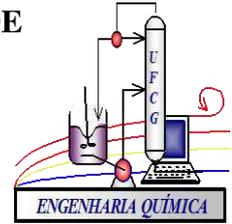




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Laboratório de Engenharia Eletroquímica - LEEq



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO EM GRADES UTILIZADAS
EM BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO, FORMADAS EM PROCESSOS
DE FUNDIÇÃO E LAMINAÇÃO**

MARCELO BATISTA DE QUEIROZ

Campina Grande

Outubro / 2014

MARCELO BATISTA DE QUEIROZ

**ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO EM GRADES UTILIZADAS EM
BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO, FORMADAS EM PROCESSOS
DE FUNDIÇÃO E LAMINAÇÃO**

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

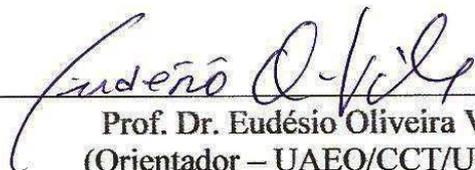
Orientador: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Campina Grande
Outubro / 2014

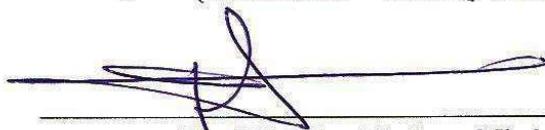
MARCELO BATISTA DE QUEIROZ

**ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO EM GRADES UTILIZADAS EM
BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO, FORMADAS EM PROCESSOS
DE FUNDIÇÃO E LAMINAÇÃO**

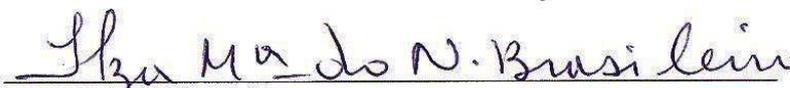
Tese aprovada em 02 de Outubro de 2014.



Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
(Orientador – UAEQ/CCT/UFCG)



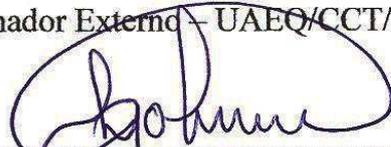
Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
(Examinador Interno – UAEQ/CCT/UFCG)



Prof.ª Dra. Ilza Maria do Nascimento Brasileiro
(Examinador Externo – UFCG/Campus de Sumé)



Prof. Dr. Vimário Simões Silva
(Examinador Externo – UAEQ/CCT/UFCG)



Prof. Dr. Laercio Gomes de Oliveira
(Examinador Externo – UAEQ/CCT/UFCG)

Campina Grande

Outubro / 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

Q384e Queiroz, Marcelo Batista de.

Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação / Marcelo Batista de Queiroz. -- Campina Grande, 2014.
141 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".

Referências.

1. Baterias. 2. Chumbo-ácido. 3. Corrosão. I. Queiroz, Marcelo Batista de. II. Título.

CDU 621.354(043)

Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento. É o seu bem mais precioso. Explore, viaje, descubra. Conheça!

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eudésio Oliveira Vilar pela orientação, ensinamentos, paciência e compreensão durante a realização deste trabalho.

À minha mãe Nailde Batista e meus irmãos Márcio e Roberta por acreditarem em mim e pelo apoio.

A todos os amigos do LEEq.

À fabrica de baterias Moura pela parceria, em especial à Rodrigo Cavendish, Bruno Beserra, Stanley Rodrigo e Wellington Cordeiro.

À Mariaugusta Ferreira por estar presente desde o início da graduação e me ajudar todas as vezes que precisei, até no último instante da realização deste trabalho.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG, pela realização das análises de Difração de Raios X.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFCG, pela contribuição na minha formação.

À Maricé, funcionária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela ajuda e disponibilidade em todos os momentos.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

A qualidade da grade das baterias de chumbo-ácido é um dos fatores que mais influenciam a durabilidade do produto. Por isso, a evolução tecnológica das baterias ao longo do tempo aconteceu principalmente em função de novas formas de fabricação das ligas que compõem as grades. Este trabalho teve como objetivo geral realizar um estudo de corrosão da grade catódica a partir de diferentes tecnologias de produção e avaliar a influência dos parâmetros de processamento de laminação sobre a qualidade das grades formadas. Este trabalho foi desenvolvido na Universidade Federal de Campina Grande em parceria com a fábrica de baterias Moura. O trabalho consistiu em testar a liga de chumbo utilizada na fabricação das grades positivas das baterias, com relação à sua resistência à corrosão e verificar quais condições de processamento desta liga poderiam melhorar ou não o desempenho quanto à corrosão. Todas as amostras estudadas neste trabalho foram submetidas aos ensaios: Potencial de corrosão em função do tempo – EVT; Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR); Corrosimetria; Curvas Potenciodinâmicas – Potencial de Pite; Curvas Potenciodinâmicas Cíclicas. MEV, Metalografia e DRX também foram realizadas nas amostras. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que: Nas imagens de MEV obtidas para as amostras com modificação da velocidade de laminação houve um aumento gradativo da rugosidade superficial; Na medida em que houve aumento na velocidade de laminação das fitas de chumbo, houve um aumento na taxa de corrosão das mesmas; A amostra que passou por resfriamento antes da laminação obteve uma das taxas de corrosão mais baixas dentre as amostras analisadas; A amostra fundida obteve uma alta taxa de corrosão quando comparada às amostras laminadas; Os resultados de DRX confirmaram a presença dos compostos identificados nos mecanismos de reações discutidos no ensaio potenciodinâmico cíclico; Através do ensaio de EVT foi possível verificar que o aumento no teor de estanho das amostras provocou uma melhora na resistência a corrosão; De forma geral, este trabalho mostrou quais condições de operação e processamento na fabricação das grades de baterias teria uma melhor ou pior resistência a corrosão, desta forma a fábrica de baterias pode manipular as variáveis de processamento de maneira a se obter grades com melhor resistência a corrosão.

Palavras-Chave: Baterias; chumbo-ácido, corrosão.

ABSTRACT

The quality of the grid of lead-acid batteries is one of the factors that most influence the durability of the product. Therefore, the technological evolution of batteries over time was mainly due to new forms of manufacturing alloys that compound the grids. This work has as main objective to conduct a study of the cathodic corrosion grid from different production technologies and assess the influence of lamination processing parameters on the quality of grid formed. This work was developed at the Federal University of Campina Grande in partnership with Moura factory batteries. The work consisted in testing the lead alloy used to manufacture the positive battery grids, with respect to its resistance to corrosion and check what conditions processing this alloy could improve the performance or not as corrosion. All samples studied in this work were subjected to the tests: corrosion potential versus time - EVT; Polarization resistance (R_p) and corrosion rate (CR); Corrosimetry; Potentiodynamic curves - Pitting Potential; Cyclic potentiodynamic curves. SEM, Metallography and XRD were also performed on the samples. According to the results, we can conclude that: In the SEM images obtained for samples with modified speed lamination there was a gradual increase in surface roughness; when an increase in the speed of the laminating tape lead, an increase in etch rate thereof; The sample that underwent cooling prior to lamination got one of the lowest corrosion rates among the samples analyzed; The cast sample obtained a high corrosion rate compared to the laminated samples; XRD results confirmed the presence of the compounds identified in the reaction mechanisms discussed in the cyclic potentiodynamic test; By EVT testing was possible to verify that the increase in the tin content of the samples caused an improvement in corrosion resistance; In general, this work has shown that operating conditions in the processing and manufacture of battery grids would have a better or worse the corrosion resistance, so that the battery plant can manipulate the processing variables in order to obtain bars with improved corrosion resistance.

Key words: Batteries; lead-acid, corrosion.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	20
1. Introdução	21
1.1. Justificativa	22
1.2. A Empresa	23
1.3. Objetivos	24
1.3.1. Objetivo Geral	24
1.3.2. Objetivos Específicos	24
CAPÍTULO II	25
2. Fundamentação Teórica	26
2.1. Ligas de Chumbo	26
2.2. Baterias de Chumbo-Ácido	28
2.2.1. Componentes da Bateria	34
2.2.1.1. Grades de Chumbo	34
2.2.1.2. Placas	37
2.2.1.3. Separador	38
2.2.1.4. Eletrólito	39
2.3. Métodos de Conformação Metálica	40
2.3.1. Fundição	40
2.3.2. Laminação	42
2.4. Corrosão	44
2.4.1. Corrosão Eletroquímica	46
2.4.1.1. Potencial de Eletrodo	47
2.4.1.2. Velocidade de Corrosão	48
2.4.1.3. Polarização	49
2.4.2. Corrosão em Grades de Chumbo	51
2.5. Ensaios Eletroquímicos de Corrosão	52

2.5.1. Potencial de Corrosão em Função do Tempo – EVT	53
2.5.2. Polarização Linear	53
2.5.3. Corrosimetria	55
2.5.4. Passivação	55
2.5.5. Corrosão por Pite	58
2.5.5.1. Técnica Potenciocinética ou Potenciodinâmica	58
2.5.5.2. Técnica Potenciodinâmica Cíclica	59
CAPÍTULO III	60
3. Materiais e Métodos	61
3.1. Modificação dos Parâmetros de Processamento	61
3.2. Modificação na Composição Química da Liga de Chumbo	64
3.3. Ensaio Eletroquímico de Corrosão	64
3.3.1. Potencial de Corrosão em Função do Tempo – EVT	65
3.3.2. Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR)	65
3.3.2.1. Cálculos	68
3.3.3. Corrosimetria	69
3.3.4. Curva Potenciodinâmica de Passivação Anódica	69
3.3.5. Curvas Potenciodinâmicas Cíclicas	69
3.4. Análise da Composição Química das Ligas de Chumbo	69
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	70
3.6. Análise Metalográfica	70
3.7. Difração de Raios X – DRX	71
CAPÍTULO IV	72
4. Resultados e Discussão	73
4.1. Modificação dos Parâmetros de Processamento	73
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Antes dos ensaios de corrosão	73

4.1.2. Metalografia	75
4.1.3. Composição Química das Ligas	78
4.1.4. Análises Eletroquímicas de Corrosão	79
4.1.4.1. Potencial de Corrosão em Função do Tempo – EVT	79
4.1.4.2. Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR)	82
4.1.4.3. Corrosimetria	86
4.1.4.4. Curvas Potenciodinâmicas de Passivação Anódica	89
4.1.4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após Ensaio Potenciodinâmico	93
4.1.4.5. Curvas Potenciodinâmicas Cíclicas	97
4.1.4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após o Ensaio Potenciodinâmico Cíclico	103
4.1.4.5.2. Difração de Raios X (DRX) - após o Ensaio Potenciodinâmico Cíclico	107
4.2. Modificação na Composição Química da Liga de Chumbo	110
4.2.1. Composição Química das Ligas	110
4.2.2. Potencial de Corrosão em Função do Tempo – EVT	112
4.2.3. Ensaios Eletroquímicos em Corrosão Polarizados em Potenciostato	113
 CAPÍTULO V	 117
5. CONCLUSÕES	118
 CAPÍTULO VI	 120
REFERÊNCIAS	121
 APÊNDICES	 126
Apêndice A1 – Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LVB	127
Apêndice A2 – Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LPA	127

Apêndice A3 – Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LVA	128
Apêndice A4 – Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LCR	128
Apêndice A5 – Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra FUNDIDA	129
Apêndice A6 – Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra AÇO 304	129
Apêndice A7 – Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LVB	130
Apêndice A8 – Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LPA	130
Apêndice A9 – Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LVA	131
Apêndice A10 – Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra LCR	131
Apêndice A11 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra FUNDIDA	132
Apêndice A12 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C - Amostra AÇO 304.....	132
Apêndice B1 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra LVB	133
Apêndice B2 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra LPA	133
Apêndice B3 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra LVA	134
Apêndice B4 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra LCR	134
Apêndice B5 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra FUNDIDA	135

ANEXO	136
Anexo 1 – Ficha cristalográfica do sulfato de chumbo ortorrômbico (JCPDS 36-1461)	137
Anexo 2 – Ficha cristalográfica do sulfato de chumbo monobásico (JCPDS 33-1486)	138
Anexo 3 – Ficha cristalográfica do dióxido de chumbo tetragonal (JCPDS 89-2805)	139
Anexo 4 – Ficha cristalográfica do chumbo metálico (JCPDS 04-0686)	140
Anexo 5 – Ficha cristalográfica do monóxido de chumbo (JCPDS 38-1477) ...	141

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

AGM	Absorbent Glass Material – Material absorvente de vidro
I_{cor}	Corrente de corrosão (mA)
CR	Corrosion Rate - Taxa de corrosão (mm/ano)
DRX	Difraco de Raios X
b_A	Declive de Tafel anódico (mV)
b_C	Declive de Tafel catódico (mV)
ρ	Densidade (g/cm ³)
Hg/HgSO ₄	Eletrodo de referência - mercúrio/sulfato de mercúrio
LCR	Laminada com Resfriamento
LVA	Laminada com Velocidade Alta
LVB	Laminada com Velocidade Baixa
LPA	Laminada Padrão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EW	Equivalent Weight – Peso Equivalente (g)
E	Potencial (V)
EVT	Potencial (E) <i>versus</i> tempo (t)
E_{we}	Potencial de circuito aberto (V)
E_{cor}	Potencial de corrosão (V)
E°_{cel}	Potencial padrão de célula (V)
E°_{Red}	Potencial padrão de reduo (V)
R_p	Resistência  Polarizao (Ohm)
rpm	Rotao por minuto
SCE	Saturated Calomel Electrode – Eletrodo Saturado de Calomelano
η	Sobrevoltagem (V)
SLI	Starting, Lighting and Ignition – Partida, iluminao e ignio
UPS	Uninterrupted Power System – Sistema de alimentao ininterrupta

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Algumas vantagens e desvantagens das baterias de chumbo-ácido	33
Tabela 3.1	Informações de processo na modificação da velocidade de laminação	62
Tabela 3.2	Codificação das amostras (modificações dos parâmetros de processamento)	63
Tabela 4.1	Composição química das ligas laminada e fundida	79
Tabela 4.2	Coefficientes de Tafel para todas as amostras	83
Tabela 4.3	Densidade (ρ) e peso equivalente (EW) das ligas	83
Tabela 4.4	R_p , I_{cor} , E_{cor} e CR para todas as amostras	84
Tabela 4.5	Composição química das ligas após modificação no teor de estanho ...	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Acumuladores Moura em Belo Jardim – PE	23
Figura 2.1	Esquema de um elemento de bateria	29
Figura 2.2	Caminho dos íons sulfato e elétrons no circuito da bateria	30
Figura 2.3	Reações de descarga e carga em célula de chumbo-ácido. (a) Reações de descarga. (b) Reações de carga	31
Figura 2.4	Visão geral dos componentes de uma bateria	34
Figura 2.5	Grades de chumbo (a) fundida e (b) expandida	35
Figura 2.6	Esquema simplificado do processo de fabricação da barra fundida e sua laminação	36
Figura 2.7	Fita laminada antes e após a expansão	37
Figura 2.8	(a) Placa Positiva e (b) Placa Negativa	38
Figura 2.9	Separador de Polietileno	39
Figura 2.10	Esquema simplificado de um laminador	43
Figura 2.11	Esquema simplificado dos processos de refino e corrosão de metais ...	46
Figura 2.12	Representação gráfica da lei de Tafel	51
Figura 2.13	Gráfico hipotético de resistência a polarização (R_p)	55
Figura 2.14	Curva hipotética de polarização catódica e anódica para um ânodo passivo	57
Figura 2.15	Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite	58
Figura 3.1	Organograma de obtenção das amostras com modificação nos parâmetros de processamento	63
Figura 3.2	Material utilizado para os testes de potencial de corrosão em função do tempo	65

Figura 3.3	Amostra preparada (a) parte frontal metálica (b) parte posterior isolada com a resina acrílica Mcoat-D	66
Figura 3.4	Sistema experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão	66
Figura 3.5	Célula eletroquímica à de três eletrodos. (1) Eletrodo auxiliar de platina, (2) eletrodo de trabalho (amostra) e (3) eletrodo de referência SCE	67
Figura 4.1	MEV da amostra LVB – Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x	73
Figura 4.2	MEV da amostra LPA - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x	74
Figura 4.3	MEV da amostra LVA - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x	74
Figura 4.4	MEV da amostra LCR - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x	74
Figura 4.5	MEV da amostra FUNDIDA - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c)5000x	75
Figura 4.6	Metalografia da amostra LVB – Aproximações (a) 25x e (b) 100x	76
Figura 4.7	Metalografia da amostra LPA – Aproximações (a) 25x e (b) 100x	76
Figura 4.8	Metalografia da amostra LVA – Aproximações (a) 25x e (b) 100x	76
Figura 4.9	Metalografia da amostra LCR – Aproximações (a) 25x e (b) 100x	77
Figura 4.10	Metalografia da amostra FUNDIDA – Aproximações (a) 25x e (b) 100x	77
Figura 4.11	Gráfico de E_{we} vs. (Hg/HgSO ₄) em função do tempo, em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ . Amostras com modificação nas velocidades de laminação	80
Figura 4.12	Gráfico de E_{we} vs. (Hg/HgSO ₄) em função do tempo, em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ . Amostras com modificação na temperatura de laminação	80

Figura 4.13	Gráfico de E_{we} vs. (Hg/HgSO ₄) em função do tempo, em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ . Comparação das amostras laminada e fundida	80
Figura 4.14	Gráfico da polarização linear em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra Fundida	82
Figura 4.15	Gráfico das curvas de Tafel em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra Fundida	82
Figura 4.16	Gráfico da taxa de corrosão em mm/ano para todas as amostras analisadas	84
Figura 4.17	Gráfico das curvas de Tafel em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C	85
Figura 4.18	Curvas do teste de corrosimetria em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ e 30 °C – Amostra LPA	86
Figura 4.19	Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LVB)	87
Figura 4.20	Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LPA)	87
Figura 4.21	Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LVA)	88
Figura 4.22	Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LCR)	88
Figura 4.23	Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra FUNDIDA)	88
Figura 4.24	Curva potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LVB)	90
Figura 4.25	Curva potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LPA)	90
Figura 4.26	Curva potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LVA)	91
Figura 4.27	Curva potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LCR)	91
Figura 4.28	Curva potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra FUNDIDA)	91
Figura 4.29	MEV para a amostra LVB com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	94

Figura 4.30	MEV para a amostra LPA com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	94
Figura 4.31	MEV para a amostra LVA com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	95
Figura 4.32	MEV para a amostra LCR com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	95
Figura 4.33	MEV para a amostra FUNDIDA com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	96
Figura 4.34	Sobreposição de camadas passivas sobre o chumbo metálico	97
Figura 4.35	Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LVB)	98
Figura 4.36	Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LPA)	98
Figura 4.37	Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LVA)	99
Figura 4.38	Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra LCR)	99
Figura 4.39	Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ – 30 °C (Amostra FUNDIDA)	100
Figura 4.40	MEV para a amostra LVB após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	103
Figura 4.41	MEV para a amostra LPA após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	104
Figura 4.42	MEV para a amostra LVA após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	104
Figura 4.43	MEV para a amostra LCR após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	105

Figura 4.44	MEV para a amostra FUNDIDA após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x	105
Figura 4.45	Difratograma de raios X da amostra LVB	107
Figura 4.46	Difratograma de raios X da amostra LPA	107
Figura 4.47	Difratograma de raios X da amostra LVA	108
Figura 4.48	Difratograma de raios X da amostra LCR	108
Figura 4.49	Difratograma de raios X da amostra FUNDIDA	109
Figura 4.50	Gráfico para variação no teor de estanho nas ligas.	112
Figura 4.51	Gráfico de E_{we} vs. $(Hg/HgSO_4)$ em função do tempo, em H_2SO_4 1 mol.L ⁻¹ . Amostras com modificação nas composições das ligas	112
Figura 4.52	Falhas de rupturas superficiais apresentadas nas amostras	114
Figura 4.53	Falhas internas das amostras (desagregação e esfoliação)	114
Figura 4.54	Esquema ilustrativo da distribuição e captação de corrente de corrosão entre a superfície exposta ao meio corrosivo e o fio condutor. (a) amostra perfeita e (b) amostra apresentando defeitos	115
Figura 4.55	Imagens de amostras após o ensaio de corrosimetria. (a) amostra LPA e (b) amostra SN1	116

CAPÍTULO I

1. Introdução

As baterias são dispositivos que, durante a descarga, transformam a energia química contida no seu material ativo diretamente em energia elétrica, por meio de uma reação eletroquímica de óxido-redução. Durante a carga temos o processo inverso, energia elétrica é transformada diretamente em energia química, que fica armazenada até uma nova descarga (KARASINSKI e DIAS, 2003).

A bateria de chumbo-ácido tem como materiais ativos o dióxido de chumbo (PbO_2) na placa positiva e o chumbo metálico (Pb) na placa negativa, e como eletrólito utiliza uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os materiais ativos das placas positivas e negativas ficam suportados em uma grade metálica. Essa grade é quem fornece o contato elétrico entre a pasta e os condutores eletrônicos internos da bateria.

As grades são feitas de chumbo e podem conter pequenas quantidades de outros metais para formar ligas específicas, as quais diferem-se entre as placas positivas e placas negativas. Outro fator que determina a composição das grades é o regime de funcionamento ao qual a bateria será submetida (PALMER, 2008). As grades para as placas positivas e negativas têm basicamente a mesma forma e tamanho, embora geralmente a placa negativa seja um pouco mais fina por estar submetida a um regime de corrosão menos intenso que a grade positiva durante a vida útil da bateria.

A qualidade da grade de uma bateria é um dos fatores que mais influenciam a durabilidade do produto. Por isso, a evolução tecnológica das baterias ao longo do tempo aconteceu principalmente em função de novas formas de fabricação das ligas que compõem as grades.

Como forma de redução nos custos de produção da bateria, a diminuição da espessura da grade tem sido sistematicamente buscada. Novas tecnologias como a produção mecânica contínua já tem sido implementada por grandes empresas como: as italianas, Continuos Properzi e Sovema Battery Manufacturing Equipment; a canadense, Cominco LTDA. e as americanas, Wirtz Manufacturing e Mac Engineering and Equipment Co., Inc. Muitas informações encontram-se nos sites destas empresas. Esta tecnologia de produção contínua de grades vem substituindo gradualmente a produção de grades fundidas. Entretanto, devido ao seu alto investimento inicial se encontra em operação somente em algumas grandes empresas (SANHUEZA, 2007).

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2003).

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém, o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataques corrosivos. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica (WOLYNEC, 2003).

1.1. Justificativa

Devido a sua importância tecnológica e econômica, as baterias de chumbo-ácido tem sido um alvo constante de estudos e pesquisas científicas. Consideráveis esforços vêm sendo aplicados para desenvolver modelos que permitam interpretar o funcionamento destas baterias. Mas, devido à extrema complexidade dos processos envolvidos no funcionamento deste tipo de sistemas, tem sido impossível, até o presente, encontrar um modelo único que descreva adequadamente seu comportamento. Uma das estratégias para resolver este problema é aprofundar os estudos dos processos envolvidos na produção das baterias. Este seria o primeiro passo, o qual permitiria controlar as características iniciais das baterias e determinar como estas características se relacionam com os processos de produção (PALMER, 2008).

As tecnologias de produção contínuas de grades têm à princípio a vantagem de evitar a corrosão prematura das grades positivas devido a seu processo de laminação. Esse processo de laminação comprime os grãos do metal evitando a entrada do eletrólito nos espaços vazios entre os grãos. No entanto, não foram encontrados na literatura, trabalhos que avaliaram o processo corrosivo em fitas de chumbo submetidas a diferentes velocidades e temperaturas do processo de laminação.

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se a estes fatos, enfatizando que o objeto de estudo são os parâmetros de processamento durante a preparação das grades e as análises de corrosão posteriores. Este estudo ajudará a encontrar os valores mais adequados para o processamento das grades, de forma que a corrosão das mesmas seja minimizada.

1.2. A Empresa

A empresa Acumuladores Moura (Figura 1.1) foi fundada em 1957 por Edson Mororó Moura, formado em Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco. A Moura está localizada na cidade de Belo Jardim – PE, a 180 Km da capital Recife, hoje a unidade matriz de uma rede de unidades distribuídas em várias lugares. As instalações iniciais eram simples com máquinas rudimentares, construídas de madeira de baraúna e ferro. A referência básica para a produção das primeiras baterias foi o livro do professor George Wood Vinal, *Storage Batteries*.



Figura 1.1 - Acumuladores Moura em Belo Jardim – PE. Fonte: MOURA, 2014.

Com 57 anos e uma capacidade de produção superior a 7 milhões de baterias por ano, atualmente o Grupo Moura possui seis plantas industriais, dois centros técnicos e logísticos avançados e mais de setenta centros de distribuição comercial no Brasil, na Argentina e no Uruguai, além de distribuidores parceiros no Paraguai, Reino Unido e Portugal, atendendo assim todo o Mercosul e parte do continente europeu. Atualmente, é uma das maiores fornecedoras de baterias para a frota de veículos em circulação na América do Sul, conquistando prêmios internacionais de qualidade das montadoras Fiat, Ford, GM, Mercedes-Benz e Volkswagen. Outros aspectos que se destacam ao longo de sua história são as parcerias tecnológicas com fabricantes norte-americanos e europeus que fazem com que as baterias Moura incorporem diferenciais de desempenho e atendam às mais exigentes aplicações.

A Moura desenvolveu importantes inovações no mercado automotivo sul-americano: foi da empresa a criação da primeira bateria para os carros movidos a álcool e a incorporação das tecnologias das ligas de prata. Destacam-se ainda o desenvolvimento da primeira bateria náutica (Moura Boat), da primeira bateria estacionária para altas temperaturas (Moura Clean) e da bateria Moura Log Diesel, indicada para veículos pesados em situações de trabalho contínuo. A Log Diesel foi desenvolvida com os primeiros elementos blindados - que proporcionam o maior rendimento quilométrico. Uma cultura decididamente voltada para as necessidades dos clientes associada à sua visão de mercado é o que proporciona à Moura o suporte para esse ritmo acelerado de crescimento e inovação. São milhares de clientes internos e externos que participam dos processos de desenvolvimento, produção, comercialização, aplicação e assistência técnica e, de forma integrada, possibilitam à Moura o reconhecimento de marca líder pelos consumidores (MOURA, 2014).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Este trabalho de tese teve como objetivo geral realizar um estudo de corrosão da grade catódica a partir de diferentes tecnologias de produção e avaliar a influência dos parâmetros de processamento de laminação sobre a qualidade das grades formadas.

1.3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Realizar estudos comparativos de corrosão entre as grades produzidas pelo método de fundição e laminação;
- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais de formação das grades pelo processo de laminação, sobre a cinética de corrosão;
- Modificar a composição química da liga de chumbo e realizar testes de corrosão nas mesmas;
- Avaliar a morfologia das amostras de grades através da microscopia eletrônica de varredura e metalografia.

CAPÍTULO II

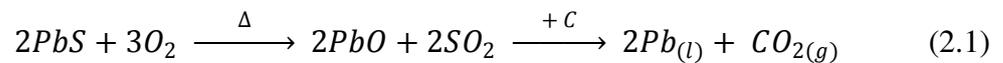
2. Fundamentação Teórica

2.1. Ligas de Chumbo

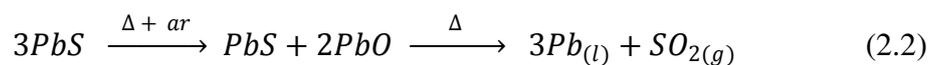
O chumbo (do latim, plumbum), é conhecido há milhares de anos, provavelmente em razão da disponibilidade dos minerais, facilidade de extração e de manuseio. É um metal macio, flexível e maleável, funde-se a 327,5 °C, tem como símbolo Pb, número atômico 82 e massa atômica 207,19 g/mol. É um metal cinza escuro quando exposto ao ar, flexível e pode ser moldado, enrolado, prensado e laminado.

O principal minério de chumbo é a galena (PbS). Ela é preta, brilhante e muito densa. A galena é minerada e depois separada de outros metais por flotação. Há dois métodos para obtenção do elemento:

1. Aquecimento na presença de ar para formar óxido de chumbo (PbO), seguido da redução com coque ou monóxido de carbono (CO) num alto forno.



2. O PbS é parcialmente oxidado pela passagem de ar através do material aquecido. Depois de um tempo o fornecimento de ar é interrompido mantendo-se o aquecimento. Nessas condições ocorre uma reação de auto-redução da mistura.



O chumbo obtido contém diversas impurezas metálicas: Cu, Ag, Au, Sn, As, Sb, Bi e Zn. Eles são removidos por resfriamento até próximo do ponto de fusão do chumbo, quando solidificam primeiro o Cu e depois o Zn contendo a maior parte do Au e da Ag. Arsênio, Antimônio e Estanho são oxidados antes do chumbo a As₂O₃, Sb₂O₃ e SnO₂, que flutuam na superfície do metal fundido, podendo assim serem removidos (LEE, 1999).

O chumbo é um metal bastante versátil quanto ao seu emprego em produtos industriais. Ele pode ser endurecido através da adição de outros metais e ser utilizado como liga metálica produzindo componentes, soldas e outros materiais. Além de ligas metálicas, vários compostos utilizando chumbo podem ser preparados e empregados na indústria química e cerâmica (MACHADO, 2002).

Cerca de 55 % do chumbo produzido no mundo são utilizados na produção de baterias e acumuladores de chumbo-ácido. Nas baterias, as placas de suporte (grade) para o eletrodo são fabricadas com uma liga constituída de chumbo e estanho. O material ativo da placa positiva é PbO_2 e da negativa Pb esponjoso. Cerca de 80 % do chumbo das baterias é recuperado e reciclado (LEE, 1999).

O chumbo puro é geralmente muito macio para ser utilizado como material de sustentação em forma de grades. O chumbo puro é endurecido, tradicionalmente, por meio da adição do metal antimônio. A quantidade de antimônio varia entre 5 e 12 % em peso, em geral, dependendo da disponibilidade e do custo do antimônio. Ligas modernas típicas, especialmente para aplicações de alto-ciclo, contêm de 4 a 6 % de antimônio. A tendência é que a quantidade de antimônio nas ligas de grades reduza para valores ainda mais baixos, no intervalo de 1,5 a 2 %, a fim de reduzir a necessidade de manutenção (adição de água) que a bateria vai exigir. À medida que o teor de antimônio vai abaixo de 4 %, a adição de pequenas quantidades de outros elementos é necessária para evitar defeitos de fabricação na rede da grade e fragilidade. Estes elementos, tais como o enxofre, cobre, arsênio, selênio, telúrio e várias combinações destes elementos, atuam como refinadores para diminuir o tamanho de grão (LINDEN e REDDY, 1995).

Alguns dos elementos de liga, como refinadores de grão, dividem-se em duas grandes classes de elementos que são benéficas ou prejudiciais para a produção de grade ou de desempenho da bateria. Elementos benéficos incluem estanho, que atua em sinergia com antimônio e arsênio para melhorar a fluidez do metal fundido. Prata e cobalto são utilizados para melhorar a resistência à corrosão. Elementos prejudiciais incluem o ferro, que aumenta escorificação; o níquel, que afeta a operação da bateria; e manganês, que ataca os separadores de papel (LINDEN e REDDY, 1995).

Uma segunda classe de ligas de chumbo é a que utiliza cálcio ou outros elementos terrosos para endurecimento. O antimônio das grades é dissolvido durante a operação da bateria e migra para as placas negativas onde se redepósita, o que resulta em aumento da evolução de hidrogênio e perda de água (eletrólito). A composição da liga depende em parte, do processo de fabricação da grade. O cálcio é utilizado na gama de 0,03 até 0,20 %, mas para a resistência à corrosão a gama preferida é de 0,03 para 0,05 %. O estrôncio pode ser utilizado para substituir o cálcio. Bário tem sido investigado, mas geralmente é prejudicial para o desempenho da bateria. Estanho tem sido utilizado para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão das ligas de $Pb-Ca$ e é normalmente utilizado na faixa de 0,25 a 2,0 %

em peso. A tendência no desenvolvimento de ligas sem antimônio resulta nas ligas ternárias (Pb-Ca-Sn) contendo uma quantidade mínima de estanho por causa dos custos desse elemento. Algumas baterias são produzidas com uma liga quaternária, onde o quarto elemento é o alumínio. Este metal evita a perda do elemento alcalino-terroso (cálcio ou estrôncio) na liga fundida (LINDEN e REDDY, 1995).

2.2. Baterias de Chumbo-Ácido

A bateria de chumbo-ácido foi inventada e desenvolvida por Raymond Gaston Planté em 1860. No método de fabricação de Planté, a bateria consistia de um rolo feito com duas tiras longas de folhas de chumbo, intermediadas por camadas de tecido grosso, sendo o conjunto imerso em uma solução de 10 % de ácido sulfúrico. Após os experimentos de Planté, numerosas pesquisas foram realizadas tornando a bateria de chumbo ácido parecida com a de hoje. Dentre elas se destacam a aplicação de uma camada de pasta de óxido de chumbo sobre uma grade (MACHADO, 2002).

A bateria de chumbo-ácido tem sido um sucesso de comércio há mais de um século. Sua produção e uso continuam a crescer por causa das novas aplicações para a energia armazenada nas baterias, também por conta do seu uso como energia de emergência, nos veículos elétricos e híbridos e principalmente, por causa do aumento do número de veículos automotivos para os quais ela fornece energia para a partida do motor, ignição e iluminação do veículo. Este sistema de bateria também é usado extensivamente em sistemas de telefonia, ferramentas elétricas, aparelhos de comunicação, sistemas de iluminação de emergência, e como fonte de alimentação para mineração e equipamentos de manuseio de materiais. A ampla utilização das baterias de chumbo-ácido em vários modelos, tamanhos e amperagens é explicada pelo baixo preço e facilidade de fabricação. Esse tipo de bateria é quase sempre a mais barata para qualquer aplicação, enquanto continua a fornecer um bom desempenho (LINDEN e REDDY, 1995).

A bateria de chumbo-ácido convencional é um sistema eletroquímico no qual os materiais ativos precursores são: chumbo (e os seus compostos) e eletrólito (ácido sulfúrico). Qualquer que seja a sua estrutura, ela consiste basicamente de dois eletrodos, geralmente em forma de placas, isoladas eletricamente, imersos no eletrólito e alojados em um recipiente adequado - Figura 2.1 (SANHUEZA, 2007).

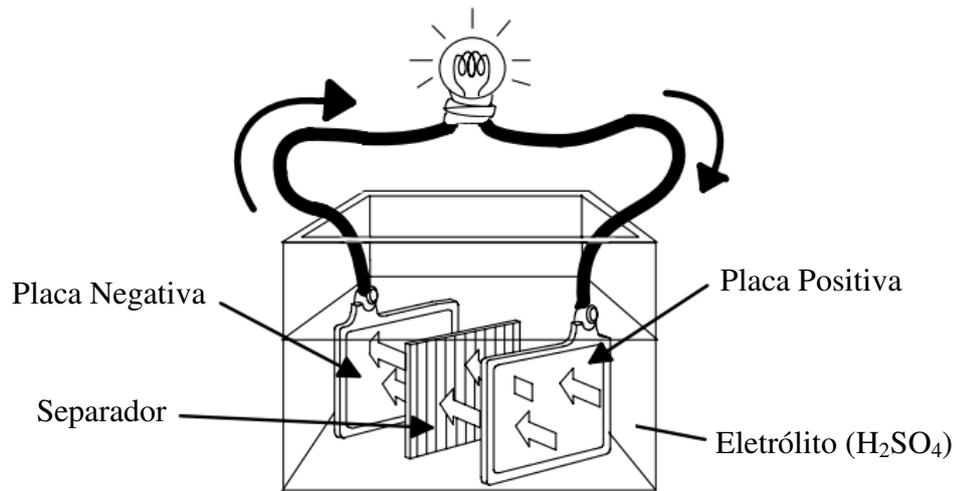
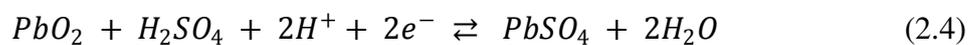


Figura 2.1 – Esquema de um elemento de bateria. FONTE: BROSSET e BODEREAU, 2004.

A bateria automotiva consiste, geralmente, de seis elementos contidos em vasos independentes. Cada um destes elementos é formado por um conjunto de placas positivas e negativas intercaladas por um separador. As placas positivas são constituídas de dióxido de chumbo, já as placas negativas de chumbo metálico esponjoso e o eletrólito é uma solução aquosa de ácido sulfúrico. No processo de descarga da bateria, os materiais constituintes de ambas as placas se transformam em sulfato de chumbo e água. Na Figura 2.2 apresenta-se um esquema que representa o caminho dos íons sulfato e elétrons no circuito da bateria.

As Equações 2.3 e 2.4 apresentam as reações que ocorrem nos eletrodos negativo e positivo, respectivamente, na Equação 2.5 é possível observar a reação global do sistema.



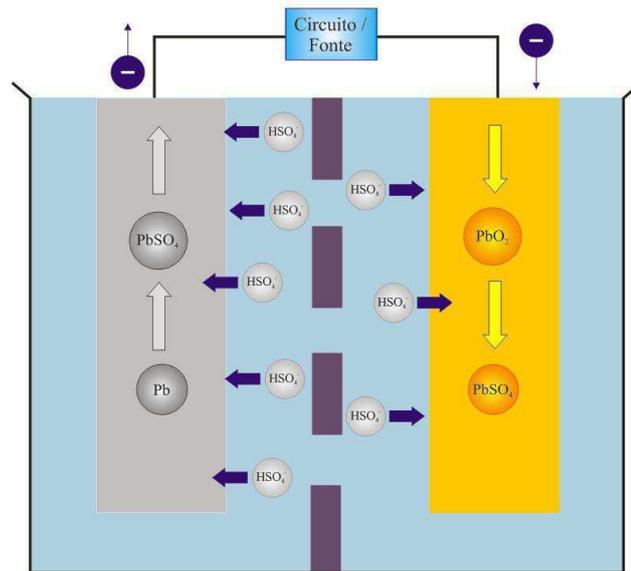


Figura 2.2 - Caminho dos íons sulfato e elétrons no circuito da bateria.

Uma bateria automotiva de chumbo-ácido de 12 volts consiste em seis células voltaicas em série, cada uma produzindo 2 volts. O cálculo deste potencial da célula é feito a partir dos valores de potenciais-padrão de redução tabelados. Para as Equações 2.3 e 2.4, os valores de potenciais-padrão de redução são $-0,356\text{ V}$ e $+1,685\text{ V}$, respectivamente. Na Equação 2.6 é apresentado este cálculo. A força eletromotriz varia um pouco com o uso porque a concentração de ácido sulfúrico varia com a extensão da descarga da bateria. Como a Equação 2.5 indica, H_2SO_4 é consumido durante a descarga (BROWN, *et al* 2005).

$$E_{cel}^o = E_{Red}^o(\text{catodo}) - E_{Red}^o(\text{anodo}) = (+1,685) - (-0,356) = +2,041\text{ V} \quad (2.6)$$

Os processos básicos de eletrodo no anodo e no catodo, envolvem um mecanismo de dissolução-precipitação, e não um transporte de íons em estado sólido. O mecanismo de carga-descarga, também conhecido como reação de duplo sulfato, é mostrado graficamente na Figura 2.3. Como o ácido sulfúrico no eletrólito é consumido durante a descarga, há a produção de água, e neste caso, o eletrólito é um material “ativo”. Em certos modelos de baterias esta pode ser a limitação de capacidade (LINDEN e REDDY, 1995).

