



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO A PARTIR DE TRAÇOS DE ÍONS METÁLICOS
ENCONTRADOS EM SOLUÇÕES RECICLADAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Renan César de Oliveira Duarte

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2018

RENAN CÉZAR DE OLIVEIRA DUARTE

**ESTUDO ELETROQUÍMICO A PARTIR DE TRAÇOS DE ÍONS METÁLICOS
ENCONTRADOS EM SOLUÇÕES RECICLADAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

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

Orientador: Prof. Dr. Eudesio de Oliveira Vilar (UFCG)

Campina Grande – PB

2018

D812e Duarte, Renan César de Oliveira.
Estudo eletroquímico a partir de traços de íons metálicos encontrados em soluções recicladas de baterias chumbo-ácido / Renan César de Oliveira Duarte. – Campina Grande, 2018.
80 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar".
Referências.

1. Baterias Chumbo-ácido. 2. Impedância Eletroquímica. 3. Evolução de Hidrogênio. I. Vilar, Eudésio de Oliveira. II. Título.

CDU 669.4:621.352(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO
DO ALUNO RENAN CÉZAR DE OLIVEIRA DUARTE**

TÍTULO: Estudo Eletroquímico a partir de Traços de Íons Metálicos
Encontrados em Soluções de Baterias Chumbo-Ácido

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. Eudésio Oliveira Vilar (Doutor)

Eudésio O. Vilar
(Orientador)

Aprovado

Prof. André Luiz Fiquene de Brito (Doutor)

André Luiz F. de Brito
(Examinador Interno)

Aprovado

Prof. Carlos Thiago Candido Cunha (Doutor)

Carlos Thiago C. Cunha
(Examinador Externo)

Aprovado

Campina Grande 10 de setembro de 2018

AGRADECIMENTOS

À meus pais, José Agnaldo e Rosenilda Alves, por tanto me ensinarem com seus exemplos de vida, formando meu caráter, por nunca mediram esforços em se tratando de educação e por lutarem para que pudesse realizar meus sonhos;

À minha irmã Kallyne Duarte, que sempre esteve comigo, pelo seu carinho e abraços em todos os momentos;

À Robervânia Albuquerque, que me presenteou com sua companhia, otimismo e ensinamentos durante o mestrado e me deu suporte necessário para superar as adversidades. Obrigado pela parceria, cumplicidade e amor;

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

Ao Professor Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação pessoal e profissional durante todo o mestrado;

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

Aos amigos do Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB – UFCG), do qual fiz parte durante toda minha graduação;

À Maricé e Suyan, sempre muito atenciosas e dispostas a ajudar, na Secretaria do Programa;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado;

A banca que aceitou o convite para participar da defesa deste trabalho;

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

“Existem muitas hipóteses na ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.”

(Carl Sagan)

RESUMO

Apesar da rápida melhoria em seu desempenho nas últimas décadas, a bateria chumbo-ácido ainda apresenta alguns problemas, sendo um dos principais a decomposição da molécula de água causando a evolução de hidrogênio na placa negativa durante a carga, aumentando o risco de explosão e consumo de água do eletrólito. Íons metálicos contaminantes podem atuar como electrocatalisadores facilitando a evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo de chumbo. Por meio das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica, cronopotenciometria, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, estudou-se a influência dos íons metálicos Cu^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} presentes em soluções eletrolíticas recicladas, e do efeito sinérgico destes, sobre o potencial de evolução de hidrogênio no eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido. Os resultados fornecidos com auxílio das técnicas de polarização potenciodinâmica e cronopotenciometria evidenciaram que todos os íons metálicos estudados deslocam o potencial de evolução desse gás para valores mais anódicos, facilitando a evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo negativo, sendo o efeito sinérgico dos íons o de maior destaque. A técnica de voltametria cíclica possibilitou compreender a atuação dos íons metálicos no sistema estudado, demonstrando a facilidade de adsorção dos íons Cu^{2+} sobre a superfície do eletrodo, enquanto a espectroscopia de impedância eletroquímica caracterizou a dupla camada elétrica do sistema estudado por meio de um circuito elétrico equivalente, evidenciando que há forte acúmulo das espécies iônicas na camada adsorvida de sulfato de chumbo. Todos os resultados evidenciaram forte influência dos íons metálicos na evolução dos gás hidrogênio sobre o eletrodo negativo, indicando que estas espécies devem ter suas concentrações minimizadas para viabilizar processos de reutilização da solução ácida de baterias chumbo-ácido.

Palavras-chave: baterias chumbo-ácido; impedância eletroquímica; evolução de hidrogênio.

ABSTRACT

Despite the rapid improvement in its performance in the last decades, lead-acid battery still presents some problems, being one of the main the decomposition of the water molecule causing the evolution of hydrogen in the negative plate during the load, increasing the risk of explosion and consumption of electrolyte water. Contaminant metal ions can act as electrocatalysts facilitating the evolution of hydrogen on the surface of the lead electrode. The influence of Cu^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{3+} metal ions present in recycled electrolytic solutions, and the synergistic effect of these ions, on the potential of hydrogen evolution on the negative electrode of lead-acid batteries. The results provided with the aid of potentiodynamic polarization and chronopotentiometry techniques showed that all the metal ions studied displaced the evolution potential of this gas to more anodic values, facilitating the evolution of the hydrogen on the surface of the negative electrode, being the synergic effect of ions greater emphasis. The technique of cyclic voltammetry made it possible to understand the performance of the metallic ions in the studied system, demonstrating the ease of adsorption of Cu^{2+} ions on the surface of the electrode, while the electrochemical impedance spectroscopy characterized the double electric layer of the system studied by means of an electric circuit equivalent, evidencing that there is strong accumulation of the ionic species in the adsorbed layer of lead sulphate. All the results showed a strong influence of the metal ions in the evolution of the hydrogen gas on the negative electrode, indicating that these species must have their concentrations minimized to enable processes of reuse of the acid solution of lead-acid batteries.

Keywords: lead-acid batteries; electrochemical impedance; evolution of hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reações de descarga em células chumbo-ácido.	23
Figura 2: Reações de carga em células chumbo-ácido	23
Figura 3: Modelos de grades de chumbo fundida e contínua.....	25
Figura 4: Esquema simplificado do processo de fabricação da barra fundida e sua laminação.	26
Figura 5: Fita laminada antes e após a expansão.	26
Figura 6: Reações que ocorrem em baterias chumbo-ácido plotadas versus o potencial de eletrodo..	31
Figura 7: Modelo de dupla camada proposto por Helmholtz em 1853.....	37
Figura 8: Modelo de dupla camada elétrica de Gouy-Chapman.....	37
Figura 9: Modelo de dupla camada elétrica proposto por Stern.	38
Figura 10: Circuito equivalente do modelo de dupla camada elétrica proposto por Stern.	38
Figura 11: Dipolos de água adsorvidos, ânions especificamente adsorvidos e cátions adsorvidos na camada difusa formando dupla camada elétrica.....	39
Figura 12: Formato do varrimento de potencial com o tempo na voltametria cíclica.	41
Figura 13: Voltamograma genérico para a reação $O \rightarrow R$	42
Figura 14: Voltamograma cíclico de eletrodo de chumbo em solução 4M de H_2SO_4	43
Figura 15: Resposta da corrente e deslocamento de fase.	45
Figura 16: Representação gráfica pelo diagrama de Nyquist.....	46
Figura 17: Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo eletroquímico simples.....	47
Figura 18: Resistência R_s em série com uma pseudocapacitância C_s	48
Figura 19: Resistência a transferência de carga R_{ct} em série com Warburg Z_w	48
Figura 20: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.	49
Figura 21: Circuito elétrico equivalente representando os fenômenos eletroquímicos durante carga e descarga de bateria chumbo-ácido.	53
Figura 22: Circuito equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.....	53
Figura 23: Sistema utilizado para realização dos ensaios eletroquímicos composto por notebook (1), potenciostato (2), célula eletroquímica (3) e balão de gás nitrogênio comprimido (4).....	55
Figura 24: Célula eletrolítica utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	56
Figura 25: Eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos	57
Figura 26: Curva potenciodinâmica para a solução isenta de contaminação por íons metálicos.....	62
Figura 27: Curvas cronopotenciométricas para efeitos individuais e sinérgico.....	63
Figura 28: Voltamograma cíclico para o eletrólito isento de contaminação.....	65
Figura 29: MEV para a amostra de chumbo (a) antes e (b) após o ensaio de polarização cíclica, com aproximação de 5000x.	65
Figura 30: Solubilidade do $PbSO_4$ vs. concentração da solução ácida de H_2SO_4	66

Figura 31: Voltamogramas cíclicos para os eletrólitos livres de contaminação e contaminados.	67
Figura 32: Detalhe dos picos catódicos presentes na Figura 31.....	68
Figura 33: Detalhe dos picos anódicos presentes na Figura 31.	69
Figura 34: Espectros de impedância para os eletrólitos livres de contaminação e contaminados.	71
Figura 35: Detalhe do primeiro semicírculo capacitivo.....	71
Figura 36: Circuito elétrico equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.....	72
Figura 37: Circuito elétrico equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido considerando o elemento constante de fase no lugar do capacitor ideal.	72
Figura 38: Representação do circuito elétrico equivalente à interface eletroquímica estudada.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor de ácido e gravidade específica.	30
Tabela 2: Teores máximos de impurezas no ácido sulfúrico para uso como eletrolito em baterias chumbo-ácido.	30
Tabela 3: Impedância e símbolo de cada elemento equivalente.	52
Tabela 4: Composição da liga de chumbo utilizada no eletrodo de trabalho.	57
Tabela 5: Efeitos e respectivos potenciais de evolução de hidrogênio	63
Tabela 6: Potenciais e correntes de pico obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos.	68
Tabela 7: Parâmetros do circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 36	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPE	<i>Constant phase element</i>
ddp	<i>Diferença de potencial</i>
IHP	<i>Outer Helmholtz Plane (Plano de Helmholtz Externo)</i>
ITEMM	<i>Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura</i>
MSRE	<i>Mercury Sulfate Reference Electrode</i>
OHP	<i>Outer Helmholtz Plane (Plano de Helmholtz Externo)</i>
pH	<i>Potencial hidrogeniônico</i>
ppm	<i>Parte por milhão</i>
Ref	<i>Potencial do eletrodo de referência</i>
VRLA	<i>Valve regulated lead acid battery</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

I	Intensidade de corrente elétrica	A
E_{we}	Potencial do eletrodo de trabalho	V
x_H	Distância de máxima aproximação	m
x_2	Distância até o plano de Helmholtz externo	m
ϵ^i	Constante dielétrica da água	-
ϵ^d	Constante dielétrica da água na camada difusa	-
dE/dt	Taxa de varredura de potencial	mV/s
E_i	Potencial inicial de varredura	V
E_f	Potencial final de varredura	V
E_{oc}	Potencial de circuito aberto	V
A	Área superficial	cm ²
R_p	Resistência de polarização	Ω
J	Densidade de corrente elétrica	A/cm ²
E_0	Amplitude máxima do potencial	V
I_0	Amplitude máxima da intensidade de corrente	A
ω	Frequência angular	Hz
f	Frequência	Hz
Φ	Ângulo de fase	°
Z	Impedância eletroquímica	Ω
Z_r	Parte real do número complexo Z	Ω
Z_i	Parte imaginária do número complexo Z	Ω
R	Resistência elétrica	Ω
R_{ct}	Resistência a transferência de carga	Ω
R_{ad}	Resistência da camada adsorvida	Ω
R_s	Resistência ôhmica do eletrólito	Ω
C	Capacitância	F
L	Indutância	F
Q	Intensidade do elemento de fase constante	F.s ^($\alpha-1$)
Q_{ad}	Intensidade do elemento de fase constante da camada adsorvida	F.s ^($\alpha-1$)
Q_{dl}	Intensidade do elemento de fase constante da dupla camada	F.s ^($\alpha-1$)
Z_d	Impedância de Warburg	$\Omega.s^{-0,5}$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Justificativa.....	18
1.2 Objetivos.....	18
1.2.1 Objetivo Geral	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 Ligas de chumbo.....	20
2.2 Baterias chumbo-ácido	22
2.2.1 Componentes	24
2.2.1.1 Grades.....	24
2.2.1.2 Material ativo (pasta).....	27
2.2.1.3 Placas	28
2.2.1.4 Solução eletrolítica	29
2.2.2 Evolução de gás hidrogênio na superfície do eletrodo negativo	30
2.2.3 Contaminação do eletrólito por íons metálicos	32
2.3 Conceitos e fundamentos da eletroquímica	34
2.4 Dupla camada elétrica	36
2.5 Técnicas eletroquímicas	40
2.5.1 Polarização Potenciodinâmica.....	40
2.5.2 Cronopotenciometria	40
2.5.3 Voltametria cíclica.....	41
2.5.3.1 Voltametria cíclica em eletrodos de baterias chumbo-ácido	42
2.5.4 Impedância eletroquímica.....	44
2.5.4.1 Circuitos equivalentes.....	47
2.5.4.2 Impedância dos componentes elétricos em corrente alternada.....	49
2.5.4.3 Impedância eletroquímica em eletrodos de baterias chumbo-ácido	52

3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Sistema experimental.....	55
3.1.1 Célula eletroquímica.....	56
3.1.1.1 Eletrodo de trabalho.....	56
3.1.1.2 Eletrodo de referência e eletrodo auxiliar.....	57
3.1.1.3 Eletrólitos	58
3.2 Ensaio eletroquímico	58
3.2.1 Polarização Potenciodinâmica	59
3.2.2 Cronopotenciometria	59
3.2.3 Voltametria cíclica.....	59
3.2.4 Impedância eletroquímica.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Polarização potenciodinâmica	61
4.2 Cronopotenciometria	62
4.3 Voltametria cíclica.....	64
4.4 Impedância eletroquímica.....	70
5. CONCLUSÕES	76
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

O acumulador chumbo-ácido continua sendo uma das fontes de energia mais utilizadas atualmente, devido a sua confiabilidade, segurança e custo acessível. Sua produção e uso continuam a crescer por conta das aplicações usuais para a energia armazenada nas baterias, tais como partida, iluminação e ignição em veículos, trações, telecomunicações, como também devido as suas novas finalidades como fonte de energia de emergência e nos veículos elétricos e híbridos. Para melhorar o desempenho das baterias de chumbo-ácido, algumas propriedades importantes, como baixa auto descarga, quantidade de ciclos de carga-descarga e ausência de manutenção são de grande importância e foram otimizados ao longo do tempo.

A bateria chumbo-ácido apresenta o dióxido de chumbo (PbO_2) como material ativo na placa positiva e o chumbo (Pb) esponjoso na placa negativa. Estes materiais ativos ficam suportados em uma grade metálica construída a partir de uma liga de chumbo, que pode diferir para placa positiva e negativa. Essa grade fornece o contato elétrico necessário entre a pasta (material ativo) e os componentes condutores do interior da bateria.

O eletrólito em baterias de chumbo-ácido desempenha um papel importante no seu bom funcionamento. Em baterias de chumbo-ácido este é uma solução diluída de ácido sulfúrico, não só conduz a corrente por meio dos íons, mas também participa de reações no eletrodo, podendo ser considerado um material ativo, desempenhando um papel significativo da bateria. Entretanto, a presença de íons metálicos neste eletrólito, decorrentes dos metais utilizados nas ligas de chumbo para produção das grades e provenientes do próprio funcionamento da bateria (processos corrosivos na grade durante os processos de carga-descarga) podem influenciar, por exemplo, no deslocamento de reações eletroquímicas com liberação de gás hidrogênio (H_2) com consequente perda de água do solvente, ocasionando a diminuição dos potenciais elétricos da bateria.

Em virtude do crescente senso de sustentabilidade e da política nacional de resíduos sólidos, que estabelece a responsabilidade pós-consumo dos fabricantes, tornando-os responsáveis pelos impactos ambientais causados nos diversos estágios do ciclo de vida dos produtos, há grande enfoque da indústria de acumuladores elétricos na reciclagem dos componentes da bateria ao fim de sua vida útil, visando a diminuição dos gastos e dos impactos ambientais causados pelo descarte indevido.

De forma geral, no processo de reciclagem de baterias chumbo-ácido, esse dispositivo é inicialmente triturado em moinhos ou trituradores, passando em seguida por um processo de classificação onde os componentes são separados, por meio de um sistema de densidade. O

óxido de chumbo pode ser reciclado e transformado em chumbo metálico, já o polipropileno (plástico) é triturado, lavado e reutilizado para fabricação de novas caixas de baterias, enquanto o polietileno dos separadores são triturados, lavados e utilizados como material combustível em fornos. Entretanto, apesar da bateria chumbo-ácido conter cerca de 29% em peso de uma solução aquosa de ácido sulfúrico, esse eletrólito é neutralizado, tratado e transformado em água industrial limpa para reutilização em processos de limpeza. O alto percentual em peso da solução eletrolítica vem chamando a atenção das indústrias de acumuladores elétricos que, em sua grande maioria, realizam o processo de neutralização da solução, quando poderiam utilizá-la para produção de novas baterias.

A reutilização ou reciclagem das soluções de ácido sulfúrico tem sido largamente questionada, já que não é economicamente viável tornar a solução reciclada completamente pura e quantidades críticas de certos contaminantes podem diminuir a sobretenção de produção do hidrogênio, reduzindo o potencial no qual irá ocorrer a dissociação da molécula de água, aumentando a produção do gás hidrogênio ocasionando assim, o consumo da solução e perda de rendimento. Até o momento não existe um consenso normatizado que estabeleça qual a concentração mínima aceitável de contaminantes como os íons metálicos Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , dentre outros, de modo que os mesmos não comprometam o desempenho da bateria.

Para entender o efeito dos íons metálicos contaminantes sobre a evolução de gás hidrogênio e sobre as reações redox que ocorrem na interface eletrodo negativo/solução eletrolítica, realiza-se investigações das reações eletroquímicas envolvidas utilizando uma ou várias técnicas eletroquímicas, tais como a cronopotenciometria, voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Os dados obtidos serão propícios para entender e comparar as características das reações redox que ocorrem em soluções eletrolíticas com e sem contaminação.

A voltametria é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e camada de solução adjacente a essa superfície. Informações sobre a espécie eletroativa em estudo são obtidas por meio da varredura do potencial de um eletrodo de trabalho obtendo-se como sinal de resposta a corrente resultante. Assim, as informações sobre a espécie eletroativa em estudo são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar quando se aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Já na impedância eletroquímica, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de

frequência (WOLYNEC, 2003). O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se, por exemplo, a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.

