

AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM PLACAS DE CHUMBO DE BATERIAS AUTOMOTIVAS.

^[1]Márcia Cristina de Sousa; ^[1]Juliana de Figueiredo Lima; ^[2]Eudésio O. Vilar

^[1]*Discentes do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química-UFCCG.*

marciacrissousa@hotmail.com, flimajuliana@gmail.com

^[2]*Unidade Acadêmica de Engenharia Química-UFCCG, oliveiravilar@gmail.com*

RESUMO: Placas de chumbo metálicas são partes de acumuladores chumbo-ácido que armazenam energia química e a torna em energia elétrica. As ligas de chumbo realizam interações químicas e/ou eletroquímicas em um meio de exposição, solução eletrolítica H_2SO_4 , resultando em produtos de corrosão e liberação de energia. A corrosão tem como intuito a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica em um meio geralmente aquoso, os fatores que interferem na aceleração da corrosão é o tipo de material, o meio corrosivo e as condições operacionais do processo. A partir da referência de que a vida útil de uma bateria pode ser comprometida através da sulfatação da liga de chumbo catódica, desta forma este trabalho avaliou a suscetibilidade a corrosão destas ligas através da técnica eletroquímica Resistência a Polarização (R_p). Essa técnica submete às amostras a um ataque corrosivo possibilitando a avaliação do comportamento de resistência a corrosão das mesmas, fornecendo a taxa de corrosão a partir de dados fornecidos pelo software ECLAB V.10.37 do potenciostato Bio-Logic modelo SP-150 de acordo com a norma ASTM-59^[1]. As amostras submetidas aos experimentos foram fabricadas em processos diferentes: fundição e laminação com e sem resfriamento, a partir da comparação dos resultados foi possível selecionar a placa que tem o melhor rendimento de potencial à resistir a sulfatação. Verificou-se que as ligas de chumbo fabricada no processo de laminação com resfriamento obteve melhor desempenho na resistência a corrosão.

Palavras-chave: Técnicas eletroquímicas, Acumuladores, Placas de Chumbo, Taxa de Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho se detém a avaliação e comparação em relação a resistência à corrosão, de placas de chumbo metálicas utilizadas em acumuladores, onde foram processadas em condições de fabricação diferentes, laminadas com e sem resfriamento e fundida; Esta pesquisa foi desenvolvida com a empresa Acumuladores Moura e Laboratório de Engenharia Eletroquímica-UFCEG.

As Placas de chumbo metálicas são partes de bateria chumbo-ácido que armazena energia química e a torna em energia elétrica. As grades de chumbo realizam interações químicas e/ou eletroquímicas em um meio de exposição, neste caso H_2SO_4 diluído a 1N, resulta em produtos de corrosão e liberação de energia.

A partir da referência de que a vida útil de uma bateria (4 anos) pode ser comprometida através da sulfatação da placa de chumbo catódica, desta forma foi necessário avaliar a suscetibilidade a corrosão destas ligas através de técnica eletroquímica.

Vicente Gentil^[2](2002), define corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Os princípios que regem a corrosão é o material metálico utilizado (composição química, tratamentos térmicos e mecânicos, forma, solda, etc.), o meio corrosivo (Composição química, pH, temperatura, impurezas, etc.) e as condições operacionais do processo (movimentos entre material e meio, meios de proteção contra corrosão, operação contínua ou intermitente, etc.). A corrosão pode ocorrer em diferentes meios, mas o mais visto é em meio aquoso, neste caso a corrosão é essencialmente eletroquímica, ou seja, ocorre devido a passagem de corrente elétrica.

Uma das maneiras de avaliar a suscetibilidade dos materiais a corrosão é através das técnicas eletroquímicas, neste trabalho foi realizado o método potencioestático R_p (Resistência a polarização), que aplicado sobre as placas de chumbo analisou a resistência à corrosão, mostrando as diferenças das propriedades e as de melhores resultados na taxa de corrosão.