	Placa Negativa	Eletrólito	Placa Positiva
Material original usado	Pb	$2\text{H}_2\text{SO}_4$ e $2\text{H}_2\text{O}$	PbO_2
Processo de ionização		$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, 4\text{H}^+$	$4\text{OH}^-, \text{Pb}^{4+}$
Produção de corrente	$\leftarrow 2e^- + \text{Pb}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+} - 2e^- \leftarrow$
Produto final da descarga	PbSO_4	utilizado $\frac{4\text{H}_2\text{O}}{2\text{H}_2\text{O}}$ $\frac{2\text{H}_2\text{O}}{2\text{H}_2\text{O}}$	PbSO_4

(a)

	Placa Negativa	Eletrólito	Placa Positiva
Produto final da descarga	PbSO_4	$4\text{H}_2\text{O}$	PbSO_4
Processo de ionização	$\text{Pb}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$	$2\text{H}^+, 4\text{OH}^-, 2\text{H}^+$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Pb}^{2+}$
Processo produzido por corrente	$\xrightarrow{2e^-}$		$\xrightarrow{2e^-}$
Material original restaurado	Pb	H_2SO_4 H_2O H_2SO_4	PbO_2

(b)

Figura 2.3 – Reações de descarga e carga em célula de chumbo-ácido. (a) Reações de descarga. (b) Reações de carga. Fonte: LINDEN e REDDY, 1995.

Quando esta bateria é submetida a um processo de carga, além da reação no sentido inverso da Equação 2.5, ocorre paralelamente uma outra reação que é conhecida como eletrólise da água, que se intensifica principalmente no final da carga, gerando oxigênio gasoso na superfície da placa positiva e hidrogênio, também na forma gasosa, na placa negativa - Equações 2.7 e 2.8 (SANHUEZA, 2007).



O material ativo das placas não é totalmente utilizado durante uma descarga, isso pode estar relacionado ao caráter isolante do $PbSO_4$ gerado nas placas durante a descarga (ver Equação 2.5), o resultado disso é o aumento da resistência interna da bateria. Outra possibilidade seria pelo esgotamento do ácido sulfúrico, nos casos onde são realizadas descargas muito rapidamente (altas correntes), isso também resultaria em um aumento da resistência interna da bateria pela perda de condutividade iônica do eletrólito. Os processos anteriores resultam em uma queda no potencial da bateria durante uma descarga, os quais continuam até que se atinja o valor de corte, e então, a descarga é interrompida. Desta forma, o material ativo das baterias nunca é totalmente utilizado em condições normais de funcionamento, isso porque o potencial de corte limita a quantidade de material ativo que reage durante uma descarga (PALMER, 2008).

Novos usos, projetos e processos de fabricação ainda estão sendo introduzidos a taxas significativas. Houve muitas melhorias nos projetos de baterias de chumbo-ácido com relação ao desempenho. A bateria de chumbo-ácido tem uma curva de alta eficiência elétrica em torno de, 75 a 80 %, o que torna o sistema atrativo para o uso de veículos elétricos e de armazenamento de energia (LINDEN e REDDY, 1995).

Existem basicamente três tipos de baterias de chumbo-ácido quanto a sua aplicabilidade (PALMER, 2008):

I) Baterias de Arranque – São usadas para dar partida em motores a combustão interna e para fornecer energia ao sistema elétrico do carro quando este não está rodando. Estas baterias são dimensionadas para fornecer potência sem liberar muita energia, pois seu uso prolongado para abastecer o sistema elétrico do carro requer baixa corrente. Já na partida, geralmente é necessária uma corrente de 100 a 400 A.

II) Baterias Tracionárias – Estas baterias são as que funcionam em regimes mais severos, necessitando de potência, energia e longa vida cíclica, principalmente quando operam em regimes de descarga profunda. Estas baterias são utilizadas em empilhadeiras elétricas, paleteiras elétricas, equipamentos de movimentação em aeroportos, trens e metrô e veículos elétricos em geral.

III) Baterias Estacionarias – Estas baterias são especialmente projetadas como fontes de reserva de energia e potência para serem empregadas em centrais telefônicas, centros de computação, centrais elétricas, hospitais e etc, nos casos de falhas das fontes principais de energia.

Algumas vantagens e desvantagens da bateria de chumbo-ácido, em comparação com outros sistemas, estão listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Algumas vantagens e desvantagens das baterias de chumbo-ácido.

Vantagens	Desvantagens
Baterias de baixo custo, fabricadas em todo o mundo, que vai de baixas a altas taxas de produção.	Ciclo de vida relativamente baixo (50 - 500 ciclos). Até 2000 ciclos podem ser alcançados com projetos especiais.
Disponíveis em grandes quantidades e em uma variedade de tamanhos e modelos.	Densidade de energia limitada.
Apresentam bom desempenho em baixas e altas temperaturas.	Armazenamento de longo prazo em uma condição descarregada pode causar danos irreversíveis aos eletrodos (sulfatação).
Eletricamente Eficiente - Eficiência de recuperação de carga de mais de 70 %.	Difíceis de se fabricar em tamanhos muito pequenos.
Alta voltagem da célula - tensão de circuito aberto de 2,0 V é o maior de todos os sistemas de eletrólitos aquosos em baterias.	Evolução de hidrogênio em alguns modelos podendo haver um risco de explosão.
Eficiente sistema que indica o estado de carga.	
Modelos disponíveis livres de manutenção.	
Componentes celulares são facilmente reciclados.	

Fonte: Adaptado de (LINDEN e REDDY, 1995).

Apesar do recente desenvolvimento das baterias de hidreto metálico de níquel (Ni-MH) e baterias de lítio, a tecnologia chumbo-ácido continua a ser a mais segura, confiável e acessível fonte de energia, para o mercado de baterias UPS (sistema de alimentação ininterrupta) e SLI (partida, iluminação e ignição). Muito progresso foi feito nos últimos 30 anos em relação ao uso de componentes de baterias mais leves, como separadores, conexões e caixas (SHIN, *et al* 2001).

2.2.1. Componentes da Bateria

As baterias chumbo-ácido têm sido utilizadas principalmente para fins automotivos. Na Figura 2.4 é apresentado o esquema expandido de uma bateria utilizada para essa finalidade.

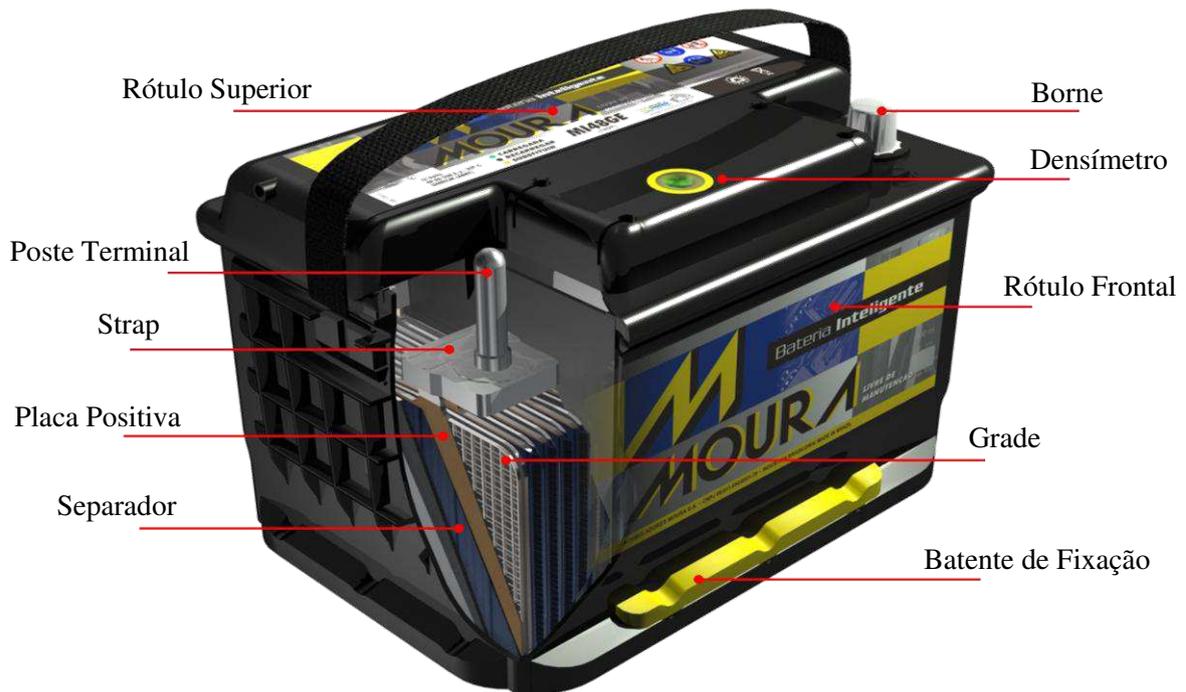


Figura 2.4 – Visão geral dos componentes de uma bateria.

2.2.1.1. Grades de Chumbo

O componente não-ativo mais importante de uma bateria de chumbo-ácido é a grade (Figura 2.5). Este componente é utilizado para dar suporte aos materiais ativos positivos e negativos, e também para proporcionar um caminho condutor de corrente para as placas durante a carga e descarga.



Figura 2.5 – Grades de chumbo (a) fundida e (b) expandida.

Quase a partir do 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 utilizada nas tradicionais placas de Planté (BAGSHAW, 1995).

O projeto da grade é geralmente uma estrutura retangular com uma orelha para conexão com o *strap* (formado pela solda de várias orelhas de grades). As grades fundidas (moldadas) apresentam uma moldura externa pesada e uma estrutura interna mais leve de barras horizontais e verticais - Figura 2.5 (a). Historicamente a maior parte da produção das grades de baterias provém do processo de fundição. Para a produção dessas grades, são feitos moldes permanentes de aço, que possuem ranhuras para formar a moldura e a estrutura interna da rede. Os moldes são preenchidos quando fechados, com uma quantidade de chumbo, suficiente para formar a grade, um excesso de chumbo é deixado no canal de alimentação formando rebarbas que são posteriormente removidos por um processo de corte ou estampagem (LINDEN e REDDY, 1995).

Para reduzir o custo da bateria, a diminuição da espessura da grade tem sido sistematicamente buscada. Novas tecnologias como a produção mecânica contínua já tem sido implementada por grandes empresas como: as italianas Continuos Properzi e Sovema Battery Manufacturing Equipment, a canadense Cominco Ltd. e as americanas Wirtz Manufacturing e Mac Engineering and Equipment Co., Inc. Uma grande quantidade de informações são encontradas nos sites destas empresas, entretanto, devido ao seu alto investimento inicial se encontram em operação somente em algumas grandes fábricas de baterias (SANHUEZA, 2007).

Um dos principais métodos de produção de grades consiste na expansão de uma fita de liga de chumbo laminada, este método em relação ao de fundição, é o preferido pelas fábricas de baterias para a fabricação das grades. As vantagens deste método são: o baixo peso da grade, a capacidade de fabricar uma grande variedade de tamanhos, uma capacidade de produção muito alta (até 600 placas por minuto), e uniformidade dos tamanhos das grades (LINDEN e REDDY, 1995).

A fita a ser expandida é produzida continuamente, a partir de uma barra fundida que é posteriormente laminada. Esta barra é fabricada com certa espessura, passa por os laminadores e sai com uma espessura aproximadamente 10 vezes menor. A estação de laminação possui laminadores em série e quanto maior a força exercida pelo laminador, menor será a espessura da fita, a fita formada é cortada na largura especificada pelo fabricante da bateria. Na Figura 2.6 é apresentado um esquema simplificado do processo de fabricação da barra fundida e sua laminação.

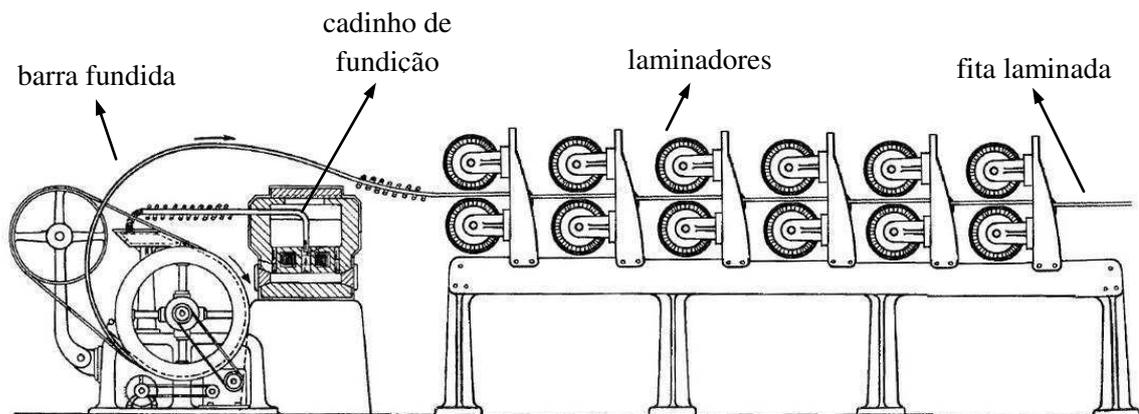


Figura 2.6 - Esquema simplificado do processo de fabricação da barra fundida e sua laminação. FONTE: Adaptado de PROPERZI, 1955.

Após a fabricação da fita laminada a mesma passa por um processo de expansão, neste processo, a fita vai sendo expandida do centro para as extremidades mantendo uma faixa central intacta, de onde será feita a moldura superior e a orelha da grade. Na Figura 2.5 (b) é possível observar a fotografia de uma grade expandida. Depois de a fita ser expandida, a mesma é armazenada em rolos (Figura 2.7). O rolo de fita expandida recebe a pasta (material ativo) e na sequência é cortada, no final deste processo tem-se uma placa.

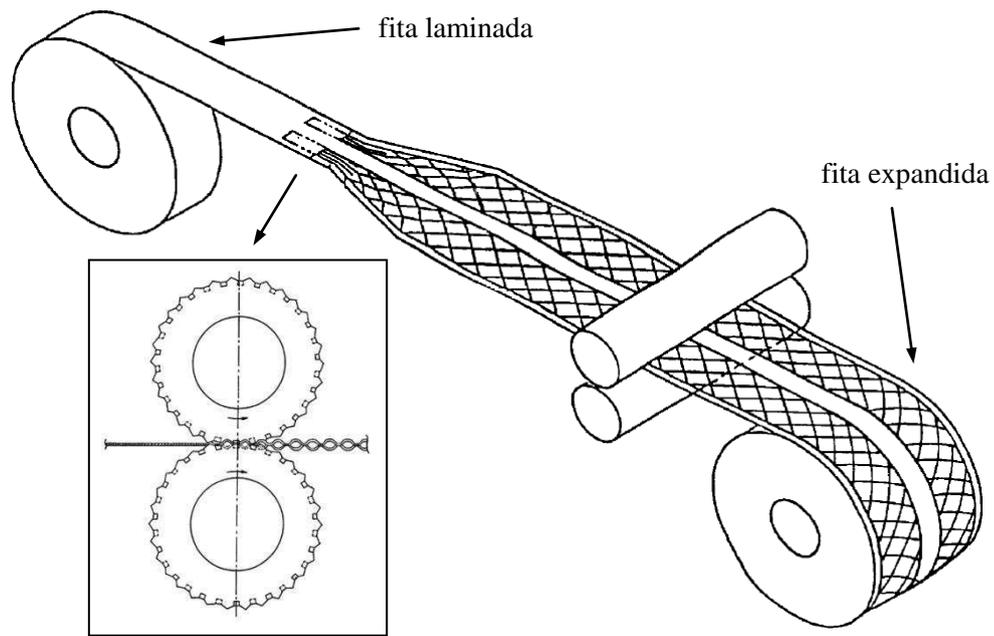


Figura 2.7 – Fita laminada antes e após a expansão. FONTE: Adaptado de YOSHIO GODA, *et al* 2001.

2.2.1.2. Placas

As placas empastadas são obtidas pela aplicação da massa nas grades, de modo manual ou por máquina. A massa é constituída principalmente por óxidos, sulfatos de chumbo e ácido sulfúrico diluído.

A placa empastada é usada em todas as baterias de chumbo-ácido portáteis devido a sua alta capacidade de armazenamento de energia por unidade de peso ou de volume quando comparada com a placa de Planté. A principal diferença entre as duas é que o material ativo da placa empastada está na forma de massa aderida a uma grade de liga chumbo-antimônio, chumbo-cálcio, chumbo-selênio ou chumbo-prata, enquanto que o material ativo da placa positiva de Planté é derivado do chumbo da própria placa devido a uma reação eletroquímica ocorrida durante o processo de carga.

Placas empastadas variam consideravelmente em tamanho e espessura, sendo que as menores e mais finas são usadas em aplicações que requerem portabilidade combinada com uma alta taxa de capacidade por peso ou volume. A montagem compacta das placas finas resulta numa bateria de baixa resistência interna e, portanto, com queda de voltagem mínima quando é solicitada para fornecer altas correntes necessárias para o acionamento do motor de

partida destes veículos. As placas maiores e mais espessas, que chegam a atingir 6,4 mm de espessura são usadas para veículos de tração pesada ou baterias industriais onde uma vida longa sob condições operacionais árduas é necessária (QUEIROZ, 2011).

Na Figura 2.8 são apresentadas imagens de placas empastadas. A diferença de cores nas placas é necessária para que os operadores não confundam as placas e cometam erros na etapa de montagem.

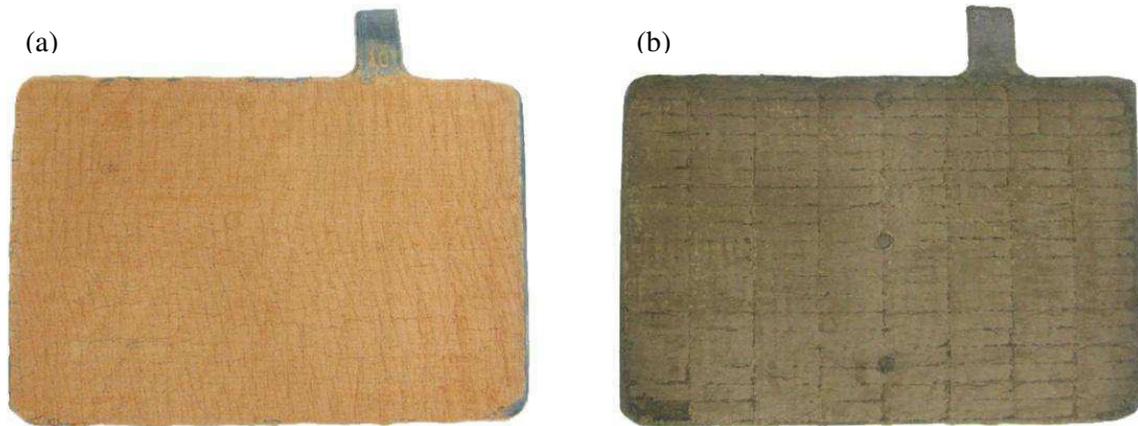


Figura 2.8 – (a) Placa Positiva e (b) Placa Negativa

2.2.1.3. Separador

O separador é um isolante e tem a função de separar as placas de diferentes polaridades (Figura 2.9). A sua porosidade e estrutura mecânica permitem um fluxo adequado de íons através delas. Inicialmente foram construídos em chapas de madeira. Na substituição por materiais poliméricos, principalmente por cloretos de polivinila (PVC), percebeu-se que houve uma queda nos rendimentos elétricos. Após alguns anos de pesquisa concluiu-se que a madeira liberava compostos (ligninossulfonatos), pela ação eletrolítica em meio ácido, que favoreciam o desempenho elétrico. Assim, esse composto foi agregado na massa ativa das placas negativas e com a otimização da sua quantidade obteve-se um desempenho elétrico maior do que aquela em que utilizava os separadores de madeira. Atualmente, vários tipos de separadores têm sido utilizados: fibra de vidro, PVC, celulose, polietileno e outros. Os mais utilizados são: os compósitos de polietileno de ultra-alto peso molecular com sílica e óleos, principalmente em baterias de eletrólito líquido (*Flooded battery*), e o separador absorvitivo que é um compósito a base de fibras de sílica (separador AGM). O separador AGM é utilizado nas modernas baterias de eletrólito sólido, cuja pressão interna é regulada por

válvula. Apesar de serem consideradas baterias modernas, são ainda totalmente fundamentadas na velha concepção das baterias convencionais (SANHUEZA, 2007).



Figura 2.9 – Separador de Polietileno

2.2.1.4. Eletrólito

O eletrólito é o único componente que permaneceu inalterado durante cerca de 150 anos, ao longo dos quais se tem fabricado baterias. A escolha da concentração do ácido pode variar de acordo com o tipo de bateria, 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). Em climas onde a temperatura média do ar é de 32 °C, a densidade do ácido em baterias plenamente carregadas varia entre 1270 e 1285 g/L. Em climas tropicais, onde a temperatura média do ar está acima deste patamar, a densidade varia entre 1230 e 1250 g/L. Durante a descarga realizada em uma partida do motor, por exemplo, a quantidade de ácido presente é reduzida drasticamente. Se a quantidade de ácido disponível na solução for pequena, a bateria descarrega-se rapidamente, pois a densidade da solução diminui (QUEIROZ, 2011).

2.3. Métodos de Conformação Metálica

A importância dos metais na tecnologia moderna deve-se, em grande parte, à facilidade com que podem ser conformados em formas úteis, tais como tubos, barras e chapas finas (DIETER, 1981).

Entende-se como conformação dos metais a modificação de um corpo metálico para outra forma definida. Os processos de conformação podem ser divididos em dois grupos: processos mecânicos, nos quais as modificações de forma são provocadas pela aplicação de tensões externas, e processos metalúrgicos, nos quais as modificações de forma estão relacionadas com altas temperaturas. Os processos mecânicos são constituídos pelos processos de conformação plástica, para os quais as tensões aplicadas são geralmente inferiores ao limite de resistência à tração, e pelos processos de conformação por usinagem, para os quais as tensões aplicadas são sempre superiores ao limite mencionado. A forma final, portanto, é obtida por retirada de material. Esses processos são também denominados “Processos de Conformação Mecânica” pela sua natureza. Os processos metalúrgicos subdividem-se em conformação por solidificação, para os quais a temperatura adotada é superior à temperatura de fusão do metal, e a forma final é obtida pela transformação líquido-sólido, e conformação por sinterização, em que a temperatura de processamento é inferior ao ponto de fusão do metal - metalurgia do pó (ROCHA, 2012).

2.3.1. Fundição

A obtenção de peças por processo de fundição é uma das mais antigas formas de utilização de materiais metálicos. Na fundição o metal ou liga em estado líquido, portanto a uma temperatura que assegure a fusão, é vazado em um molde com as dimensões da peça desejada. A fundição é um método muito usado para peças pesadas ou de geometria complexa que tornem difícil a aplicação de outro método de fabricação. Por outro lado a estrutura obtida na fundição é quase sempre mais frágil, ou seja, a chamada estrutura dendrítica, de granulação mais grosseira e com acabamento também mais rústico. Na fundição, é necessário prover canais para saída dos gases e canais com excedente de material para evitar o rechupe (cavidade devido à contração na solidificação) na fase final da solidificação (NUNES e KREISCHER, 2010).

A indústria de fundição tem a sua disposição diferentes processos para a produção de peças metálicas e, por certo, alguns destes métodos são mais apropriados do que outros para o fabrico de determinada peça. Apesar de uma fundição poder utilizar mais do que um processo, esta escolha é, principalmente, orientada pela classe do produto e pelos fatores econômicos em jogo. Fatores como tamanho da peça, forma, complexidade, quantidade, acabamento superficial e precisão dimensional, têm que ser levados em consideração na seleção do processo mais econômico. Os custos de produção mais elevados de certos processos podem, em muitos casos, serem compensados pela sua elevada precisão. Com maior precisão, certas operações de acabamento ou maquinagem podem ser eliminadas, reduzindo-se, assim, o preço bruto da peça fundida (NUNES, 1999).

Na fundição, o metal é vazado em moldes que podem ser: molde em areia, em matriz ou coquilha ou com molde de material fusível (NUNES e KREISCHER, 2010).

- Fundição em areia: A fundição em areia consiste em modelar em areia com um aglomerante a peça a ser fundida usando-se um molde de madeira, plástico ou metal com as mesmas características da peça. Por este processo é comum fundir bases de equipamentos, blocos de motores, conexões de tubulações de grande diâmetro, peças de equipamento ferroviário, etc.
- Fundição em Matriz ou Coquilha: Neste caso o molde é metálico ou cerâmico, podendo inclusive ter circulação de água para resfriamento mais rápido. Por este processo é comum fundir peças menores em materiais de baixo ponto de fusão, como ligas de zinco, alumínio, magnésio e chumbo.
- Fundição com Moldes de Metal Fusível: Este processo de fundição utiliza-se de um molde em cera ou plástico de baixo ponto de fusão. Com o vazamento do material fundido, o molde é fundido e escoando dando espaço para composição da peça. Costuma-se chamar este processo de “processo em cera perdida” e é utilizado para fundição de alta precisão, como por exemplo, em joalheria, próteses dentárias, lâminas para turbinas a gás, etc.

A técnica da fundição, pode-se dizer, que consiste essencialmente na aplicação, pura e simples do princípio de Arquimedes de que:

“o líquido toma a forma do vaso que o contém”

Este processo tecnológico é talvez o processo de conformação de materiais metálicos que permite maior liberdade de formas, com a vantagem da otimização do fator econômico, pelo fato de ser o caminho mais curto entre a matéria prima e a forma final do produto, englobando um conjunto de tecnologias alternativas (NUNES, 1999).

2.3.2. Laminação

As operações de laminação são muito importantes no beneficiamento dos metais e ligas destinados às aplicações industriais. Nestas operações, tarugos, placas ou vergalhões são conformados para obtenção de perfis, chapas ou fio-máquina. Nas usinas antigas, o aço é vazado em lingoteiras onde se obtêm os lingotes que precisam ser reaquecidos em fornos poços e passar por uma laminação de desbaste para se chegar as placas e tarugos (NUNES e KREISCHER, 2010).

O processo de deformação plástica dos metais no qual o material passa entre rolos é conhecido como laminação. É o processo de transformação mecânica de metais mais usado na prática porque apresenta uma alta produtividade e um controle dimensional do produto acabado que pode ser bastante preciso. Na laminação o material é submetido a tensões compressivas altas, resultantes da ação de prensamento dos rolos, e a tensões cisalhantes superficiais, resultantes da fricção entre os rolos e o material (DIETER, 1981).

Os materiais metálicos experimentam o fenômeno de encruamento, quando deformados a frio. O encruamento, que pode ser definido de maneira simples como sendo o aumento da resistência mecânica devido à própria deformação, é o resultado de modificações sub e microestruturais que ocorrem no material durante a deformação. Ao nível microestrutural, uma vez que na maioria dos processos de trabalho a frio uma ou duas dimensões do metal são reduzidas às custas de um aumento nas outras dimensões, observa-se o alongamento dos grãos na direção principal de trabalho. A Figura 2.10 apresenta um exemplo de laminação (MELLO, 2008).

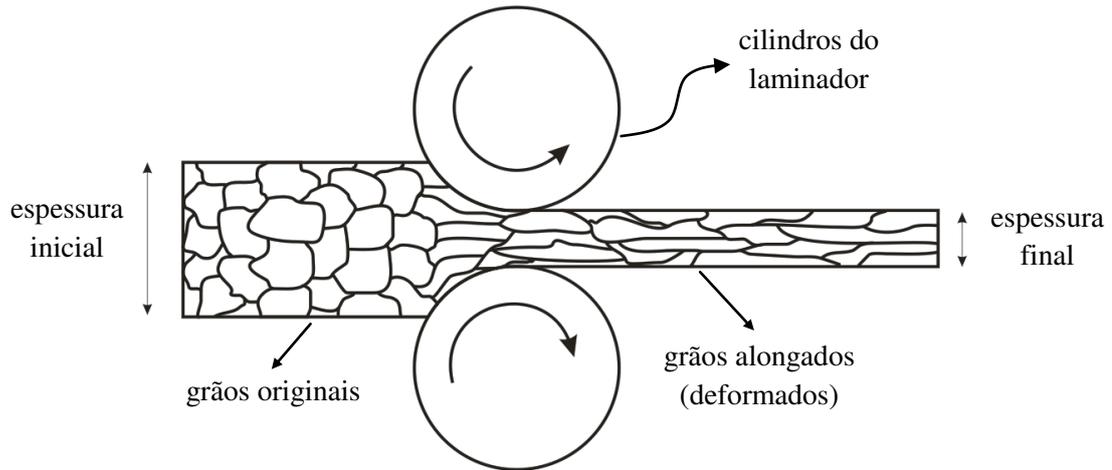


Figura 2.10 – Esquema simplificado de um laminador. FONTE: Adaptado de MELLO, 2008.

A redução ou desbaste inicial dos lingotes em blocos ou tarugos é feita normalmente por laminação a quente. Depois dessa fase segue-se uma nova etapa de laminação a quente para transformar o produto em chapas grossas, chapas finas, vergalhões, barras, tubos, trilhos ou perfis estruturais. A laminação a frio de metais tem a posição de maior destaque na indústria de transformação mecânica. A laminação a frio produz chapas finas, fitas e folhas finas de esmerado acabamento superficial, com propriedades mecânicas melhoradas e ao mesmo tempo mantendo um controle dimensional do produto final bastante rigoroso. Na laminação convencional a quente ou a frio, o objetivo principal é a diminuição da espessura do metal. Normalmente, neste processo, o material sofre apenas um pequeno aumento da largura, de maneira que a diminuição da espessura resulta num aumento do comprimento (DIETER, 1981).

A laminação tende a alinhar defeitos no material original e alongar os grãos, desta forma o produto laminado quase sempre apresenta características e propriedades diferentes no sentido longitudinal e transversal. No caso de laminação a frio poderá haver refinamento de grão devido ao encruamento (NUNES e KREISCHER, 2010).

Produtos pré-conformados a quente podem ser, posteriormente laminados a frio. As seguintes vantagens são obtidas na laminação a frio (SILVA e MEI, 1998):

- Propriedades mecânicas aumentadas (devido ao encruamento);
- Excelente precisão dimensional;
- Excelente qualidade superficial;

- Produção econômica de produtos de pequenas espessuras.

As chapas laminadas podem apresentar problemas de qualidade quanto a dimensões, forma, aparência superficial e propriedades mecânicas. Os defeitos de superfície dos produtos planos são de diversos tipos como (FILHO, *et al* 1997):

- a) cascas - material escamoso sobreposto e irregular contendo inclusões não-metálicas ou de óxidos;
- b) carepas - pequenas descontinuidades que aparecem como numerosas cascas na direção da laminação;
- c) costuras - riscos paralelos à direção de laminação;
- d) orifícios - descontinuidades pequenas ou grandes atingindo os dois lados da chapa;
- e) marcas de cilindros - elevações e depressões de diversas formas;
- f) linhas de distensão - riscos paralelos entre si e posicionados a 45° com a direção de deformação;
- g) casca de laranja - rugosidade superficial com a aparência da denominação;
- h) ferrugem - resíduos de produtos de corrosão.

2.4. Corrosão

A corrosão pode ser definida de várias maneiras. Para Wolyneec (2003), de forma geral e abrangente, corrosão é a transformação de um metal ou liga pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra.

Gentil (2012), afirma que a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Ele faz distinção entre corrosão e deterioração, argumentando que a deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso, enquanto que a corrosão apresenta também um lado positivo, que são os casos benéficos com grande importância industrial: oxidação de aços inoxidáveis e de titânio produzindo uma camada protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3) e de titânio (TiO_2), anodização do alumínio com formação de óxido de alumínio protetor (Al_2O_3), e proteção catódica com anodos de sacrifício.

Por ser um processo espontâneo e transformar os materiais metálicos, afetando sua durabilidade e desempenho, o estudo da corrosão é de fundamental importância atualmente. Segundo Callister Júnior e Rethwisch (2013), o problema da corrosão metálica é de proporções significativas, uma vez que em termos econômicos, foi estimado que aproximadamente 5% das receitas de uma nação industrializada sejam gastos na prevenção, manutenção e substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão. Tais problemas são frequentes e atingem diversas atividades, tendo em vista que os metais e suas ligas estão presentes em meios de transportes, equipamentos eletrônicos, torres de transmissão de televisão e rádio, aparelhos de prótese, obras de arte, estruturas metálicas enterradas, sobre o solo ou aéreas, etc.

Do ponto de vista econômico, Gentil (2012) separa as perdas relacionadas à corrosão em diretas e indiretas. As perdas diretas são os custos com substituição das peças e equipamentos corroídos, ou com manutenção de processos de proteção. As indiretas são mais difíceis de avaliar, pois geram custos mais elevados que as diretas e que muitas vezes não podem ser quantificados. Dessa forma, é extremamente necessária a compreensão dos princípios que regem os processos corrosivos, com a finalidade de evitar falhas em sistemas e superdimensionamento de projetos, bem como desenvolver e aplicar métodos específicos de proteção. Para isto, deve-se fazer um estudo do material utilizado, do meio em que se encontra e das condições operacionais, com base nas seguintes variáveis:

- ✓ Material metálico – composição química, presença de impurezas, processos de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, rebites, etc.), contato com outros metais;
- ✓ Meio corrosivo – composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- ✓ Condições operacionais – solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente.

Admite-se a corrosão como o inverso do processo siderúrgico, cujo o objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal (Figura 2.11). Assim, por vezes, o produto da corrosão do metal é muito semelhante ao minério do qual é originalmente extraído. A degradação de

materiais não metálicos, como concreto, borracha, polímeros e madeira também é considerada por alguns autores como corrosão, porém existem razões para tratá-la de forma separada da corrosão em metais. Estes apresentam alta condutividade elétrica, portanto o processo corrosivo geralmente é de natureza eletroquímica. Já os materiais não condutores, como polímeros e cerâmicas, são afetados por princípios físico-químicos (GENTIL, 2012).

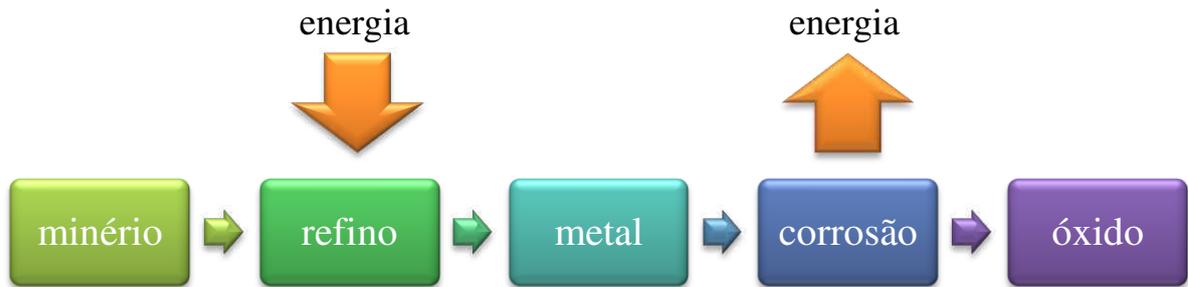


Figura 2.11 – Esquema simplificado dos processos de refino e corrosão de metais.

O conceito de resistência à corrosão está intimamente relacionado ao de integridade, que por sua vez tem uma importante vinculação com os aspectos de confiabilidade operacional. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamento ou instalações é necessário que resistam à ação do meio, além de apresentar propriedades mecânicas e características de fabricação adequada (SOUZA, 2009).

2.4.1. Corrosão Eletroquímica

A corrosão nos metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, entretanto, o meio no qual ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio, o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Uma reação é considerada eletroquímica se estiver associada a passagem de uma corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Essa passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas, quais sejam: íons, elétrons ou ambos (FILHO, 2011).

Em vista disso, técnicas eletroquímicas podem ser usadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais submetidos a diferentes tipos de ataques corrosivos. Exemplificando-se, são os casos da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear, ou da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da

determinação do potencial de pite, e por meio de curvas de polarização anódica (WOLYNEC, 2003).

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em uma região e recebidos em outra, ocasionando o aparecimento de uma pilha de corrosão. Segundo Gentil (2012), esse processo pode ser decomposto em:

- ✓ Processo anódico – passagem dos íons para a solução;
- ✓ Deslocamento dos elétrons e íons – transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e difusão de ânions e cátions na solução;
- ✓ Processo catódico – recepção dos elétrons pelos íons ou moléculas existentes na solução.

Os processos anódicos e catódicos ocorrem simultaneamente, de modo que não é produzido acúmulo de eletricidade. Mas como segue a Lei de Faraday, a intensidade do processo de corrosão pode ser avaliada tanto pelo número de cargas de íons que passam à solução no anodo como pelo número de cargas se descarregam no catodo, ou ainda pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo.

Para melhor entendimento do mecanismo eletroquímico serão apresentadas algumas considerações sobre potencial de eletrodo, velocidade de corrosão e polarização.

2.4.1.1. Potencial de eletrodo

O potencial de eletrodo mostra a tendência de uma reação se passar no eletrodo. Considera-se como eletrodo o sistema complexo do metal imerso no eletrólito. Para se determinar o potencial, fixou-se uma concentração de íons para todas as medidas, pois o potencial varia com a concentração. A concentração fixada como padrão é 1 molar (1 M). A medida de um potencial não pode ser realizada sem um valor de referencia ou de um potencial padrão. Pode-se medir o potencial de um eletrodo ligando-o a um voltímetro e tomando um segundo eletrodo como referência. Assim, valores relativos de potenciais podem ser determinados experimentalmente usando-se o eletrodo padrão ou normal de hidrogênio que foi escolhido como referencia fixado como tendo potencial zero (GENTIL, 2012).

O eletrodo padrão de hidrogênio consiste em um eletrodo inerte de platina imerso em uma solução 1 mol.L^{-1} de íons H^+ , saturada com gás hidrogênio, que é borbuhlado através da solução a uma pressão de 1 atm e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Callister Junior e Rethwisch, 2013). Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência secundários tais como: eletrodo de calomelano, eletrodo de prata-cloreto de prata, eletrodo de cobre-sulfato de cobre. Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência, tanto primário como secundário, é designado como potencial de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

2.4.1.2. Velocidade de corrosão

No estudo de processos corrosivos pode-se trabalhar tanto com velocidade média de corrosão como com velocidade instantânea. A primeira pode ser utilizada para estimar o tempo de vida útil de uma determinada estrutura, enquanto a segunda pode ser utilizada para verificar, por exemplo, a necessidade de aumentar ou diminuir a concentração de um inibidor em um dado momento.

A velocidade média de corrosão pode ser encontrada pela medida da diferença de peso apresentada pelo material metálico ou pela determinação da concentração de íons metálicos em solução durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo. Já a velocidade instantânea é obtida através de métodos capazes de medir uma corrente de corrosão, podendo este valor ser relacionado com a perda de massa, pela Lei de Faraday:

$$m = \frac{Kit}{F} \quad (2.9)$$

onde: m é a massa do metal que se dissolve; K é o equivalente eletroquímico do metal; i é a corrente de corrosão; t , o tempo e F , a constante de Faraday. Logo medir a corrente de corrosão de um metal é medir sua velocidade de corrosão.

A corrente de corrosão é igual a corrente anódica que circula no metal no potencial de corrosão (E_{cor}). Essa corrente não pode ser medida diretamente, porque no potencial de corrosão circula também pelo metal, uma corrente catódica, que tem valor igual o da anódica, porém de sentido oposto. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser determinada por

métodos indiretos. Um método aplicado para esse fim baseia-se na extrapolação das retas de Tafel (GENTIL, 2012).

2.4.1.3. Polarização

Ao ligar dois metais diferentes e imergi-los em um eletrólito, irá se estabelecer uma diferença de potencial que tende a diminuir com o tempo. O deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu equilíbrio é denominado polarização, e a magnitude desse deslocamento é a sobrevoltagem, normalmente representada por η (CALLISTER JUNIOR e RETHWISCH, 2013).

Quando um metal está em repouso, tem-se:

$$\eta = E' - E = 0 \quad (2.10)$$

onde: η representa a sobrevoltagem ou sobrepotencial; E é o potencial dado pela equação de Nerst e E' , o potencial dependente da corrente aplicada.

Se η for positivo tem-se uma polarização anódica e, se η for negativo, uma polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_A) e sobretensão catódica (η_C), respectivamente (WOLYNEC, 2003).

As causas da polarização são as mais diversas. Além de contatos galvânicos, na prática a polarização pode ocorrer:

- pela presença do meio oxidante;
- pela diferença de concentração iônica;
- pela diferença de temperatura;
- pela diferença de aeração;
- por uma fonte externa.

A polarização de um metal pode ser de três tipos: polarização por concentração, por ativação e ôhmica.