1.1 Justificativa

A principal motivação deste trabalho é avaliar a influência dos íons metálicos contaminantes da solução eletrolítica de acumuladores chumbo-ácido nas reações redox que ocorrem no eletrodo negativo, o que poderá ajudar a entender a consequência da ação dos contaminantes no funcionamento da bateria, vindo a contribuir com processos de fabricação de acumuladores elétricos mais eficientes, além de viabilizar processos de reciclagem de solução ácida, gerando ganhos para a indústria de acumuladores através do apelo ambiental e evitando a poluição do meio ambiente devido ao descarte inadequado de solução contaminada.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal analisar a influência dos íons metálicos contaminantes (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) presentes na solução eletrolítica reciclada de acumuladores chumbo-ácido, incluindo o efeito sinérgico destes, sobre o potencial de evolução de hidrogênio no eletrodo negativo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Fazer o levantamento de curvas potenciodinâmicas para avaliar o potencial de evolução de hidrogênio no eletrólito isento de contaminantes.
- Adicionar íons metálicos contaminantes, individualmente, ao eletrólito e avaliar a influência de cada íon sobre o potencial de evolução de hidrogênio.
- Adicionar conjuntamente os íons metálicos contaminantes ao eletrólito e avaliar o efeito sinérgico destes íons sobre o potencial de evolução de hidrogênio.
- Levantar voltamogramas cíclicos levando em consideração o efeito de cada íon e o efeito sinérgico dos íons metálicos contaminantes;

- Comparar as características dos voltamogramas cíclicos obtidos a partir de soluções eletrolíticas contaminadas com aquele obtido a partir de solução eletrolítica livre de contaminação;
- Aplicar a técnica de impedância eletroquímica para complementar os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica, no sentido de quantificar e caracterizar a dupla camada eletroquímica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

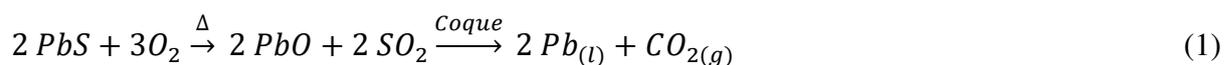
Este capítulo aborda inicialmente quanto ao chumbo e as ligas deste metal que mais são utilizadas para fabricação dos componentes metálicos do acumulador elétrico chumbo-ácido, avançando para a estrutura, componentes e funcionamento destes acumuladores, com foco na bateria chumbo-ácido automotiva, apresentando também alguns dos principais efeitos prejudiciais à sua efetiva operação, os quais são estudados neste trabalho. Uma breve revisão acerca dos conceitos e fundamentos da eletroquímica e alguns modelos que descrevem o arranjo espacial da dupla camada elétrica são descritos em seguida. Por último, explana-se sobre as técnicas eletroquímicas utilizadas neste estudo.

2.1 Ligas de chumbo

O chumbo se funde com facilidade a 327,4°C e se vaporiza a cerca de 1725 °C. É considerado resistente ao ataque dos ácidos sulfúrico e clorídrico, mas em ácido nítrico se dissolve lentamente. O chumbo é um anfótero, pois forma sais de chumbo dos ácidos, assim como sais metálicos do ácido plúmbico. Forma muitos sais, óxidos e compostos organolépticos. O chumbo é usado na construção civil, na fabricação de baterias de ácido, em munições, barreiras para proteção contra raios-X e na composição de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis, revestimentos de cabos elétricos, dentre outras aplicações.

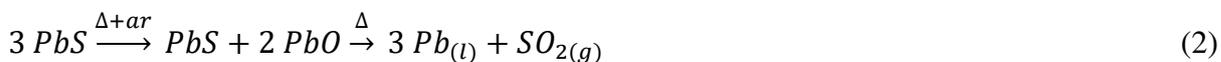
Em seu estado primário, o chumbo raramente é encontrado. A Galena (PbS) é o minério mais comum, com 86,6% de chumbo na sua composição. Comercialmente existem outros minerais importantes como: o carbonato (cerusita) e o sulfato (anglesita), que são mais raros.

Segundo Queiroz (2014), há dois métodos para obtenção do elemento a partir do PbS. No primeiro, ocorre o aquecimento da galena (PbS) na presença de ar formando óxido de chumbo (PbO), seguido da redução com adição de coque ou monóxido de carbono (CO) num alto forno, obtendo-se chumbo líquido e dióxido de carbono, de acordo com a Equação 1



No segundo método a galena (PbS) é parcialmente oxidada 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, conforme Equação 2.



De acordo com Lee (1999), o chumbo obtido contém diversas impurezas metálicas como cobre, prata, ouro, estanho, arsênio, antimônio, bismuto e zinco. Para remoção destas impurezas, o chumbo é resfriado até próximo do ponto de fusão, quando se solidificam inicialmente o cobre e depois o zinco contendo a maior parte do ouro e da prata. Arsênio, antimônio e estanho são oxidados a As_2O_3 , Sb_2O_3 e SnO_2 , antes do chumbo, e flutuam na superfície do metal fundido, sendo assim removidos.

A depender da aplicação, adicionam-se outros metais ao chumbo, em quantidades determinadas, formando ligas de chumbo, destacando -se o antimônio, selênio, estanho, cobre, arsênio, bismuto, cádmio e sódio, destinados a importantes aplicações industriais, tais como: placas de baterias, soldas e fusíveis.

Grande parte do chumbo produzido é utilizado para fabricação de acumuladores chumbo-ácido. Um importante elemento de liga utilizado há muitos anos é o antimônio (Sb). O antimônio é utilizado para melhorar a dureza das grades, logo após a fundição. No entanto, o antimônio, em certas ligas, está relacionado com a corrosão da mesma. Atualmente trabalha-se com ligas de baixo teor de antimônio, e para substituí-lo são adicionados arsênio (As) e selênio (Se) como elementos de liga. O arsênio melhora a dureza da liga e também sua resistência à corrosão (em condições de sobrecarga), no entanto contribui para que a grade se torne pouco flexível, ocasionando o aparecimento de trincas. O selênio é um nucleante que permite que se mantenha a dureza, mas ao mesmo tempo a flexibilidade da liga, impedindo o surgimento de trincas. O selênio também confere à liga uma maior resistência à corrosão (DUARTE, 2016).

Ligas de cálcio também são utilizadas, porém são mais difíceis de fundir pois tendem a formar muita borra devido à oxidação do cálcio. Isto também contribui para perda desse elemento no produto final (grade). Para contornar esta dificuldade é comum trabalhar-se com ligas de cálcio contendo algum teor de alumínio. O alumínio atua protegendo o cálcio contra a oxidação. As ligas de cálcio em geral não apresentam problemas de trincas, pois são extremamente maleáveis (DUARTE, 2016).

2.2 Baterias chumbo-ácido

As baterias chumbo-ácido são conjuntos de elementos eletroquímicos recarregáveis, interligados para receber, armazenar e liberar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo compostos de chumbo e ácido sulfúrico (LINDEN, 1984).

A bateria é um dispositivo que armazena energia elétrica na forma eletroquímica. Uma bateria não produz energia, somente armazena (COELHO, 2001). As baterias chumbo-ácido são universalmente utilizadas como fonte de energia em veículos automotores no fornecimento de energia elétrica para sistemas estacionários.

Restringindo os estudos aos acumuladores chumbo-ácido automotivos, essas baterias são constituídas por seis cubas, conhecidas como células eletroquímicas, onde são colocadas a solução de ácido sulfúrico e as placas de chumbo que suportam o material ativo. A partir delas, tem-se o circuito em série para diferença de potencial médio de 12 V. Nas cubas as placas positivas e negativas são colocadas paralelas a fim de estruturar a capacidade desejada. Essas placas são separadas por uma membrana de polietileno (separador), para garantir o espaço entre as placas, e ainda, possibilitar a passagem dos íons da solução. Os conjuntos de placas são conectados por poste *intercell* e as placas são conectadas por *streps*, via orelhas em conjunto positivas e negativas, separadamente. No final das extremidades das cubas, os postes de borne são conectados por fundição aos terminais condutores, sendo um positivo e o outro negativo.

No eletrodo negativo, o chumbo (Pb) é oxidado pela descarga no íon divalente Pb^{2+} que quando diluído no eletrólito de ácido sulfúrico forma sulfato de chumbo ($PbSO_4$). No eletrodo positivo, a mudança do material ativo é baseada nos íons tetravalentes (Pb^{4+}), que pela descarga também são reduzidos para Pb^{2+} . Com a descarga das células, os dois eletrodos são convertidos em sulfato de chumbo e o processo se inverte durante a carga, como observado nas reações a seguir, (tendo o símbolo ‘ \rightarrow ’ como descarga e ‘ \leftarrow ’ como carga):

- Eletrodo Negativo



- Eletrodo Positivo

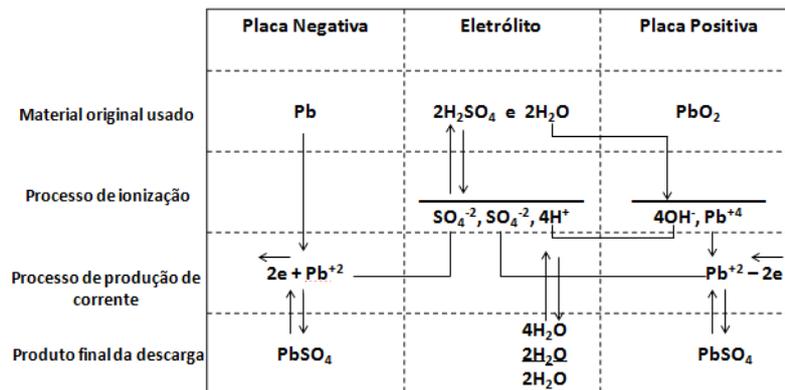


• Reação Global



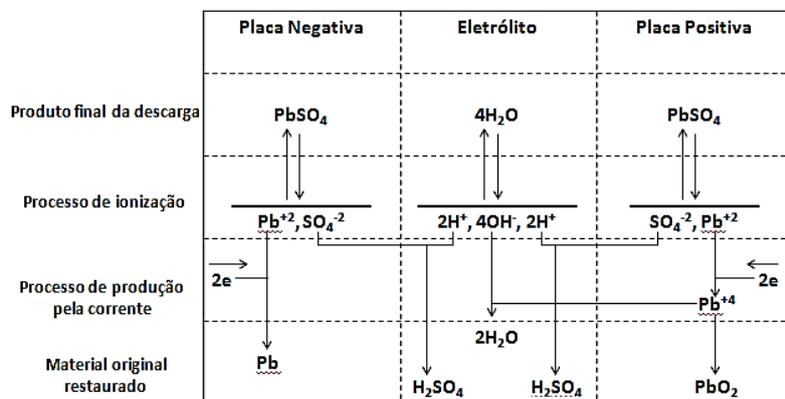
Os mecanismos de carga-descarga, conhecido como reação de dupla sulfatação, são mostrados nas Figuras 1 e 2. Como o ácido sulfúrico é o eletrólito, ele é consumido durante a descarga, produzindo água. Quando a célula se aproxima da carga completa, a maior parte do PbSO_4 tem-se convertido em Pb ou PbO_2 .

Figura 1: Reações de descarga em células chumbo-ácido.



Fonte: MANTELL, 1983.

Figura 2: Reações de carga em células chumbo-ácido



Fonte: MANTELL, 1983.

Como ambas as reações de descarga consomem o íon sulfato (SO_4^{2-}) do ácido, há cada vez menos ácido sulfúrico na solução ao longo da descarga. Desse modo, quanto mais descarregada estiver uma bateria, menor será a densidade do eletrólito.

O material ativo das placas não é totalmente utilizado durante a descarga da bateria e isso pode estar relacionado ao caráter isolante do sulfato de chumbo (PbSO_4) formado nas placas durante o processo de descarga. Como resultado, tem-se o aumento da resistência interna da bateria. Esse efeito pode dar-se também devido ao esgotamento do ácido sulfúrico, principalmente nos casos onde são realizadas descargas muito rápidas com geração de altas correntes, acarretando em um aumento da resistência interna da bateria pela perda de condutividade iônica do eletrólito. Os processos anteriores resultam em uma queda no potencial da bateria durante uma descarga, os quais continuam até que se atinja o valor de corte, onde a descarga é interrompida. Desta forma, o material ativo das baterias nunca é totalmente utilizado em condições normais de funcionamento, isso porque o potencial de corte limita a quantidade de material ativo que reage durante uma descarga (PALMER, 2008).

A capacidade de uma bateria de armazenar carga é expressa em ampère-hora (1 A.h = 3.600 Coulomb). Se uma bateria puder fornecer um ampère (1 A) de corrente por uma hora, ela tem uma capacidade de 1 A.h (corrente de descarga vezes o tempo em horas para até atingir a tensão de corte). Os valores da capacidade de carga das baterias podem ser avaliados pela quantidade de massa ativa disponível nas placas.

A fabricação de baterias veiculares não é um processo nada simples e rápido, tem-se um processo com considerável grau de complexidade e o *lead-time* de uma bateria, que é o tempo decorrido desde a entrada das matérias primas até a saída do produto acabado, leva cerca de 200 horas (DUARTE, 2016).

2.2.1 Componentes

2.2.1.1 Grades

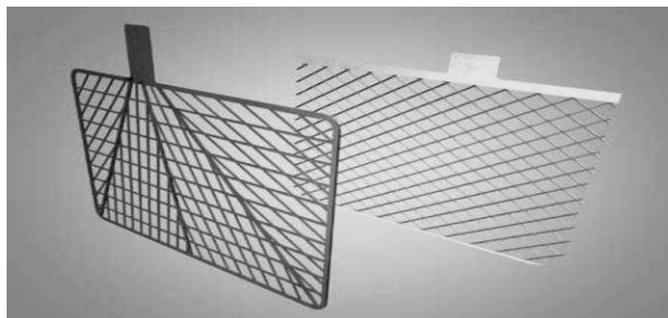
As grades das placas têm o objetivo de servir de suporte mecânico para o material ativo e para conduzir eletricidade entre o material ativo e os terminais da bateria. Elas são produzidas a partir de ligas de chumbo com outros metais de características particulares que ajudam na

eficiência da grade, como a prata, o cobre, alumínio, antimônio, cálcio que melhoram a condutividade, resistência ou flexibilidade da mesma (DUARTE, 2016).

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

O desenho da grade é geralmente um quadrado retangular com uma orelha que serve de conexão com o resto do sistema. O design dos filetes internos das grades é projetado para ajudar na condutividade elétrica, encurtando o caminho que os elétrons percorrem até a orelha, como mostrado na Figura 3.

Figura 3: Modelos de grades de chumbo fundida e contínua.



Existem duas tecnologias predominantes para fabricação de grades: grades fundidas e contínuas.

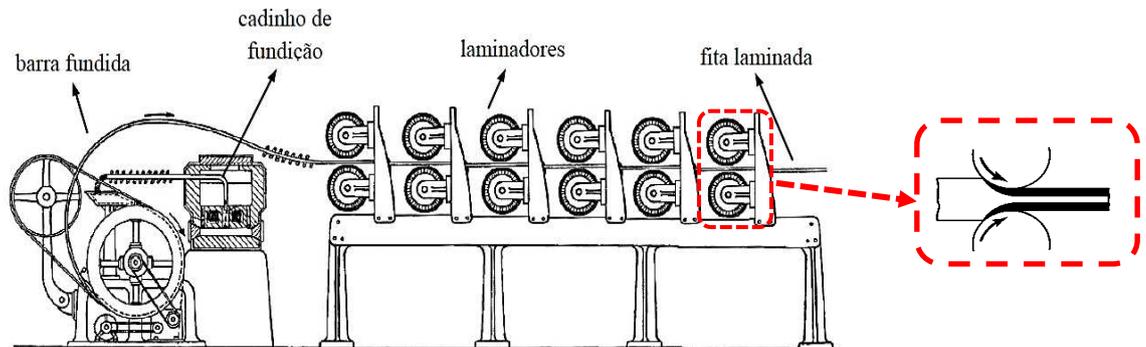
Na tecnologia de produção de grades por fundição, moldes permanentes, feitos de aço com uma rede interna de estrutura de treliças, com o auxílio da gravidade são preenchidos totalmente, quando fechados, com uma liga de chumbo líquida, sendo posteriormente refrigerados para solidificação da mesma. Após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

Nos variados tipos de tecnologia de grades contínuas, destacam-se as grades laminadas e expandidas, tecnologia Properzi, e a de fundição e expansão, tecnologia Cominco.

No caso da tecnologia Properzi, a fita de liga de chumbo a ser expandida é produzida continuamente, passando numa estação de laminação que contém rolos (laminadores) em série que causam a deformação plástica do metal. Quanto maior a força exercida pelo laminador, menor será a espessura da fita. De acordo com Dieter (1981), no processo de laminação, o

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

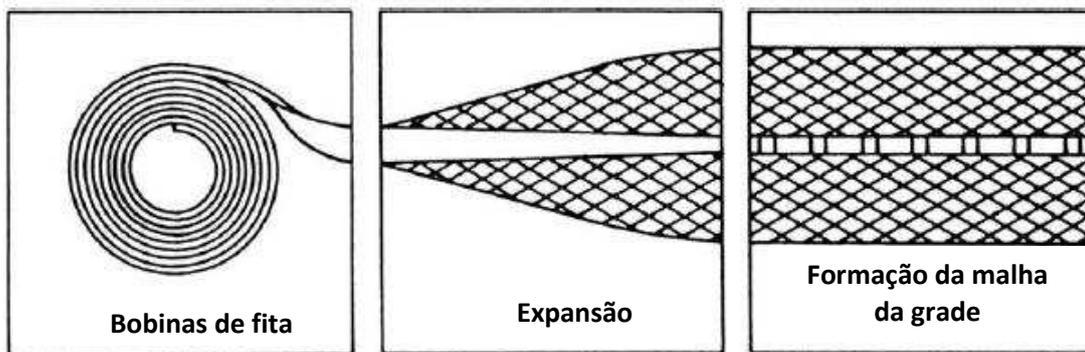
Figura 4: Esquema simplificado do processo de fabricação da barra fundida e sua laminação.



Fonte: Adaptado de HARIO, 1955.

