

AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO EM GRADES LAMINADA E FUNDIDA DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Renan César de Oliveira Duarte¹
Márcia Cristina de Sousa²
Eudesio de Oliveira Vilar³

RESUMO

A evolução de gás hidrogênio, fenômeno que ocorre no eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido durante a carga, ocasiona o aumento da densidade da solução ácida devido a perda da água utilizada como solvente. Esse efeito causa uma maior dificuldade de carga e a redução do tempo de vida útil projetada para o acumulador elétrico. A presença de impurezas no eletrólito, a composição das ligas de chumbo e o método de conformação metálica utilizado na fabricação das grades de baterias chumbo-ácido podem influenciar na evolução de gás H₂. Este trabalho propôs avaliar o potencial de evolução de hidrogênio sobre o eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido, utilizando amostras de grade fundida e laminada. Os resultados obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que amostra laminada apresentou poucas deformações plásticas em forma de escamas, ranhuras no sentido da laminação e acabamento mais uniforme em relação a amostra fundida que apresentava irregularidades na superfície, proporcionando a esta última uma elevada área superficial. Já os ensaios de polarização potenciodinâmica evidenciaram que o gás hidrogênio começa a ser evoluído por volta de $-1,15$ V, em ambas as amostras. No caso da amostra fundida, a evolução de gás se apresenta maior no intervalo entre $-1,15$ V e $-1,5$ V, quando então a evolução gasosa passa a ser maior para a amostra laminada.

Palavras-chave: Bateria chumbo-ácido, Evolução de gás hidrogênio, Grades metálicas.

INTRODUÇÃO

O acumulador chumbo-ácido continua sendo uma das fontes de energia mais utilizadas atualmente, devido a sua confiabilidade, segurança e custo acessível. Sua produção e uso continuam a crescer por conta das aplicações usuais para a energia armazenada nas baterias, tais como partida, iluminação e ignição em veículos, trações, telecomunicações, como também devido as suas novas finalidades como fonte de energia de emergência e nos veículos elétricos e híbridos.

O eletrodo negativo da bateria chumbo-ácido é constituído de chumbo (Pb) metálico enquanto o eletrodo positivo é formado por dióxido de chumbo (PbO₂). Esses materiais ativos

¹ Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, renan.cesar17@gmail.com;

² Doutoranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, coautor1@email.com;

³ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, eudesio.vilar@ufcg.edu.br, (83) 3322.3222

são suportados em grades metálicas formadas a partir de uma liga de chumbo que têm o objetivo de conduzir eletricidade entre o material ativo e os terminais da bateria.

Duas tecnologias são predominantemente utilizadas na indústria de acumuladores elétricos para a produção das grades: fundição e laminação. Indústrias de pequeno porte permanecem utilizando a tecnologia de produção de grades por fundição, devido ao alto custo de implantação de linhas de produção de grades laminadas contínuas. As vantagens da tecnologia de grades contínuas se comparado com as fundidas são muitas, dentre elas: capacidade de se fabricar uma grande variedade de tamanhos de placas, capacidade de produção alta e uniformidade das placas (DUARTE, 2018).

Apesar de o acumulador elétrico chumbo-ácido ser um dispositivo intensivamente estudado nas últimas décadas, alguns problemas ainda persistem. Dentre eles, a decomposição da molécula de água na superfície dos eletrodos durante a carga do acumulador, causando a evolução de gás oxigênio no eletrodo positivo e a evolução de gás hidrogênio no eletrodo negativo, ocasionando o aumento da densidade da solução ácida devido a perda da água utilizada como solvente. Pavlov *et al* (2008) mostram que densidades maiores para a solução ácida dificultam o processo de carga, reduzindo conseqüentemente o desempenho e o tempo de vida útil da bateria.

Este trabalho se propõe a avaliar o potencial de evolução do gás hidrogênio sobre o eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido, utilizando amostras de grade fundida e contínua, tomando por base tanto a composição das ligas metálicas quanto o processo de laminação utilizado na construção das grades metálicas.