2.4.1.3.1. Polarização por Ativação

A polarização por ativação (η_{ativ}) é decorrente de uma barreira energética à transferência eletrônica (energia de ativação). A relação entre corrente e sobretensão de ativação foi deduzida por Butler-Volmer, para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, se utiliza uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel (GENTIL, 2012).

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (2.11)$$

A equações de polarização anódica e catódica são dadas, respectivamente, por (2.12) e (2.13):

$$\eta_A = a_A + b_A \log i_A \quad (2.12)$$

$$\eta_C = a_C - b_C \log i_C \quad (2.13)$$

onde:

$$a_A = \left(-2,303 \frac{RT}{\beta nF} \right) \log i_{\text{cor}} \quad (2.14)$$

$$a_C = \left(2,303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \right) \log i_{\text{cor}} \quad (2.15)$$

Os coeficientes b_A e b_C representam os declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente, dados por (2.16) e (2.17):

$$b_A = 2,303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (2.16)$$

$$b_C = 2,303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \quad (2.17)$$

Em todas as expressões supracitadas, tem-se que: i representa a densidade de corrente medida; i_{cor} é a densidade de corrente de corrosão; η é a sobretensão em relação ao potencial de corrosão. As constantes de Tafel, a e b , reúnem: R que é a constante dos gases; T representa a temperatura; β é o coeficiente de transferência; n , o número de oxidação da espécie eletroativa, e F , a constante de Faraday.

A representação gráfica da lei de Tafel é feita em um gráfico de potencial *versus* log da corrente (Figura 2.12).

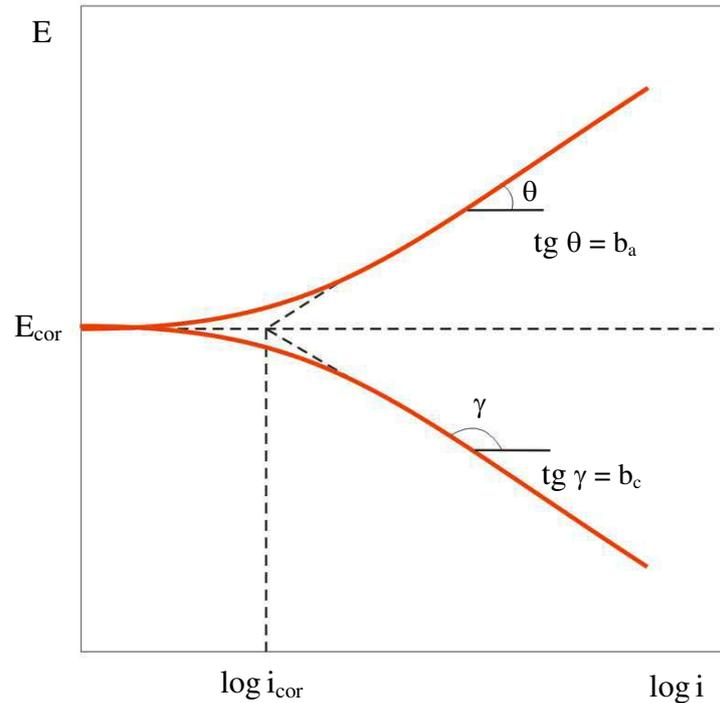


Figura 2.12 – Representação gráfica da lei de Tafel. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2003.

Por fim, é importante ressaltar que, a partir do potencial de corrosão a polarização catódica ou anódica é iniciada sendo medida a corrente característica a cada sobrepotencial. Os fenômenos anódicos e catódicos tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel à medida que a polarização avança. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão (FILHO, 2011).

2.4.2. Corrosão em Grades de Chumbo

Tizpar e Ghasemi (2006), estudaram a influência da adição de prata na faixa de 0,01-0,09 % em peso sobre corrosão anódica e a evolução de gás na liga Pb-Sb-As-Se em solução de H_2SO_4 a 25 °C, o estudo foi feito utilizando as técnicas de polarização linear, voltametria cíclica, medidas de perda de peso e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados experimentais mostraram que a prata adicionada à liga inibe o crescimento de uma camada anódica à corrosão. Uma diminuição na evolução de oxigênio e um aumento na liberação de hidrogênio também foram observados no experimento com adição da prata. As medidas de voltametria cíclica forneceram informações sobre o efeito da prata na oxidação do PbSO_4 para PbO_2 .

Durante os últimos anos, materiais resistentes à corrosão têm sido desenvolvidos para fabricação de grades positivas de baterias de chumbo-ácido. Estas ligas consistem de um baixo teor de cálcio, teor de estanho moderado, e adições de prata. Apesar da alta resistência à corrosão destes materiais, problemas na fabricação de baterias têm sido apresentados. Quantidades muito pequenas de cálcio na liga podem produzir grades moles que endurecem muito lentamente e exigem envelhecimento artificial em altas temperaturas (processo de cura) para obter as propriedades mecânicas adequadas para a empastagem e manipulação posterior. Ligas com adição de prata e estanho produzem grades que são muito resistentes à corrosão. A grade, no entanto, deve ser oxidada no processo de cura para permitir que a pasta possa aderir à grade. Mesmo com essas medidas às vezes é difícil de obter uma boa aderência da pasta na grade. Problemas de interface grade-material ativo causar redução da vida útil da bateria (PRENGAMAN, 2001).

Para aumentar a resistência à corrosão, alguns aditivos podem ser utilizados, um desses aditivos é a prata. Este metal é um dos mais atraentes elementos de liga para as grades, com alegações de que ele pode melhorar tanto a estabilidade de corrosão quanto a resistência à fluência, mesmo em uma concentração relativamente baixa, de 0,01-0,1 % em peso. Vários mecanismos para o efeito da adição da Ag nas ligas de chumbo têm sido propostos, estes mecanismos consideram tanto propriedades eletroquímicas ou microestruturas (TIZPAR e GHASEMI, 2006).

2.5. Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Como a corrosão, no caso, é de natureza eletroquímica, técnicas eletroquímicas são extensivamente usadas para seu estudo. O estudo do comportamento eletroquímico de um metal ou liga numa solução eletrolítica consiste geralmente em:

- medir o potencial do material em circuito aberto como uma função do tempo;
- perturbar eletricamente (polarizar) o sistema (ou aplicando um potencial diferente do espontâneo, ou fazendo passar através da interface metal/solução uma densidade de corrente controlada), e medir a resposta correspondente (ou densidade de corrente ou potencial).

A análise das respostas destes testes dá informações sobre o comportamento do metal na solução, os mecanismos envolvidos e dados importantes como densidade de corrente de corrosão, resistência à polarização, passivação do metal, dentre outros. Os dispositivos e equipamentos necessários para a utilização de tais técnicas são (QUELHAS, 2007):

- eletrodo de trabalho (material de estudo),
- eletrodo de referência (os mais comuns são: prata-cloreto de prata, calomelano, mercúrio-sulfato de mercúrio),
- contra-eletrodo (geralmente platina),
- célula eletroquímica,
- potenciostato/galvanostato.

2.5.1. Potencial de Corrosão em Função do Tempo – EVT

Esta técnica consiste em medir a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, imersos no meio de interesse. As medidas de potencial, em associação com técnicas metalográficas e inspeção visual, permitem observar a ocorrência da formação de filme passivo, a ruptura do filme, sua dissolução ou mesmo a ausência de formação de película. A limitação desta técnica é que ela não fornece nenhuma informação a respeito da cinética do processo que ocorre na superfície do metal (QUELHAS, 2007).

2.5.2. Polarização Linear

Nas técnicas eletroquímicas para determinação da taxa de corrosão, a polarização do material é realizada através de uma fonte de corrente fornecida por um potenciostato. Dessa forma, a corrente é fornecida ao eletrodo de trabalho e o potencial entre este e um eletrodo de referência é monitorado ou fixado em um valor constante. A Equação de Stern-Geary (2.18) é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão, muitas vezes designado também como método de Stern-Geary.

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{cor} \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (2.18)$$

No potencial de corrosão E_{cor} , isto é, para $\Delta E = 0$, esta derivada assume o seguinte valor:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = 2,303 i_{cor} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}\right) \quad (2.19)$$

ou seja:

$$i_{cor} = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \frac{1}{R_p} \quad (2.20)$$

onde:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i}\right)_{\Delta i=0} \quad (2.21)$$

A Equação (2.18) é conhecida como equação de Stern-Geary e R_p é designado como resistência à polarização. R_p é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E versus Δi . Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel b_a e b_c . Considerando resultados experimentais prévios em que foi observada uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E/\Delta i$, obtidos para pequenos valores de ΔE (menores que 10 mV), e a velocidade de corrosão avaliada por perda de massa, Stern propôs que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita com uma única medida de $(\Delta E, \Delta i)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (não maior que 10 mV), visto que próximo da origem à curva $\Delta E = f(\Delta i)$ é aproximadamente linear. Em outras palavras, o que se propõe é que o declive da tangente no potencial de corrosão seja substituído pelo declive da reta unindo o ponto $(\Delta E, \Delta i)$ à origem, isto é, seja feita a aproximação (WOLYNEC, 2003):

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i}\right)_{\Delta i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (2.22)$$

Uma representação gráfica para a obtenção da resistência à polarização (R_p) pode ser observada na Figura 2.13.

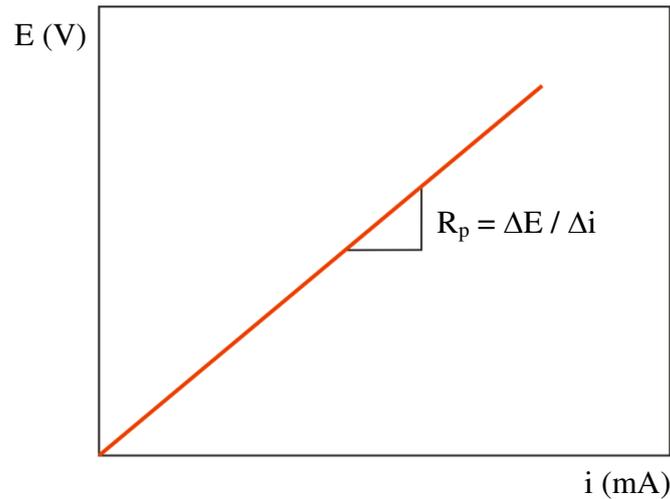


Figura 2.13 – Gráfico hipotético de resistência a polarização (R_p).

Das várias técnicas utilizadas para o estudo de corrosão, a polarização linear é a mais aplicada devido à rapidez e comodidade com que se podem determinar a velocidade de corrosão, à elevada reprodutibilidade, à facilidade de interpretação dos dados adquiridos e a possibilidade de aplicação *in situ* (ALVES, *et al* 2012). Atualmente esse método foi incorporado, em muitas empresas, nos sistemas de controle automático dos processos, e, quando a corrosividade ultrapassa um determinado nível, é dado um sinal de alarme (WOLYNEC, 2003).

2.5.3. Corrosimetria

A corrosimetria é uma técnica avançada em testes de corrosão. Ela é designada para acompanhar a evolução dos valores de corrosão padrão (R_p , E_{cor} , I_{cor}) em função do tempo. A corrosimetria consiste em aplicar varreduras de potenciais periódicos em torno do potencial de corrosão (E_{cor}). A corrente é medida durante a varredura do potencial. Para cada varredura efetuada, um ajuste linear automático é realizado em torno do potencial de corrosão para determinar a resistência de polarização. Um valor de R_p é obtido para cada varredura, e a evolução do R_p é plotada em função do tempo em um gráfico (EC-LAB SOFTWARE, 2014).

2.5.4. Passivação

Uma conseqüência das reações eletroquímicas básicas que ocorrem na oxidação do ferro é a precipitação de um produto marrom. Trata-se de um produto final do processo

corrosivo, mais conhecido como ferrugem. Este produto é resultante da reação entre o íon ferroso formado na área anódica e a hidroxila formada na área catódica, devido à elevação do pH provocada pela produção de íons hidroxila, criam-se condições favoráveis à formação de uma película de óxido na superfície do metal. Esta película, que é aderente ao metal e é extremamente fina (da ordem de 4 nm), é conhecida como película passiva. Na região em que se forma a película passiva, o metal praticamente não é corroído devido às propriedades protetoras dessa película, no entanto, ela não evita a passagem dos elétrons, necessários para a ocorrência das reações, pois se trata de um óxido semiconductor (WOLYNEC, 2003).

A passivação é um processo que depende do material e do meio. Alguns metais e ligas, por exemplo, cromo, níquel, molibdênio, titânio, zircônio e aços inoxidáveis se passivam no ar. Outros somente sofrem passivação em meios muito específicos, como chumbo em ácido sulfúrico e magnésio em água. A passivação melhora a resistência a corrosão e é conseguida por oxidação usando-se substâncias convenientes ou por polarização anódica (GENTIL, 2012).

Verifica-se a existência de diversas teorias para explicar a passivação, mas o fato concreto é que o metal, em geral, está coberto por um óxido ou hidróxido que pode ter, após envelhecimento, um caráter termodinâmico, isto é, será uma fase estável. As curvas de polarização anódica são importantes auxiliares para o estudo e identificação de sistemas metal/meio passíveis (GENTIL, 2012). Curvas clássicas encontradas em sistemas de interesses para corrosão têm aspecto como o da Figura 2.14.

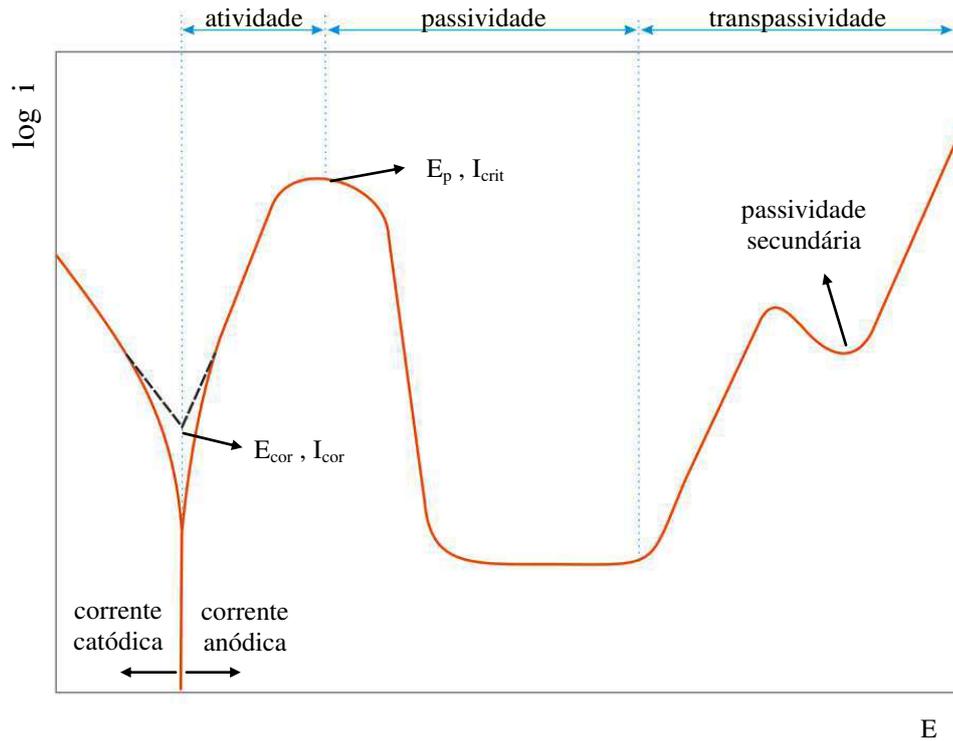


Figura 2.14 – Curva hipotética de polarização catódica e anódica para um ânodo passivo.
 FONTE: Adaptado de ASTM G 3 – 89.

Iniciando-se a polarização catódica seguida da anódica, evidencia-se na curva um processo de ativação seguido por um processo de passivação e a ruptura localizada do filme passivo a partir de um certo potencial, chamado potencial de pite. Os parâmetros de interesse nessas curvas são:

- (a) a corrente crítica (i_{crit}) – corrente que precisa ser atingida durante a polarização para que o metal sofra passivação. Quanto menor o i_{crit} mais facilmente o metal se passiva.
- (b) o potencial de passivação (E_p) – quanto mais próximo E_p estiver de E_{cor} , menor a polarização que o metal necessita para passivar.
- (c) faixa em que o metal permanece passivo – ou seja, possibilidade de ocorrência de corrosão por pites em potenciais mais altos.

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que ocorre num potencial específico. A determinação exata desse potencial é de grande importância prática. Muitos estudos foram desenvolvidos com essa finalidade e, atualmente, é consenso que as curvas de polarização não são o método mais adequado, pois o potencial de pite varia com o modo de obtenção da curva (GENTIL, 2012).

2.5.5. Corrosão por Pite

A corrosão por pite, caracterizada por um ataque altamente localizado em metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis, as ligas de alumínio e as ligas de níquel, entre outros, somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite, E_{pite} . Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque. O potencial de pite pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica distintas, sendo as mais comuns as que lançam mão da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica e da técnica potenciostática (WOLYNEC, 2003).

2.5.5.1. Técnica Potenciocinética ou Potenciodinâmica

Na técnica potenciocinética ou potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de um certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão E_{cor}) e com uma velocidade de varredura padronizada. Por se tratar de metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente, bastante pequena e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 2.15 (WOLYNEC, 2003).

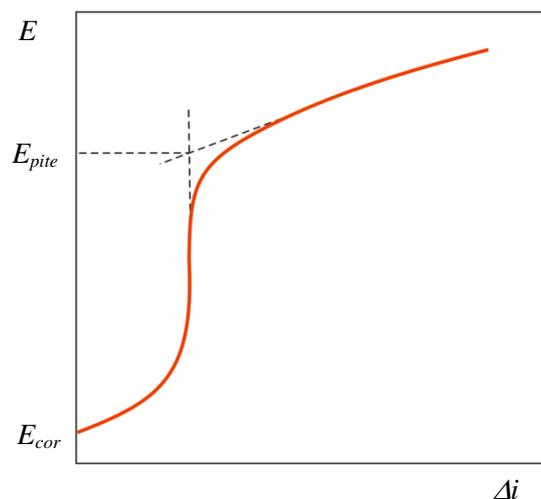


Figura 2.15 – Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite. FONTE: Adaptado de (WOLYNEC, 2003).

2.5.5.2. Técnica Potenciodinâmica Cíclica

A técnica potenciodinâmica é freqüentemente estendida para a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, pela qual, além do potencial de pite, pode também ser determinado o potencial de repassivação (E_{rp}). Essa técnica consiste inicialmente no mesmo procedimento ao descrito acima e quando a densidade de corrente, após o aumento brusco, atinge um determinado valor, faz-se a reversão da direção da varredura do potencial. Com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e a varredura na direção catódica é continuada até a curva descendente cruzar com a curva ascendente (obtida durante a varredura inicial na direção anódica), ou até passar a assumir valores negativos. O potencial de repassivação (E_{rp}) corresponde ao potencial em que a curva descendente cruza o eixo dos potenciais de eletrodo, isto é, quando a densidade de corrente assume valor nulo (WOLYNEC, 2003).

CAPÍTULO III

3. Materiais e Métodos

Este trabalho de tese foi desenvolvido na Universidade Federal de Campina Grande em parceria com a fábrica de baterias Moura. O trabalho consistiu em testar a liga de chumbo utilizada na fabricação das grades positivas das baterias, com relação à sua resistência à corrosão e verificar quais condições de processamento desta liga poderiam melhorar ou não o desempenho quanto à corrosão.

As grades das baterias produzidas na Moura são fabricadas por duas técnicas diferentes, a laminação e a fundição. O método da laminação produz uma quantidade diária de grades superior ao método da fundição, por se tratar de um processo automatizado e contínuo. Desta forma, uma das avaliações estudadas neste trabalho foi a influência da velocidade com que a fita de chumbo é laminada sobre sua susceptibilidade a corrosão.

Outro parâmetro importante avaliado foi a temperatura com que a fita de chumbo é laminada. Nos processos metalúrgicos a temperatura influencia diretamente nas propriedades mecânicas e estruturais dos metais, este parâmetro também foi estudado para verificar o comportamento da liga quanto à corrosão. O terceiro parâmetro estudado foi a influência da composição química da liga de chumbo utilizada na fabricação das grades.

Os testes das modificações nos parâmetros de processamento das ligas de chumbo estudadas neste trabalho foram realizados na fábrica de baterias Moura, as modificações na velocidade e temperatura de laminação foram realizadas na Unidade 01 e os testes de composição química da liga na Unidade 04, ambas na cidade de Belo Jardim no estado de Pernambuco.

3.1. Modificação dos Parâmetros de Processamento

A obtenção das amostras que sofreram modificações na velocidade de laminação foi feita através de ajustes para controlar a velocidade com que a barra fundida era produzida e posteriormente laminada. A modificação de um processo reflete consequentemente, no outro por se tratar de um processo contínuo (ver Figura 2.6). Foi feito um ajuste lento, outro mais rápido e um ajuste intermediário. As amostras coletadas com as informações pertinentes ao seu processamento estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Informações de processo na modificação da velocidade de laminação.

Processamento	rpm	kg/h
Lento	0,8	2291,7
Padrão	1,0	2864,7
Rápido	1,4	4010,6

Esta velocidade medida é referente ao movimento circular da roda de fundição, onde o chumbo fundido entra no molde formando a barra. De acordo com a Tabela 3.1 pode-se observar que uma produção com velocidades mais altas resulta em maior quantidade de fita laminada processada. A velocidade de laminação intermediária (1,0 rpm) foi chamada de velocidade padrão para facilitar na nomenclatura das amostras e nas comparações dos resultados posteriormente.

O teste realizado para modificar a temperatura de laminação utilizou um aparato na linha de produção da fita. O mesmo consistiu em um sistema de resfriamento (com água corrente) da barra fundida produzida antes de entrar nas estações de laminação. Neste teste a velocidade de laminação foi mantida constante para que houvesse apenas a influência da temperatura neste processo, o teste ocorreu em velocidade padrão (1,0 rpm). A temperatura padrão (sem nenhuma modificação) é de 78 °C, esta é a temperatura que a barra fundida entra nas estações de laminação, após a modificação desta temperatura com o resfriamento, a barra passou a entrar nas estações de laminação com 35,5 °C, após este processo as amostras foram coletadas.

As grades produzidas através da técnica de fundição foram coletadas diretamente da produção e analisadas em laboratório para comparar os resultados dos testes de corrosão com aquelas amostras que passaram por os processos de laminação, sem e com o resfriamento.

As amostras obtidas nos testes de modificações dos parâmetros de processamento foram nomeadas e esses códigos estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Codificação das amostras (modificações dos parâmetros de processamento).

Amostra	Descrição
LVB	Laminada com Velocidade Baixa
LPA	Laminada Padrão
LVA	Laminada com Velocidade Alta
LCR	Laminada com Resfriamento
FUNDIDA	Fundida sem Laminação

Um organograma que apresenta de forma simplificada a identificação e forma de obtenção das amostras com modificação nos parâmetros de processamento é mostrado na Figura 3.1.

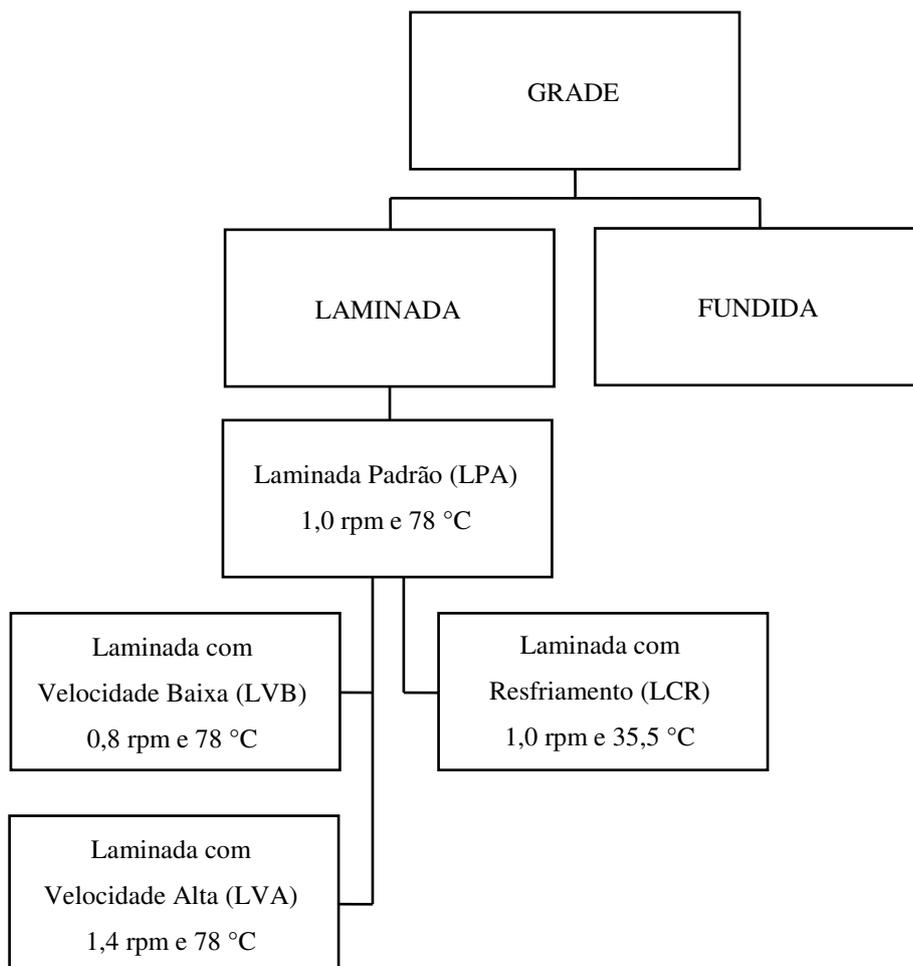


Figura 3.1 – Organograma de obtenção das amostras com modificação nos parâmetros de processamento.

3.2. Modificação na Composição Química da Liga de Chumbo

A liga de chumbo utilizada na produção das grades positivas tem uma determinada composição química para o processo de laminação e outra para o processo de fundição. É fato que a composição química das ligas metálicas influencia diretamente na taxa de corrosão das mesmas. Um elemento importante presente nas ligas de chumbo utilizadas na produção de grades de baterias de chumbo-ácido é o estanho, sendo assim, foram preparadas amostras de ligas de chumbo contendo diferentes concentrações de estanho, para posteriores testes eletroquímicos de corrosão.

A preparação das amostras para estes testes não foi possível na linha de produção da fábrica por não ser viável, já que seriam necessárias algumas toneladas de chumbo para alimentar o cadinho. Uma alternativa encontrada para que fosse possível a realização dos testes foi fazer a fundição do chumbo num cadinho em batelada de 100 kg. O chumbo foi fundido, e gradativamente aumentada a concentração de estanho por adição deste elemento na forma metálica. Foram preparadas cinco amostras com aumento gradativo na concentração de estanho. A liga fundida foi colocada em um molde de aço com as mesmas dimensões da barra fabricada na linha de produção da fábrica, após o resfriamento desta barra a mesma foi laminada com as mesmas condições que a amostra LPA. Após a laminação das amostras as mesmas foram encaminhadas ao laboratório para análise da composição química dessas ligas.

Os códigos utilizados para a identificação destas amostras foram SN1, SN2, SN3, SN4 e SN5, em ordem crescente na concentração de estanho nas ligas de chumbo.

3.3. Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Todas as amostras estudadas neste trabalho foram submetidas aos testes:

- Potencial de corrosão em função do tempo – EVT;
- Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR);
- Corrosimetria;
- Curvas Potenciodinâmicas – Potencial de Pite;
- Curvas Potenciodinâmicas Cíclicas.

3.3.1. Potencial de Corrosão em Função do Tempo – EVT

O ensaio do potencial de corrosão em função do tempo (EVT), assim como todos os outros ensaios eletroquímicos em corrosão, foi realizado no Laboratório de Engenharia Eletroquímica – LEEq da Universidade Federal de Campina Grande. Cada amostra obtida foi cortada, lixada para remover as camadas superficiais de óxidos e impurezas e um fio foi soldado para fazer a conexão com o multímetro. A região da solda foi pintada com uma tinta isolante com a finalidade impedir o contato dos metais da solda e do fio com o eletrólito. Estas amostras foram colocadas em placas de petri submersas em uma solução de ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹.

As medições foram realizadas com um multímetro de precisão da marca Agilent, modelo U1253B e um eletrodo de referência de mercúrio (Hg/HgSO₄). Uma fotografia do material utilizado para esta análise é apresentado na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Material utilizado para os testes de potencial de corrosão em função do tempo.

3.3.2. Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR)

As amostras que foram submetidas às análises eletroquímicas polarizadas em potenciostato foram preparadas da mesma maneira. O procedimento consistiu em cortar as amostras com dimensões que totalizem uma área de aproximadamente 5 cm², nestes ensaios a área é um parâmetro importante. Após cortadas, as amostras foram lixadas e um fio para

conexão foi soldado, a superfície traseira, a solda e as laterais da amostra foram isoladas com uma resina acrílica (Mcoat-D), para permitir apenas o contato da área frontal da amostra com o eletrólito. Uma fotografia de uma amostra preparada é apresentada na Figura 3.3.

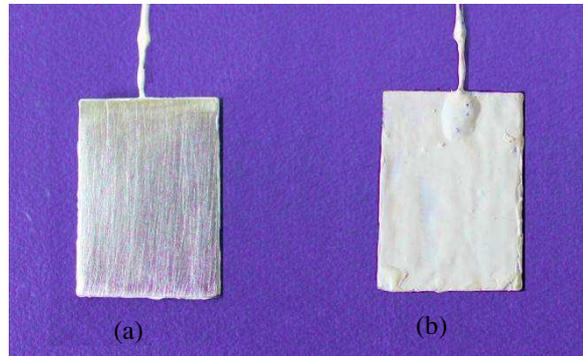


Figura 3.3 – Amostra preparada (a) parte frontal metálica (b) parte posterior isolada com a resina acrílica Mcoat-D.

A Figura 3.4 apresenta o esquema utilizado para realização dos experimentos polarizados em potenciostato.

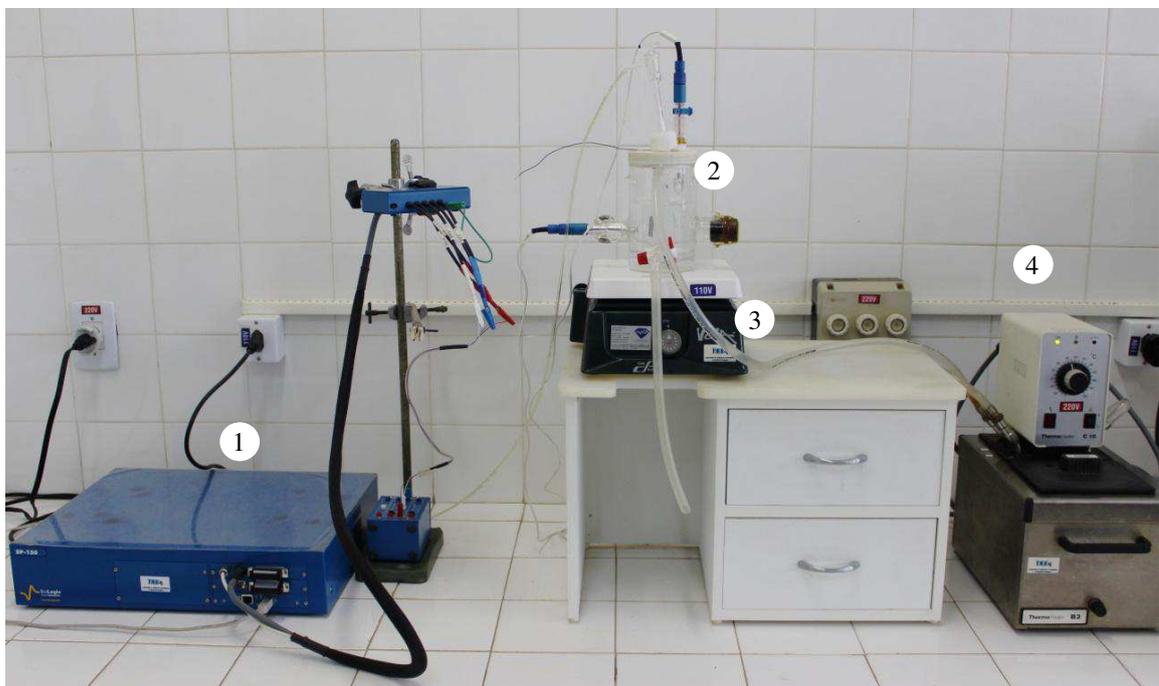


Figura 3.4 – Sistema experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão.

O esquema apresentado na Figura 3.4 mostra o potenciostato (1) da marca BioLogic, modelo SP – 150, a célula eletroquímica à três eletrodos (2), agitador magnético (3) da marca Cole Parmer e o banho termostático (4) da marca Thermo Haake, modelo C10.

Os ensaios foram conduzidos em uma célula eletroquímica com montagem de três eletrodos (Figura 3.5), utilizando-se um eletrodo de calomelano (SCE) como eletrodo de referência, e um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução de ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} . O sistema começou a ser nitrogenado 50 minutos antes do início da análise para remoção de oxigênio dissolvido no eletrólito, essa nitrogenação foi mantida até o término do ensaio. Toda a análise foi realizada à temperatura controlada de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A célula eletroquímica possui uma camisa externa que permite a troca de calor mantendo a temperatura desejada.

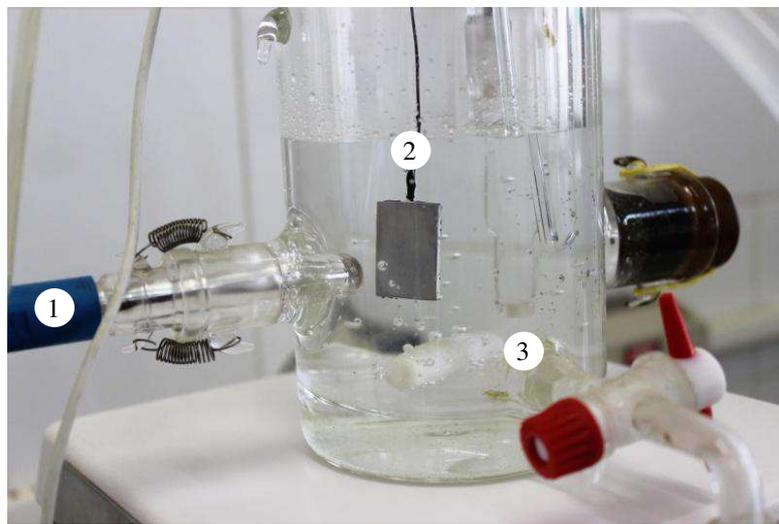


Figura 3.5 – Célula eletroquímica de três eletrodos. (1) Eletrodo auxiliar de platina, (2) eletrodo de trabalho (amostra) e (3) eletrodo de referência SCE.

Todos os eletrodos foram conectados diretamente nos terminais do potenciostato e através do *EC-Lab Software – Techniques and Applications, version 10.37*, os dados foram obtidos e processados.

A análise polarização linear foi feita com velocidade de varredura $0,8 \text{ mV/s}$, a faixa de varredura utilizada foi obtida de acordo com a norma ASTM G 59 – 97. Para obter o intervalo de varredura deve-se calcular: $E_{we} \pm 30 \text{ mV}$. O início da varredura ocorre quando é aplicado um potencial de 30 mV mais negativo a partir do potencial de circuito aberto e termina em um potencial 30 mV mais positivo.

A polarização linear foi realizada em todas as amostras das ligas de chumbo estudadas nesta tese e em uma amostra de aço inoxidável 304, aqui tomada como referência para fins de comparação.

3.3.2.1. Cálculos

Os cálculos de resistência a polarização (R_p) foram realizados de acordo com a Equação 2.21. A densidade de corrente de corrosão, i_{cor} , está relacionada com a resistência à polarização do coeficiente de Stern-Geary:

$$i_{cor} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (3.1)$$

A dimensão de R_p é Ohm-cm², i_{cor} é mA /cm², e B é em V. O coeficiente de Stern-Geary está relacionado com os coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c), conforme Equação 3.2.

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (3.2)$$

A unidade dos coeficientes de Tafel é V. A taxa de corrosão (CR), em mm/ano, pode ser determinada a partir da Equação 3.3, em que EW é o peso equivalente das espécies, em gramas, e ρ é a densidade do material em g/cm³.

$$CR = (3,27)10^{-3} \frac{i_{cor} EW}{\rho} \quad (3.3)$$

Os cálculos apresentados pelas Equações 3.1, 3.2 e 3.3 estão indicados na ASTM G 59 – 97. O cálculo do peso equivalente da liga (EW), foi realizado conforme a abordagem da ASTM G 102 – 89:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{w_i}} \quad (3.4)$$

Onde: n_i é a valência dos elementos constituintes da liga, f_i é a fração em massa de cada elemento na liga e w_i é o peso atômico dos elementos na liga.

Após a aquisição dos dados e com o auxílio do *EC-Lab Software*, é feito um ajuste com a extrapolação das retas tangentes às curvas de Tafel, onde são obtidos os coeficientes angulares de cada reta (b_a e b_c). Com estes valores, foi possível calcular a resistência a polarização, e posteriormente, a corrente de corrosão (Equações 3.1 e 3.2). A partir dos

valores das correntes de corrosão (I_{cor}), densidade (ρ) e peso equivalente (EW) de cada amostra, foi possível fazer o cálculo da taxa de corrosão (Equação 3.3).

3.3.3. Corrosimetria

O teste de corrosimetria foi realizado utilizando o mesmo aparato e condições operacionais que aquele apresentado na Figura 3.4. O intervalo de varredura foi calculado a partir do potencial de circuito aberto ($E_{we} \pm 30$ mV). Foram feitas 20 curvas de polarização linear com intervalo de 15 minutos de espera entre uma varredura e outra. Cada curva de polarização linear teve o seu R_p calculado e em seguida plotado um gráfico de R_p (Ohm) versus tempo (minutos).

3.3.4. Curva Potenciodinâmica de Passivação Anódica

As curvas potenciodinâmicas foram obtidas utilizando uma velocidade de varredura de 2,0 mV/s, partindo do potencial de circuito aberto até 2,0 V vs. (SCE).

3.3.5. Curvas Potenciodinâmicas Cíclicas

As curvas potenciodinâmicas cíclicas tem a finalidade de elucidar o mecanismo dos processos eletroquímicos através das reações de oxidação e redução. As curvas foram obtidas utilizando uma velocidade de varredura de 0,2 mV/s, partindo do potencial de circuito aberto até 1,75 V vs. (SCE), o retorno da curva foi obtido com potenciais decrescentes até o potencial de circuito aberto inicial.

3.4. Análise da Composição Química das Ligas de Chumbo

As composições químicas das ligas de chumbo utilizadas neste trabalho foram analisadas no Laboratório Químico da Fábrica de Baterias Moura (Unidade 01). O equipamento utilizado foi um analisador de metais Spectrolab, a leitura foi realizada em três regiões diferentes da amostra e o resultado final obtido correspondeu à média aritmética das três medidas.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, na cidade do Recife em Pernambuco. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico da marca FEI, modelo Quanta 200 F. As imagens obtidas têm aproximações de 300, 1.200, 5.000, 10.000 e 20.000 vezes.

Foram feitas imagens das amostras metálicas sem que tenham passado por nenhum processo de lixamento, polimento ou ataque corrosivo, o intuito foi observar a morfologia da superfície da amostra formada a partir dos processos de laminação e fundição (ver item 4.1.1).

Com a finalidade de observar a morfologia dos produtos formados após os ataques corrosivos foram obtidas imagens de MEV após os testes potenciodiâmico (item 4.1.4.4.1) e potenciodinâmico cíclico (item 4.1.4.5.1).

A análise dos cristais formados após o ataque corrosivo foi feita medindo-se o tamanho dos três maiores cristais presentes nas micrografias com 20.000 vezes de aproximação. A partir dessas medidas foi feita uma média aritmética destes valores. As medidas foram realizadas com o auxílio do software *Image Tool for Windows, version 3.0*.