Após a fabricação da fita laminada a mesma passa por um processo de expansão, onde esta vai sendo expandida do centro para as extremidades, mantendo-se uma faixa central intacta, de onde será feita a moldura superior e a orelha da grade, de acordo com a Figura 5.

Figura 5: Fita laminada antes e após a expansão.



Fonte: Adaptado de PAVLOV, 2011.

O rolo de fita laminada expandida recebe então a pasta (material ativo) e na sequência é cortada, obtendo-se no final deste processo uma placa.

As vantagens da tecnologia de grades contínuas comparando com as fundidas são muitas, entre elas, a capacidade de se fabricar uma grande variedade de tamanhos de placas com investimentos mínimos em ferramentas e capacidade de produção alta.

Ao longo da vida útil da bateria, pode haver corrosão da grade metálica, tendo como consequência a liberação de íons metálicos contaminantes na solução eletrolítica, cuja presença destes íons pode vir a modificar o desempenho elétrico dos acumuladores. Íons contaminantes podem ser provenientes também da utilização de solução ácida impura durante os processos de produção de material ativo e/ou durante o processo de formação das baterias elétricas. Cardoso (2005) estudou a contaminação da solução eletrolítica por antimônio, onde este, ao longo da operação do acumulador, vai sendo eletrodissolvido para o eletrólito e se eletrodeposita na superfície das placas negativas, diminuindo sensivelmente a sobretensão de evolução de hidrogênio, facilitando a formação deste gás.

2.2.1.2 Material ativo (pasta)

A produção do material ativo (pasta a ser fixada na grade) para os eletrodos positivos e negativos da bateria começa com uma mesma substância: uma mistura de óxido de chumbo (PbO) e chumbo metálico, chamado de óxido chumboso. Este é caracterizado por ser um pó fino que contém 20-30% de chumbo livre (chumbo não reagido durante processo de produção de PbO). O tamanho das partículas está na faixa de 1-10 μm . O óxido de chumbo é formado pela oxidação da superfície do chumbo de acordo com a reação abaixo:



Ao pó de óxido chumboso são misturados, sob agitação mecânica, água, solução de ácido sulfúrico, e alguns aditivos, em um misturador mecânico chamado popularmente de masseira, onde ocorrem as reações químicas que resultam numa massa úmida com densidade entre 3,5–4,5 g/cm^3 contendo 8-12% em peso de sulfatos de chumbo. À exceção de alguns aditivos, as pastas positiva e negativa são produzidas do mesmo modo. Durante a mistura adiciona-se também uma fibra sintética, cuja função é de dar consistência mecânica para evitar queda de massa após o empastamento.

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

Dependendo da temperatura de preparação da pasta, três tipos de sulfatos básicos de chumbo podem ser formados: $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (sulfato de chumbo monobásico, 1BS), $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sulfato de chumbo tribásico, 3BS) ou $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (sulfato de chumbo tetrabásico, 4BS). Os cristais de 3BS geralmente são menores que os de 4BS. Quanto maior for

o tamanho dos cristais, mais difícil será sua transformação em material ativo devido aos parâmetros cinéticos envolvidos. Além dos sulfatos básicos de chumbo, 1BS, 3BS e 4BS, a pasta contém como componentes o óxido de chumbo (PbO) e pequenas quantidades de chumbo metálico (Pb), sulfato de chumbo neutro (PbSO₄), aditivos orgânicos e inorgânicos e água.

2.2.1.3 Placas

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

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

Após a cura e secagem, as placas são preparadas para montagem. Nessa etapa as placas positivas e negativas são alocadas de modo alternado tendo entre elas um separador microporoso, que permite a passagem de eletrólito, formando assim os elementos. Em seguida, esses elementos são dispostos em caixas de polipropileno dentro de cubas, chamadas células, que são interligadas entre si através de conexões intercell. São realizados testes de descarga e curto em cada elemento, e em seguida aplica-se uma chama (entre 280 e 320°C) na caixa e na tampa para que sejam seladas. Os polos são fundidos e é realizado um teste para conferir a selagem realizada (ar comprimido é injetado e, caso exista uma determinada queda de pressão, o conjunto é rejeitado).

Com as baterias montadas, contendo as placas e todos os demais componentes da bateria (bornes, separadores, postes intercell, dentre outros necessários ao efetivo funcionamento da bateria), as placas são então submetidas ao processo de formação, que consiste na transformação do material contido nas placas curadas e secas, em dióxido de chumbo (PbO₂) nas placas positivas, e chumbo metálico esponjoso (Pb) nas placas negativas. Para isso, as baterias montadas são preenchidas com solução de eletrólito, H₂SO_{4(aq)}, e dispostas em tanques, chamados tanques de formação. Esses tanques são preenchidos com água para auxiliar a dispersão de calor durante as reações de formação. Um circuito é formado entre as baterias e

uma fonte externa, que fornece uma corrente elétrica. Nesse momento iniciam-se as reações de carga, e o material ativo das placas é eletroquimicamente transformado em seu estado final.

Maiores detalhes sobre o processo de fabricação das baterias chumbo-ácido podem ser encontrados em Pavlov (2011) e Rand et al. (2004).

2.2.1.4 Solução eletrolítica

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

De acordo com Pavlov (2011), as células de chumbo-ácido operam com soluções de ácido sulfúrico de densidade de até $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ (a 25°C). Em concentrações mais altas, o ciclo de vida da célula de chumbo-ácido é encurtado. Com o aumento da concentração de H_2SO_4 para valores de densidade acima de $1,30 \text{ g.cm}^{-3}$, a solubilidade do PbSO_4 cai abaixo de 1 mg.L^{-1} e o processo de carga será dificultado.

Impurezas na solução eletrolítica podem exercer forte influência nas reações que ocorrem numa bateria chumbo-ácido, em detrimento da performance da bateria. Dessa forma, as soluções de ácido sulfúrico utilizadas para fabricação das baterias chumbo-ácido devem apresentar certo grau de pureza. Esse grau de pureza pode diferir de fabricante para fabricante ou de país para país. Alguns países apresentam normas nacionais que definem níveis máximos permissíveis de contaminantes no ácido sulfúrico, como é o caso dos EUA. A Tabela 2 abaixo fornece dados sobre as impurezas mais importantes incluídas na especificação federal americana O-S-801F de 2001, que abrange quatro classes de ácido sulfúrico para uso como eletrólito em baterias chumbo-ácido.

Tabela 1: Teor de ácido e gravidade específica.

Classe	Teor de ácido (% em peso)		Gravidade específica (15,6°C)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
1	93,2	-	1,8354	-
2	49,5	50,5	1,3945	1,4042
3	36,5	37,5	1,2767	1,2853
4	28,3	29,5	1,2085	1,2185

Fonte: Adaptado da O-S-801F, 2001

Tabela 2: Teores máximos de impurezas no ácido sulfúrico para uso como eletrolito em baterias chumbo-ácido.

Impureza	% em peso			
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Resíduo fixo	0,03	0,016	0,012	0,009
Ferro	0,005	0,0027	0,0020	0,0016
Cobre	0,005	0,0027	0,0020	0,0016
Zinco	0,004	0,0022	0,0016	0,0013
Arsenico	0,0001	0,00005	0,00004	0,00003
Antimônio	0,0001	0,00005	0,00004	0,00003
Selênio	0,002	0,0011	0,0008	0,0006
Níquel	0,0001	0,00005	0,00004	0,00003
Manganês	0,00002	0,000011	0,000008	0,000006
Nitrato	0,0005	0,00027	0,00020	0,00016
Amonia	0,001	0,0005	0,0004	0,0003
Cloreto	0,001	0,0005	0,0004	0,0003

Fonte: Adaptado da O-S-801F, 2001

Os valores mostrados na Tabela 2 são válidos apenas quando as impurezas são analisadas seguindo os métodos especificados na norma O-S-801F.

2.2.2 Evolução de gás hidrogênio na superfície do eletrodo negativo

Todas as baterias chumbo-ácido produzem hidrogênio e oxigênio em condições normais ou anormais de operação. De acordo com Sanhueza (2007), durante o processo de carga da bateria, além da reação no sentido inverso da Equação 5, ocorre paralelamente a reação de eletrólise da água, que se intensifica principalmente no final da carga, gerando oxigênio gasoso (O₂) na superfície da placa positiva e hidrogênio gasoso (H₂) na superfície da placa negativa, de acordo com as Equações 9 e 10.



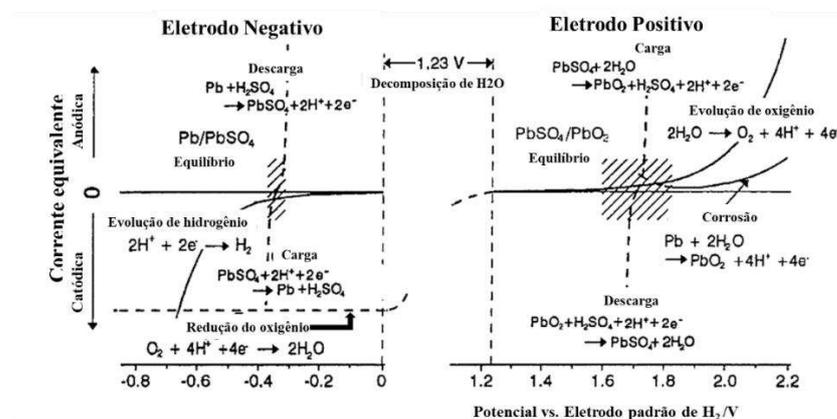
Desse modo, a reação global de decomposição da água no acumulador chumbo-ácido é:



A geração de hidrogênio na superfície do eletrodo negativo ocorre quando moléculas de água aderem na camada mais interna da dupla camada elétrica, e dependendo do potencial aplicado, forma-se hidrogênio atômico, que pode se difundir pelo eletrólito ou ser adsorvidos na superfície e recombinar-se a outros átomos de hidrogênio gerando a molécula de H_2 .

A Figura 6 abaixo apresenta a relação corrente/potencial para as reações de evolução de gases. O eixo horizontal mostra a escala de potencial em referência ao eletrodo padrão de hidrogênio. As duas colunas hachuradas representam o potencial de equilíbrio dos eletrodos positivo e negativo. A dependência com a concentração do ácido está indicada pela espessura dessas colunas. As curvas tracejadas representam as reações de carga e descarga e estas são muito íngremes, já que essas reações são rápidas e ocorrem a uma alta velocidade, mesmo em um potencial um pouco afastado do potencial de equilíbrio. O aumento gradual no início das curvas de evolução de hidrogênio e oxigênio indica que essas reações ocorrem vagarosamente, desde que a diferença de potencial com relação ao original, ou seja, a polarização ou sobrepotencial, permaneça relativamente pequena. Entretanto, quando esse desvio do potencial de equilíbrio excede um certo valor, as duas curvas mostram um aumento acentuado. Isso significa que tanto a geração de hidrogênio como a de oxigênio aumenta enormemente em volume, quando o potencial de eletrodo é aumentado (BERNDT, 2001).

Figura 6: Reações que ocorrem em baterias chumbo-ácido plotadas versus o potencial de eletrodo.



Fonte: Adaptado de BERNDT, 2001.

Ainda consoante com a Figura 6 acima, é possível que aconteça a redução do oxigênio no eletrodo negativo, de acordo com a Equação 12:



A bateria chumbo-ácido do tipo VRLA (Valve Regulated Lead Acid) é desenvolvida para promover a recombinação química do oxigênio no eletrodo negativo, minimizando a perda de água. Neste tipo de bateria, a reação de evolução de oxigênio no eletrodo positivo e a reação de redução desse composto no eletrodo negativo praticamente se anulam mutuamente. A evolução de hidrogênio nas baterias VRLA também é reduzida, no entanto, o hidrogênio que consegue evoluir, escapa da célula.

Mesmo utilizando uma solução não reciclada, a evolução de gases é um processo inevitável, que se acentua ao longo do processo de carga da bateria, sendo possível apenas minimizar os efeitos deste fenômeno. Em relação a este fato, a indústria busca constantemente melhorar a durabilidade do produto, tentando retirar ou diminuir os fatores que contribuem para produção em excesso do gás.

2.2.3 Contaminação do eletrólito por íons metálicos

O bom funcionamento da bateria chumbo-ácido é possível graças ao elevado potencial de evolução de oxigênio no eletrodo positivo e de hidrogênio no eletrodo negativo. Entretanto, durante a fabricação da bateria, algumas impurezas podem ser introduzidas na bateria através dos materiais utilizados para sua produção.

Com ênfase na contaminação da bateria chumbo-ácido por íons metálicos, sabe-se que esta pode decorrer da utilização de solução ácida impura, como também devido ao desprendimento de íons metálicos presentes nas grades de chumbo que compõem a bateria. Estes íons funcionam como eletrocatalisadores, diminuindo a sobretensão em que ocorre a dissociação da molécula de água intensificando, conseqüentemente, a produção de gases, especificamente do gás hidrogênio no eletrodo negativo e de gás oxigênio no eletrodo positivo.

O chumbo bruto comercial, por exemplo, contém quantidades residuais de alguns elementos. Além destes, outros elementos podem ser incorporados ao chumbo para formação das ligas utilizadas na fabricação das grades, visando proporcionar a grade, dentre outros, o aumento da resistência a corrosão e melhor adesão com o material ativo.

Concentrações críticas presentes na solução eletrolítica de elementos como o antimônio, arsênio, cromo, cobre, ferro, níquel, prata, telúrio e manganês podem ser extremamente prejudiciais ao acumulador visto estes influenciam na produção de gases. Outros elementos não exercem influência significativa no fenômeno de evolução de gases, são os chamados elementos benéficos, como o bismuto, cádmio e o estanho (LAM et al., 2010).

Segundo Pavlov (2011), a performance da bateria chumbo-ácido é afetada negativamente por íons multivalentes como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{5+}$, que mudam suas valências em ambos os eletrodos e aceleram o processo de autodescarga na bateria. Todos os metais nobres também aceleram a autodescarga da bateria, já que eles reduzem o sobrepotencial de evolução dos gases.

Berndt (2001) comenta que a evolução de hidrogênio na superfície do chumbo é aumentada enormemente devido a precipitação de metais traços, como níquel e cobre. Segundo o autor, uma baixa velocidade de evolução de hidrogênio é alcançada apenas pelo uso de chumbo extremamente puro para o material ativo e para as ligas que compõem as grades e os elementos condutores de corrente. Além disso, todos os demais componentes da célula devem ser estáveis, caso contrário, substâncias críticas podem ser lixiviadas e contaminar o eletrodo negativo.

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

Pierson et al. (1975) estudou a evolução de gás causada por vários íons contaminantes em células com eletrólito de ácido sulfúrico, quantificando o volume de gases gerados por cada contaminante durante 4 horas. Baseado nos efeitos sobre a produção de gases nas células, os autores definiram os limites máximos permissíveis para evitar que os íons influenciem a taxa de produção de gás nas células:

- a) abaixo de 1 ppm para telúrio, antimônio, arsênico, cobalto e níquel;
- b) abaixo de 3 ppm para o manganês;
- c) abaixo de 160 ppm para o ferro;
- d) abaixo de 500 ppm para o alumínio, bismuto, cerio, cromo, cobre, molibdênio, prata e vanádio;

e) abaixo de 5000 ppm para bário, cádmio, cálcio, lítio, cloro, mercúrio, fósforo, estanho e zinco.

Oliveira (2018) analisou a influência de dez íons metálicos (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , As^{2+} , Bi^{2+} , Te^{2+}) presentes na solução recuperada ao final do ciclo de vida de baterias automotivas chumbo-ácido, sobre o potencial de evolução de gás hidrogênio no eletrodo negativo, utilizando as concentrações encontradas para cada íon metálico na solução de baterias ao final da vida útil da mesma, onde o autor demonstrou a maior influência dos íons contaminantes Cu^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

Em soluções eletrolíticas recicladas, as concentrações de íons contaminantes podem ser significativas, de modo que estes podem interferir consideravelmente no desempenho da bateria, o que não é economicamente atrativo para indústria de acumuladores.

É importante conhecer o teor de impurezas das matérias-primas utilizadas para fabricação da bateria, assim como determinar quanto dessas impurezas se dissolverão na solução, depositando-se nos dois tipos de placas. O chumbo utilizado para a produção de óxido de chumbo deve muito alto grau de pureza. Também devem ser levados em consideração os aditivos e as impurezas nas ligas de chumbo. Os contaminante introduzidos com os separadores também devem ser conhecidos. Assim, o controle adequado das impurezas no eletrólito é muito importante para garantir a evolução do gás insignificante e, portanto, a perda de água mínima da células, que acabarão por garantir uma longa vida útil das baterias.

2.3 Conceitos e fundamentos da eletroquímica

Em eletroquímica, chama-se de eletrodo o sistema formado por um metal e pela solução vizinha ao metal, no qual está imerso. Segundo Gentil (2003), a imersão de um metal numa solução eletrolítica determina o estabelecimento de uma diferença de potencial (d.d.p.), entre as duas fases sólida e líquida, devido ao surgimento de uma distribuição de cargas elétricas entre as elas. A magnitude dessa diferença de potencial é de interesse tanto de âmbito científico como técnico. Entretanto, conforme Wolyneec (2003), é inviável obter o valor absoluto dessa diferença de potencial, pois qualquer que seja o sistema de medição adotado, a simples imersão de outro terminal metálico na solução eletrolítica irá originar um novo eletrodo. Como alternativa, mede-se uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência.

O eletrodo de referência deve fornecer um valor de potencial constante durante as medidas e manter o potencial de referência estável com a temperatura e ao longo do tempo, além de se apresentar quimicamente inerte em relação aos componentes da solução eletrolítica.

Convencionou-se trabalhar com o eletrodo de referência padrão de hidrogênio. Mas, na prática, devido à sua complexidade utilizam-se os eletrodos de segunda espécie ou eletrodos de referência secundários, que são constituídos por um terminal metálico em contato com um sal pouco solúvel desse metal, estando ambos imersos numa solução que contém os ânions desse sal. Desse modo, devido ao baixo produto de solubilidade desse sal, o potencial apresenta-se bastante estável.

Com bastante frequência, realizam-se os ensaios eletroquímicos em células eletroquímicas de dois ou três eletrodos. Utilizado principalmente em sistemas altamente condutores e de baixa corrente, os sistemas com dois eletrodos apresentam o eletrodo de trabalho de superfície relativamente pequena e o eletrodo de referência de alta impedância. Nestes sistemas, o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente ao eletrodo de referência de modo que apenas o eletrodo de trabalho se polarize.