DESENVOLVIMENTO

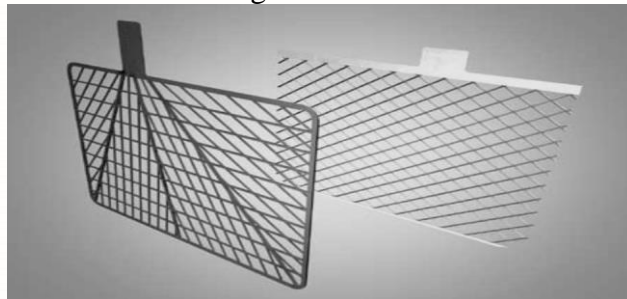
Grades de acumuladores elétricos chumbo-ácido

As grades das placas de acumuladores elétricos chumbo-ácido têm o objetivo de servir de suporte mecânico para o material ativo e para conduzir eletricidade entre o material ativo e os terminais da bateria. Elas são produzidas a partir de ligas de chumbo com outros metais de características particulares que ajudam na eficiência da grade, como a prata, o cobre, alumínio, antimônio, cálcio que melhoram a condutividade, resistência ou flexibilidade da mesma (QUEIROZ, 2014).

Devido à diferença entre os processos eletroquímicos que ocorrem nas placas positiva e negativa, tem sido muito comum a utilização de diferentes ligas para as diferentes placas. Assim, é comum o uso de liga de cálcio nas grades para placas negativas e liga de baixo teor de antimônio nas ligas de grades para placas positivas.

O desenho da grade é geralmente um quadrado retangular com uma orelha que serve de conexão com o resto do sistema. O design dos filetes internos das grades é projetado para ajudar na condutividade elétrica, encurtando o caminho que os elétrons percorrem até a orelha da placa, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Modelos de grades de chumbo fundida e laminada



Fonte: Autor, 2018

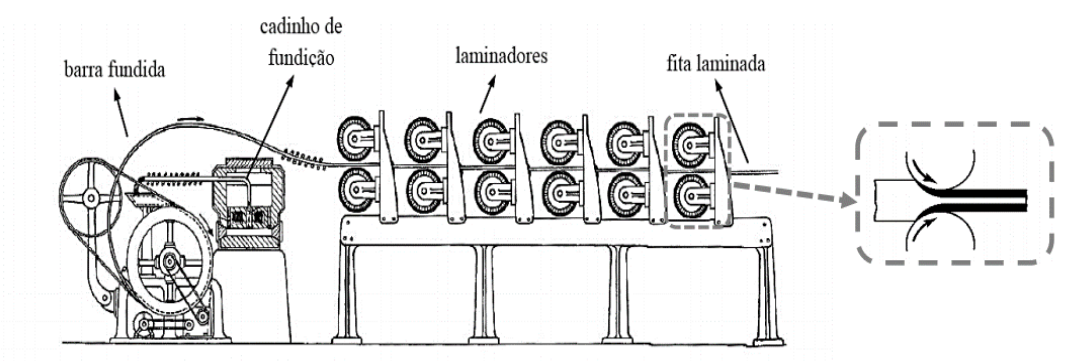
Na tecnologia de produção de grades por fundição, moldes permanentes, feitos de aço com uma rede interna de estrutura de treliças, com o auxílio da gravidade são preenchidos totalmente, quando fechados, com uma liga de chumbo líquida, sendo posteriormente refrigerados para solidificação da mesma. Após solidificação, o excesso de liga sólida fora das treliças do molde é cortado, abrindo-se então o molde e formando a grade.

A estrutura obtida na fundição é quase sempre mais frágil, chamada de estrutura dendrítica, de granulação mais grosseira e com acabamento mais rústico (NUNES; KREISCHER, 2010). Esta tecnologia está entrando em desuso, devido a introdução da tecnologia de produção de grades contínuas.

Nos variados tipos de tecnologia de grades contínuas, destacam-se as grades laminadas e expandidas, tecnologia Properzi, e a de fundição e expansão, tecnologia Cominco. No caso da tecnologia Properzi, a fita de liga de chumbo a ser expandida é produzida continuamente, passando numa estação de laminação que contém rolos (laminadores) em série que causam a deformação plástica do metal. Quanto maior a força exercida pelo laminador, menor será a espessura da fita. De acordo com Dieter (1981), no processo de laminação, o material é

submetido a tensões compressivas altas, resultante da ação de prensamento dos rolos, e a tensões cisalhantes superficiais, resultante da fricção dos rolos e o material.