Este trabalho tem como objetivo a avaliação da taxa de corrosão em placas de chumbo com a utilização da técnica eletroquímica R_p .

1. Teoria

1.1 *Acumuladores e seus componentes*

A bateria de chumbo-ácido foi desenvolvida em 1859 o físico francês Raymond Gaston Planté, ele construiu o primeiro sistema recarregável, formando a base para as baterias secundárias chumbo/ácido usadas até hoje. A bateria de Planté consistia de rolos de chumbo imerso em solução 10% de ácido sulfúrico.

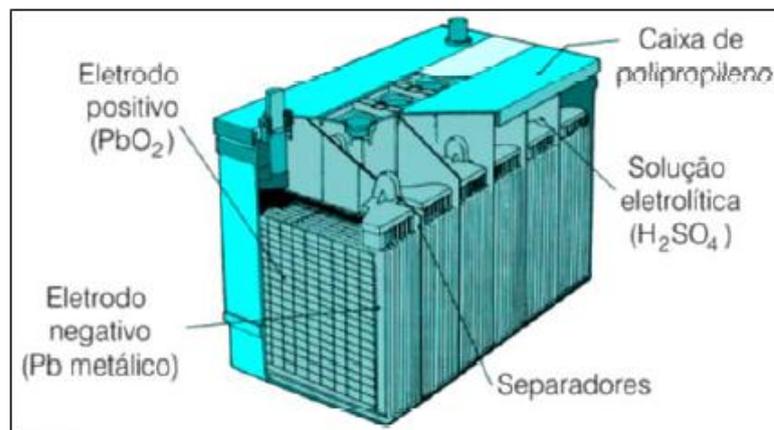
Segundo a ABNT^[3](1987), as baterias de chumbo-ácido são conjuntos de acumuladores elétricos recarregáveis, interligados convenientemente, construídos e utilizados para receber, armazenar e liberar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo chumbo e ácido sulfúrico.

Uma bateria é composta de várias células, conectadas em série ou em paralelo, ou ambas, dependendo da voltagem e capacidade desejadas. A célula consiste de três componentes que são o anodo, o catodo e o eletrólito. O anodo, ou eletrodo negativo é o eletrodo redutor que envia elétrons para o circuito externo e se oxida durante a reação eletroquímica. O cátodo, ou eletrodo positivo é o eletrodo oxidante que recebe elétrons do circuito externo e se reduz durante a reação eletroquímica. O eletrólito é um condutor iônico que promove um meio para a transferência de elétrons, através dos íons, dentro da célula, entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito é tipicamente um líquido, que pode ser constituído de água ou outro solvente que dissolva sais, ácidos ou bases, para permitir a condutividade iônica; neste trabalho se utilizou a solução eletrolítica H_2SO_4 1N.

O dióxido de chumbo (PbO_2) é uma substância que possui uma grande tendência de receber elétrons, enquanto que o chumbo metálico(Pb), tem uma grande tendência a doar elétrons. Logo um em contato com o outro vai estabelecer a transferência de elétrons do chumbo para o dióxido de chumbo. (DINIZ^[4], 2004).

Na Figura 1 está a representação de uma bateria automotiva e seus respectivos componentes: Eletrodos positivos e negativos: produzidas por uma liga de chumbo (Chumbo e dióxido de chumbo) acoplada a outras substâncias que irão reagir entre si. São responsáveis pelo acúmulo e condução da corrente elétrica; Conectores/Separadores: servem para a interligação do elementos de uma bateria formando um circuito, geralmente de polietileno; Solução: composta por ácido sulfúrico e água destilada; Caixa/Tampa

Figura 1: Bateria Automotiva



Fonte: BOCCHI^[5] (2000).

1.2 Reações envolvidas no processo

As reações que ocorrem no processo de descarga são: No cátodo (eletrodo positivo), o dióxido de chumbo reage com ácido sulfúrico, conforme mostra a Equação (1), produzindo sulfato de chumbo e água, segundo a Equação (2).