No entanto, por vezes a corrente resultante da varredura perpassa o eletrodo de referência, como quando a resistência da célula eletrolítica aumenta muito, aumentando a corrente que percorre os eletrodos, impossibilitando que o eletrodo de referência realize sua função de fornecer um potencial elétrico fixo durante as medidas, tornando esta configuração inviável.

Para evitar tais limitações empregam-se sistemas que apresentam três eletrodos em sua configuração, recorrendo-se também aos potenciostatos. Nestes sistemas, além dos dois eletrodos anteriormente citados, é empregado também o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, que pode ser constituído de platina, ouro, carbono, dentre outros materiais inertes na faixa de potencial em que se deseja trabalhar. A função do eletrodo auxiliar é servir apenas de fonte ou sorvedouro de elétrons.

Nesta configuração de três eletrodos, quando for aplicado uma d.d.p. entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, por meio de um potenciostato, este atuará fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua, ocasionando a passagem de corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar e, por consequente, restringindo distorções no eletrodo de referência.

A solução na qual os eletrodos ficam imersos, chamada de solução eletrolítica, pode conter espécies neutras ou íons. As primeiras podem se movimentar na solução por meio da difusão e da convecção, enquanto os íons, além destas, podem se mover também devido à migração.

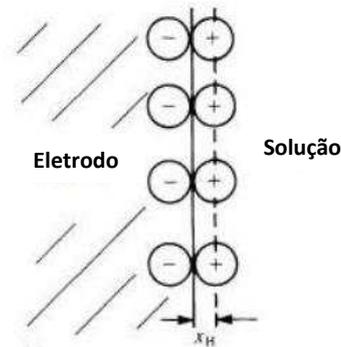
Segundo Wang (2006), a difusão é o movimento espontâneo dos íons ou espécies neutras sob influência do gradiente de concentração, ou seja, de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração, tendendo a anular o gradiente de concentração. O fenômeno de difusão pode surgir como efeito da reação no eletrodo. Como a reação eletródica ocorre apenas na interface eletrodo/solução, consumindo o reagente nesta região, há um decréscimo da concentração deste reagente próximo da superfície do eletrodo e espontaneamente surgirá um fluxo de reagente do seio da solução para a interface eletrodo/solução, devido ao surgimento de um gradiente de concentração.

Já a convecção é o movimento de espécies neutras ou íons resultantes da agitação da solução, e surge devido a gradientes de densidade no interior do fluido (convecção natural) ou provocado por agitação externa (convecção forçada), enquanto o transporte de massa por migração ocorre apenas com partículas eletricamente carregadas, resultante da ação de campos elétricos ou gradientes de potencial elétricos.

2.4 Dupla camada elétrica

Quando um metal é submerso numa solução eletrolítica imediatamente surge uma distribuição de cargas na interface eletrodo/eletrólito, acarretando na formação de uma dupla camada elétrica. Vários modelos foram propostos para descrever o arranjo espacial da dupla camada. De acordo com Ticianelli e Gonzalez (2013), o primeiro modelo foi proposto por Helmholtz em 1853 e corresponde ao modelo de um capacitor de placas paralelas, para um eletrodo de superfície plana. Apenas uma das placas do capacitor efetivamente existe, sendo formada pelas cargas existentes no eletrodo, conforme Figura 7. A placa do lado da solução não apresenta existência física, sendo formada por íons de carga oposta alinhados paralelamente a superfície do eletrodo, que contrabalançam a carga da superfície eletródica. O plano paralelo ao eletrodo, que corta o centro dos íons alinhados do lado da solução fica a uma distância x_H e que corresponde a distância de máxima aproximação é chamado de plano interno de Helmholtz.

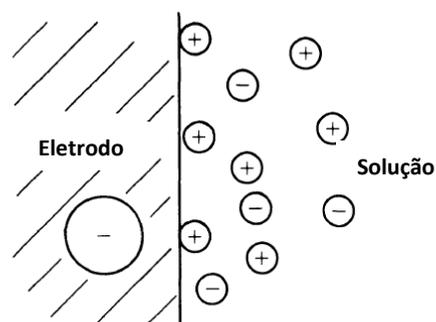
Figura 7: Modelo de dupla camada proposto por Helmholtz em 1853.



Este modelo apresenta duas limitações principais: a negligência das interações que ocorrem mais longe do eletrodo, além da primeira camada de íons adsorvidos, e também não leva em consideração à concentração do eletrólito. De acordo com Neckel (2009), outra limitação é a não dependência do acúmulo de cargas na interface, com o potencial aplicado, pois para um capacitor de placas paralelas a capacitância depende exclusivamente de fatores geométricos.

Visando sanar as limitações do modelo de Helmholtz, Gouy em 1910 e Chapman em 1913 propuseram, independentemente, o denominado modelo da camada difusa, no qual consideraram que o potencial aplicado e a concentração de eletrólitos afetam o valor da capacidade de camada dupla. Neste caso, os íons que formam a placa do capacitor do lado da solução não estão efetivamente alinhados e a dupla camada não é compacta como na descrição de Helmholtz, mas de espessura variável, o que permitiria que os íons pudessem se mover livremente. A Figura 8 mostra a dupla camada elétrica segundo o modelo de Gouy-Chapman.

Figura 8: Modelo de dupla camada elétrica de Gouy-Chapman.



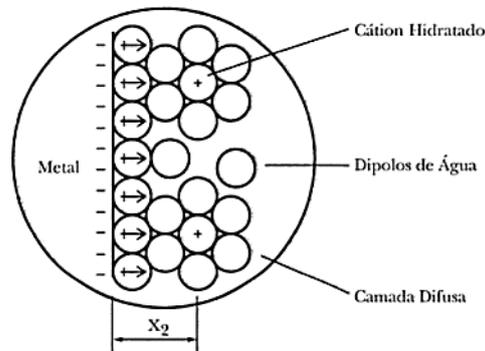
Fonte: Adaptado de BRETT, 1993.

Os resultados teóricos obtidos a partir deste modelo acompanham os resultados experimentais em uma região muito restrita de potenciais e apenas em soluções diluídas (TICIANELLI e GONZALEZ, 2013).

Em 1924, Stern discordou da consideração de Gouy-Chapman de que a distribuição difusa dos íons se iniciava na superfície do eletrodo. Combinando então os modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman, Stern assumiu que a dupla camada era formada por uma parte interna que se assemelha a camada compacta, próxima ao eletrodo, e por uma camada difusa que se estende até o interior da solução.

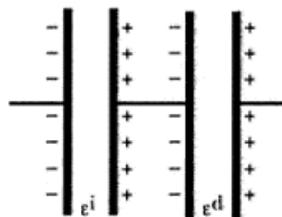
A Figura 9 descreve a dupla camada elétrica formado por dipolos de água adsorvidos sobre a superfície eletródica (camada compacta), onde x_2 é a distância até o plano de Helmholtz externo, indicando a posição de início da camada difusa de Gouy-Chapman. Segundo Brett (1993) e Ticianelli e Gonzalez (2013), isto equivale a dois capacitores elétricos associados em série, um representando a camada compacta e o outro representando a camada difusa, conforme Figura 10.

Figura 9: Modelo de dupla camada elétrica proposto por Stern.



Fonte: TICIANELLI e GONZALEZ, 2013.

Figura 10: Circuito equivalente do modelo de dupla camada elétrica proposto por Stern.



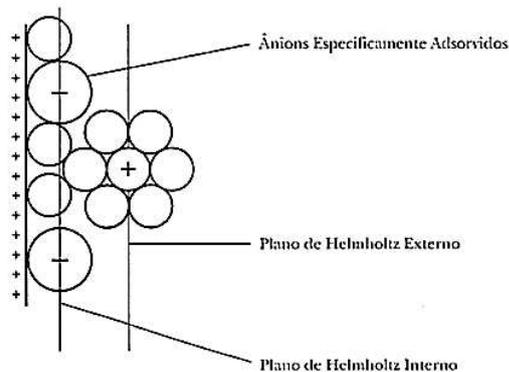
Fonte: TICIANELLI e GONZALEZ, 2013.

Na Figura 10, ϵ^i é a constante dielétrica da água no interior do plano de Helmholtz externo e ϵ^d é a constante dielétrica da água na camada difusa.

Os resultados experimentais obtidos se ajustaram melhor ao modelo da dupla camada elétrica de Stern, entretanto este não explicava satisfatoriamente alguns fenômenos observados nos estudos de adsorção iônica em todos os eletrólitos.

Em 1947, Grahame supôs que os íons presentes numa solução eletrolítica podem aproximar-se do eletrodo de duas diferentes formas: no primeiro caso, o íon interage fracamente com o eletrodo, de modo que a distância de máxima aproximação à superfície corresponde ao diâmetro das moléculas de água ligadas à superfície somado ao raio do próprio íon e de suas moléculas de hidratação, de acordo com a Figura 11. No segundo caso, alguns tipos de ânions fracamente hidratados (com pouco ou nenhum ligante formando sua bainha de solvatação), apresentam interações fortes com a superfície eletródica de forma que podem deslocar moléculas de água que recobrem a superfície e entrar em contato direto com o eletrodo, ocorrendo um fenômeno denominado de adsorção específica, e a máxima aproximação corresponde ao raio do próprio íon.

Figura 11: Dipolos de água adsorvidos, ânions especificamente adsorvidos e cátions adsorvidos na camada difusa formando dupla camada elétrica.



Pode ser constatado que o modelo de Grahame é constituído por três regiões:

- 1) A região dos íons especificamente adsorvidos (íons mais próximos ao eletrodo), cujo plano onde estão centradas estas cargas é denominado plano de Helmholtz interno (IHP);
- 2) A região dos íons solvatados e não-especificamente adsorvidos, cujo plano que corta o centro desses íons é chamada de plano de Helmholtz externo (OHP);
- 3) A região da camada difusa que está fora do OHP.

2.5 Técnicas eletroquímicas

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

Aqui citaremos apenas as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho: polarização potenciodinâmica, cronopotenciometria, voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

2.5.1 Polarização Potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica consiste basicamente na varredura de potencial num eletrodo de trabalho a uma taxa de varredura dE/dt , que se inicia num potencial inicial E_i até um potencial final E_f , obtendo-se uma curva I vs. E ou J vs. E . O potencial inicial E_i e potencial final E_f são definidos em relação ao potencial de circuito aberto E_{oc} .

Essa técnica é especialmente utilizada para a determinação da resistência de polarização (R_p) de um material e da corrente de corrosão (i_{corr}) através da varredura de potencial em torno do potencial de corrosão.

2.5.2 Cronopotenciometria

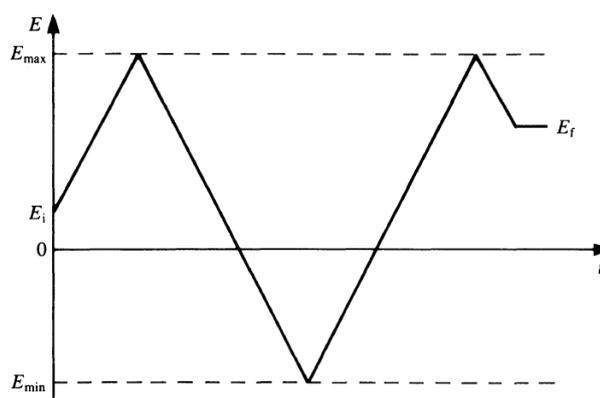
Na cronopotenciometria, aplica-se rapidamente um sinal de excitação e se analisa a resposta com o tempo. Consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho um degrau de densidade de corrente, isto é, deslocar quase que instantaneamente a corrente de um valor para outro, ou de um valor onde não ocorre reação no eletrodo para outro onde ocorre reação eletródica.

Nesse método, uma densidade de corrente constante é aplicada a um eletrodo de trabalho, provocando uma mudança em seu potencial. O fluxo de elétrons é usado inicialmente para carregar a dupla camada, e em seguida para as reações faradaicas de oxidação ou redução das espécies eletroativas. O estudo da variação de potencial com o tempo é chamado de cronopotenciometria.

2.5.3 Voltametria cíclica

Dentre os vários métodos disponíveis para estudar processos eletroquímicos os de varredura de potencial são amplamente utilizados (BRETT, 1993). Entre eles, a voltametria cíclica consiste no varrimento de potencial de um eletrodo de trabalho que se encontra mergulhado numa solução em repouso, medindo-se a corrente resultante. O varrimento de potencial no eletrodo de trabalho tem a forma indicada na Figura 12. Este varrimento inicia-se num potencial inicial, E_i , até um valor considerado como potencial de inversão, E_{MAX} , onde a direção do varrimento de potencial é invertida. Este varrimento continua até um valor final, E_{MIN} . Pode haver repetição deste ciclo e neste caso, E_{MIN} é um novo potencial de inversão. Este varrimento de potencial pode fornecer informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos.

Figura 12: Formato do varrimento de potencial com o tempo na voltametria cíclica.

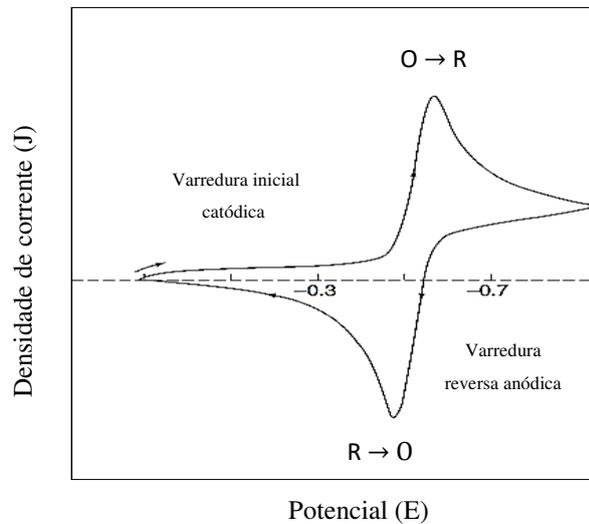


Fonte: BRETT, 1993.

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

O registro da corrente resultante em função do potencial é denominado voltamograma, conforme mostrado na Figura 13, onde um pico de corrente na curva corresponde a uma reação do eletrodo. No intervalo de potencial estudado existe a necessidade de a espécie química ser capaz de sofrer redução ou oxidação e de o solvente ser estável.

Figura 13: Voltamograma genérico para a reação $O \rightarrow R$.



Fonte: Adaptado de WANG, 2006.

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

A variação do potencial com o tempo ocorre de acordo com as Equações 13 ou 14. Para o caso em que a varredura inicial de potencial é no sentido positivo:

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

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

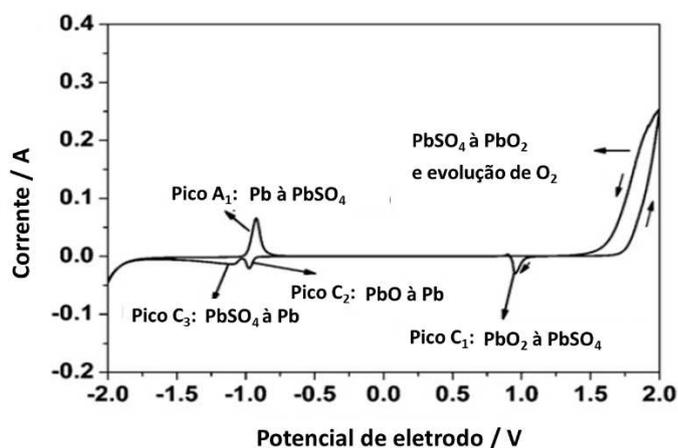
$$E = \begin{cases} E_i - vt, & 0 < t \leq \lambda \\ E_i - v\lambda + v(t - \lambda), & t > \lambda \end{cases} \quad (14)$$

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

2.5.3.1 Voltametria cíclica em eletrodos de baterias chumbo-ácido

Zhang et al. (2010) utilizaram a técnica de voltametria cíclica para estudar o processo de oxidação do PbSO_4 num eletrodo de trabalho de chumbo puro (99,9% de pureza). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos para diferentes intervalos de potenciais, dentre eles, de $-2,0\text{ V}$ a $2,0\text{ V}$, conforme Figura 14 abaixo, onde também estão descritas as reações características de cada pico.

Figura 14: Voltamograma cíclico de eletrodo de chumbo em solução 4M de H_2SO_4 .



Fonte: Adaptado de ZHANG et al., 2010.

Segundo Brinic et al. (2005), a faixa entre os potenciais de formação do PbSO_4 e evolução de oxigênio pode ser dividida em três regiões, dependendo dos compostos de chumbo que são formados na camada de corrosão anódica:

- 1) A região de potencial entre $-0,95$ e $-0,45\text{ V}$ vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, onde a camada de corrosão consiste de sulfato de chumbo.
- 2) A região de potencial entre $-0,45$ e $0,95\text{ V}$ vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, onde a camada de corrosão é formada majoritariamente por PbO tetragonal e pequenas quantidades de sulfatos básicos de chumbo ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$), óxido de chumbo hidratado ($5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e PbO ortorrômbico.
- 3) A região de potencial acima de $0,95\text{ V}$ vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, na qual o aumento de potencial provoca uma queda na fração dos compostos de Pb(II) por conta da formação de $\alpha - \text{PbO}_2$ dentro da camada de corrosão. Para potenciais mais positivos, o PbSO_4 na superfície da camada de corrosão anódica começa a se oxidar em $\beta - \text{PbO}_2$.

Visscher (1976) estudou a oxidação de um eletrodo de chumbo de $0,64\text{ cm}^2$ em solução 5M de H_2SO_4 por voltametria cíclica, no intervalo de potencial de -1 V a $+2,6\text{ V}$. De acordo com os autor, o pico característico da reação de redução de PbO em Pb (pico C_2 na Figura 14) na varredura de redução aparece apenas se o limite superior do potencial for mais anódico que

1,0 V. Ainda segundo o autor, para varreduras de potenciais entre 0,1 e 1 V e para velocidades de varredura de 0,5 a 50 mV/s apenas um pico de redução na região de potenciais catódicos é observado (pico C₃ na Figura 14).

2.5.4 Impedância eletroquímica

Na técnica de impedância eletroquímica em vez de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência.

Esta técnica é utilizada quando se busca uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, onde estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorrem em diferentes velocidades (CARVALHO et al., 2006).