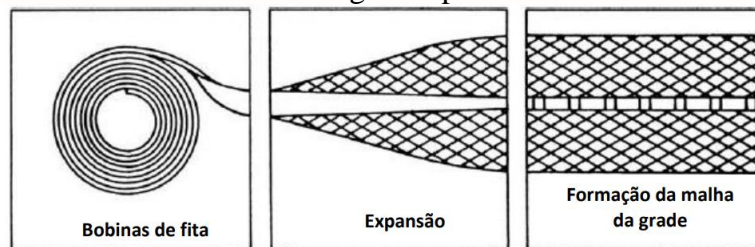
Figura 2 – Esquema simplificado do processo de fabricação de grades laminadas de tecnologia Properzi.



Fonte: DUARTE, 2018

Após a fabricação da fita laminada a mesma passa por um processo de expansão, onde vai sendo expandida do centro para as extremidades, mantendo-se uma faixa central intacta, de onde será feita a moldura superior e a orelha da grade, de acordo com a Figura 3.

Figura 3 – Esquema simplificado do processo de fabricação de grades laminadas de tecnologia Properzi.



Fonte: Adaptado de PAVLOV, 2011.

Evolução de gás hidrogênio

Sanhueza (2007) comenta que durante o processo de carga da bateria, ocorre paralelamente a reação de eletrólise da água, que se intensifica principalmente no final da carga, gerando oxigênio gasoso (O_2) na superfície da placa positiva e hidrogênio gasoso (H_2) na superfície da placa negativa, de acordo com as Equação 1 e Equação 2.



A geração de hidrogênio na superfície do eletrodo negativo ocorre quando moléculas de água aderem na superfície do substrato metálico, e dependendo do potencial aplicado, forma-se hidrogênio atômico, que pode se difundir pelo eletrólito ou ser adsorvidos na superfície e recombinar-se a outros átomos de hidrogênio gerando a molécula de H₂ (OLIVEIRA, 2018).

Em decorrência do aumento na produção de gás, há perda de água no eletrólito, causando um aumento gradativo na concentração de ácido sulfúrico ao longo dos ciclos de carga e descarga. De acordo com Palov *et al.* (2008), a vida-útil da bateria diminui com o aumento da concentração de ácido sulfúrico em solução. Esse aumento influi diretamente no deslocamento das reações e na solubilidade do sulfato de chumbo interferindo na eficiência de carga do dispositivo.

Um elevado potencial de evolução de oxigênio no eletrodo positivo e de hidrogênio no eletrodo negativo minimizam a produção de gás nesses eletrodos. As reações de evolução de hidrogênio são fortemente influenciadas pela presença de impurezas no eletrólito (BERNDT, 2001; DUARTE, 2018; OLIVEIRA, 2018; PAVLOV, 2011) e metais traços nas ligas de chumbo (LAM, 2010; MAHATO ET AL, 1983). No entanto, nenhum estudo foi encontrado na literatura comparando a evolução de hidrogênio sobre grades laminadas e fundidas de baterias chumbo-ácido. Em virtude dessa ausência, este trabalho se propôs a realizar este estudo, visando correlacionar a evolução do gás hidrogênio com os dois diferentes métodos de conformação metálica mais utilizados para produção de grades de baterias chumbo-ácido: laminação e fundição.

METODOLOGIA

Análise da composição química da liga de chumbo

A composição química da liga de chumbo utilizada para a produção da grade fundida e a composição química da liga utilizada na grade laminada foram determinadas utilizando um analisador de metais Spectrolab. A leitura foi realizada em três regiões diferentes de cada amostra e o resultado final obtido corresponde à média aritmética das três medidas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas utilizando o Microscópio Eletrônico da marca FEI, modelo Quanta 200F. As imagens obtidas têm aproximação de 1.200 vezes. Foram feitas imagens das amostras metálicas sem que tenham passado por nenhum processo de lixamento, polimento ou ataque corrosivo, com o intuito de observar a morfologia da superfície da amostra formada a partir dos processos de laminação e fundição.

