordo com Prengaman (1993), para o chumbo reciclado contendo de 100 a 300 ppm de massa de bismuto, nenhum composto intermetálico irá se formar. Em seus estudos, Bourden (1990) concluiu o bismuto restará em solução sólida na matriz na forma  $\text{Bi}_2\text{Ca}_3$ , conforme mostrado na Equação 6.



Segundo Rice (1989), em condição de ciclagem, o bismuto inibe a oxidação do sulfato de chumbo para dióxido de chumbo. Por meio de ciclo repetitivo contínuo entre os potenciais de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}_2$ , é possível construir uma matriz porosa na superfície do eletrodo.

A liga com bismuto é submetido a tensões internas decorrentes das mudanças de volume associadas à transformação entre sulfato de chumbo e dióxido de chumbo. Essa modificação pode levar ao *cracking* e isolamento de áreas da matriz porosa do material base, resultando em perda de capacidade (RICE, 1989).

Aumentar o teor de bismuto provoca o aumento na quantidade de oxigênio liberado, e consequentemente, a nucleação de sulfato de chumbo pode lixiviar do eletrodo, com uma posterior deposição na placa negativa (RICE, 1989).

O efeito nocivo do bismuto em uma liga de chumbo contendo cálcio foi evidenciado por Prengaman (1993). Ele adicionou 0,012% m/m de bismuto a uma liga de Pb-Ca e concluiu que o bismuto favorece a segregação de zonas ricas em Ca e Bi, desacelerando as transformações descontínuas nos contornos de grão e a formação do efeito “*puzzle*”, bem como gerando regiões de concentração de cálcio, que podem levar à corrosão acelerada do material.

Estudos realizados por Myers, Van Handle e Dimartini (1974) mostraram que o efeito do bismuto nas ligas de Pb-Ca-Bi, com 0,06% m/m Bi, é pronunciado até 1h de envelhecimento, para tempos mais longos (em torno de 24 horas) a resistência mecânica não é sensível a proporções de bismuto de 5 a 500 ppm massa. Evidenciou-se também que compostos intermetálicos com alto ponto de fusão são formados, impedindo o endurecimento das ligas de Pb-Bi-Ca.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o planejamento dos experimentos, os materiais e os procedimentos utilizados para obtenção das ligas de Pb investigadas; bem como as técnicas de caracterização eletroquímicas, microscópicas e mecânicas que foram realizadas, visando um melhor entendimento das propriedades das ligas e sua correlação com o desempenho de um acumulador elétrico do tipo chumbo-ácido.

### 4.1 Descrição e escolha das Ligas de Pb investigadas

No presente trabalho, foram investigados 4 materiais: Pb puro e três diferentes ligas Pb-Sn; Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi. Na Tabela 1 é apresentada a descrição das ligas que foram selecionadas e, logo a seguir, tem-se a justificativa que levou a essa escolha.

**Tabela 1. Ligas de Pb investigadas**

Material	Descritivo de Composição (% massa)
Chumbo Puro	Pb (99,99)
Chumbo- Estanho	Pb – 1,5Sn
Chumbo-Estanho-Cálcio	Pb – 1,5Sn – 0,05Ca
Chumbo-Estanho-Bismuto	Pb – 1,5Sn – 0,12Bi

**Chumbo Puro (Pb):** O chumbo com 99,99% de pureza como referência, visando comparar o efeito da adição de novos elementos de liga ao material puro, bem como a comparação com dados que já constam na literatura.

**Chumbo-estanho (Pb-Sn):** O estanho foi utilizado ao longo do tempo para melhorar as propriedades do chumbo puro conforme descrito por Rand et al (2004), Daniel e Besenhard (2011), e Pavlov (2011). A adição deste elemento de liga propicia uma dopagem da camada de corrosão, melhorando as propriedades e desempenho dos acumuladores. XU et al (2010), mostrou que o estanho melhora as propriedades de aceitação de carga de um acumulador de chumbo puro que trabalha em ciclagem evitando assim, o que Pavlov (2011) classificou como PCL (*Premature Capacity Lost*) tipo1, onde em poucos ciclos a capacidade do acumulador com eletrodo positivo de chumbo puro aumenta a resistência interna, diminuindo drasticamente a aceitação de carga do acumulador, levando o mesmo a uma morte prematura.

O estudo da liga de Pb-Sn teve como objetivo investigar as propriedades obtidas a partir da adição de Sn ao chumbo puro. A escolha de adição de 1,5% m/m de Sn tomou como base,

um valor intermediário compreendido entre 1 e 2% de Sn, que foram estudados por Osório (2009), e assim ter alguns dados da literatura para efeito comparativo.

**Chumbo-Estanho-Cálcio (Pb-Sn-Ca):** Atualmente as ligas de cálcio são aplicadas em eletrodos catódicos (região negativa de blindagem eletroquímica), e estão em desenvolvimento para uma possível aplicação em eletrodos anódicos. As grades de um acumulador de Pb-ácido precisam de uma resistência mecânica mínima para suportar o material ativo sem sofrer deformação, em elementos industriais onde a própria grade pode chegar a pesar alguns quilos, a resistência é necessária para o processamento industrial para a confecção do elemento.(MEYERS, VAN HANDLE e DIMARTINI 1974 e PRENGAMAN 1991)

A liga Pb-Sn-Ca é de bastante interesse para a indústria por conta da resistência mecânica que o cálcio acresce à liga de chumbo, resultado de precipitações de fase. Prengaman (1991) apresentou resultados de melhoria das propriedades de resistência mecânica das ligas de chumbo-cálcio, quando acrescido valores superiores às do quadro 1, seguido de um tratamento térmico de 70°C por períodos de tempo superior a 3 horas (Prengaman (2001)). Porém, quando se fala em liga de chumbo contendo cálcio em geral são observadas apenas as propriedades mecânicas e os fenômenos eletroquímicos acabam sendo negligenciados.

O estudo da liga de Pb-Sn-Ca visou à melhor compreensão do comportamento quando acrescidas de estanho e aplicação como eletrodo anódico de um acumulador do tipo chumbo ácido. Para comparação com a liga de estanho anteriormente descrita, foi mantida a proporção de Sn em 1,5% m/m e a quantidade de cálcio escolhida foi determinada visando-se atingir o valor de relação Sn/Ca igual a 30, que corresponde à condição de alta resistência mecânica conforme os estudos de Prengaman (1991). Com base nisso, o valor de cálcio para adição foi estipulado em 0,05% m/m ou 500 ppm.

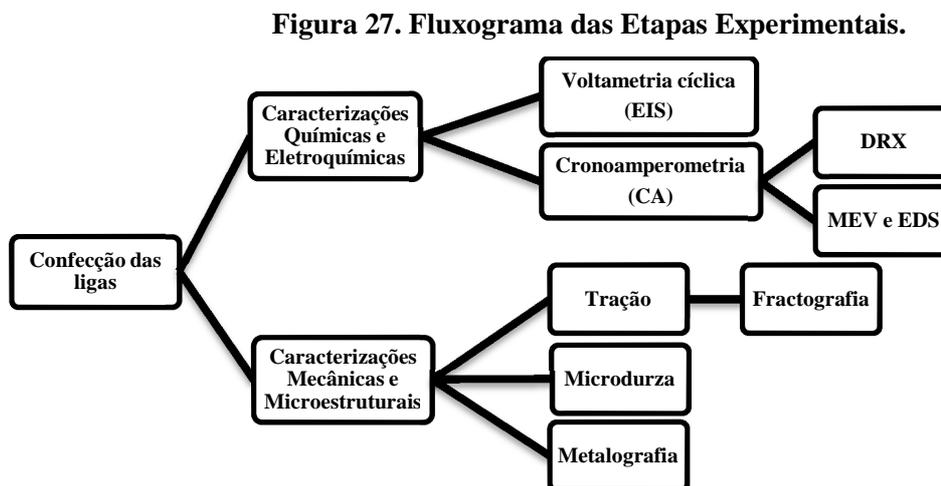
**Chumbo-estanho-bismuto (PbSnBi):** O bismuto é conhecido no universo dos acumuladores de chumbo ácido como uma impureza. Rice (1989) identificou em seus estudos, que valores inferiores a 0,05% de bismuto têm pouca ou nenhuma influência como elemento de liga. Os fabricantes de bateria gastam valores significativos para reduzir o teor de bismuto na reciclagem do chumbo. No processo, é necessária a adição de quantidades de cálcio para a formação de compostos de bismuto-cálcio e posterior remoção através da borra. A concepção da liga de bismuto dopado com estanho tem como objetivo avaliar se o estanho consegue minimizar ou zerar os impactos negativos do bismuto como a evolução do oxigênio, e na liga de chumbo, de modo que os gastos para remoção do bismuto possam ser minimizados, por meio da adição de estanho.

A quantidade estimada de bismuto foi de 0,12%, que correspondeu, aproximadamente, ao dobro do valor utilizado por Rice (1989). A quantidade de estanho foi mantida em 1,5% para efeito comparativo às duas ligas citadas anteriormente.

## 4.2 Planejamento e definição das etapas experimentais

Após definição das ligas que seriam investigadas, iniciou-se o planejamento visando definir as etapas de execução experimental de obtenção das ligas, confecção dos corpos de prova para ensaios eletroquímicos e mecânicos, bem como os ensaios para compreender as melhores condições de otimização do projeto de um acumulador de Pb-ácido.

Um fluxograma é apresentado na Figura 27 com as etapas experimentais desenvolvidas e serão detalhadas a seguir.



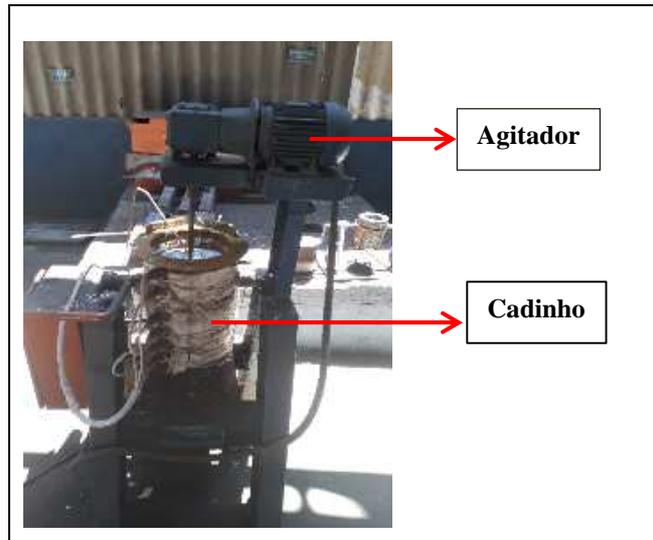
Fonte: Próprio Autor

### 4.2.1 Confecção das ligas

O chumbo e os elementos de liga (Sn, Ca e Bi) foram adquiridos de forma comercial com uma pureza de 99,99%. Os elementos foram recebidos e permaneceram em atmosfera inerte indicada pelo fabricante até o momento de utilização, a fim de evitar contaminação ou reação em contato com a atmosfera.

As ligas foram obtidas por meio do processo de fundição dos elementos, em um cadinho de capacidade de 75 kg, aquecido por resistências elétricas e o controle de temperatura por meio de termopares (tipo J). Para homogeneização da massa fundente, foi utilizando um agitador mecânico com rotação de 100 Rpm. A Figura 28 mostra o sistema utilizado para preparação das ligas, contendo o cadinho, o agitador e o sistema de controle térmico.

**Figura 28. Sistema para preparação das ligas.**



Fonte: Próprio Autor

Para composição da liga de Pb-Sn, a massa de chumbo foi aquecida no cadinho até atingir a temperatura de 400°C. Ao longo da fundição de toda a massa, amostras foram coletada para análise e garantia da composição da amostra.

Caso não estivesse em conformidade com a especificação do material, eram realizados ajustes por meios de processos químicos de refino, a depender da impureza presente. O estanho foi adicionado sempre em valor de 8% superior ao definido inicialmente para o estanho, pois à medida que o mesmo era aquecido em contato com o ar, havia formação de óxido de estanho, e conseqüentemente, reduzia-se o rendimento da reação metalúrgica.

Em seguida, uma amostra da liga foi recolhida para teste e quando dentro das especificações, a mesma era vertida nos moldes para obtenção dos corpos de prova. Parte da liga de Pb-Sn produzida foi retirada para a produção da liga de Pb-Sn-Bi e a outra continuou no cadinho para preparação da liga Pb-Sn-Ca. Para preparação da liga Pb-Sn-Ca, adicionou-se à liga de Pb-Sn a massa de cálcio em quantidades também superiores ao valor definido previamente, visto que o cálcio, assim como Sn, também oxida formando o óxidos de cálcio e geração de borra. Quando obtidos os níveis especificados, o material foi vertido nos moldes para fabricação dos corpos de prova.

Após obtenção da liga Pb-Sn-Ca o cadinho foi limpo e submetido a aquecimento à temperatura de aproximadamente 600°C, com uma quantidade de Pb puro para absorção do cálcio e o estanho residual. Em seguida, promoveu-se a remoção mecânica do restante do material e com o cadinho totalmente limpo, iniciou-se a preparação da liga Pb-Sn-Bi.

Com a parte da liga Pb-Sn previamente reservada, submeteu-se o cadinho à temperatura de 400°C e adicionou-se o bismuto e correções de Sn. Assim como as demais ligas, a

composição da liga Pb-Sn-Bi também foi analisada. Estando a composição adequada, foram preparados os corpos de prova. O procedimento de análise das composições das ligas encontra-se descrito no item a seguir.

#### 4.2.2 Análise de composição da liga

As composições químicas das ligas de chumbo utilizadas neste trabalho foram analisadas no Laboratório Químico da Fábrica de Baterias Moura (Unidade 01) (Belo Jardim-PE). O equipamento utilizado foi um analisador de metais da marca AMETEK e modelo Spectrolab, cuja leitura da composição é feita com base num espectrômetro de emissão ótica (Spark). As medidas foram realizadas em três diferentes regiões da amostra e adotou-se como resultado final a média aritmética obtida a partir das três medidas. Na Figura 29 é apresentada uma fotografia do equipamento e detalhe de uma amostra em teste.

**Figura 29. Ensaio de Composição Química das ligas de Pb.**



Fonte: Próprio Autor.

#### 4.2.3 Confeção dos corpos de prova

Foram confeccionados dois tipos diferentes de corpo de prova, a depender dos posteriores ensaios: (1) ensaios eletroquímicos/metalografia/ MEV/ DRX/ microdureza e (2) ensaio de tração/fractografia.

Os moldes para obtenção dos corpos de prova destinados aos ensaios eletroquímicos eram de ferro fundido nodular, constituídos de cavidades que permitiam a obtenção de amostras de secção circular com diâmetro de 30mm e 10mm, conforme pode ser visualizado na Figura 30.

**Figura 30. Corpos de prova para ensaios (1).**



Fonte : Próprio autor.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos, foram obtidos por meio de moldes de ferro fundido nodular cujas cavidades possuíam as dimensões típicas de corpos de prova de tração, conforme norma ASTM 8E, como pode ser visto na Figura 31.

**Figura 31. Corpos de prova para ensaios (2).**



Fonte : Próprio Autor

Os corpos de prova para ensaio de tração passaram por análise visual prévia, em que foram removidos, caso necessário, possíveis problemas de fundição (rebarbas). Também foi efetuado controle dimensional conforme norma ASTM 8E. Em caso de reprovação o corpo de prova era descartado e quando aprovado, seguia para o ensaio.

#### **4.2.4 Ensaio de Tração**

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC)/UFPE. Foi utilizado um equipamento de ensaio universal de tração EMIC com capacidade máxima de 100 kN. Durante a realização do ensaio fez-se uso de uma garra do tipo GR001 com capacidade máxima de 5 kN; uma célula de carga modelo CCE5KN de 5 kN e extensômetro eletrônico diferencial do tipo EE04 10671. O deslocamento em teste foi de 2 mm/mm até a fratura do corpo de prova. Os resultados obtidos foram tratados conforme norma ASTM 8E.

#### **4.2.5 Análise metalográfica**

Para preparação metalográfica, as amostras foram embutidas em resina constituída de Araldite CY 248 e Aradur HY 951 na proporção mássica de 10:1.

O lixamento e polimento das amostras foram realizados em uma politriz da marca Struers, modelo LaboPol-5. Efetuou-se o lixamento na sequência de lixas de granulometria de 320, 600 e 1200#. O polimento das amostras foi realizado em pano aveludado com gotejamento contínuo de DP-Lubrificant Red da marca Struers e pó de diamantes monocristalino sintético de 3 e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Após o polimento, a superfície das amostras foi submetida ao ataque químico com o reagente de Pollack (ácido cítrico, molibdato de amônio e água) (Queiroz 2014). Este ataque foi realizado por gotejamento com duração de 30 segundos. Em seguida, a amostra foi lavada com água destilada e logo após, em etanol. Por fim, as amostras foram secas com jatos de ar.

A análise de microestrutura foi realizada no Laboratório de Microscopia do DEMEC/UFPE. Utilizou-se um microscópio Olympus, modelo BX 51 com câmera acoplada e software Olympus Stream para aquisição/análise de imagens, que possibilitou determinar o tamanho dos grãos do Pb e ligas estudadas. Foram obtidas imagens com aumentos de até 50 vezes.

#### **4.2.6 Ensaio de microdureza**

Os ensaios de microdureza vickers foram realizados no Laboratório de Materiais Compósitos (COMPOLAB) do DEMEC/UFPE, conforme norma ASTM E18. Após embutimento, os corpos de prova foram submetidos aos processos de lixamento e polimento, conforme descrito no item anterior.

Foi utilizado um microdurômetro da marca EMCOTEST modelo DuranScan 10G5, com indentador no formato piramidal com base quadrada com  $136^\circ$  entre faces. Sobre a superfície polida foi aplicada uma carga de 10g, sendo realizadas 06 indentações em diferentes regiões da amostra, sendo adotado como resultado, o valor médio obtido.

#### **4.2.7 Ensaios eletroquímicos**

Foram utilizadas três técnicas de ensaios eletroquímicos com finalidades distintas, conforme descrição apresentada no Quadro 2:

**Quadro 2: Finalidade das Técnicas Eletroquímicas Utilizadas na Pesquisa**

<b>Técnica Eletroquímica</b>	<b>Finalidade na Pesquisa</b>
Voltametria Cíclica (VC)	Simular um acumulador em estágio de ciclagem (carga e descarga)
Cronoamperometria (CA)	Simular um acumulador em estado estacionário (tensão constante)
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	Avaliar o processo de corrosão e depósitos formados a partir dos ensaios anteriores.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados por meio de uma célula de três eletrodos, composta por: um eletrodo de trabalho de área de 1cm<sup>2</sup>, correspondente às ligas de Pb investigadas; um contra-eletrodo de grafite e eletrodo de eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram preparados por lixamento e polimento, de acordo com o item 4.2.5.

O equipamento utilizado foi um galvanostato/potenciostato modelo VSP 1246 da Bio-Logic SAS, com a interface EC-LAB 11.01 para controle dos parâmetros e aquisição de dados. Como eletrólito, utilizou-se em cada ensaio um volume de 500 mL de uma solução de ácido sulfúrico 5 M à temperatura de 24°C.

Os ensaios de EIE foram realizados de forma integrada e intercalada aos ensaios de VC e CP. A seguir, são descritas as rotinas e parâmetros adotados para realização dos ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria.

#### ***4.2.7.1 Voltametria cíclica***

Nos ensaios de voltametria cíclica os corpos de prova foram lavados três vezes com água deionizada e etanol para remoção de possíveis sujidades, como gorduras, e em seguida, submetidos à secagem com jato de ar quente. Logo após, foram pesados em uma balança analítica Shimatzu modelo AUY220, sensibilidade de 0,1mg. Posteriormente, o corpo de prova foi fixado à célula Avesta de corrosão da marca Biologic.

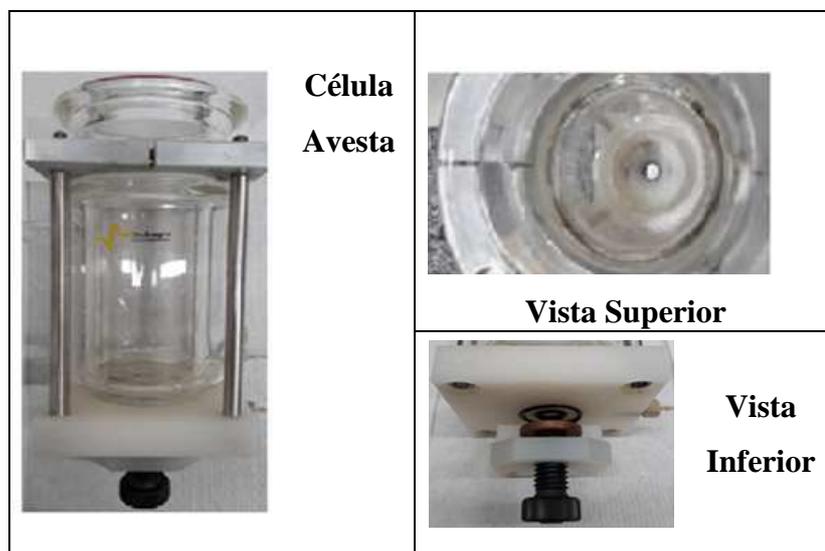
A rotina experimental para ensaio de voltametria cíclica que foi adotada no trabalho é descrita a seguir:

1. Cronoamperometria em potencial de -1,3V por 10 mim (potencial negativo) com o objetivo de reduzir possíveis óxidos formados sobre a superfície devido ao manuseio da amostra, antes do ensaio;
2. Cem ciclos Voltamétricos numa janela de potenciais entre +1,3 e +2,2V (ECS) com velocidade de varredura de 10 mV/s;

3. Espectroscopia de impedância eletroquímica após 100 ciclos, nos potenciais de 1,3V; +1,7V e +2,2V (ECS), numa varredura de frequência de 100 mHz a 100 kHz e amplitude de 10 mV.
4. Repetição dos passos 2 e 3 por quatro vezes, totalizando 400 ciclos.

Na Figura 32 são apresentadas fotografias que mostram a vista geral, e detalhes da parte superior e inferior da célula eletroquímica utilizada nos ensaios.

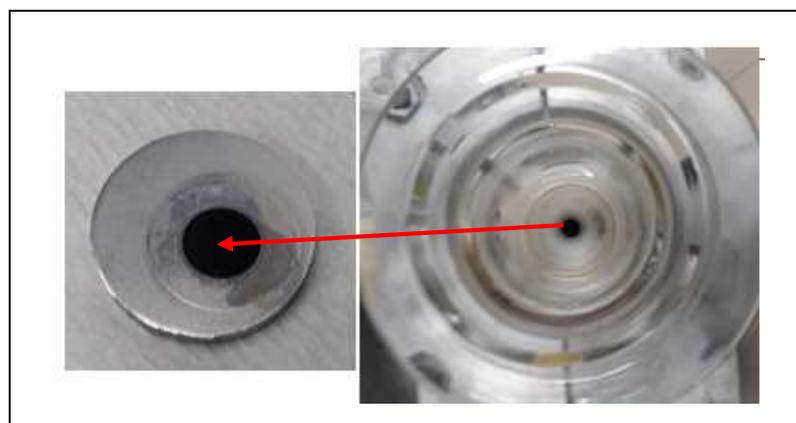
**Figura 32. Vista Geral e Detalhes da Célula Eletroquímica**



Fonte: Próprio Autor

A Figura 33 apresenta detalhe de um eletrodo de trabalho da liga Pb-Sn-Bi, após ser submetido a 400 ciclos no ensaio voltametria cíclica, onde é possível observar a corrosão da superfície.

**Figura 33. Eletrodo de trabalho de PbSnBi com o detalhe da região de 1cm<sup>2</sup> com depósito de material após os 400 ciclos**



Fonte: Próprio Autor

Após ensaio de voltametria cíclica, foi realizado o processo de decapagem das ligas, por meio de ataque com solução composta por 80 g de hidróxido de sódio, 18 g de manitol, 8 g de diclorato de hidrazina e 800 mL de água deionizada a temperatura de 60° por um período de 5 mim. O procedimento aqui descrito baseou-se nos trabalhos de Visher (1978), e Burashnikova (2013). A Figura 34 mostra um detalhe de um corpo de prova submetido ao processo de decapagem.

**Figura 34. Corpo de Prova submetido ao processo de decapagem.**



Fonte: Próprio Autor

Após processo de decapagem, que foi realizado visando à remoção dos produtos de corrosão depositados na superfície, para garantia que a decapagem não atingia o material de base uma análise preliminar foi executada onde o corpo de prova passou períodos de tempo distintos seguido de ensaio de perda de massa, como resultado concluiu-se que independente do tempo de submersão a solução só ataca os produtos de corrosão, os corpos de prova foram lavados em água deionizada, etanol e submetidos à secagem.

Novamente efetuou-se a pesagem em balança analítica com o objetivo de analisar a perda de massa ocasionada pelo processo de corrosão após 400 ciclos.

Os ensaios foram realizados em quadruplicata, de modo que três corpos dos corpos prova foram decapados, permitindo obter a média da perda de massa ocorrida, enquanto que um foi mantido para análise da composição e morfologia dos produtos de corrosão, respectivamente por análise de Difração de Raios X (DRX) e microscopia de eletrônica de varredura (MEV).

#### ***4.2.7.2 Cronoamperometria***

A rotina é utilizada nos ensaios de cronoamperometria está descrita abaixo:

1. Cronoamperometria em condições e finalidades idênticas às descritas para o ensaio de voltametria cíclica;
2. Cronoamperometria no potencial de +XV por 2 horas; onde X = 1,3V, 1,7V e 2,2V (ECS). Os ensaios foram realizados para cada uma das ligas, nos três diferentes valores de potencial descritos;

3. Espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de +XV e mesmos parâmetros de frequência e amplitude utilizados no ensaio de voltametria cíclica.
4. Repetição das etapas 2 e 3 até somatório do tempo atingir 6 horas.

Após ensaio cronoamperométrico, as amostras foram lavadas em água deionizada, em seguida etanol, secas e acondicionadas em dessecador para posterior análise de MEV e DRX.

#### **4.2.8 Análise de DRX**

Os ensaios de DRX foram conduzidos no COMPOLAB (DEMEC/ UFPE), visando a identificação das fases cristalinas dos depósitos de produto de corrosão gerados no ensaio eletroquímico de cronoamperometria nos potenciais de +1,3V; +1,7V e +2,2V (ECS).

Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com potência de 3 KW com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 ma. A velocidade de varredura foi de 2 $\theta$ /segundo, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 5 a 80°.

#### **4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As superfícies das amostras submetidas ao ensaio de voltametria cíclica, após processo de decapagem e a região de fratura dos corpos de prova após ensaio de tração foram analisadas através de MEV. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do DEMEC/UFPE. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitashi, modelo TM-300, com filamento de tungstênio, com aumentos de 250, 1.500, 3.000 e 5.000 vezes.

Para avaliação da morfologia dos produtos de corrosão depositados foram utilizadas as amostras submetidas ao ensaio de cronoamperometria para cada uma das ligas investigadas, nos potenciais de +1,3V; +1,7V e +2,2V (ECS). No caso dessas amostras, as análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), no campus Recife da UFPE, utilizando um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV- FEG, *Field Emission Gun*), sendo obtidas fotomicrografias com aumentos de 500 vezes. Também foi avaliada a distribuição dos elementos presentes na superfície da amostra, por meio da técnica de microanálise química semiquantitativa por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplada ao MEV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Composição das ligas

Com o objetivo de confirmar se a composição das ligas fabricadas atingiu os valores previamente especificados para os elementos (Pb, Sn, Ca, Bi), realizou-se a análise elementar, cujos resultados são apresentados na Tabela 02.

**Tabela 02. Análise de Composição das ligas Investigadas**

Elemento	Composição (%)			
	Pb	PbSn	PbSnCa	PbSnBi
<b>Pb</b>	99,998	98,49	98,431	98,379
<b>Al</b>	0	0	0	0,001
<b>Sb</b>	0,0004	0	0	0
<b>As</b>	0	0,00001	0,00001	0
<b>Bi</b>	0,001	0	0	0,12
<b>Sn</b>	0	1,51	1,52	1,5
<b>Ag</b>	0,0005	0	0	0
<b>Ca</b>	0	0	0,049	0,00001
<b>Zn</b>	0,0001	0	0,00001	0

Como pode ser observado, tanto para o Pb puro, quanto para as ligas produzidas, os percentuais definidos inicialmente (Tabela 01) foram confirmados, indicando que o procedimento de fundição foi realizado de forma satisfatória.

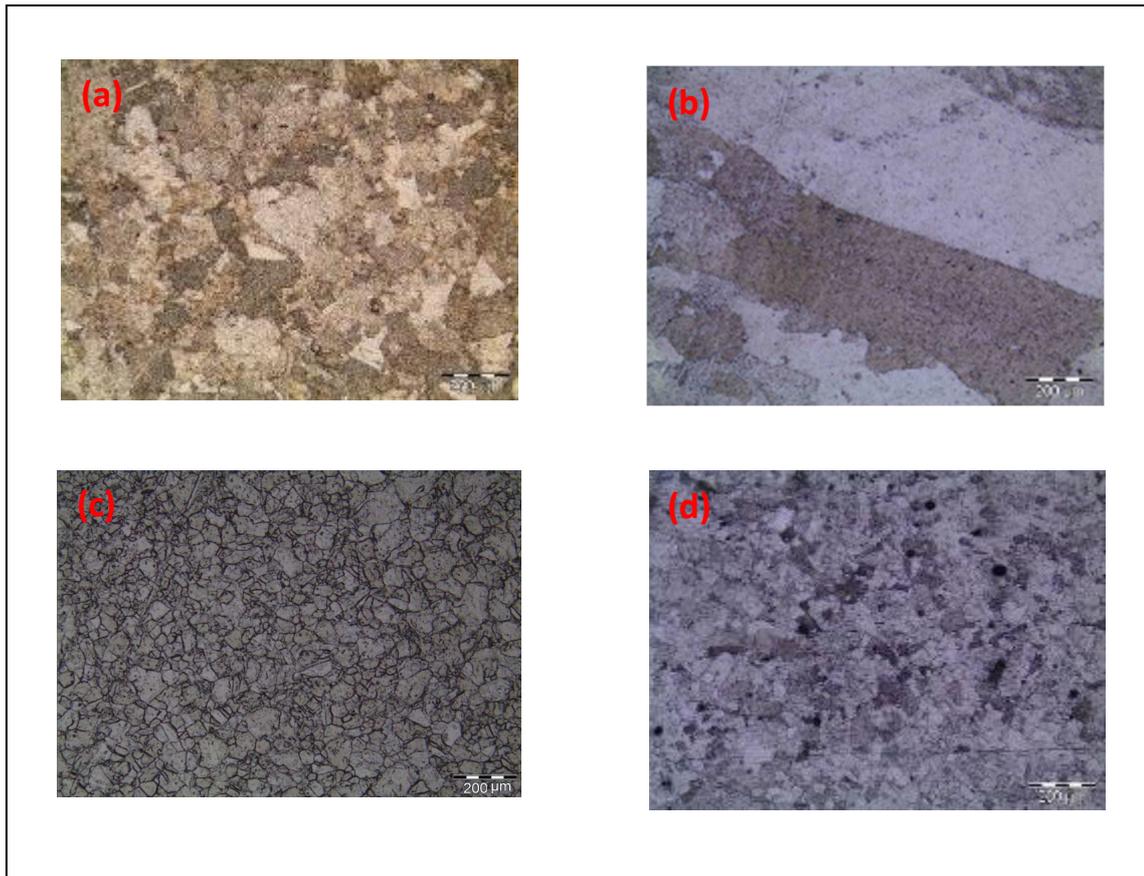
Os elementos Al, As, Ag e Zn encontrados em algumas das composições, mediante seu baixo valor percentual, foram considerados impurezas. Os elementos Se, Cd, Fe, In, Ni, P, Te, Ba, Li também foram analisados, porém não foram detectados.

Observou-se que o acompanhamento e ajustes da composição ao longo da fundição foram muito importantes, pois alguns elementos como o Ca e o Sn facilmente oxidam e vão para a borra, levando à queda na concentração desses elementos na liga, e conseqüentemente influenciando no comportamento do material.

## 5.2 Análise Microestrutural

Na Figura 35, são apresentadas as microestruturas obtidas por microscopia óptica para o Pb e para as ligas investigadas (b) Pb-Sn, (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi;

**Figura 35. Micrografias das microestruturas: (a) Pb; (b) PbSn; (c) PbSnCa e (d)PbSnBi.**



A **Tabela 3** mostra a área média aproximada dos contornos dos grãos para cada uma das microestruturas anteriormente apresentadas.

**Tabela 3. Área dos grãos para o Pb e ligas investigadas**

Material	Área Observada do Grão ( $10^3 \mu\text{m}^2$ )	Desvio Padrão ( $10^3 \mu\text{m}^2$ )
Pb	8,5	2,6
Pb-Sn	505,0	17,0
Pb-Sn-Ca	74,2	12,4
Pb-Sn-Bi	2,9	1,1

A análise das micrografias apresentadas na Figura 35 e os valores aproximados das áreas dos grãos observados para as diferentes ligas (Tabela 03) mostram que a adição de elementos de liga modifica significativamente a microestrutura do material quando comparado ao Pb puro.