3.6. Análise Metalográfica

As metalografias realizadas nas amostras foram obtidas no Laboratório Físico da Fábrica de Baterias Moura (Unidade 01). O procedimento metalográfico para avaliar a microestrutura das amostras, se constituiu das seguintes etapas:

- ✓ Corte das amostras;
- ✓ Embutimento em resina a frio;
- ✓ Lixamento;
- ✓ Polimento;
- ✓ Ataque;
- ✓ Análise microscópica.

O lixamento e polimento das amostras foram realizadas em uma politriz da marca Struers, modelo LaboPol-5. O lixamento foi feito com as lixas 220, 320 e 500, nesta sequência. O polimento das amostras foi realizado em pano aveludado com gotejamento contínuo de *DP-Lubrificant Red* da marca Struers.

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

Para a avaliação metalográfica, foi utilizado um microscópio Olympus, modelo BX 51 com câmera acoplada e software de aquisição e análise de imagens. Foram obtidas imagens com aproximações de 25 e 100 vezes.

3.7. Difração de Raios X - DRX

Os ensaios de difração de Raios X foram realizados para identificação das fases cristalinas dos compostos formados na superfície das amostras após o ataque corrosivo provocado pelo ensaio potenciodinâmico cíclico. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 2θ e tempo por passo de 0,6 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 20 a 70° , pertencente ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e comentados os resultados das análises microestruturais e os resultados dos ensaios eletroquímicos de corrosão realizados em laboratório. Os resultados foram apresentados de forma separada de acordo com as modificações dos parâmetros de processos (velocidade e temperatura de laminação) e a modificação da composição química da liga de chumbo (variação no teor de estanho).

4.1. Modificação dos Parâmetros de Processamento

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Antes dos ensaios de corrosão

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada na superfície da amostra sem qualquer modificação de sua estrutura (lixamento ou polimento). O aspecto morfológico apresentado nas imagens é inerente dos processos de fundição e laminação. As microscopias das amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA com diferentes aproximações são apresentadas na Figura 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente. As aproximações obtidas em todas as amostras foram 300, 1200 e 5000 vezes.

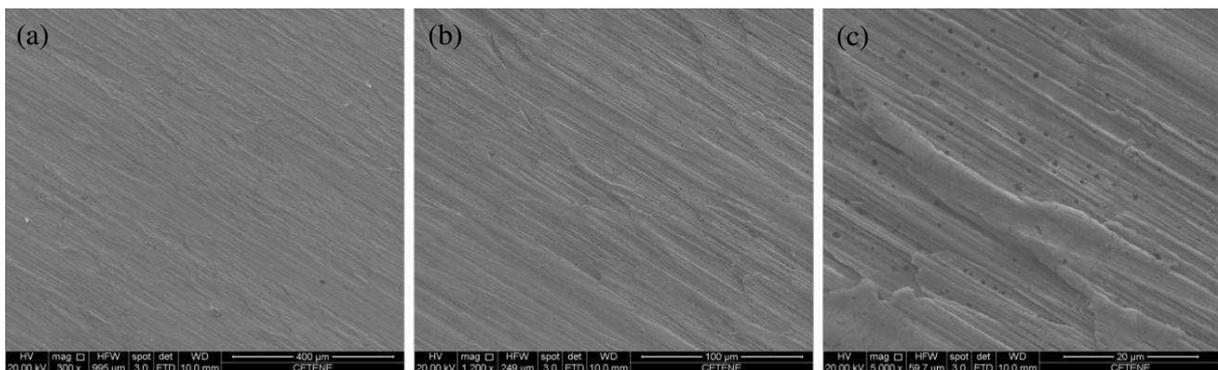


Figura 4.1 –MEV da amostra LVB – Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x.

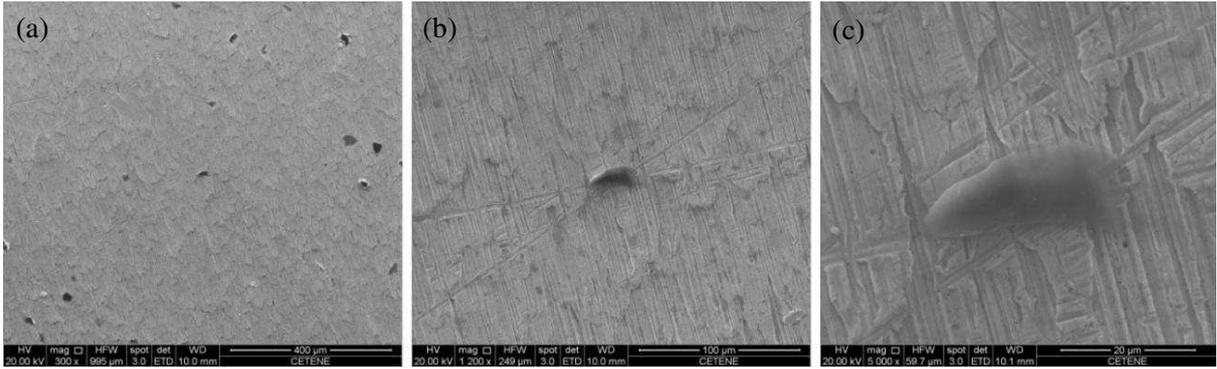


Figura 4.2 – MEV da amostra LPA - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x.

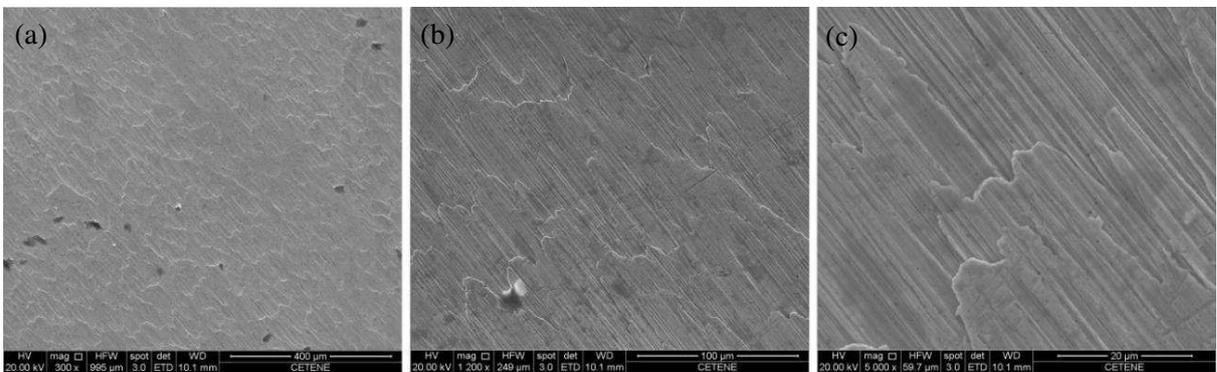


Figura 4.3 – MEV da amostra LVA - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x.

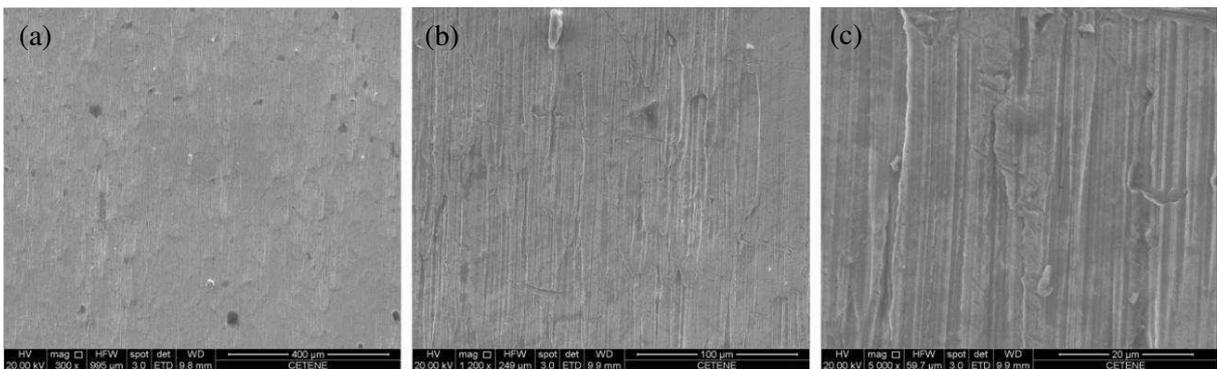


Figura 4.4 – MEV da amostra LCR - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c) 5000x.

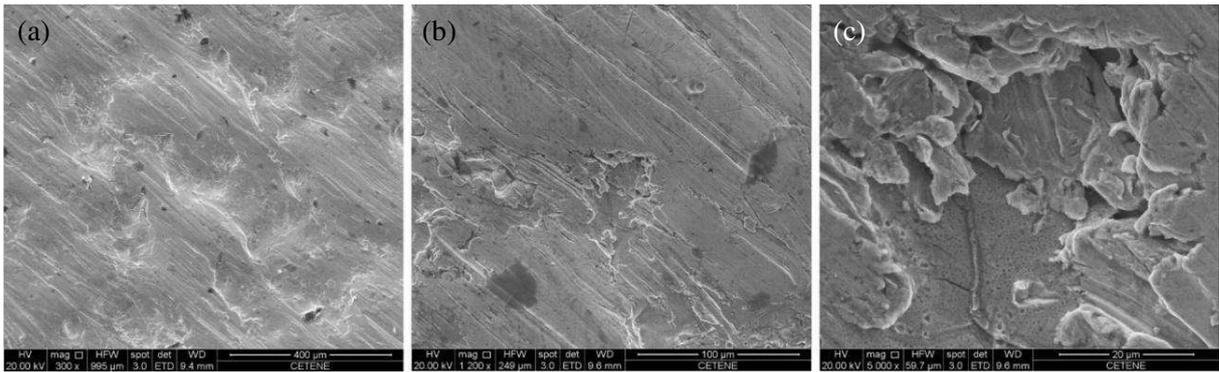


Figura 4.5 – MEV da amostra FUNDIDA - Aproximação (a) 300x, (b) 1200x e (c)5000x.

Nas imagens de MEV obtidas para as amostras com modificação da velocidade de laminação (Figuras 4.1 – velocidade baixa, 4.2 – velocidade padrão e 4.3 – velocidade alta) é possível observar um aumento gradativo da rugosidade superficial devido ao aumento das tensões trativas oriundas do aumento na velocidade de laminação. Na Figura 4.3 pode-se observar deformações plásticas em forma de escamas (cascatas) na superfície do metal, esta rugosidade aumenta a área superficial da amostra deixando-a mais susceptível à reações. Em todas as amostras é possível observar a presença de aglomerados que se destacam nas imagens pela cor mais escura.

Com relação à amostra laminada com resfriamento (Figura 4.4) pode-se observar uma superfície com riscos no sentido da laminação da peça, a morfologia desta amostra se assemelha bastante a amostra laminada com velocidade padrão (Figura 4.2) já que no teste de resfriamento não houve modificações na velocidade de laminação.

A imagem mostrada na Figura 4.5 apresenta a superfície da amostra fundida. Irregularidades podem ser observadas inerentes do processo fundição em que o chumbo líquido acomoda-se dentro do molde, o que pode ocasionar a presença de irregularidades na distribuição do metal na superfície, tornando a amostra com grande área superficial, quando comparada às amostras laminadas. O processo de laminação nas amostras proporciona um acabamento mais refinado deixando a peça mais homogênea e lisa em relação à amostra fundida que não passa por este processo.

4.1.2. Metalografia

As imagens metalográficas das amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA com diferentes aproximações são apresentadas na Figura 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente.

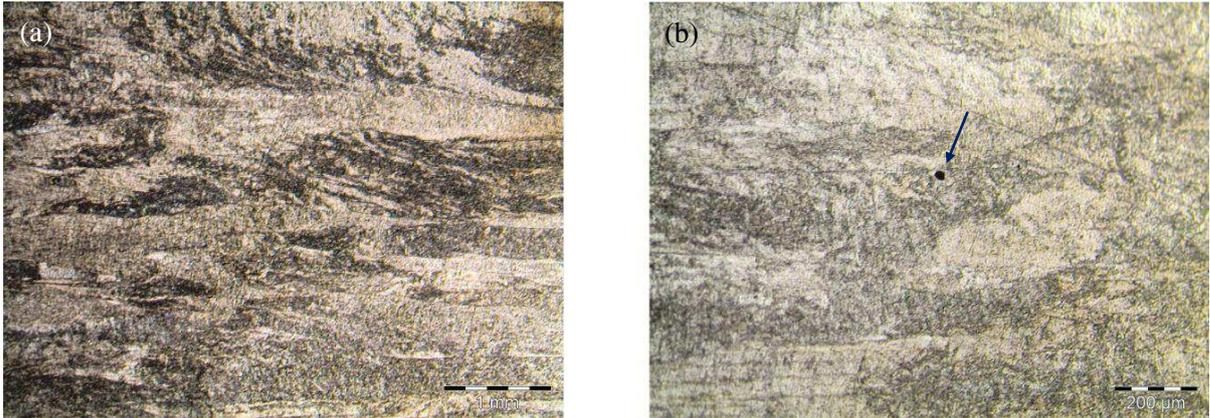


Figura 4.6 – Metalografia da amostra LVB – Aproximações (a) 25x e (b) 100X.

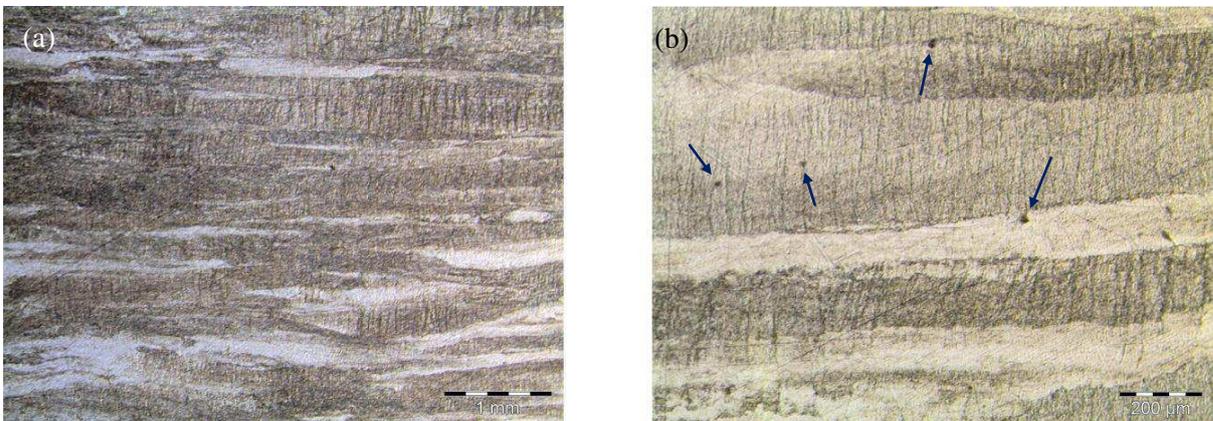


Figura 4.7 – Metalografia da amostra LPA – Aproximações (a) 25x e (b) 100X.

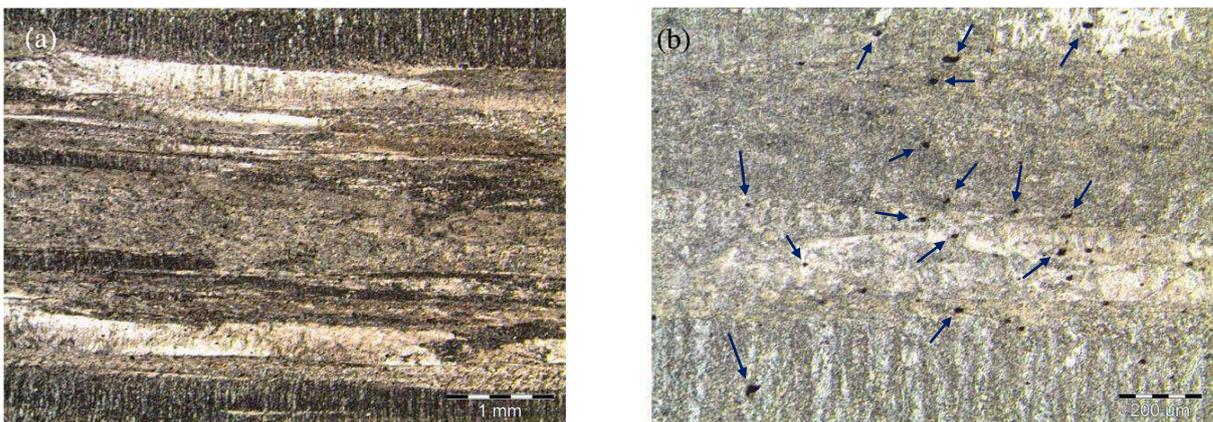


Figura 4.8 – Metalografia da amostra LVA – Aproximações (a) 25x e (b) 100X.

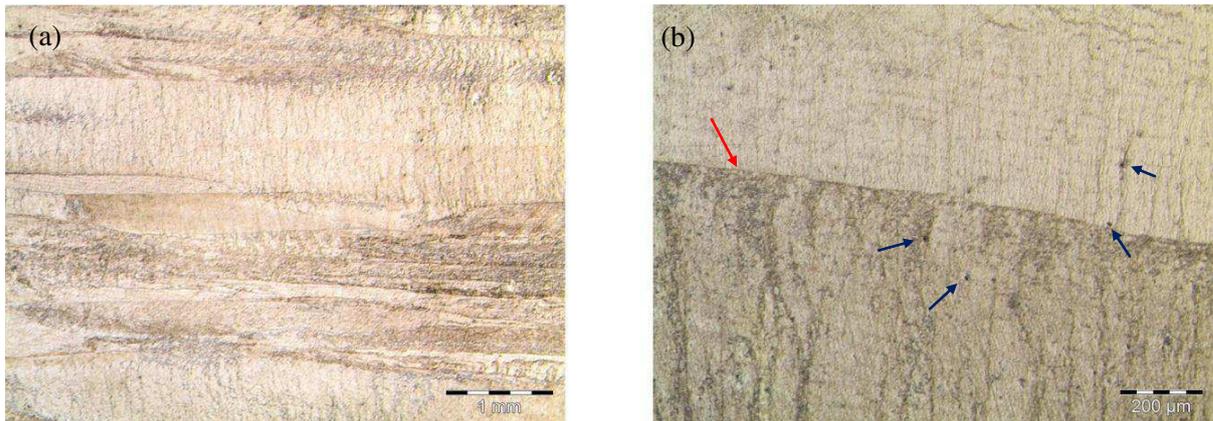


Figura 4.9 – Metalografia da amostra LCR – Aproximações (a) 25x e (b) 100X.

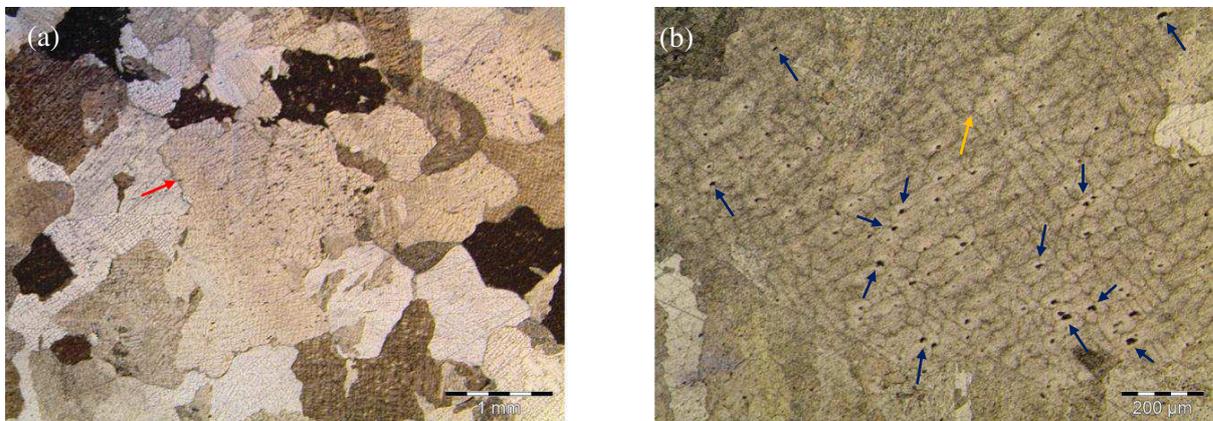


Figura 4.10 – Metalografia da amostra FUNDIDA – Aproximações (a) 25x e (b) 100X.

A micrografia apresentada na Figura 4.6 (a) tem aparência granular grosseira e sem organização ou alinhamento dos grãos. É também possível observar a presença de duas fases pela diferença de cor dos grãos, sendo a fase a mais escura o componente da liga mais susceptível ao ataque químico realizado com ácido cítrico e molibdato de amônio.

Nas imagens apresentadas nas Figuras 4.7 (a), 4.8 (a) e 4.9 (a) os grãos estão mais alinhados no sentido da laminação da peça. Estes grãos se apresentam achatados e alongados provocados pelo processo de laminação. Os grãos presentes na amostra LCR (Figura 4.9) se apresentam maiores em relação às outras, este fato pode ser proveniente do processo de resfriamento que a amostra passou logo após a produção da barra e antes da laminação. Na Figura 4.9 (b) é possível observar a presença de apenas dois grandes grãos, a fronteira entre estes grãos está indicada com uma seta vermelha.

A amostra FUNDIDA apresentou algumas diferenças com relação às amostras laminadas, a mais visível delas é o formato dos grãos. Na Figura 4.10 (a) observa-se o

contorno de grão bem definido (indicado com uma seta vermelha) com formatos alveolares, além da heterogeneidade nos tamanhos dos grãos, na micrografia é possível observar cinco fases diferentes (identificadas pelas tonalidades de cores dos grãos).

A 300 °C, cerca de 0,06 % de cálcio é solúvel em chumbo, mas à temperatura ambiente, a solubilidade cai para cerca de 0,01 %, causando a precipitação intragranular de Pb_3Ca . Este produto formado pode ser observado na Figura 4.10 (b) na fase mais escura da imagem sob forma de contorno de sub-grão (identificado com uma seta amarela). Pequenas adições de estanho nas ligas de chumbo-cálcio provocam a formação de uma fase de $Pb-Ca-Sn$, a qual precipita na forma de partículas aciculares (forma de agulha) nas fronteiras dos grãos (VANDER VOORT, 2004).

Com relação às inclusões, pode-se observar que o acréscimo da velocidade de laminação aumentou significativamente a sua quantidade. Nas Figuras 4.6 (b) – velocidade baixa, 4.7 (b) – velocidade padrão, e 4.8 (b) – velocidade alta, é possível observar o comportamento crescente da quantidade de inclusões (identificadas com setas azuis). Este defeito pode ter origem no momento de obtenção da barra, durante o processo de fundição, isto é, antes da laminação da mesma, porém o processo de laminação a baixas velocidades pode promover uma remoção ou diminuição dessas inclusões, outro fato que pode ocorrer seria o achatamento das inclusões tornado-as invisíveis nas magnitudes de aproximação das imagens estudadas neste trabalho.

4.1.3. Composição Química das Ligas

Os resultados da análise quantitativa de composição química das ligas laminadas e fundida encontram-se na Tabela 4.1. Os resultados apresentam-se em termos de percentual em peso. Todas as amostras laminadas (LVB, LPA, LVA e LCR) têm a mesma composição, diferenciando-se apenas da liga 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.

Tabela 4.1 – Composição química das ligas laminada e fundida.

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

4.1.4. Análises Eletroquímicas de Corrosão

4.1.4.1. Potencial de Corrosão em Função do Tempo – EVT

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, exibem a variação do potencial eletroquímico de corrosão em função do tempo (EVT) para as amostras analisadas. Os dados foram organizados no gráfico de forma que se possa correlacionar os valores de EVT sob influência da mudança da velocidade de laminação, processo de resfriamento e comparando-se a amostra fundida com a laminada.

De acordo com a Figura 4.11 é possível observar que inicialmente as três amostras laminadas se mantiveram em um potencial de corrosão constante na faixa de -0,50 V. Esta estabilidade se manteve até cerca de 650 horas, a partir deste tempo a amostra LVA iniciou uma diminuição de potencial que durou até 1570 horas, a partir deste momento a

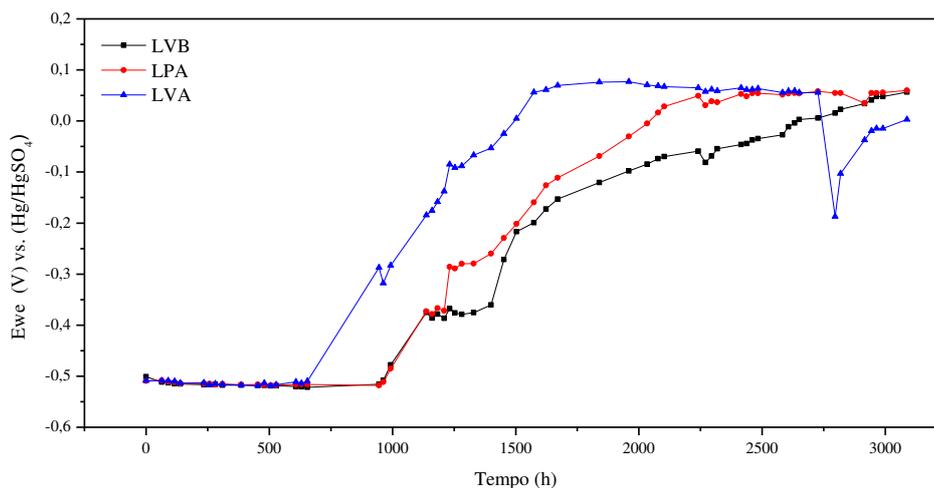


Figura 4.11 – Gráfico de E_{we} vs. $(\text{Hg}/\text{HgSO}_4)$ em função do tempo, em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} . Amostras com modificação nas velocidades de laminação.

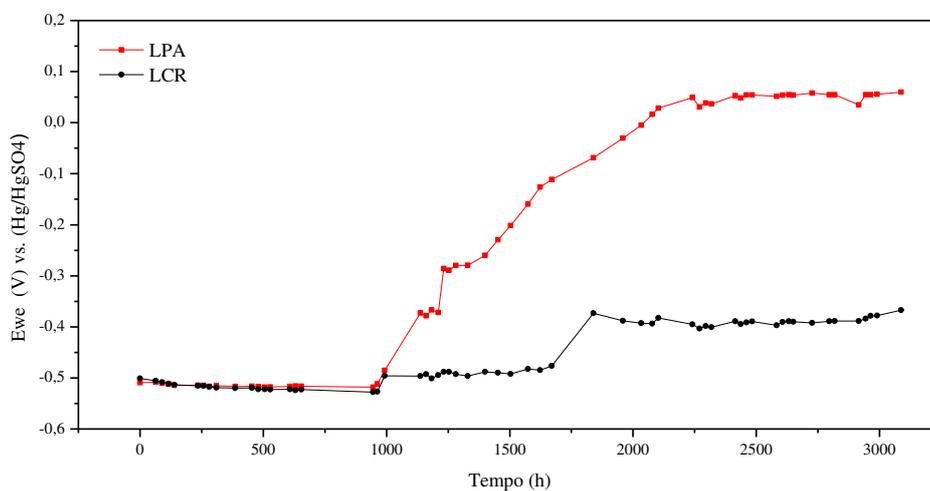


Figura 4.12 – Gráfico de E_{we} vs. $(\text{Hg}/\text{HgSO}_4)$ em função do tempo, em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} . Amostras com modificação na temperatura de laminação.

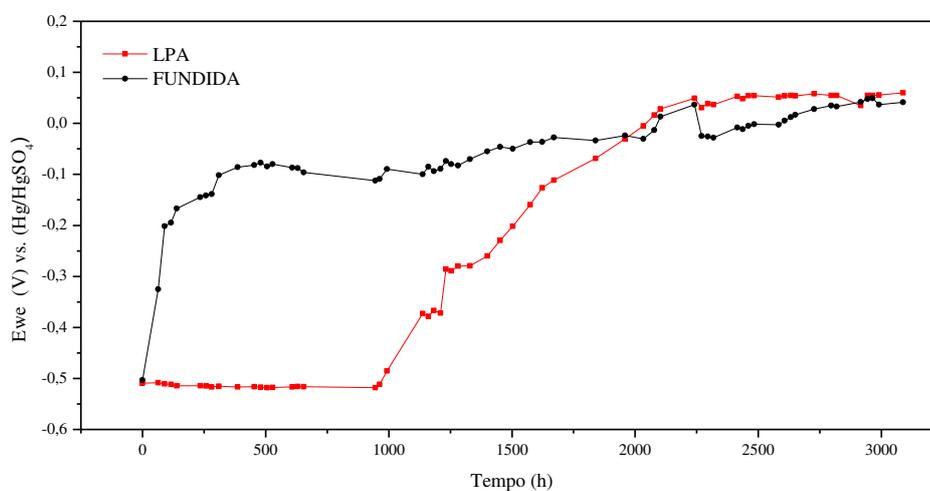


Figura 4.13 – Gráfico de E_{we} vs. $(\text{Hg}/\text{HgSO}_4)$ em função do tempo, em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} . Comparação das amostras laminada e fundida.

amostra manteve um potencial constante de aproximadamente 0,05 V até 2700 horas, quando houve um aumento de potencial de corrosão provocado por uma ruptura do filme passivo formado na superfície da amostra.

As amostras LPA e LVB mantiveram um comportamento semelhante até 1170 horas, a partir deste tempo a amostra LPA demonstrou uma diminuição de potencial mais rápido que a amostra LVB, porém todas as amostras apresentaram uma tendência a se estabilizarem numa mesma faixa de potencial de corrosão.

As diferenças encontradas no comportamento das três curvas apresentadas na Figura 4.11 se dão pelo fato de uma amostra iniciar a formação do filme passivo (óxidos, sulfato) mais rapidamente que a outra. Este fato provoca uma diminuição no potencial de corrosão devido o caráter isolante do filme passivo, impedindo ou dificultando a transferência de elétrons nas reações de oxidação do metal. Uma área superficial maior pode favorecer as reações de oxidação mais rapidamente, nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 é possível observar o aumento gradativo nas áreas superficiais quando há o aumento na velocidade de laminação da peça, estas diferenças na morfologia da superfície justificam o comportamento das curvas de EVT nestas amostras.

Na Figura 4.12 as amostras que sofreram modificação na temperatura de laminação apresentaram um comportamento parecido até 1000 horas. A amostra LCR obteve diminuições no potencial de corrosão, intercalados com intervalos de estabilização apresentando um comportamento em forma de degraus. A primeira e a segunda diminuição ocorreram em 1000 e 1670 horas, respectivamente. A principal característica dessas curvas quando comparadas, é que a amostra LCR obteve uma estabilização final em um potencial de corrosão mais alto (-0,38 V) que a amostra LPA (0,05 V), isto indica que a amostra LCR forma o filme passivo mais lentamente que a amostra LPA.

Através das curvas obtidas na comparação da amostra laminada padrão (LPA) com a fundida (Figura 4.13) observou-se que ambas tiveram a tendência a se estabilizarem na mesma faixa de potencial (0,045 V). A amostra fundida apresentou uma diminuição do potencial de corrosão imediatamente após a imersão no eletrólito, até se atingir a região de estabilização, indicando a formação de um filme passivo sobre a superfície metálica. Esta rápida reatividade da amostra fundida indica que a mesma é mais ativa que a amostra laminada, isto pode ser explicado pela grande área apresentada pela liga fundida (Figura 4.5).

4.1.4.2. Resistência a Polarização (R_p) e Taxa de Corrosão (CR)

Para se obter os dados referentes à resistência a polarização é necessário que se faça inicialmente, uma polarização linear e a respectiva extrapolação das curvas de Tafel para cada amostra, com este método é possível determinar as constantes de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) necessárias para o cálculo de resistência a polarização.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 são apresentados a título de exemplo, os gráficos de polarização linear e curvas de Tafel, respectivamente, para a amostra de chumbo fundido. Os gráficos de todas as outras amostras estudadas neste trabalho encontram-se no Apêndice A, os mesmos não foram apresentados no corpo do trabalho devido à semelhança no comportamento das curvas, apenas os dados necessários foram retirados e utilizados nos cálculos.

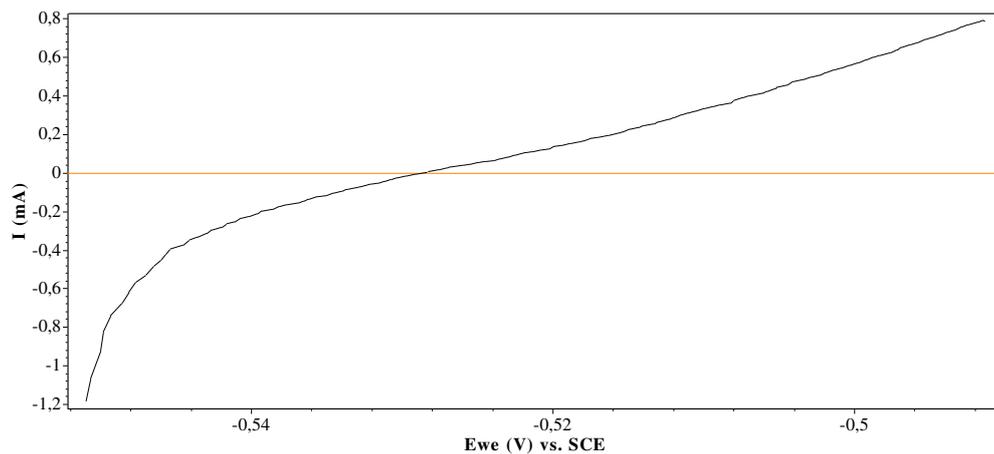


Figura 4.14 – Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C – Amostra Fundida.

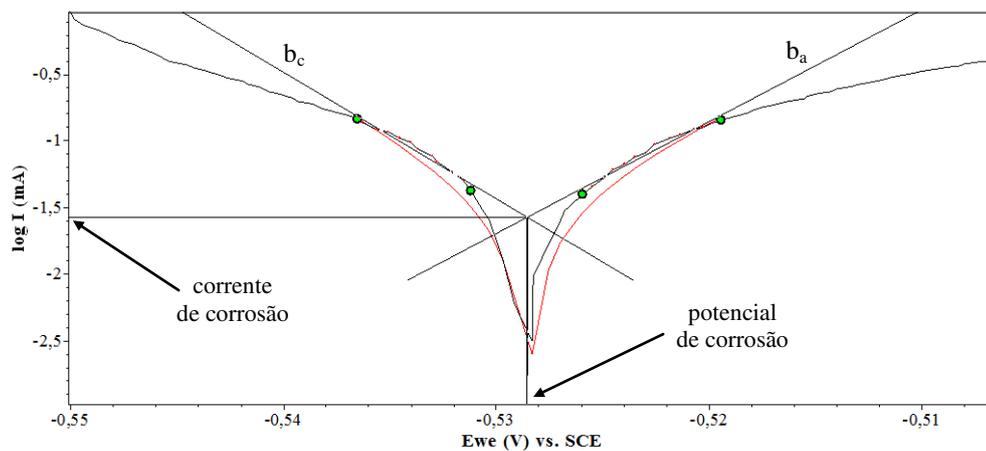


Figura 4.15 – Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C – Amostra Fundida.

A lei de Ohm afirma que a razão entre a tensão e a corrente elétrica é constante, esta constante, trata-se da resistência. Dessa forma quando plota-se um gráfico da corrente (I) versus potencial (E), observa-se uma relação linear em torno do potencial de corrosão de ± 30 mV. A equação de Ohm se assemelha a uma equação do primeiro grau onde o coeficiente angular da reta é a resistência. Pode-se observar na Figura 4.14 que no caso de uma polarização linear, quando um gráfico de corrente versus potencial é plotado, o comportamento da resposta não é necessariamente uma reta, significando que a resistência encontrada no meio não é constante, e sim variável, desta maneira, diferentes materiais submetidos ao teste de polarização linear podem apresentar respostas com comportamentos diferentes, sendo cada curva de resposta relacionada à sua resistência.

Os valores de b_a e b_c encontrados para todas as amostras analisadas estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Coeficientes de Tafel para todas as amostras.

Amostra	b_a (mV)	b_c (mV)
LVB	12,7	16,3
LPA	17,9	22,6
LVA	11,4	14,3
LCR	15,6	28,3
FUNDIDA	19,7	16,2

O peso equivalente calculado segundo a norma ASTM G 102 – 89 (ver Equação 3.4), e as densidades das ligas encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Densidade (ρ) e peso equivalente (EW) das ligas.

Amostra	ρ (g/cm³)	EW (g)
LAMINADA	10,572	99,905
FUNDIDA	10,134	100,514

Os resultados calculados para a resistência a polarização (R_p), corrente (I_{cor}), potencial (E_{cor}) e taxa de corrosão (CR) estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – R_p , I_{cor} , E_{cor} e CR para todas as amostras.

Amostra	R_p (Ohm)	I_{cor} (μA)	E_{cor} (mV)	CR (mm/ano)
LVB	165,0	18,808	-530,084	0,581
LPA	122,0	35,520	-528,798	1,098
LVA	57,7	47,785	-543,325	1,477
LCR	187,0	23,399	-516,841	0,723
FUNDIDA	87,7	44,050	-528,434	1,429

Para melhor visualização dos resultados das taxas de corrosão, os dados foram plotados em um gráfico de barras apresentado na Figura 4.16.

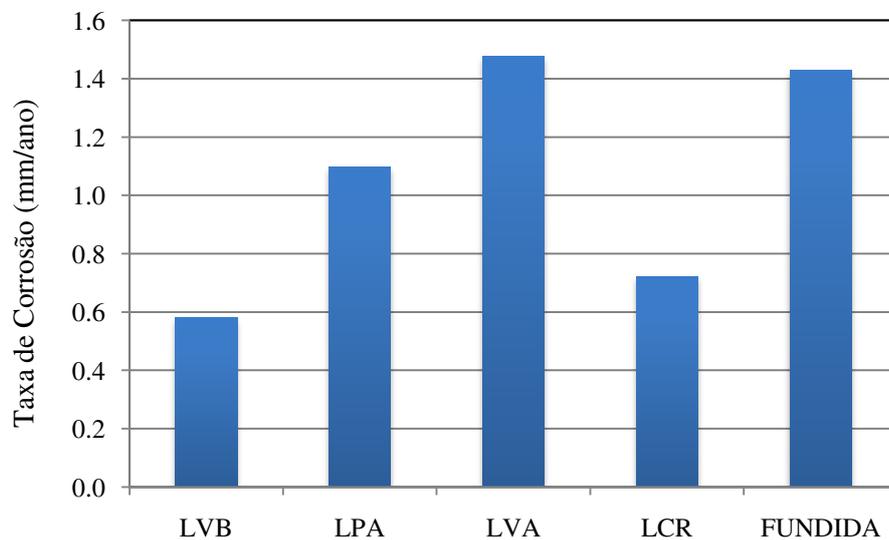


Figura 4.16 – Gráfico da taxa de corrosão em mm/ano para todas as amostras analisadas.

Pode-se observar na Figura 4.16 uma tendência crescente na taxa de corrosão para as amostras que passaram pelo teste de velocidade de laminação (LVB, LPA e LVA), na medida em que a velocidade de laminação foi aumentada, houve um aumento na taxa de corrosão, este fato pode ser decorrente do aumento da área superficial das amostras que foram

laminadas mais rapidamente (observar Figuras 4.1 a 3.4). Outro fato que também pode ser observado é que a quantidade de inclusões teve um aumento significativo com o aumento da velocidade, estas falhas no interior da amostra deixam o caminho livre para o eletrólito atacar o metal e assim aumentar a taxa de corrosão.

A amostra que passou por um resfriamento antes da laminação (LCR) obteve uma taxa de corrosão de 0,723 mm/ano, este valor é o segundo menor dentre as amostras analisadas, a baixa taxa de corrosão está de acordo com o valor da resistência a polarização, que avalia a capacidade isolante do filme passivo formado sobre a superfície metálica. Na Tabela 4.3 pode-se observar um valor de 187 Ohm para esta amostra, este foi o maior valor de R_p encontrado dentre todas as amostras. Este fato pode ser explicado pelo fato do filme passivo ter sido formado mais lentamente (ver gráfico de EVT - Figura 4.12), o que pode ter gerado uma maior estabilidade e redução das áreas anódicas por onde ocorrem as reações de oxidação.