Sistema experimental para o ensaio eletroquímico

Para obter os resultados obtidos a partir da técnica eletroquímica que são apresentados neste trabalho, utilizou-se um sistema composto por notebook (1), potenciostato modelo SP-150 da marca biologic (2), célula eletroquímica de vidro com três eletrodos (3) e balão de gás nitrogênio comprimido (4), conforme Figura 4.

Figura 4 – Sistema utilizado para realização dos ensaios eletroquímicos composto por notebook (1), potenciostato (2), célula eletroquímica (3) e balão de gás nitrogênio comprimido (4).



Fonte: Autor, 2018

Os dados foram obtidos e processados através do software EC-Lab – Techniques and Applications V. 11.01 da biologic. Para não ocorrer a influência de reações eletroquímicas paralelas como a redução do oxigênio (O_2), utilizou-se uma purga com gás nitrogênio (N_2) durante quinze minutos antes do início dos ensaios, assim como durante todo o tempo decorrido de ensaio.

Como eletrodos de trabalho foram utilizadas uma grade de liga metálica de chumbo laminada (tecnologia Properzi) e uma placa de liga de chumbo fundido, ambas fornecidas por

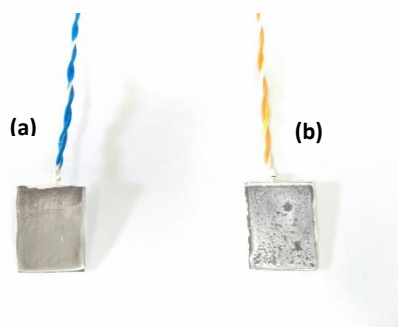
(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

instituto de pesquisa de uma indústria de acumuladores elétricos chumbo-ácido. Ambas as placas apresentavam área de 3,75 cm². Um fio de cobre foi soldado na parte traseira da amostra para fazer a conexão com o sistema. A superfície traseira, a solda e as laterais foram isoladas com a resina acrílica Mcoat-D, permitindo que apenas a área frontal ficasse exposta e em contato com o eletrólito. As amostras da placa de chumbo laminada foram previamente polidas com lixas d'água 3M - 600, utilizando água corrente como lubrificante e removedor de resíduos, para remover as camadas superficiais de óxidos, sulfatos e impurezas.

Figura 5 – Eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos: amostra laminada (a) e amostra fundida (b).



Fonte: Autor, 2018

Como os experimentos foram conduzidos numa célula de três eletrodos, além do eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo de referência MSRE (Mercury Sulfate Reference Electrode) composto por Hg/HgSO₄/K₂SO₄ (que apresenta potencial de 0,650 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio), associado ao contra-eletrodo inerte de platina (Pt).

Polarização potenciodinâmica

Para avaliar o potencial de evolução do gás hidrogênio sobre a superfície das amostras de grade laminada e fundida, utilizou-se a técnica de polarização potenciodinâmica, que consiste basicamente na varredura de potencial em um eletrodo de trabalho que se inicia num potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f), obtendo-se uma curva de corrente (I) versus potencial (E) ou de densidade de corrente (J) versus potencial (E). O potencial inicial e potencial final são definidos em relação ao potencial de circuito aberto (E_{oc}).

Para estes ensaios, da mesma maneira que para uma bateria chumbo-ácido nova, utilizou-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ (4,75 M), preparada em laboratório a partir de uma solução de H_2SO_4 P.A.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da composição da liga de chumbo

Os resultados da análise quantitativa de composição química das ligas laminada e fundida são apresentados na Tabela 1, em termos de percentual em peso. A amostra laminada apresenta composição química diferente da amostra fundida. Os elementos principais destas ligas são o chumbo, estanho e o cálcio.

O cálcio tem a finalidade de aumentar a resistência mecânica das grades, enquanto que o estanho melhora a resistência a corrosão. Traços dos outros elementos estão presentes na liga sob formas de impurezas, porém, estes elementos até certo nível não trazem prejuízos para a bateria em termos de resistência mecânica da grade e desempenho elétrico (QUEIROZ, 2014).

Tabela 1 – Composição química das amostras laminada e fundida.