Na liga Pb-Sn, Figura 35(d), observa-se que a adição de estanho à liga, promove a formação de uma microestrutura grosseira, resultando em poucos contornos de grão. Resultados semelhantes foram obtidos por Peixoto, Osorio e Garcia (2010).

Na liga de Pb-Sn-Ca, Figura 35(c), é possível observar refino dos grãos quando comparada à amostra Pb-Sn. Esse resultado corrobora com os estudos realizados por Perkins (1975), que também identificou que o Ca refina o grão.

Segundo estudos de Prengaman (1991) para valores de porcentagem mássica de Sn/Ca > 9, o grão de uma liga de Pb-Sn-Ca obtém valores aproximados a 150  $\mu\text{m}$ , resultados esse coerentes aos obtidos nessa pesquisa.

A liga de Pb-Sn-Bi quando comparada à liga de Pb-Sn, mostrou redução do tamanho dos grãos. Esse resultado mostra que o elemento Bi, ao ser adicionado numa liga Pb-Sn, influencia diretamente no tamanho do grão, promovendo a redução do mesmo. Segundo Rice (1989), essa atuação na redução do tamanho do grão, atribuída ao Bi, é considerada válida quando a concentração desse elemento é próxima a 0,1%, sendo o efeito associado à recristalização acelerada.

Apesar de não ter sido localizada referência específica sobre o efeito do Bi na liga Pb-Sn-Bi, é possível considerar o efeito de redução de grão do Bi na liga, comparando-se as imagens 35(a), 35(b) e 35(d), é claramente observada uma microestrutura menor e mais refinada, para o sistema Pb-Sn-Bi.

### 5.3 Ensaio de Tração

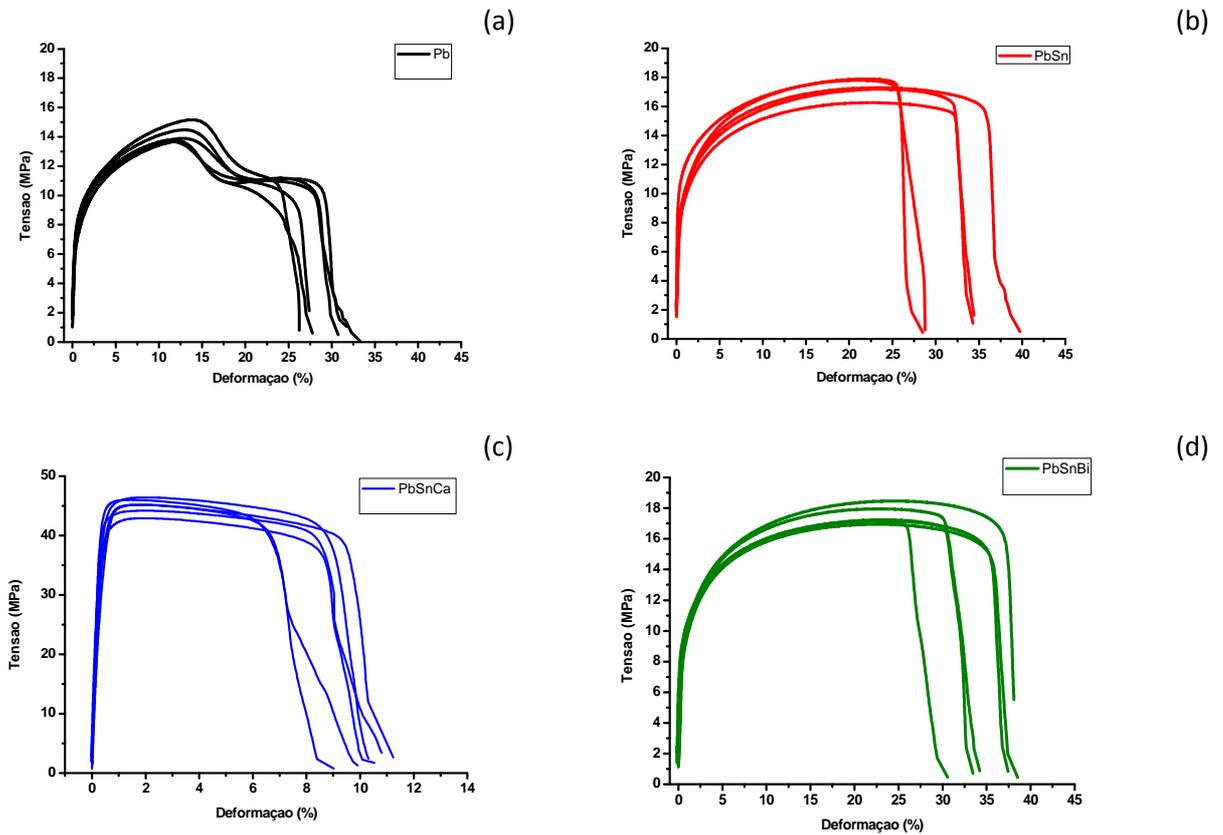
Na Figura 36 (a-d) são apresentadas as curvas de tensão x deformação, para os diferentes materiais investigados. Na Figura 37 é apresentado o comparativo entre os diferentes materiais, considerando-se o valor médio, determinado por meio de medidas realizadas em sextuplicata.

Os corpos de prova passaram por um tratamento térmico de 70°C por um período de 3 horas para avaliar possíveis aumentos das propriedades mecânicas resultado da formação de fases conforme visto por Prengaman (1991) nas ligas de Ca.

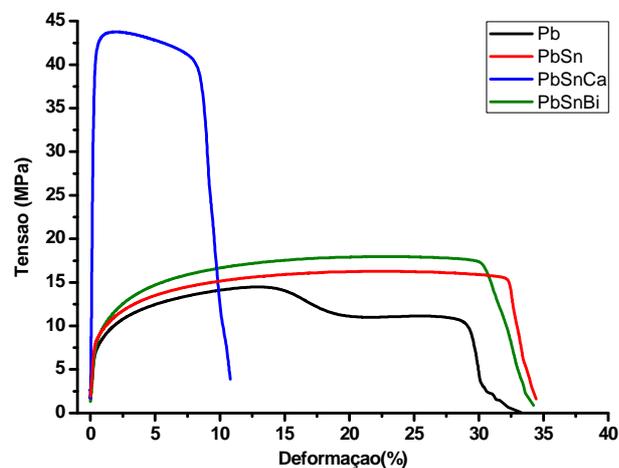
Para aplicação industrial é desejável ligas com maior as propriedades mecânicas uma vez que as grades precisam de resistência mecânica suficiente para suportar aos esforços

provenientes do processo de deposição do material ativo nas grades e resistir aos esforços provocado pelo peso da massa e da própria estrutura (PAVLOV, 2011).

**Figura 36. Curvas de Tensão x Deformação: (a) Pb; (b) PbSn; (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi.**



**Figura 37. Curvas de tensão x deformação considerando o valor médio para cada material.**



A Tabela 4 mostra os dados de tensão de limite de escoamento, módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação de ruptura, obtidos considerando a média dos resultados.

**Tabela 4. Dados de resistência mecânica obtidos por ensaios de tração.**

<b>Propriedade</b>	<b>Pb</b>	<b>Pb-Sn</b>	<b>Pb-Sn-Ca</b>	<b>Pb-Sn-Bi</b>
Tensão limite de escoamento (MPa)	7,4 ± 0,3	8,7 ± 0,2	41,3 ± 1,9	8,5 ± 0,2
Módulo de elasticidade (Gpa)	2,3 ± 0,3	2,4 ± 0,2	14,2 ± 1,0	2,3 ± 0,3
Tensão Máxima (MPa)	13,9 ± 0,5	17,3 ± 0,4	45,2 ± 1,1	17,2 ± 0,5
Deformação na Ruptura (%)	28,9 ± 2,0	33,9 ± 3,5	10,2 ± 0,6	35,5 ± 2,7

Analisando-se os gráficos de tensão X deformação apresentados na Figura 36, para o mesmo material, observa-se uma diferença nas curvas, que pode estar associada à medição, bem como variações na geometria do corpo de prova. Nenhum dos materiais apresentou a região de limite de escoamento bem definida.

A norma ASTM E8M foi tomada como base para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova, sendo possível observar através da Tabela 4, que a adição de elementos de liga influencia as propriedades mecânicas das ligas de Pb.

O chumbo puro apresentou menor resistência mecânica que suas ligas. De acordo com Callister (2000) é esperado que a adição de elementos de liga ao Pb puro promova a melhoria da resistência a resistência mecânica das ligas obtidas. O Pb puro apresentou um fenômeno de recuperação da resistência durante o fenômeno de estrição por volta de 16% de deformação, que pode ser explicado pela recristalização do material provocada pelo deslocamento dos planos, associada a uma baixa temperatura de recristalização (próximo a -4 °C) (HOFMANN, 1970).

A adição de estanho ao chumbo mesmo resultando na obtenção de grãos grosseiros, permitiu o melhoramento das propriedades mecânicas. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se a formação de uma solução sólida com uma matriz rica em chumbo. Peixoto, Osorio e Garcia (2010). obtiveram para ligas de chumbo com 1% de estanho, resultados próximos ao obtidos nesse estudo.

Os corpos de prova da liga Pb-Sn-Ca apresentaram resultados de resistência mecânica significativamente superiores aos demais materiais, conforme pode ser visto na Tabela 4. Esse melhorias nas propriedades mecânicas é atribuída ao elemento cálcio presente na liga. Segundo Frederic (2007) e Prengaman (1991), a presença de cálcio em ligas de chumbo possibilita a

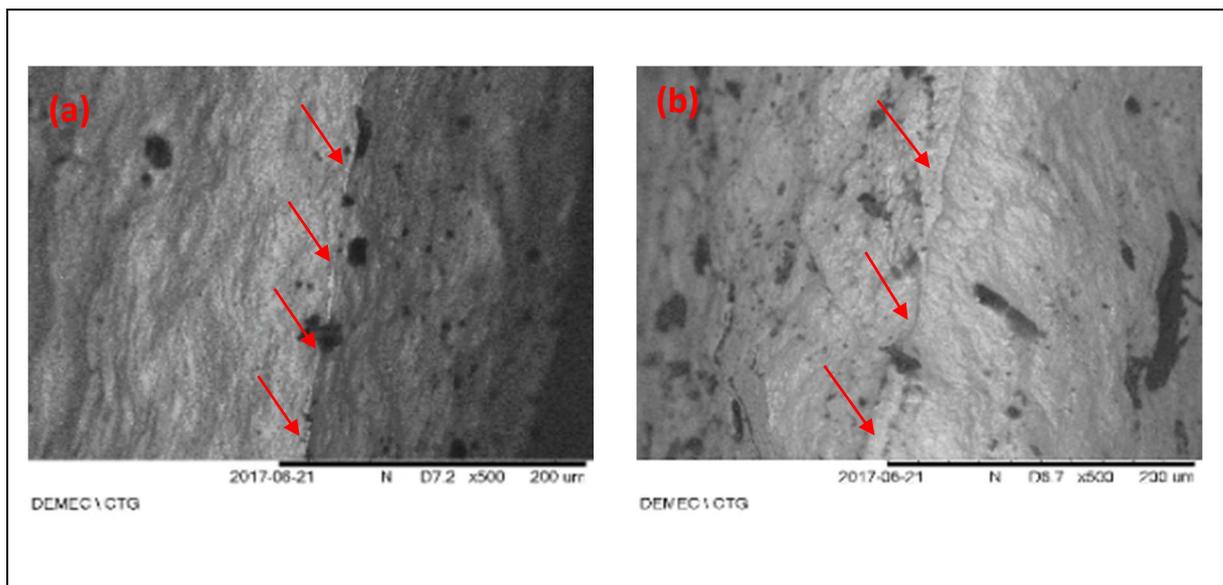
formação de uma fase de  $Pb_3Ca$ , provocando uma organização denominada de “*Puzzling*” (quebra cabeças), que embarreira as discordâncias e, conseqüentemente, promove um significativo aumento da resistência mecânica. De acordo com Myers, Van Handle e Dimartini (1974) e Pregman (1991), ligas de Pb, com adição de Sn e Ca, como a estudada nesse trabalho, podem formar fases do tipo  $(PbSn)_3Ca$  que possuem o mesmo fenômeno relatado anteriormente, permitindo o embarreamento das discordâncias, assim como o  $Pb_3Ca$ .

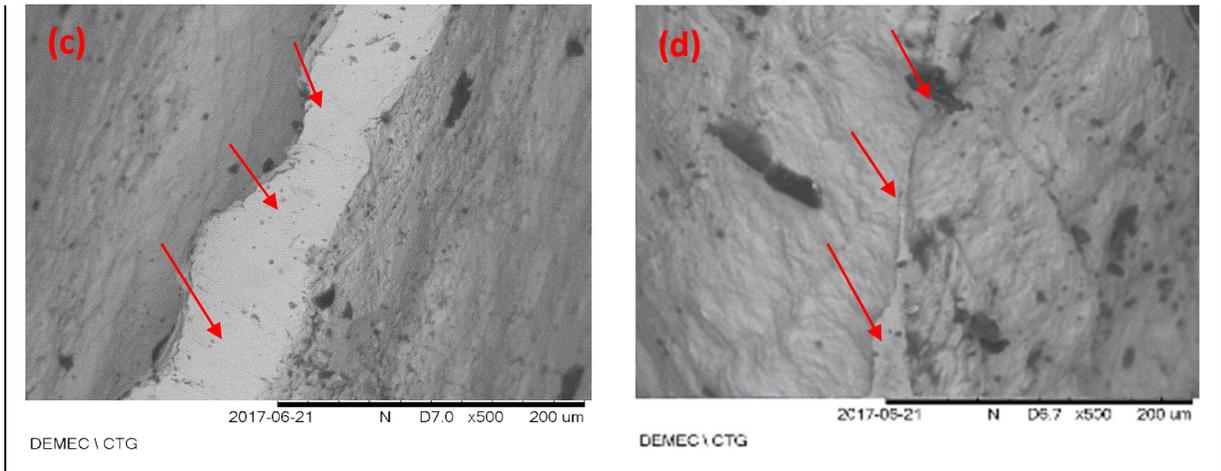
Analisando a liga de Pb-Sn-Bi e comparando aos resultados obtidos para a liga Pb-Sn, observa-se que o bismuto não ocasiona modificações significativas na resistência mecânica do material. Hofmann (1970) apresentou seus estudos a baixa influência do bismuto sobre a resistência mecânica da liga, resultado do efeito de solução sólida na liga.

#### 5.4 Fractografia

Visando complementar o estudo do comportamento mecânico do Pb e das ligas investigadas, quando sujeitos a esforços de tração, realizou-se avaliação. Na Figura 38 são apresentadas as micrografias das regiões de fratura: (a)Pb; (b)Pb-Sn; (c) e (d) Pb-Sn-Ca e (e) Pb-Sn-Bi.

**Figura 38. Análise Fractográfica :(a)Pb; (b)Pb-Sn; (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi aumento de 500x.**





Analisando a Figura 38 (a) observa-se que o corpo de prova de Pb apresentou uma grande região de escoamento com pouca resistência à deformação, visível pela linha de ruptura pouco expressiva apresentada pelas setas. Nas imagens são observadas ondulações ao longo da superfície de ruptura, indicando um possível escoamento de planos, que resultaria no aquecimento pontual do material e conseqüentemente promoveria a recristalização do mesmo ao longo do ensaio. Foi observada uma linha de ruptura, indicada por setas vermelhas, resultado de uma deformação dúctil e sem apresentação de resistência ao escoamento por parte do material, resultados como esse foi descrito por Hofmann (1970).

Os corpos de prova de PbSn (Figura 38 (b)) e PbSnBi (figura (d)) apresentaram uma região de grande escoamento com uma linha de ruptura um pouco mais expressiva que a amostra de Pb e bem menor que a da liga de PbSnCa, conforme pode ser visto em destaque.

O comportamento observado para os corpos de prova de contendo Bi (Figura 38(d)), foi bastante semelhante ao observado para a liga PbSn, ressaltando mais uma vez que a adição de Bi à liga, não promove modificações significativas nas propriedades mecânicas no material.

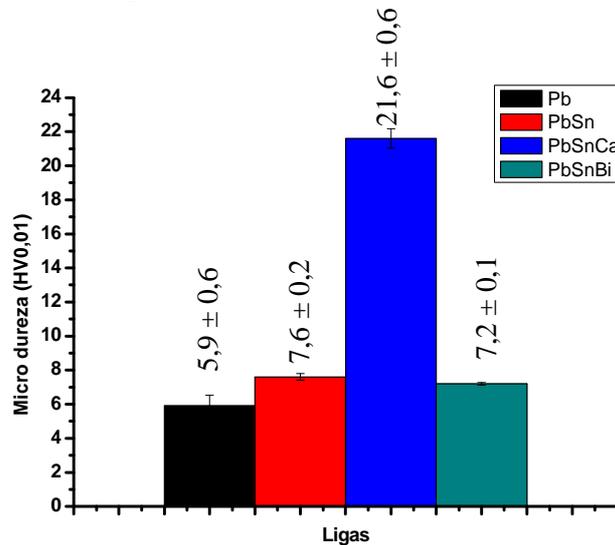
As imagens 38 (b) refere-se à liga Pb-Sn-Ca na qual se obteve maior resistência à deformação até o momento da fratura e apresentou a região final de fratura bem definida e aparente, como está destacado na imagem.

Como foi observado no trabalho de Hofmann (1970) de forma geral existe uma relação entre a linha final de fratura e a resistência mecânica do corpo de prova, de modo que quanto mais resistente for a amostra, mais expressiva é a linha de deformação antes da fratura.

## 5.5 Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram conduzidos conforme norma ASTM E18 e encontram-se apresentados na Figura 39.

**Figura 39. Análise de Microdureza.**



O Pb puro apresentou maior desvio médio padrão, aproximadamente de 10.5%, que pode estar associado ao processo de recristalização do Pb. Valores semelhantes de microdureza foram alcançados por Hofmann (1970). De forma geral, observou-se o aumento da microdureza do material, por meio da adição de elementos de liga, sendo a microdureza do Pb, o menor valor encontrado

Maior valor de microdureza foi observado para a liga Pb-1.5%Sn-0.05%Ca. Bolotovky (1991) estudou a influência do cálcio em ligas de estanho, e observou valores de microdureza para a liga com zero de cálcio por volta de 7 HV, que estão de acordo com a liga Pb-Sn desenvolvida e investigada conforme obtido nesse estudo.

Em pesquisas realizadas por Bourguignon et al (2003), observou-se que a adição de Sn a uma liga Pb-Ca, contendo 600 ppm de Ca, proporcionou aumento na dureza na liga de 13HV para 21HV. Esse comportamento foi atribuído à formação preferencial do composto  $\text{Sn}_3\text{Ca}$  em relação ao  $\text{Pb}_3\text{Ca}$ . Os resultados alcançados nesse trabalho, também evidenciam que a integração dos elementos Sn e Ca numa liga de Pb, possibilitou a obtenção de maior valor de microdureza (21,61 HV) entre os materiais investigados, o que pode estar associado à formação da fase  $\text{Sn}_3\text{Ca}$ .

Comparando-se as ligas Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi à liga Pb-Sn, observa-se respectivamente, um aumento de 184,34% e uma redução de 5% no valor de microdureza encontrado. Como pode ser observado, o efeito da adição do Ca na microestrutura da liga Pb1.5%Sn foi muito

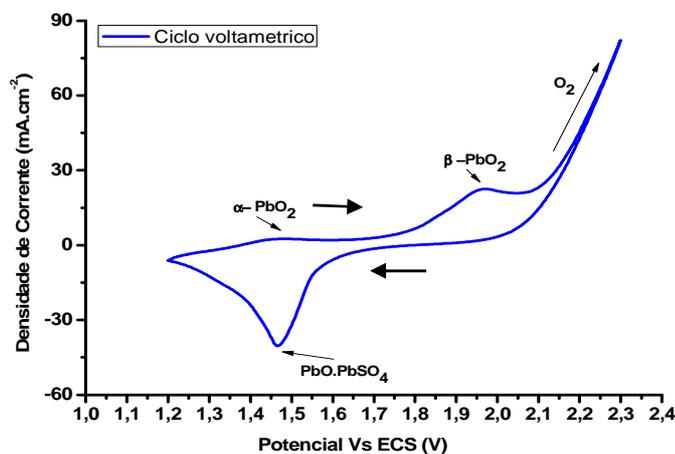
mais pronunciado. Assim como nos resultados de tração, anteriormente e, por meio da análise de microdureza, podemos inferir que a adição do Bi não promoveu mudanças significativas nas propriedades mecânicas na liga Pb-Sn, esse efeito é resultado do efeito de solução sólida ocasionado pelo Sn e Bi.

### 5.6 Voltametria cíclica

Durante a carga de um acumulador, o eletrodo anódico desloca seu potencial positivamente durante a carga e no sentido contrário durante a descarga. Desse modo, a técnica de voltametria cíclica consegue simular um eletrodo positivo em trabalho, sendo a técnica mais utilizada por pesquisadores de ligas para previsão do comportamento dos eletrodos em trabalho (SLAVKOV et al, 2002; BOURGUIGNON et al, 2003; BURASHNIKOVA, KAZARINOV, ZOROVA, 2012)

Na Figura 40 é apresentado um voltamograma obtido para o Pb puro, visando mostrar os picos característicos observados para esse tipo de material.

**Figura 40. Comportamento típico para o Pb e ligas investigadas no ensaio de voltametria cíclica.**



A análise do gráfico apresentado na Figura 40 mostra a presença de dois picos de potenciais de atividade anódica na parte superior e um pico de potenciais de atividade catódica na região inferior.

Ao imergir os corpos de prova de chumbo e suas ligas em solução de  $H_2SO_4$ , o mesmos sofrem o processo de sulfatação, havendo formação de  $PbSO_4$ . Em seguida, há conversão de parte do  $PbSO_4$  a óxidos de Pb (PAVLOV, 2011). O pico catódico no potencial de aproximadamente 1.5V corresponde à formação de  $\alpha$ - $PbO_2$  abaixo da camada de sulfato. A

obtenção desse óxido é possível por conta da formação de uma camada que impede a passagem de íons de sulfato, criando uma região no interior dos poros que tem pH de neutro a alcalino (PAVLOV, 2010), que possibilita a formação de compostos de caráter básico, como o óxido de chumbo.

O segundo pico anódico ocorre por volta de 1.95V e corresponde à oxidação do  $\text{PbSO}_4$  a  $\beta\text{-PbO}_2$ . Antes da passivação da superfície pela camada de óxido, ocorre a evolução do oxigênio consumindo elétrons, com valores de densidade de corrente que crescem quanto maior for a tensão aplicada ao eletrodo de trabalho.

No deslocamento no sentido catódico (do potencial positivo para o negativo) é observado o pico de redução de  $\text{PbO}_2$  a sulfatos de chumbo do tipo  $\text{XPbO.PbSO}_4$ , resultados semelhantes foram obtidos em estudos realizados por Visscher (1977) e Burashnikova, Zotova, Kazarinov (2013).

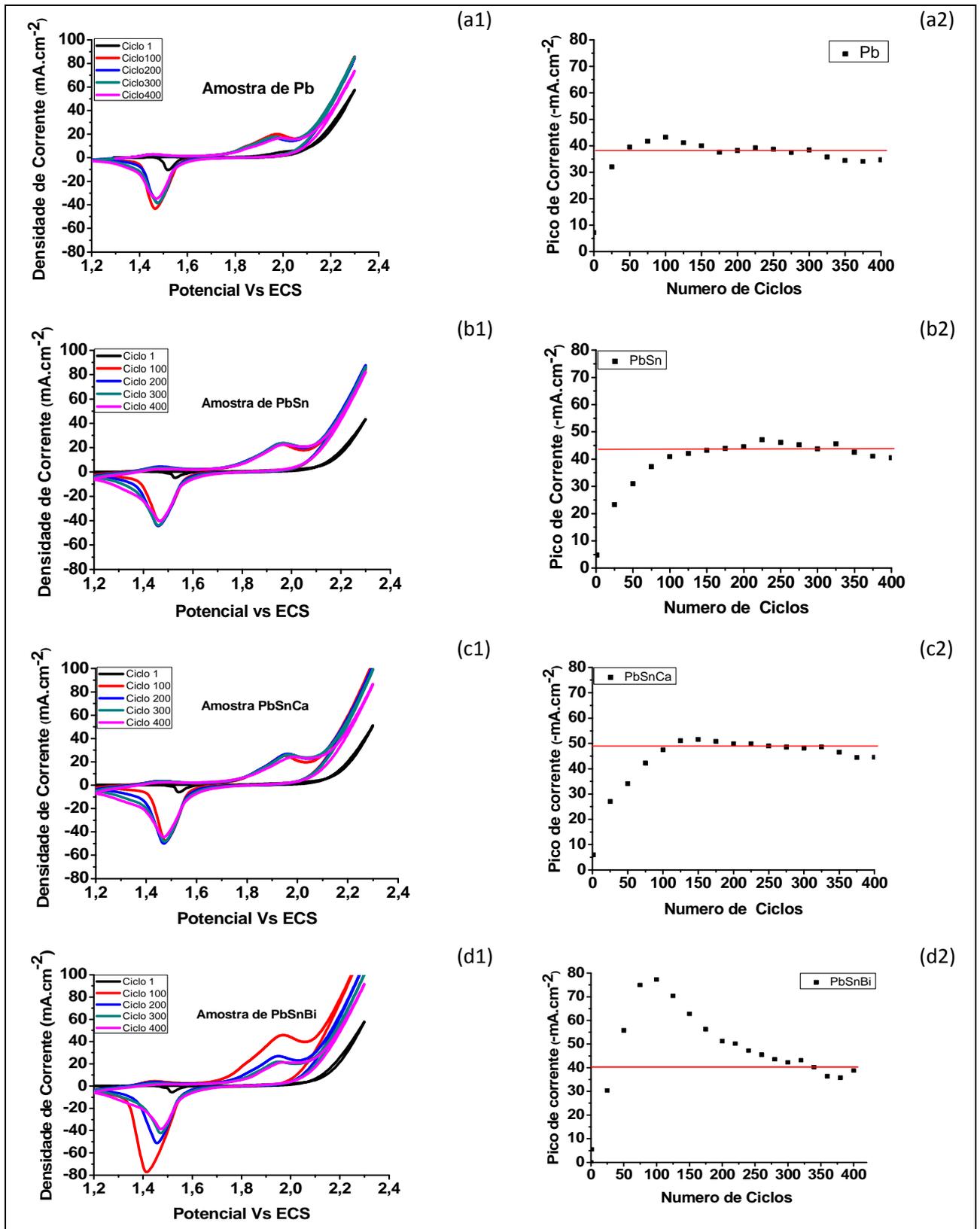
Picos anódicos e catódicos semelhantes ao Pb puro foram observados para as três ligas investigadas. Na Figura 41, tem-se os voltamogramas para o Pb puro e para as ligas Pb-Sn, Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi, durante o ensaio de ciclagem, correspondentes aos ciclos: 1, 100, 200, 300 e 400. Ao lado de cada conjunto de voltamogramas para cada material, é apresentado um gráfico correspondente ao pico de corrente de redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{XPbO.PbSO}_4$ .

Analisando os voltamogramas associados aos picos de redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{XPbO.PbSO}_4$ , pode ser observado que as ligas possuem duas regiões de comportamento distinto, uma de transição e uma constante. Essas regiões podem ser avaliadas conforme o consumo de elétrons (atividade eletroquímica) ao longo dos ciclos. Esse resultado apresenta uma nova abordagem para o entendimento sobre o número de ciclos necessários para uma avaliação segura dos parâmetros de ensaio, em ligas para aplicação em acumuladores de ciclagem.

De forma geral, é comum observar na literatura, que cada autor escolhe um número de ciclos, sem uma explicação técnica mais detalhada. Como exemplos, os trabalhos desenvolvidos por Lach et al (2016) e Burashnikova; Zotova; Kazarinov (2012) mostram a relação entre o pico de redução e a perda de massa do material ao longo dos ciclos, porém nenhum deles determina o número de ciclos necessários. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta uma proposta metodológica, que indica o momento mais adequado num ensaio de ciclagem, considerando o número de ciclos, com maior assertividade.

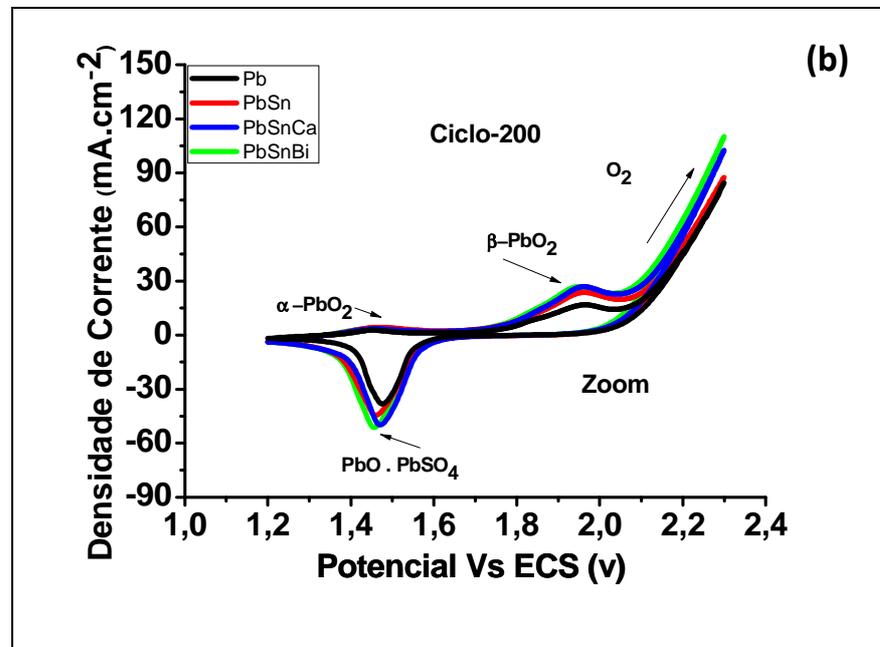
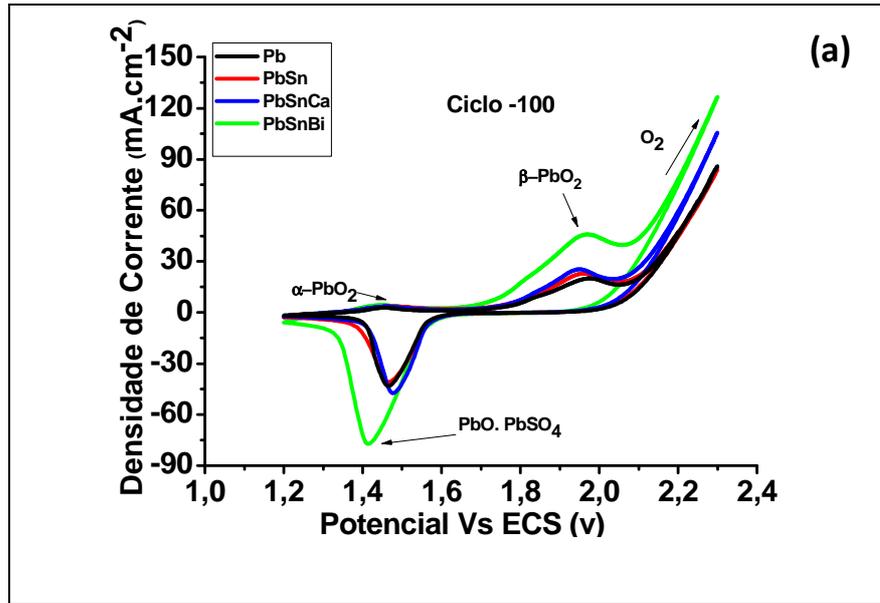
A análise da Figura 41, nos gráficos (a2), (b2), (c2) e (d2), mostra uma região de estabilidade distinta para os diferentes materiais investigados. Para o Pb puro, observa-se uma região a partir do ciclo de número 60. A adição de elementos de liga promoveu o deslocamento da região de estabilidade, a partir de picos superiores.