A amostra fundida obteve uma alta taxa de corrosão (1,429 mm/ano), quando comparada às amostras laminadas, o fato da liga fundida não ter passado por um processo de laminação permite que ocorra a difusão do eletrólito nos espaços existentes entre os grãos do metal, aumentando assim sua taxa de corrosão. Outro fator determinante para este aumento na taxa é a quantidade de inclusões presentes (Figura 4.10 (b)), estes fatores somados justificam sua alta taxa de corrosão.

A Figura 4.17 mostra curvas de Tafel onde pode-se comparar os potenciais de corrosão das amostras estudadas neste trabalho de tese com o aço inoxidável 304, tomado aqui como referência.

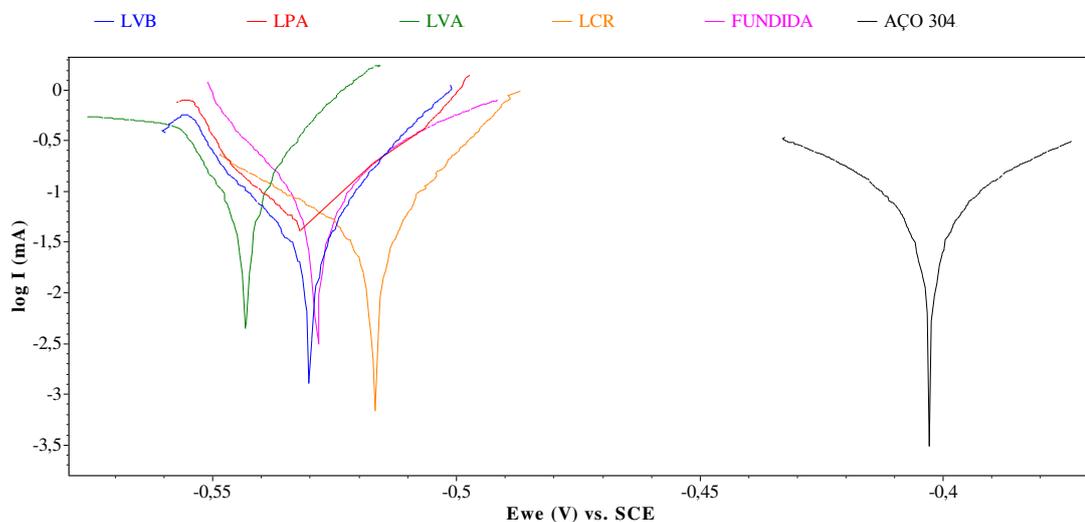


Figura 4.17 – Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C.

Esta Figura 4.17 tem apenas a finalidade de situar os potenciais de corrosão das ligas de chumbo analisadas, com outro material (aço 304) já conhecido pela sua alta resistência à corrosão. Nela é possível observar um deslocamento 0,114 V a partir do aço 304 em relação a amostra LCR.

Como mencionado anteriormente, o aço inoxidável 304 apresenta grande resistência a corrosão, este gráfico permite avaliar a ótima resistência a corrosão que as ligas de chumbo apresentam. Cabe ressaltar que a discussão relativa a uma melhor ou pior resistência a corrosão das amostras estudadas nesta tese, são de um processo de produção comparado com outro, porém de forma geral, as ligas de chumbo apresentam uma ótima estabilidade química em presença de soluções corrosivas.

4.1.4.3. Corrosimetria

A corrosimetria tem a finalidade de acompanhar a evolução dos valores de corrosão padrão (resistência a polarização, corrente e potencial de corrosão) em função do tempo. Neste ensaio, uma curva de polarização linear foi plotada a cada 15 minutos, após cada uma delas, o valor de R_p foi calculado. Este procedimento repetiu-se por 20 vezes. Uma curva característica do teste de corrosimetria é apresentada na Figura 4.18, referente à amostra LPA. Pelo fato de possuírem o mesmo comportamento e serem semelhantes, as curvas de corrosimetria de todas as outras amostras estudadas neste trabalho encontram-se no Apêndice B.

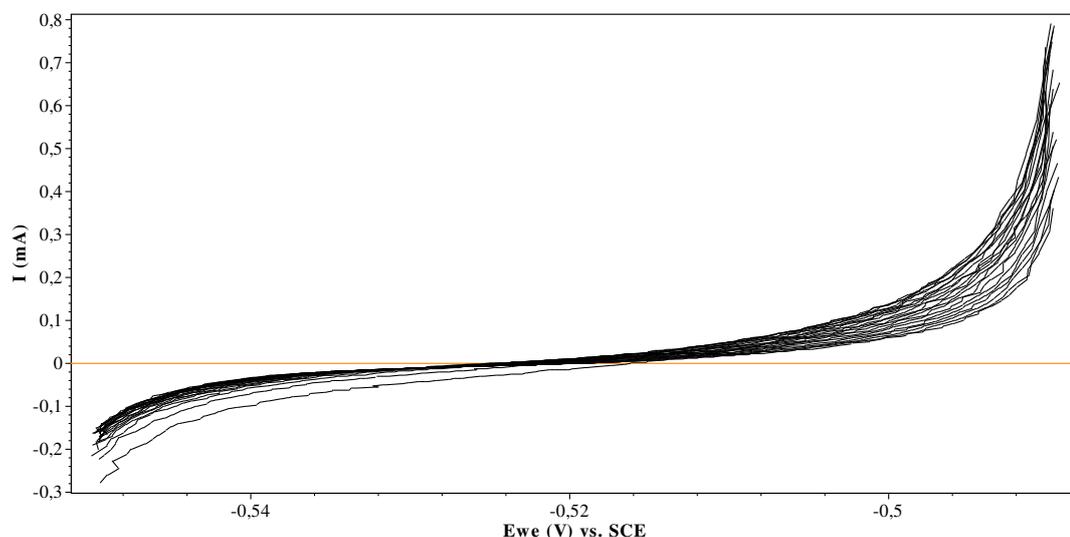


Figura 4.18 – Curvas do teste de corrosimetria em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C – Amostra LPA.

Após a obtenção dos 20 valores de R_p em função do tempo, foi plotado um gráfico correspondente a cada uma das amostras analisadas. Nas Figuras 4.19 a 4.23 são apresentados os gráficos de R_p em função do tempo para as amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA, respectivamente.

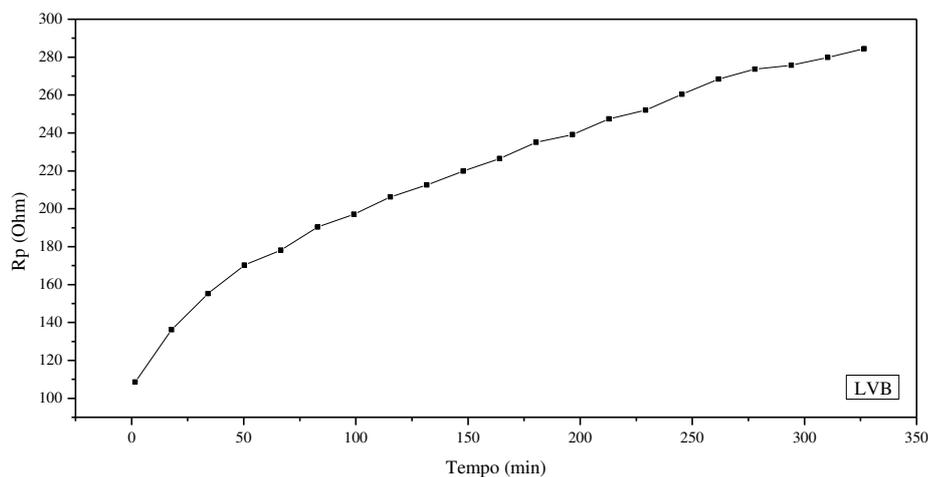


Figura 4.19 – Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LVB).

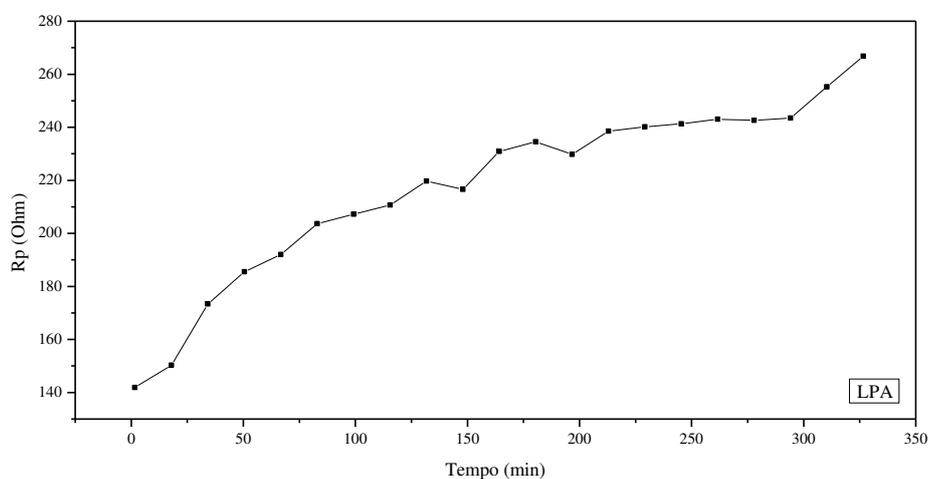


Figura 4.20 – Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LPA).

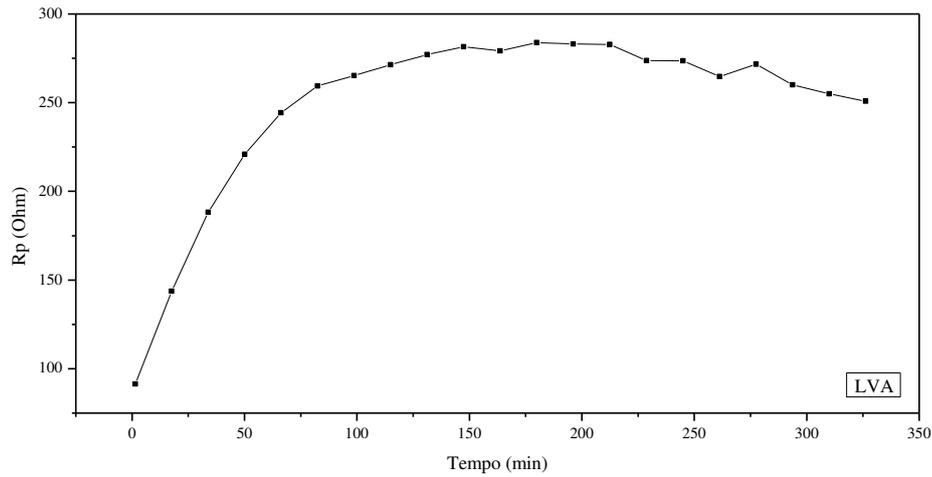


Figura 4.21 – Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LVA).

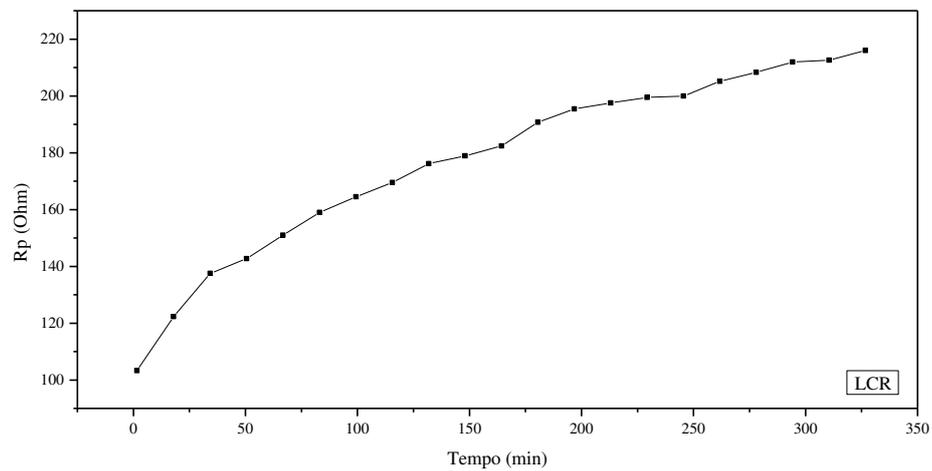


Figura 4.22 – Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra LCR).

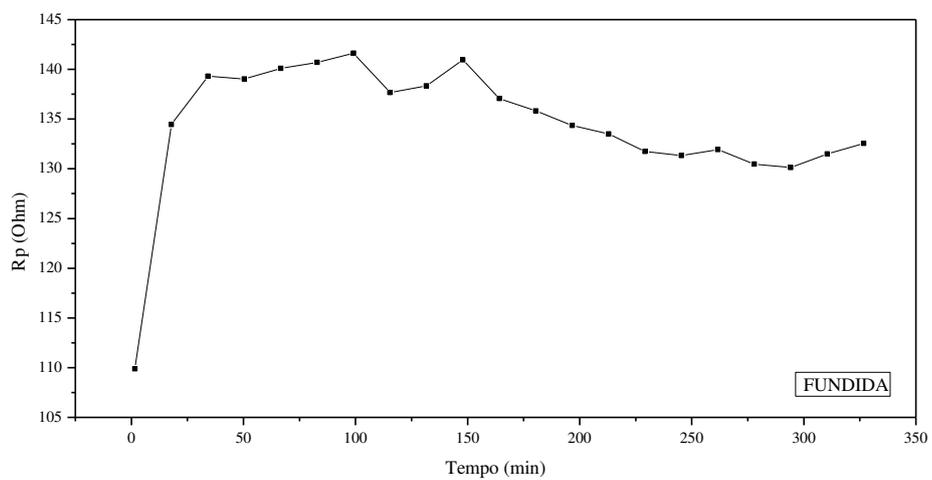


Figura 4.23 – Gráfico de R_p em função do tempo (Amostra FUNDIDA).

A resistência à polarização é inversamente proporcional à capacidade do material se corroer, ou seja, quanto maior os valores da resistência, menor é a capacidade do material oxidar. Pode-se observar nos gráficos de R_p em função do tempo que dentre todas as amostras estudadas, a LVB obteve os maiores valores de R_p (Figura 4.19), o valor inicial foi 108,5 Ohm e o final 284,4 Ohm, tornando explícito que esta amostra possui uma alta resistência a corrosão. As amostras LVB, LPA (Figura 4.20) e LCR (Figura 4.22) obtiveram comportamentos crescentes semelhantes durante os 327 minutos da análise. A amostra LPA partiu de um valor 141,8 Ohm atingindo um R_p final de 266,8 Ohm, enquanto a amostra LCR iniciou com um R_p de 103,2 atingindo no final um patamar de 215,9 Ohm. O aumento nos valores de R_p pode ser explicado pelo fato de a cada ciclo do teste de polarização linear, uma camada passiva dos produtos da corrosão (composta de óxidos e sulfato: PbO , PbO_2 , $PbSO_4$), ser depositada em suas superfícies, tornando mais difícil a troca de cargas nas reações eletroquímicas, por consequência da diminuição das áreas anódicas na superfície metálica.

Na Figura 4.21 é possível observar o comportamento da amostra LVA, os valores de R_p crescem até 180 minutos, atingindo o valor máximo de 283,8 Ohm. A partir deste tempo os valores de R_p começam a decrescer até atingir o valor final de 250,7 Ohm. O decréscimo nos R_p 's pode ser explicado pelo fato de a amostra começar a perder a camada passiva formada durante os ciclos iniciais, dessa forma, as reações de oxidação do metal se intensificam diminuindo a sua resistência a polarização.

A amostra fundida (Figura 4.23) apresentou um rápido aumento nos R_p 's iniciais, atingindo um valor máximo de 141,6 Ohm em 100 minutos. É possível observar uma variação no comportamento devido à característica ativa da amostra. Depois de 100 minutos na análise os valores de R_p começaram a decrescer obtendo um valor final de 132,5 Ohm. Dentre todas as amostras estudadas, a fundida é a que apresentou os menores valores de R_p , indicando uma maior suscetibilidade à corrosão, quando comparada às demais.

4.1.4.4. Curvas Potenciodinâmicas de Passivação Anódica

A quebra ou perda da passividade com início da corrosão pode ocorrer quando fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos produzem a remoção da película passiva. A quebra eletroquímica pode ocorrer se a película passivante tiver pontos fracos. A passividade de um metal pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos, que penetram na camada de óxido ou a dispersa sob forma coloidal, aumentando sua

permeabilidade. Geralmente, quanto maior a concentração de ânions agressivos, menor é a estabilidade dos filmes passivos. A quebra da passividade também pode ocorrer devido à formação de escamações. A presença de trincas ou poros no óxido pode causar a entrada da solução e ataque do metal abaixo do óxido (QUELHAS, 2007).

As curvas potenciodinâmicas estão apresentadas nas Figuras 4.24 a 4.28 referentes às amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA, respectivamente.

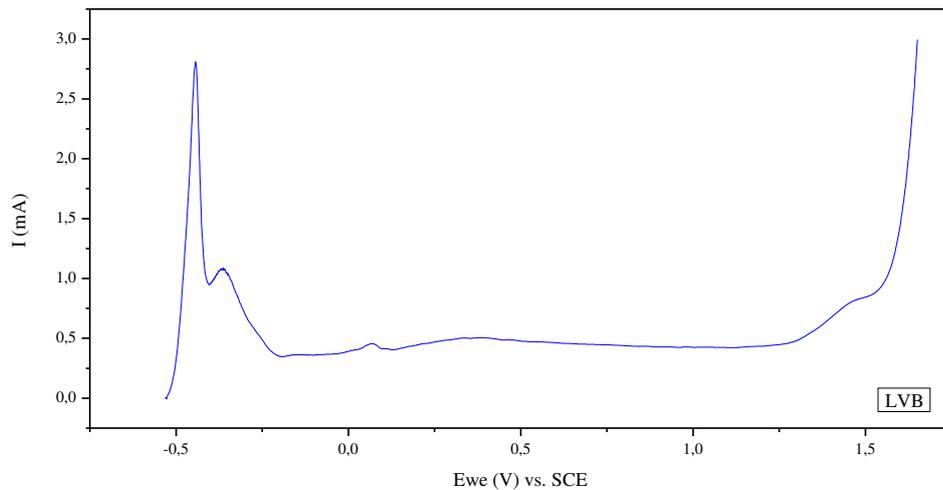


Figura 4.24 – Curva potenciodinâmica em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra LVB).

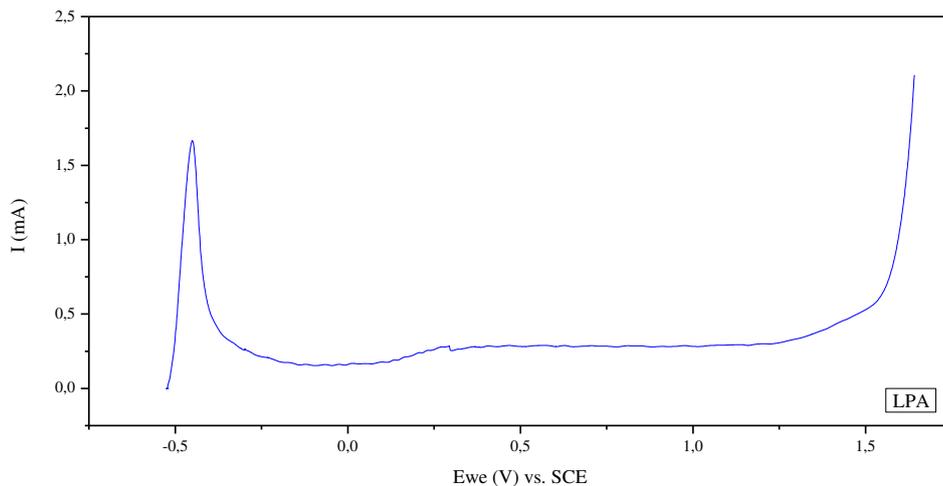


Figura 4.25 – Curva potenciodinâmica em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra LPA).

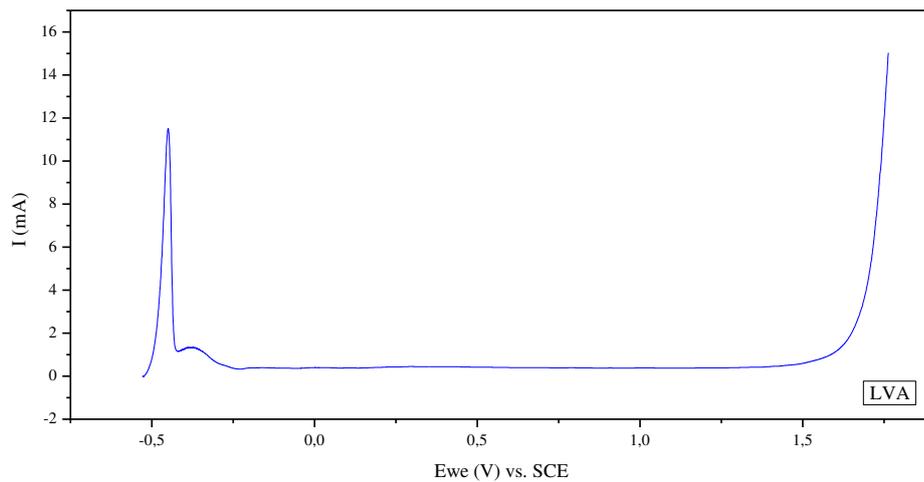


Figura 4.26 – Curva potenciodinâmica em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra LVA).

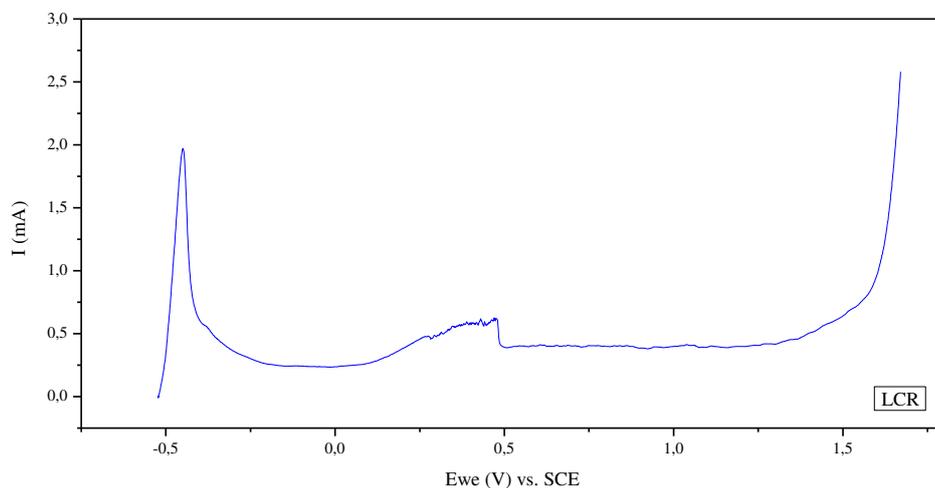


Figura 4.27 – Curva potenciodinâmica em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra LCR).

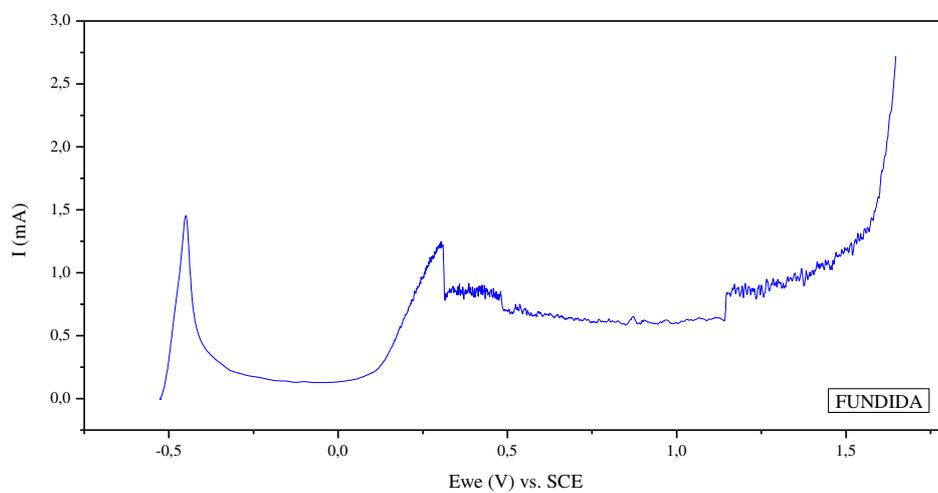


Figura 4.28 – Curva potenciodinâmica em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra FUNDIDA).

De acordo com o perfil da curva potenciodinâmica representados pelas Figuras 4.24 a 4.28, pode-se observar alguns padrões de respostas comuns a todas as amostras. Um pico inicial no potencial de -0,45 V e um pico final na faixa de 1,65 V, ambos de oxidação, estão presentes em todas elas. Osório, Peixoto e Garcia (2009) estudaram a corrosão eletroquímica em ligas de chumbo com 1,0 e 2,5 % (em massa) de estanho, os autores obtiveram curvas potenciodinâmicas semelhantes às encontradas no presente trabalho. Para potenciais acima de -0,54V vs. (SCE), pode ocorrer a oxidação anódica do Pb a íons de Pb^{2+} , (como pode ser observado pelo aparecimento do primeiro pico mostrado nas Figuras de 4.24 a 4.28), no entanto, os autores afirmam que a taxa de oxidação anódica do chumbo para íons de Pb^{2+} neste potencial não é o único processo que determina a taxa de corrosão do chumbo em ácido sulfúrico, ou seja, na continuação da varredura do sobrepotencial anódico na faixa de -0,56 a 1,65 V ocorrerão outras reações de oxidação que estão representadas mais adiante no item 4.1.4.5 (reações de 4.3 a 4.11) que irão contribuir para essa taxa de oxidação.

Uma estabilização parcial na intensidade de corrente ocorre entre os potenciais de -0,42 e -0,32V vs. (SCE) associado às reações de precipitação e dissolução das partículas de sulfato de chumbo ($PbSO_4$). Este intervalo de potencial corresponde ao primeiro pico apresentado nas curvas (Figuras de 4.24 a 4.28). É importante lembrar que a solubilidade do $PbSO_4$ em solução aquosa de ácido sulfúrico é relativamente alta e somente pequenas quantidades de cristais de $PbSO_4$ têm condição de formação e eventual crescimento. Os cristais de $PbSO_4$ eventualmente formados na superfície da amostra, depois de uma polarização suficiente, formará uma membrana semi-permeável (primeira passivação), nesta etapa ainda não são formadas as partículas de PbO , que demandam uma polarização maior (efetiva passivação) (Peixoto, 2009). Desta forma, com a continuidade da polarização, a camada passiva composta de PbO vai sendo formada com densidades de corrente constantes e em potenciais maiores ($\cong 1,65$ V), ocorre a formação do PbO_2 .

Dentre as amostras analisadas a LVA (Figura 4.26) foi a que obteve a intensidade do primeiro pico mais discrepante em relação às demais, foi atingido um valor de 11,44 mA, isto indica que houve uma intensa formação de sulfato de chumbo, seguido da sua dissolução, o que provocou a queda de corrente logo em seguida. O intervalo de potencial de passivação obtido para essa amostra foi de -0,25 a 1,48 V, mantendo uma corrente constante na faixa de 0,40 mA, o último pico de oxidação ocorreu em um potencial de 1,76 V.

As amostras LVB, LPA e LCR apresentaram intervalos de potenciais de passivação semelhantes, ocorrendo na faixa (-0,25 a 1,28 V), o último pico de oxidação para estas

amostras, também se apresentaram na mesma média de potencial em 1,65 V. Dentre essas três amostras a LCR foi a única que apresentou um intervalo de ativação em 0,16 a 0,48 V, esta faixa corresponde a reações de oxidação devido o aumento da corrente que variou de 0,23 para 0,61 mA. Após esta variação, a corrente teve uma redução novamente se mantendo constante numa faixa de 0,38 mA até o final do ensaio.

A amostra FUNDIDA (Figura 4.28) apresenta uma maior atividade de oxidação quando comparada às amostras laminadas. Pode-se observar que inicialmente o pico de oxidação ocorreu na mesma faixa que as demais amostras (-0,44 V com intensidade de 1,43 mA), porém, em um potencial de 0,10 V, ocorre uma despassivação e a amostra volta a se oxidar (pico de 1,22 mA) mas não regenerando completamente a camada passiva anterior. Isto ocorre provavelmente devido a irregularidade da superfície da amostra (ver Figura 4.5) que não permite uma aderência uniforme do filme passivo, devido às diferentes tensões adsorptivas geradas. Este comportamento se repete formando zonas de passivação e despassivação durante a varredura de sobrepotencial. As densidades de corrente se estabilizaram em 0,13, 0,63 e 0,87 mA, indicando que a corrente estava tendendo a um acréscimo, isto ocorre até o momento da formação do último pico de oxidação que ocorreu no mesmo potencial que as outras amostras estudadas (1,64 V). A partir deste ponto pode ocorrer a formação de pites. O potencial de pite (E_{pite}) que é obtido pela intersecção de retas traçadas quando há um aumento brusco de corrente (Figura 2.15), ocorreu em potenciais muito próximos em todas as amostras, (LVB = 1,58V; LPA = 1,57 V; LVA = 1,69 V; LCR = 1,60 V e FUNDIDA = 1,56 V).

4.1.4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após ensaio Potenciodinâmico.

Nas Figuras 4.29 a 4.33 são apresentadas as MEVs das amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA, respectivamente. As imagens da superfície das amostras foram obtidas após o ensaio potenciodinâmico em H_2SO_4 a 30 °C.

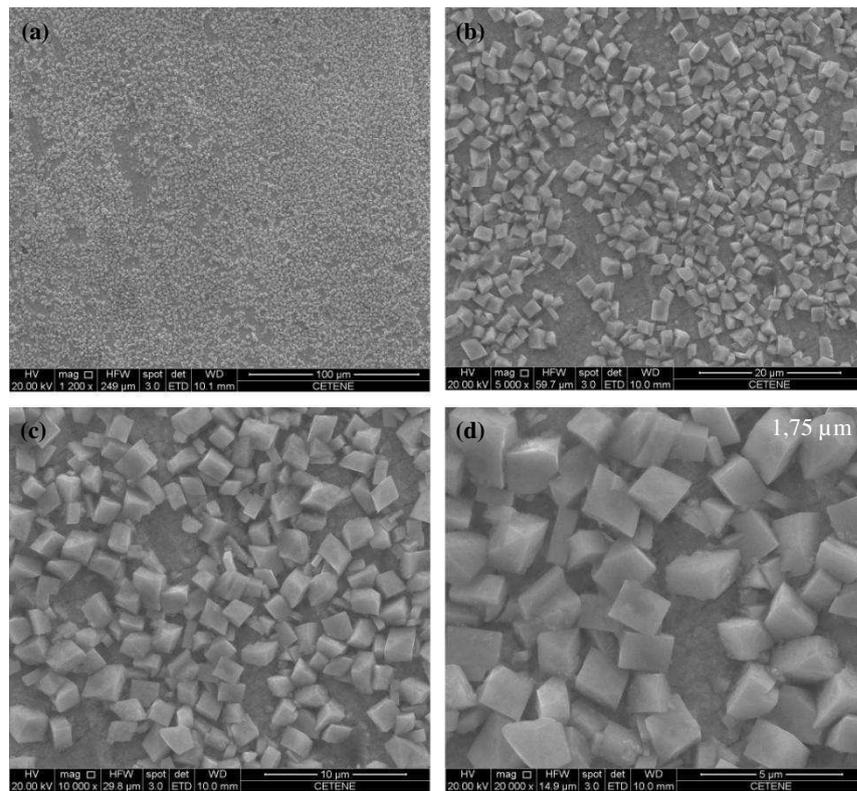


Figura 4.29 – MEV para a amostra LVB com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

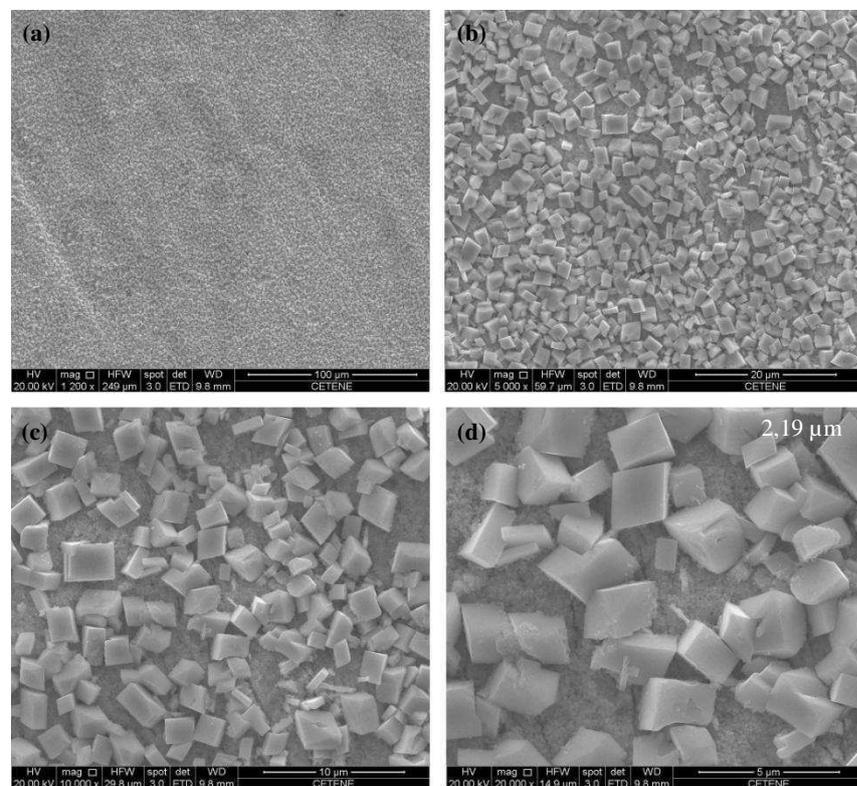


Figura 4.30 – MEV para a amostra LPA com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

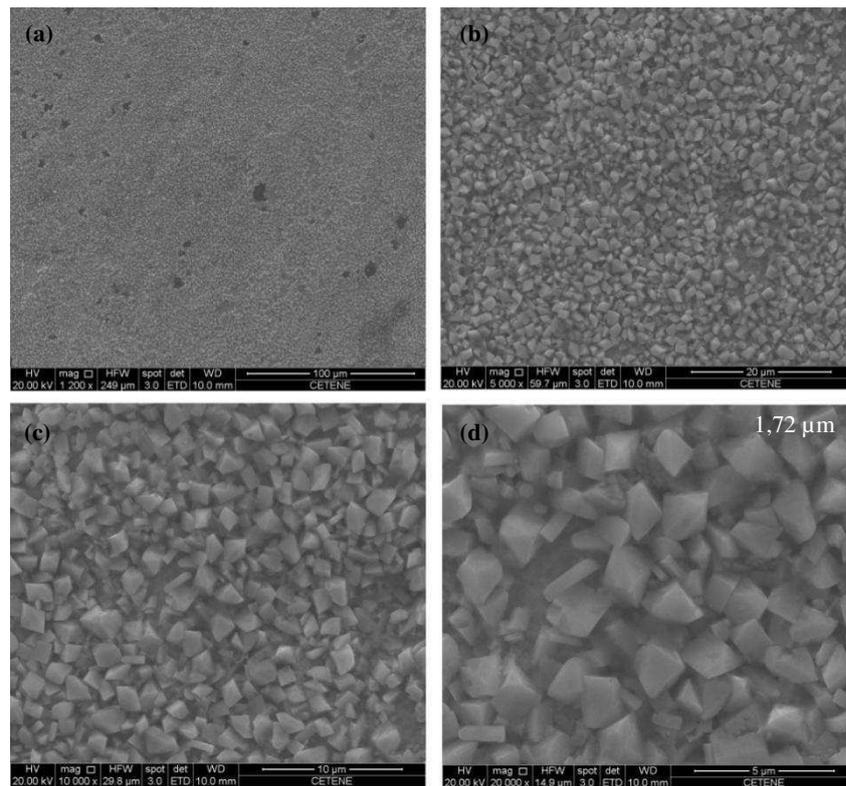


Figura 4.31 – MEV para a amostra LVA com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

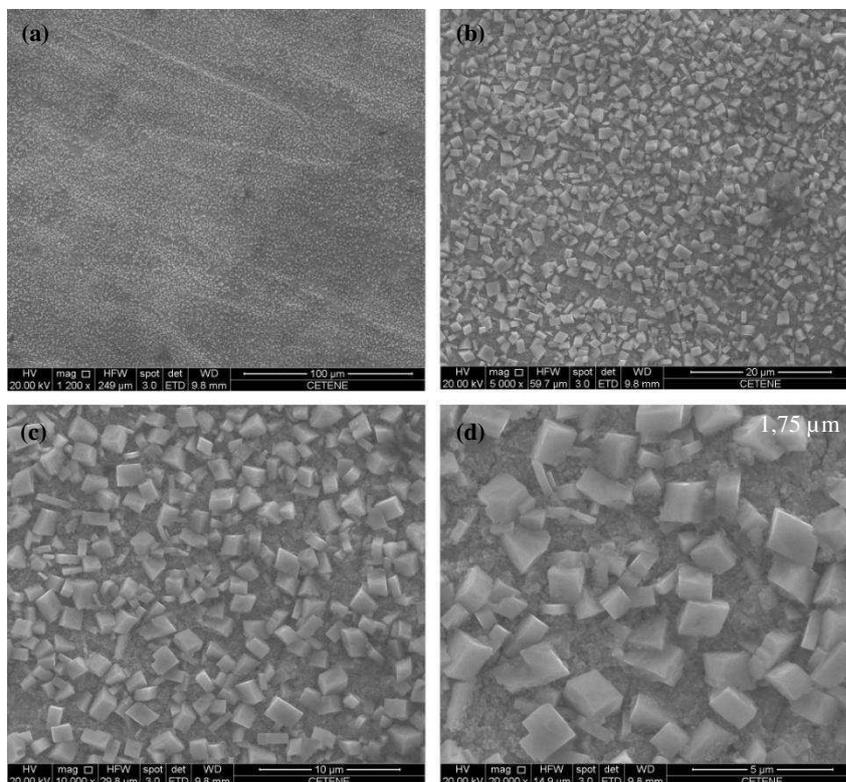


Figura 4.32 – MEV para a amostra LCR com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

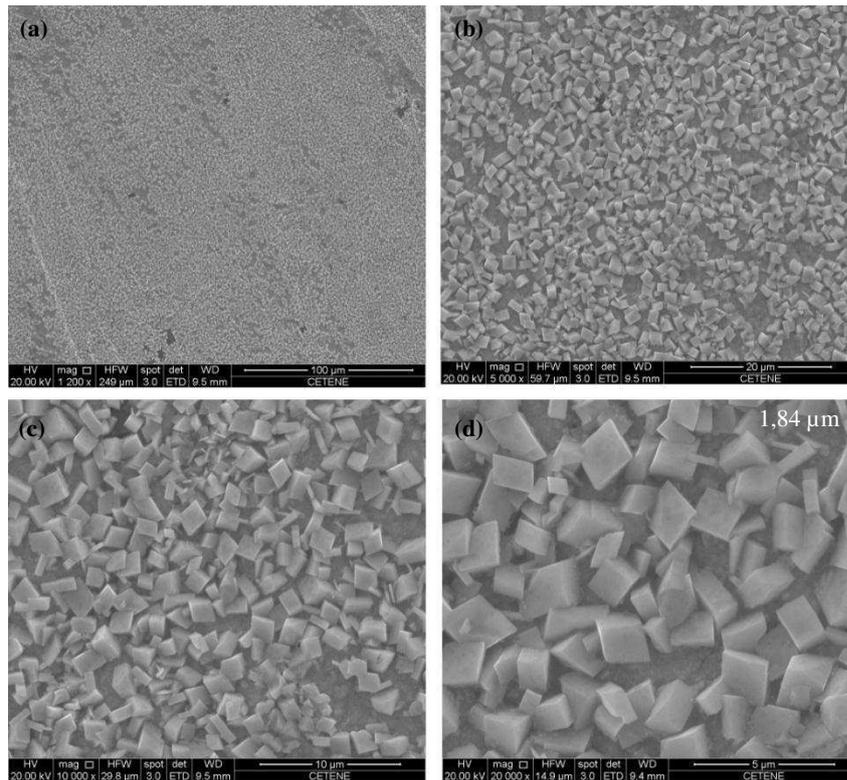


Figura 4.33 – MEV para a amostra FUNDIDA com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

As micrografias apresentadas nas Figuras 4.29 a 4.33 mostram a superfície das amostras após o ataque corrosivo provocado pela técnica potenciodinâmica. É possível observar a presença de pequenos cristais cúbicos sobre toda a superfície do filme de óxido. A morfologia desses cristais é bastante semelhante, sendo possível observar esta homogeneidade nas micrografias com aproximação de 1200 vezes. Estes cristais são provavelmente de sulfatos tribásicos de chumbo, formados juntamente com PbO_2 . Os sulfatos tribásicos de chumbo podem ser formados através de processos de dissolução e precipitação, uma vez que o PbO é um óxido anfótero e solúvel em ácido sulfúrico. Irikura (2008) preparou e caracterizou filmes de PbO_2 sobre diferentes substratos e as micrografias obtidas neste trabalho são concordantes com aquelas obtidas pela autora quando usou chumbo metálico como substrato, cujas imagens obtidas por MEV também revelam a presença de cristais de sulfatos tribásicos de chumbo sobre a superfície do filme de PbO_2 .