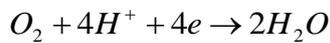
No anodo (eletrodo negativo), existirá a oxidação do chumbo, conforme a Equação (3), seguida de sua sulfatação, segundo a Equação (4).



Segundo Vitorino^[7] (2011) os acumuladores são baseados na teoria da dupla sulfatação, que na sua essência indica que, durante o processo de descarga ocorre à formação de sulfato de chumbo em ambos os eletrodos (positivo e negativo). A Equação (5) é a reação global que no sentido para a direita representa o processo de descarga e no sentido inverso o de carga.



Nas técnicas de Rp e Corrosimetria é realizado nitrogênio durante a análise na célula eletroquímica, onde o Nitrogênio reduz o oxigênio do meio eletrolítico, fazendo com que a polarização no eletrodo de trabalho seja mais eficaz. Na Equação (6) mostra a diminuição do oxigênio.



(6)

As placas de chumbo, em questão, se diferenciaram na metodologia de produção de grades, consistiu na expansão de uma fita de liga de chumbo laminado e a liga de chumbo fundida.

2. Procedimento experimental

Os experimentos foram realizados através da avaliação da corrosão em 3 diferentes tipos de amostras processadas por diferentes técnicas denominada: LSR (Laminada sem Resfriamento a 78°C), LCR (Laminada com Resfriamento a 32,5°C) e Fundida.

Na Figura 2 mostra os diferentes tipos de processos de fabricação que as placas de chumbo analisadas foram submetidas (a) por fundição e (b) por laminação.

Figura 2: Ligas de Chumbo (a) Fundida (b) Laminada



Fonte: QUEIROZ^[6] (2014).

2.1 Para a preparação dos corpos de prova

Foram usados os seguintes materiais: Lixas de Granulometria 400, 500, 600, 1200; Fios de cobre; Solda “eletrônica”; Resina acrílica: Mcoat-D da M&M (micro measurements-USA).

3.2 *Para o ensaio eletroquímico Rp*

Foram utilizados os seguintes equipamentos: Célula eletroquímica clássica (encamisada) a três eletrodos, a saber: um eletrodo de referência calomelano (SCE), um eletrodo auxiliar de platina e amostra; Potenciostato Bio-Logic modelo SP-150; Banho termostaticado da Thermo Haak modelo C10; Agitador magnético; Nitrogênio; H_2SO_4 (1N). Na Figura 5 está o sistema montado em bancada laboratorial para a realização do experimento Rp.

Figura 5: Sistema de bancada para o Experimento Rp



A Figura 6 é a ampliação da imagem 3 da Figura 5, a qual ilustra a célula eletroquímica utilizada no experimento de Rp, têm-se o eletrodo de referência calomelano, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho (placas de Pb) imersos em solução eletrolítica de H_2SO_4 1N.

Figura 6: Célula eletroquímica à três eletrodos



3.3 Metodologia empregada na técnica eletroquímica Rp.

Preparou-se cada amostra, com área superficial de 5cm², para remoção das camadas de óxidos e impurezas foram lixadas com lixas de granulometria 400, 500, 600, 1200, em seguida soldadas e isolou-se a face não exposta ao ataque corrosivo, com a resina acrílica Mcoat-D.

Introduziu-se a amostra (eletrodo cátodo) na célula eletroquímica. A amostra ficou mergulhada no H₂SO₄ a 1N. Ocorrendo a Nitrogenação da amostra por 55min (Norma da ASTM-59), onde o agitador magnético manteve a solução sempre homogênea e o aquecedor de água estabilizou a temperatura constante a 30°C.

A técnica de Rp foi realizada no software ÊCLAB V.10.37^[8] do potenciostato com velocidade de varredura 0,8mV/s, de acordo com a norma ASTM-59^[1]. O início da varredura ocorreu após 55 minutos de nitrogenação quando se aplicou um potencial de 30mV mais negativo e terminou em um potencial de 30mV mais positivo; A polarização do material é realizada através de uma fonte de corrente proveniente de um potenciostato, a corrente é fornecida ao eletrodo de trabalho e o potencial é monitorado ou fixado em um valor constante.