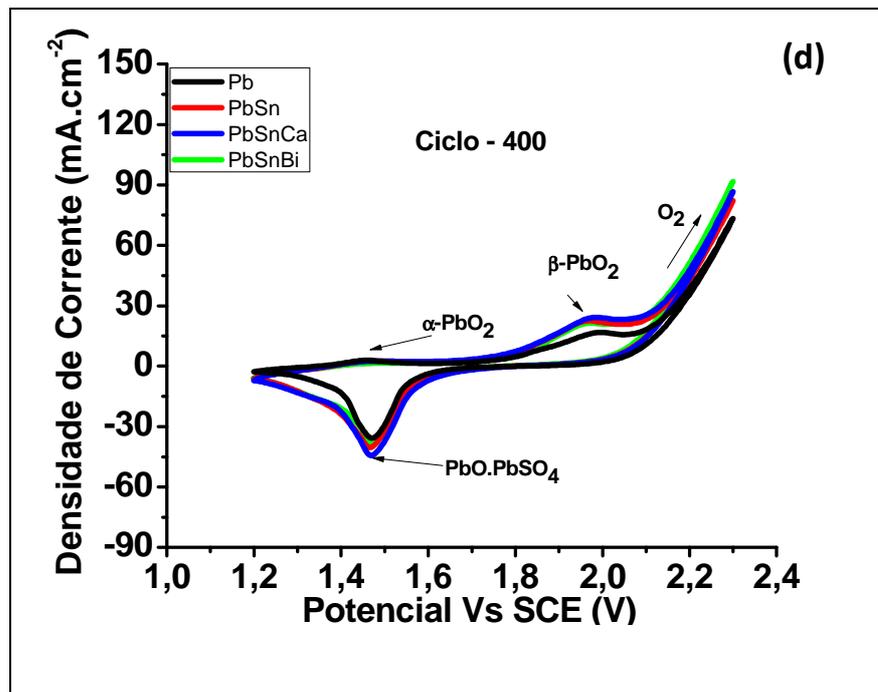
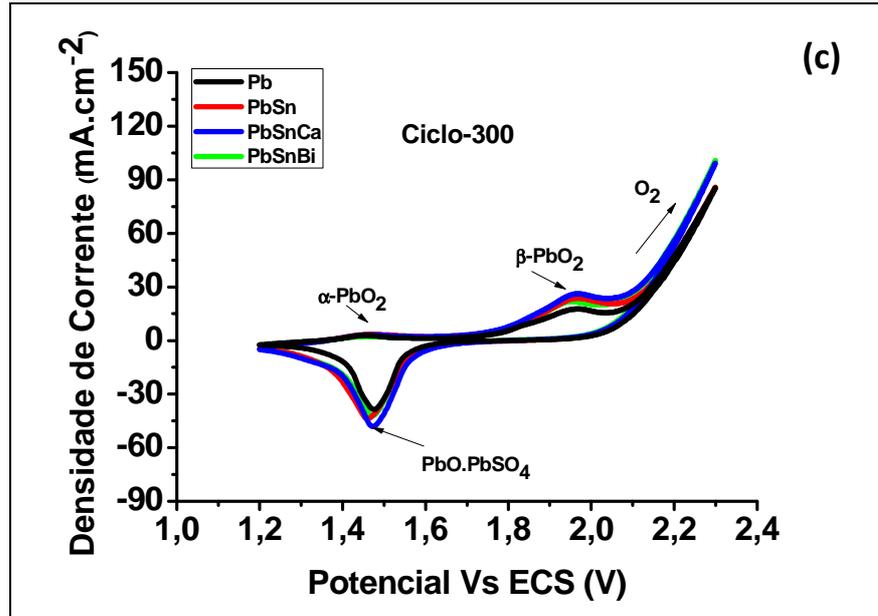
Figura 41. (1) Curvas de Voltametria cíclica e (2) Comportamento Picos de corrente catódica x nº de ciclos para as diferentes ligas investigadas: Pb; (b) PbSn; (c) PbSnCa e (d) PbSnBi.



Na Figura 42 são apresentados os voltamogramas para o Pb e diferentes ligas investigadas, sujeitos a diferentes números de ciclos consecutivos: (a) 100, (b) 200, (c) 300 e (d) 400 ciclos.

**Figura 42. Comparação das voltametrias cíclicas para Pb e ligas investigadas em ciclos diversos: (a) 100; (b) 200; (c) 300 e (d) 400.**





A análise dos gráficos, nos potenciais mais altos da região anódica, permite avaliar o processo de evolução de oxigênio. Dentre os materiais investigados, o Pb foi o que apresentou menor evolução de oxigênio. Em ordem decrescente de evolução de oxigênio os materiais foram elencados da seguinte forma:  $\text{Pb-Sn-Bi} > \text{Pb-Sn-Ca} > \text{Pb-Sn} > \text{Pb}$ .

A partir desses resultados pode-se inferir que a adição de qualquer um dos elementos de liga investigados nesse trabalho (1,5%Sn; 1,5%Sn0,05%Ca; e/ou 1,5%Sn0,12%Bi) promove um acréscimo na taxa de evolução do oxigênio. Esse fenômeno ocorre ao adicionar impurezas

ao chumbo, Comportamento semelhante foi observado por Slavkov (2002) para ligas de Pb contendo a adição de Sn e Ca; e por Rice (1989) para a liga de Pb com adição de Bi.

Entre todos os materiais investigados, a liga contendo Bi foi a que mostrou o efeito de intensificação da evolução de oxigênio mais pronunciado. Pavlov (2010) classificou esse elemento como uma impureza perigosa para aplicação em grades de acumuladores do tipo livre de manutenção, por conta desse efeito maléfico, de provocar e intensificar a evolução dos gases, podendo ocasionar a descarga na placa negativa, que é identificado e classificado com um defeito que provoca a perda de capacidade prematura do tipo 3 (*Prepature Capacity Loss - III*)

### 5.7 Análise de Perda de Massa

De acordo com os trabalhos de Lach et al (2016) e Burashnikova; Zotova; Kazarinov (2012) é possível prever susceptibilidade ao processo corrosivo, ou seja, da sua intensidade do processo corrosivo, em função do tamanho de pico na região de polarização catódica. De acordo com esses pesquisadores, quanto maior for a densidade de corrente catódica observada para o pico de redução a sulfato de chumbo, maior será a perda de massa, que pode ser encontrada por meio de ensaios gravimétricos

. Segundo Lach et al (2016) a análise de perda de massa é um teste demorado e de custo elevado, de modo que os pesquisadores sugerem, a utilização do pico de redução da voltametria cíclica, como uma possibilidade de indicar a agressividade do processo corrosivo sofrido pelo material.

Na Tabela 6, são apresentados os valores de densidade de corrente catódica, correspondentes aos picos de estabilização, presentes na Figura 41.

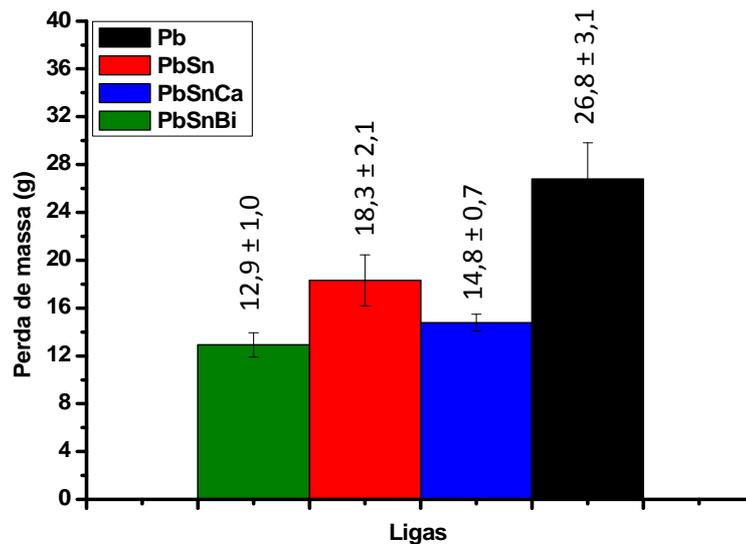
**Tabela 6. Valores de corrente referentes aos picos catódicos na região de estabilidade catódicos da curva de voltametria cíclica.**

<b>Material</b>	<b>Densidade de Corrente (mA .cm<sup>-2</sup>)</b>
Pb	38
Pb-Sn	44
Pb-Sn-Ca	48
Pb-Sn-Bi	39

Por meio da análise dos dados da Tabela 6, seria esperada, uma maior perda de massa para a liga Pb-Sn-Ca, que apresentou maior valor de densidade de corrente catódica

Na Figura 43 é apresentado o resultado de perda de massa, para os diferentes materiais investigados, submetidos à ciclagem, após 400 ciclos. A importância do estudo da perda de massa deve-se à quantidade de material aplicado no projeto de um acumulador, visto que, quanto maior a perda de massa, mais material precisa ser utilizado, ainda na fase de projeto, para suportar o equivalente, em tempo de vida.

**Figura 43. Análise de Perda de Massa após 400 ciclos.**



A análise da Figura 43 revela que o Pb puro foi o material mais susceptível à corrosão e apresentou maior perda de massa. Esse resultado é diferente, do que foi alcançado por meio da avaliação do pico de corrente catódica, sugerida por Lach et al (2016).

O quadro 3 apresenta um comparativo classificatório, entre a susceptibilidade à corrosão dos materiais investigados (Pb, Pb-Sn, Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi), em função do tipo de método: ensaio gravimétrico (perda de massa) ou pico catódico voltamétrico (Lach et al, 2016).

**Quadro 3. Comparação da susceptibilidade à corrosão dos materiais pelo método gravimétrico e pela análise do pico catódico voltamétrico no ciclo 400.**

Material	Ordem classificatória de susceptibilidade à corrosão em função do método de análise	
	Pico Catódico Voltamétrico	Análise Gravimétrica
Pb	4°	1°
Pb-Sn	3°	2°
Pb-Sn-Ca	1°	3°
Pb-Sn-Bi	2°	4°

Através da análise do Quadro 3, observa-se incoerência entre os resultados para as duas técnicas investigadas. Nos estudos realizados por Lach et al (2016) e Burashnikova; Zotova; Kazarinov (2012), a correlação entre os resultados do pico catódico e a susceptibilidade à corrosão, foi possível, visto que realizaram estudos com ligas contendo o mesmo elemento, variando apenas a sua concentração. Nesse sentido, seria esperado o mesmo tipo de morfologia de corrosão, o que justifica a correlação coerente encontrada pelos autores, para as diferentes técnicas (pico catódico voltamétrico e análise gravimétrica).

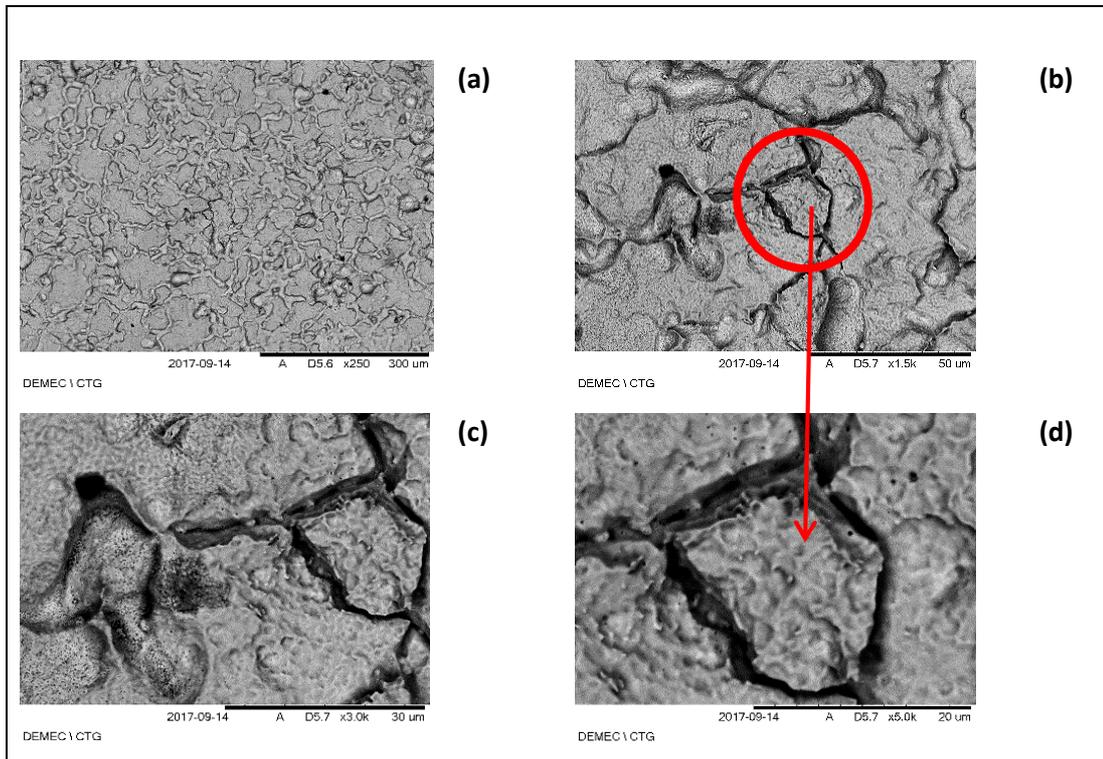
Para sistemas com diferentes mecanismos e morfologia de corrosão, não se pode fazer a correlação sugerida por Lach et al (2016) e Burashnikova; Zotova; Kazarinov (2012), pois a depender da liga é possível se obter morfologias de corrosão de diferentes tipos: localizada, uniforme, intra ou intergranular, acarretando assim, um comportamento de susceptibilidade à corrosão diferenciado.

### **5.8 Análise da corrosão por MEV**

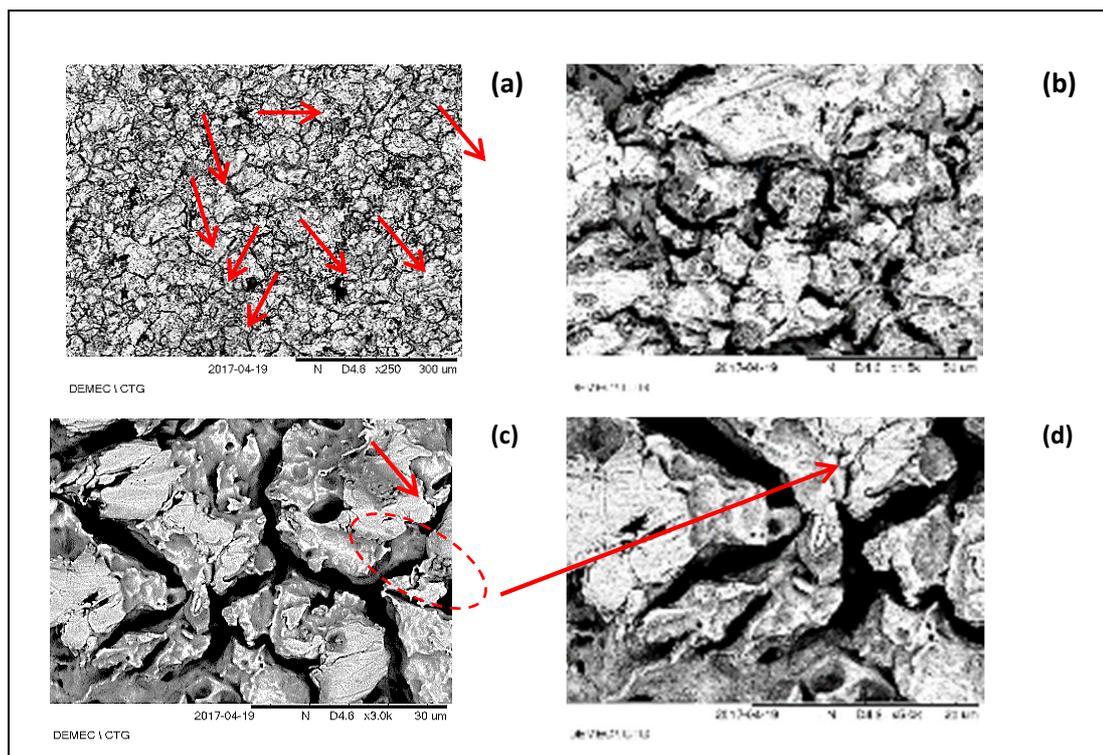
Visando melhor compreender a susceptibilidade à corrosão das ligas investigadas, e as diferenças observadas entre as duas técnicas descritas anteriormente: gravimetria e análise do pico catódico voltamétrico, foram obtidas imagens por MEV da região corroída após 400 ciclos, submetido à limpeza para remoção dos produtos de corrosão conforme descrito no procedimento experimental.

A Figura 44 a 47 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV, respectivamente para os Pb; (b) Pb-Sn; Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi, onde a, b, c e d correspondem aos aumentos de 250, 1500, 3000 e 4000 vezes.

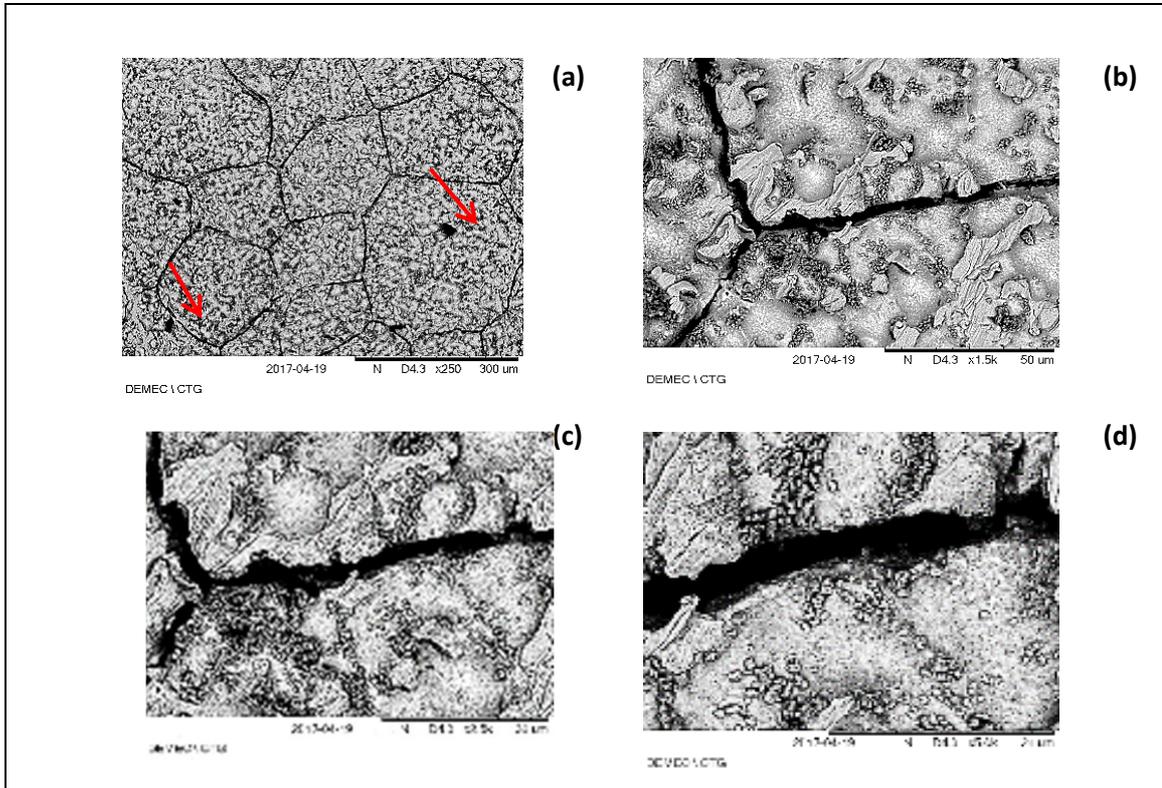
**Figura 44. MEV da superfície corroída do Pb puro após limpeza, em diferentes aumentos : (a) 0.25kX ; (b) 1.5kX ; (c) 3kX e (d) 4kX.**



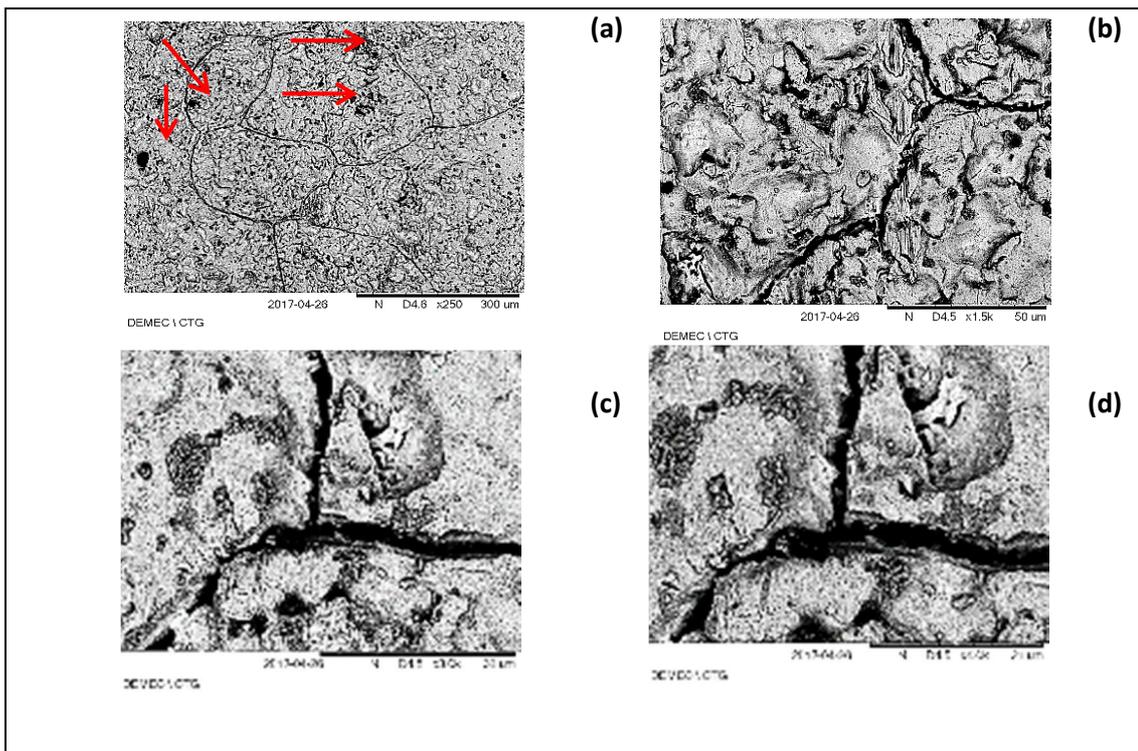
**Figura 45. MEV da superfície corroída da liga Pb-Sn após limpeza, em diferentes aumentos : (a) 0.25kX ; (b) 1.5kX ; (c) 3kX e (d) 4kX.**



**Figura 46. MEV da superfície corroída da liga Pb-Sn-Ca após limpeza, em diferentes aumentos : (a) 0.25kX ; (b) 1.5kX ; (c) 3kX e (d) 4kX.**



**Figura 47. MEV da superfície corroída da liga Pb-Sn-Bi após limpeza, em diferentes aumentos : (a) 0.25kX ; (b) 1.5kX ; (c) 3kX e (d) 4kX.**



Analisando-se a Figura 44, observa-se que ocorreu corrosão generalizada na superfície do Pb, identificando-se perda de material ao longo de toda a superfície. Além disso, nas imagens (b) e (d) foi evidenciado ataque no grão, o que é notado por meio de escavações alveolares na região interna de cada grão (indicado pela seta vermelha) e também corrosão no contorno do grão (região circundada), contudo em menor ênfase.

A amostra de Pb-Sn, Figura 45, apresenta, mesmo para aumentos menores a presença de corrosão localizada, sendo identificados pites de corrosão (em destaque por setas na Figura 45 (a)) e em (c) é destacado um pite presente no interior do grão (indicado pela seta). O processo de corrosão nessa liga deu-se por meio de um processo de corrosão seletiva, sendo identificado o ataque preferencialmente nos contornos de grão, onde é esperada a presença de fases ricas em estanho, que tem um comportamento mais anódico do que o substrato (região tracejada na Figura 45 (c)). Resultados semelhantes foram obtidos por Xu et al (2006), que, assim como observado no presente estudo, identificaram uma camada passiva mais densa nos corpos de prova de Pb puro, com pites esporádicos, enquanto que para a liga Pb-Sn, os pesquisadores observaram uma quantidade de pite mais acentuada.

A presença de corrosão por pite na liga de Pb-Sn pode ser associada à susceptibilidade à corrosão intergranular, que segundo Xu et al (2006), dificulta a permanência do estado de passivação do material. Nesse processo,  $\text{Sn}^{+2}$  e  $\text{Sn}^{+4}$  desaparecem ao longo dos limites de grãos dos produtos passivos como  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO.PbSO}_4$ , enquanto que há precipitação de algumas espécies  $\text{Sn}^{+2}$  na rede de  $\text{PbO}$ , que leva a uma diferença de potencial local no material, e, conseqüentemente, promove a corrosão seletiva dessa fase.

Na liga de Pb-Sn-Ca (Figura 46) foi possível observar que a corrosão ocorre preferencialmente no contorno do grão, onde há precipitação de fases intermetálicas como  $(\text{PbSn})_3\text{Ca}$ ,  $\text{Pb}_3\text{Ca}$ ,  $\text{Pb}_2\text{SnCa}$ ;  $\text{Pb}_{1,5}\text{Sn}_{1,5}\text{Ca}$ ,  $\text{PbSn}_2\text{Ca}$  e  $\text{Sn}_3\text{Ca}$ , conforme citado por Pavlov (2010); Bourguignon et al (2003); Burasnikova; Zotova; Kazarinov (2012) e Burasnikova; Zotova; Kazarinov (2013). A adição de Ca, em comparação com a liga de Pb-Sn promoveu uma redução na susceptibilidade à corrosão por pite, que pode ser comprovada por meio das Figuras 45 (a) e 46 (a), que evidencia os pontos de corrosão localizada, veja as setas.

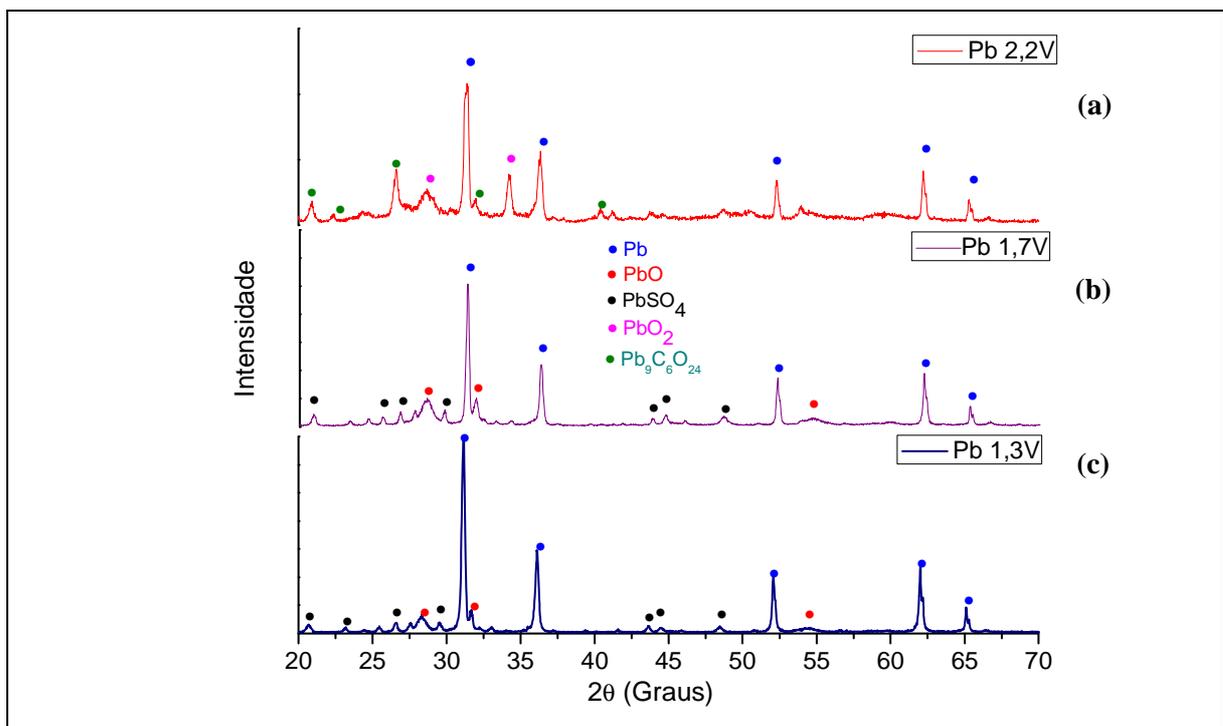
O cálcio, como um metal bastante ativo, pode reagir facilmente, levando à formação de compostos binários como  $\text{Pb}_3\text{Ca}$ , os quais podem alcalinizar a região próxima ao eletrodo e promover a formação de camadas de óxido de chumbo (II), ocasionando conseqüentemente um aumento da condutividade da camada de corrosão formada (BURASNIKOVA; ZOTOVA; KAZARINOV, 2012).

A liga de Pb-Sn-Bi conforme mostrado na Figura 47, revela que a presença do Bi também favorece à corrosão no contorno de grão, com a presença de corrosão localizada em menor proporção, de que a observada para a liga de Pb-Sn. Segundo Rice (1989) entre os papéis do Bi na liga, destacam-se a inibição do processo de oxidação do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$  e previne a formação de um filme de sulfato mais poroso na superfície do eletrodo, devido a maior nucleação do sulfato de chumbo. Desse modo, a presença do Bi na liga promove a formação de um depósito menos condutivo e menos poroso quando comparado à liga de Pb-Sn, justificando assim a menor incidência de corrosão localizada.

### 5.9 Análise de difração de Raios - X

Para avaliar as fases e produtos de corrosão formados nos diferentes materiais, foram realizadas análises de Difração de Raios-X, com os corpos de prova submetidos a diferentes estados de cronoamperometria, nos potenciais de 1,3; 1,7 e 2,2 V. Nas Figuras 48 a 51, são apresentados os difratogramas obtidos, respectivamente para o Pb, e para as ligas, Pb-Sn, Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi.

**Figura 48. Difratograma de Raios - X para o Pb puro em diferentes estados de cronoamperometria: (a) +2,2V ; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.**



Analisando a Figura 48, pode ser observado para o Pb puro, a presença de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}$  no potencial de +1.3V. No potencial de + 1,7 V, identifica-se o aumento de  $\text{PbO}$  e  $\text{PbSO}_4$ . No potencial de +2,2V, é possível observar o desaparecimento do  $\text{PbSO}_4$  e aparecimento do  $\text{PbO}_2$  e carbonatos de chumbo.

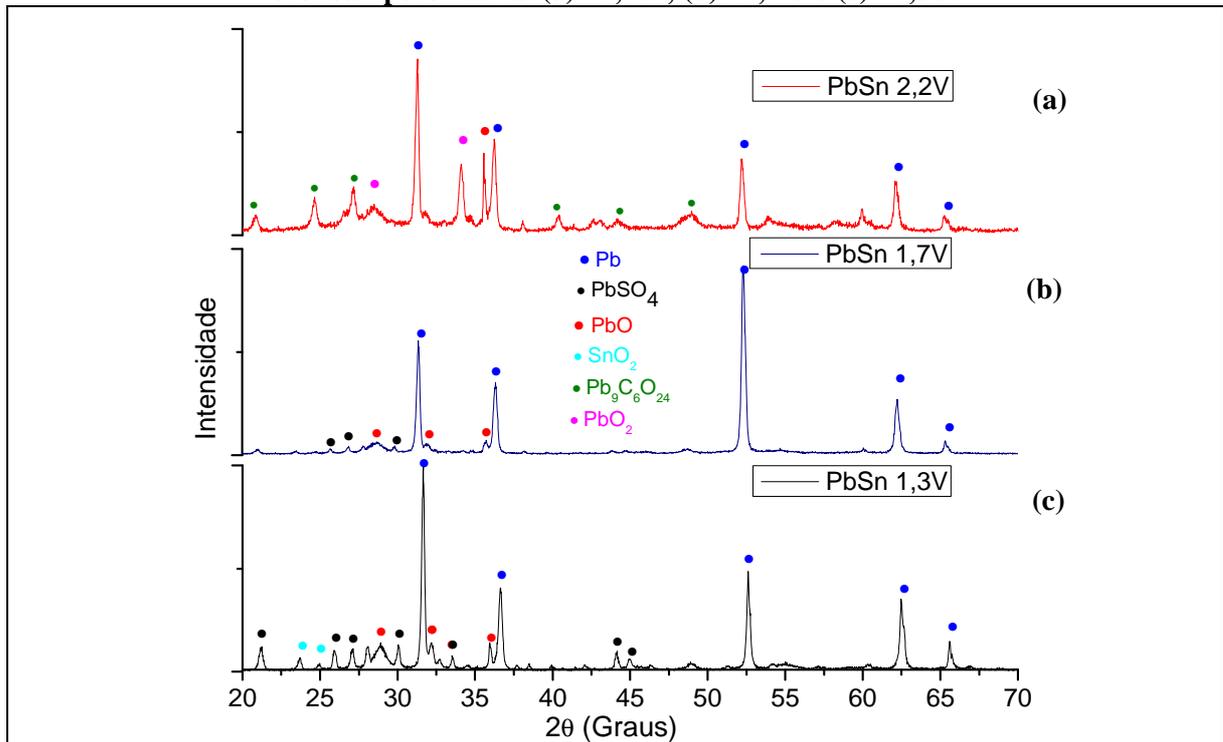
Em potenciais abaixo de + 1,3V o produto preponderante é o  $\text{PbSO}_4$ . Esse produto é formado por meio da oxidação de Pb metálico a espécies iônicas de  $\text{Pb}^{2+}$ . Essas espécies iônicas difundem-se para a solução e, ao atingir junto com as espécies  $\text{SO}_4^{2-}$ , uma condição de saturação crítica, precipitam na superfície do Pb, na forma de cristais de  $\text{PbSO}_4$ , formando uma camada porosa. A oxidação do Pb a  $\text{Pb}^{2+}$  prossegue, visto que mediante a existência dos poros, ainda é possível o contato do eletrólito ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com o Pb, no entanto esse acesso torna-se mais restrito. (PAVLOV, 2011)

Os íons  $\text{Pb}^{2+}$  difundem-se no interior do poro, enquanto que o fluxo do eletrólito nesse sentido torna-se cada vez menor. Em paralelo, ocorre o processo de evolução de oxigênio, que ocasiona a difusão desse gás pelos poros no sentido do substrato. Esse comportamento conduz a uma modificação no interior do poro, onde se observa um aumento localizado do pH, processo que é conhecido como alcalinização do poro e que favorece subsequentemente a formação de compostos alcalinos, como o  $\text{PbO}$  e sulfatos básicos de Pb (PAVLOV, 2011). Logo, de forma simultânea, haverá o crescimento de cristais de  $\text{PbSO}_4$  e, no interior dos poros, depósitos de  $\text{PbO}$ , os quais darão origem, mediante oxidação do  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{+4}$ , respectivamente ao  $\beta - \text{PbO}_2$  e  $\alpha - \text{PbO}_2$ . (PAVLOV, 2011)

Em potencial mais elevado (+ 1,7V), intensifica-se a conversão Pb a  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e a  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ . Era esperada a formação de  $\alpha - \text{PbO}_2$  no potencial de +1,7V, resultante da conversão de parte do  $\text{PbO}$  que está por baixo da camada de sulfato (Pavlov, 2011), mas isso não ocorre, o que é atribuído à quantidade de  $\text{PbO}$  formada nas 6 horas de ensaio de cronoamperometria ser tão pequena, que possivelmente não foi detectada pelo ensaio de DRX. Resultados semelhantes foram observados por Pavlov (1968). No potencial +2,2 V não mais se observa a presença de picos característicos do  $\text{PbSO}_4$ , indicando que houve conversão de todo  $\text{PbSO}_4$  a  $\beta - \text{PbO}_2$ , conforme também foi observado por Sobrenome (PAVLOV et al, 2011).