Os variados fenômenos na interface eletrodo/solução ocorrem com diferentes velocidades, apresentando respostas distintas em diferentes frequências. Dessa forma, os fenômenos de transferência de massa são mais lentos que os fenômenos de transferência de elétrons, apresentando-se em frequências mais baixas.

De acordo com Santoro (2014), quando um circuito elétrico é conectado a uma fonte de corrente alternada, a noção de resistência como parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida, pois os capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de corrente elétrica variável no tempo. A resistência que esses elementos opõem à corrente alternada é denominada resistência reativa ou reatância. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância elétrica.

A técnica de impedância consiste essencialmente na medida da impedância elétrica de um dado sistema. Do ponto de vista da teoria dos circuitos elétricos, essa impedância é resultado da ação conjunta de resistências e reatâncias (capacitivas e indutivas), quando o sistema é submetido a uma corrente ou potencial variável no tempo.

Essa técnica envolve a aplicação de uma pequena perturbação, enquanto que nos métodos baseados em varredura linear ou pulso de potencial, o sistema é perturbado para longe do equilíbrio. O fato de que a perturbação ser pequena traz vantagens em termos da solução das equações matemáticas relevantes, uma vez que é possível usar formas limitantes dessas

equações, que são normalmente lineares como, por exemplo, o primeiro termo na expansão de exponenciais (BRETT, 1993).

Faz-se necessário entender a resposta eletroquímica a uma perturbação em corrente alternada. Considerando a aplicação de uma potencial elétrico senoidal, variando no tempo, dado por:

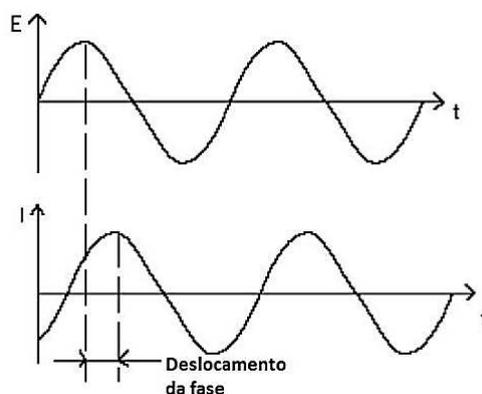
$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (15)$$

onde E_0 é a amplitude máxima, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular com f sendo a frequência com que a corrente alternada oscila. A resposta é uma corrente elétrica dada por:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (16)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial, também conhecido como ângulo de fase. Desse modo, a resposta à perturbação é deslocada em fase, com um ângulo ϕ , de acordo com a Figura 15.

Figura 15: Resposta da corrente e deslocamento de fase.



Fonte: MOURA DE SOUSA, 2013.

A relação entre potencial e corrente para um sistema em corrente alternada, pode ser expressa por uma equação semelhante a lei de Ohm, onde Z é a impedância:

$$E(t) = Z I(t) \quad (17)$$

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

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (18)$$

onde Z_r e Z_i representam, respectivamente, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z e $j = \sqrt{-1}$. O módulo de Z é dado pela Equação 19 abaixo:

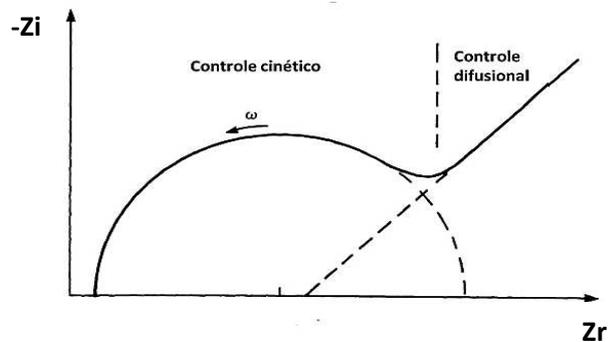
$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (19)$$

O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \text{arctg}\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad (20)$$

Os dados de impedância podem ser plotados através de diversas representações gráficas. Uma das mais comumente utilizadas é a representação ou diagrama de Nyquist, que consiste num plano complexo, no qual os valores experimentais de Z_r (parte real) e Z_i (parte imaginária) são plotados num gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Desse modo, cada ponto do gráfico de Nyquist é a impedância em uma dada frequência. Por vezes, o diagrama de Nyquist para uma sistema eletroquímico específico surge em harmonia com o diagrama genérico apresentado na Figura 16. Há, evidentemente, diagramas de Nyquist com formatos diferentes ao apresentado abaixo, à depender das peculiaridades de cada sistema eletroquímico.

Figura 16: Representação gráfica pelo diagrama de Nyquist.



Observa-se na representação exposta na Figura 16, que a mesma é composta por um semicírculo no qual o controle cinético é predominante, para altas frequências, e uma reta em

que predomina o controle difusional, para baixas frequências. Visualiza-se, também, um semicírculo na região de transição entre o controle cinético e difusional, para médias frequências.

Assim como na maioria dos campos da ciência, na impedância eletroquímica os dados experimentais são interpretados através de modelos teóricos. Uma das possibilidades é utilizar os modelos de circuitos elétricos equivalentes (CEE), que são circuitos elétricos hipotéticos constituídos de elementos passivos com propriedades elétricas bem definidas, que descrevem a resposta em impedância do sistema em dado intervalo de frequências.

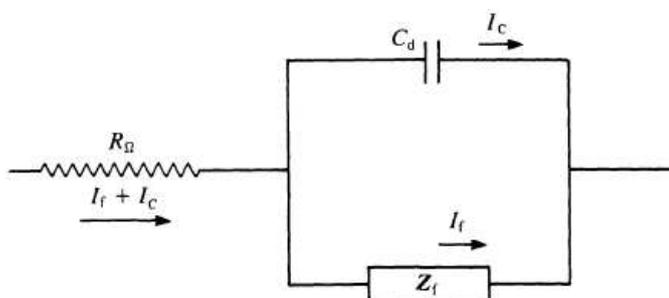
2.5.4.1 Circuitos equivalentes

Qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente. É possível que um circuito equivalente contenha além dos resistores e capacitores, também indutores, por vezes chamados de bobinas, que são importantes apenas para perturbações de frequências muito altas, acima de 100 kHz.

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

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

Figura 17: Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo eletroquímico simples.



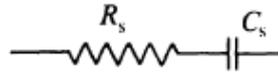
Fonte: BRETT, 1993.

Na Figura 17 acima, R_Ω é a resistência da solução, dos contatos e dos materiais do eletrodo, Z_f é a impedância do processo eletroquímico e C_d é a capacitância da dupla camada.

Ainda segundo Brett (1993), a impedância Z_f pode ser subdividida de duas formas equivalentes:

- Subdivisão em uma resistência, R_s , em série com uma pseudocapacitância, C_s , de acordo com a Figura 18;

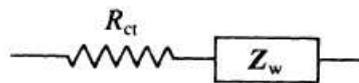
Figura 18: Resistência R_s em série com uma pseudocapacitância C_s .



Fonte: BRETT, 1993.

- Subdivisão em uma resistência à transferência de carga, R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade do transporte de massa das espécies eletroativas, chamada de impedância de Warburg, Z_w , conforme Figura 19;

Figura 19: Resistência a transferência de carga R_{ct} em série com Warburg Z_w .

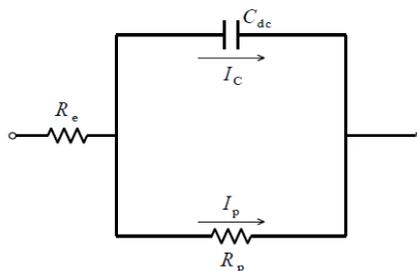


Fonte: BRETT, 1993.

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

Conforme Wolynech (2013), quando as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática, a interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente ao mostrado na Figura 20 onde R_e é a resistência do eletrólito, R_p é conhecida como resistência a polarização e C_{dc} é a capacitância da dupla camada.

Figura 20: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.



Fonte: WOLYNEC, 2013.

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

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

2.5.4.2 Impedância dos componentes elétricos em corrente alternada

É possível que o circuito equivalente de um processo eletroquímico contenha resistores, capacitores, indutores e diversos outros diferentes componentes elétricos. Esses elementos passivos respondem pela impedância elétrica de um circuito conectado a uma fonte de corrente alternada. Os principais componentes elétricos equivalentes utilizados na análise de circuitos elétricos são:

- R: Resistor;
- L: Indutor;
- C: Capacitor;
- Q: Elemento de fase constante (do inglês, *constant phase element*, CPE);
- W: Elemento de Warburg representando a difusão semi-infinita;

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

$$Z_R = R \quad (21)$$

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

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

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

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

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

Santoro (2014) comenta que uma célula eletroquímica ou amostra de material é sempre finita em extensão e sua resposta em impedância geralmente exibe algum tipo de resposta distribuída. Desse modo, quando um elemento do circuito é distribuído, ou seja, quando este

não pode ser considerado um ponto no espaço, verifica-se a impossibilidade de expressar a impedância do circuito apenas pela combinação de um número finito de elementos ideais. Como consequência, o circuito equivalente deve conter elementos distribuídos para que ele reproduza o espectro de impedância observado.

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

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha_1}} \quad (24)$$

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

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

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

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

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

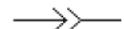
$$Z_W = \frac{\sigma_1}{(j\omega)^{1/2}} \quad (25)$$

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

Em altas frequências a impedância de Warburg é pequena já que as partículas se difundindo não se movem por grandes extensões. Já em baixas frequências a difusão de partículas é mais profunda, conseqüentemente aumentando a impedância de Warburg. Esta impedância é facilmente identificada por uma linha, com ângulo de 45° com a horizontal, na região de baixa frequência.

Na Tabela 3 abaixo estão sintetizadas as equações que expressam as impedâncias de cada elemento elétrico equivalente.

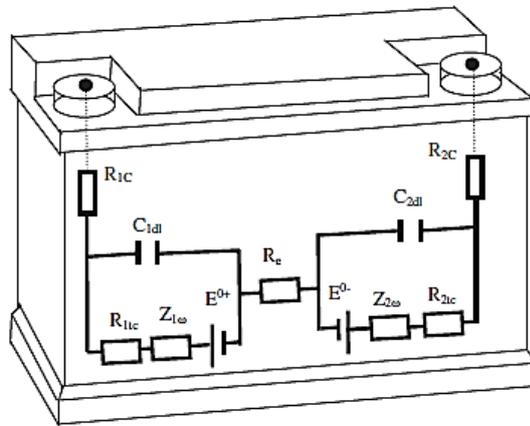
Tabela 3: Impedância e símbolo de cada elemento equivalente.

Elemento equivalente	Símbolo	Impedância (Z)
Resistor		R
Capacitor		$1/j\omega C$
Indutor		$j\omega L$
Elemento de fase constante		$1/Q(j\omega)^{\alpha_1}$
Elemento de Warburg de difusão semi-infinita		$\sigma_1/(j\omega)^{1/2}$

2.5.4.3 Impedância eletroquímica em eletrodos de baterias chumbo-ácido

Brik e Ben Ammar (2013) analisaram a degradação de baterias chumbo-ácido utilizando a árvore de falhas, onde a cadeia de causalidade foi estabelecida usando os elementos básicos do circuito elétrico equivalente da bateria. Os fenômenos eletroquímicos que acontecem simultaneamente nos eletrodos negativo e positivo da bateria, durante os processos de carga e descarga, foram modelados conforme circuito equivalente mostrado na Figura 21, onde E^{0+} e E^{0-} são os potenciais de equilíbrio de cada eletrodo, e o potencial total da bateria é a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos ($E_{eq} = E^{0+} - E^{0-}$). Além destes, são representados no circuito: R_{1c} e R_{2c} são as resistências dos vários conectores, R_e é a resistência do eletrólito, C_{1dl} e C_{2dl} representam a capacitância da dupla camada em cada eletrodo, R_{1tc} e R_{2tc} representam o fenômeno de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito e $Z_{1\omega}$ e $Z_{2\omega}$ representam o fenômeno de difusão.

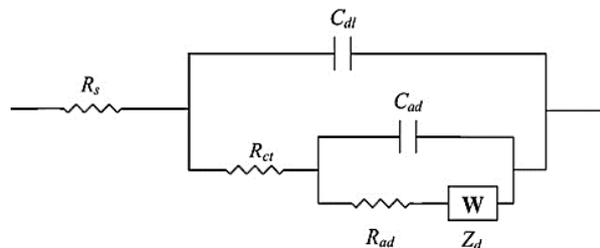
Figura 21: Circuito elétrico equivalente representando os fenômenos eletroquímicos durante carga e descarga de bateria chumbo-ácido.



Fonte: BRIK e BEN AMMAR, 2013.

Rezaei Niya et al. (2010) derivaram, com base nos processos interfaciais fundamentais que ocorrem no eletrodo, ou seja, com base nos mecanismos eletroquímicos de carga/descarga que ocorrem no eletrodo, o circuito equivalente global representando o eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido, apresentado na Figura 22.

Figura 22: Circuito equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.



Fonte: REZAEI NIYA et al., 2010.

O circuito equivalente apresentado na Figura 22 é formado pelos seguintes componentes: R_{ct} é a resistência a transferência de carga, C_{dl} é a capacitância da dupla camada, R_s é a resistência ôhmica da solução, C_{ad} é a capacitância da camada adsorvida, R_{ad} é a resistência da camada adsorvida, Z_d é a impedância de Warburg.

Rezaei Niya et al (2010) também reportaram a comparação de dados experimentais e numéricos de impedância de dois eletrodos negativos de diferentes áreas eletroquimicamente ativas ($10,7 \text{ m}^2$ e $4,73 \text{ m}^2$). Os dados experimentais foram ajustados com o modelo que rege o

circuito equivalente apresentado anteriormente na Figura 22, e os resultados teóricos apresentaram excelente concordância com a contraparte experimental.

A tendência dos dados experimentais obtidos por Rezaei Niya et al. (2010) é também reportada por D'Alkaine et al. (2009), onde estes realizaram estudos de impedância eletroquímica em eletrodos positivos e negativos de baterias chumbo-ácido.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto de pesquisa foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) na unidade acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG/CCT/UAEQ) que dispõe de todos os equipamentos necessários a realização deste trabalho.

3.1 Sistema experimental

Para obter todos os resultados apresentados neste trabalho, utilizou-se um sistema composto por notebook (1), potenciostato modelo SP-150 da marca *biologic* (2), célula eletroquímica (3) e balão de gás nitrogênio comprimido (4), conforme Figura 23.

Figura 23: Sistema utilizado para realização dos ensaios eletroquímicos composto por notebook (1), potenciostato (2), célula eletroquímica (3) e balão de gás nitrogênio comprimido (4).

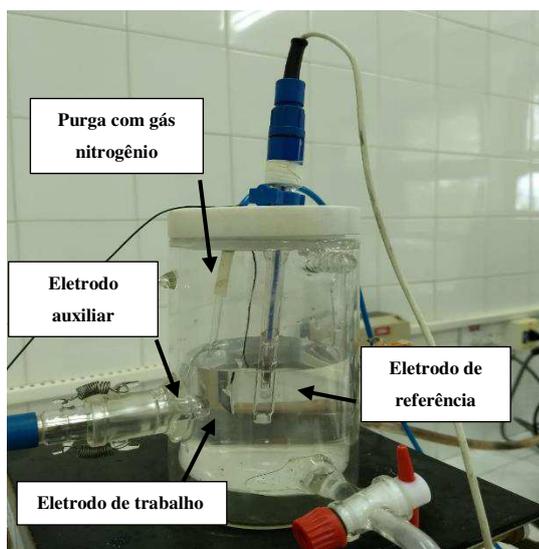


Os dados foram obtidos e processados através do software EC-Lab – *Techniques and Applications* V. 11.01 da *biologic*. Para não ocorrer a influência de reações eletroquímicas paralelas como a redução do oxigênio (O_2), utilizou-se uma purga com gás nitrogênio (N_2) quinze minutos antes do início dos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

3.1.1 Célula eletroquímica

Para estudar a influência dos íons metálicos contaminantes no eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido com o auxílio das técnicas de polarização linear e cronopotenciometria, utilizou-se uma célula eletrolítica de vidro com volume de 0,3 L composta por três eletrodos conforme Figura 24.

Figura 24: Célula eletrolítica utilizada nos ensaios eletroquímicos.



3.1.1.1 Eletrodo de trabalho

Tomou-se como eletrodo de trabalho uma placa de chumbo construída a partir de uma fita de liga metálica de chumbo laminado fornecida pelo Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura (ITEMM), com área de $A = 1 \text{ cm}^2$ imerso no eletrólito.

Um fio de cobre foi soldado na parte traseira da amostra para fazer a conexão com o sistema. A superfície traseira, a solda e as laterais são isoladas com a resina acrílica Mcoat-D, permitindo que apenas a área frontal ficasse exposta e em contato com o eletrólito.

Figura 25: Eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos

As amostras da placa de chumbo laminada foram previamente polidas com lixas d'água 3M - 600, utilizando água corrente como lubrificante e removedor de resíduos, para remover as camadas superficiais de óxidos, sulfatos e impurezas.

A composição da liga de chumbo utilizada para construir o eletrodo de trabalho foi determinada por Queiroz (2014), e é apresentada aqui na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Composição da liga de chumbo utilizada no eletrodo de trabalho.

Elemento	Composição Química (%)
Estanho	1,350000
Alumínio	0,010000
Cálcio	0,050000
Arsênio	0,000490
Cobre	0,002300
Ferro	0,000173
Bismuto	0,016600
Prata	0,007000
Zinco	0,000418
Antimônio	0,000480
Chumbo	98,562539

Fonte: QUEIROZ, 2014.

3.1.1.2 Eletrodo de referência e eletrodo auxiliar

Como os experimentos foram conduzidos numa célula de três eletrodos, além do eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo de referência MSRE (Mercury Sulfate Reference Electrode) composto por $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, modelo XR 200 da marca Radiometer, que apresenta

potencial de 0,650 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, associado ao contra-eletrodo inerte de platina (Pt). Todos os potenciais relatados neste trabalho são expressos em relação ao MSRE, a menos que seja indicado o contrário.