Os produtos formados decorrente do ataque eletroquímico do chumbo em ácido sulfúrico ocorrem com a formação de camadas (passivas) de óxidos e sulfatos sobrepostas. A camada mais interna, que fica em contato direto com o substrato de chumbo é formada pelo PbO , as camadas intermediárias são formadas de PbO_x e PbO_2 , sendo o PbO_x uma mistura de

PbO e PbO₂ constituindo uma interface entre os dois óxidos formados. O produto de reação mais superficial é o sulfato de chumbo formado sobre as camadas de óxido. Uma ilustração desta estratificação é apresentada na Figura 4.34.

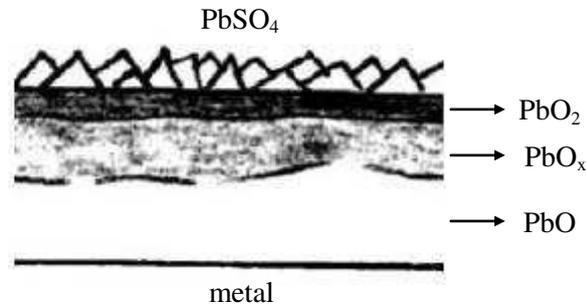


Figura 4.34 – Sobreposição de camadas passivas sobre o chumbo metálico. Fonte: Adaptado de ROCCA *et al*, 2006.

Os tamanhos dos cristais de sulfato formados em todas as amostras foram observados através das micrografias com aproximação de 20000 vezes, os maiores cristais presentes nas micrografias com esta aproximação foram medidos. O tamanho médio de cristais para as amostras LVB (Figura 4.29 (d)), LPA (Figura 4.30 (d)), LVA (Figura 4.31 (d)), LCR (Figura 4.32 (d)) e FUNDIDA (Figura 4.33 (d)) foram 1,75 μm , 2,19 μm , 1,72 μm , 1,75 e 1,84 μm , respectivamente.

4.1.4.5. Curvas Potenciodinâmicas Cíclicas

Antes de discutir os resultados das curvas potenciodinâmicas cíclicas é necessário esclarecer que a oxidação do chumbo metálico em meio ácido ocorre através da camada passiva de PbSO₄ pela difusão de íons sulfato provenientes do eletrólito. Um gradiente de potencial é criado e, a fim de manter a eletroneutralidade na camada formada, os íons hidrogênio são transportados para o eletrólito. Em consequência, o pH na parte interior da camada irá aumentar e serão formados sulfato de chumbo monobásico (PbO.PbSO₄) e monóxido de chumbo (PbO). A continuação da oxidação do monóxido de chumbo, resulta na formação de α -PbO₂, enquanto que o β -PbO₂ é formado por oxidação do sulfato de chumbo e por conversão do α -PbO₂ instável (Pettersson, *et al* 1998). Por outro lado, no que diz respeito a morfologia dos filmes de PbO₂, estes podem existir em três tipos de formas polimórficas distintas; a forma ortorrômbica do tipo α , tetragonal do tipo β e cúbica do tipo γ , sendo esta

última estável somente a altas pressões. Ambas as formas α -PbO₂ e β -PbO₂ são altamente condutoras e uma mistura entre as diferentes formas é utilizada como eletrodo positivo em baterias de chumbo-ácido (ANDRADE, 2006).

As curvas potenciodinâmicas cíclicas das amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA realizadas em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ a 30 °C são apresentadas nas Figuras 4.35 a 4.39, respectivamente.

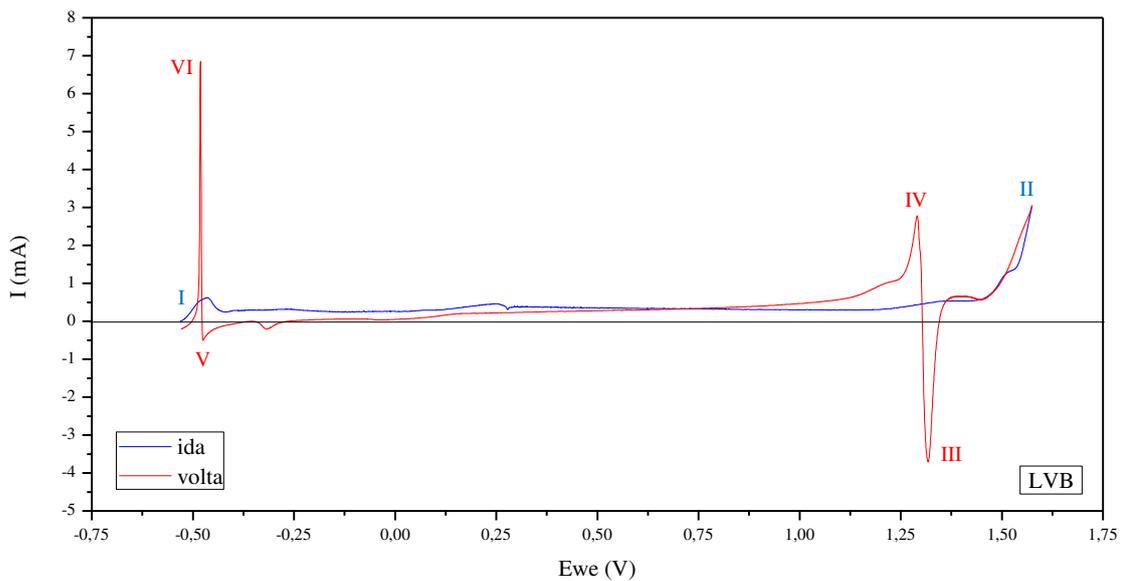


Figura 4.35 – Curva potenciodinâmica cíclica em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ – 30 °C (Amostra LVB).

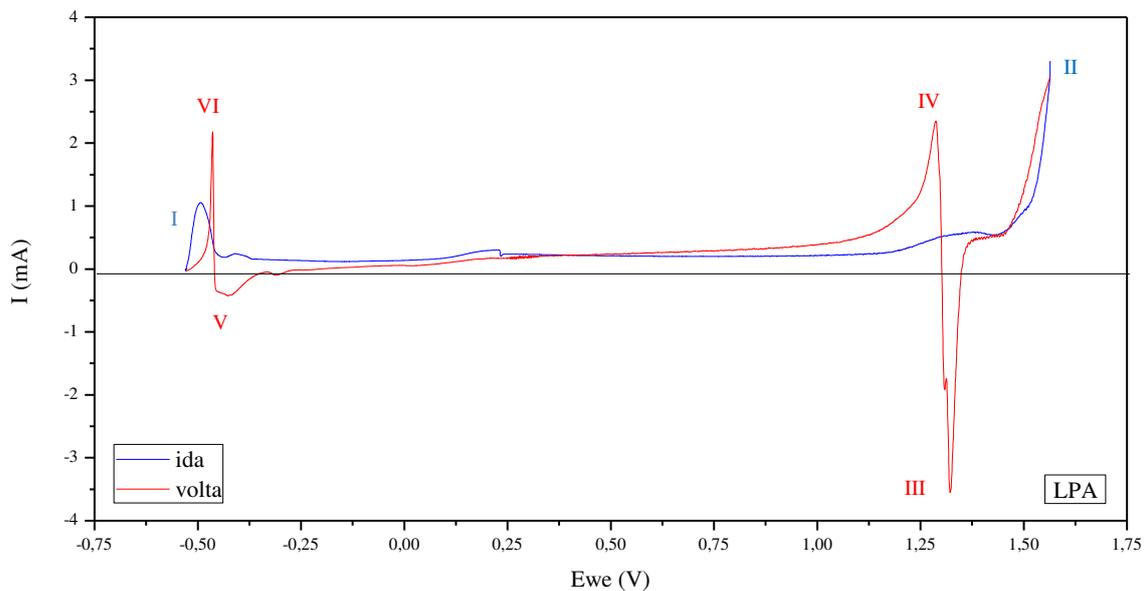


Figura 4.36 – Curva potenciodinâmica cíclica em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ – 30 °C (Amostra LPA).

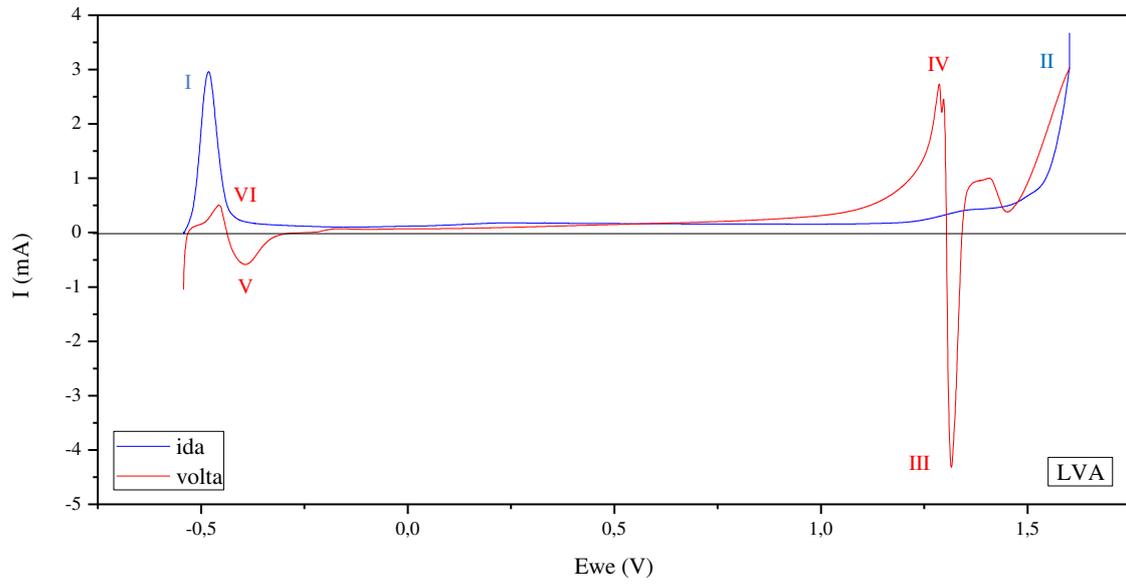


Figura 4.37 – Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra LVA).

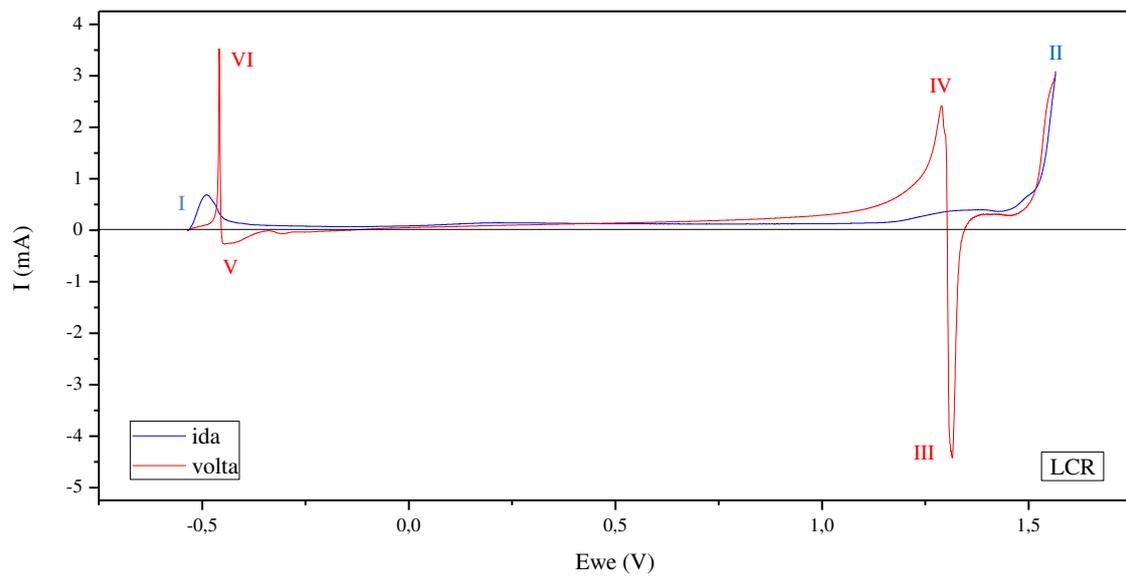


Figura 4.38 – Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L^{-1} – $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra LCR).

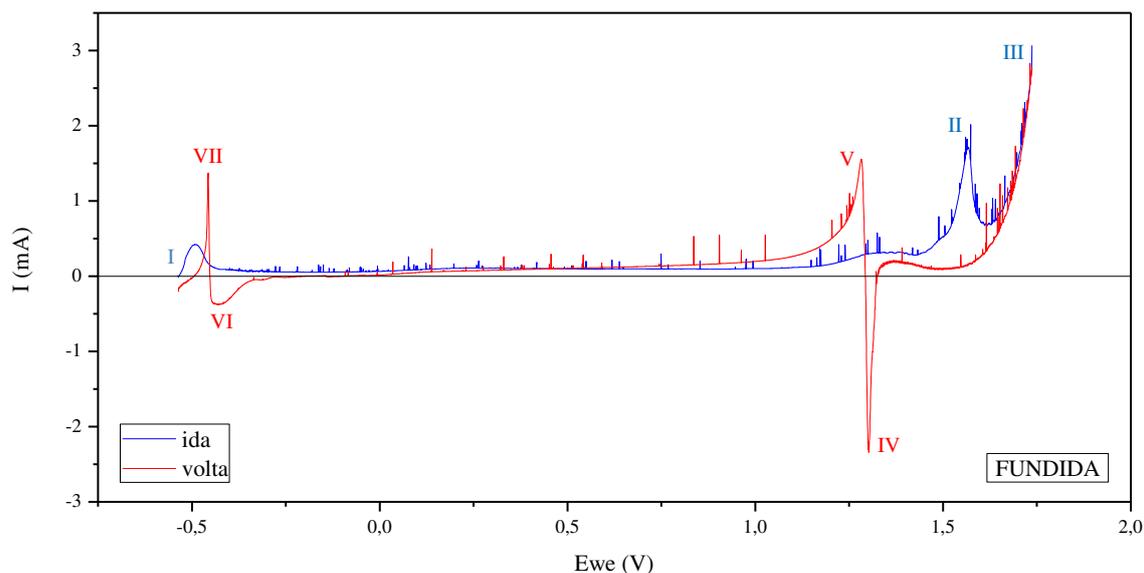
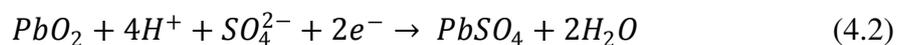
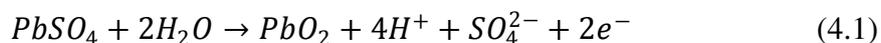


Figura 4.39 – Curva potenciodinâmica cíclica em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ – 30 °C (Amostra FUNDIDA).

De acordo com as curvas apresentadas nas Figuras 4.35 a 4.39 é possível observar primeiramente um comportamento padrão em todas as amostras com a presença de seis picos principais. Apenas a amostra FUNDIDA (Figura 4.39) apresentou sete picos principais e vários outros picos anódicos de pequena intensidade por toda a extensão da varredura realizada na análise. Este comportamento como já foi mencionado anteriormente, indica uma superfície muito eletroativa não mantendo uma intensidade de corrente constante durante o processo de passivação.

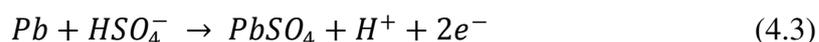
Para as amostras LVB, LPA, LVA e LCR (Figuras 4.35 a 4.38, respectivamente), os picos principais de oxidação foram numerados por ordem de ocorrência (I, II, IV e VI), sendo os picos (III) e (V) de redução. Pode-se observar que os principais picos apresentados nas amostras laminadas, ocorreram praticamente dentro de uma mesma faixa de potencial. Os primeiros picos anódicos (I) e (II) ocorreram nos potenciais de aproximadamente -0,47 V e 1,57 V respectivamente. Da mesma forma, os picos restantes (III), (IV), (V) e (VI), nos potenciais de 1,31, 1,28, -0,42 e -0,45 V respectivamente. As diferenças encontradas nestas amostras foram nas intensidades desses picos, indicando que a reações de oxidação ou redução foi mais ou menos intensa, dependendo das características superficiais das ligas estudadas.

Estes picos estão associados aos processos de oxidação e redução descritos de forma geral, pelas Equações 4.1 e 4.2 (IRIKURA, 2008):

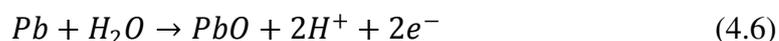


No entanto, os processos de oxidação e redução observados para ligas de chumbo podem ser bem mais complexos que os apresentados por estas Equações. De acordo com Petersson, *et al* (1998), o mecanismo global para o processo de formação de filmes de PbO_2 sobre chumbo metálico imerso em H_2SO_4 é dado pelas seguintes etapas:

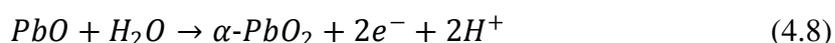
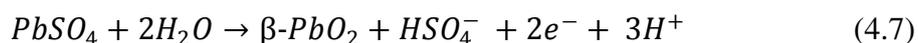
oxidação inicial:



crescimento do filme:



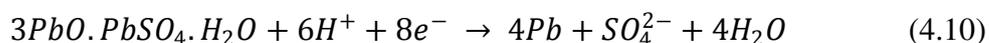
oxidações posteriores:



reação posterior:



reações de redução:



Analisando-se as Figuras 4.35 a 4.38, o pico inicial (I) está relacionado à reação (4.3), onde o sulfato de chumbo gerado dá início a formação da camada passiva. No intervalo de potencial entre os picos (I) e (II) ocorre a passivação do metal, nesta faixa de corrente constante, as reações de oxidação continuam ocorrendo em baixa intensidade, porém, com o desenvolvimento e crescimento contínuo do filme passivo. A formação do PbO_2 é favorecida para valores de altos potenciais - pico (II), onde a reação (4.7) ocorre para formar a estrutura cristalina do dióxido de chumbo conhecida como $\beta\text{-PbO}_2$. Isto ocorre devido a melhor distribuição dos cristais de sulfato de chumbo formados, tornando-os mais acessíveis ao ataque do eletrólito.

Para amostra fundida, além do aparecimento dos picos discutidos anteriormente, esta amostra apresentou um pico a mais que as outras. O pico (II) desta amostra ocorreu no potencial de 1,56 V, enquanto que o (III) em 1,73 V. Estes picos de oxidação ocorrem devido as reações (4.7) e (4.8), respectivamente. Uma explicação para esta diferença em relação as outras curvas apresentadas, é que a má formação e distribuição da camada passiva de sulfato de chumbo, expõe a subcamada de óxidos formados. A primeira reação (4.7) ocorre com mais facilidade que a segunda devido a maior exposição da película de sulfato de chumbo, provocando o aparecimento do pico (II) enquanto que o pico (III) está relacionado a reação (4.8). A diferença entre a intensidade destes picos, é devido a maior quantidade de PbO disponível na subcamada.

No ciclo reverso, o pico de redução (III ou IV para o caso da amostra FUNDIDA - Figura 4.39), pode estar relacionado com a reação (4.10), que corresponde a decomposição do sulfato de chumbo tribásico ($3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$) formado durante o crescimento da camada passiva (ciclo de ida). A estrutura deste composto evidencia uma característica de instabilidade devido uma alta energia de formação. Pode-se verificar também que a alta intensidade média deste pico de redução (-4,0 mA) está relacionado com a estequiometria desta reação que necessita de 8 mols de elétrons para que ocorra. Para o caso da amostra fundida, esta redução ocorre no pico (IV) de intensidade de corrente de -2,34 mA, indicando que a formação deste composto ocorreu em menor quantidade, devido a falhas de formação da camada passiva, como discutido anteriormente.

O pico anódico (IV) para as amostras laminadas e (V) para a fundida que aparece em um potencial de aproximadamente 1,28 V, ocorre provavelmente, devido as reações (4.4), (4.5) e (4.6) que acontecem em paralelo, oxidando o chumbo metálico para formar sulfato de chumbo monobásico (PbO.PbSO_4), tribásico ($3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$) e monóxido de chumbo

(PbO). A ocorrência dos picos (V) e (VI), sendo este último para a amostra fundida, diz respeito a reação de redução (4.11). Sua pequena intensidade (-0,42 mA, em média) evidencia a resistência oferecida à transferência de cargas através da camada óxido passiva para reduzir o PbSO_4 .

A ocorrência do último pico (VI) e (VII) para o caso das amostras laminadas e fundida respectivamente, está relacionada com a reação de oxidação (4.3) com a formação de PbSO_4 , observa-se que a presença deste pico coincide com a faixa de potencial do pico (I), indicando o favorecimento desta reação naquele potencial.

Durante todo o ensaio cíclico, o crescimento da camada de cristais de sulfatos na superfície das amostras será comprovado posteriormente através da análise de MEV.

4.1.4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após o ensaio Potenciodinâmico Cíclico

Nas Figuras 4.40 a 4.44 são apresentadas as microscopias das amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA, respectivamente. As imagens da superfície das amostras foram obtidas após o ensaio potenciodinâmico cíclico em H_2SO_4 a $30\text{ }^\circ\text{C}$.

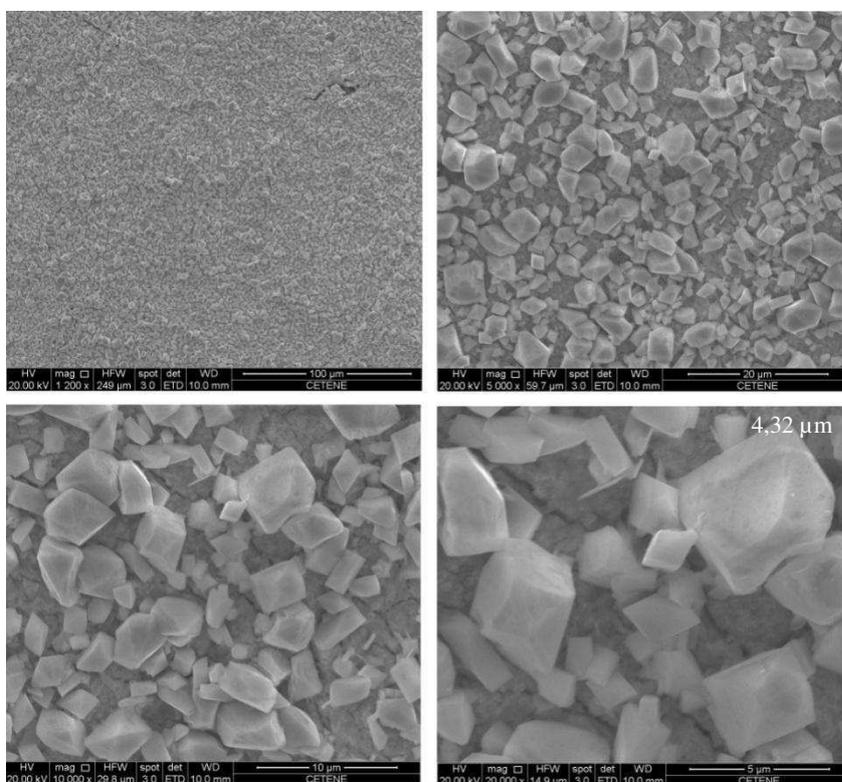


Figura 4.40 – MEV para a amostra LVB após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

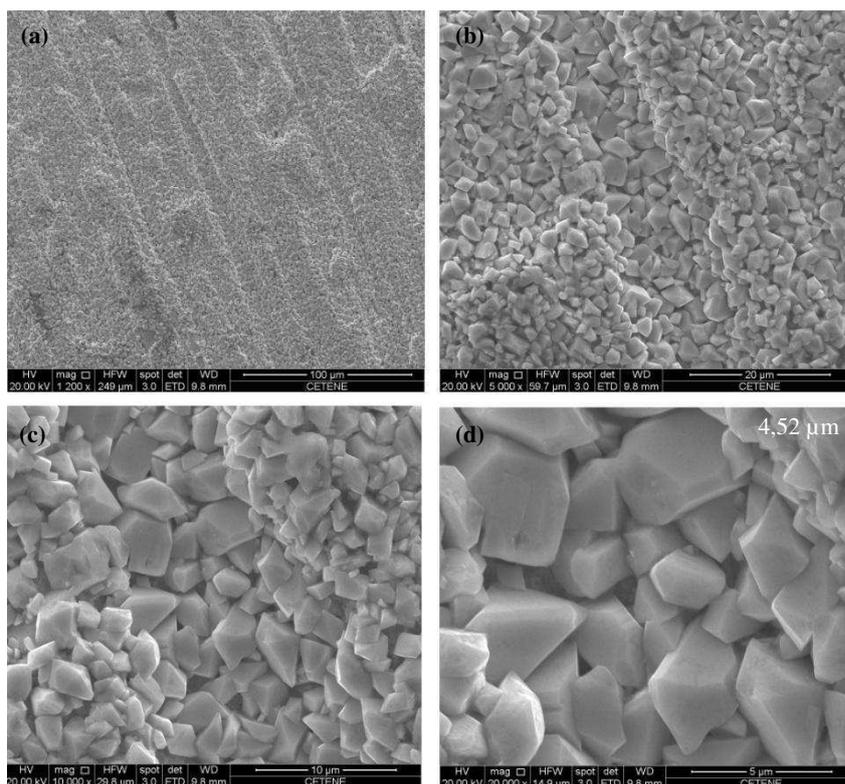


Figura 4.41 – MEV para a amostra LPA após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

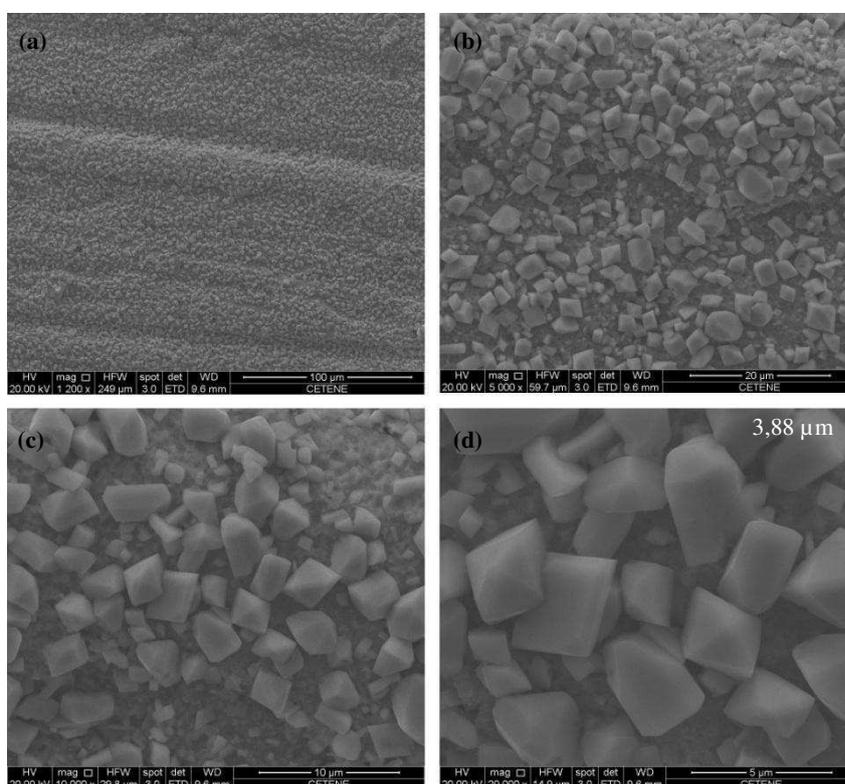


Figura 4.42 – MEV para a amostra LVA após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

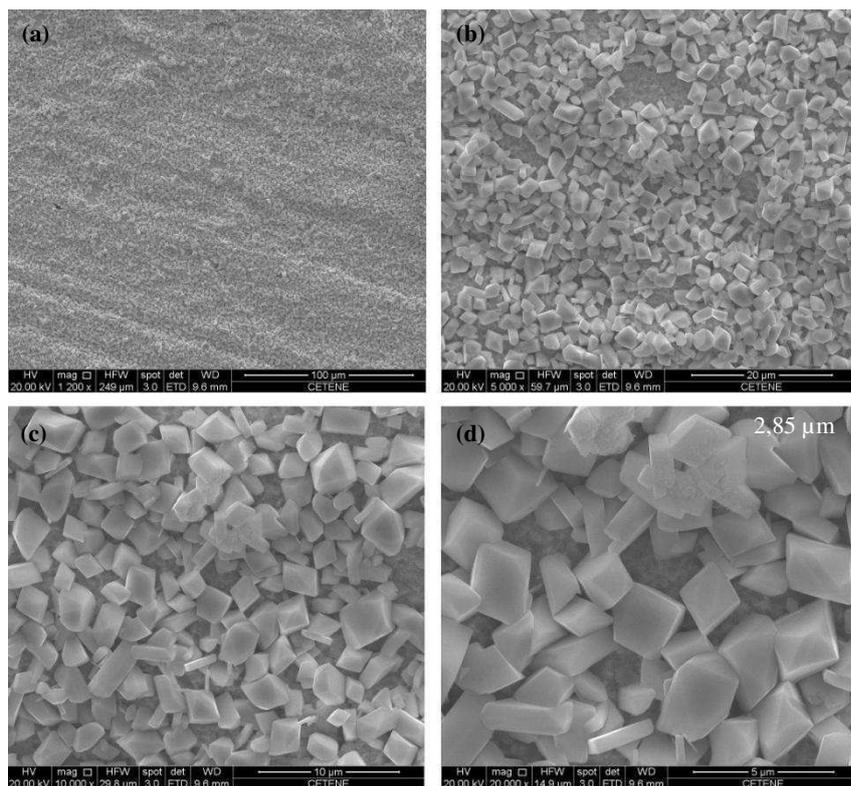


Figura 4.43 – MEV para a amostra LCR após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

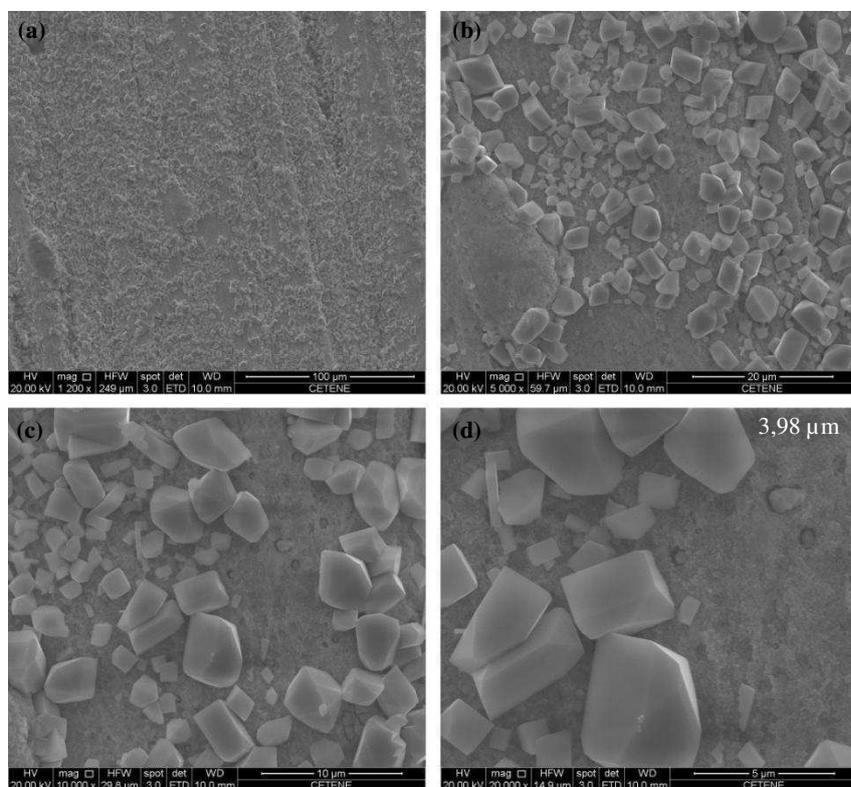


Figura 4.44 – MEV para a amostra FUNDIDA após análise potenciodinâmica cíclica com aproximações de (a) 1200x, (b) 5000x, (c) 10000x e (d) 20000x.

De acordo com as micrografias apresentadas nas Figuras 4.40 a 4.44, é possível observar a morfologia da superfície das amostras após o ataque corrosivo provocado pela técnica potenciodinâmica cíclica.

É possível observar a formação de uma camada de cristais cúbicos de sulfato de chumbo sobre todas as amostras. Nesta técnica eletroquímica cíclica as amostras sofrem um ataque mais severo que na técnica potenciodinâmica. Nota-se algumas diferenças nestas micrografias em relação aquelas apresentadas nas Figuras 4.29 a 4.33, a principal delas foi o aumento na taxa de nucleação que fez com que ocorresse o recobrimento dos núcleos e a formação de um depósito mais uniforme, com melhor recobrimento do substrato, apenas na amostra FUNDIDA (Figura 4.44) foi apresentado um comportamento diferente, a região da amostra analisada não estava totalmente coberta por cristais de sulfato, as falhas podem ter sido causadas por abrasão na superfície da amostra durante sua manipulação.

Outra diferença apresentada entre as micrografias obtidas após diferentes técnicas eletroquímicas de corrosão foi o tamanho dos cristais de sulfato. A observação dos tamanhos dos cristais de sulfato formados na superfície das amostras foi realizada através das micrografias com aproximação de 20000 vezes, os maiores cristais presentes nas micrografias com esta aproximação foram medidos. O tamanho médio de cristais para as amostras LVB - Figura 4.39 (d), LPA - Figura 4.40 (d), LVA - Figura 4.41 (d), LCR - Figura 4.42 (d) e FUNDIDA - Figura 4.43 (d) foram 4,32 μm , 4,52 μm , 3,88 μm , 2,85 μm e 3,98 μm , respectivamente. Após esta análise dimensional foi possível fazer uma relação com o tamanho dos cristais formados após a técnica potenciodinâmica, para a amostra LVB houve um aumento no tamanho dos cristais de 2,47 vezes, já nas amostras LPA, LVA, LCR e FUNDIDA o aumento foi de 2,07; 2,26; 1,62 e 2,17 vezes, respectivamente. Este aumento de aproximadamente duas vezes no tamanho dos cristais pode estar relacionado com o fato de na técnica potenciodinâmica a análise terminar em altos potenciais, o que favorece a formação de PbO_2 , porém, quando é feita a análise potenciodinâmica cíclica o potencial tem um aumento e em seguida é feita a varredura reversa de potencial, no final da análise, quando a amostra está sendo submetida a baixos potenciais, é favorecida a formação de cristais de PbSO_4 .

4.1.4.5.2. Difração de Raios X (DRX) – após ensaio Potenciodinâmico Cíclico

Nas Figuras 4.45 a 4.49 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras LVB, LPA, LVA, LCR e FUNDIDA, respectivamente. A análise foi realizada após o ensaio potenciodinâmico cíclico e tem a finalidade de identificar os compostos formados na superfície das amostras após o ataque corrosivo em meio ácido.

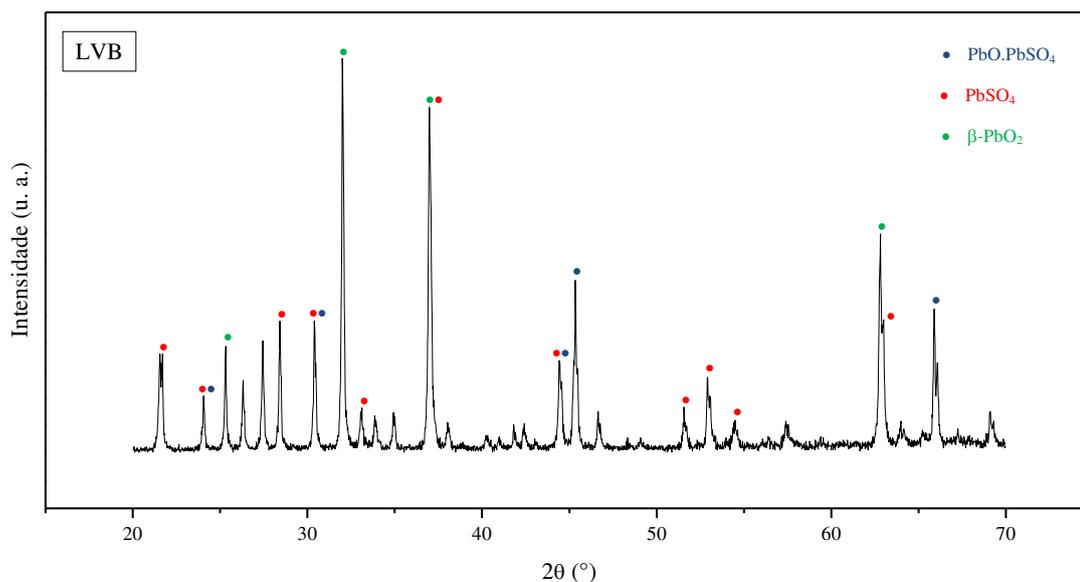


Figura 4.45 - Difratograma de raios X da amostra LVB.

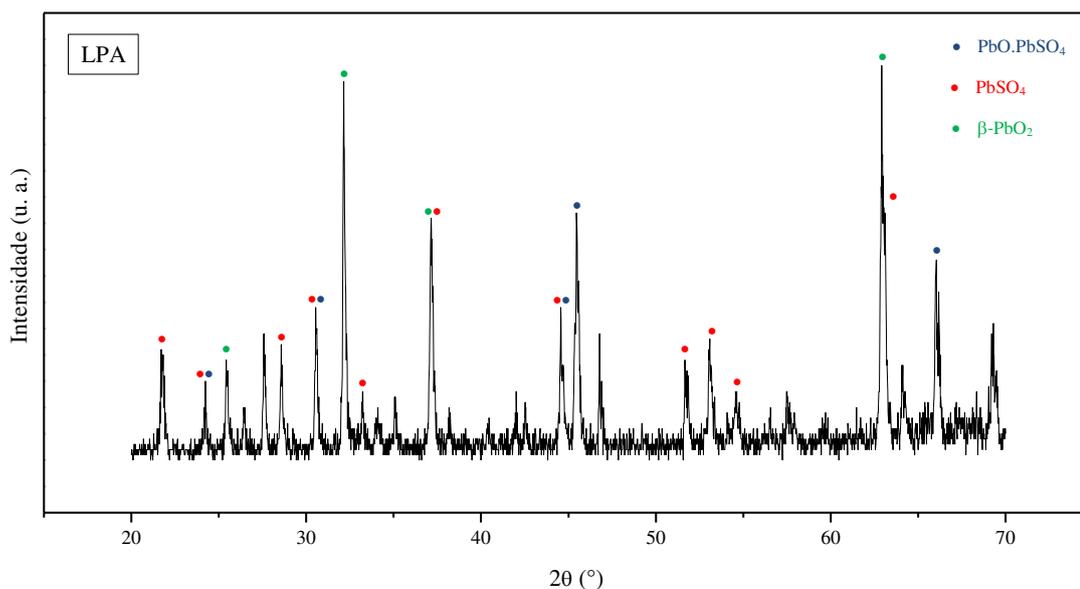


Figura 4.46 - Difratograma de raios X da amostra LPA.