A base para os cálculos de polarização linear para a medida da taxa de corrosão é a Equação (7) de Stern-Geary. (ASTM G102^[9]).

Considera-se o potencial de corrosão $\Delta E=0$,

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = 2,303i_{cor} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right) \quad (7)$$

Encontrando assim a Equação (8) para a corrente:

$$i_{corr} = \frac{ba|bc|}{2,303(ba + |bc|)} \frac{1}{Rp} \quad (8)$$

Considerando $B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a b_c)}$ vai se obter a Equação 9 para a Corrente de corrosão

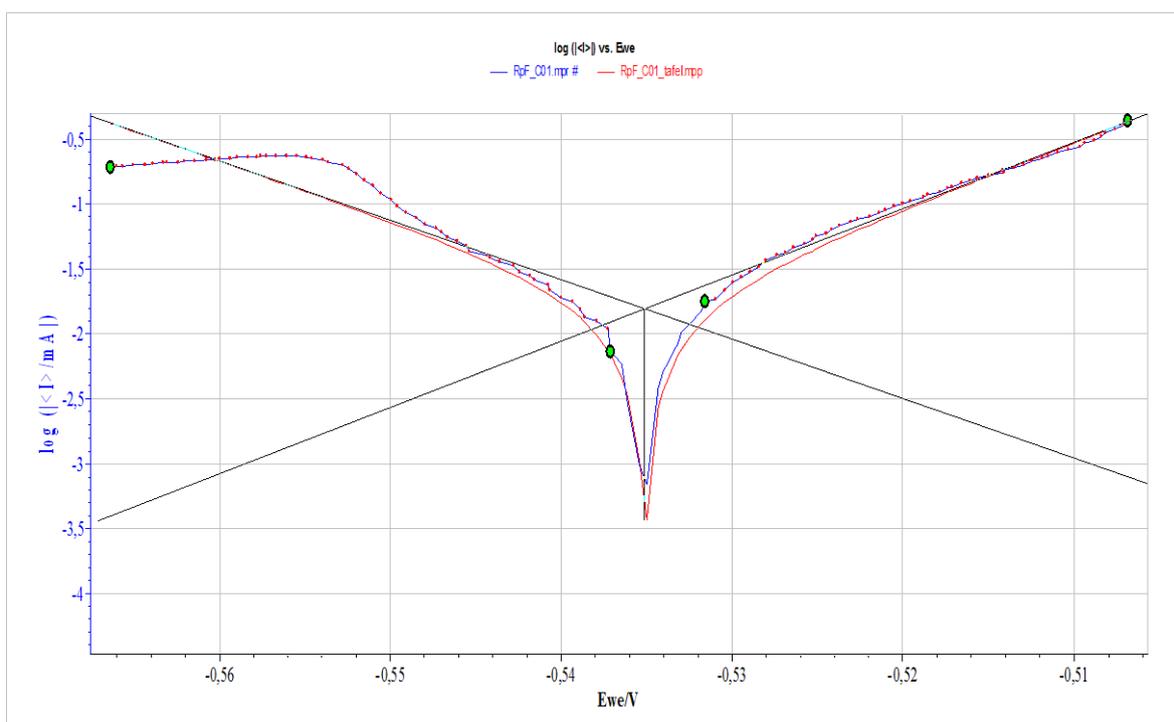
$$i_{corr} = \frac{10^6 B}{Rp} \quad (9)$$

Um pequeno potencial ($\Delta E = E - E_{corr}$) é aplicado na amostra metálica, a corrente então é fornecida. Tem-se que vou obter a Equação (10):

$$Rp = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, \partial E / \partial T \rightarrow 0} \quad (10)$$

Os coeficiente de Stern-Geary está relacionado com os coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c), os quais são obtidos com o auxílio do *EC-Lab Software*, onde é feito um ajuste com a extrapolação das retas tangentes às curvas de Tafel, onde são obtidos os coeficientes angulares de cada reta (b_a e b_c) mostrado na Figura 7. Em seguida a Corrente de corrosão, seguindo na Equação (9) e a taxa de corrosão, mostrada na Equação (11), onde são calculadas pelo software.