3.1.1.3 Eletrólitos

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

Neste estudo foram empregadas cinco composições de solução aquosa de H_2SO_4 :

1. Solução ácida isenta de contaminantes (BRANCO);
2. Solução ácida dopada com 1 ppm do íon metálico Cu^{2+} ;
3. Solução ácida dopada com 1 ppm do íon metálico Fe^{3+} ;
4. Solução ácida dopada com 1 ppm do íon metálico Mn^{2+} ;
5. Solução ácida dopada com 1 ppm de cada íon metálico, Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} (SINÉRGICO);

Para dopagem do eletrólito, foram utilizadas soluções matrizes Titrisol® de cada íon, que apresentavam concentração 1000 ppm, da marca MERK.

Selecionou-se para estudo, os íons metálicos contaminantes que mais influenciaram o potencial de evolução de hidrogênio em estudo previamente desenvolvido por Oliveira (2018): Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} .

3.2 Ensaios eletroquímicos

Exceto na técnica de polarização potenciodinâmica, em que se empregou apenas o eletrólito isento de íons metálicos contaminantes, em todos os demais ensaios eletroquímicos utilizou-se além da solução ácida sem a presença de íons metálicos contaminantes, as soluções ácidas dopadas individualmente com íons metálicos contaminantes, verificando-se também o efeito conjunto (sinérgico) dos íons metálicos.

Para os ensaios de cronopotenciometria, voltametria cíclica e impedância eletroquímica, as curvas obtidas empregando-se o eletrólito isento de contaminação serviram como curvas de referência (branco), para estudo comparativo com aquelas curvas obtidas a partir de ensaios em que se empregaram os eletrólitos contaminados.

3.2.1 Polarização Potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica foi utilizada com a finalidade de obter a densidade de corrente na qual há a produção de gás hidrogênio na superfície do eletrodo de chumbo, imerso na solução de H_2SO_4 isenta de contaminantes.

A varredura de potencial foi realizada a uma taxa de varredura de 20 mV/s no intervalo de $E_i = 0 \text{ V}$ a $E_f = -1,0 \text{ V}$. Ambos os potenciais foram definidos em relação ao potencial de circuito aberto.

3.2.2 Cronopotenciometria

Aplicou-se a densidade de corrente de evolução de H_2 , previamente determinada por polarização potenciodinâmica, ao eletrodo de trabalho de chumbo, visando avaliar a variação do potencial de evolução de hidrogênio no eletrodo de chumbo imerso nas soluções de H_2SO_4 dopadas com os íons metálicos contaminantes, para posterior estudo comparativo.

3.2.3 Voltametria cíclica

Para obtenção dos voltamogramas cíclicos, utilizou-se uma velocidade de varredura de potencial de 20 mV/s, numa janela de potencial de $-0,5 \text{ V}$ a -1 V vs $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$. O potencial é varrido inicialmente no sentido catódico, partindo do potencial de equilíbrio do eletrodo (por volta de $-0,7 \text{ V}$) até -1 V , onde a varredura se inverte, percorrendo então o eletrodo no sentido anódico até o potencial de $-0,5 \text{ V}$.

Não se realizou a nitrogenação da solução ácida durante os ensaios de voltametria cíclica, apenas durante os 15 minutos anteriores ao início do ensaio, de modo a evitar os efeitos convectivos causados pelo borbulhamento do gás.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados para o sistema eletroquímico com a solução ácida de referência (branco), com as soluções ácidas dopadas com íons contaminantes individualmente, e com a solução ácida dopada com os três íons metálicos em conjunto (sinérgico).

3.2.4 Impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na faixa de frequência de 200 KHz a 15 mHz, em espaço logaritmo com 6 pontos por década logarítmica. A amplitude do sinal de excitação aplicado foi de 10 mV.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados para o sistema eletroquímico com a solução ácida de referência (branco), com as soluções ácidas dopadas com íons contaminantes individualmente, e com a solução ácida dopada com os três íons metálicos em conjunto (sinérgico).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

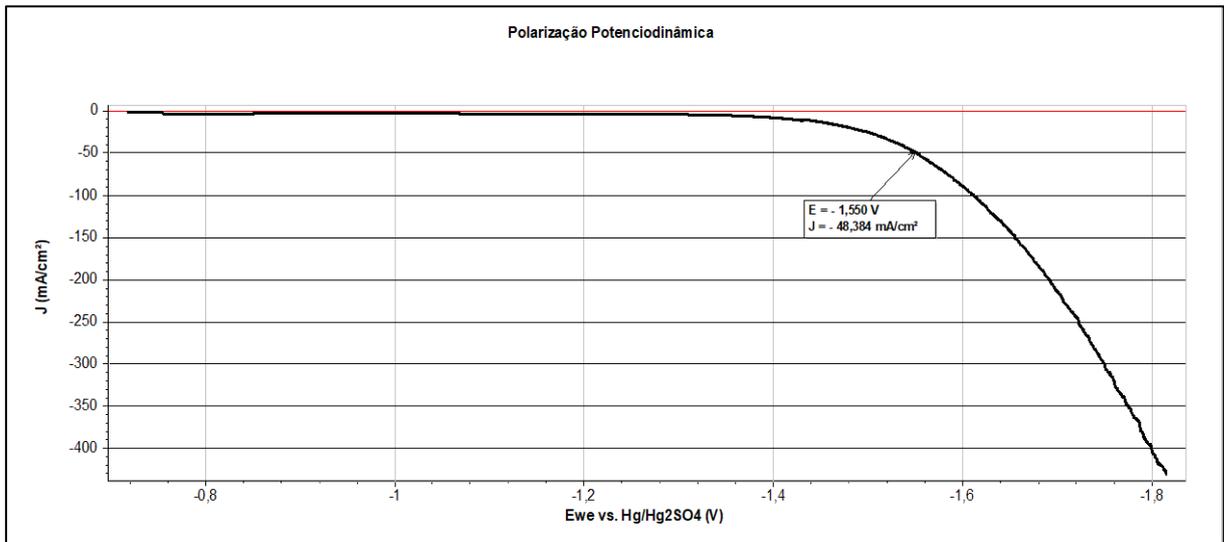
4.1 Polarização potenciodinâmica

A resposta obtida no ensaio de polarização linear está apresentada na Figura 26 abaixo. Este ensaio foi realizado para o sistema eletroquímico com a solução ácida pura, isenta de íons metálicos contaminantes. A varredura foi realizada no intervalo de 0 a -1 V, ambos vs E_{oc} .

Evidenciou-se que gás hidrogênio (H_2) é formado e desprendido em pequena quantidade na superfície do eletrodo de chumbo a partir de aproximadamente $-1,3$ V, e a partir deste potencial é constatado um aumento gradual na densidade de corrente (J) catódica até o fim da varredura, devido ao progressivo aumento na produção de gás hidrogênio. Tomou-se o valor de $-1,3$ V como o potencial de evolução de H_2 . No entanto, para os ensaios posteriores de cronopotenciometria, optou-se por utilizar o potencial de $-1,55$ V, que fornece uma visível evolução deste gás em grandes quantidades, de modo a garantir a contínua produção de hidrogênio na superfície do eletrodo durante os ensaios cronopotenciométricos.

O ponto indicado na Figura 26 indica o potencial de $-1,55$ V, que fornece uma densidade de corrente de $-48,38$ mA/cm². Selecionou-se esse valor de densidade de corrente uma vez que valores de densidade de corrente mais elevados podem dificultar a deposição dos íons metálicos na superfície do eletrodo de trabalho de chumbo, visto que altos valores para a densidade de corrente favorecem uma maior produção de moléculas de gás hidrogênio na superfície do chumbo, que evitariam a aproximação e deposição dos íons metálicos, impedindo o estudo proposto neste trabalho. Uma grande produção de hidrogênio no eletrodo de trabalho pode também afetar a leitura do potencial durante os ensaios, gerando ruídos nos dados experimentais.

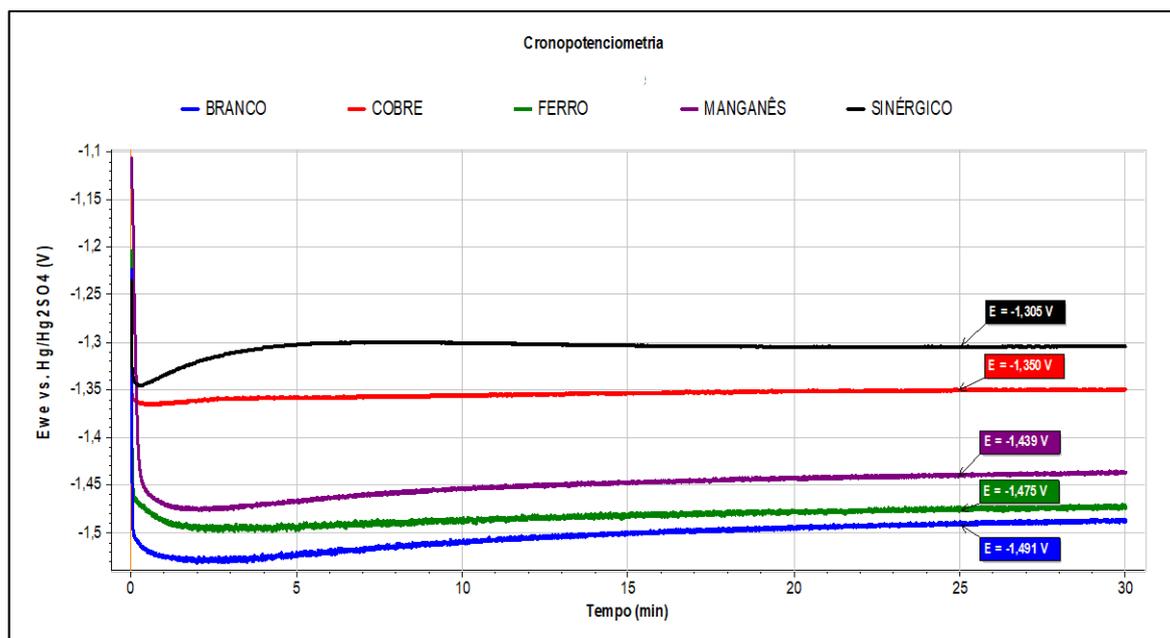
Figura 26: Curva potenciodinâmica para a solução isenta de contaminação por íons metálicos.



4.2 Cronopotenciometria

A contaminação da solução eletrolítica implica em alterações no sistema eletroquímico estudado. A dupla camada elétrica é alterada devido a deposição/aderência de íons metálicos na superfície do metal ou pela simples presença destes íons contaminantes na camada mais externa da dupla camada elétrica. Desse modo, ao ser transpassado por uma corrente catódica, a dupla camada elétrica que se forma com os íons contaminantes na superfície do eletrodo de trabalho faz com que o potencial de evolução do gás se altere, favorecendo ou não a formação de hidrogênio molecular.

A Figura 27 mostra os resultados para os ensaios cronopotenciométricos realizados e a Tabela 5 sintetiza esses resultados, apresentando o potencial de cada efeito após 25 minutos de ensaio, tempo no qual não ocorre mais variação significativa no potencial de eletrodo.

Figura 27: Curvas cronopotenciométricas para efeitos individuais e sinérgico.**Tabela 5:** Efeitos e respectivos potenciais de evolução de hidrogênio

Efeito	Cor	Potencial (V)	Deslocamento de potencial em relação ao BRANCO (V)
BRANCO	AZUL	-1,491	-
FERRO	VERDE	-1,475	0,016
MANGANÊS	ROXO	-1,439	0,051
COBRE	VERMELHO	-1,350	0,141
SINÉRGICO	PRETO	-1,305	0,186

A partir da Figura 27 e dos dados da Tabela 5 é possível constatar que o potencial de evolução de hidrogênio em uma determinada densidade de corrente depende do tempo de polarização e da natureza dos íons presentes na solução.

Observa-se que todos os íons metálicos contaminantes, assim como o efeito sinérgico destes, deslocam o potencial de evolução de hidrogênio para valores mais anódicos (mais positivos), quando comparados ao efeito BRANCO, que concerne a solução isenta de íons metálicos contaminantes. Verifica-se que os íons metálicos Fe^{3+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} deslocaram, nesta ordem, o potencial de evolução de hidrogênio para -1,475 V, -1,439 V e -1,350 V, conforme Tabela 5. Desse modo, estas três espécies contaminantes, na concentração de 1 ppm, podem ser caracterizadas como eletrocatalisadoras de hidrogênio, já que diminuíram o potencial de evolução de hidrogênio em 0,016 V (Fe^{3+}), em 0,051 V (Mn^{2+}) e em 0,141 V (Cu^{2+}) em relação ao potencial de evolução desse gás na solução livre de contaminação, facilitando a formação e evolução do H_2 na superfície do eletrodo de chumbo.

Da mesma maneira, o efeito sinérgico dos três íons metálicos deslocou o potencial de evolução do gás H_2 na superfície do eletrodo de chumbo de -1,491 V, referente a solução isenta de contaminação, para -1,305 V, sendo este o maior deslocamento de potencial dentre os efeitos estudados.

Em vista dos resultados apresentados, evidencia-se que o íon Cu^{2+} assim como o efeito sinérgico dos íons metálicos estudados apresentam forte influência no potencial de evolução do gás hidrogênio, deslocando este potencial para valores mais anódicos que o deslocamento de potencial causado pelos íons Mn^{2+} e Fe^{3+} .

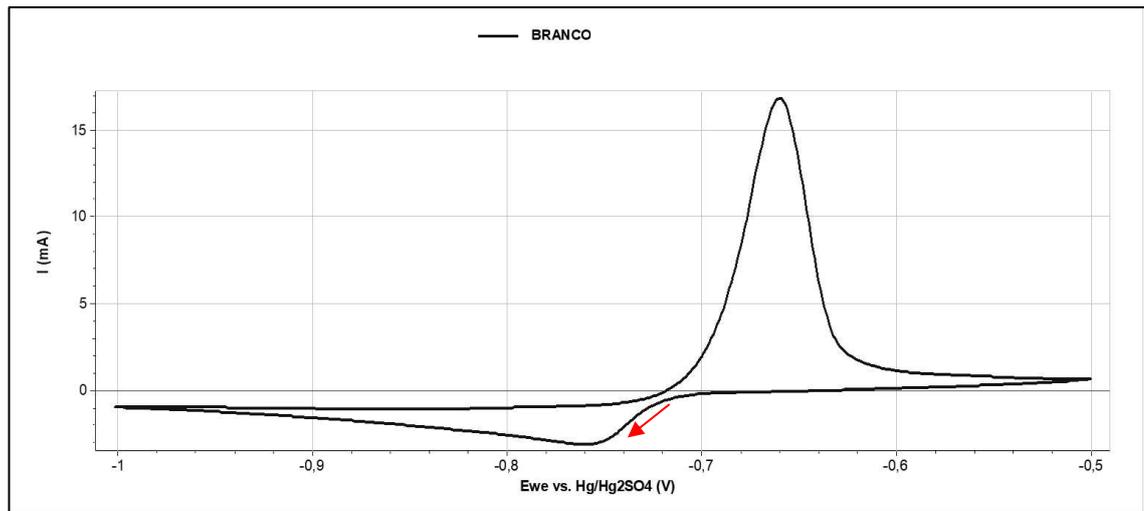
Nota-se que os íons Mn^{2+} e Fe^{3+} influenciaram fracamente o potencial em que o gás hidrogênio é evoluído na superfície do chumbo, fato que pode ser atribuído a uma baixa adsorção desses íons metálicos ao substrato metálico estudado (chumbo) ou ainda devido à baixa concentração dessas espécies contaminantes em solução.

A forte influência do íon Cu^{2+} e dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} em conjunto mostra que estas espécies químicas devem ter suas quantidades reduzidas nas soluções recicladas de baterias automotivas, visando-se evitar problemas de formação de gás hidrogênio com consequente perda de água e aumento da densidade da solução eletrolítica, efeitos estes já sabidamente nocivos ao funcionamento e a vida útil da bateria.

4.3 Voltametria cíclica

A Figura 28 apresenta o voltamograma cíclico obtido para a solução isenta de contaminação (branco) e a Figura 30 apresenta tanto o referente ao branco como aos eletrólitos contaminados. Todos foram obtidos a uma varredura de 20 mV/s realizada no intervalo de -1,0 V a -0,5 V vs. Hg/Hg₂SO₄, faixa de potencial, de acordo com Pavlov (2011), designada de “região de potencial PbSO₄”, em virtude do sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ formado nessa região de potencial. Intervalos de varredura com limite superior de potencial mais anódico (ou seja, maior que -0,5 V) acarretam a formação de outras espécies de chumbo, como sulfatos básicos, óxidos e dióxidos de chumbo. Desta forma, no intervalo de potencial estudado, as únicas espécies de chumbo são o Pb metálico e o PbSO₄ formado pela oxidação do Pb metálico.

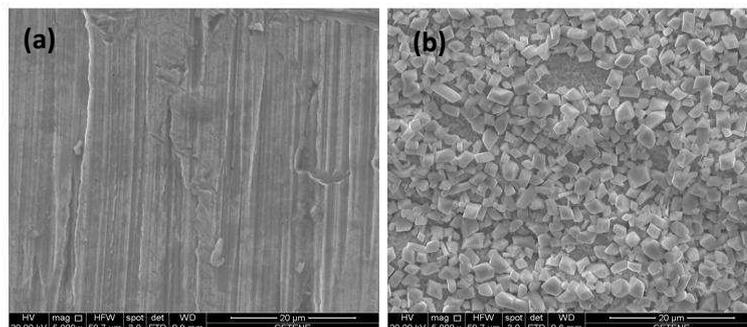
Figura 28: Voltamograma cíclico para o eletrólito isento de contaminação.



Na Figura 28, a existência do pico anódico por volta de $-0,65$ V está relacionada a oxidação de Pb em PbSO_4 . Durante a varredura de potencial positiva (anódica), a corrente aumenta devido à reação eletroquímica de oxidação do Pb com formação de íons Pb^{2+} . A medida que a varredura caminha para potenciais mais positivos, uma camada de PbSO_4 (oriundo da reação do Pb^{2+} com íons SO_4^{2-} provenientes da solução) é formada na superfície do eletrodo de chumbo e o pico aparece na curva. A camada de sulfato de chumbo originada exerce um efeito passivante no eletrodo e como consequência a corrente decai rapidamente.

Queiroz (2014) observou a existência da camada de cristais cúbicos de sulfato de chumbo sobre a superfície do eletrodo de chumbo, a partir de imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) após ensaio potenciodinâmico cíclico em H_2SO_4 , conforme Figura 29 abaixo, onde a imagem (a) é referente a amostra de chumbo antes do ensaio eletroquímico e a imagem (b) se refere a amostra após o ensaio.