Na Figura 49, assim como visto para o Pb puro (Figura 48), também foram identificados picos característicos do  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}$  no potencial de +1.3V para a liga Pb-Sn. Além desses compostos, também foi identificada a presença de  $\text{SnO}_2$ .

**Figura 49. Difratoograma de Raios - X para a liga Pb-Sn em diferentes estados de cronoamperometria: (a) +2,2V ; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.**



De acordo com estudos realizados por Burashnikova, Kazarinov, Zotova (2012), o Sn pode reduzir o  $\text{PbO}$  a Pb, e em seguida oxida-se a  $\text{SnO}_2$ . O composto  $\text{SnO}_2$  promove um abaixamento no pH nas vizinhanças do eletrodo, por se tratar de um óxido ácido. Desse modo, o processo de alcalinização no interior do poro é dificultado, e há concorrência entre a formação  $\text{SnO}_2$  e os produtos alcalinos ( $\text{PbO}$  e sulfatos básicos). A presença do Sn na liga, promove um aumento da condutividade da camada passiva, por meio formação de uma estrutura constituída de  $\text{PbO}$  dopada com  $\text{SnO}_2$ , comportando-se com um semicondutor. Assim como no presente estudo, os pesquisadores encontraram um filme de corrosão formado no potencial de +1,3 V durante 6h, traços de  $\text{PbO}$  e  $\text{SnO}_2$ , nas amostras.

Nos potenciais de + 1,7V devido à intensificação do processo de evolução de oxigênio, a formação de  $\text{PbO}$  é novamente favorecida. Desse modo o processo de alcalinização do poro torna-se favorecido frente ao processo de redução do  $\text{PbO}$  pelo Sn. Logo, a formação de  $\text{PbO}$  e compostos alcalinos aumenta, e não mais é identificada a presença do  $\text{SnO}_2$  nesse potencial. Mais uma vez o  $\alpha\text{-PbO}_2$ , não foi detectada pela análise. Nesse potencial identifica-se a presença de  $\text{PbSO}_4$ , possivelmente formando a camada principal, e por baixo dela, a presença de  $\text{PbO}$ .

Para o potencial de +2,2V, foram identificados picos característicos de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$  e carbonatos de Pb. A ausência de picos de  $\text{PbSO}_4$  mais uma vez ressalta a ocorrência do processo

de oxidação, por meio da conversão total do  $\text{PbSO}_4$  a  $\beta - \text{PbO}_2$ . A presença de  $\text{PbO}$  ainda no potencial de + 2,2V mostra que houve dificuldade na conversão do  $\text{PbO}$  a  $\alpha\text{-PbO}_2$ , isso pode estar associado ao fato do  $\text{SnO}_2$  ou seja  $\text{Sn}^{4+}$  apresentar caráter ácido e dificultar a estabilização da camada de  $\text{PbO}$  (BURASHNIKOVA; KAZARINOV; ZOTOVA, 2012).

O aumento da condutividade da camada passiva formada na liga  $\text{Pb-Sn}$ , ocasionado pela dopagem com  $\text{SnO}_2$ , promove uma maior susceptibilidade desta camada por pite (Xu et al, 2006; Burashnikova; Kazarinov; Zotova, 2012) . Esse comportamento foi anteriormente evidenciado na Figura 45 (a), que destaca o grande número de pites presente nesse material.

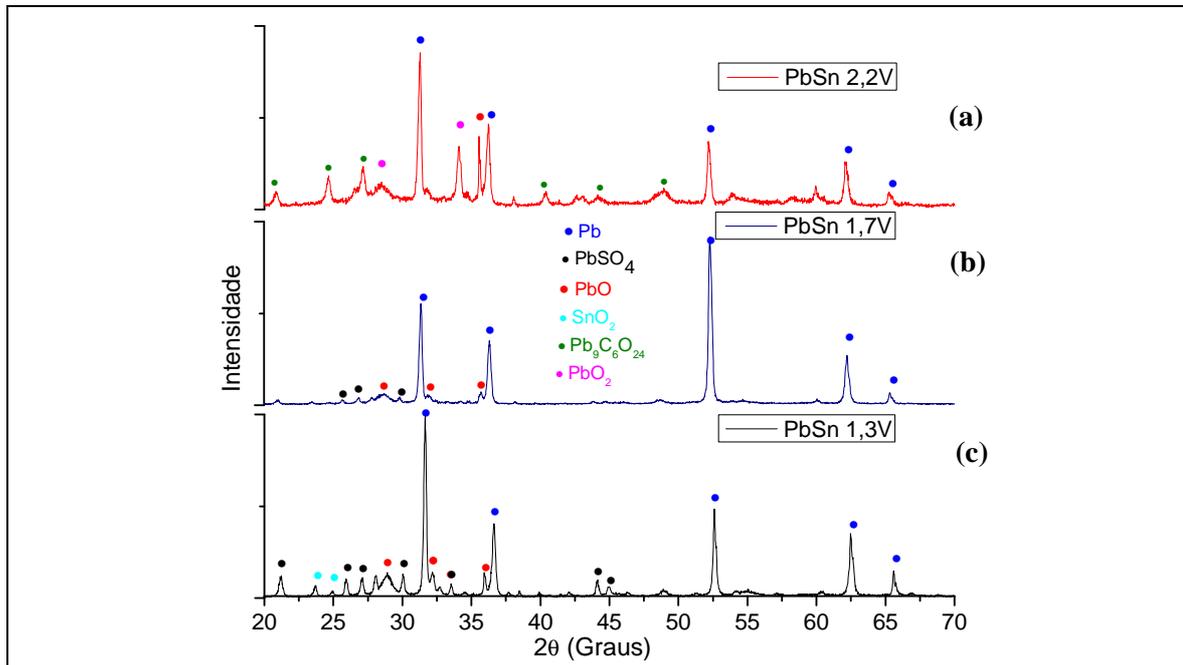
A análise dos difratogramas para a liga de  $\text{Pb-Sn-Ca}$  (Figura 50) não possibilitou a identificação da presença de fases intermetálicas constituídas de  $\text{Ca}$ , ou óxidos desse elemento, possivelmente devido à pequena proporção desse elemento que foi introduzida.

Assim como para os demais materiais, para o potencial de +1,3V foi identificada a presença de  $\text{PbSO}_4$ . Para a liga  $\text{Pb-Sn-Ca}$ , não foi detectada a presença de  $\text{PbO}$  nos potenciais +1.3V nem em +1,7V, apenas no potencial de +2,2V, esse composto foi identificado. Esse comportamento não era o esperado, tendo em vista que a presença de cálcio, deveria promover a intensificação da alcalinização local e consequente aumento da formação de  $\text{PbO}$  (BURASNIKOVA; ZOTOVA; KAZARINOV, 2012). Possivelmente esse comportamento pode estar associado à solubilização das fases ricas em cálcio por ácido sulfúrico, ocasionando assim uma redução no processo de alcalinização local, o que justificaria a não identificação de picos de fases contendo cálcio e também a não ocorrência de picos  $\text{PbO}$ , em potenciais mais baixos (PAVLOV, 2011).

Os difratogramas para a liga  $\text{Pb-Sn-Ca}$  sugerem que a presença de uma camada passiva é constituída por cristais de  $\text{PbSO}_4$  nos potenciais de + 1,3V e +1,7V. Com a evolução de oxigênio há formação de  $\text{PbO}$ , conforme foi identificado no potencial de +2,2V.

No potencial de +2,2V, todo  $\text{PbSO}_4$  foi oxidado a  $\beta - \text{PbO}_2$ , não sendo mais encontrado os picos do sulfato. Além disso, em relação a esse potencial, pode ser inferido que o  $\text{PbO}$  é formado, contudo não há conversão total deste em dióxido de  $\text{Pb}$ , visto que no potencial de +2,2V, ainda se observa um pico característico do  $\text{PbO}$ .

**Figura 50. Difratoograma de Raios - X para a liga Pb-Sn-Ca em diferentes estados de cronoamperometria: (a) +2,2V ; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.**

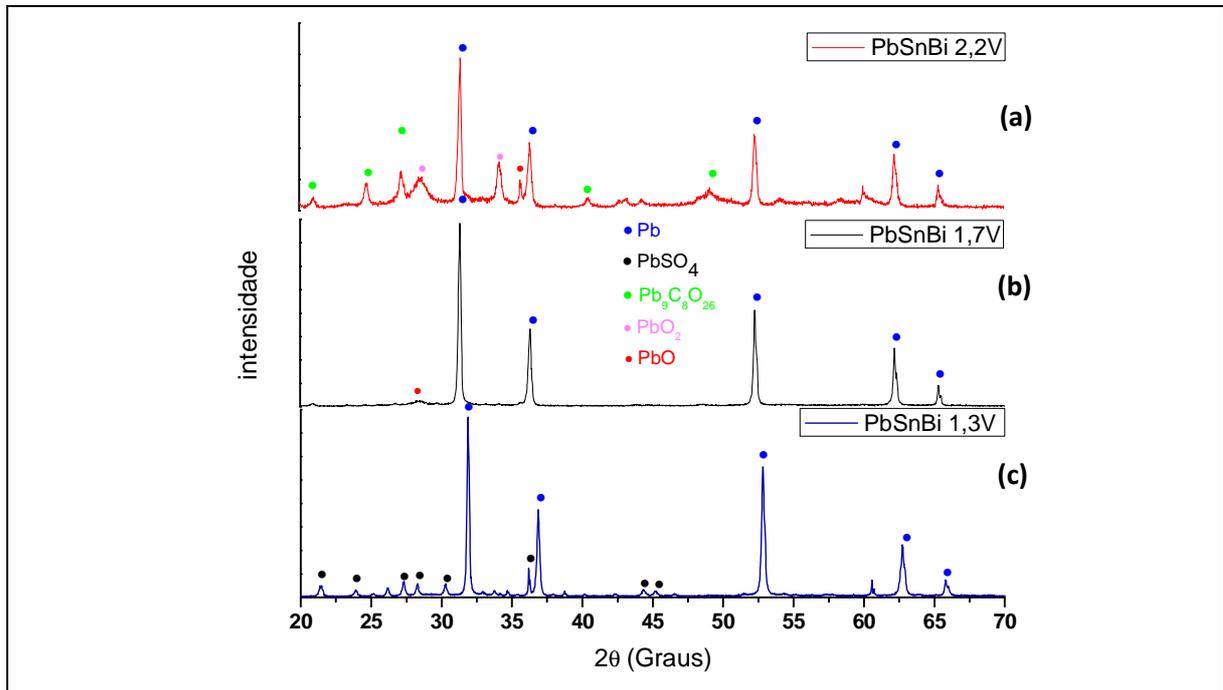


Os Difratoogramas de Raios-X para liga de Pb-Sn-Bi, apresentado na Figura 51, diferentemente do que foi encontrado para os demais compostos no potencial de +1,3V, não apresentou a fase  $\text{PbSO}_4$  isolada e sim o composto  $\text{XPbO.PbSO}_4$ , onde X, pode assumir os valores de 1 ou 2, de acordo com Pavlov (2011). No caso do produto obtido nesse trabalho, espera-se que X seja igual a 1, visto que o produto 1BS, como é chamado ocorre, ainda que em meios ácidos.

De acordo Rice (1989), conforme mencionado no item anterior que tratava das análises de MEV da superfície corroída, o Bi inibe a oxidação do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$ . A formação do 1BS, que é um composto complexo, requisitaria maior energia para ocorrência da reação de oxidação a  $\text{PbO}_2$ , o que seria uma possível explicação e proposição de mecanismo, para afirmação feita por Rice.

No potencial de +1,7 V foi identificado o pico de  $\text{PbO}$ , que é atribuído à oxidação do Pb por meio da evolução do oxigênio. Assim como nos demais sistemas, não se observa a presença de  $\alpha\text{-PbO}_2$  no potencial de +1,7 V. No potencial de +2,2 V foram encontrados picos característicos do  $\beta\text{-PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{PbCO}_3$  de Pb. O  $\text{PbO}_2$  configura que houve conversão do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$ .

**Figura 51. Difratoograma de Raios - X para a liga Pb-Sn-Bi em diferentes estados de cronoamperometria: (a) +2,2V ; (b) +1,7 V e (c) +1,3V.**



Em todos os difratogramas obtidos para a condição de potencial +2,2V foram identificados picos associados ao  $\text{PbCO}_3$ . Esse composto é pouco citado na literatura, mas vale ser ressaltado que o mesmo é oriundo da exposição do material oxidado à atmosfera, havendo assim, reação dos produtos de corrosão formados com a umidade e  $\text{CO}_2$  (DE MARCO, 1995). A sua formação deve-se originalmente aos compostos  $\alpha\text{-PbO}$  e o  $\alpha\text{-PbO}_2$  em contato com atmosfera, desse modo, pode ser inferido que antes da formação do carbonato de chumbo básico, havia a presença das fases citadas anteriormente. De forma geral, os carbonatos de chumbo básicos, ao serem submetidos a potenciais definidos, são novamente convertidos aos seus elementos de origem e, por esse motivo, são ignorados.

### 5.10 Análise morfológica e composicional dos depósitos formados (MEV/EDS)

A porosidade dos depósitos formados sobre a superfície do substrato tem dependência direta com o tamanho, composição e morfologia dos cristais precipitados sob a superfície do material, os quais estão associados à cinética de corrosão que ocorre na interface metal eletrólito, e nas regiões de poros formadas por canais entre cristais adjacentes.

Neste tópico, serão apresentados os aspectos morfológicos (MEV) e as análises de composição (EDS) das camadas de corrosão das amostras após 6 horas de exposição a diferentes potenciais eletroquímicos (+1,3; +1,7 e +2,2V). A Figura 52 apresenta o aspecto

morfológico da camada de corrosão das amostras de Pb nos diferentes potenciais, onde (a), (b) e (c) correspondem aos potenciais de +1,3V; +1,7V e +2,2 V; enquanto que os índices 1 a 4 estão associados às ampliações de 5.0kx, 10.0kx, 40.0kx e 80.0kx.

No geral observa-se a formação de pequenos cristais que se depositam sobre toda a superfície da amostra e de alguns cristais de maior tamanho e formatos prismáticos, em menor quantidade para os potenciais de +1,3 V e +1,7V.

Os cristais observados correspondem a cristais de  $\text{PbSO}_4$  cujas morfologias encontradas são bastantes semelhantes às observadas por Burashnikova et al (2012) para o PbSn no potencial de +1,3V, sendo descritos como um filme de depósito constituído por cristais mais refinados.

No potencial de +1,7 V pode ser observado (segunda linha), o crescimento da camada sulfatada, com a presença de cristais prismáticos mais grosseiros.

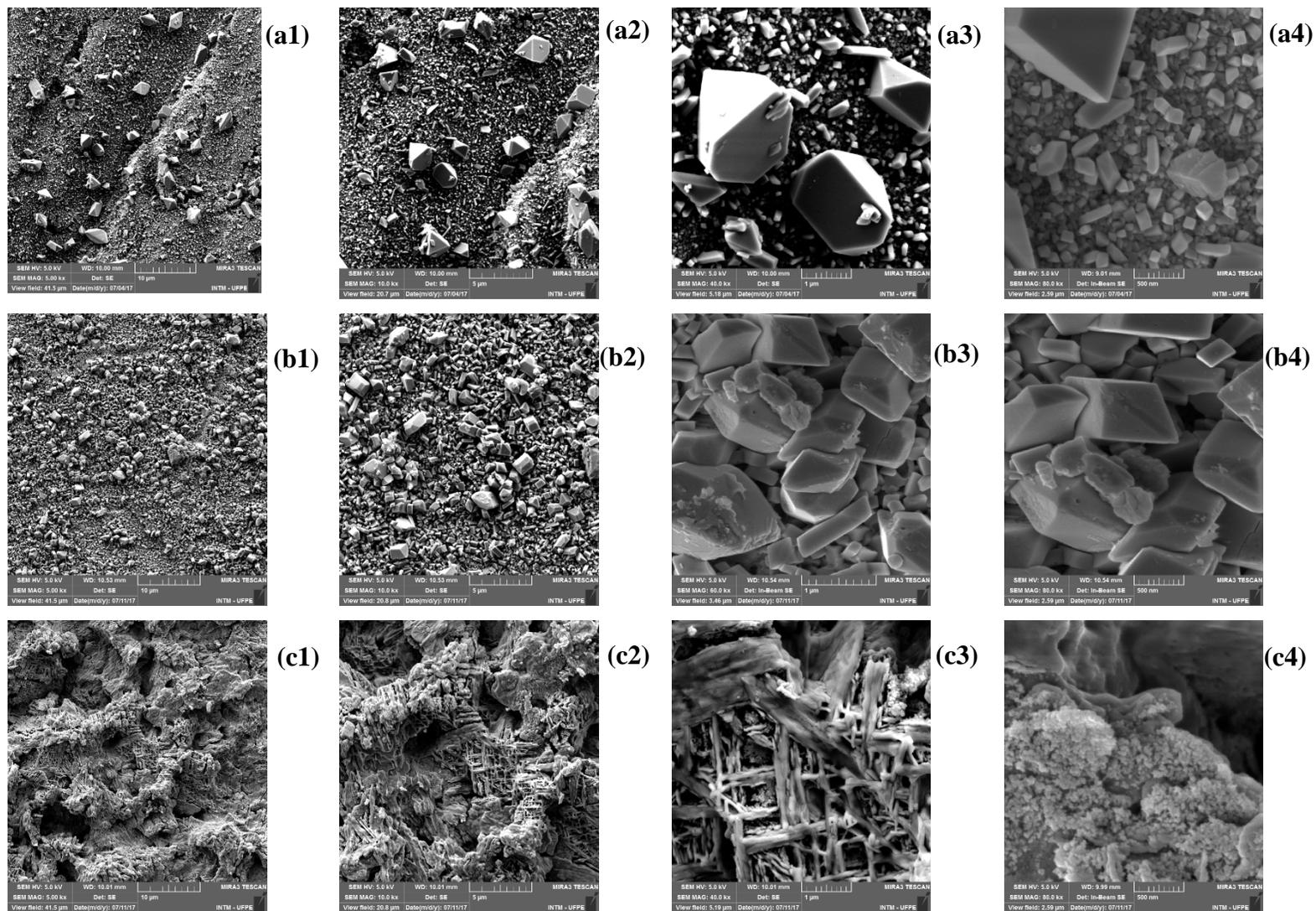
Comparando-se as imagens 52 (a4) e (b4), observa-se claramente que há um aumento significativo na quantidade de cristais de maior tamanhos, no potencial de +1,7V quando comparado ao potencial de +1,3V. Conforme foi mencionado nas análises de voltametria cíclica, no potencial de +1,3V a superfície de Pb já está totalmente sulfatada. O depósito de cristais de  $\text{PbSO}_4$  em regiões adjacentes origina a formação de poros (PAVLOV et al, 2011).

Considerando que o  $\text{PbSO}_4$  é dielétrico, é a presença de poros que possibilita existência de regiões eletroativas no sistema. Por baixo dessa camada de cristais de sulfato, pode haver formação de depósitos de PbO e outros compostos básicos de Pb, entre os quais o  $\text{PbO.PbSO}_4$  (sulfato monobásico de Pb ou 1BS), que é formado pela reação do PbO e  $\text{PbSO}_4$  (PAVLOV et al, 2011).

Dado que os resultados de DRX (Figura 48 (c)) evidenciaram a formação de PbO nesse potencial, que correspondem a pequenos cristais, que, pode atuar como intermediários adsorvidos nos poros da camada de sulfato e cria uma camada de barreira mais interna.)(XU et al 2006).

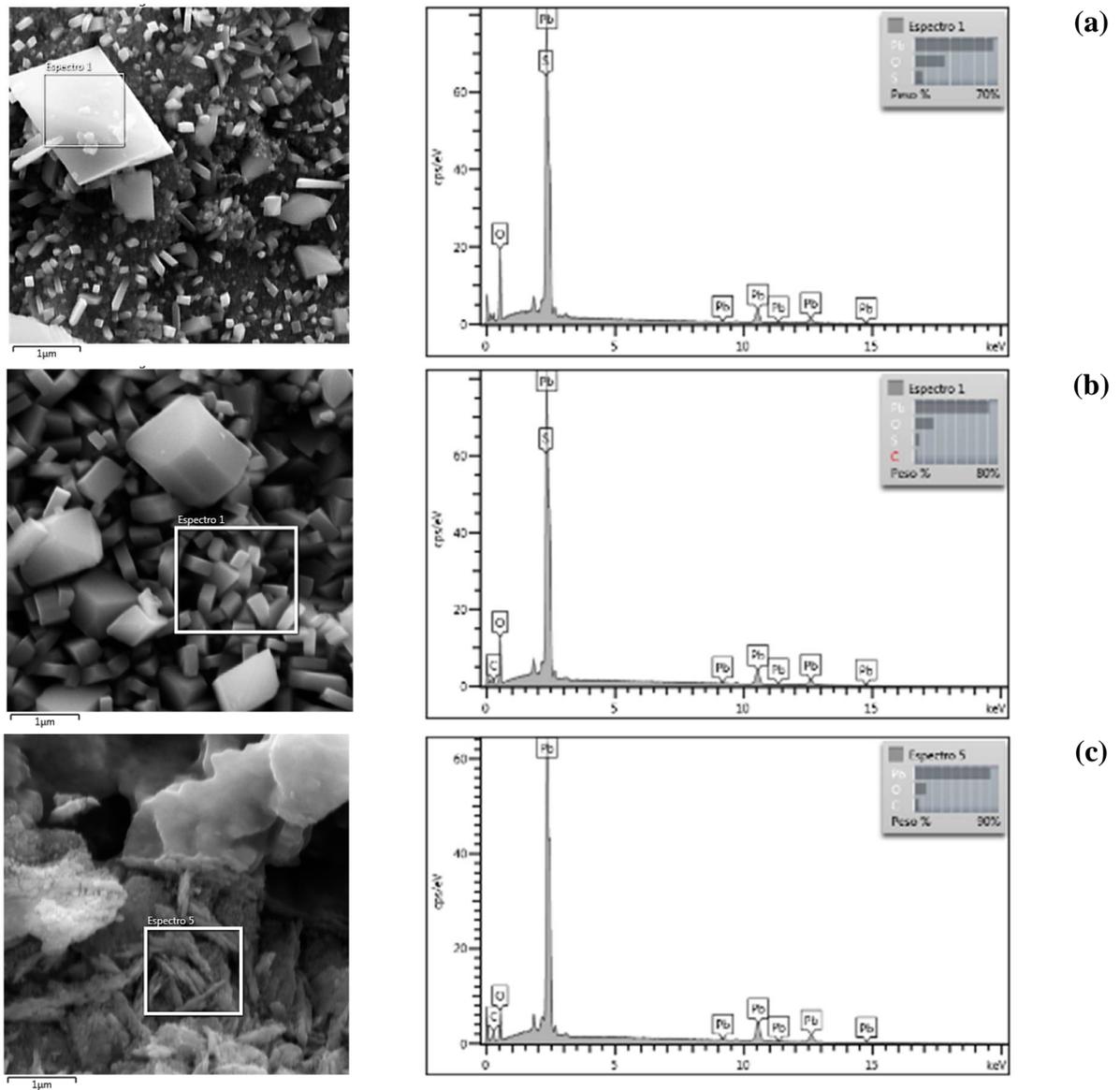
Os resultados de MEV obtidos para o potencial de +2,2 V corroboram com os resultados de DRX (Figura 48 (b)), no qual não havia mais a presença de  $\text{PbSO}_4$ , indicando que todos os cristais, foram convertidos a  $\beta\text{-PbO}_2$ . Nas Figuras 52(c1) a 52(c2) observa-se ausência de cristais definidos e a formação de uma camada de depósito com morfologia acicular intercruzada, e pequenos aglomerados de depósitos, com aspecto poroso.

**Figura 52- Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras de Pb em potenciais eletroquímicos de +1.3 (a), +1.7 (b) e +2.2V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1), 10.0kx (2), 40.0kx (3) e 80.0kx (4) (colunas).**



A Figura 53. apresenta a análise de composição por EDS dos depósitos formados sobre a amostra de chumbo puro nos diferentes potenciais de 1,3V; 1,7V e 2,2V.

**Figura 53. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras de chumbo puro (Pb) nos potenciais: (a) +1,3 V; (b) +1,7 e (c) +2,2 V.**



Para os potenciais de 1,3 V e 1,7V, Figura 53 (a) e (b) respectivamente, observam-se nos espectros de EDS, além do elemento Pb, a presença de oxigênio e enxofre, indicando a formação de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}$ , que foi anteriormente comprovado por meio do resultados de DRX (Figura 48).

Apesar de não ter sido identificado pico do composto 1BS pelo DRX, na Figura 53 (a) pode ser observado a presença de cristais finos e longos, que de acordo com Pavlov et al (2011) são morfologias típicas de sulfatos monobásicos de chumbo.

A ausência de enxofre na análise de EDS para o potencial de +2,2 V, mais uma vez confirma a conversão total do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$ . Nesse potencial, basicamente tem-se uma camada de  $\text{PbO}_2$  com características de elevada porosidade e presença de regiões de depressão que servem de caminho para a saída do  $\text{O}_2$  evoluído. Os cristais  $\text{PbSO}_4$  observados em menores potenciais (+1,3 V e +1,7 V) parecem ser consumidos quando em maiores potenciais. De acordo com PAVLOV (2011) a camada de  $\text{PbO}_2$  na interface de solução é parcialmente dissolvida, contribuindo para a formação de poros.

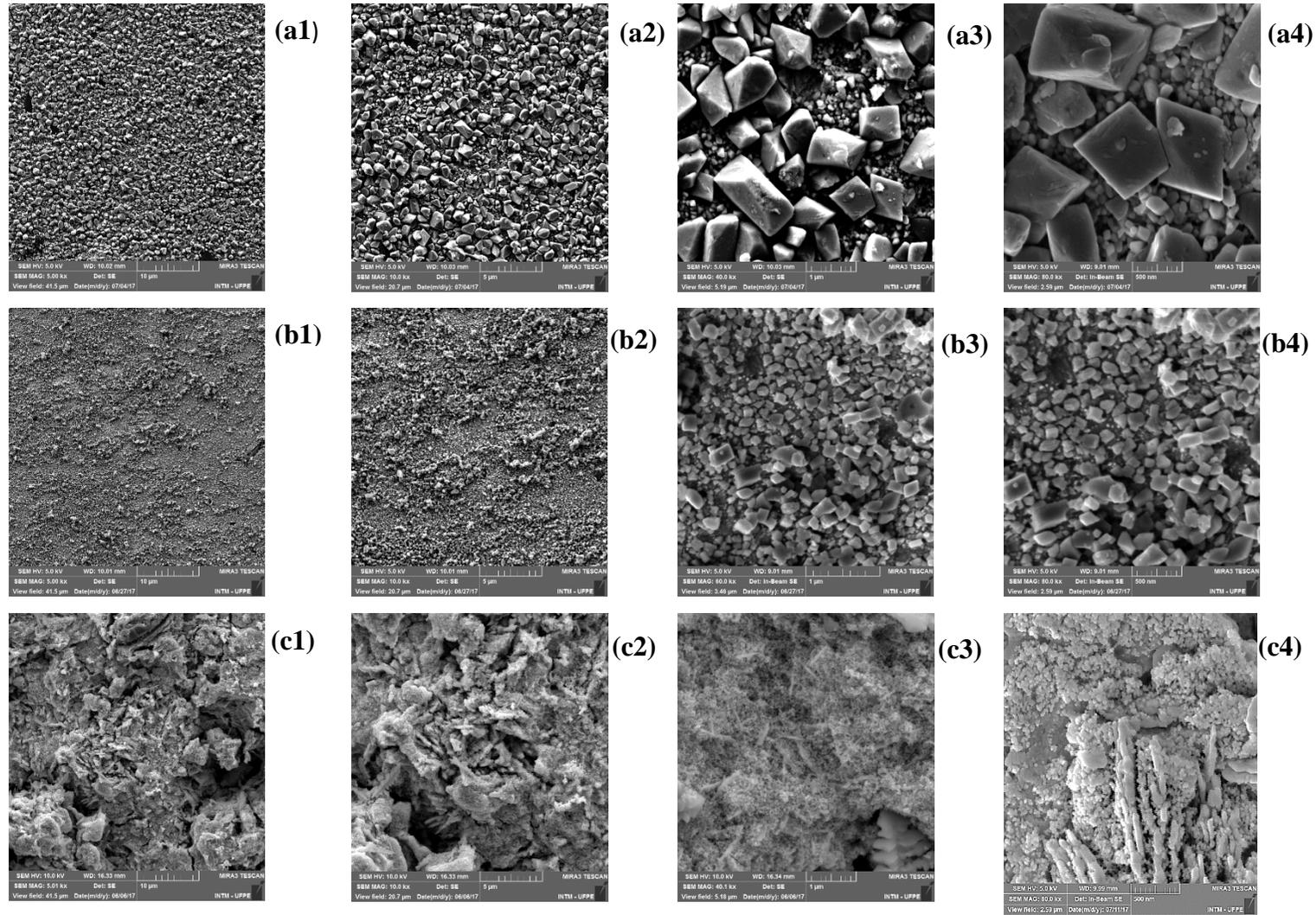
A presença de poros é fundamental para manter a reversibilidade do acumulador após períodos de armazenamento, pois a porosidade permite que o eletrólito penetre facilmente através da película de óxido e atinja o substrato (PAVLOV e BACHTAVEVA, 1986).

O elemento C observado na Figura 53 (c), foi atribuído à formação de carbonatos básicos de Pb formados pelo contato da superfície oxidada com a atmosfera esses apresentados por Todd e Parry (1964), confirmado pelos resultados de DRX.