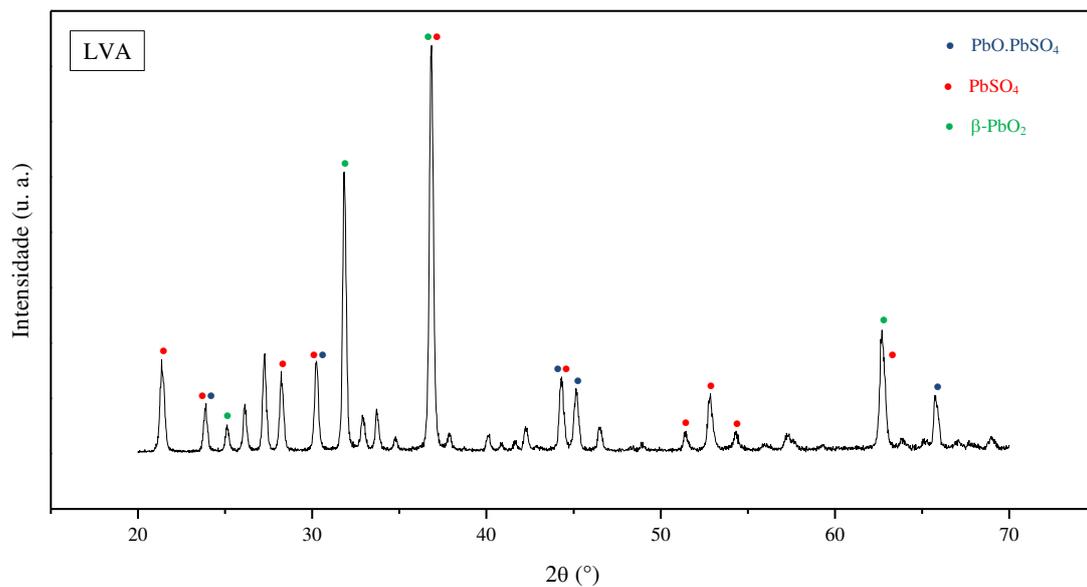


Figura 4.47 - Difratoograma de raios X da amostra LVA.

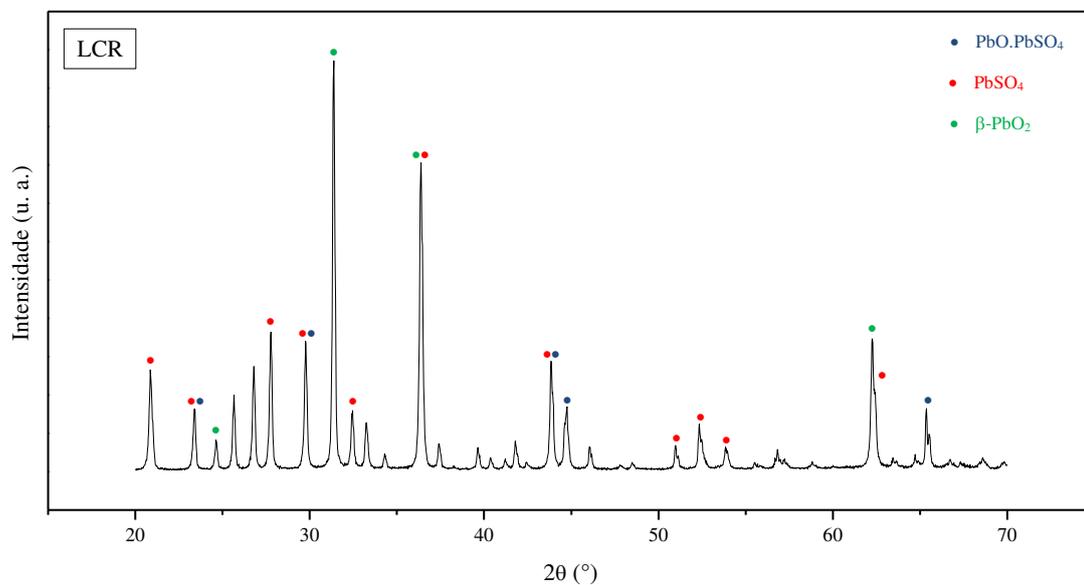


Figura 4.48 - Difratoograma de raios X da amostra LCR.

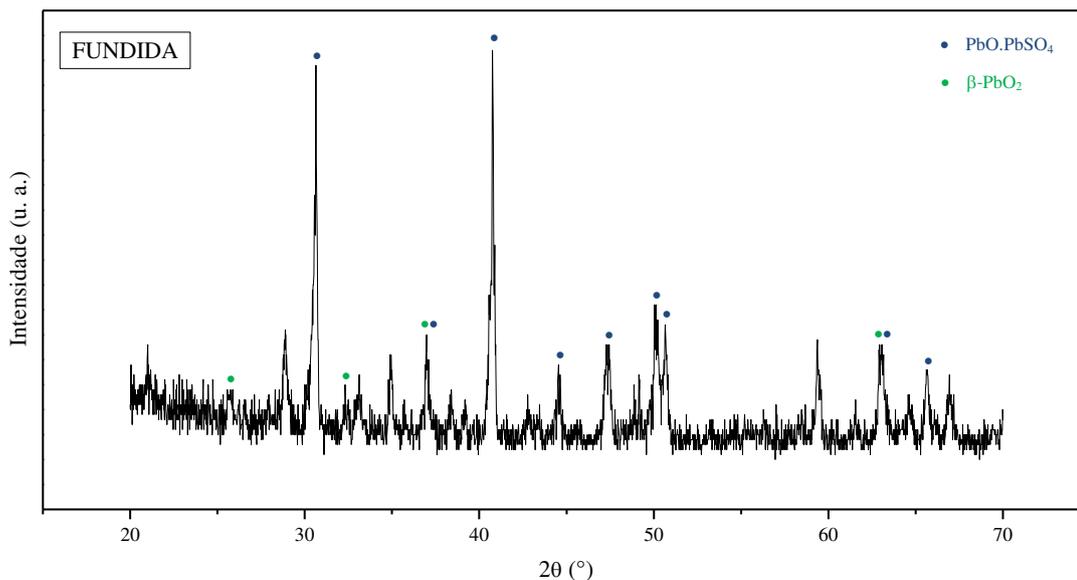


Figura 4.49 - Difratoograma de raios X da amostra FUNDIDA.

De acordo com os difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 4.45 a 4.49 pode-se observar que houve a formação de picos bem definidos, característicos de materiais cristalinos, não havendo presença de fases amorfas.

Como pode ser visto nas Figuras 4.45 a 4.48 (amostras laminadas), os picos que estão identificados com um ponto vermelho são característicos do PbSO_4 ortorrômbico. Estes picos relacionados ao sulfato de chumbo foram comparados com os dados da ficha cristalográfica (JCPDS 36-1461), a ficha cristalográfica é uma referência da fase que se deseja identificar.

Nos mesmos difratogramas das amostras laminadas foram identificadas as fases do sulfato de chumbo monobásico (PbO.PbSO_4) empacotado na estrutura monoclínica e o dióxido de chumbo ($\beta\text{-PbO}_2$) de estrutura tetragonal, identificados nos gráficos com pontos azuis e verdes, respectivamente. Os picos foram identificados com as fichas cristalográficas JCPDS 33-1486 para o PbO.PbSO_4 e JCPDS 89-2805 para o $\beta\text{-PbO}_2$.

A amostra FUNDIDA (Figura 4.49) apresentou um difratograma diferente dos supracitados. Foram identificadas apenas a presença das fases PbO.PbSO_4 e $\beta\text{-PbO}_2$ marcados no gráfico em azul e verde, respectivamente. Os picos apresentados neste difratograma não tiveram grandes intensidades quando comparados aos das amostras laminadas. A heterogeneidade da superfície característica desta amostra não permitiu visualizar através da técnica de DRX a presença do sulfato de chumbo na forma ortorrômbica, este fato corrobora

com a imagem de MEV desta amostra (Figura 4.44) em que se pode observar a presença de poucos cristais de sulfato de chumbo sobre a camada de óxidos.

Em nenhuma das amostras estudadas foi possível observar os picos característicos do chumbo metálico (JCPD 04-0686) e do PbO (JCPDS 38-1477), indicativo que houve uma cobertura completa da superfície das amostras com os produtos da corrosão, e que provavelmente um película mais aderente de monóxido de chumbo foi formada nas camadas mais internas do filme passivo.

Os resultados de DRX de forma geral confirmaram a presença dos compostos identificados nos mecanismos de reações discutidos no início deste tópico, através do ensaio potenciodinâmico cíclico. A análise destes difratogramas também confirmou os resultados de MEV.

Todas as fichas cristalográficas utilizadas na identificação dos compostos encontram-se no Anexo desta tese.

4.2. Modificação na Composição Química da Liga de Chumbo

4.2.1. Composição Química das Ligas

Os resultados da análise quantitativa de composição química das ligas após adição gradativa de estanho encontram-se na Tabela 4.5. Os resultados apresentam-se em termos de percentual em peso.

De acordo com a Tabela 4.5 pode-se observar uma maior quantidade de elementos presentes sob forma de impurezas, quando se comparam estas ligas (de composição modificada) com as ligas laminadas estudadas no tópico 4.1 (ver tabela 4.1). Esta diferença pode estar relacionada com os lotes de chumbo recebidos na fábrica para produção destas ligas. Por se tratarem de lotes com datas diferentes podem também serem provenientes de fornecedores diferentes, o que leva a esta diferença nas composições. Cabe ainda ressaltar que os elementos considerados como impurezas encontram-se em pequena quantidade, totalizando em torno de 0,025 % quando somados. De qualquer forma, estes níveis de impurezas não trazem prejuízos para as grades e baterias.

Tabela 4.5 – Composição química das ligas após modificação no teor de estanho.

	Composição Química (%)				
	SN1	SN2	SN3	SN4	SN5
Estanho	1,380000	1,580000	1,680000	1,810000	1,930000
Alumínio	0,011500	0,011200	0,011000	0,011000	0,010900
Cálcio	0,018700	0,018700	0,018500	0,018600	0,018500
Arsênio	0,000560	0,000570	0,000640	0,000660	0,000640
Cobre	0,001320	0,001290	0,001410	0,001270	0,001290
Ferro	0,000190	0,000210	0,000230	0,000210	0,000190
Bismuto	0,014400	0,014500	0,014600	0,014400	0,014400
Prata	0,005400	0,005530	0,005630	0,005440	0,005430
Zinco	0,000420	0,000450	0,000430	0,000450	0,000430
Antimônio	0,001760	0,001840	0,002120	0,001720	0,001710
Cádmio	0,000029	0,000026	0,000024	0,000031	0,000032
Índio	0,000098	0,000100	0,000100	0,000110	0,000110
Níquel	0,000033	0,000043	0,000036	0,000010	0,000034
Fósforo	0,000800	0,000800	0,000800	0,000800	0,000800
Enxofre	0,000120	0,000110	0,000110	0,000120	0,000100
Selênio	0,000250	0,000200	0,000260	0,000270	0,000220
Telúrio	0,000050	0,000050	0,000050	0,000050	0,000050
Chumbo	98,560000	98,370000	98,260000	98,140000	98,020000

O aumento gradativo no teor de estanho nas ligas pode ser observado melhor na Figura 4.50. Neste gráfico é possível observar que a quantidade de estanho aumenta da amostra SN1 para a SN5.

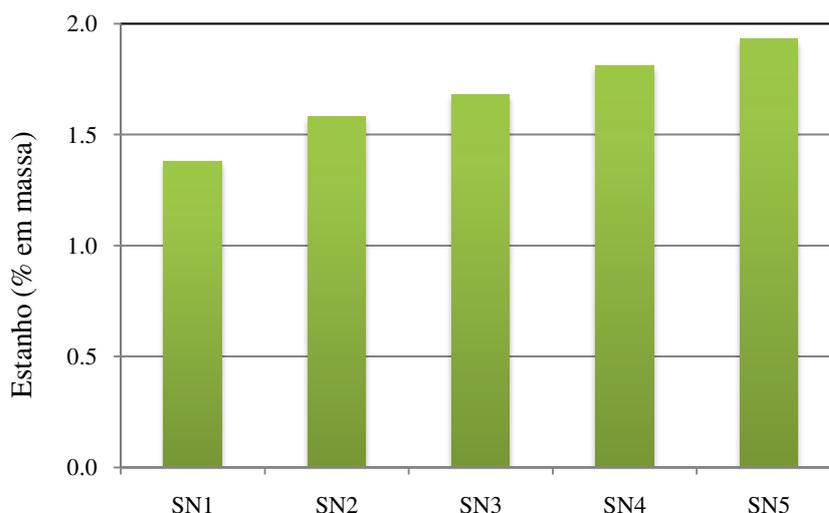


Figura 4.50 – Gráfico para variação no teor de estanho nas ligas.

4.2.2. Potencial de corrosão em função do tempo – EVT

Objetivando avaliar a influência da variação na composição de estanho nas ligas sobre o potencial de corrosão não induzido, foram realizados ensaios para verificar-se a evolução ou cinética de passivação destas amostras.

O gráfico apresentado da Figura 4.51 exibe a variação do potencial eletroquímico de corrosão em função do tempo (EVT) para as amostras SN1, SN2, SN3, SN4 e SN5.

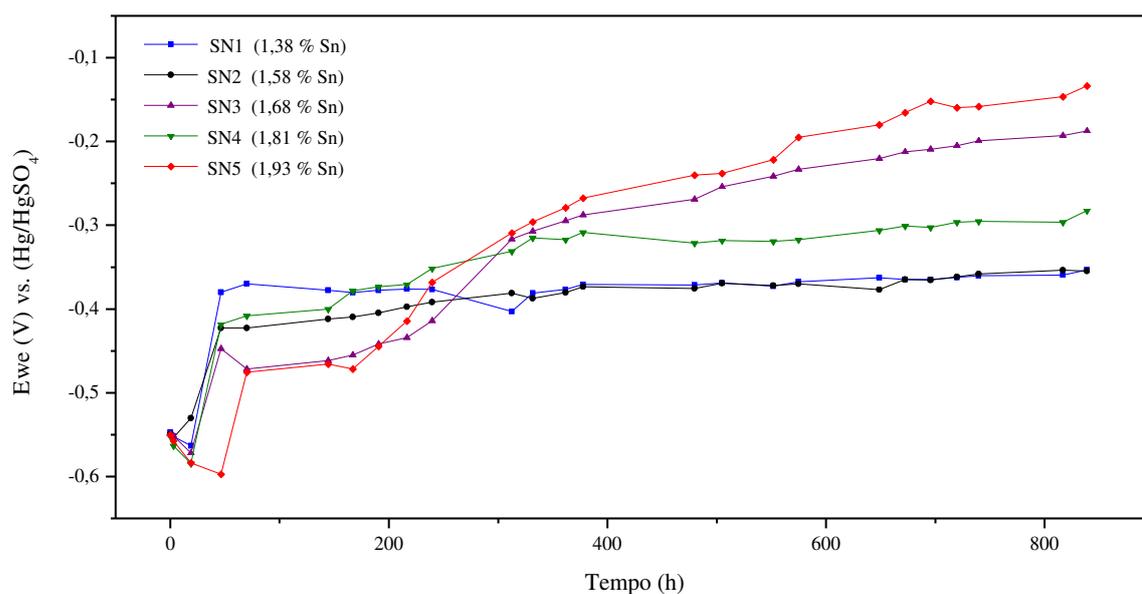


Figura 4.51 – Gráfico de E_{we} vs. (Hg/HgSO₄) em função do tempo, em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹. Amostras com modificação nas composições das ligas.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 4.51 pode-se observar que todas as amostras partiram praticamente de um mesmo potencial de oxidação (-0,55 V). Observa-se que nas primeiras 70 horas houve uma evolução da camada passiva, seguido de uma estabilização. Observa-se também que neste intervalo a passivação da amostra SN5 evoluiu em sentido contrário às outras. Isto pode ser explicado pela rápida formação da camada passiva pelos produtos da corrosão proveniente do menor teor de estanho das amostras SN1 - SN4. Por outro lado, as amostras SN1 e SN2 passivaram rapidamente e permaneceram num potencial médio de corrosão em torno de -0,36 V até o final do ensaio. As amostras SN4, SN3 e SN5 tiveram diminuição nos potenciais de corrosão estabilizando em -0,28, -0,18 e -0,13 V, respectivamente. De forma geral, o aumento no teor de estanho das amostras provocou uma melhora na resistência a corrosão, observa-se que a amostra SN5 (que possui maior teor de estanho) estabilizou em um potencial mais baixo, isto indica que houve uma diminuição na oxidação do metal provocada pela formação do filme passivo na superfície da amostra.

4.2.3. Ensaio Eletroquímico em Corrosão Polarizados em Potenciostato.

Os ensaios de polarização linear, resistência a polarização, corrossimetria, e ensaios potenciodinâmicos de passivação anódica e cíclico não foram apresentados neste trabalho devido à inconsistência nos resultados obtidos. Procurou-se investigar o motivo para a incoerência dos resultados obtidos e foi confirmado que as amostras preparadas na fábrica apresentaram falhas oriundas do processo de conformação. Estas falhas interferiram diretamente nos resultados dos ensaios eletroquímicos de polarização devido ao registro incorreto da corrente pelo potenciostato. As Figuras 4.52 e 4.53 ilustram alguns dos problemas encontrados, como escamação, desagregação e ruptura das amostras.

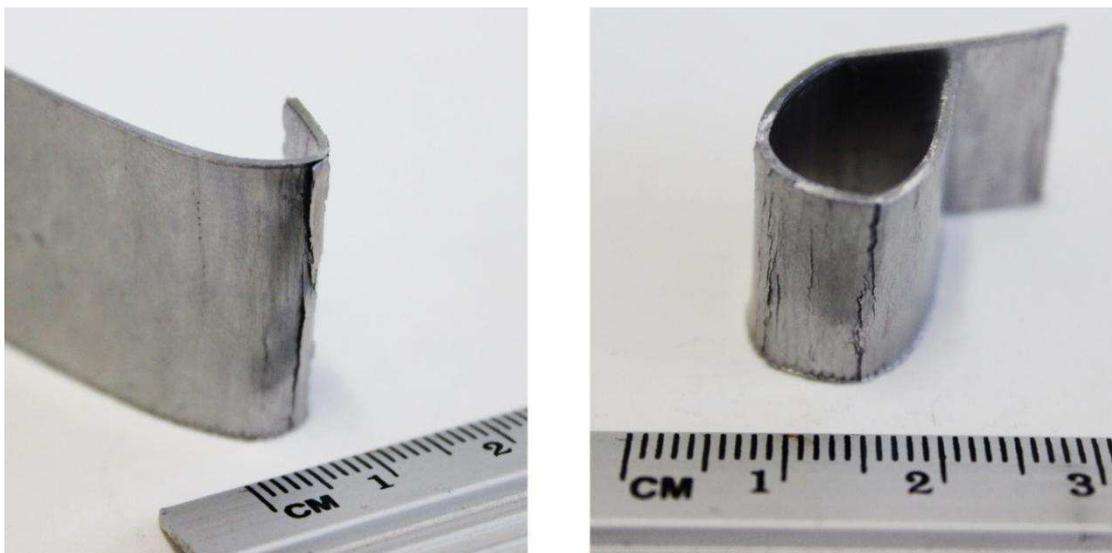


Figura 4.52 – Falhas de rupturas superficiais apresentadas nas amostras.

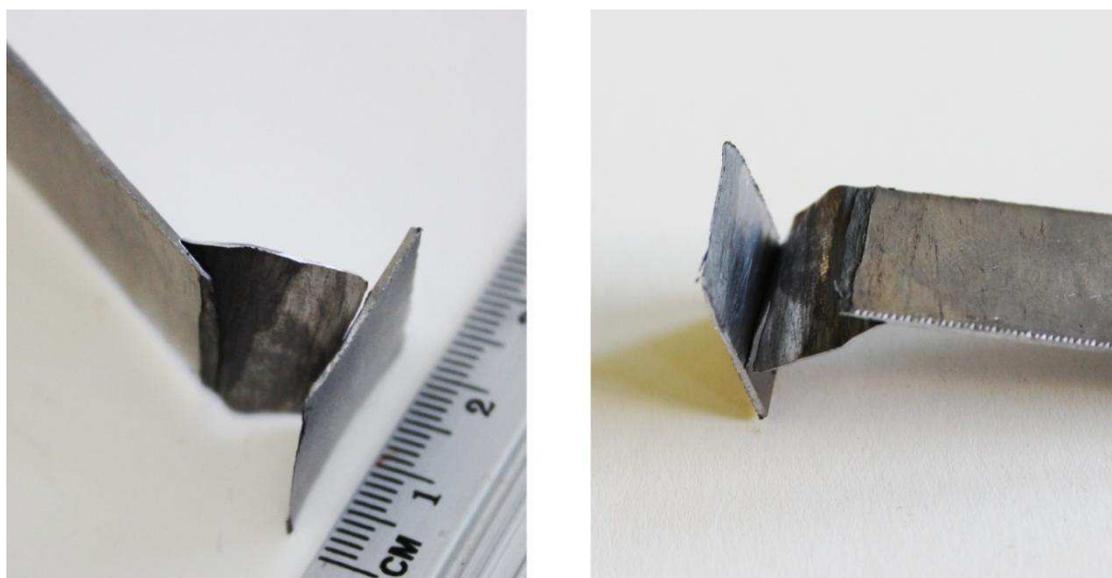


Figura 4.53 – Falhas internas das amostras (desagregação e esfoliação).

As falhas apresentadas nas amostras desta etapa do trabalho tiveram origem no momento da conformação. A fundição realizada no cadinho em batelada não permitiu um controle mais rigoroso de temperatura e do resfriamento da liga fundida no molde. Isto ocasionou a produção de uma barra com imperfeições e irregularidades superficiais e internas. A laminação destas barras produziu uma fita com um aspecto semelhante às produzidas na primeira etapa deste trabalho, porém foi constatado que a mesma não possuía a mesma resistência mecânica.

Durante a preparação das amostras para serem submetidas aos ensaios eletroquímicos, foram evidenciadas as falhas de desagregação e esfoliação. Na Figura 4.54 são apresentadas ilustrações do provável mecanismo de distribuição de corrente em uma amostra em perfeito estado e em uma amostra que apresenta defeitos conformacionais.

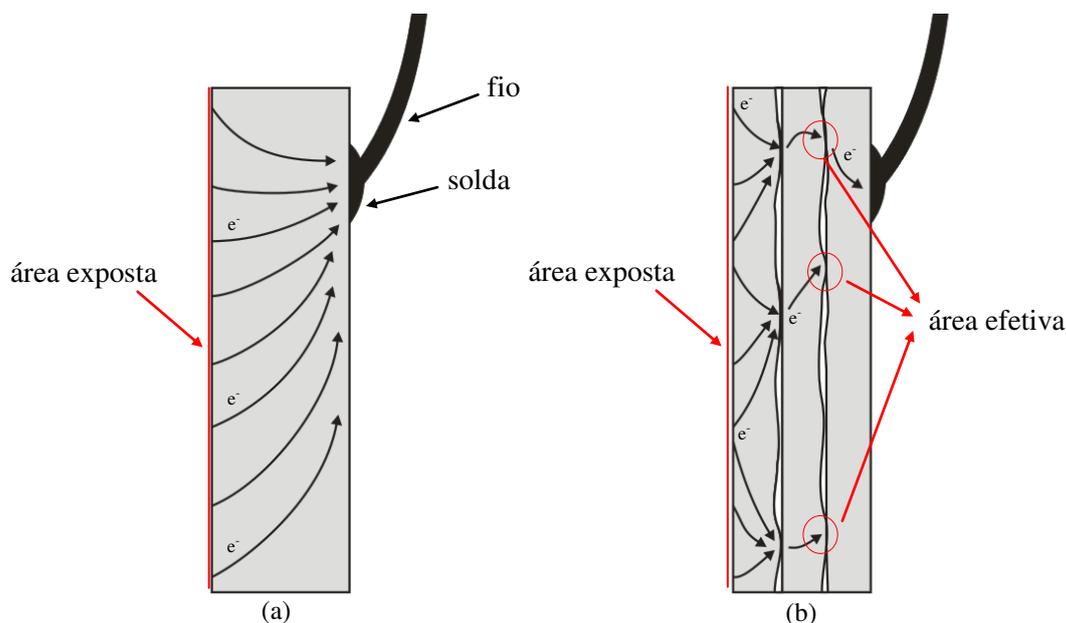


Figura 4.54 – Esquema ilustrativo da distribuição e captação de corrente de corrosão entre a superfície exposta ao meio corrosivo e o fio condutor. (a) amostra perfeita e (b) amostra apresentando defeitos.

De acordo com o esquema apresentado na Figura 4.54 é possível observar que em uma amostra perfeita (a), onde não existem imperfeições internas ou superficiais o caminho que os elétrons percorrem é livre, porém em uma amostra que apresenta defeitos internos (b), ocorre uma má distribuição e captação de corrente elétrica. Cabe ressaltar que nos ensaios polarizados em potenciostado a área da amostra exposta ao eletrólito é um parâmetro importante, desta forma, caso não haja uma confluência uniforme de corrente (durante o ensaio eletroquímico), os resultados obtidos serão incoerentes e inconsistentes.

Na Figura 4.55 são apresentadas imagens de amostras após o ensaio de corrosimetria. Na Figura 4.55 (a) é apresentada a imagem da amostra LPA, que não possui defeitos de conformação. A imagem da Figura 4.55 (b) é referente a amostra SN1, que possui defeitos de escamações internas.

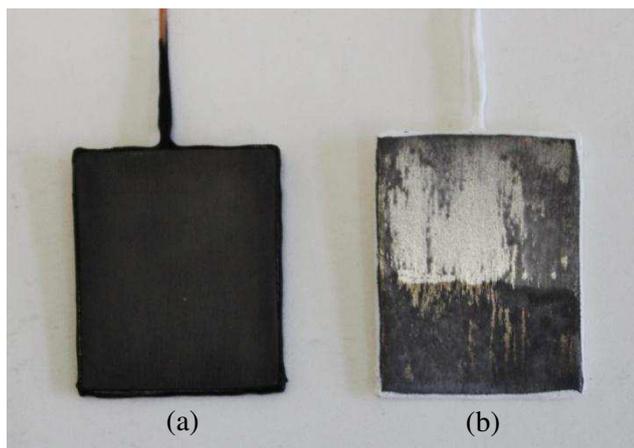


Figura 4.55 – Imagens de amostras após o ensaio de corrosimetria. (a) amostra LPA e (b) amostra SN1.

De acordo com a Figura 4.55 (a) é possível observar o resultado de uma distribuição uniforme de corrente, que resulta numa camada passiva uniforme dos produtos da corrosão. Na Figura 4.55 (b) é possível observar que o ataque corrosivo não ocorreu uniformemente, apenas algumas áreas da superfície foi atacada enquanto outras permaneceram praticamente intacta, isto pode ser confirmado pelo brilho do chumbo na forma metálica, significando que não há camadas de produtos de corrosão naquela área. Através da análise visual das amostras antes e após os ensaios eletroquímicos, foi possível confirmar que houve uma má distribuição e captação de corrente elétrica nas amostras que sofreram modificações nas composições químicas das ligas.

Esta etapa do trabalho de tese não pôde ser refeita a tempo de apresentar os resultados aqui devido a alguns fatores:

- 1) Este experimento não pode ser realizado na linha de produção da fábrica devido à inviabilidade econômica, como já foi citado anteriormente, porém esta seria a maneira de se obter as melhores amostras;
- 2) Devido a entraves burocráticos por parte da administração da fábrica, o molde utilizado na fabricação das barras deste experimento demorou demasiadamente a ficar pronto, desta forma os testes foram realizados nos últimos prazos não havendo tempo hábil para repeti-los;
- 3) Para obtenção de novas amostras isentas de defeitos seria necessário o desenvolvimento de uma nova metodologia e conseqüentemente seriam necessárias novas ferramentas ou instrumentos para efetua-la adequadamente, o que também demandaria um tempo indeterminado.

CAPÍTULO V

5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Nas imagens de MEV obtidas para as amostras com modificação da velocidade de laminação houve um aumento gradativo da rugosidade superficial;
- As metalografias mostraram que o acréscimo na velocidade de laminação das amostras provocou um aumento significativo na quantidade de inclusões;
- Na medida em que houve aumento na velocidade de laminação das fitas de chumbo, houve um aumento na taxa de corrosão das mesmas;
- A amostra que passou por resfriamento antes da laminação obteve uma das taxas de corrosão mais baixas dentre as amostras analisadas;
- A amostra fundida obteve uma alta taxa de corrosão quando comparada às amostras laminadas;
- Dentre todas as amostras estudadas, a fundida é a que apresentou os menores valores de R_p , indicando uma maior suscetibilidade à corrosão;
- Após a técnica potenciostática cíclica, percebeu-se através dos MEV's que houve aumento de aproximadamente duas vezes no tamanho dos cristais de sulfato de chumbo formados sobre as amostras;
- Os resultados de DRX confirmaram a presença dos compostos identificados nos mecanismos de reações discutidos no ensaio potenciodinâmico cíclico;
- Através do ensaio de EVT foi possível verificar que o aumento no teor de estanho das amostras provocou uma melhora na resistência a corrosão;
- Os resultados dos ensaios polarizados em potenciostato nas amostras que sofreram modificações na composição química da liga apresentaram inconsistências devido a falhas apresentadas nas mesmas, oriundas do processo de conformação das amostras;

- De forma geral, este trabalho de tese mostrou quais condições de operação e processamento na fabricação das grades de baterias teria uma melhor ou pior resistência a corrosão, desta forma a fábrica de baterias pode manipular as variáveis de processamento de maneira a se obter grades com melhor resistência a corrosão.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

1. ALVES, H. G.; NERI, K. D.; FERREIRA, P. R. R.; VILAR, E. O.; MEIRA, G. R. Aplicação da técnica de polarização linear para detectar corrosão em concreto armado atacados por SO_4^- e Cl^- . Revista de Química Industrial: Sustentabilidade, Rio de Janeiro, n. 736, p.18-23, 2012.
2. ANDRADE, L. S. Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2006.
3. ASTM G 3 – 89 “Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.” Reapproved 1999.
4. ASTM G 59 – 97 “Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.” Reapproved 2003.
5. ASTM G 102 – 89 “Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.” Reapproved 1999.
6. BAGSHAW, N. E. Lead alloys: past, present and future. Journal of Power Sources 53, 25-30, 1995.
7. BROSSET, M. G. E.; BODEREAU, G. C. Conhecendo as Baterias - MBT Comércio e Representações LTDA, 2004. Disponível em: <http://www.hobbys.com.br/centraldeveleiros/Conhecendo%20Baterias.pdf> – Acessado em 09/07/2014.
8. BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. Química: a ciência central. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.
9. CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2013.
10. DIETER, G. E. Metalurgia Mecânica. Editora Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro – RJ, 1981.

11. EC-LAB SOFTWARE: Techniques and Applications - BioLogic Science Instruments. Version 10.37 – January 2014.
12. FILHO, E. B.; ZAVAGLIA, C. A. C.; BUTTON, S. T.; GOMES, E.; NERY, F. A. C. Conformação Plástica dos Metais – Campinas – SP, Editora UNICAMP, 1997.
13. FILHO, J. C. F. Estudo da corrosão em serviço de luvas Cu-Al-Be passíveis do efeito memória de forma para união de tubos da Petrobras. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, 2011.
14. GENTIL, V. Corrosão. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2003.
15. IRIKURA, K. Preparação e caracterização de filmes de PbO₂ sobre diferentes substratos e MnO₂ sobre fibra de carbono para aplicação no tratamento eletroquímico de efluentes simulados. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP 2008.
16. KARASINSKI, C. A.; DIAS, E. S. Guia para aplicação e manutenção de banco de baterias. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2003.
17. LINDEN, D.; REDDY, T. B. Handbook of Batteries. 3^a Ed. McGraw-Hill, 1995.
18. LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa, 5^a Edição – São Paulo, Editora Blucher, 1999.
19. MACHADO, I. P. Avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas – São Paulo, 2002.
20. MELLO, A. G. B. Influência da deformação plástica na corrosão de aço carbono, aço inoxidável e cobre em sistemas de resfriamento. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2008.
21. MOURA. Apresentação – A Empresa e Inovações. Disponível em <http://www.moura.com.br/pt/apresentacao>. Acessado em 26 de Junho de 2014.

22. NUNES, L. P.; KREISCHER, A. T. Introdução à Metalurgia e aos Materiais Metálicos. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2010.
23. NUNES, J. C. O. Fabrico de peças metálicas utilizando moldações cerâmicas e moldações em gesso. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto – Portugal, 1999.
24. OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion of Pb–1 wt% Sn and Pb–2.5 wt% Sn alloys for lead-acid battery applications. *Journal of Power Sources* -194, 1120–1127, 2009.
25. PALMER, R. V. Estudo da Sulfatação durante a Formação de Placas Positivas Empastadas de Bateria de chumbo-ácido. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2008.
26. PEIXOTO, L. C. L. Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2009.
27. PETERSSON, I.; AHLBERG, E.; BERGHULT, B. Parameters influencing the ratio between electrochemically formed α - and β -PbO₂. *Journal of Power Sources*, 76, 98–105, 1998.
28. PRENGAMAN, R. D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. *Journal of Power Sources* 95, 224-233, 2001.
29. PROPERZI, I. Continuous Metal Casting Machine. United States Patent – 2710433. June 14, 1955.
30. QUEIROZ, M. B. Produção de protótipos e avaliação dos ensaios elétricos de baterias MI60GD. Relatório de Estágio Integrado - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2011.
31. QUELHAS, K. A. S. Estudo da corrosão do nióbio em meio Metanólico. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro – RJ, 2007.

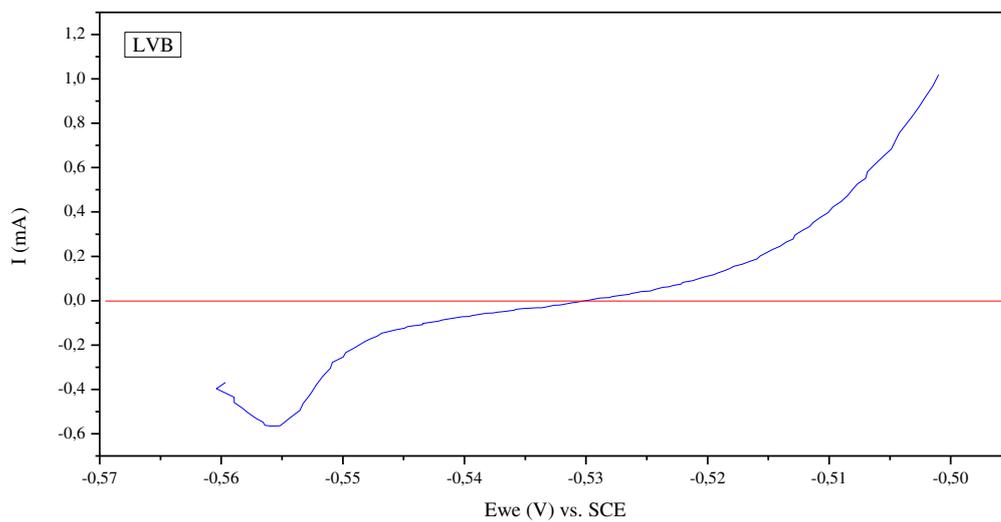
32. ROCCA, E.; BOURGUIGNON, G.; STEINMETZ, J. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. *Journal of Power Sources* 161, 666–675, 2006.
33. ROCHA, O. F. L. Conformação mecânica. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Belém – PA / Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2012.
34. SANHUEZA, A. E. C. Desenvolvimentos na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido: Processos alternativos de recuperação de chumbo. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. Bauru - SP, 2007.
35. SHIN, J. H.; LIM, Y. T.; KIM, K. W.; AHN, H. J. Effects of Synthesized $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ on the Initial Capacity and Cycle Performance of Lead Dioxide Electrode Prepared by Cementation Lead Oxide. *Metals and Materials International*, Vol. 7, No. 5, pp. 485-492, 2001.
36. SILVA, A. L.C.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais. Segunda Edição. Sumaré – SP, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1998.
37. SOUZA, A. M. Estudo para Caracterização de Quasicristal (AlCuFe) visando Aplicação na Indústria do Petróleo. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade Tiradentes, Aracaju – SE, 2009.
38. TIZPAR, A.; GHASEMI, Z. Influence of silver on the anodic corrosion and gas evolution of Pb–Sb–As–Se alloys as positive grids in lead acid batteries. *Applied Surface Science* 252, 7801–7808, 2006.
39. VANDER VOORT, G.F. Metallography and Microstructures of Lead and Its Alloys. *ASM Handbook*, Volume 9: Metallography and Microstructures. p789–800, 2004.
40. WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão - São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
41. YOSHIO GODA, Y.; MASAHIKO OGAWA, T.; HLMYUKL KOBAYASHL, Y.; SABUM NAKATSUKA, K. Method and Apparatus for Manufacturing Expanded Mesh

Sheet and Battery using this Expanded Mesh Sheet. United States Patent - 6202271 B1.
March 20, 2001.