Figura 3: Aplicação da análise de corrosão Tafel na amostra Fundida.



Logo a taxa de corrosão poderá ser calculada,

$$CR = 3,2710^{-3} \frac{i_{cor} EW}{\rho} \quad (11)$$

O cálculo da densidade, mostrado na Equação (12) é feito de acordo o volume das amostras e o peso, onde o volume é a densidade do material dividida pela massa.

$$\rho = \frac{V}{m} \quad (12)$$

Calcula-se o peso equivalente com a Equação (13):

$$E_w = \sum \left(\frac{n_i \cdot F_i}{W_i} \right) \quad (13)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados os resultados das técnicas eletroquímicas de corrosão aplicadas as amostras de ligas chumbo avaliadas, LCR, LSR e fundida.

A Rp fornece potenciais de corrosão e medidas de resistência à polarização. A resistência à polarização pode ser relacionada com a taxa de corrosão dos metais.

Para o cálculo da taxa de corrosão, Equação (11), é necessário calcular a densidade, Equação(12), o peso equivalente, Equação (13), e obter os parâmetros de Tafel , Equação (8), para a obtenção do RP,

LSR/LCR	Fundida
---------	---------

 Equação (10), e sucessivamente realizar o cálculo da Corrente de corrosão (i_{corr}), Equação (9).

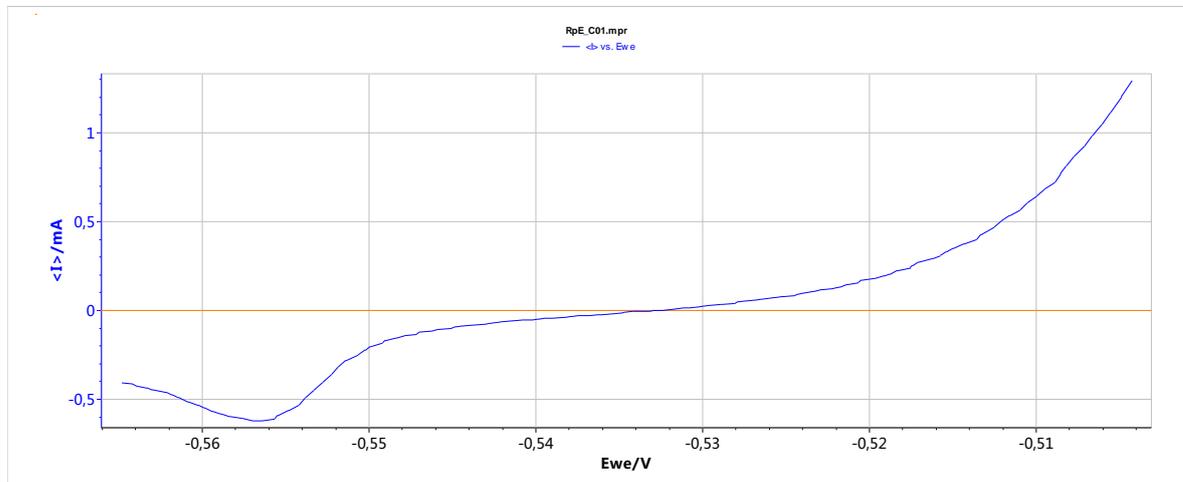
A Tabela 1 mostra os resultados da densidade, e do peso equivalente, para as amostras Laminadas e Fundidas, os valores das laminadas são semelhantes visto que dispõem da mesma composição.