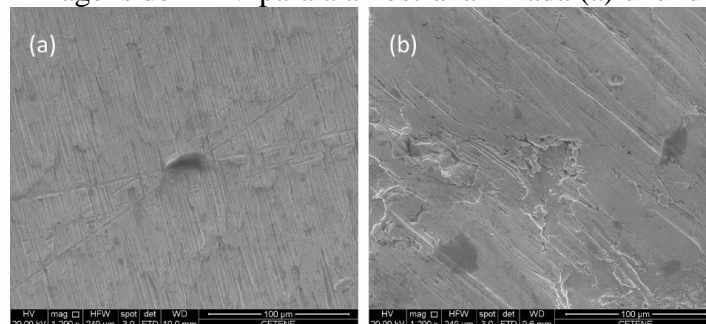
Elemento	Composição química (%)	
	Laminada	Fundida
Estanho	1,350000	1,080000
Alumínio	0,010000	0,010000
Cálcio	0,050000	0,060000
Arsênio	0,000490	0,000410
Cobre	0,002300	0,003100
Ferro	0,000173	0,000637
Bismuto	0,016600	0,016100
Prata	0,007000	0,012800
Zinco	0,000418	0,000514
Antimônio	0,000480	0,000400
Chumbo	98,562539	98,816039

Fonte: Elaboração própria

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas sem qualquer pré-tratamento na superfície da amostra (lixamento, polimento ou outros). O aspecto morfológico apresentado nas imagens é inerente dos processos de laminação e fundição.

Figura 6 – Imagens de MEV para a amostra laminada (a) e fundida (b).



Fonte: Autor, 2018

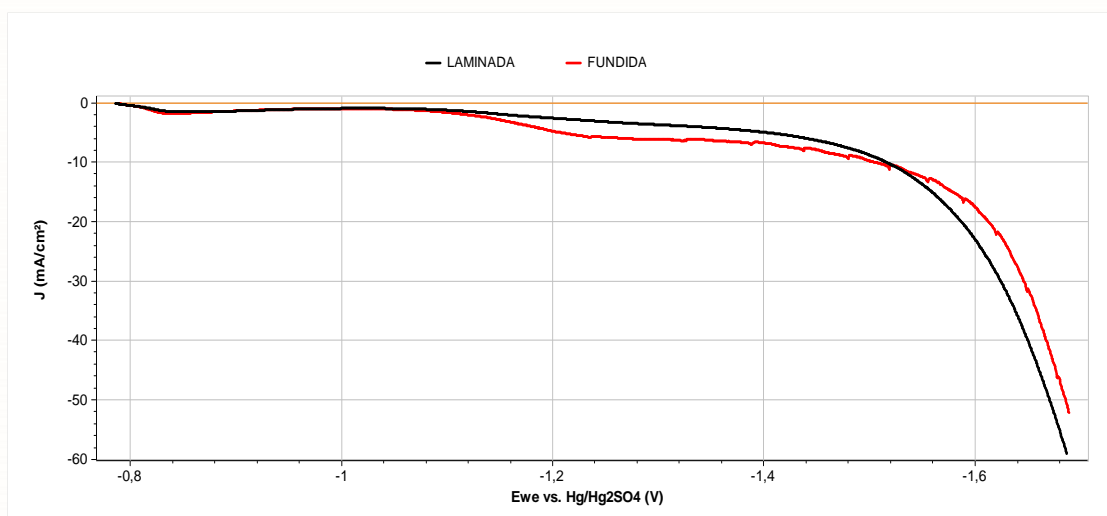
Na Figura 6(a), referente a superfície da amostra laminada, pode-se observar a existência de poucas deformações plásticas em forma de escamas (cascatas) na superfície do metal e a presença de ranhuras na superfície no sentido da laminação do metal. O processo de laminação nas amostras proporciona um melhor acabamento, deixando a peça mais uniforme, em relação à amostra fundida que não passa por este processo.

A imagem mostrada na Figura 6(b) apresenta a superfície da amostra fundida. Irregularidades podem ser observadas inerentes do processo fundição em que o chumbo líquido a altas temperaturas acomoda-se dentro do molde e é rapidamente resfriado, ocasionando a presença de irregularidades na distribuição do metal na superfície, proporcionando uma grade com elevada área superficial, quando comparada à amostra laminada. Em ambas as imagens é possível observar a presença de aglomerados que se destacam nas imagens pela cor mais escura.