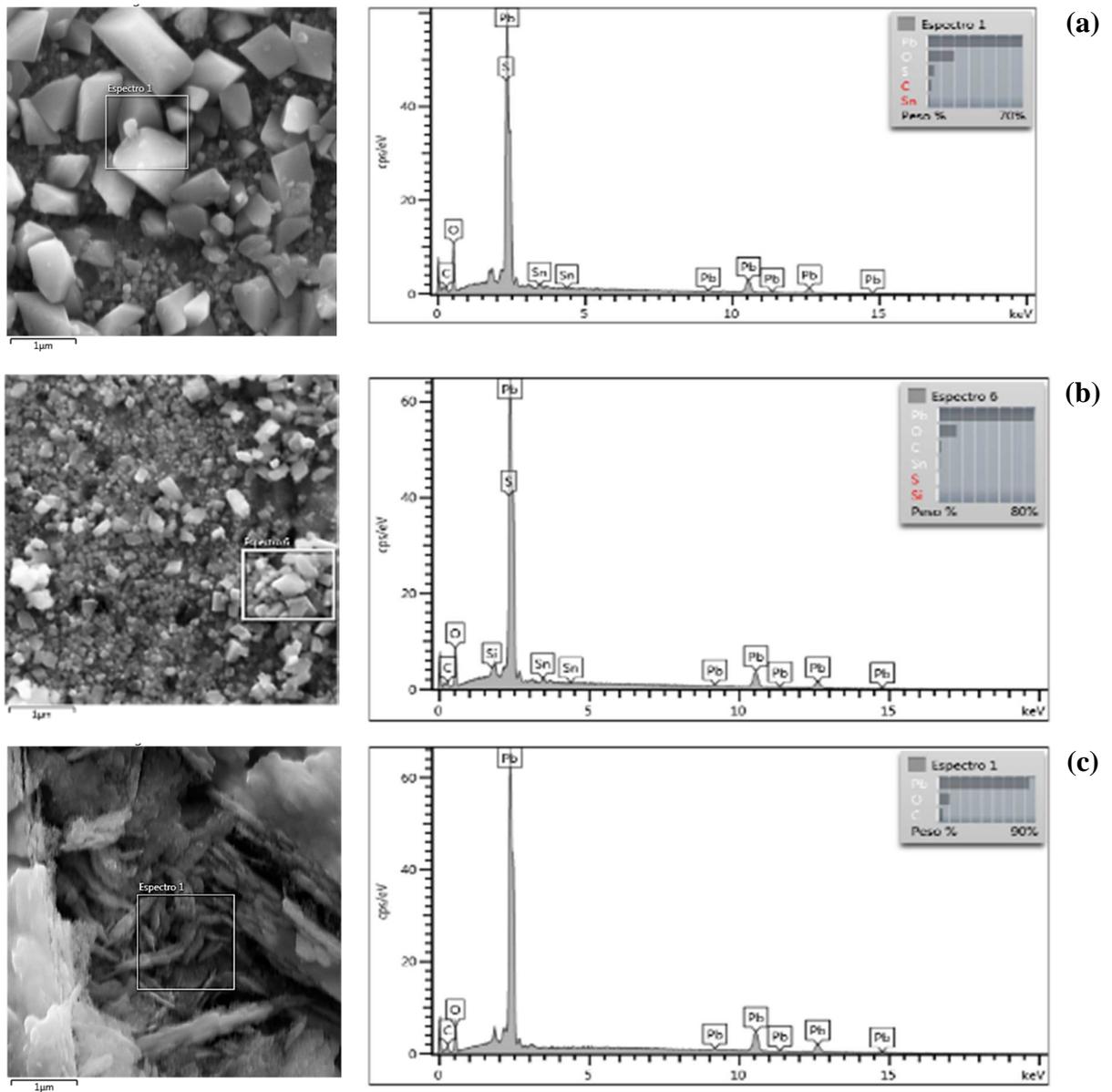
A Figura 54 apresenta o aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn nos diferentes potenciais eletroquímicos. No geral observa-se a formação de uma densa camada de pequenos cristais que se depositam uniformemente sobre toda a superfície e cristais maiores de diferentes tamanhos e formatos (a). Com o aumento do potencial eletroquímico de +1,3 V a +1,7 V observa-se a diminuição dos tamanhos dos cristais (b). No potencial de +2,2 V ocorre completa dissolução dos cristais e transformação morfológica da superfície (c).

A Figura 55 apresenta a análise de composição por EDS das camadas formadas nas amostras da liga de PbSn.

**Figura 54 - Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn em potenciais eletroquímicos de +1,3 (a), +1,7 (b) e +2,2V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1), 10.0kx (2), 40.0kx (3) e 80.0kx (4) (colunas).**



**Figura 55. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras da liga de Pb-Sn nos potenciais: (a) +1,3 V; (b) +1,7 e (c) +2,2 V.**



Os resultados de EDS para a liga de Pb-Sn (Figura 55), evidenciam o efeito de dopagem do Sn na camada de depósito formada no potencial de +1,3 V, o que já havia sido mencionado nos resultados de DRX, onde foi identificada a presença de um pico referente ao óxido de estanho.

De acordo com Burashnikova, Kazarinov e Zorotova (2012), a formação de óxidos de estanho ( $\text{SnO}$  e  $\text{SnO}_2$ ), que são óxidos ácidos, promove a diminuição do pH nas camadas próximas ao eletrodo e dificultam a formação de  $\text{PbO}$  e compostos básicos de chumbo, como 1BS. Os pesquisadores afirmam que a presença do Sn modifica as condições de cristalização da liga e reduzem significativamente a formação de  $\text{PbSO}_4$  e  $\alpha\text{-PbO}$ .

Comparando os resultados de MEV/EDS para Pb puro e para liga Pb-Sn observa-se claramente que os resultados obtidos corroboram com as afirmações de Burashnikova, Kazarinov e Zorotova. (2012). Para a liga dopada com Sn, não mais se observa a formação de estruturas típicas de composto 1BS (comparar Figuras 52(a) e 54(a)) e também se percebe a redução no tamanho dos cristais de sulfato no potencial de +1,7 V (comparar Figuras 52(b3) e 54(b3)), o que confirma modificações no processo de cristalização do  $\text{PbSO}_4$ .

A redução no tamanho dos cristais e a presença de PbO dopado com  $\text{SnO}_2$ , contribui para o aumento da condutividade da camada depositada, que é explicada pelo caráter semicondutor do óxido de Pb dopado com  $\text{SnO}_2$  (BURASHNIKOVA, KAZARINOV e ZOROTOVA. (2012) e XU et al (2006).

No MEV apresentado na Figura 55 (c), podem ser observados diversos pites. Esses resultados reafirmam a discussão apresentada no tópico 5.8, em que por meio da Figura 44, foi demonstrada a corrosão por pite da liga Pb-Sn.

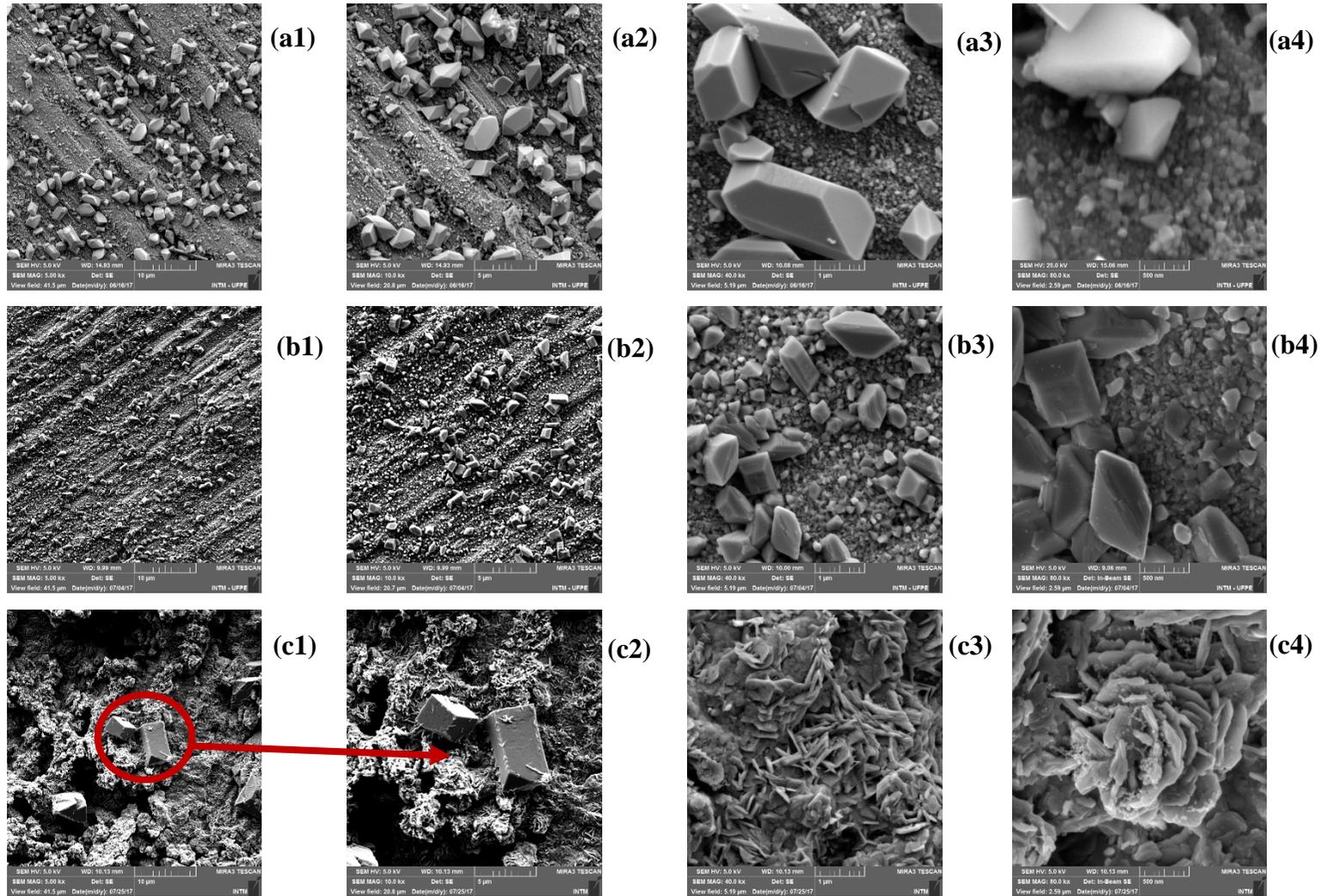
O aumento de condutividade compromete o efeito de passividade da barreira formada, propiciando a ocorrência de transpassivação, que é acompanhada do aumento da susceptibilidade à formação de pites. Esse resultado também foi observado por Xu et al (2006).

No potencial de +2,2 V (Figura 55 (c)), assim como para o Pb puro, foram observados picos dos elementos Pb, O, C. A presença desses elementos está associada a formação de  $\text{PbO}_2$  e de carbonatos de básicos de Pb. A ausência de S ressalta mais uma vez que nesse potencial houve conversão total de  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$ , resultados que também foram previamente obtidos pela análise de DRX (Figura 49).

Ainda no potencial de +2,2 V podem ser observadas morfologias distintas em relação aquelas obtidas para o Pb puro. Comparando-se as Figuras 52 e 54, percebe-se que em ambas há presença de cristais com morfologia aciculares, contudo para o Pb esses cristais são maiores e encontram-se inter cruzados, criando uma estrutura com formato de labirinto, que se apresenta parcialmente preenchido por cristais menores (Figura 52(c3)); enquanto que na amostra de Pb-Sn, os cristais aciculares são de menor tamanho e estão distribuídos de forma aleatória, de modo que os espaços existentes encontram-se mais compactados e preenchidos, configurando assim a formação de uma camada de  $\text{PbO}_2$  menos porosa.

A Figura 56 apresenta o aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn-Ca. Observa-se a formação de cristais dispersos ao longo da superfície em menor quantidade e de maior tamanho quando comparados com aqueles observados nas amostras de PbSn. No potencial de +1,7 V observa-se uma redução no tamanho dos cristais distribuídos ao longo da superfície.

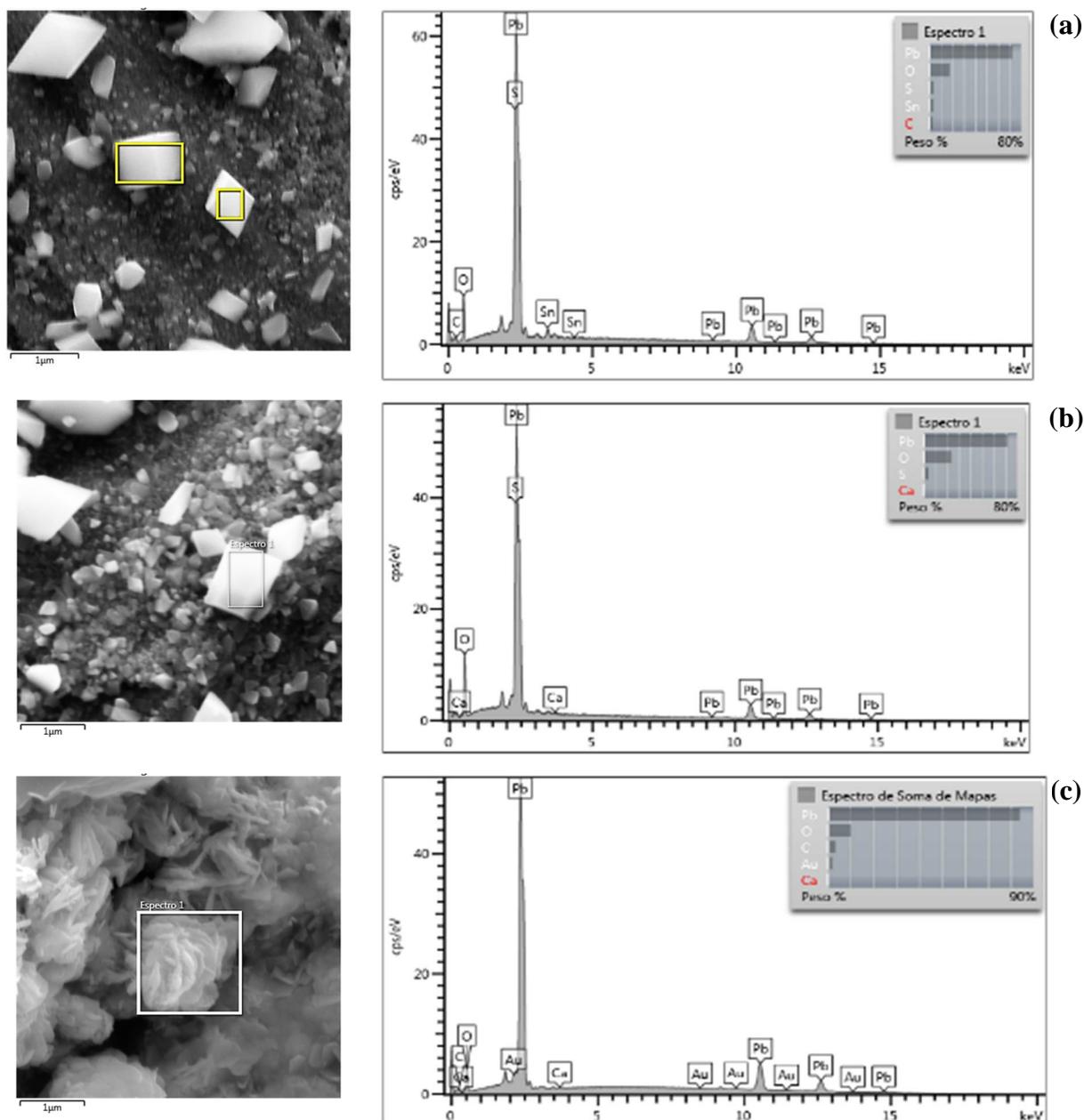
**Figura 56 - Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn-Ca em potenciais eletroquímicos de +1.3 (a), +1.7 (b) e +2.2 V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1), 10.0kx (2), 40.0kx (3) e 80.0kx (4) (colunas).**



No potencial +2,2 V foi observada a dissolução da maior parte destes cristais, sendo possível identificar ainda, a presença de cristais de  $\text{PbSO}_4$  que não foram convertidos a  $\text{PbO}_2$ , conforme pode ser visto nas Figuras 56 (c1) e (c2).

A Figura 57 mostra a análise de composição por EDS das camadas formadas nas amostras da liga de Pb-Sn-Ca.

**Figura 57. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras da liga de Pb-Sn-Ca nos potenciais: (a) 1.3 V; (b) 1.7 e (c) 2,2 V.**



No potencial de +1,3 V é possível identificar basicamente a formação de cristais de sulfato ( $\text{PbSO}_4$ ) com a presença do elemento Sn na camada de deposição, mais uma vez

associando ao efeito de dopagem promovido pelo óxido de estanho, como mencionado anteriormente para a liga de Pb-Sn.

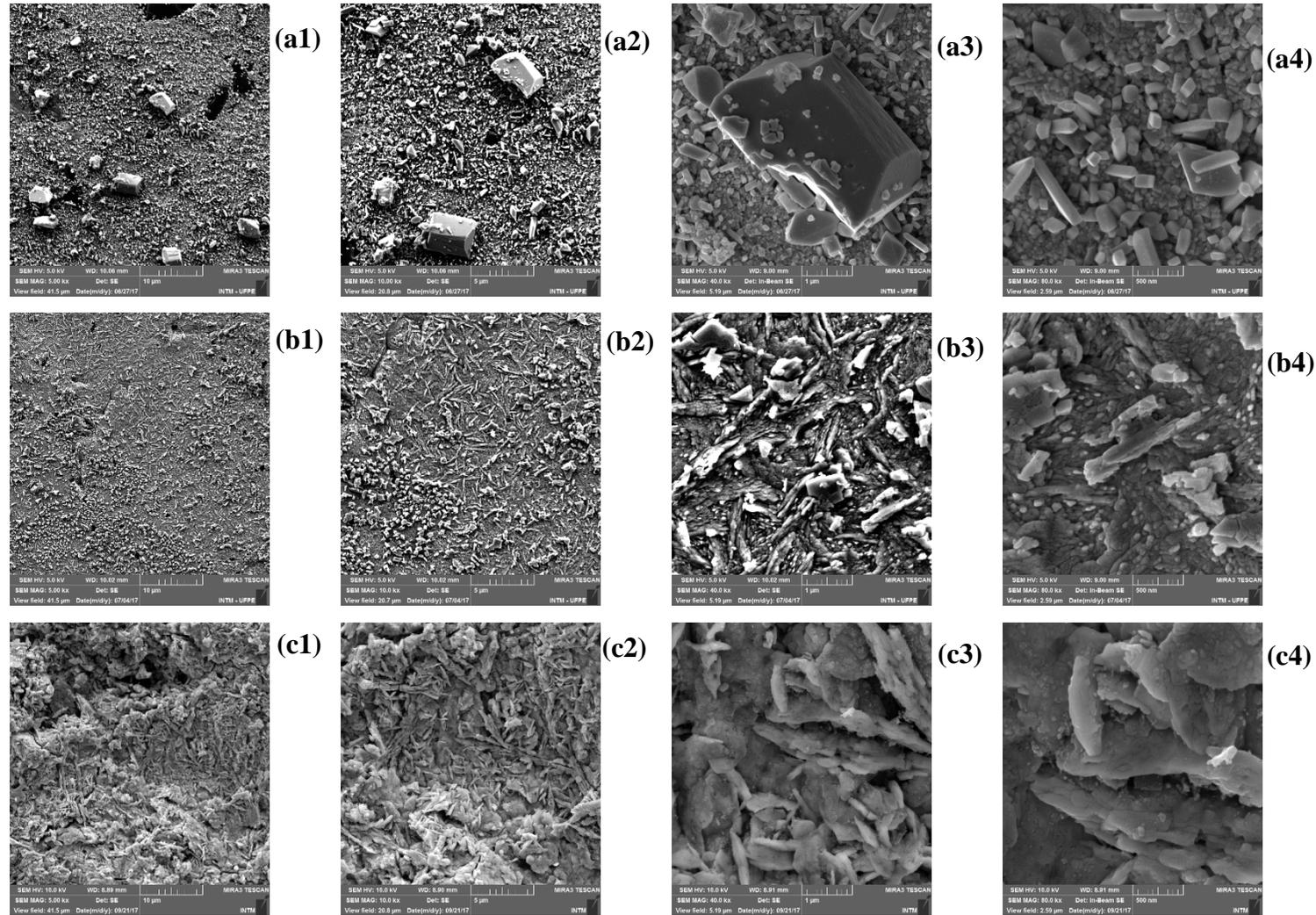
No potencial de +1.7 V, o Sn não mais aparece. Apesar de não terem sido identificados picos de  $Pb_3Ca$  nos difratogramas para a liga Pb-1.5%Sn-0.05%Ca (Figura 50), uma análise mais local por EDS mostrou a presença do elemento Ca, nos potenciais de +1,7 V e 2,2 V, respectivamente mostrado nas Figuras 57 (b) e (c).

De acordo com Burashnikova, Kazarinov e Zorotova (2012), a presença do Ca numa liga de Pb ocasiona formação de uma camada de passivação menos condutiva, havendo a necessidade de dopagem com Sn. Com os resultados de MEV, DRX e EDS, pode-se dizer que o elemento Ca influencia na ação de dopagem do Sn, fazendo com que haja concorrência de formação entre compostos de Sn e Ca. Isso influencia a dinâmica de alcalinização nas regiões de poros e conseqüentemente na morfologia e composição dos cristais formados. A presença de cristais de  $PbSO_4$  no potencial de 2,2 V, sugere que o Ca tem um efeito de retardar a conversão de  $PbSO_4$  a  $PbO_2$ , o que pode prejudicar a condutividade da camada passiva, visto que o  $PbSO_4$  tem um caráter dielétrico.

Em +2,2 V (Figuras 56(c)), a morfologia da superfície é diferenciada das formas observadas para o Pb puro e para a liga de Pb-Sn. Podem ser observadas estruturas lamelares, placas arranjadas que lembram o formato de uma rosa. Observa-se também a presença de macro porosidades, resultado da movimentação da evolução do oxigênio, e uma micro porosidades que parece ser superior a porosidade observada nas amostras da liga de PbSn.

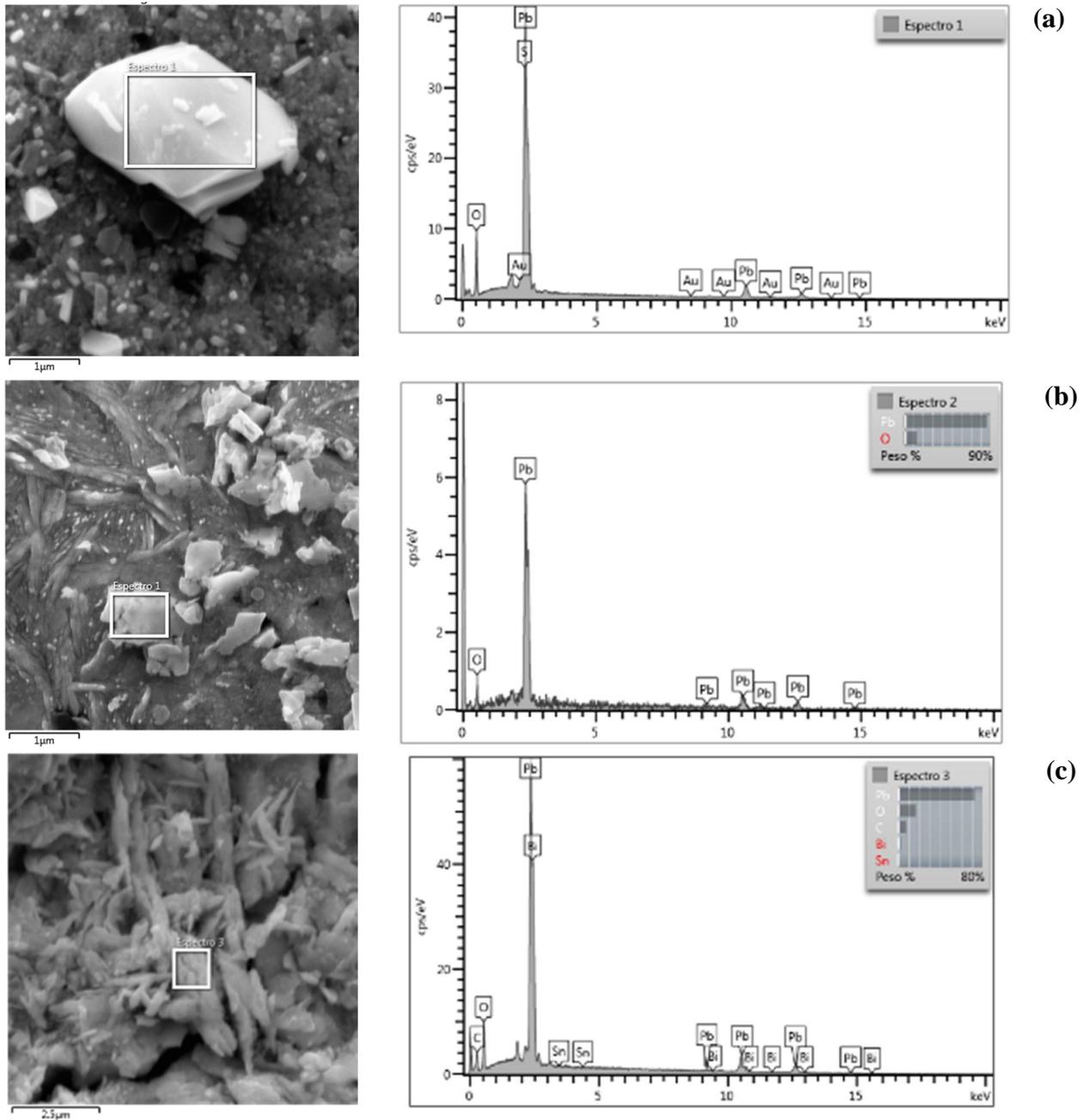
A Figura 58 apresenta o aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de PbSnBi. Os cristais de chumbo destas amostras foram os menores em tamanho e quantidade. No potencial de +1,3 V é possível observar apenas poucos cristais de maior tamanho, os quais são parcialmente dissolvidos no potencial de +1,7 V, resultando numa morfologia de pequenas estruturas em forma agulhas e lamelas (Figuras 58(a) e (b)). No potencial de +2,2 V observa-se uma sobreposição de estruturas lamelares, conferido um aspecto de maior compactação para essa liga (Figura 58(c), quando comparado aos demais materiais investigados (Pb; Pb-Sn; Pb-Sn-Ca).

**Figura 58 - Aspecto morfológico da camada de corrosão das amostras da liga de Pb-Sn-Bi em potenciais eletroquímicos de +1.3 (a), +1.7 (b) e +2.2 V (c) (linhas) e ampliações de 5.0kx (1), 10.0kx (2), 40.0kx (3) e 80.0kx (4) (colunas).**



A Figura 59 mostra os resultados de EDS obtidos para a liga de Pb-Sn-Bi, em diferentes condições de potencial.

**Figura 59. Análise de EDS das camadas formadas nas amostras da liga de Pb-Sn-Bi nos potenciais: (a) +1.3 V; (b) +1.7 e (c) +2,2 V.**



Analisando-se o EDS no potencial de +1,3V (Figura 59(a)), identifica-se a presença dos elementos Pb, S e O, os quais foram associados à formação de  $\text{PbSO}_4$ , (evidenciado pela morfologia do cristal obtido) e do  $\text{XPbO} \cdot \text{PbSO}_4$ , que foi previamente detectado na análise de

DRX (Figura 51(a)). A quantidade de cristais prismática é muito inferior à observada nos demais materiais.

A presença do Bi mostra uma dificuldade na nucleação de sulfato no potencial de 1,7V. Esta afirmação é fundamentada nos resultados de DRX (Figura 51(b)), onde não foi identificado para esse potencial, os compostos  $\text{PbSO}_4$  nem compostos básicos de chumbo e reforçada pela morfologia dos depósitos obtidos nesse potencial, que difere da morfologia típica de cristais de sulfato e pela ausência do pico de S, na análise de EDS (Figura 59 (c)).

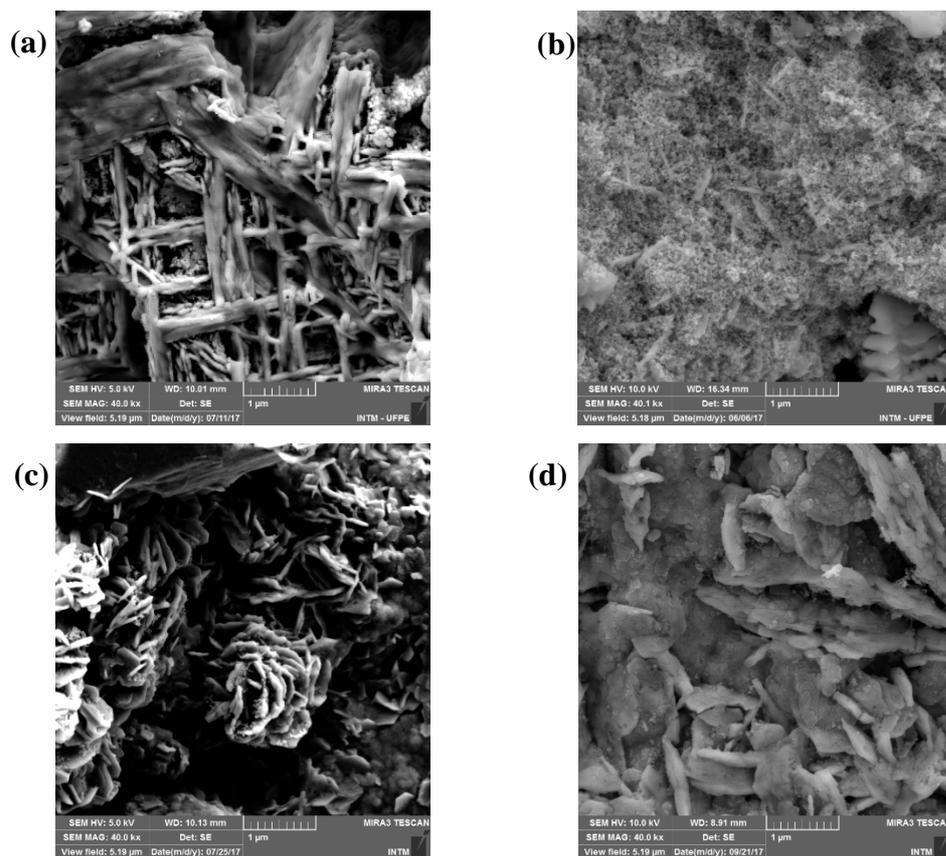
Apesar da grande dificuldade de estudos com ligas de Pb contendo Bi, na pesquisa realizada por Rice (1989) com uma liga Pb-Bi (0,57%), ele afirma que o Bi melhora a nucleação do  $\text{PbSO}_4$ . Esse comportamento não foi observado no presente estudo, visto que as camadas de depósitos obtidas nos potenciais de +1,3 V e +1,7 V, mostraram-se com poucos cristais de  $\text{PbSO}_4$ .

Com o aumento do potencial até +2.2 V é possível observar a formação de uma camada mais compacta de  $\text{PbO}_2$  com presença de Bi e Sn (Figura 59 (c)). O Sn na forma de  $\text{SnO}_2$  estaria, possivelmente, atuando no aumento da condutividade dos depósitos de corrosão.

No geral, observa-se que a morfologia da camada de  $\text{PbO}_2$  é dependente da composição química da amostra. Diversos autores apresentaram a morfologia do sulfato, porém, a literatura é deficiente quanto a apresentação da morfologia das camadas de  $\text{PbO}_2$ . Não foram localizadas referências na literatura que descrevessem o efeito dos elementos de ligas na camada de passivação em potenciais de 2,2V/ECS, podemos fazer uma analogia ao material ativo do eletrodo positivo da bateria de chumbo ácido, onde ao adicionar aditivos a massa é possível modificar a morfologia e por consequência obter uma maior utilização da massa, o resultado obtido atribui um ineditismo na pesquisa desenvolvida.

Para melhor visualização desse efeito, a Figura 60, apresenta imagens de MEV, que foram anteriormente apresentadas nas Figuras 52, 54, 56 e 58 (c3), referentes, respectivamente ao Pb, e às ligas Pb-Sn, Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi, no potencial de 2,2 V, para comparação das diferentes morfologias obtidas.