Tabela 1: Densidade (ρ) e Peso Equivalente (EW)

ρ (g/cm ³)	10,572	10,134
EW(g)	99,905	100,514

Na Figura 8 é apresentada o gráfico da técnica de Rp para a amostra LCR, foi plotado a partir do programa EC-Lab Software, a qual mostra o comportamento do ataque corrosivo na amostra metálica. Foi plotado também para as amostras LSR e Fundida, porem se observou o mesmo comportamento, tendo em vista que é o mesmo material metálico a ser analisado, variando somente os parâmetros de Tafel e conseqüentemente as taxas de corrosão.

Figura 8: Polarograma para determinação do Rp para amostra LCR



Após obter as curvas de Rp fez-se a análise de corrosão por Tafel para as ligas, na Figura 7 é o alinhamento da interação dos pontos da amostra Fundida (as outras amostras passam pelo mesmo procedimento e tem o mesmo comportamento). As curvas de Tafel forneceu os parâmetros de Ba e Bc, necessários para o cálculo da taxa de corrosão.

Na Tabela 2 estão os resultados das taxas de corrosão, obtidos pelos parâmetros de Tafel e das equações de Stern-Geary (ASTMG 102^[8]).

Tabela 2: Resultados da Taxa de Corrosão

Amostra	ba(mV)	bc(mV)	Rp(Ohm-cm ²)	I _{cor} (μ A/cm ²)	E _{cor} (mV)	CR(mm/ano)
LSR	17,9	22,6	122,0	35,52	-528,798	1,098
LCR	15,6	28,3	187,0	23,39	-516,841	0,723

FUNDIDA	19,7	16,2	87,7	44,05	-528,434	1,429
----------------	-------------	-------------	-------------	--------------	-----------------	--------------

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 2 foram avaliadas as amostras, a amostra que passou por um resfriamento antes da laminação (LCR) obteve uma taxa de corrosão de 0,723 mm/ano, este valor é o menor dentre as amostras analisadas, a baixa taxa de corrosão está de acordo com o valor do R_p , que avalia a capacidade isolante do filme passivo formado sobre a superfície metálica.

Comparando as amostras, a amostra Fundida obteve a maior alta taxa de corrosão (1,429 mm/ano), como a liga Fundida possui maiores espaços entre os grãos do metal permitindo que ocorra a difusão do eletrólito, aumentando assim sua taxa de corrosão. Como o processo de fundição estabelece na amostra uma maior área superficial (maiores poros) então favorece as reações de oxidação mais rapidamente.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados das análises eletroquímicas aplicadas nas amostras de liga de chumbo LCR/LSR e Fundida pode-se concluir que:

A partir da revisão teórica fez-se uma análise acerca dos assuntos referentes a corrosão das amostras das placas de chumbo.

Aplicação do software ECLAB V.10.37 no desenvolvimento das técnicas eletroquímicas nas amostras de LCR, LSR e Fundida.

Na técnica eletroquímica de R_p a placa Fundida obteve a maior taxa de corrosão, amostra Fundida foi a que obteve valores menores no R_p em relação às ligas LCR e LSR, indicando a sua pré-disposição à corrosão, isso foi possível pelas irregularidades em sua morfologia, a qual não permitiu a aderência do filme passivo por um longo período.

5. REFERÊNCIAS

[1]ASTM G59-97 - **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**. Reapproved 2014

[2]GENTIL, V. **Corrosão**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2002.

- [3] ABNT TB-170186 CS-3 - **Comite Brasileiro de Eletricidade CT-1** – Comissao técnica de Terminologia ,seções 50-05. 1987
- [4]DINIZ, F. B. **Acumuladores de Chumbo Ácido Automotivos**, 2ªedição, 2004
- [5] BOCCHI, N. **Pilhas e Baterias, funcionamento e Impacto ambiental**. Química e Sociedade, n° 11, maio de 2000.
- [6]QUEIROZ, M, B., **Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2014.
- [7]VITORINO, I. F, **Estudo da corrosão em placas de baterias chumbo ácido**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de campina Grande, 2011.
- [8]EC-LAB SOFTWARE. **Techniques and Applications** - BioLogic Science Instruments. Version 10.37 – 2014.
- [9]ASTM G102-89 – **Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements**. Reapproved1994.