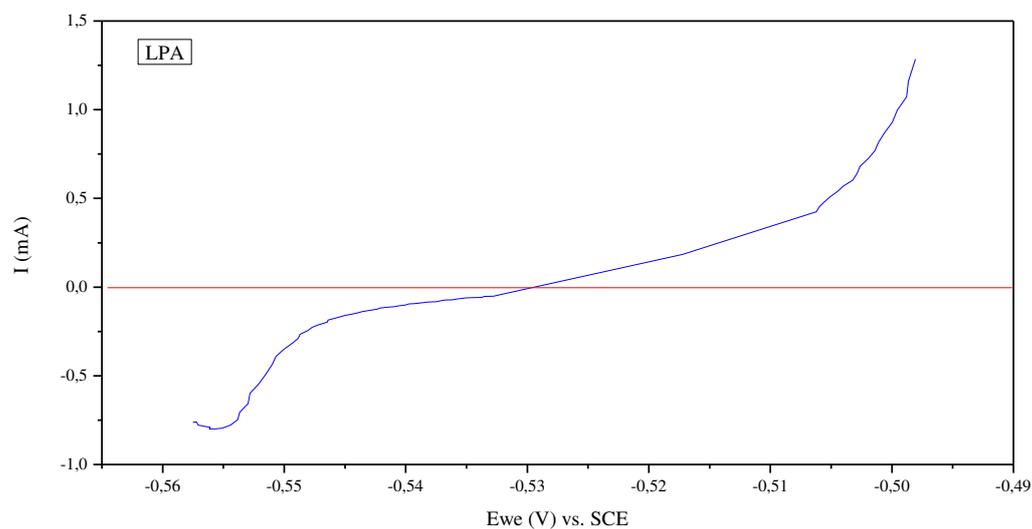
APÊNDICES

APÊNDICES

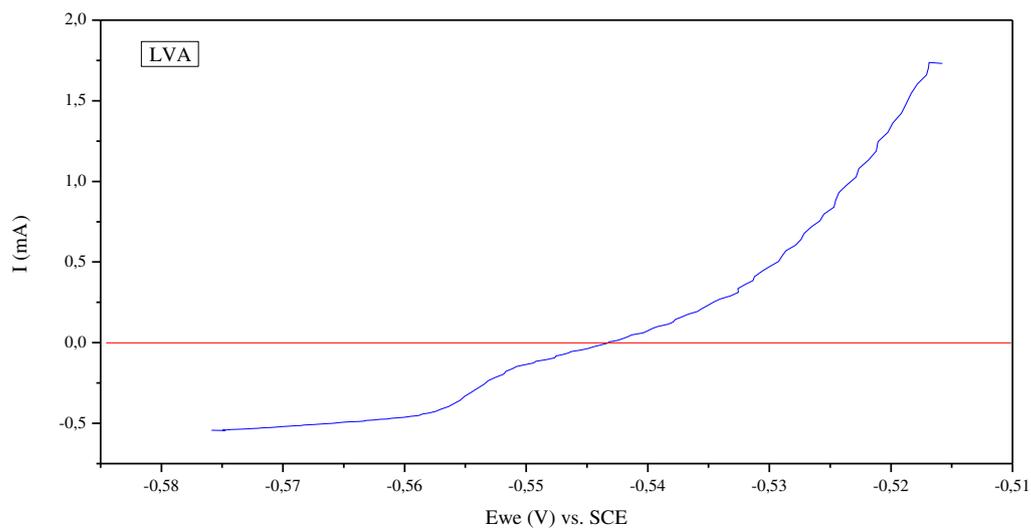
Apêndice A



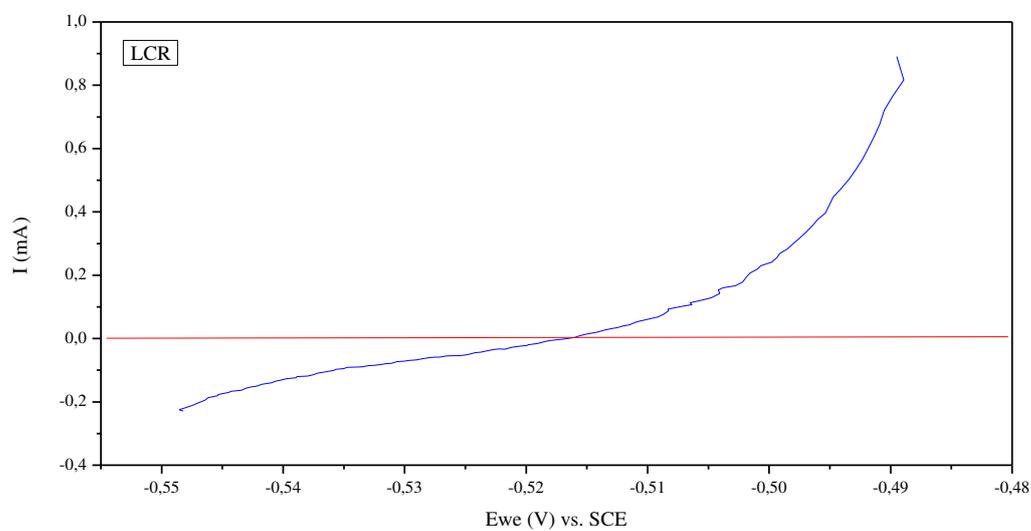
Apêndice A1 - Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LVB.



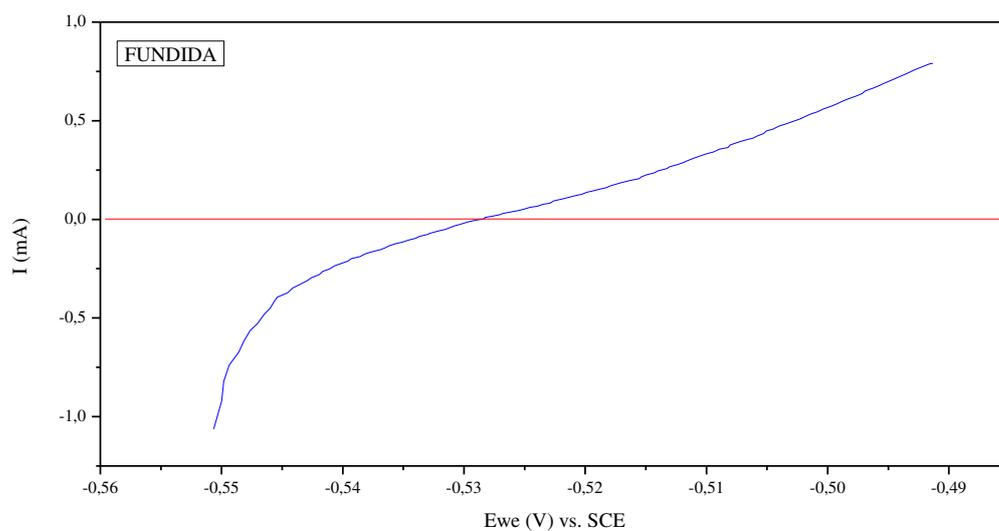
Apêndice A2 - Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LPA.



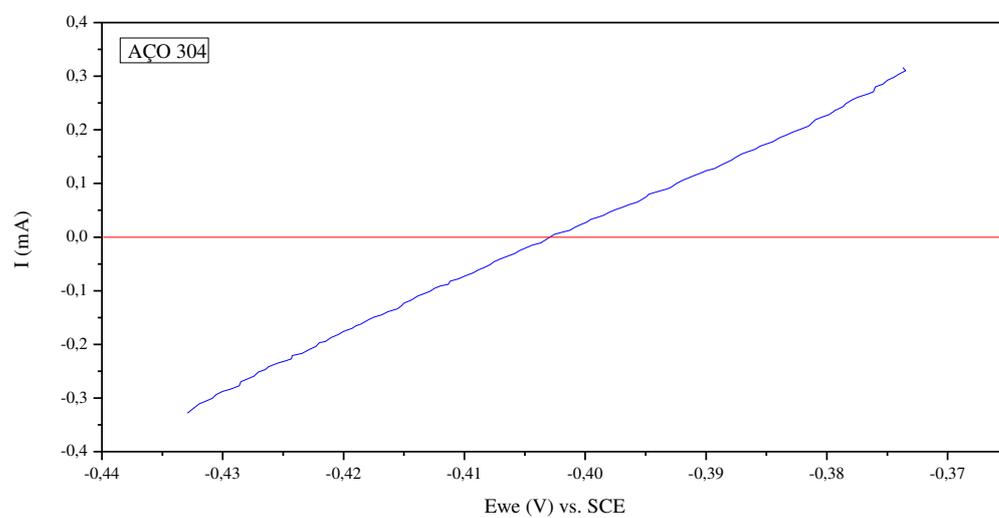
Apêndice A3 - Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LVA.



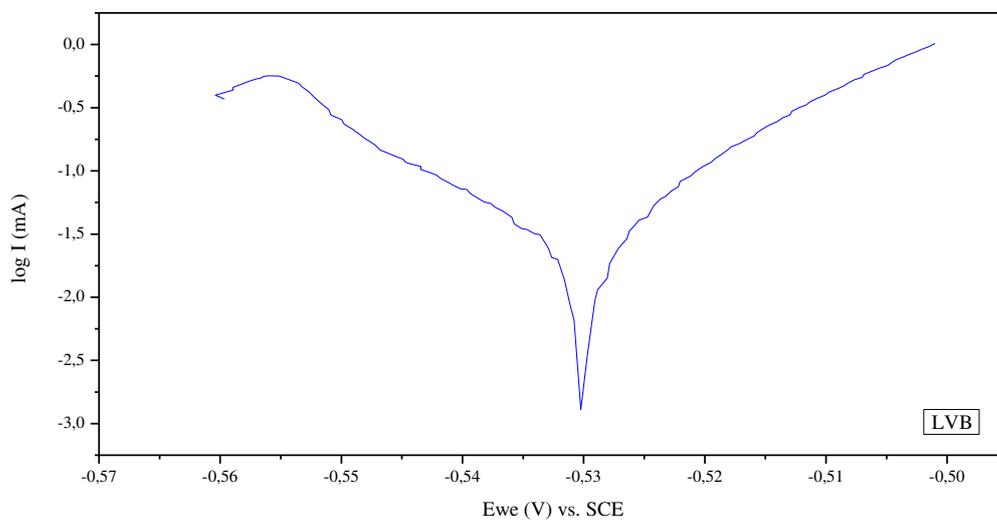
Apêndice A4 - Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LCR.



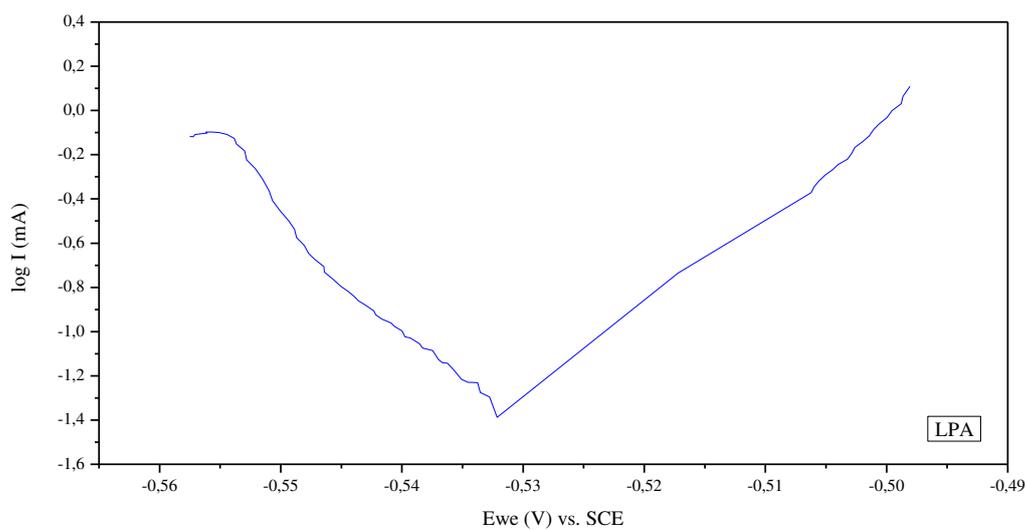
Apêndice A5 - Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra FUNDIDA.



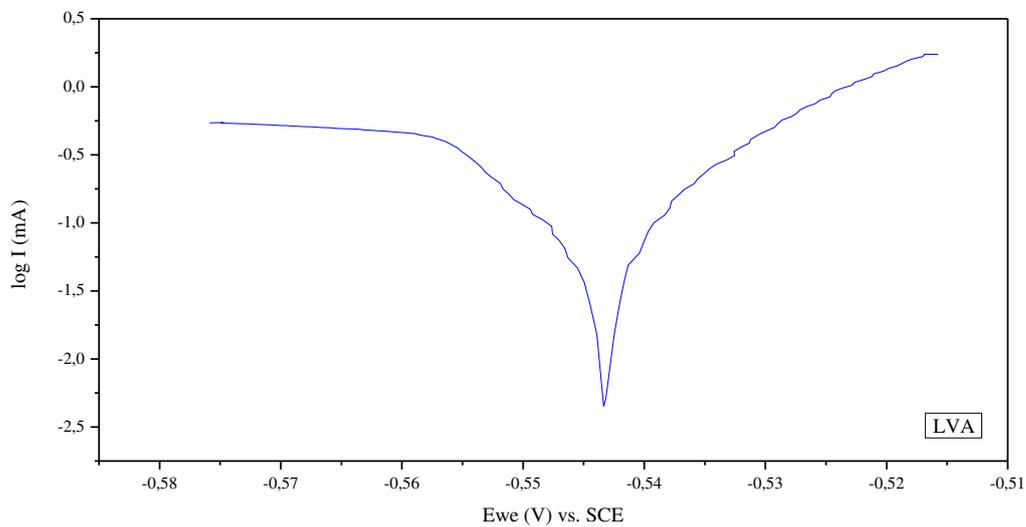
Apêndice A6 - Gráfico da polarização linear em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra AÇO 304.



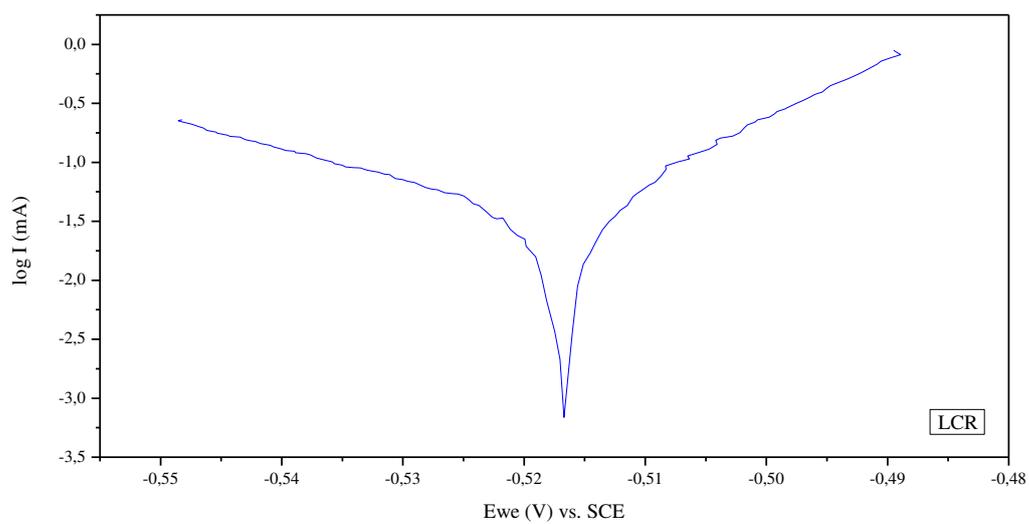
Apêndice A7 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LVB.



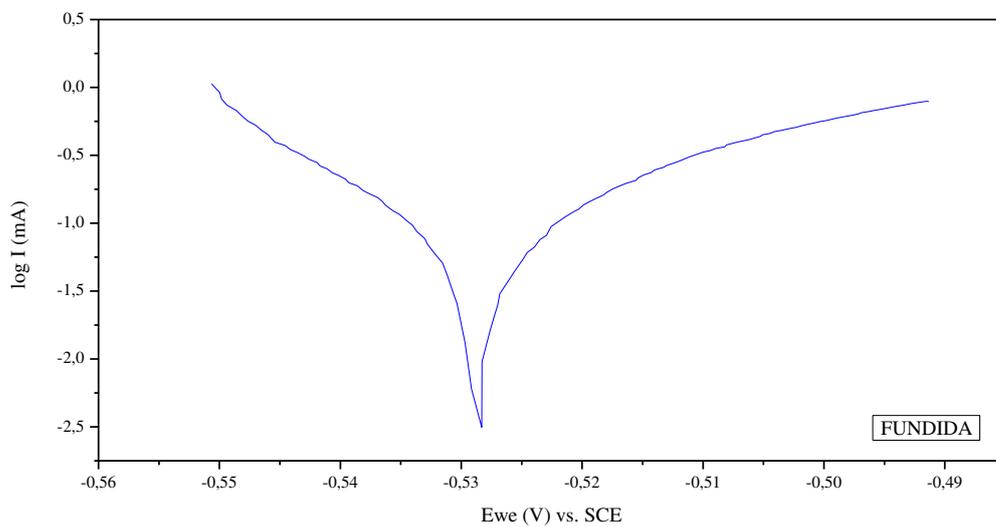
Apêndice A8 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LPA.



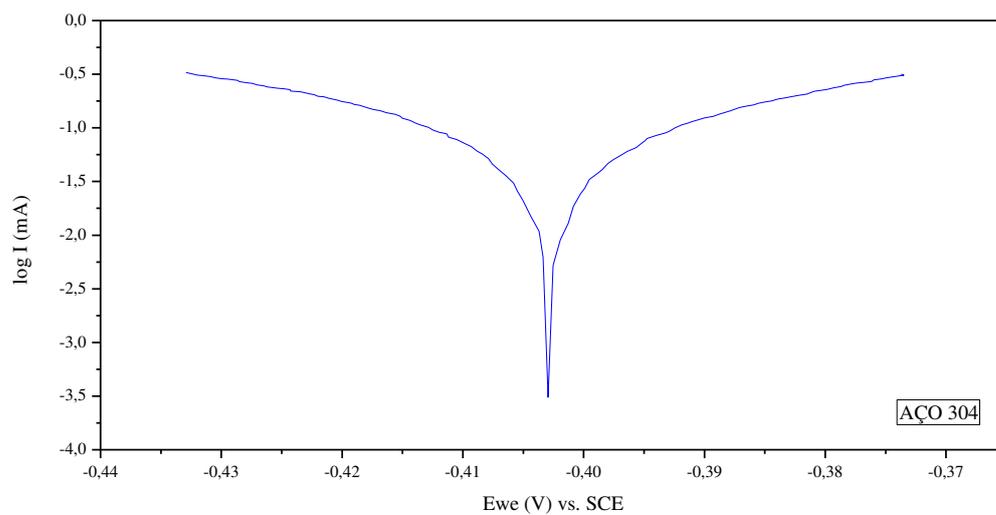
Apêndice A9 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LVA.



Apêndice A10 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LCR.

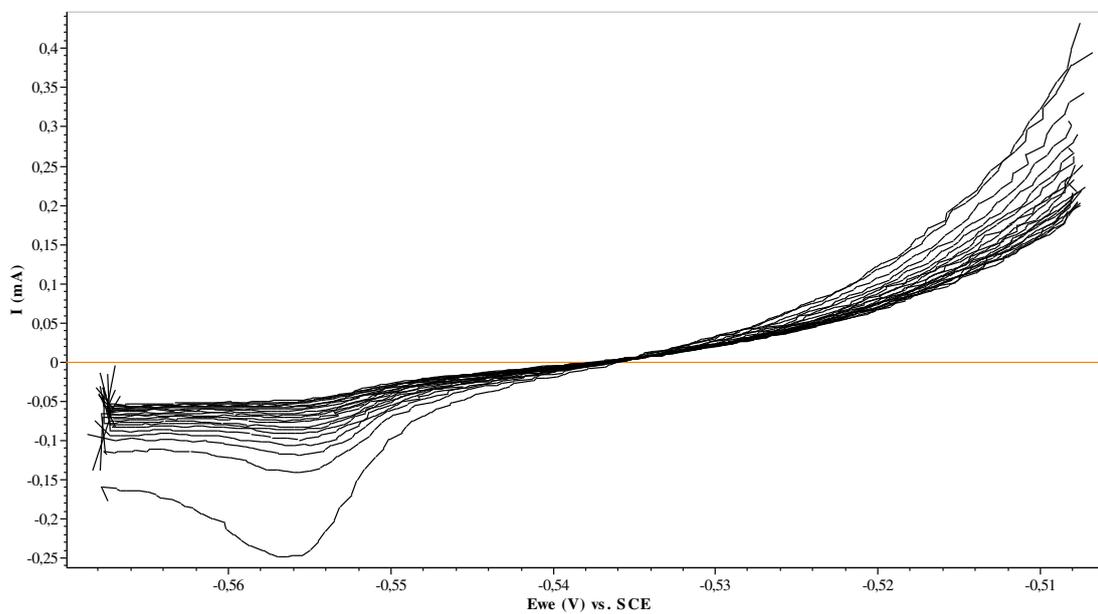


Apêndice A11 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra FUNDIDA.

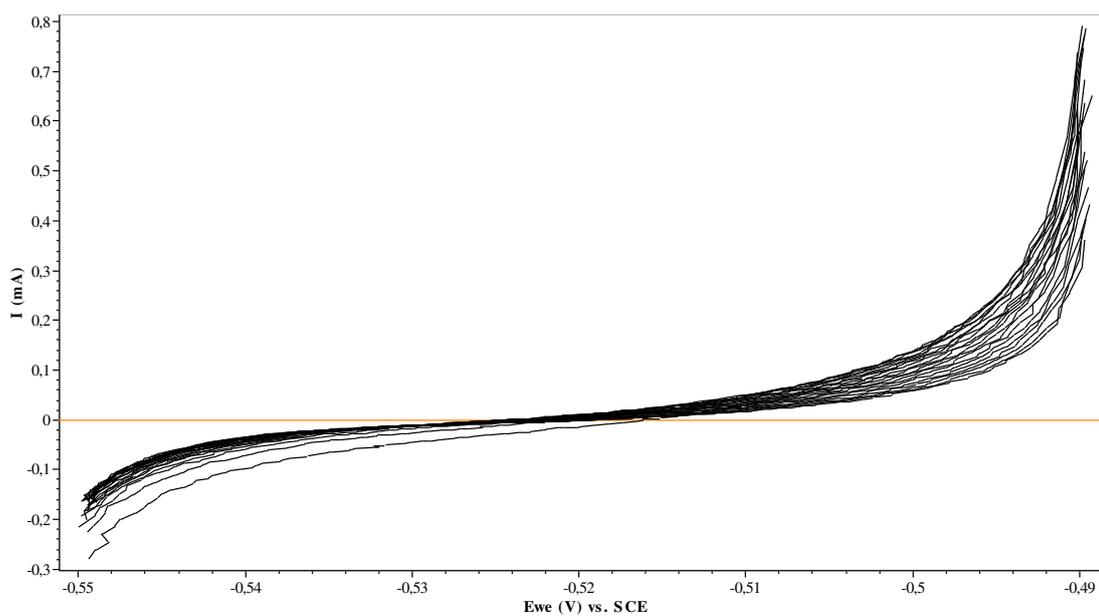


Apêndice A12 - Gráfico das curvas de Tafel em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra AÇO 304.

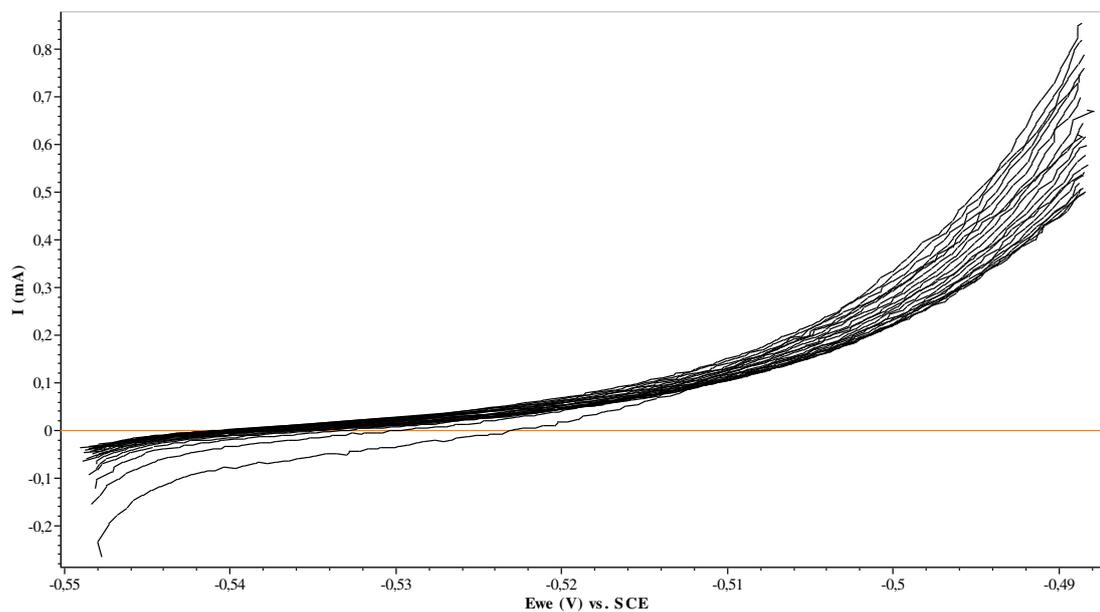
Apêndice B



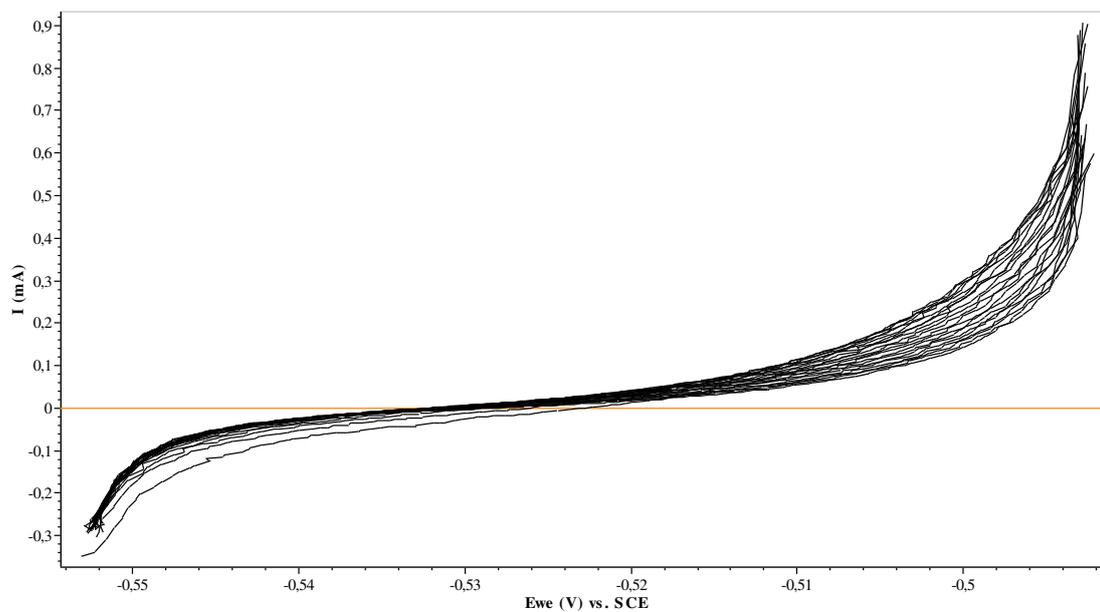
Apêndice B1 - Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C - Amostra LVB.



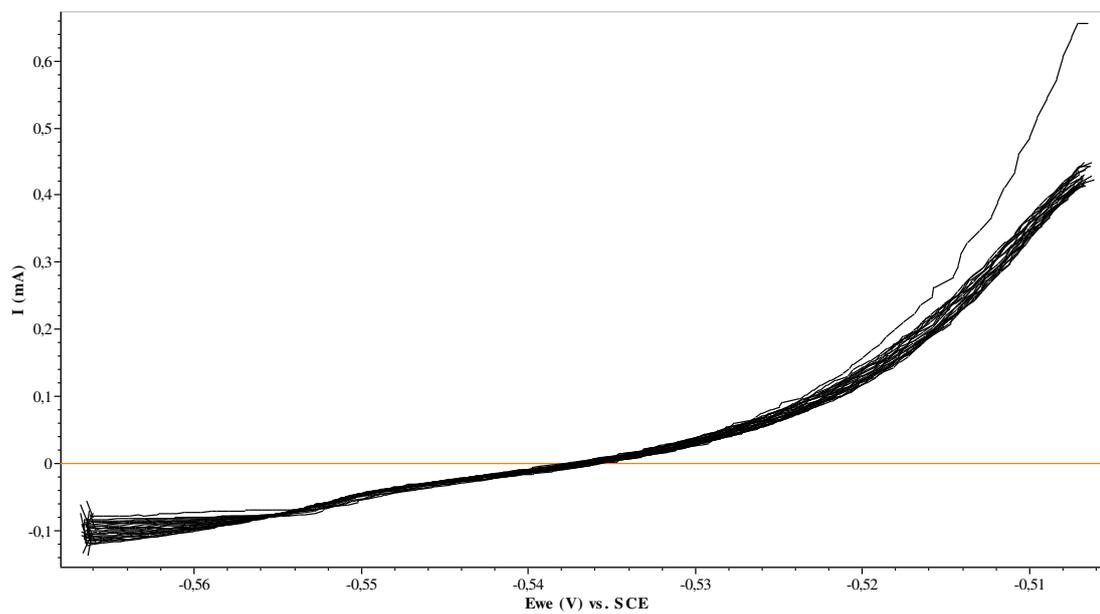
Apêndice B2 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C – Amostra LPA.



Apêndice B3 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C – Amostra LVA.



Apêndice B4 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C – Amostra LCR.



Apêndice B5 – Curvas do teste de corrosimetria (20 vezes) em H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ e 30 °C – Amostra FUNDIDA.

ANEXO

ANEXO

36-1461		Wavelength= 1.5405981								*
PbSO4	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Lead Sulfate	16.462	2	1	1	0	56.745	22	1	4	2
	20.803	50	1	0	1	57.117	12	1	2	3
	20.945	51	0	2	0	58.549	2	1	5	1
Anglesite, syn	23.325	40	1	1	1	58.752	7	2	1	3
Rad.: CuK α	24.570	15	1	2	0	59.938	1	4	2	1
λ : 1.540598	25.580	22	2	0	0	60.721	1	2	5	0
Filter: Graph Mono	26.713	67	0	2	1	62.112	23	3	3	2
d-sp: Diff.	27.690	53	2	1	0	62.608	1	1	3	3
Cut off: 17.7	29.680	88	1	2	1	63.363	8	2	5	1
Int.: Diffract.	32.352	40	2	1	1	63.590	7	4	0	2
I/Icor.:	33.155	43	0	0	2	64.652	12	4	1	2
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 70 (1986)	34.212	10	1	3	0	65.260	8	4	3	1
	37.231	5	1	1	2	65.603	<1	3	0	3
Sys.: Orthorhombic	37.315	20	2	2	1	66.108	<1	0	6	0
S.G.: Pbnm (62)	38.173	2	1	3	1	66.441	3	1	5	2
a: 6.9575(5)	39.550	20	0	2	2	66.656	15	3	1	3
b: 8.4763(5)	40.276	5	3	1	0	67.247	8	2	3	3
c: 5.3982(4)	41.115	7	2	3	0	67.610	4	1	6	0
A: 0.8208	41.710	30	1	2	2	67.762	2	4	2	2
C: 0.6369	42.344	7	2	0	2	68.330	8	0	4	3
α :	43.749	100	2	1	2	68.498	14	3	5	0
β :	44.546	58	2	3	1	68.617	<1	0	6	1
γ :	44.665	54	1	4	0	69.609	8	0	0	4
Z: 4	45.970	24	0	4	1	69.746	7	5	0	1
mp:	47.700	5	2	2	2	70.117	8	1	6	1
Ref: Ibid.	48.395	8	1	3	2	70.745	2	5	1	1
	50.892	19	3	3	0	70.990	3	3	5	1
Dx: 6.327	52.484	8	1	0	3	71.275	3	5	2	0
Dm:	53.125	2	3	1	2	72.390	3	4	4	1
SS/FOM: F ₃₀ = 110(.0070 , 39)	53.341	4	2	4	1	73.600	6	0	2	4
ω : 1.8771	53.748	19	4	1	0	73.729	3	5	2	1
η : 1.8826	53.844	16	3	3	1	74.286	1	2	4	3
ϵ : 1.8937	55.433	9	0	2	3					
Sign: + 2V: 75°	55.763	4	1	5	0					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II (1951)	56.589	7	4	1	1					
Color: Colorless										
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.5 C. References to other earlier patterns will be found in reference (3). CAS #: 7446-14-2. Made by adding an aqueous solution of Na ₂ S O ₄ to one of Pb (N O ₃) ₂ and filtering off the precipitate. Optical data is the average of single-crystal measurements. $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.03$. The structure was determined by James, Wood (1) and refined by Miyake et al. (2). O ₄ Pb S type. Barite Group. Silicon, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: oP24. To replace 5-577 (3). See ICSD 100625 (PDF 83-1720). Mwt: 303.26. Volume[CD]: 318.35.										



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

Anexo 1 – Ficha cristalográfica do sulfato de chumbo ortorrômbico (JCPDS 36-1461).

33-1486		Wavelength= 1.5418								*	
Pb2(SO4)O	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Lead Oxide Sulfate	13.920	25	0	0	1	42.624	5	0	0	3	
	14.301	25	2	0	0	43.060	1	1	1	3	
	15.0	16	2	0	1	43.899	9	6	0	0	
Lanarkite, syn	17.141	4	1	1	0	44.196	25	4	2	2	
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter:	d-sp: Guinier			20.052	25	1	1	1	3
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor.:									
Ref: Mentzen, B., Latrach, A., J. Appl. Crystallogr., 16, 430 (1983)	24.032	2	0	1		45.832	<1	3	1	2	
	24.032	20	1	1	1	46.135	4	6	0	3	
	25.367	2	0	2		47.611	10	5	1	1	
	25.367	15	3	1	1	48.526	1	1	3	0	
	26.668	100	3	1	0	49.304	2	2	2	2	
	28.049	11	0	0	2	49.304	25	1	1	3	
Sys.: Monoclinic	S.G.: C2/m (12)	28.878	1	4	0	49.479	6	7	1	2	
a: 13.746(3)	b: 5.6964(9)	c: 7.066(1)	A: 2.4131	C: 1.2404	30.178	80	1	1	2	1	
α :	β : 115.79(1)	γ :	Z: 4	mp: 977	30.298	30	4	0	2	1	
Ref: Ibid.					31.252	25	3	1	2	1	
					31.408	45	0	2	0	3	
					34.455	2	3	1	1	1	
					34.506	2	0	2	1	3	
					34.666	4	2	2	0	1	
Dx: 7.019	Dm: 6.920	SS/FOM: F ₃₀ = 80(.0099 , 38)									
Ref: Binnie, W., Acta Crystallogr., 4, 471 (1951)	34.993	9	2	2	1	51.957	4	4	0	4	
	36.328	18	5	1	1	52.101	5	6	2	2	
	36.980	20	2	0	2	52.376	3	3	3	1	
	37.453	8	4	0	1	52.832	5	2	0	4	
	38.422	2	0	3		53.100	18	3	3	0	
	38.422	8	5	1	2	53.420	1	8	0	2	
	39.642	5	6	0	1	53.535	1	7	1	3	
Color: Gray, white	39.713	5	1	0		54.334	2	7	1	0	
Made by reaction at 700 C of a 1:1 mixture of Pb S O4 and PbO.	39.713	8	4	0	3	54.621	5	8	0	1	
Phoenicochroite is the Cr analogue. C.D. Cell: a=12.424,	39.927	25	2	2	1	54.962	7	6	2	0	
b=5.696, c=7.066, β =95.01, a/b=2.1811, c/b=1.2404,	40.460	7	6	0	2	55.151	18	1	3	2	
S.G.=I2/m(12). PSC: mC32. To replace 12-775 and 18-702 and	41.209	3	4	2	1	55.795	5	1	4	4	
validated by calculated pattern 37-516. See ICSD 35757 (PDF	41.630	2	3	1	3	55.795	7	3	3	2	
76-1579); See ICSD 16920 (PDF 72-1393); See ICSD 14246 (PDF	42.624	0	2	2		56.889	4	6	2	3	
71-2069); See ICSD 29268 (PDF 75-572). Mwt: 526.46.											
Volume[CD]: 498.18.											

2 θ	Int	h	k	l
57.439	5	1	1	4
57.889	1	3	3	1
58.647	9	5	1	2
59.155	5	5	3	1
59.284	3	3	1	3
59.523	1	4	2	2
59.808	1	8	0	0
61.237	6	7	1	4
61.556	2	5	3	0
61.985	6	4	2	4
62.500	7	7	1	1
62.764	4	2	2	4
63.001	8	8	0	4
63.001	9	1	2	
63.297	1	8	2	2
63.490	<1	6	0	2
64.349	10	1	1	4
64.349	8	2	1	
64.831	4	9	1	3
64.927	2	9	1	1
65.543	9	0	4	0
66.139	1	4	0	5
66.139	3	3	2	

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

Anexo 2 – Ficha cristalográfica do sulfato de chumbo monobásico (JCPDS 33-1486).

89-2805		Wavelength= 1.54060					C				
β -PbO ₂		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Lead Oxide		25.401	999*	1	1	0	88.944	28	1	0	3
		32.00	867	1	0	1					
		36.229	261	2	0	0					
Plattnerite, syn		36.904	15	1	1	1					
		40.683	5	2	1	0					
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		49.108	553	2	1	1					
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 14.56		52.170	121	2	2	0					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		54.181	59	0	0	2					
Ref: Leciejewicz, J., Padlo, I.A., Naturwissenschaften, 49, 373 (1962)		58.892	122	3	1	0					
		60.754	123	1	1	2					
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)		62.529	134	3	0	1					
a: 4.955(3) b: c: 3.383(2) A: C: 0.6827		65.610	1	3	1	1					
α : β : γ : Z: 2 mp:		66.928	68	2	0	2					
Ref: Ibid.		68.183	1	3	2	0					
		69.906	1	2	1	2					
		74.458	94	3	2	1					
		76.901	25	4	0	0					
		78.548	52	2	2	2					
Dx: 9.564 Dm: 9.580		79.729	1	4	1	0					
		82.533	23	3	3	0					
		84.152	67	3	1	2					
		85.721	67	4	1	1					
		88.092	31	4	2	0					



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

Anexo 3 – Ficha cristalográfica do dióxido de chumbo tetragonal (JCPDS 89-2805).

04-0686		Wavelength= 1.54056			*
Pb	2 e	Int	h	k	l
Lead	31.305	100	1	1	1
	36.266	50	2	0	0
	52.228	31	2	2	0
Lead, syn	62.119	32	3	1	1
	65.236	9	2	2	2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor.:			
	76.954	2	4	0	0
	85.394	10	3	3	1
	88.196	7	4	2	0
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 34 (1953)		99.331	6	4	2
		107.920	5	5	1
		123.313	1	4	4
Sys.: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)	133.968	9	5	3
a: 4.9506	b:	c:	A:	C:	
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:	
Ref: Ibid.		137.993	4	6	0
Dx: 11.343	Dm: 11.365	SS/FOM: F ₁₃ = 68(.0148 , 13)			
Color: Light gray metallic					
Pattern taken at 26 C. Sample obtained from American Smelting and Refining Company. CAS #: 7439-92-1. It was annealed for 1 hour and 180 C in petrolatum. Spectrographic analysis shows faint traces of Bi and Mg. Purity >99.999%. Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. Mwt: 207.20. Volume[CD]: 121.33.					

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

Anexo 4 – Ficha cristalográfica do chumbo metálico (JCPDS 04-0686).

38-1477		Wavelength= 1.5405981				*
PbO	2 θ	Int	h	k	l	
Lead Oxide	15.017	4	0	1	0	
	22.111	1	1	1	0	
	29.079	100	1	1	1	
Massicot	30.316	24	0	2	0	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			
	32.594	23	2	0	0	
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	l/lor.:				
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 2, 46 (1987)	36.067	<1	2	1	0	
	37.822	17	2	0	1	
	39.515	1	1	2	1	
	40.929	<1	0	1	2	
	45.120	13	2	2	0	
	46.192	2	0	3	0	
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pcam (57)					
a: 5.4903(4)	b: 5.8920(4)	c: 4.7520(4)	A: 0.9318	C: 0.8065		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
	57.641	<1	2	3	0	
	60.301	11	2	2	2	
	61.174	<1	0	3	2	
Dx: 9.644	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 88(.0062 , 55)				
	63.062	12	0	4	0	
Color: Orange-yellow	66.352	1	3	1	2	
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25.2 C. The sample was obtained from Fisher Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA. CAS #: 1317-36-8. The pattern is complicated by the presence of a small percentage of the red (tetragonal) form. Five weak reflections of the red form appear at d=3.1130, 2.8097, 2.5091, 1.8728 and 1.6780. References to other early patterns will be found in Swanson and Fuyat (4). $c(l_{obs}) = \pm 0.01$. The orthorhombic phase of PbO is stable above 500 C, the red form (litharge, tetragonal) is stable below 500 C (3). The crystal structure of the yellow PbO was determined by Leciejewicz (1) and Kay (2) by means of neutron diffraction. O Pb type. Also called: lead monoxide, Massicot, Silver, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: oPB. To replace 5-570 (4) and validated by calculated pattern. See ICSD 36250 (PDF 76-1796); See ICSD 15402 (PDF 72-93); See ICSD 15403 (PDF 72-94); See ICSD 60135 (PDF 77-1971). Mwt: 223.20. Volume[CD]: 153.72.	68.280	1	4	0	0	
	68.840	1	1	4	1	
	69.456	<1	1	2	3	
	71.057	1	2	3	2	
	72.797	2	2	4	0	
	73.414	3	3	3	1	
	75.944	2	0	4	2	
	76.489	2	4	2	0	
	79.617	4	1	3	3	
	80.825	2	0	0	4	
	82.033	3	3	1	3	
	85.090	2	1	1	4	
	86.931	2	1	5	1	
	88.693	3	4	2	2	
	89.909	1	2	0	4	
	90.704	1	2	5	0	

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

Anexo 5 – Ficha cristalográfica do monóxido de chumbo (JCPDS 38-1477).