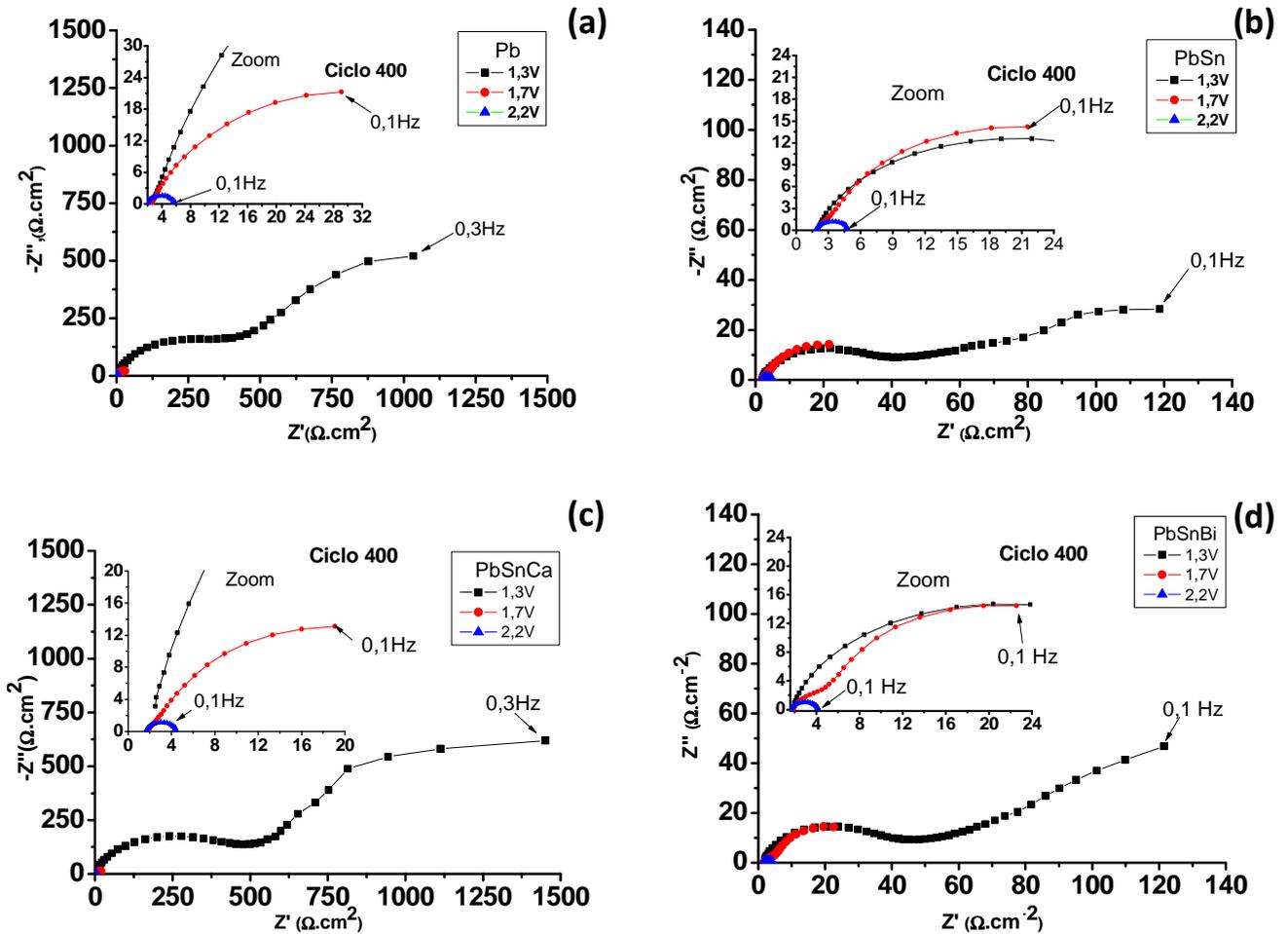
**Figura 60. Comparação entre as morfologias de depósitos de  $\text{PbO}_2$  no potencial de 2,2V/ECS – (a) Pb; (b) Pb-Sn; (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi, com ampliações de 40.0kx**



### 5.11 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Visando avaliar a natureza das camadas de depósitos formados numa ampla gama de estados passivos, foi investigada por meio de análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). O comportamento das camadas de corrosão formadas durante o ensaio de voltametria cíclica, correspondente ao ciclo 400 foi investigado, nos potenciais de +1,3 V e +1,7 V (intervalo de estado de descarga do eletrodo positivo da bateria Pb-ácido) e no potencial de eletrodo do +2,2 V, no qual o  $\text{PbSO}_4$  é oxidado a  $\text{PbO}_2$ . As Figuras 61 (a) a (d) mostram os diagramas de Nyquist, respectivamente para o eletrodo de Pb e para as ligas de Pb-Sn, Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi, com o filme anódico formado nos potenciais de +1,3 V; +1,7 V e +2,2 V.

**Figura 61. Diagramas de Nyquist para eletrodos de Pb e ligas de Pb com filme anódico formado nos potenciais de 1,3V; 1,7V e 2,2V : (a) Pb ; (b) Pb-Sn ; (c) Pb-Sn-Ca e (d) Pb-Sn-Bi.**



Um análise geral dos gráficos anteriores, permite observar a presença de 3 regiões distintas para cada um dos materiais investigados, onde foram obtidos diferentes valores de impedância, nos potenciais de 1,3 V; 1,7 V e 2,2 V. Para todos os sistemas investigados observam-se maiores valores de impedância para o potencial de +1,3 V, que corresponde a zona de sulfatação. De acordo com Burashnikova, Kazarinov e Zorotova (2012) e Burashnikova, Zorotova (2012), (2013), o potencial de +1,3V corresponde ao estado de eletrodo positivo profundamente descarregado. Nessas condições, uma camada de corrosão  $\text{PbO}/\text{PbSO}_4$  é formada na superfície da grade positiva. Abaixo desse potencial, a corrosão é insignificante, no entanto, o crescimento da camada isolante de  $\text{PbO}$  pode aumentar rapidamente a resistência interna do acumulador.

O segundo potencial (1,7 V) corresponde ao modo de carregamento adicional da bateria (um teste flutuante). Nesse potencial, o  $\text{PbO}$  sofre oxidação e, desse modo, a camada interna

pode conter óxidos de chumbo não estequiométricos  $PbO_x$  ( $1 < x < 2$ ). Forma-se uma camada de corrosão complexa, constituída por  $PbO$ ,  $PbO_x$  ( $1 < x < 2$ ) e  $PbSO_4$ . A corrosão é mais intensa e, ao mesmo, tempo o risco de uma maior resistência interna também é superior. O potencial de 2,2 V corresponde ao estado carregado do eletrodo positivo, e nessa condição de potencial, o  $PbO_2$  já se encontra formado. Segundo Pavlov e Popova (1970); Pavlov (2011); Burashnikova, Kazarinov e Zorotova (2012), no potencial de 2,05V já se inicia a formação de  $\beta$ - $PbO_2$ .

Com o aumento do potencial de +1,3 para +1,7 V, observa-se uma diminuição da impedância, o que é representado pela redução do diâmetro dos arcos capacitivos formados. Esse comportamento indica que, nesse potencial, o depósito formado é mais condutivo, o que corresponde a uma melhoria na capacidade de trabalho do acumulador quando comparado aos resultados observados no potencial de +1,3V. Esse aumento da condutividade pode ser associado à formação de  $PbO$  e sua posterior conversão a  $\alpha$ - $PbO_2$  por baixo da camada de sulfato.

Menores arcos capacitivos foram observados para o potencial de +2,2V, para todos os 4 materiais investigados, indicando que a melhor condição de condutividade da camada de depósito formada ocorre nesse potencial. Nessa condição os compostos  $PbSO_4$  e  $PbO$  remanescentes são convertidos a  $PbO_2$ . De acordo com Pavlov (2011), o  $PbO_2$  atua como um semiconductor degenerado, apresentando em relação aos demais compostos, uma condutividade superior.

Os resultados de EIE impedância observados confirmam os resultados de DRX apresentados anteriormente (Figuras 48 a 51), onde foi identificada a presença de  $PbSO_4$  nos potencial de +1,3 V para todos os sistemas investigados, justificando a maior resistência nesse potencial. As imagens de MEV e os resultados de EDS obtidos, para as amostras submetidas ao potencial de +1,3 V, que foram anteriormente apresentadas nas Figuras 52 a 59, mostraram que nesse potencial houve formação de cristais prismáticos, tipicamente descritos na literatura como sendo  $PbSO_4$ , reforçando os resultados de EIE obtidos.

A composição dos depósitos no potencial de +1,7 V mostrou-se mais complexa e variável nos resultados de DRX, sendo identificada, com exceção na liga de Pb-Sn-Ca, a presença de  $PbO$  e  $PbSO_4$ , nesse potencial. Pelos resultados de EIE aqui apresentados, confirmam-se as considerações feitas por Burashnikova, Zotova e Kazarionov (2012) e Burashnikova, e Kazarionov (2013), de que no potencial de +1,7 V tem-se misturas de óxidos

e sulfatos, o que justifica a considerável redução dos arcos capacitivos. A presença de PbO, por ser mais condutivo que o PbSO<sub>4</sub>, provoca uma queda na resistência do sistema, nesse potencial.

Para todos os sistemas, foi observado, nas análises de DRX, que no potencial de 2,2 V todo o sulfato de chumbo foi convertido a PbO<sub>2</sub>. Os dados de impedância, mostram uma drástica redução do arco capacitivo nesse potencial tanto para o Pb puro quanto para as ligas investigadas, que está associada à formação de um composto mais condutivo, que promove, desse modo, uma queda na resistência do sistema. As imagens de MEV para esse potencial (Figura 59) evidenciam que houve a formação de depósitos de óxidos de chumbo.

Como pode ser visto, respectivamente, nas Figuras 61 (a) e (c), o Pb e a liga de Pb-Sn-Ca apresentaram valores de impedância superiores, quando comparados às ligas de Pb-Sn e Pb-Sn-Bi, conforme indicado nos eixos dos respectivos diagramas de Nyquist.

No caso do Pb, a alta resistividade é associada ao processo de corrosão generalizada e uniforme do Pb, que conforme mencionado anteriormente, apresentou a maior perda de massa, no ensaio gravimétrico. Essa perda de massa elevada, está associada a uma espessa camada de depósitos de PbSO<sub>4</sub> formada sobre o material que, posteriormente, é convertida a PbO<sub>2</sub>. Essa camada de depósitos de corrosão gera uma barreira física ao eletrólito e promove o aumento considerável da resistência do sistema (PAVLOV, 1968 e PAVLOV ,2011)

A amostra de Pb-Sn apresentou uma redução da resistividade da camada de corrosão quando comparado a amostra de Pb. Esse comportamento é atribuído ao processo de dopagem da camada de corrosão formada por óxidos de estanho, conforme apresentado no trabalho de Xu et al (2006). De acordo com Burashnikova, Zotova, Kazarinov (2012) o incremento na condutividade da camada passiva para a liga de Pb-Sn é devido à formação de uma estrutura semicondutora formada pelo PbO dopado com SnO<sub>2</sub>. Os dados de DRX, anteriormente apresentados na Figura 49 (b) confirmam que houve dopagem dos produtos de corrosão com o óxido de estanho, justificando a queda acentuada nos valores de impedância do sistema.

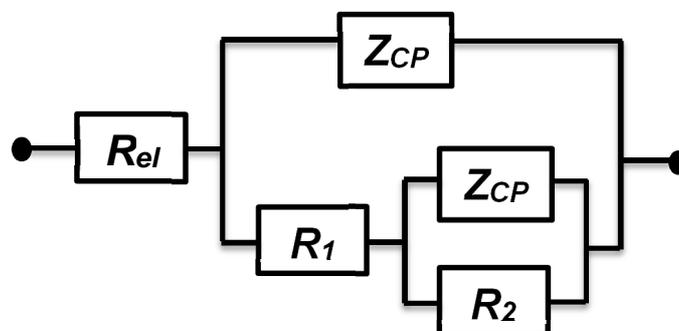
A liga de Pb-Sn-Ca apresentou valores de impedância superiores aos obtidos para a liga de Pb-Sn, o que foi constatado por meio de arcos capacitivos maiores e, conseqüentemente, uma resistência à polarização mais elevada. Isso permite afirmar que o elemento Ca tem um efeito deletério para a camada condutiva. Segundo Myers, Van Handle e DiMartini (1991), paralelamente à formação dos óxidos de estanho, que causam um efeito de dopagem na camada de óxido de Pb, o cálcio favorece a formação de carbonatos básicos de chumbo, os quais reduzem esse efeito de dopagem e afetam a melhoria da condutividade promovida pelo Sn.

A redução na condutividade da camada também pode ser associada à dificuldade de conversão de  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$  que foi observado para essa liga. Como foi mostrado na Figura 56 (c2) a liga ainda mantinha a presença de cristais de  $\text{PbSO}_4$  no potencial de +2,2 V, o que não foi observado para nenhum dos outros materiais.

A amostra de Pb-Sn-Bi apresentou valores de resistência aproximados aos observados para a liga Pb-Sn no potencial de +1,3 V. Os resultados evidenciam mais uma vez o forte papel do Sn no melhoramento da condutividade da camada de depósito formada e que o Bi, diferentemente do efeito promovido pelo Ca, não prejudicou a condutividade da camada. Esse não era o comportamento esperado, tendo em vista que segundo Rice (1989) o Bi promove a formação de um depósito menos condutivo quando comparado ao Pb puro, devido a inibição causada pelo Bi no processo de oxidação do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$ . Possivelmente, devido à quantidade de Bi utilizada nesse trabalho ter sido baixa (0,12%), o mesmo não afetou a dopagem causada pelos óxidos de estanho.

Para melhor compreensão do comportamento dos depósitos formados nas diferentes amostras, foi realizada análise de EIE ao longo dos diferentes ciclos (100, 200, 300 e 400). A simulação do circuito equivalente foi efetuada com o auxílio do software EC-Lab V11.01 e o critério de qualidade utilizado para avaliar a aproximação entre os dados reais e a curva simulada pelo circuito equivalente proposto, foi o teste estatístico inferencial do  $\lambda^2$  (chi-quadrado), que relaciona o resultado obtido experimentalmente com o esperado pelo modelo sugerido. A Figura 62 apresenta o circuito equivalente que melhor se adequou aos sistemas investigados, e que foi utilizado para obter suporte aos resultados experimentais obtidos por EIE.

**Figura 62: Circuito Equivalente proposto para simular e obter parâmetros de impedância**



Fonte: Próprio Autor

A interpretação dos elementos físicos do circuito equivalente proposto é semelhante ao que é relatado em vários estudos anteriores descritos na literatura (OSÓRIO, PEIXOTO e GARCIA, (2009) e PEIXOTO, OSÓRIO, e GARCIA, (2010); .

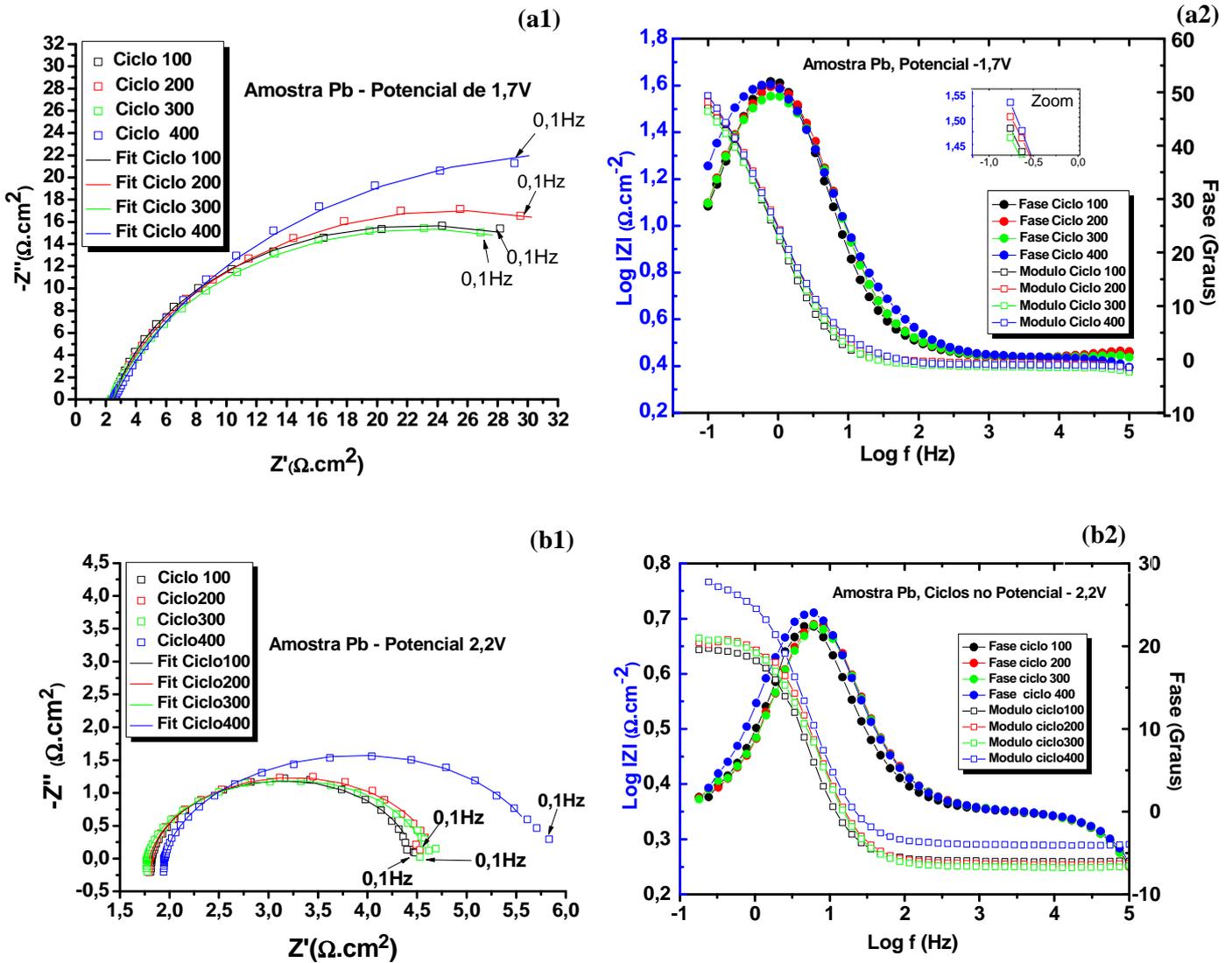
Este modelo considera que a superfície apresenta uma camada de produtos de corrosão nas amostras de liga de Pb, que é composta por uma camada interna mais compacta, que atua com uma barreira e uma camada externa de caráter poroso (OSÓRIO, PEIXOTO e GARCIA, 2009). Os resultados de MEV, anteriormente apresentados evidenciaram a formação de depósito poroso e os resultados de DRX também comprovaram a formação de compostos típicos de zona de alcalinização, que são formados mais próximos ao substrato, ressaltando a consistência do modelo adotado.

O parâmetro  $R_{el}$  corresponde à resistência do eletrólito;  $R_1$  e  $R_2$  são as resistências referentes à camada porosa e de barreira, respectivamente, que estão associadas à resistência de transferência de carga através da camada porosa e à participação de intermediários adsorvidos, que influenciam na resistência à polarização do sistema de acordo (OSÓRIO, PEIXOTO e GARCIA, 2009).

O elemento  $Z_{CPE1}$  corresponde à capacitância da camada porosa, que está relacionada à resistência de transferência de carga ( $R_1$ ) e o elemento  $Z_{CPE2}$  é associado à capacitância da camada de barreira, que está vinculado à resistência à polarização. Elementos de fase constantes foram utilizados para representar as mudanças de um capacitor ideal, visando simplificar o modelo, considerando imperfeições presentes na superfície. A impedância de um elemento de fase é definida como  $Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1}$ , onde C é a capacitância, j é a corrente;  $\omega$  é a frequência e n varia entre -1 e 1. O valor de n é associado à distribuição não-uniforme da corrente como resultado da rugosidade e defeitos de superfície como a presença de poros OSÓRIO, PEIXOTO e GARCIA, (2009) e PEIXOTO, OSÓRIO, e GARCIA, (2010).

Os gráficos de Nyquist e Bode para as amostras investigadas são apresentados a seguir, com a curva de simulação ajustada com base no circuito equivalente anteriormente apresentado. A Figura 62 mostra os gráficos de EIE obtidos para o Pb puro nos potenciais de +1,7 e +2,2 V, onde em (a) tem-se o diagrama de Nyquist com os resultados experimentais e simulação e, em (b) são mostrados diagramas de Bode-Módulo e Bode-Fase, representando, respectivamente, o módulo de impedância e o ângulo de fase com função da frequência. Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os parâmetros de impedância encontrados a partir da simulação.

**Figura 63. Resultados de Impedância experimental e simulado para o Pb: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +1,7V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS, para diferentes ciclos.**



Analisando a amostra de Pb (Figura 63), observa-se a presença de arcos capacitivos formados e a diminuição do diâmetro dos arcos em função do número de ciclos, tanto para o potencial de +1,7 V, quanto para o potencial de +2,2 V. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que com o aumento do número de ciclos espera-se a formação de camadas de depósitos de corrosão mais espessas, o que estaria influenciando no aumento da impedância do sistema. Além disso, para menor número de ciclos, depósitos mais porosos podem ser formados e, com aumento do número de ciclagem, os poros podem ser preenchidos com depósitos de corrosão, contribuindo para o aumento da impedância total do sistema.

Os diagramas de fase de Bode para o potencial de +1,7 V e +2,2 V (Figura 63 (a2) e (b2)) mostram a presença de duas constantes de tempo, a primeira na região de alta frequência ( $10^4$  a  $10^5$  Hz) que estaria associadas à interação do eletrólito com substrato e, na região de baixa/média frequência, uma segunda constante associada a modificações na interface metal/camada passiva, relativas as reações do Pb com o eletrólito e modificações na camada de depósitos devido à formação de cristais e poros. De forma geral, é atribuído às regiões de alta frequência os fenômenos que ocorrem na interface metal/solução, enquanto que nas regiões de baixa frequências se faz a associação a interface metal/filme (OSÓRIO, PEIXOTO e GARCIA, (2009); BURASHNIKOVA, KAZARINOV e ZOROTOVA, 2012).

Em estudos realizados por Osório, Peixoto e Garcia (2009), com ligas de Pb-Sn e Pb-Sb em solução de  $H_2SO_4$ , nos gráficos de Bode-Fase foram identificadas duas constantes de tempo, a primeira na zona de alta frequência, que foi atribuída à reação do eletrólito com as fases ricas nos elementos de adição de liga (Sn ou Sb) e a segunda associada à reação do eletrólito com as fases ricas em Pb (matriz). No caso do Pb puro, não haveria elementos concorrentes, desse modo, o eletrólito estaria interagindo, desde o princípio com, o elemento Pb, iniciando-se um processo de acomodação de cargas sobre a superfície.

Observa-se grande estabilidade dos mecanismos associados às modificações ocorridas na superfície do Pb ao longo dos diferentes ciclos investigados, o que pode ser afirmado mediante à constância no formato dos diagramas de Bode (DOS SANTOS, 2011).

Contudo, fica evidenciado um aumento no ângulo de fase e do valor do módulo de impedância na região de baixa frequência, com o aumento do número de ciclo, para ambos potenciais investigados. Maiores valores de módulos de impedância foram observados para o ciclo 400, na frequência de 0,1 Hz, onde foram obtidos respectivamente, os valores de  $4.74 \Omega cm^2$  e  $2.15 \Omega cm^2$ , para os potenciais de +1,7 V e +2,2V/ECS respectivamente.

Comparando os dois potenciais investigados, observa-se que maiores valores de módulo de impedância foram observados no potencial de 1,7V, o que está associado à composição e morfologia dos depósitos formados em cada potencial. Em +1,7V ainda se tem a presença de  $PbSO_4$  (comportamento resistivo) e em 2,2 V, há um depósito de  $PbO_2$ . Também se observa um deslocamento dos picos de ângulo de fase máximo no potencial de +2,2V, para sentido de frequências mais altas (direita) quando comparado ao potencial de +1,7V. Essa observação sugere que os processos de superfície que ocorrem em cada potencial são distintos e que ocorrem com velocidades diferentes.

Nas frequências compreendidas entre  $10^2$  a  $10^5$  Hz (média/altas frequências) são observados módulos de impedância praticamente constantes. Os valores de impedância na

região de alta frequência são atribuídos à resistência do eletrólito, que se manteve próxima a  $2,5 \Omega\text{cm}^2$ . Nessa faixa de frequência os ângulos de fase observados foram próximos de zero, evidenciando que os fenômenos ocorridos apresentam uma contribuição puramente resistiva. Isso pode ser afirmado, visto que ângulos de fase iguais a  $0^\circ$ , configuram a presença de resistores como elementos de circuito, enquanto que ângulos de  $90^\circ$  referem-se a componentes puramente capacitivos (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005; ORAZEM e TRIBOLLET e, 2008; BARD e FAULKNER, 2001).

A partir de frequências  $10^2\text{Hz}$ , no sentido de baixas frequências, inicia-se o crescimento do ângulo de fase, indicando que componentes capacitivas estariam fazendo parte do sistema. Esse acentuado crescimento do ângulo de fase, na região de frequências intermediárias, sugere a ocorrência de modificações na superfície do eletrodo de Pb e processo de carregamento da dupla camada elétrica (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005; ORAZEM e TRIBOLLET e, 2008; BARD e FAULKNER, 2001)

**Tabela 7: Parâmetros de Impedância para amostra de Pb ao longo dos ciclos (potencial de +1,7 V/ECS).**

PARÂMETRO	Número de ciclos			
	100	200	300	400
$R_{el} (\Omega\text{cm}^2)$	2,542	2,546	2,466	2,527
$Z_{CPE1} (F \text{ cm}^{-2})$	0,02481	0,022	0,02646	0,02684
$Z_{CPE2} (F \text{ cm}^{-2})$	0,385	0,08863	$0,01594 \times 10^{-3}$	$0,004329 \times 10^{-3}$
$n_1$	0,8706	0,8533	0,8189	0,782
$n_2$	1	0,926	0,7884	0,441
$R_1 (\Omega\text{cm}^2)$	36,78	36,99	40,75	47,99
$R_2 (\Omega\text{cm}^2)$	3,164	6,996	0,1855	15,42
$X^2$	$12 \times 10^{-3}$	$13 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$6,99 \times 10^{-3}$

**Tabela 8: Parâmetros de Impedância para amostra de Pb ao longo dos ciclos (potencial de +2,2V/ECS).**

PARÂMETRO	Número de ciclos			
	100	200	300	400
$R_{el}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	1,821	1,797	1,777	1,787
$Z_{CPE1}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,02189	0,01872	0,01618	0,080
$Z_{CPE2}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	$3,76 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-3}$	0,08671	0,0118
$n_1$	0,929	0,8995	0,9299	0,755
$n_2$	0,5186	0,498	1	0,99780
$R_1$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	2,652	2,896	2,242	0,2652
$R_2$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$6,40 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-7}$	0,3917	0,5316
$X^2$	0,0166	$9,33 \times 10^{-3}$	$2,11 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$

A resistência do eletrólito manteve-se praticamente constante ao longo dos ciclos. Contudo, pode ser observada uma queda significativa nos valores de  $R_{el}$  no potencial de +2,2V, quando comparado ao potencial de +1,7 V. Esse comportamento sugere que em potenciais mais altos os processos químicos que ocorrem na interfase substrato/meio podem afetar a condutividade da solução.

Os valores de  $R_1$  e  $R_2$ , apresentados nas Tabelas 7 e 8, têm uma tendência a aumentar com o número de ciclos, o que mostra que, com o passar do tempo, a resistência à transferência de carga torna-se mais alta, devido ao incremento na camada de depósitos formada na superfície do material. Essas modificações superficiais estariam associadas ao efeito de barreira (representado por  $R_2$ ) e pela formação de produtos no interior dos poros (representado por  $R_1$ ).

Os valores de  $n$  ajuda a explicar a natureza dos fenômenos ocorridos na superfície do eletrodo, e está correlacionado a desvios e não-uniformidade na distribuição de corrente, como resultado de rugosidade e defeitos de superfície como a presença de poros (OSÓRIO et al, 2012 e OSÓRIO et al, 2013). Os valores de  $n$  são associados da seguinte forma: capacitor ( $n=1$ ); resistor ( $n=0$ ); processos difusionais ( $n=0,5$ ); superfície rugosa ( $0,5 < n < 1$ ) e presença de poros ( $0 < n < 0,5$ ) (BURASHNIKOVA, KAZARINOV e ZOROTOVA, 2012; (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005; ORAZEM e TRIBOLLET e, 2008; BARD e FAULKNER, 2001)

A análise dos valores de  $n$  encontrados evidencia a presença de defeitos, como rugosidade e porosidade, distanciando-se do comportamento de um resistor. Os valores próximos a 0,5 sugerem a presença de fenômenos difusionais ocorrendo ao longo da camada, que estariam associados a permeação do eletrólito pelo poro. Os resultados de MEV comprovaram a formação de camadas de depósitos irregulares, apresentando porosidade e topografia irregular, Figura 52 (b) e (c).

Há uma grande variação nos valores de  $n$  ao longo dos ciclos, ressaltando, mais uma vez, a complexidade dos fenômenos envolvidos, tendo em vista que, ao longo de todo o ensaio, a interface substrato/eletrólito sofre alterações. Também pode ser observada uma forte contribuição capacitiva nos processos envolvidos, que pode estar associada tanto à condutividade das espécies formadas sobre o substrato, quanto ao acúmulo de espécie eletroativas provenientes do eletrólito ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , etc). (PAVLOV, 2011).

Uma vez iniciado o processo de formação  $\text{PbSO}_4$  na superfície do eletrodo, a deposição de cristais adjacentes, fazendo com que espaços pequenos entre os cristais, atuem como poros (PAVLOV, 2011). A presença desses poros condiciona a formação de canais de migração para o eletrólito atingir o substrato, atuando como única região eletroativa. Desse modo, ocorrem no interior desses poros constantes modificações, que vão propiciar alterações nos valores de  $R_1$ .

Como foi confirmada na análise de DRX (Figura 48 (b)), houve formação de  $\text{PbO}$  no potencial de +1,7 V. A formação desse composto reafirma a natureza porosa da camada de  $\text{PbSO}_4$  apresentada pela análise de EIE. De acordo com Pavlov et al (2011) o  $\text{PbO}$  é formado na região de poro, mediante processo de alcalinização local dessa região.

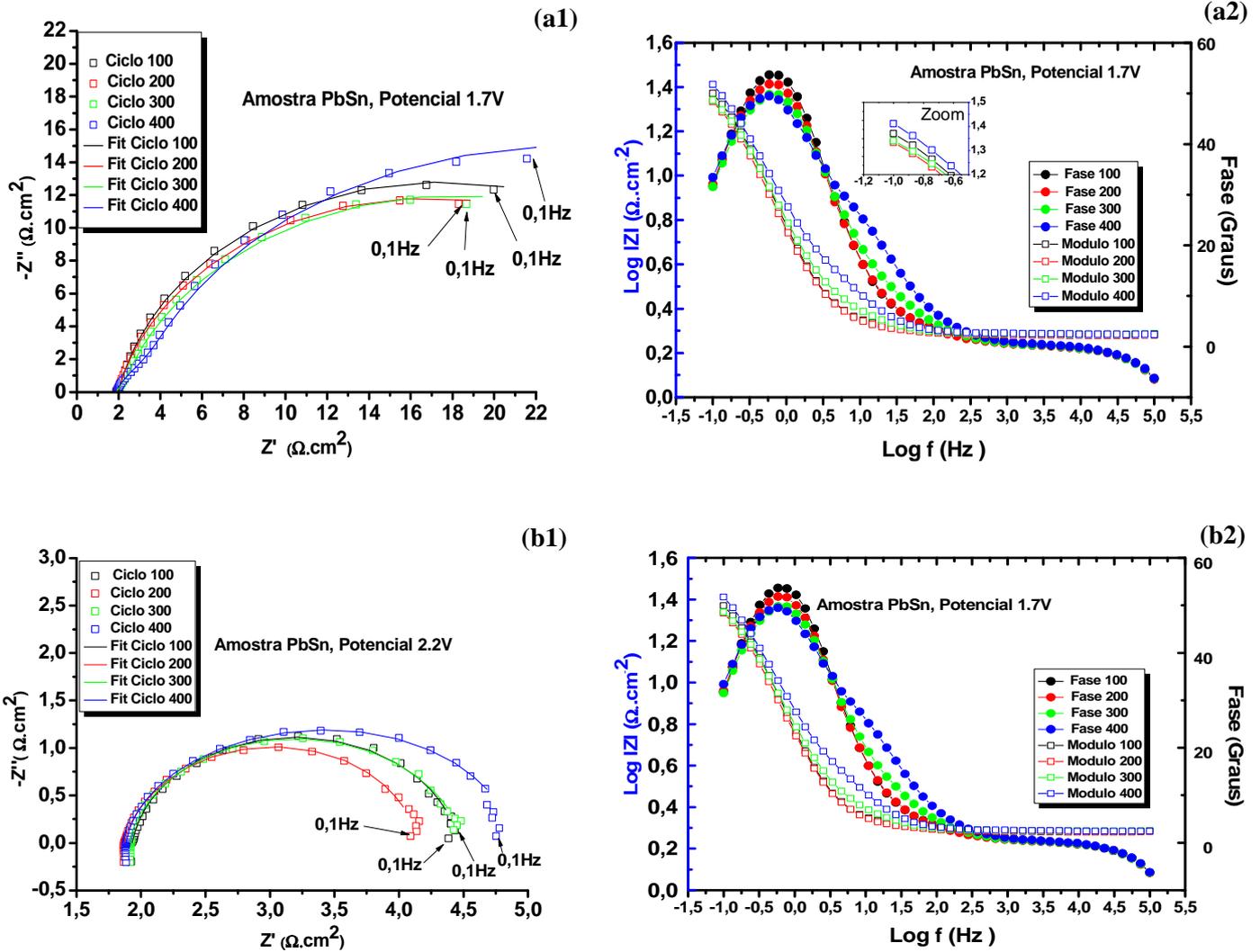
O efeito de barreira pode ser evidenciado analisando-se os valores de  $Z_{\text{CPE2}}$  para o potencial de +1,7 V (Tabela 7). Como pode ser visto, há uma diminuição acentuada nos valores de capacitância, com o aumento do número de ciclos. Esse comportamento sugere que o eletrólito está apresentando maior dificuldade de acesso ao substrato, possivelmente devido ao espessamento da camada de barreira, o que reduziria o acúmulo de espécies carregadas nessa camada mais interna, justificando essa queda no valor de capacitância.