Figura 29: MEV para a amostra de chumbo (a) antes e (b) após o ensaio de polarização cíclica, com aproximação de 5000x.

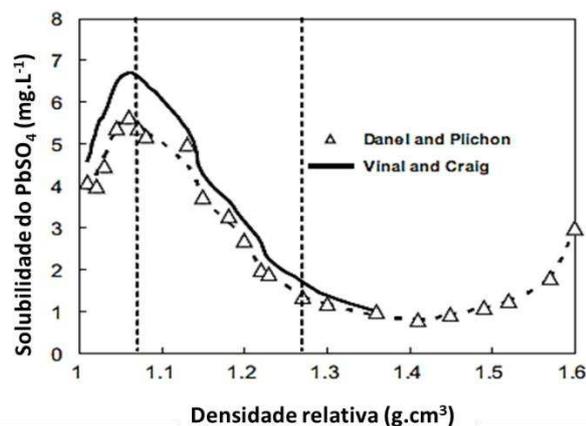


Fonte: QUEIROZ, 2014.

Já com relação a varredura catódica, o pico de corrente por volta de $-0,77\text{ V}$ na Figura 28 está relacionado a redução dos cristais de PbSO_4 à Pb . A corrente catódica resultante apresenta também uma pequena contribuição da formação do gás hidrogênio na superfície do eletrodo, já que durante toda a varredura catódica ocorre evolução de gás hidrogênio em baixas velocidades de formação e com pouca coalescência. De acordo com Guo et al (2000), os cristais de PbSO_4 se dissolvem em íons Pb^{2+} e SO_4^{2-} , seguido da difusão dos íons SO_4^{2-} para o seio da solução e da difusão dos íons Pb^{2+} para a reação na superfície, onde ganham elétrons e são reduzidos. Desde que a transferência de elétrons é muito mais rápida que a transferência de massa, a difusão de ambos os íons Pb^{2+} e SO_4^{2-} são os passos determinantes da velocidade de reação eletroquímica catódica e dependem da estrutura do filme de PbSO_4 , isto é, se a camada passiva é formada por grandes ou por pequenos cristais de sulfato de chumbo.

A discrepância na intensidade de corrente entre os picos de oxidação e redução pode ser explicada pela baixa solubilidade do PbSO_4 em solução aquosa de ácido sulfúrico $1,28\text{ g.cm}^3$, de modo que grandes quantidades de cristais de PbSO_4 tem condições de formação e crescimento na superfície do eletrodo. Conforme pode ser observado na Figura 30, proveniente dos estudos independentes de Danel e Plichon (triângulos) e de Vinal e Craig (linha preenchida), a solubilidade dos cristais de sulfato de chumbo depende da densidade do eletrólito de ácido sulfúrico, e é de cerca de $1,5\text{ mg.L}^{-1}$ para uma solução ácida de $1,28\text{ g.cm}^3$.

Figura 30: Solubilidade do PbSO_4 vs. concentração da solução ácida de H_2SO_4 .



Fonte: Adaptado de PAVLOV, 2011.

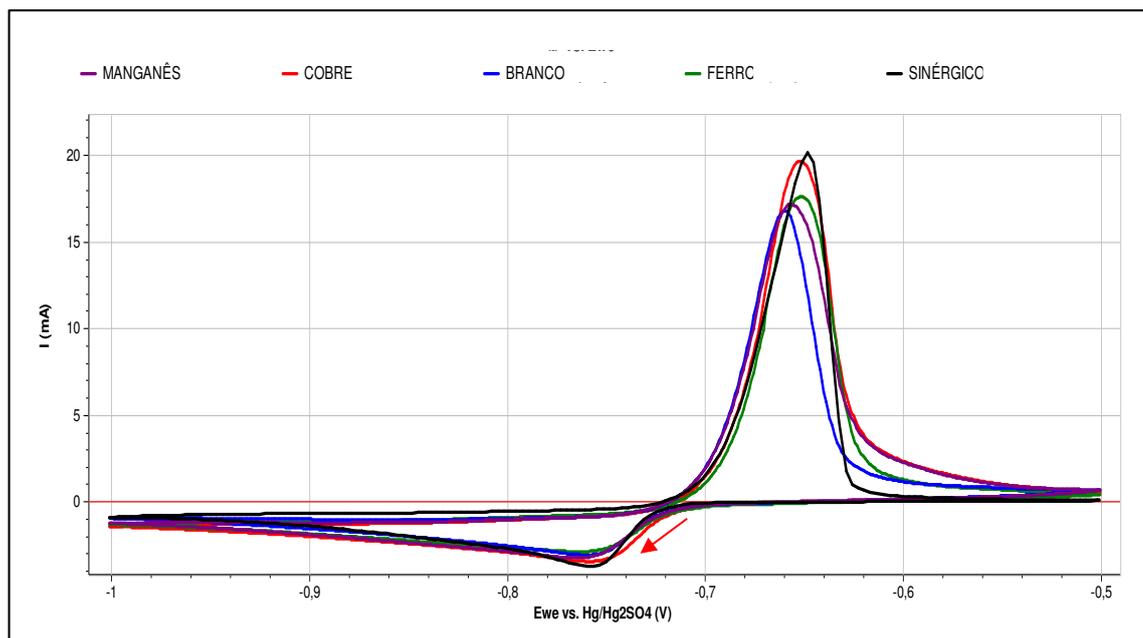
Dessa maneira, os cristais de PbSO_4 que não são dissolvidos para a solução ácida atuam na passivação da superfície do eletrodo de chumbo, oferecendo, conseqüentemente, uma maior

resistência a transferência de cargas através desta camada, o que resulta na medição de menores intensidades de corrente.

A diferença entre as intensidades dos picos anódicos e catódicos evidenciam também a irreversibilidade da reação superficial $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ em solução de ácido sulfúrico, na região de potencial estudada, uma vez que a maior quantidade das espécies oxidadas durante a varredura anódica não voltam a ser reduzidas na varredura inversa, ou seja, as quantidades de carga envolvidas nas varreduras catódica e anódica não são idênticas. Além disso, os potenciais de oxirredução não são coincidentes, evidenciando o caráter irreversível desse processo.

A Figura 31 apresenta tanto o voltamograma referente ao branco como os referentes aos eletrólitos contaminados. Nos sistemas com soluções contaminadas, além das reações descritas anteriormente, ocorrem também reações paralelas de oxidação e redução dos íons contaminantes na superfície do eletrodo de chumbo.

Figura 31: Voltamogramas cíclicos para os eletrólitos livres de contaminação e contaminados.



A Tabela 6 apresenta os potenciais e correntes de pico anódicos e catódicos dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 31, para os efeitos branco, individuais e sinérgico. A intensidade de corrente dos picos foi determinada com a ferramenta Peak Analysis, presente no software Ec-Lab V11.01. Os picos catódicos são apresentados em mais detalhes na Figura 32, enquanto os picos anódicos são mostrados detalhadamente na Figura 33.

Tabela 6: Potenciais e correntes de pico obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos.

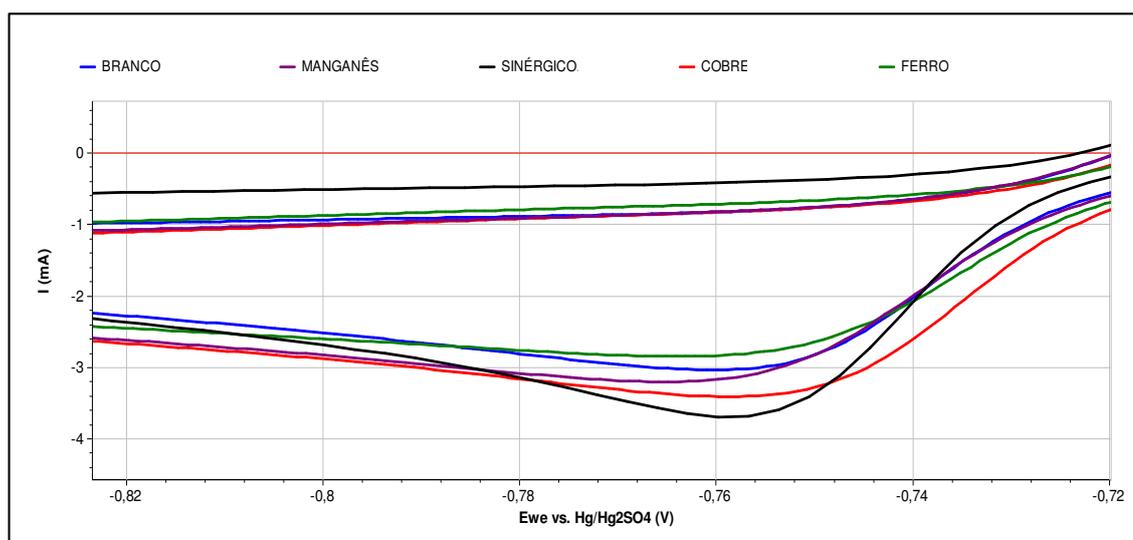
Efeito	Potencial de pico catódico	Corrente de pico catódico	Potencial de pico anódico	Corrente de pico anódico
	E_{pc} (V)	I_{pc} (mA)	E_{pa} (V)	I_{pa} (mA)
BRANCO	-0,760	-3,025	-0,660	16,85
FERRO	-0,763	-2,837	-0,652	17,64
MANGANÊS	-0,765	-3,191	-0,657	17,23
COBRE	-0,762	-3,398	-0,652	19,72
SINÉRGICO	-0,762	-3,678	-0,649	20,24

A intensidade de corrente dos picos anódicos cresce na seguinte sequência de efeitos:

BRANCO < MANGANÊS < FERRO < COBRE < SINÉRGICO

ao passo que a intensidade dos picos catódicos cresce na seguinte ordem:

FERRO < BRANCO < MANGANÊS < COBRE < SINÉRGICO

Figura 32: Detalhe dos picos catódicos presentes na Figura 31.

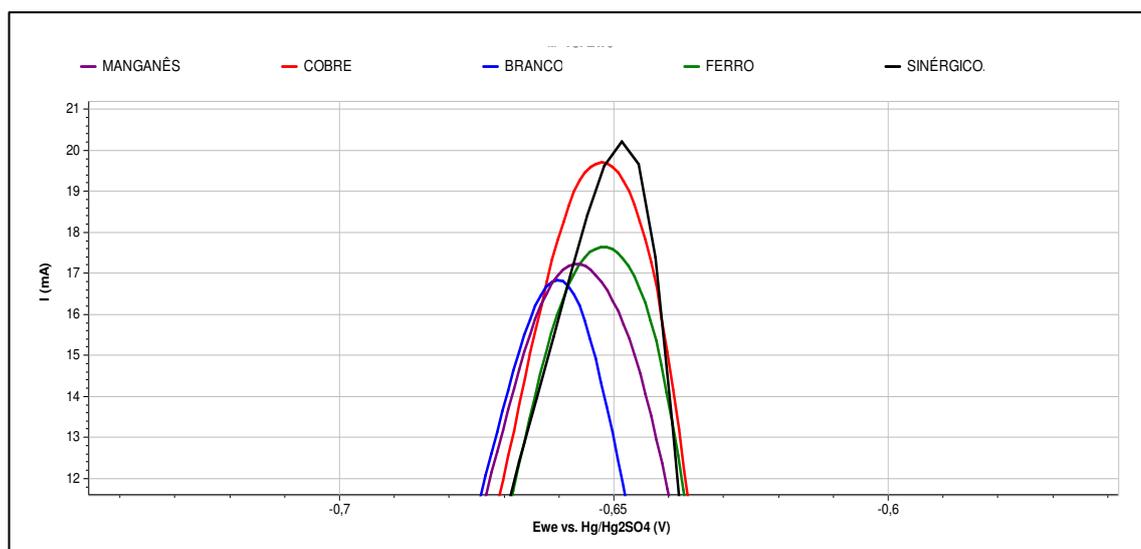
Pode-se observar na Figura 32 que a intensidade de corrente do pico catódico referente a solução contendo os íons Fe^{3+} foi menor que a intensidade de corrente referente ao pico da solução isenta de contaminantes. Infere-se desse resultado, que os íons Fe^{3+} apresentam dificuldade em serem reduzidos nas condições do experimento, provavelmente devido sua baixa adsorção sobre o metal de base o que corrobora com os resultados apresentados pela cronopotenciometria, resultando em uma quantidade relativamente pequena destes íons que chegam a ser reduzidos na superfície eletródica.

O comportamento destes íons metálicos pode ser devido à forte interação com as moléculas de água do solvente ou com outros ligantes como o íon sulfato (SO_4^{2-}), de modo que

a interação do íon solvatado com o substrato eletródico não é forte o suficiente para distorcer as camadas de solvatação, favorecendo dessa forma, a permanência da bainha de solvatação em torno do íon, impedindo a aproximação e a efetiva adsorção destes contaminantes à superfície eletródica.

Por outro lado, constatou-se que o pico de corrente catódica associado a solução dopada com íons Cu^{2+} exibiu a maior intensidade de corrente dentre os efeitos individuais, demonstrando a maior facilidade de adsorção deste íon à superfície do eletrodo de chumbo, quando comparado aos íons Mn^{2+} e Fe^{3+} . Portanto, as interações dos íons cúprico com o substrato eletródico devem se apresentar fortes o suficiente para descaracterizar a bainha de solvatação do íon e deslocar eventuais dipolos que estejam adsorvidos na face do chumbo, permitindo a adsorção desse íon metálico. Logo, a corrente de pico catódica resultante leva em conta, além da redução do sulfato de chumbo, a redução dos íons Cu^{2+} que estão adsorvidos na superfície.

Figura 33: Detalhe dos picos anódicos presentes na Figura 31.



Nas curvas apresentados na Figura 33, o pico anódico para o efeito BRANCO (solução livre de contaminação, e que aqui serve como curva de referência) apresenta a menor intensidade de corrente, dentre os efeitos estudados, enquanto os picos anódicos para as soluções ácidas contaminadas exibem maiores intensidade de corrente, sendo o efeito sinérgico dos contaminantes e o efeito individual dos íons Cu^{2+} os mais significativos dentre os efeitos avaliados.

A elevada corrente de pico anódico relacionada ao cobre leva em conta tanto a contribuição da oxidação do Pb à Pb^{2+} quanto a forte contribuição da oxidação do cobre metálico adsorvido à íon cúprico, já que durante a varredura catódica uma quantidade relativamente grande de íons Cu^{2+} são adsorvidos e reduzidos à cobre metálico (Cu) na superfície metálica de chumbo.

Observa-se na Figura 32 que a corrente de pico catódico relacionada a solução com íons Mn^{2+} se apresenta maior que aquela relacionada a solução contendo íons Fe^{3+} . Entretanto, essa característica se inverte na varredura anódica, onde a intensidade de corrente de pico anódico se mostrou maior para o efeito ferro. Dessa constatação conclui-se que o íon Mn^{2+} apresenta maior facilidade de adsorção na superfície do eletrodo, sendo conseqüentemente reduzido na sua forma metálica em maior quantidade que o íon Fe^{3+} é reduzido em Fe. Porém, o maior pico de oxidação para o efeito ferro indica que o ferro metálico (Fe) formado sobre o substrato de chumbo na varredura catódica fornece mais elétrons durante sua oxidação, reconvertendo-se no íon férrico Fe^{3+} durante esse processo, de acordo com a reação de oxidação 26 abaixo.



Em síntese, enquanto o manganês metálico Mn adsorvido se oxida em Mn^{2+} fornecendo apenas dois elétrons, o ferro metálico Fe é oxidado à Fe^{3+} , contribuindo para a corrente de pico de oxidação com três elétrons, de forma que a intensidade de corrente de pico anódico é maior para o ferro, mesmo adsorvendo à superfície de chumbo em menor quantidade que o íon Mn^{2+} .

Os maiores picos de corrente, tanto o anódico assim como o catódico, são referentes a ação conjunta dos três íons metálicos estudados, ou seja, ao efeito sinérgico de Fe^{3+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} . Em ambos os casos, o aumento na intensidade de corrente dos picos referentes ao efeito sinérgico em relação aos picos associados a solução sem contaminantes foi superior a 20%. Averigua-se a forte atuação conjunta dos íons na superfície eletródica, concordando com a forte influência no deslocamento do potencial de evolução de hidrogênio para valores mais anódicos, conforme mostrado nos ensaios cronopotenciométricos.

4.4 Impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica tanto para o eletrólito puro quanto para os eletrólitos dopados com os íons metálicos são mostrados na Figura 34. Todos os espectros de impedância registrados exibem dois semicírculos capacitivos.

A Figura 35 apresenta o primeiro e menor semicírculo capacitivo com maiores detalhes. Observa-se que a resposta da impedância mudou significativamente após a adição dos íons metálicos na solução eletrolítica. Espectros de impedância similares foram encontrados por Kiani et al. (2007) e por Rezaei Niya et al. (2010).

Figura 34: Espectros de impedância para os eletrólitos livres de contaminação e contaminados.