Polarização potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica foi utilizada com a finalidade de obter a densidade de corrente (J) na qual há a produção de gás hidrogênio na superfície do eletrodo de chumbo, imerso na eletrólito de H_2SO_4 . A varredura de potencial foi realizada a uma taxa de varredura de 20 mV/s no intervalo de $E_i = 0$ V a $E_f = -1,0$ V. Ambos os potenciais foram definidos em relação ao potencial de circuito aberto (E_{oc}). A resposta obtida no ensaio de polarização linear está apresentada na Figura 7 abaixo.

Figura 7 – Curvas potenciodinâmicas para as amostras laminada e fundida.



Fonte: Autor, 2018

Evidenciou-se, para ambas as amostras, que gás hidrogênio (H_2) é formado e desprendido em pequena quantidade na superfície do eletrodo de chumbo a partir de aproximadamente $-1,15$ V, e a partir deste potencial é constatado um aumento gradual na densidade de corrente (J) catódica até o fim da varredura, devido ao progressivo aumento na produção de gás hidrogênio.

Após $-1,15$ V, a densidade de corrente catódica é maior para a amostra fundida, até o potencial de $-1,5$ V, demonstrando a maior evolução de gás hidrogênio sobre a superfície da amostra fundida durante a varredura neste intervalo, comportamento que pode ser devido a uma maior reatividade em função da maior área superficial dessa amostra, conforme discutido a partir das imagens de MEV.

Após $-1,5$ V, para qualquer valor de potencial, a densidade de corrente passa a ser maior para a amostra laminada, comportamento que pode ser atribuído a maior ação eletrocatalítica do estanho em potenciais muito catódicos, uma vez que sua participação na liga da amostra laminada é superior à amostra fundida.

A taxa de aumento da densidade de corrente catódica é maior para potenciais mais negativos que $-1,5$ V, ou seja, a densidade de corrente aumenta mais rapidamente para intervalos de potencial menores, evidenciando que a reação de evolução do gás hidrogênio é bastante favorecida em potenciais bastante catódicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A imagem de MEV para a grade laminada mostrou a presença de ranhuras na superfície no sentido da laminação do metal e evidenciou que esse processo proporciona um melhor acabamento, deixando a peça mais uniforme em relação à amostra fundida que não passa por este processo. Já a imagem de MEV relacionada a grade fundida evidenciou irregularidades intrínsecas ao processo de fundição, proporcionando uma grade com elevada área superficial se comparada à amostra laminada.

Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica mostraram que, em ambas as amostras, o gás hidrogênio começa a ser evoluído por volta de $-1,15\text{ V}$, ocorrendo um aumento gradual na densidade de corrente catódica até o fim da varredura de potencial. No caso da amostra fundida, a evolução de gás se apresenta maior no intervalo entre $-1,15\text{ V}$ e $-1,5\text{ V}$, quando então a evolução gasosa passa a ser maior para a amostra laminada.

Em ambas as grades, a evolução de gás aumentou consideravelmente após $-1,5\text{ V}$, indicando que a carga da bateria chumbo-ácido deve ser realizada evitando-se altos sobrepotenciais catódicos, que favorecem a formação do gás hidrogênio.

REFERÊNCIAS

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

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

DUARTE, Renan César de Oliveira. **Estudo eletroquímico a partir de traços de íons metálicos encontrados em soluções recicladas de baterias chumbo-ácido**. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande -PB, 2018.

LAM, L. T.; CEYLAN, H.; HAIGH, N. P.; *et al.* Influence of residual elements in lead on oxygen and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 14, p. 4494–4512, 2010. (Celebration of lead-acid 150 years).

NUNES, L.P; KREISCHER, A. T. **Introdução à Metalurgia e aos Materiais Metálicos**. 1^a. [s.l.]: Editora Interciência, 2010.

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

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

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

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

SANHUEZA, Abel Edmundo Chacón. **Desenvolvimento na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido: processos alternativos de recuperação de chumbo**. UNESP, Bauru -SP, 2007.

MAHATO, B. K.; TIEDEMANN, W. H. Linear Potential Sweep of Lead-Acid Battery Electrodes Containing Trace Te, Sb, As, Co, and Ni. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 130, p. 2139–2144, 1983.