Comparando os valores de  $R_1$  e  $R_2$  para os potenciais de +1,7 V (Tabela 7) e +2,2 V (Tabela 8), são observados maiores valores de resistência para o potencial de +1,7V. Como já foi mencionado nas análises de voltametria cíclica (Figuras 40 e 41) e na análise de DRX (Figura 48 para o Pb, em potencial de +1,7 V ainda há presença de  $\text{PbSO}_4$ , que é menos condutivo do que o  $\text{PbO}_2$ . No potencial de +2,2 V praticamente todo o  $\text{PbSO}_4$  remanescente é

convertido a  $PbO_2$ , havendo assim uma queda na impedância do sistema, que é atribuída ao comportamento semicondutor desse óxido (PAVLOV, 2011). Burasnikova, Kazarinov e Zorotova (2012), afirma que a queda da impedância total do sistema ocorre em torno do potencial +2,05V, em que um filme de óxido de  $PbO_2$  é formado com uma baixa resistência.

A Figura 64 apresenta os resultados de EIE para a liga Pb-Sn, e nas Tabelas 9 e 10, tem-se os dados obtidos através da simulação pelo circuito equivalente.

**Figura 64. Resultados de Impedância experimental e simulado para a liga Pb-Sn: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +1,7V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS, para diferentes ciclos.**



Assim, como foi observado para o Pb puro, também existe uma tendência de aumento do valor da impedância em função do incremento do número de ciclos para a liga de Pb-Sn, que é mais uma vez é atribuída à formação de camadas de depósitos mais espessas e/ou entupimento de poro por produto de corrosão.

A análise do gráfico de Bode-Fase também indica a presença de mais de uma constante de tempo. A primeira está presente na de alta frequência, coincidente com a faixa de frequência observada para o Pb puro ( $10^4$  a  $10^5$ Hz) e mais uma vez associada à interação do eletrólito com o substrato. A segunda constante foi associada aos processos de corrosão da liga e as alterações na camada de passivação formada. Ressalta-se que a presença de elementos de liga modifica o processo de nucleação e, conseqüentemente, a morfologia, composição e porosidade da camada formada, o que foi comprovado por meio dos resultados de DRX e MEV para a liga Pb-Sn (Figura 49 e 54).

Na faixa de frequência intermediária, pode ser observada para o potencial de +1,7 V diferença significativa entre as curvas de Bode, para os diferentes ciclos. Esse efeito não foi observado para o Pb puro. De forma geral, têm-se maiores valores de ângulo de fase e maiores valores de módulo de impedância para o ciclo 400. Possivelmente, esse efeito está associado a ação de dopagem dos óxidos de estanho presentes na amostra, nesse potencial. Nos resultados de DRX (Figura 49 (b) e MEV/EDS (Figura 55 (b))), foi identificado óxido de estanho, bem como alterações e mudanças na nucleação de cristais e na morfologia dos depósitos obtidos, comparada ao Pb puro.

O mesmo comportamento de deslocamento do pico de ângulo de fase máximo no potencial de +2,2 V no sentido de altas frequências, observado para o Pb puro, foi evidenciado para a liga contendo Pb-Sn.

A análise do gráfico de Bode módulo em regiões de baixa frequência para ambos os potenciais investigados indicam maiores valores de módulo de impedância para o ciclo de 400. De forma similar ao que foi observado para o Pb puro, há uma queda no módulo de impedância do potencial de +1,7 V para o potencial de +2,2 V. Como vem sendo discutido ao longo do trabalho, o  $PbO_2$  apresenta natureza de semicondutor, enquanto que o  $PbSO_4$ , tem comportamento dielétrica.

Análise comparativa entre ângulos de fase máximos para os potenciais de +1,7 V e +2,2 V mostra menores valores de ângulo de fase para o potencial de +2,2 V. A partir da análise dos

ângulos de fase é possível correlacionar a natureza dos fenômenos ocorridos, atribuindo-se os efeitos a contribuição de elementos de circuito. Como já foi mencionado anteriormente, valores de ângulo de ângulos de contato de  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , são associados, respectivamente, a resistores e capacitores.

Os fenômenos envolvidos no estudo são complexos e integram a ação em conjunto desses elementos, envolvendo diversas reações (OSÓRIO PEIXOTO e GARCIA (2011)). Esses resultados, associados aos resultados de MEV obtidos nos potenciais de +1,7 V (Figura 54 (b)) e +2,2 V (Figura 54 (c)) para essa liga, permitem afirmar que a diminuição do ângulo de fase é devido à maior compactação da camada de depósito de  $PbO_2$ , quando comparada aos depósitos de  $PbSO_4$ , que se mostraram mais porosos. Essa diminuição pode ser associada ao aumento da contribuição resistiva, que em diversos estudos é relacionado ao efeito de barreira das camadas de depósitos (BURASHNIKOVA, KAZARINOV e ZOROTOVA, 2012; (OSÓRIO PEIXOTO e GARCIA (2011))

**Tabela 9: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn ao longo dos ciclos (potencial de +1,7V/ECS).**

Parâmetro	Número de ciclos			
	100	200	300	400
$R_{el}$ ( $\Omega cm^2$ )	1,992	1,904	1,916	1,845
$Z_{CPE1}$ ( $F cm^{-2}$ )	0,038 55	$6,695 \times 10^{-3}$	$6,163 \times 10^{-3}$	$9,458 \times 10^{-3}$
$Z_{CPE2}$ ( $F cm^{-2}$ )	0,01201	0,03609	0,03619	0,03063
$n_1$	0,877 9	0,9745	1	1
$n_2$	0,2767	0,8299	0,7834	0,7245
$R_1$ ( $\Omega cm^2$ )	30,53	28,79	28,07	34,77
$R_2$ ( $\Omega cm^2$ )	0,506	1,19	4,624	9,361
$X^2$	$4,74 \times 10^{-3}$	0,02838	0,02687	$9,631 \times 10^{-3}$

**Tabela 10: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn ao longo dos ciclos (potencial de +2,2V/ECS).**

Parâmetro	Número de ciclos			
	100	200	300	400
$R_{el}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	1,931	1,872	1,916	1,884
$Z_{CPE1}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,03052	0,02708	0,028	0,02199
$Z_{cpe2}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,4509	0,023	0,0158	0,1253
$n_1$	0,9189	0,94	0,7291	0,9183
$n_2$	0,3105	0,9477	0,9994	0,9035
$R_1$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	2,528	1,372	2,058	2,328
$R_2$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$13,76 \times 10^{-9}$	0,8937	0,5437	0,6853
$X^2$	$4,902 \times 10^{-3}$	$4,313 \times 10^{-3}$	$1,423 \times 10^{-3}$	$3,975 \times 10^{-3}$

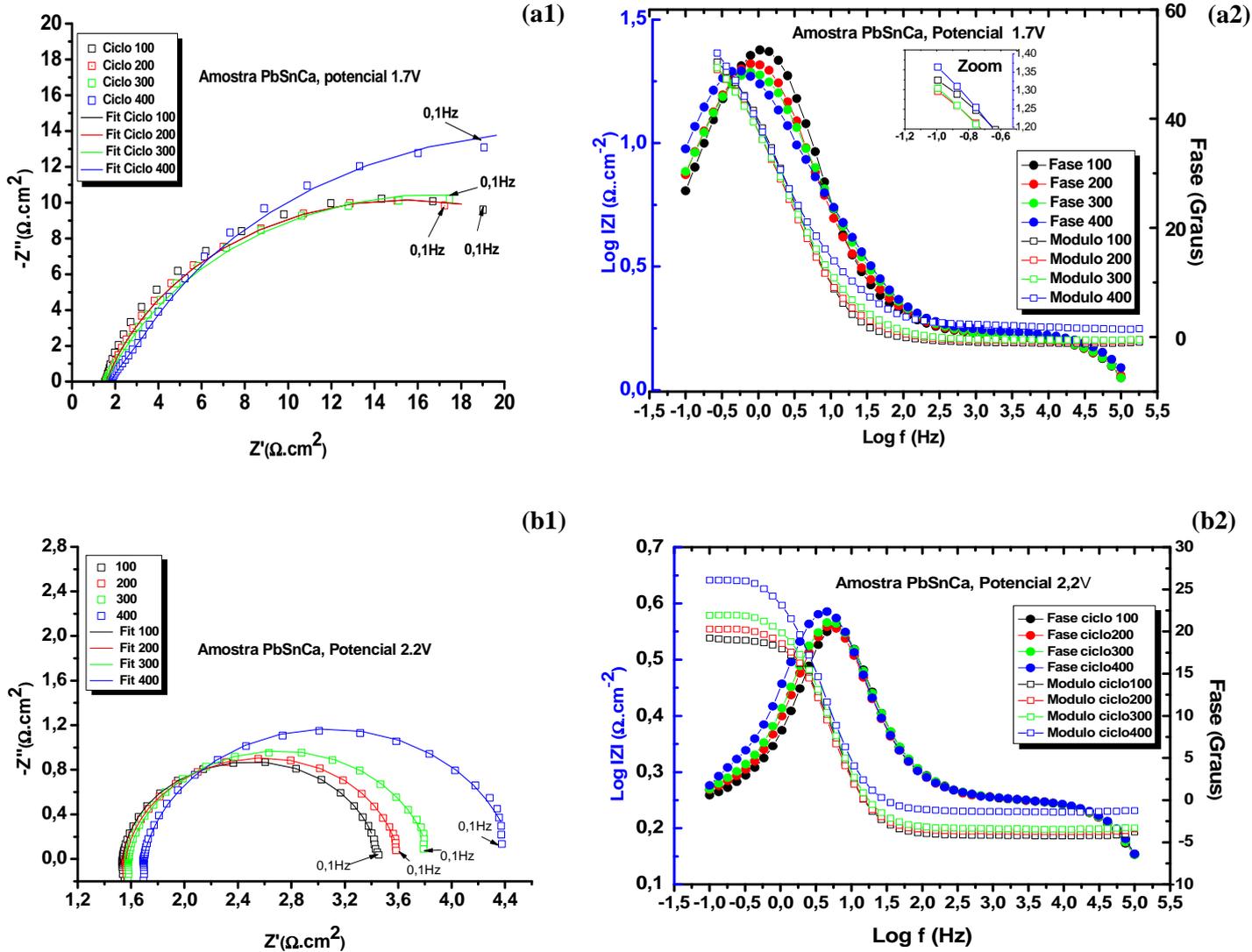
A resistência do eletrólito manteve-se praticamente constante ao longo dos ciclos. E não foram observadas alterações significativas na resistência do eletrólito.

Os valores de  $R_1$  foram superiores aos de  $R_2$  ao longo dos ciclos, para ambos os potenciais investigados. A análise dos valores de  $R_1$  e  $R_2$  entre os ciclos 200 a 400, (considerando o ciclo inferiores a 100 como uma região de transição), propõe o aumento dessas resistências com o aumento do número dos ciclos, esses resultados sugerem mais uma vez o aumento do efeito de barreira, promovido pelo incremento da espessura da camada de depósito e/ou o fechamento de poros em função dos números de ciclos, conforme discutido anteriormente para o Pb.

A análise dos valores de  $n$ , mais uma vez confirmam a não-uniformidade dos depósitos formados, assim como encontrado para o Pb puro. Para o potencial de +1,7 V essa superfície apresentou-se muito porosa na análise dos 100 primeiros ciclos, sendo observados valores  $n$  menores que 0,5. A porosidade excessiva do substrato favorece a migração de eletrólito e pode facilitar o processo de corrosão localizada.

Para ambos potenciais, são observados indícios de irregularidade topográfica (variação de rugosidade), o que é afirmando mediante a presença de valores  $n$  compreendidos entre 0,5 e 1. Os resultados obtidos foram coerentes com as imagens obtidas por MEV.

**Figura 65. Resultados de Impedância experimental e simulado para a liga Pb-Sn-Ca: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +2,2V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS.**



O comportamento de influência do número de ciclos para a liga Pb-Sn-Ca, para os potenciais de +1,7 e +2,2V, foi bastante semelhante ao que observado para o Pb e para a liga Pb-Sn, sendo observado o aumento dos raios capacitivos em função do número ciclos aplicados.

Maiores valores de módulo de impedância foram obtidos para o ciclo 400, o que pode ser visto em ambos os potenciais analisados. Menores ângulos de fase máximos foram alcançados para o potencial de +2,2 V em comparação ao potencial de +1,7 V. Possivelmente, a presença de Ca influenciou nesse processo, com contribuições resistivas, favorecendo a formação de PbO nos poros (BURASHNIKOVA, KAZARINOV e ZOROTOVA, 2012).

Como já foi mencionado anteriormente, à presença do Ca numa liga de Pb ocasiona formação de uma camada de passivação menos condutiva, sendo geralmente o seu uso associado a presença do Sn, visando obter efeito de dopagem (BURASHNIKOVA, KAZARINOV e ZOROTOVA, 2012).

Pode ser observado nos gráficos de Bode-Módulo um deslocamento mais acentuado do máximo ângulo de fase para regiões de frequências mais baixas, para ambos os potenciais estudados. Os resultados sugerem que o elemento Ca estaria influenciando nos mecanismos de dopagem pelo Sn, visto que esse comportamento não foi observado para a liga Pb-Sn (Figura 65). Deslocamentos desses picos para regiões de baixa frequência evidenciam que os processos e mecanismos das reações que ocorrerem estão sendo retardados. O tempo reacional disponível é maior (frequência é o inverso do período) (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005; ORAZEM e TRIBOLLET e, 2008; BARD e FAULKNER, 2001).

No potencial de +1,7V, a cinética das reações de conversão do PbSO<sub>4</sub> a PbO<sub>2</sub> foi claramente afetada pela presença de Ca, o que pode ser afirmado mediante o comportamento de deslocamento e pela presença de cristais de PbSO<sub>4</sub> não convertidos a PbO<sub>2</sub> para o potencial de 2,2V, que foi previamente mostrado nas análises de MEV (Figura 56).

**Tabela 11: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Ca ao longo dos ciclos (potencial de +1,7V/ECS).**

Parâmetro	Número de ciclos			
	100	200	300	400
R <sub>el</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	1,558	1,581	1,591	1,791
Z <sub>CPE1</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	0,01315	0,0416	0,04265	0,0075
Z <sub>CPE2</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	0,02459	0,727	1,169	0,03837
n <sub>1</sub>	0,5203	0,8043	0,7617	1
n <sub>2</sub>	0,9145	0,4939	1	0,730
R <sub>1</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	28,9	27,46	30,6	28,62
R <sub>2</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	0,1937	0,2944	0,1017	13,37
X <sup>2</sup>	0,04011	3,589x10 <sup>-3</sup>	0,04196	0,927x10 <sup>-3</sup>

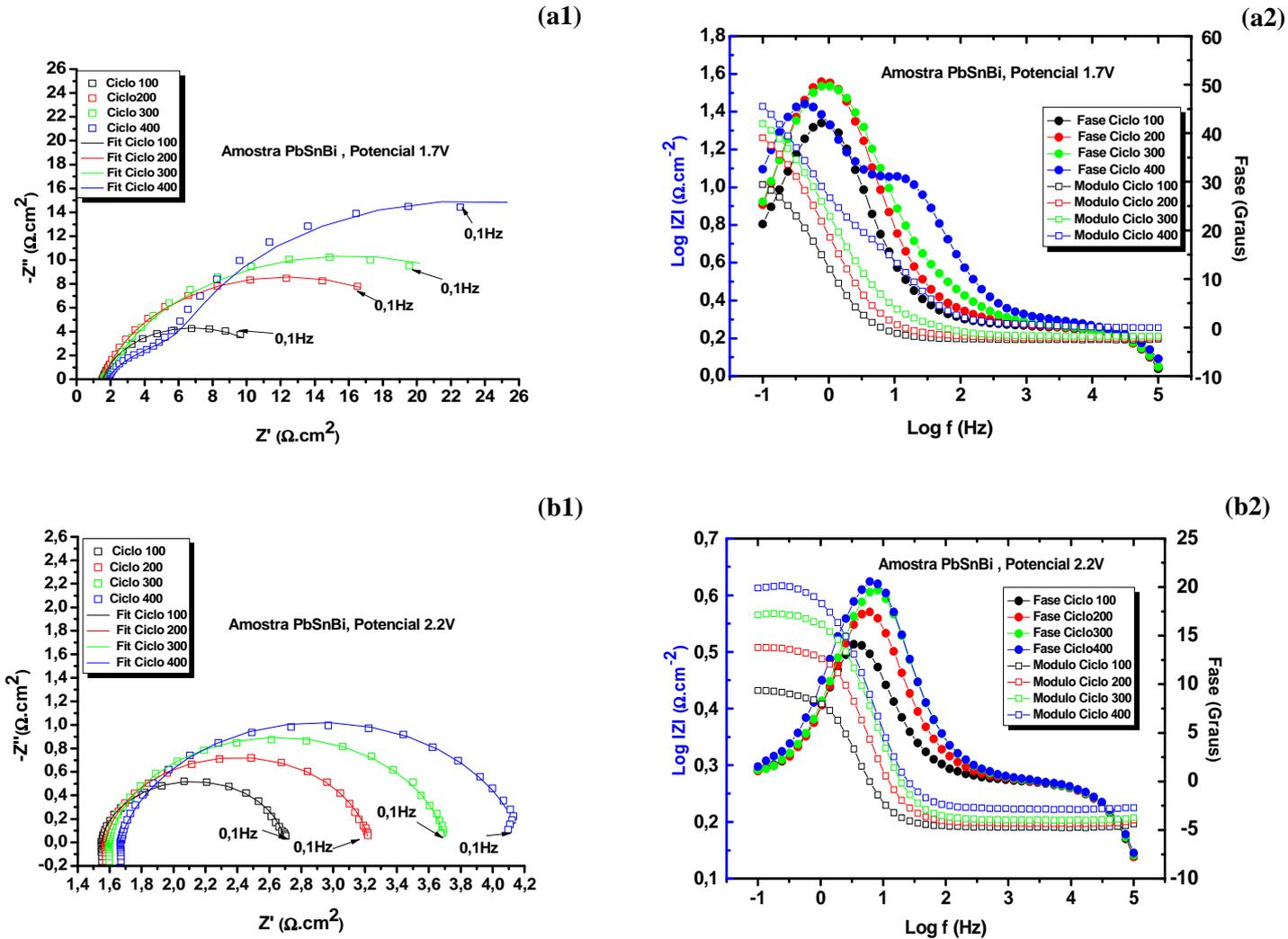
**Tabela 12: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Ca ao longo dos ciclos (potencial de +2,2V/ECS).**

Parâmetro	Número de ciclos			
	100	200	300	400
$R_{el}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	1,538	1,564	1,695	1,692
$Z_{CPE1}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,02563	0,029666	0,02657	0,032
$Z_{CPE2}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	2,417	0,1159	0,2018	0,657
$n_1$	0,9422	0,9446	0,93	0,8894
$n_2$	0,5	0,866	0,667	0,426
$R_1$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	1,911	1,728	2,342	2,428
$R_2$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$0,8738 \times 10^{-9}$	0,3033	0,4147	0,350
$X^2$	$1,65 \times 10^{-3}$	$0,245 \times 10^{-3}$	$1,257 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$

De forma geral, assim como nos demais sistemas, observa-se que os valores de  $R_1$  e  $R_2$  foram maiores para o potencial de +2,2 V, mais uma vez associado à formação do  $\text{PbO}_2$  que é mais resistivo.

Também há a tendência de aumento dos valores de  $R_1$  e  $R_2$  em função dos números de ciclos. A análise dos valores de  $n$ , para ambos os potenciais indicam a formação de camada de depósitos com irregularidades topográficas, porosidade e também a contribuição capacitiva associada. Para o ciclo 100, o valor de  $n_2=0,5$  sugere ocorrência de processos difusionais.

**Figura 66. Resultados de Impedância experimental e simulado para a liga Pb-Sn-Bi: (a1) Nyquist e (a2) Bode em +1,7V/ECS; (b1) Nyquist e (b2) Bode em +2,2V/ECS.**



A inserção do Bi à liga parece tornar os processos mais complexos. Diferenças mais acentuadas podem ser observadas nos gráficos de EIE obtidos, quando comparados aos demais materiais investigados (comparar com as Figuras 64 a 65).

No potencial de +1,7 V é bem claro o aumento do tamanho dos arcos capacitivos em função do número de ciclos (Figura 66 (a)). Para o ciclo 400 observa-se a tendência de dois arcos, indicando a ocorrência de dois processos distintos. A análise do gráfico de Bode-fase reforça esses resultados, onde podem ser observadas duas constantes de tempo que podem ser associadas aos processos de corrosão da liga. Na região de médias frequências, a primeira constante de tempo pode ser associadas às reações do eletrólito com os elementos de adição de

liga (Sn e/ou Bi) e a segunda constante, localizada em frequências mais baixas, é atribuída as reações do eletrólito com a matriz de Pb. Em estudos realizados por Osório, Peixoto e Garcia (2009) com ligas de Pb-Sb, ele também atribuiu as constantes de tempo em frequências mais baixas a reação do eletrólito com Pb e em frequências mais altas as reações das fases ricas em Sb. O formato dos gráficos de Bode-módulo nesse estudo com a liga Pb-Sn-Bi, foram muitos semelhantes aos observados por Osório, Peixoto e Garcia (2009) com a liga de Pb. Não foi encontrado na literatura, estudos de EIE para ligas contendo Bi.

Assim como nos demais sistemas investigados, observou-se também maior valor de módulo de impedância para número de ciclos maiores. Comparando os gráficos de Bode, no potencial de +1,7 V para a liga Pb-Sn-Bi (Figura 66 (a2)) com a liga Pb-Sn (64 (a2)) é possível observar o deslocamento dos picos máximos de ângulo de fase, como também foi evidenciado também para a liga com cálcio. Contudo esse deslocamento foi mais acentuado para a liga de Bi, mostrando que o Bi também influenciou na velocidade dos processos.

Maior variabilidade foi observada entre os valores de ângulo de fase máximo para os dois potenciais investigados para a liga de Pb-Sn-Bi. Os valores de ângulos de fase observados indicam a contribuição capacitiva e resistiva nas regiões de média e alta frequência.

**Tabela 13: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Bi ao longo dos ciclos (potencial de +1,7V/ECS).**

Parâmetro	Número de ciclos			
	100	200	300	400
$R_{el}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	1,558	1,594	1,621	1,8
$Z_{CPE1}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,06665	0,04104	0,004108	0,02272
$Z_{CPE2}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,001018	0,01387	0,03091	0,01638
$n_1$	0,8679	0,856	1	0,9846
$n_2$	0,4372	0,8253	0,7702	0,7245
$R_1$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	8,504	20,31	25,4	31,85
$R_2$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	2,126	1,237	3,493	9,081
$X^2$	0,04963	0,04595	0,04962	0,07321

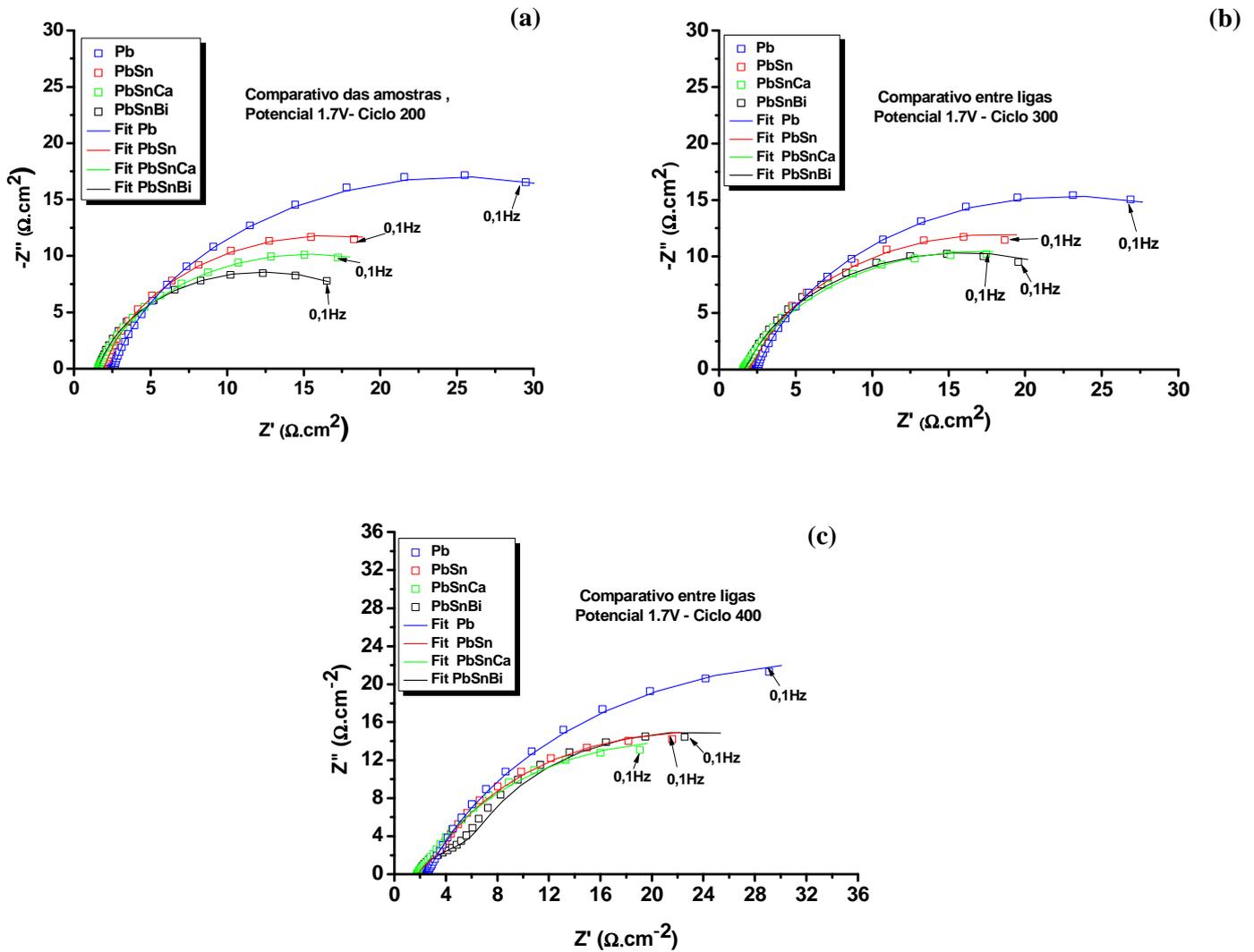
**Tabela 14: Parâmetros de Impedância para a liga de Pb-Sn-Bi ao longo dos ciclos (potencial de +2,2V/ECS).**

Parâmetro	Número de ciclos			
	100	200	300	400
$R_{el}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	1,552	1,575	1,594	1,664
$Z_{CPE1}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,04906	$2,613 \times 10^{-3}$	$5,283 \times 10^{-6}$	0,2502
$Z_{cpe2}$ ( $F\text{ cm}^{-2}$ )	0,1183	0,02999	0,02437	3,698
$n_1$	0,9581	1	0,328	0,8776
$n_2$	0,9835	0,9048	0,8941	0,5816
$R_1$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	0,9424	1,646	1,895	2,435
$R_2$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	0,1871	0,00537	0,2207	0,1732
$X^2$	$6,912 \times 10^{-3}$	$6,573 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$54,35 \times 10^{-6}$

Como nos demais sistemas, observou-se o aumento da  $R_1$  e  $R_2$  com o aumento do número dos ciclos, indicando que os depósitos formados em função do número de ciclos, estão dificultando os processos de transferência de carga e aumentando a resistência a polarização do sistema. A análise dos valores de  $n$  reforça os resultados de MEV (Figura 59), que mostraram a presença de depósitos porosos e topografia irregulares.

Para melhor efeito comparativo da influência dos potenciais e do número de ciclos, foram plotados gráficos de Nyquist que relacionam os dados de EIE, anteriormente apresentados, em função das ligas investigadas, para os potenciais de +1,7 V e +2,2 V, os quais são apresentados, respectivamente nas Figuras 67 e 68.

**Figura 67. Diagramas de Nyquist para diferentes ciclos em função das ligas investigadas para o potencial de 1,7V/ECS – Ciclo: (a) 200; (b) Ciclo 300 e (c) 400.**



A análise da Figura 67 mostra que o Pb puro tem maior impedância, o que pode estar associado a formação generalizada de sulfato na superfície do Pb, como foi apresentado nas imagens de MEV, (Figura 58 (a)). O Pb apresentou maiores valores de resistência da camada porosa, atribuída às camadas de sulfato mais externas de caráter poroso (R1) à resistência de barreira (R2), associada à formação e adsorção de intermediários nas regiões de poros.

Observou-se para todos os ciclos, redução do módulo de impedância para as ligas contendo Sn (Pb-Sn; Pb-Sn-Ca), quando comparadas ao Pb-puro, o que é associado ao efeito de dopagem do PbO pelos óxidos de estanho formado. De forma geral, os valores de módulo de impedância para o potencial de +1,7 V, para as ligas contendo Sn, foram bastante próximos,

contudo diferenças podem ser observadas. A seguinte ordem de tamanho para os arcos capacitivos foi obtida: Pb > Pb-Sn > Pb-Sn-Ca > Pb-Sn-Bi, nos primeiros 200 ciclos. Com o aumento do número de ciclos a diferença torna-se menos pronunciada.

A amostra de PbSn, apresentou o segundo maior módulo de impedância em todos os ciclos. Possivelmente, esse comportamento está associado à influência do processo de corrosão da fase rica em estanho. Apesar de óxidos de estanho promoverem a dopagem do óxido de chumbo, aumentando assim a condutividade da camada barreira, percebe-se que esse efeito de dopagem no potencial de +1,7 V foi mais reduzido, sugerindo que a formação de compostos de Sn, nesse potencial, tenha contribuído mais para o fechamento de poros por meio de espécies adsorvidas e, conseqüentemente, para o aumento da resistência da camada do depósito. Contudo, apesar desse efeito, foi identificada a maior susceptibilidade dessa liga à corrosão localizada (Figura 45(a)).

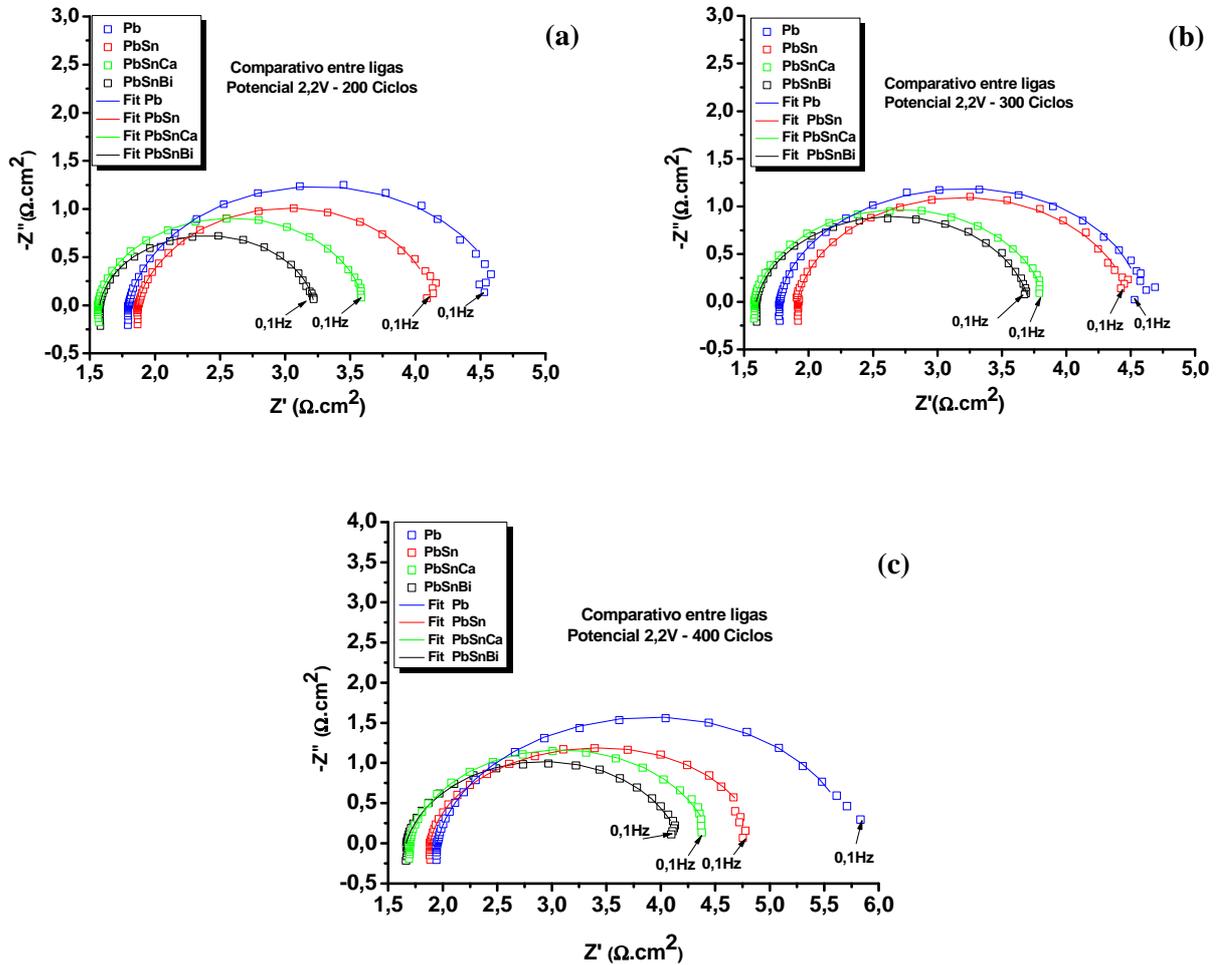
Em seguida, a liga de Pb-Sn-Ca apresentou o terceiro maior módulo de impedância. Como foi visto nas análises de corrosão (Figura 46), essa liga corroeu preferencialmente nos contornos de grão. De acordo com Rand (2002) o Sn e o Ca segregam em regiões diferentes, o Ca no centro, e o Sn nos contornos dos grãos. Fases solúveis e insolúveis podem ser formadas, contribuindo, respectivamente, para o aumento da mobilidade iônica no interior dos poros, mediante a solubilização por ácido, e para o entupimento de poros, via processo de adsorção (BOURGUIGNON et al (2003)). Possivelmente, houve formação de fases solúveis, ou mesmo permeação de eletrólito de forma mais acentuada, (tratando-se de uma camada muito porosa), o que justificaria os arcos capacitivos menores, quando comparados à liga de Pb-Sn.