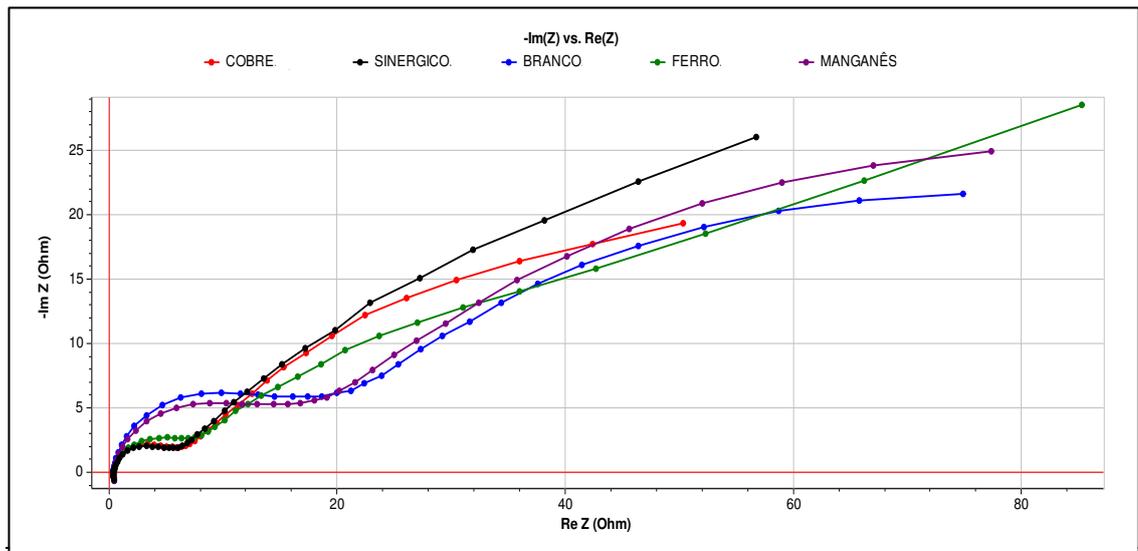
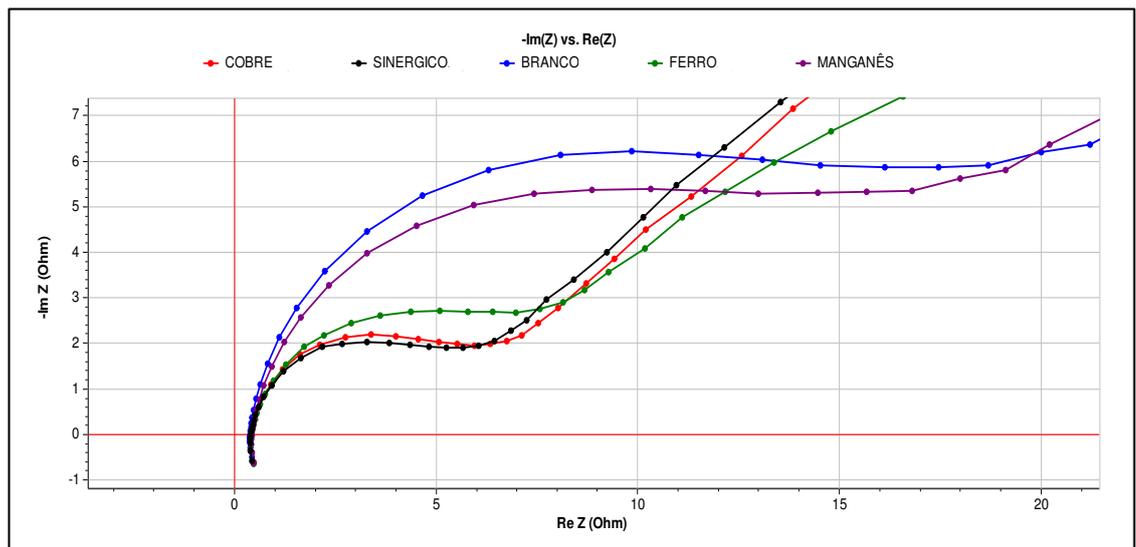


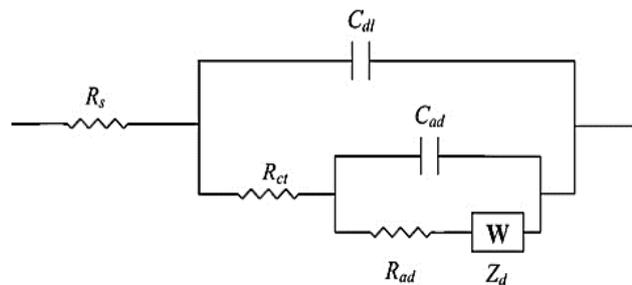
Figura 35: Detalhe do primeiro semicírculo capacitivo.



Sabe-se que um grande número de modelos pode representar com a mesma exatidão um determinado espectro de impedância. Particularmente, um modelo com muitos parâmetros pode ajustar qualquer resposta (PARDO et al., 2006).

Em virtude da semelhança dos espectros de impedância apresentados neste trabalho com os obtidos por Rezaei Niya et al. (2010), optou-se por utilizar o modelo de circuito elétrico equivalente derivado por estes autores, que levaram em conta os processos interfaciais fundamentais que ocorrem no eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido. Este circuito elétrico equivalente já foi apresentado anteriormente na Figura 22, mas por comodidade, é rerepresentado aqui na Figura 36. De acordo com os autores, R_s é a resistência ôhmica da solução, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica, R_{ct} é a resistência à transferência de carga, C_{ad} é a capacitância da camada adsorvida, R_{ad} é a resistência oferecida pela camada adsorvida e Z_d é a impedância de Warburg através da camada adsorvida de sulfato de chumbo.

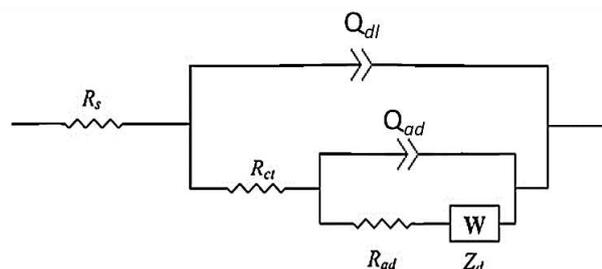
Figura 36: Circuito elétrico equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido.



Fonte: REZAEI NIYA et al., 2010.

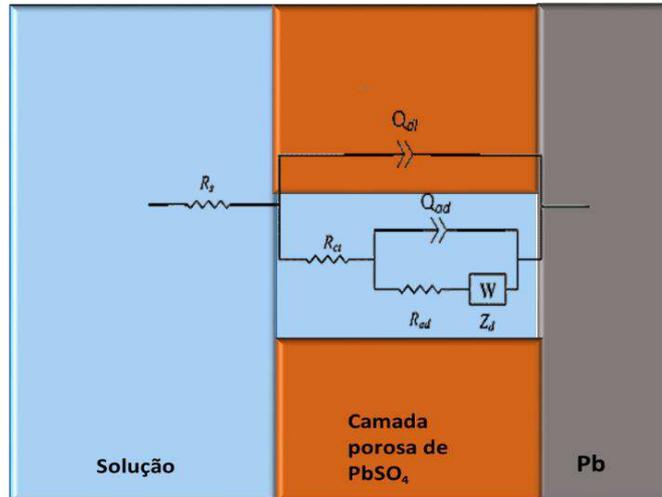
Dificilmente a dupla camada elétrica do eletrodo pode ser considerada um capacitor ideal, devido a diversos fatores como rugosidade, adsorção de espécies, difusão de espécies, dentre outros fatores. Para compensar esses fatores, o elemento de fase constante é utilizado para simular a dupla camada elétrica. Dessa forma, neste trabalho, para análise matemática dos espectros de impedância, o elemento de fase constante Q (do inglês, *constant phase element*, CPE) foi utilizado no lugar do capacitor ideal C , de acordo com a Figura 37.

Figura 37: Circuito elétrico equivalente do eletrodo negativo de baterias chumbo-ácido considerando o elemento constante de fase no lugar do capacitor ideal.



Os elementos do circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de impedância podem ser interpretados considerando a ilustração presente na Figura 38 abaixo:

Figura 38: Representação do circuito elétrico equivalente à interface eletroquímica estudada.



- R_s é a resistência ôhmica da solução ácida;
- Q_{dl} é o elemento de fase constante da dupla camada elétrica formada a partir da superfície do chumbo e que engloba a dupla camada elétrica no interior do poro da camada de sulfato de chumbo. Dessa forma, Q_{dl} pode ser entendido como o elemento de fase constante global do processo;
- R_{ct} é a resistência à transferência de carga através da dupla camada elétrica, podendo ser entendida como a resistência à transferência de carga global do processo;
- Q_{ad} é o elemento de fase constante da camada porosa de sulfato de chumbo;
- R_{ad} é a resistência oferecida pela camada porosa de sulfato de chumbo;
- Z_d é a impedância de Warburg que reflete a resistência oferecida à difusão das espécies dentro dos poros da camada de sulfato de chumbo.

Os parâmetros de impedância são mostrados na Tabela 7 e foram obtidos por meio do ajuste aos dados experimentais de impedância utilizando a ferramenta Zfit do Software Ec-Lab V11.01.

Tabela 7: Parâmetros do circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 36

Efeito	R_s (Ω)	Q_{dl} [mF.s ^(a-1)]	α_{dl}	R_{ct} (Ω)	Q_{ad} [mF.s ^(a-1)]	α_{ad}	R_{ad} (Ω)	Z_d [Ω .s ^{-0,5}]
BRANCO	0,39	0,28	0,84	4,66	41	0,49	25,51	30,87
SINÉRGICO	0,41	0,12	0,93	2,49	25	0,42	5,38	26,83
COBRE	0,42	0,14	0,92	2,46	24	0,31	5,17	24,77
FERRO	0,42	0,19	0,86	2,98	33	0,26	9,86	26,84
MANGANÊS	0,42	0,24	0,91	2,86	30	0,19	6,36	27,61

Observa-se que a resistência do eletrólito R_s se apresenta praticamente a mesma para todos os efeitos, evidenciando que a adição de 1 ppm dos íons metálicos praticamente não altera a condutividade da solução. A contaminação da solução ácida pelos íon Cu^{2+} e pelo efeito sinérgico dos íons resultou nos menores valores para o elemento de fase constante Q_{dl} , indicando que a dupla camada elétrica formada nestes casos apresenta menor acúmulo de cargas iônicas, que pode ser atribuído às reações faradaicas mais intensas envolvendo tanto o íon Cu^{2+} como a sinergia das espécies químicas avaliadas. Evidencia-se que a constante α_{dl} do elemento de fase constante Q_{dl} apresenta valores próximos da unidade, indicando que este elemento de circuito pode ser aproximado por um capacitor ideal sem grande prejuízo ao modelo matemático e a interpretação física do elemento. O aumento no valor de α_{dl} para todos os efeitos estudados pode ser devido a diminuição da heterogeneidade superficial, devido a adsorção dos íons metálicos na sua forma reduzida sobre a superfície do chumbo.

A adição à solução ácida dos íons metálicos resultou em menores valores para R_{ct} , demonstrando a maior facilidade dessas espécies iônicas na troca de carga com o substrato eletrodico, destacando-se as menores resistências a troca de carga relacionada ao íon Cu^{2+} e ao efeito sinérgico dos três íons estudados, fato que corrobora com os resultados obtidos nos ensaios de cronopotenciometria e voltametria cíclica.

É possível observar a partir dos valores relatados para Q_{ad} na Tabela 7 que as espécies do íon Fe^{3+} e Mn^{2+} se acumulam com maior facilidade no interior da camada porosa de $PbSO_4$, se comparados a espécie Cu^{2+} e ao efeito sinérgico dos íons metálicos. Da mesma forma, a resistência oferecida pela camada porosa, R_{ad} , é maior para estas espécies, o que permite inferir que as espécies Fe^{3+} e Mn^{2+} apresentam maior interação com a camada adsorvida de $PbSO_4$. Os valores de α_{ad} estão contidos no intervalo $0 < \alpha_{ad} < 0,5$, reforçando o fato de que essa região do eletrodo é porosa, devido a presença da camada adsorvida de sulfato de chumbo.

A partir da Tabela 7, pode-se constatar também que os valores de Q_{ad} se apresentam cerca de duas ordens de grandeza maiores que os valores referentes a Q_{dl} , dependendo-se que ocorre grande acúmulo de cargas iônicas no interior da camada porosa de $PbSO_4$.

Os dados para a impedância de Warburg, Z_d , através da camada adsorvida para os íons metálicos individuais e efeito sinérgico não apresentaram grande variação entre si, evidenciando que as velocidades de difusão destas espécies através dos poros devem ser semelhantes.

5. CONCLUSÕES

- Todos os íons metálicos estudados deslocam, em maior ou menor grau, o potencial de evolução do gás hidrogênio para valores mais anódicos, facilitando a formação do gás;
- O efeito sinérgico dos íons metálicos Mn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} exerce forte influência no potencial de evolução de H_2 , diminuindo-o em cerca de 0,2V em relação ao potencial de evolução desse gás no eletrólito puro;
- Os voltamogramas cíclicos obtidos possibilitaram visualizar a ação dos contaminantes durante o processo de carga-descarga de uma bateria chumbo-ácido, evidenciando que os íons metálicos de Cu^{2+} são facilmente adsorvidos na superfície do chumbo, o que explica sua forte influência no deslocamento do potencial de evolução de hidrogênio.
- A diferença na intensidade de corrente dos picos anódico e catódico é devido a baixa solubilidade e ao efeito passivante dos cristais de sulfato de chumbo formados a partir da oxidação do chumbo metálico;
- A técnica de impedância eletroquímica possibilitou a caracterização da dupla camada elétrica por meio de um circuito elétrico equivalente, demonstrando a forte interação das espécies iônicas Fe^{3+} e Mn^{2+} com a camada adsorvida de sulfato de chumbo e evidenciando grande acúmulo de todas as espécies estudadas nesta camada.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência de outros íons metálicos contaminantes sobre o potencial de evolução de hidrogênio.
- Avaliar a influência da concentração dos íons metálicos contaminantes sobre o potencial de evolução de hidrogênio.
- Avaliar outros circuitos elétricos equivalentes para ajustar os dados de impedância eletroquímica.

REFERÊNCIAS

- BERNDT, D. Valve-regulated lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, Journal of Power Sources Volume 100. v. 100, n. 1, p. 29–46, 30 nov. 2001.
- BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS. **EC-Lab software Analysis and Data Process**, 2017.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. Universidade de Coimbra, Portugal: Oxford University Press, 1993.
- BRIK, K.; BEN AMMAR, F. Causal tree analysis of depth degradation of the lead acid battery. **Journal of Power Sources**, v. 228, p. 39–46, 2013.
- BRINIC, S.; METKOS-HUKOVIC, M.; BABIC, R. Impedance spectroscopy as a tool for characterization of surface films on lead and lead alloys. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v.8, n. 4, p. 273, 2005.
- CARDOSO, P. E. DOS R. Estudo de correlação de parâmetros elétricos terminais com características de desempenho em baterias. 2005.
- CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, p. 796–804, 2006.
- COELHO, K. D. **Estudo de uma fonte ininterrupta de corrente contínua de baixa potência gerenciada por um microcontrolador**. Florianópolis - SC: UFSC, 2001.
- CRAIG, D. N.; VINAL, G. W. Solubility of lead sulfate in solutions of sulfuric acid, determined by dithizone with a photronic cell. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 22, n. 1, p. 55, jan. 1939.
- D'ALKAINE, C. V.; MENGARDA, P.; IMPINNISI, P. R. Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy measurements of single negative and positive lead-acid battery plates. **Journal of Power Sources**, 7th International Conference on Lead-Acid Batteries, Varna, Bulgaria, 9-12 June 2008. v. 191.
- DANEL, V.; PLICHON, V. Study of Pb(II) in various H₂O-H₂SO₄ mixtures by differential pulse polarography: solubility of lead sulphate, diffusion coefficient of Pb(II) and half-wave potential of Pb(Hg)/Pb(II). **Electrochimica Acta**, v. 27, n. 6, p. 771–774, 1 jun. 1982.
- DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2ª ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Koogan S.A., 1981.
- DUARTE, R. C. O. **Relatório das atividades realizadas no setor de empastamento da empresa Acumuladores Moura S/A**. Campina Grande -PB: UFCG, 2016.
- EDSON ANTONIO TICIANELLI; GONZÁLEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª ed. São Paulo - SP: EdUSP, 1998. v. 17

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

GUO, Y. et al. The electrochemical behavior of PbSO₄ with different structures on Pb. **Journal of Power Sources**, v. 85, n. 1, p. 38–43, 1 jan. 2000.

HARIO, P. **Continuous metal casting machine**, 14 jun. 1955. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2710433/en>>. Acesso em: 11 abr. 2018

JOLLY, R.; RHIN, C. The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropylene. **Resources, Conservation and Recycling**, Recycling of Materials in Industry. v. 10, n. 1, p. 137–143, 1 abr. 1994.

KIANI, M. A. et al. Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb–Ca–Sn alloy in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 50, n. 4, p. 1035–1045, 1 abr. 2008.

LAM, L. T. et al. Influence of residual elements in lead on oxygen- and hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, Celebration of lead-acid 150 years. v. 195, n. 14, p. 4494–4512, 15 jul. 2010.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5^a ed. São Paulo - SP: Editora Blucher, 1999.

LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. 1^a ed. Nova York - EUA: 1984.

MANTELL, C. L. **Batteries and energy systems**. 2^a ed. Nova York - EUA: McGraw-Hill, 1983.

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

NECKEL, I. T. **Crescimento e morfologia de ligas de Co_xFe_{100-x} eletrodepositadas sobre Si (111) tipo-n**. Curitiba - PR: UFPR, 2009.

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

O-S-801 F SULFURIC ACID ELECTROLYTE. Disponível em: <http://everyspec.com/FED_SPECS/O/O-S-801F_36142/>. Acesso em: 28 jun. 2018.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PALMER, R. V. **Estudo da sulfatação durante a formação de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido**. Curitiba - PR: UFPR, 2008.

PARDO, A. et al. Enhanced corrosion resistance of A3xx.x/SiCp composites in chloride media by La surface treatments. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 21, p. 4367–4378, 1 jun. 2006.

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

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

PROENÇA, M. B. **Deterioração de aços em refinarias de petróleo e seu controle por impedância eletroquímica**. Campinas - SP: UNICAMP, 1998.

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

RAND, D. A. J. et al. **Valve-Regulated Lead-Acid Batteries**. [s.l.] Elsevier, 2004.

REZAEI NIYA, S. M.; HEJABI, M.; GOBAL, F. Estimation of the kinetic parameters of processes at the negative plate of lead-acid batteries by impedance studies. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5789–5793, 1 set. 2010.

REZAEI, B.; HAVAKESHIAN, E.; HAJIPOUR, A. R. Influence of acidic ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical and corrosion behaviors of lead-acid battery. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 2, p. 421–430, 2011.

SANHUEZA, A. E. C. **Desenvolvimento na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido: processos alternativos de recuperação de chumbo**. Bauru -SP: UNESP, 2007.

SANTORO, P. A. **Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala**. Maringá - PR: Universidade Estadual de Maringá, 2014.

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

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. [s.l.] EdUSP, 2013. v. 1

VISSCHER, W. Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution. **Journal of Power Sources**, v. 1, n. 3, p. 257–266, 1976.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3^a ed. New Jersey - EUA: Editora John Wiley & Sons, 2006.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Edusp, 2003. v. 49

ZHANG, B. et al. Transformation of inert PbSO₄ deposit on the negative electrode of a lead-acid battery into its active state. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 13, p. 4338–4343, 1 jul. 2010.