De forma geral a liga de Pb-Sn-Bi apresentou menores arcos capacitivos, sugerindo uma maior condutividade das camadas de depósitos formadas, evidenciando mais uma vez que o Bi não gerou efeitos deletérios no efeito de dopagem do Sn.

Uma análise geral permite inferir que no potencial de +1,7 V a liga de Pb apresentou comportamento mais resistivo, e a liga de Pb-Sn-Bi mostrou a formação de depósitos mais condutivos. Deve ser ressaltado que diversos processos e parâmetros estão envolvidos e contribuem para as características dos sistemas eletroquímicos estudados: a morfologia dos cristais formados, efeito de dopagem, porosidade da camada e cinética de nucleação entre outros, os quais foram discutidos ao longo do trabalho.

No comparativo das ligas no potencial de +2.2 V entre ciclagens (Figura 68 ) observa-se grande associação com os resultados no potencial de +1.7 V.

Figura 68. Diagramas de Nyquist para diferentes ciclos em função das ligas investigadas para o potencial de 2,2V/ECS – Ciclo: (a) 200; (b) Ciclo 300 e (c) 400.



A análise do comportamento das diferentes ligas no potencial de +2,2 V revelou a seguinte ordem de condutividade dos depósitos formados:  $\text{Pb} < \text{Pb-Sn} < \text{Pb-Sn-Ca} < \text{Pb-Sn-Bi}$ .

A maior impedância do Pb pode ser atribuída à espessa camada  $\text{PbO}_2$  formada e à presença de resquícios de sulfatos básicos proveniente do início do ciclo, que são menos condutivos.

O aumento da condutividade observada para a liga Pb-Sn em comparação ao Pb, evidencia o efeito de dopagem promovido pelos óxidos de estanho formados, que promovem uma conversão mais rápida do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$ . Também explica a maior susceptibilidade à corrosão por pite, que foi observada para essa liga, comparada ao Pb puro.

As ligas ternárias (Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi) apresentaram melhor condutividade. A liga Pb-Sn-Bi indicou, em todos os ensaios não afetar o efeito de dopagem do Sn, havendo até um melhoramento, quando comparado à liga de Pb-Sn. Esse comportamento pode ser atribuído à

morfologia da camada de depósito formada no potencial de +1,7 V (Figura 58(a)), que mostrou a formação de cristais de  $\text{PbSO}_4$  de forma isolada. Acredita-se que em potenciais mais altos, a conversão a  $\text{PbO}_2$  é facilitada, quando comparado a um material com formação generalizada de  $\text{PbSO}_4$ , como o Pb.

No caso da liga de Pb-Sn-Ca, com base nos resultados de MEV e EDS, que mostram a presença de cristais de  $\text{PbSO}_4$ , mesmo em potenciais mais altos, indicam que o Ca afetou a dopagem ocasionada pelo Sn. Desse modo, era esperado um efeito mais resistivo para essa camada, em relação ao Sn. O comportamento observado pode ser explicado mediante a morfologia da camada de  $\text{PbO}_2$  obtida para essa liga, que se mostrou mais porosa (Figura 60 (c)), apresentado micro e macro porosidades, quando comparada à liga contendo apenas Sn (Figura 60 (b)), o que justifica esse aumento da condutividade observado. A amostra de Pb-Sn-Bi apresentou menor módulo de impedância, resultado da formação dos óxidos de estanho e maior efeito de dopagem alcançada.

## 6 CONCLUSÕES

A adição de elementos de liga ao Pb promoveu modificações significativas na microestrutura dos materiais. Microestrutura mais grosseira foi observada para a liga Pb-Sn. A introdução do Ca e Bi, para as ligas ternárias (Pb-Sn-Ca e Pb-Sn-Bi) promoveu um efeito refinador às ligas, sendo observado grãos menores e contornos mais definidos.

A adição de elementos de liga Sn e Bi ao Pb promoveu melhoramento nas propriedades mecânicas resultado do fenômeno de solução sólida, sendo o efeito de melhoria nas propriedades mais pronunciado para a liga Pb-Sn-Ca, tanto no ensaio de tração quanto no de microdureza. Esse comportamento foi associado a uma estrutura do tipo 'puzzle' formada, que embarreira as discordâncias e por consequência a ductilidade da liga com cálcio.

O ensaio de voltametria cíclica na faixa de potencial investigada, evidenciou a formação de voltamogramas típicos para o Pb e suas ligas, com picos na região anódica associados ao processo de oxidação do Pb e nos potenciais mais altos, processo de evolução de oxigênio; referente ao carregamento do acumulador. Na região catódica, processo de descarga do acumulador, observou-se para todos os materiais, um único o pico de potencial catódico, que é referente à redução do  $PbO_2$  a  $XPbO.PbSO_4$ .

A adição dos elementos de liga intensificou o processo de evolução de oxigênio.. A liga de Pb-Sn-Bi foi a que apresentou maior taxa de evolução de gases, observando-se a ocorrência desse fenômeno em potenciais mais baixos, do que os demais materiais, para todos os ciclos investigados. Esse efeito é muito danoso, pois ocasiona a perda de capacidade prematura do acumulador, devido à descarga na placa negativa em um processo eletroquímico quase irreversível.

A análise dos picos de potencial catódicos em função do número de ciclos evidenciou para todos os materiais duas regiões distintas: uma de corrente transiente, e outra de corrente estável. Com exceção da liga Pb-Sn-Bi, a região de estabilidade só acontece a partir do ciclo 100, indicando que análises mais seguras são efetivadas por meio de análises com maior número de ciclos. A liga de Pb-Sn-Bi apresentou uma tendência à estabilização a partir do ciclo 250. O presente trabalho ajudou a elucidar o momento correto de avaliação das propriedades nos testes de voltametria cíclica, visto que em muitos estudos apresentados na literatura, os estudos são realizados em com poucos ciclos, podendo levar a interpretações errôneas dos resultados, por ainda estar na região transiente.

A previsão da corrosividade das ligas em função do pico de potencial catódico mostrou divergências quando comparada à taxa de corrosão via ensaio gravimétrica. Pela análise dos

picos de corrente catódica observou-se a seguinte sequência de corrosividade: Pb-Sn-Ca > Pb-Sn-Bi > Pb-Sn > Pb. Enquanto que os resultados de perda de massa mostraram o seguinte comportamento de taxa de corrosão: Pb > Pb-Sn > Pb-Sn-Ca > Pb-Sn-Bi.

A análise conjunta do processo de corrosão por MEV indicou diferentes mecanismos de corrosão para as ligas investigadas. Foi evidenciado que a análise da corrosividade de picos de potenciais catódicos só pode ser utilizada quando se tratar de mesmo mecanismo de corrosão.

O Pb puro apresentou corrosão generalizada, sendo evidenciado ataque nos grãos, com a presença de perda de material em toda a superfície. Enquanto para as ligas, observou-se corrosão mais intensa nas regiões de contorno de grão, o que foi associado à dissolução anódica facilitada do elemento de liga precipitado nessa região. A liga Pb-Sn foi a que apresentou maior susceptibilidade à corrosão por pite.

Os resultados de DRX e MEV/EDS para estudo dos depósitos nos potencial de +1,3V; +1,7 V e +2,2 V foram coerentes com os ensaios voltamétricos. De forma geral para o potencial +1,3 V foram identificados preferencialmente cristais de PbSO<sub>4</sub>; nos potencial de 1,7V, uma composição mais complexa, constituída de óxidos de Pb, compostos básicos de Pb e óxidos dos demais elementos de liga envolvidos. No potencial de +2,2V, ficou evidenciado uma drástica modificação morfológica, com dissolução dos cristais formados, confirmando a formação a camada de PbO<sub>2</sub>.

Diferentes cinéticas de formações e nucleação de cristais foram observadas em função do potencial investigado e dos elementos presentes na liga. Em potencial de +1,3 V as camadas observadas apresentaram totalmente sulfatadas, com variação no tamanho dos cristais. No potencial de +1,7 V o Pb apresentou maior quantidade de cristais de sulfato com tamanhos maiores. A liga de Sn teve uma redução significativa no tamanho dos cristais de sulfato, e boa uniformidade dos cristais formados. A liga Pb-Sn-Ca apresentou uma grande variabilidade no tamanho dos cristais. A presença do elemento Bi mostrou a formação de cristais isolados.

O estudo morfológico dos depósitos no potencial de +2,2 V em diferentes ligas ainda não havia sido retratado na literatura. O presente estudo evidenciou que o tipo de elemento de liga influencia na morfologia da camada de PbO<sub>2</sub> formada nesse potencial, o que pode influenciar na condutividade da camada formada mediante a variação de porosidade formada. No geral, todas as amostras apresentaram irregularidades topográficas e presença de porosidade. A amostra de Ca, foi a única que apresentou cristais de sulfato no potencial de +2,2 V, o que prejudicaria, o efeito de condutividade da camada, contudo esse efeito foi superado pela presença de elevada porosidade na camada (presença de micro e macro porosidade).

O circuito equivalente utilizado para simulação demonstrou boa adequação com as curvas experimentais, podendo explicar o comportamento das camadas de depósitos, considerando as mesmas formadas por uma camada de corrosão porosa mais externa e uma camada barreira, mais próxima à superfície do eletrodo, esta última dependente da formação e adsorção de intermediários nas regiões ativas do eletrodo. A escolha de elementos de fase constantes, foi bastante adequada, dada a grande quantidade de defeitos superficiais (rugosidade e porosidade) que foram observadas nas análises de MEV. Os valores de  $n_1$  e  $n_2$  encontrados reforçaram a ocorrência de superfícies irregulares.

Para todos os materiais investigados, os depósitos apresentaram-se mais resistivos em potenciais mais baixos e mais condutivos no potencial de +2,2 V. O que foi associado a maior presença de  $PbSO_4$  (efeito dielétrico) em potenciais mais baixos, e sua conversão a  $PbO_2$  (efeito de semiconductor degenerado), o que foi evidenciado pela redução dos arcos capacitivos no Diagrama de Nyquist.

Os resultados de EIE mostraram que ocorre uma redução na condutividade das camadas de depósitos formadas com o aumento do número de ciclos aplicados. Esse comportamento evidencia que acumuladores em operação de ciclagem tendem a perder a capacidade de carga, devido ao crescimento da espessura das camadas e fechamento de poros, o que aumentaria a resistência à polarização e à transferência de carga no sistema, o que foi evidenciado pela tendência de aumento dos valores de  $R_1$  e  $R_2$  em função do número de ciclos aplicados.

Os gráficos de Bode elucidaram a presença de, no mínimo, duas constantes de fase para todos os sistemas investigados. Nos ensaios de EIE, o Pb mostrou maior estabilidade ao longo dos ciclos, para o mecanismos reacionais do Pb, observando-se praticamente sobreposição das curvas de Bode fase nas regiões correspondentes a segunda constante de tempo, associada as reações desse elemento. A introdução do Sn promoveu deslocamento para regiões de baixa frequência. Esse efeito foi mais pronunciado nas ligas ternárias (Pb-Sn-Ca) e (Pb-Sn-Bi), indicando que reações do eletrólito com os outros elementos (Ca e Bi), retardam a cinética das reações envolvendo o Pb.

Na análise comparativa entre as ligas observou-se a seguinte a ordem de condutividade para os depósitos formados nos diferentes materiais:  $Pb < Pb-Sn < Pb-Sn-Ca < Pb-Sn-Bi$ . A redução da impedância nas ligas foi associada ao efeito de dopagem promovido pelos óxidos de Sn.

No caso das ligas ternárias, o Ca, apesar de ter mostrado um efeito deletério na dopagem dos óxidos de estanho, pela análise de MEV (presença de sulfatos em potencial de +2,2 V), mostrou maior condutividade, e que foi associado a formação de fases solúveis e elevada

porosidade da camada de  $\text{PbO}_2$  formada. O elemento Bi promoveu um aumento significativo na condução da camada de  $\text{PbO}_2$ , o que foi evidenciado por menores arcos capacitivos.

O trabalho evidencia que o processo de corrosão em eletrodos positivos de acumuladores Pb/ácido é inevitável. A formação de corrosão com produtos mais resistivos é danosa para sistemas em ciclagem, pois conferem grandes taxas de descarga e morte prematura do acumulador.

Para aplicação em ciclagem que exigem boas propriedades mecânicas, devido a perda de espessura das grades, a liga de Ca, mostra-se ser a mais efetiva, mesmo não sendo a mais condutiva no potencial. Essa conclusão deve-se ao fato da liga Pb-Sn-Ca ter apresentado melhores resultados de resistência mecânica; menor taxa de corrosão que o Pb puro e Pb-Sn, e próximos aos observados para a liga Pb-Sn-Bi; maior porosidade da camada de  $\text{PbO}_2$  formada (presença de micro e macro porosidades) e menores taxas de evolução de oxigênio que a liga Pb-Sn-Bi, além de ter se mostrado mais resistente à corrosão por pite do que as ligas Pb-Sn e Pb-Sn-Bi.

Apesar da liga de Bi ter se mostrado a mais condutiva, ela apresentou menor desempenho nos resultados mecânicos e mostrou-se mais susceptível à corrosão por pite do que a liga ternária contendo Ca. O efeito mais negativo dessa liga foi nos ensaios de voltametria cíclica, onde as maiores taxas de evolução de oxigênio foram observadas, o que pode promover em operação, a falha precoce no funcionamento do acumulador

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] ALKIRE R.D., KOLB D.M., *Advanced in electrochemical sciences and engineering*, 8ed, The Netherlands- Wiley interscience, New York - 2003.
- [2] ANDERSON J.S., STERNS. M., "Further studies on the anodic corrosion of lead in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions" *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, v.11, n.4, pp. 272-285, Dec 1959.
- [3] ARCHDALE. G., HARRISON J.A., "The anodic dissolution of Pb in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, v.39 ,n.2, pp. 357-366, Oct 1972.
- [4] ASTM E8M-95a: *Standard test methods for tension of metallic materials*. Annual book of ASTM Standards; copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, Feb 2008.
- [4] BAGSHAW. N.E., "Lead alloys: past, present and future" *Journal of Power Sources*, v. 53, n. 1, pp. 25-30, Jan. 1995.
- [5] BARD. A.J., FAULKNER. L.R., *Electrochemical methods* , 2ed, JOHN WILEY & SONS, INC-2001
- [6] BARSOUKOV; E.,MACDONALD J.R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2ed, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc- 2005.
- [7] BODE. H., "Discussion of "Anodic Corrosion and Hydrogen and Oxygen Overvoltage on Lead and Lead Antimony Alloys" [P. Ruetschi and B. D. Cahan (pp. 406–413, Vol. 104)]", *Journal of the American chemical society*, v.105 , n.6, pp. 361, 1958.
- [8] BOGGIO. A., MAJA. M., PENAZZI. N., "Effects of antimony on the electrochemical behavior of lead dioxide in sulphuric acid " *Journal of Power Sources*, v. 9, n. 2, pp. 221-230, Mar-Apr. 1983
- [9] BOLOTOVSKY, V.I., "Lead calcium alloys in the production of lead/acid batteries", *Journal of Power Sources*, v. 33, n. 1-4, pp. 51-57, Jul. 1991.
- [10] BORCHERS. H., ASSMANN. H., "Einfluss von auslagertemperatur und verformung auf das entmischungsverhalten einer PbCa 0,06 Sn 0,70 legierung." *Metall*, v.33 , n.9, pp. 936-941, 1979.
- [11] BOURGUIGNON. G., *Amélioration du comportement électrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaïque*, Tese de D.Sc., Thèse faculté des Sciences et tecnologia, Nancy, França, 2013.
- [12] BOURGUIGNON, G., MAITRE. A., ROCCA. E.,STEINMETZ. J., TOURCHEAUX. L., "Eletrochemical study in sulphuric acid of the hardening L1 phases of Pb-Ca-Sn alloys", *Journal of Power Sources*, v.113, n. 2, pp. 301-307, Jan. 2003.

- [13] BURASHNIKOVA, M. M., KAZARINOV, I. A., ZOROTOVA, I. V., "Nature of contact corrosion layers on lead alloys: A study by impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources*, v. 207, n. 2, pp. 19-29, Jun. 2012.
- [14] BURASHNIKOVA, M. M., ZOROTOVA, I. V., "Pb-Ca-Sn-Ba Grid alloy for valve-regulated lead acid batteries", *Scientific Research*, v. 207, n. 2, pp. 9-15, Oct. 2013.
- [15] CALLISTER. W.D., *Materials Science and Engineering: An introduction*, 5ed, Jhon Wiley & Sons, inc., 2000.
- [16] CLARK G.L., TYLER. W.P., "Studies on lead oxides.<sup>1</sup> II. Hydrous, normal and active lead monoxides ", *Journal of the American chemical society*, v.61 , n.1, pp. 58-65, 1939.
- [17] CULPIN. B., HOLLENKAMP. A.F., RAND. A.J., "The effect of tin on the performance of positive plates in leads/acid batteries " *Journal of Power Sources*, v. 38, n. 1-2, pp. 63-74, Mar-Apr. 1992.
- [20] DANIEL. C., BESENHARD. J.O., *Handbook of battery materials*, second, completely revised and enlarged edition, Wiley-VCH verlag GmbH 1 Co. KGaA, Boschstr.12,69469 Weinheim, Germany 2011.
- [21] DA SILVA. J.E., "A review of soft-lead specification in light of the requirements of valve-regulated lead/acid batteries" *Journal of Power Sources*, v. 67, n. 1-2, pp. 251-255, Jul-Agu. 1997.
- [22] DA SILVA M.F.C.G., "Voltametria Cíclica — Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Electronica" *Técnica experimentais, Química V70*, pp 20-26 ,1998
- [23] DAYTON T.C., EDWARDS. D.B., "Castability of lead-antimony alloys for battery grids, with particular reference to nucleation techniques" *Ibid.*, pp 59-66.
- [24] DIETZ. H., GARCHE. J., WIESENER., "The effect of additives on the positive lead-acid battery electrode" *Journal of Power Sources*, v. 14 n. 4, pp. 305-319, Apr 1985.
- [25] EC-LAB software, *Techniques and applications*, Biologic Science Instruments version 10.37, Jan 2014
- [26] EDWARDS. D.B., SRIKANTH V.S., " Evaluation of follow, glass microspheres used as an additive in positive, lead/acid battery paste" *Journal of Power Sources*, v. 34, n. 3, pp. 217-232, Apr. 1991.
- [27] EL-GHACHCHAM-AMRANI. A., *Lead-calcium-tin alloys for batteries: Mechanical Properties-Structures-Resistance to the Corrosion in Sulfuric Acid. Comparison of Primary and Secondary Leads*, Tese de D.Sc., Nancy I, Lorraine, França, 1995.
- [28] FOURNELLE.R.A., CLARK. J.B., "The genesis of the cellular precipitation reaction", *Metallurgical Transactions*, v.3 ,n.11, pp. 2757-2767, 1972.

- [29] FOURNELLE.R.A., "Discontinuous coarsening of lamellar cellular precipitate in an austenitic Fe- 30wt%Ni-6wt%Ti alloy . Morphology", *Acta Metallurgica* , v.27 ,n.7, pp. 1135-1145, 1979.
- [30] FREDERIC. R., *Etude et compréhension des mécanismes de vieillissement des alliages de plomb-calcium* , Tese de D.Sc., l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, França, 2007.
- [31] FUCHIDA. K., OKADA. K., HATTORI. S., KONO. M., TAKAYAMA. T., et al Final Rep. ILZRO Project LE-276, ILZRO, Research Triangle Park, NC, USA, 1982.
- [32] GARCIA L.R., OSÓRIO. W.R., GARCIA. L.R.," Correlação entre propriedades mecânicas e arranjo dendrítico de ligas Sn-Zn utilizadas em solda sem presença de chumbo " *Jornal Matéria*, v.14, n.2, pp. 767-776, Aug 2009.
- [33] GARCHE. J., DIER; C., MOSELEY. P., OGUMI. Z., RAND. D., SCROSATI. B.,*Encyclopedia of electrochemical power source* ,2ed, The Netherlands- Amsterdam, Radarweg 29, 1043 NX, Elsevier - 2011.
- [34] GARCHE. J., "Passivation of the positive electrode of the lead/acid battery: a consequence of self-discharge" *Journal of Power Sources*, v. 30 n. 1-4, pp. 47-54, Mar-Apr 1990.
- [35] GARRETT. A.B., VELLENGA. S., FONTANA.C.M., "The solubility of red, yellow, and black lead oxides (2) and hydrated lead oxide in alkaline solution. The character of the lead-bearing ion" *Journal of American chemical society*, v. 61, n.2, pp. 367-373, Feb. 1939.
- [36] G. PLANTÉ, C.R. Acad. Sci. paris XLIX (1859) 402.
- [37] G. PLANTÉ, C.R. Acad. Sci. L (1860) 640.
- [38] HARDY. D., MARX. R., "New developments in battery oxide production " *Journal of Power Sources*, v. 38, n. 1-2, pp. 75-85, Mar-Apr. 1992.
- [39] HILGER J.P., BOULAHROUF. A., HERTZ. J. CAILLERIE.J.L, "Structural hardening of lead calcium cast and wrought alloys for batteries" *Lead battery power for the 90's*, Lead Development Association, pp. 14-21, 1989.
- [40] HILL R.J., " Calculated x-ray powded diffraction data for phases encountered in lead/acid battery plates" *Journal of Power Sources*, v. 9 n. 1, pp. 55-71, 1983.
- [41] HOFMANN. W., *Lead And Lead alloy*, 2ed, Springer-verlag Heidelberg GmbH, 1970 1970,
- [42] JUMAN ., " Gaston Planté et le accumulateurs eletriques " Conference de M.L, June 1934.
- [43] KADISH K., GUILARD. R., SMITH K.M., *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines Spectroscopic and electrochemical characterization* , Vol 16, Academic Press, Dez 2012.
- [44] KIEHNE. H.A., *Battery Technology Handbook* , 2ed,Expert-verlag GmbH, Fachverlag fur Wirtschaft & Technik Wankelstrasse 12, D-71272, Renningen-Malsheim, Germany -2003,

- [45] LANDER. J.J., "Anodic corrosion of lead in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution" Journal of the electrochemical society, v.98 ,n.6, pp. 213-219, 1951.
- [46] LANDER. J.J., "Further studies on the anodic corrosion of lead in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions" Journal of the electrochemical society, v.103 ,n.1, pp. 1-8, 1956.
- [47] LANDER. J.J., "Some Preliminary Studies of Positive Grid Corrosion in the Lead-Acid Cell " Journal of the electrochemical society, v.98 ,n.6, pp. 220-224, 1951.
- [48] LINDEN, D., REDDY. T.B., *Handbook of batteries*, 3ed, The McGraw-Hill Companies, Inc - 2002.
- [49] MAC Engineering and Equipment Company," The ABC's of oxide production" Inc., USA, 2001.
- [50] MAO G.W., SABATINO.A., U.S. Patente 3,948,680 (April 6, 1976)
- [51] MAO G.W., SABATINO.A., U.S. Patente 3,988,165 (Oct 26, 1976)
- [52] MASKALICK N.J., "Accelerated Life Testing of Lead-Acid Industrial Motive Power Cells" Journal of the electrochemical society, v.122 ,n.1, pp. 19-25, 1975.
- [53] MAYER M.G., RAND. D.A.J., "Lead oxide for lead/acid battery positive plates: Scope for improvement?" Journal of Power Sources, v. 59, n. 1-2, pp. 17-24, Mar-Apr 1996.
- [54] MYERS M., VAN HANDLE. H.R., DIMARTINI. C.R.," Effects of Calcium, Tin, and Bismuth on the Early Strength of Calcium-Lead", Journal of the electrochemical society, v.121 ,n.11, pp. 1526-1530, 1974.
- [55] ORAZEM M.E., TRIBOLLET. B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 1ed, Published by Jhon Wille & Song, Hoboken, New Jersey - 2008.
- [56] OSÓRIO, W.R., PEIXOTO, L.C GARCIA, A, "Comparison of electrochemical performance of as-cast Pb-1wt.%Sn and Pb-1 wt.%Sb alloys for lead- acid battery components", *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 2, pp. 1726-1730, Dec. 2009.
- [57] PALMER. V.R., *Estudo da Sulfatação durante a Formação de Placas Positivas Empastadas de Bateria de chumbo-ácido*, Dissertação de M.Sc., UFPA, Curitiba-PR, Brasil, 2008.
- [58] PATNAIK. P., *Handbook of inorganic chemical*, v.1, The McGraw-Hill companies 2003.
- [59] PAVLOV.D., BACHTAVEVA. E., "Structural properties of the PbO<sub>2</sub> Active mass determining its capacity and the "Breathing"of the positive plate during cycling", Journal of the electrochemical society, v. 113 n. 2, pp. 241-248, 1986.
- [60] PAVLOV D., DAKHOUCHE. A., ROGACHEV T., " Influence of arsenic, antimony and bismuth on the properties of lead/acid batteries positive plates" Journal of Power Sources, v. 30 n. 1-4, pp. 1171-129, Mar-Apr. 1990.

[61] PAVLOV. D., IGNATOVA. S., "Breathing of the lead-acid battery negative plate during cycling", *Journal of applied electrochemistry*, v. 17 n. 4, pp. 715-723, Jul 1987.

[62] PAVLOV.D., IORDANOV. N., "Growth processes of the anodic crystalline layer on potentiostatic oxidation of lead in sulfuric acid", *Journal of the electrochemical society*, v. 117 n. 9, pp. 1103-1109, 1970.

[63] PAVLOV, D., *Lead-Acid Batteries science and technology*, 1ed, The Netherlands- The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford, Elsevier - 2011.

[64] PAVLOV.D., "Mechanism of the anodic oxidation of lead in sulphuric acid solution", *Berichte der bunsengesellschaft fur physikalische chemie* v. 71 n. 4, pp. 398-404, Jun 1967.

[65] PAVLOV. D., POPOVA. V., "Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode", *Eletrochimica Acta*, v. 15 n. 9, pp. 1483-1491, Sep 1970.

[66] PAVLOV.D., "Processes of formation of divalent lead oxide compounds on anodic oxidation of lead in sulphuric acid", *Eletrochimica Acta*, v. 13 n. 10, pp. 2051-2061, Oct 1968;

[67] PAVLOV.D., POULIEFF. C.N., KLAJA. E., IORDANOV. N., "Dependence of the composition of the anodic layer on the oxidation potencial of lead in sulfuric acid", *Journal of the electrochemical society*, v. 116 n. 3, pp. 316-319, 1969.

[68] PAVLOV. D., ROGACHEV. T., "Dependence of the phase composition of the anodic layer on oxygen evolution and anodic corrosion of lead electrode in lead dioxide potential region", *Eletrochimica Acta*, v. 23 n. 11, pp. 1237-1242, Nov 1978.

[69] PEIXOTO, L.C., OSÓRIO, W.R., GARCIA, A., "The interrelation between mechanical properties, corrosion resistance and microstructure of Pb-Sn casting alloy for lead-acid battery components" *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 2, pp. 621-630, Jan. 2010

[70] POURBAIX V.M., *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C Valve regulated lead-acid batteries*, V.76 Issue 10, Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter. Verlag: Gauthier-Villars & Cie., Paris, France 1964.

[71] PRENGAMAN R.D., " Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing" *Journal of Power Sources*, v. 95 n. 1-2, pp. 224-233, Mar 2001.

[72] PRENGAMAN R.D., " Improved grid alloys for deep-cycling lead-calcium batteries" *Journal of Power Sources*, v. 33 n. 14, pp. 13-20, Jul 1991.

[73] PRENGAMAN R.D., "Metallurgy of recycled lead for recombinant batteries" *Journal of Power Sources*, v. 42 n. 1-2, pp. 25-33, Jan 1993.

[74] QUEIROZ, M.B., *Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação*, Tese de D.Sc., UAEQ/UFCG, Campina Grandes, PB, Brasil, 2014.

[75] RAND, D.A.J., MOSELEY. P.T., GARCHE.J., PARKER. C.D., *Valve regulated lead-acid batteries*, 1ed, The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford, Elsevier - 2004.

[76] RICE. D.M, " Effects of bismuth on the electrochemical performance of lead/acid batteries" *Journal of Power Sources*, v. 28 n. 1-2, pp. 69-83, Mar 1989.

[77] RICE. D.M., MANDERS. J.E., "A review of soft-lead specification in light of the requirements of valve-regulated lead/acid batteries" *Journal of Power Sources*, v. 67, n. 1-2, pp. 251-255, Jul-Agu. 1997.

[78] RITCHIE. E.J., BURBANK J., "PbO<sub>2</sub> in the lead-acid cell II cycling and overcharge on pure and antimonial lead grids", *Journal of the electrochemical society*, v.117 ,n.3, pp. 299-305, 1970.

[79] RUETSCHI. P., ANGSTADT. R.T., "Anodic oxidation of lead at constant potential" *Journal of the electrochemical society*, v.111 ,n.12, pp. 1323-1330, 1964.

[80] SANHUEZA. A.E.C., *Desenvolvimentos na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido*: Processos alternativos de recuperação de chumbo, Tese de D.Sc., UNESP, Bauru, SP, Brasil, 2007.

[81] SCHMIDT, "Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery – The genesis of the first practical rechargeable battery" *Journal of Power Sources*, v. 195, pp. 4424 -4434 , Jul 2016.

[82] SCHUMACHER E.E., PHIPPS. G.S., "Some physical and metallurgical properties of lead-calcium alloys for storage cell grids and plates", *Journal of the electrochemical society*, v.68 ,n.1, pp. 309-319, 1935.

[83] STEYER P., STEINMETZ. J., HILGER J.P., "The effect of the lead alloy hardening process in electric vehicle storage batteries on corrosion resistance ", *Journal of the electrochemical society*, v.145 ,n.9, pp. 3183-3189, 1998

[84] TODD. G., PARRY. E., "Character of lead hydroxide and basic lead carbonate", *Nature, International journal of science*, v.202 , n.1, pp. 386-387, Apr 196

[85] TSUBAKINO. H., TAGAMI. M., IOKU. S., YAMAMOTO, A., "Precipitation in lead-calcium alloys containing tin " *Metallurgical and Materials Transactions A Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 27, n 6, pp. 1675-1682, Jun 1996

[86] VALERIOTE. E.M.L., "Composite cell testing of corrosion-resistant pasted lead acid battery grids", *Journal of the electrochemical society*, v.128 ,n.7, pp. 1423-1433, 1981.

[87] WEAST R.C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*, Ed 62 e 63 Universidade da Califórnia, USA, CRC Press, 1982.

[88] WERTZ. J.A., CLOUGH. T.J., "Development of advanced lead acid batteries for electric vehicles. The use of additives to increase performance and extend life. I. AGM cells" *Conference: Battery Conference on Applications and Advances*, Agu 2002.

[89] WERTZ. J.A., CLOUGH. T.J., "Life and capacity improvements in lead acid batteries through metal control additives " The sixteenth annual battery conference on application and advance. Pg 87. 2001

[90] WOLF E.F., BONILLA. C.F., "Formation of lead monoxide as a cable sheath corrosion product", Journal of the electrochemical society, v.79 ,n.1, pp. 307-329, 1941.

[91] WOLYNEC. S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, 1ed, The Netherlands- Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo -SP, 2003.

[92] YEO. I. H., JOHNSON. D.C., "Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reaction, Effect of groups IIIA and VA Metal oxides in electrodeposited  $\beta$ -Lead Dioxide electrodes in acidic media ", Journal of the electrochemical society, v.134 ,n.8, pp. 1973-1977, 1987.

[93] XU, J.,LIU, X., LI, X., DONG, C.,"Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions", *Journal of Power Sources*, v. 155, n. 2, pp. 420-427, Apr. 2.