

## **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS METÁLICOS SOBRE O POTENCIAL DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO, UTILIZANDO SOLUÇÕES RECICLADAS DE BATERIAS AUTOMOTIVAS**

Isabella Targino Borges de Carvalho (1); Bruna Kattielly Costa Xavier (2); Eudésio Oliveira Vilar (3)

*Universidade Federal de Campina Grande, isabella-targino@hotmail.com<sup>1</sup>, brunacosta93@gmail.com<sup>2</sup>, oliveiravilar@live.com<sup>3</sup>*

**Resumo:** O uso de soluções recicladas de ácido sulfúrico em baterias chumbo-ácido tem levantado inúmeros questionamentos para a indústria de acumuladores quanto à compensação do processo, principalmente devido a preocupação com a influência no desempenho das baterias. Porém, a reutilização das soluções de ácido sulfúrico tem sido amplamente questionada, pois não é economicamente atrativo tornar a solução reciclada completamente pura e quantidades críticas de certos contaminantes podem diminuir a sobretensão de produção do hidrogênio, aumentando a produção do gás hidrogênio ocasionando assim, o consumo da solução e perda de rendimento. Diante disto fez-se um estudo da influência dos contaminantes cobre, arsênio e níquel presentes na solução reciclada de ácido sulfúrico sobre o potencial de evolução do gás hidrogênio. Com a técnica de polarização potenciodinâmica, encontrou-se 14,74 mA/cm<sup>2</sup> como densidade de corrente de referência em que ocorre produção de hidrogênio na solução sem contaminantes, a partir disso foram realizados os ensaios da cronopotenciometria para cada concentração de cada íon contaminante. Pôde-se observar que os íons contaminantes estudados influem consideravelmente no fenômeno de evolução de hidrogênio no processo de carga da bateria chumbo-ácido. Os íons cobre e níquel apresentaram-se como os de maior influência na diminuição do potencial, com valor mais adequado de concentração permitida para o cobre de 0,08 ppm e para o níquel o valor deve ser inferior a 0,15 ppm. O arsênio apresentou um comportamento diferente do que se tinha na literatura, aumentando o potencial com o aumento da concentração.

**Palavras-chave:** baterias chumbo-ácido, soluções recicladas, contaminantes, sobretensão.

### **Introdução**

A bateria chumbo-ácido é um dos acumuladores recarregáveis mais utilizados em escala mundial como fonte de energia para uma variedade de aplicações de utilidades elétricas e telecomunicações, com importante destaque para baterias automotivas e industriais. Atualmente, com o crescente senso de sustentabilidade, há grande enfoque da indústria de acumuladores 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. O uso de soluções recicladas de ácido sulfúrico em baterias chumbo-ácido tem levantado inúmeros questionamentos para a indústria de acumuladores quanto a compensação do processo, principalmente devido a preocupação com a influência no desempenho das baterias.

Porém, a reutilização das soluções de ácido sulfúrico tem sido amplamente questionada, pois não é economicamente atrativo tornar a solução reciclada completamente pura e quantidades críticas de certos contaminantes podem diminuir a sobretensão de produção do hidrogênio, reduzindo a voltagem na 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 (PIERSON et al.).

Assim, apresenta-se como alternativa para aperfeiçoamento do processo de reciclagem da solução de ácido sulfúrico, a identificação dos principais íons contaminantes que aumentam significativamente a produção do gás e as concentrações destes na solução sem que haja comprometimento no padrão de qualidade do produto. Diante disto, este trabalho tem por objetivo principal fazer um estudo da influência dos contaminantes cobre, arsênio e níquel presentes na solução reciclada de ácido sulfúrico sobre o potencial de evolução do gás hidrogênio.

### **Metodologia**

Os procedimentos experimentais foram divididos em duas etapas. Inicialmente, foi feita uma polarização potenciodinâmica, onde fez-se a escolha da densidade de corrente e do potencial de referência em que ocorre produção de hidrogênio na solução sem contaminantes. E em seguida, a cronopotenciometria, a partir da corrente de produção de hidrogênio escolhida anteriormente (sem contaminante), foi feita a avaliação do potencial correspondente em cada solução contendo íons contaminantes.

Inicialmente utilizou-se o método da polarização linear para polarizar o eletrodo de trabalho, feita com velocidade de varredura 0,8 mV/s. O intervalo de varredura foi obtido através do cálculo:  $E_{we} \pm 30$  mV. Em seguida levantou-se as curvas potenciodinâmicas para determinação da densidade de corrente em que há a produção de hidrogênio, para calcular o valor da corrente através da Equação 1, a ser usado no método da cronopotenciometria.

$$I = J \times A \quad (1)$$

Sendo:

I: Corrente (mA) ; J: Densidade de Corrente (mA/cm<sup>2</sup>); A: Área do eletrodo de trabalho (cm<sup>2</sup>).

Em seguida, fez-se o levantamento da curva do potencial Ewe em relação a tempo (método da cronopotenciometria) para a solução isenta de íons contaminantes, com o objetivo de obter o potencial de referência a ser utilizado neste estudo.

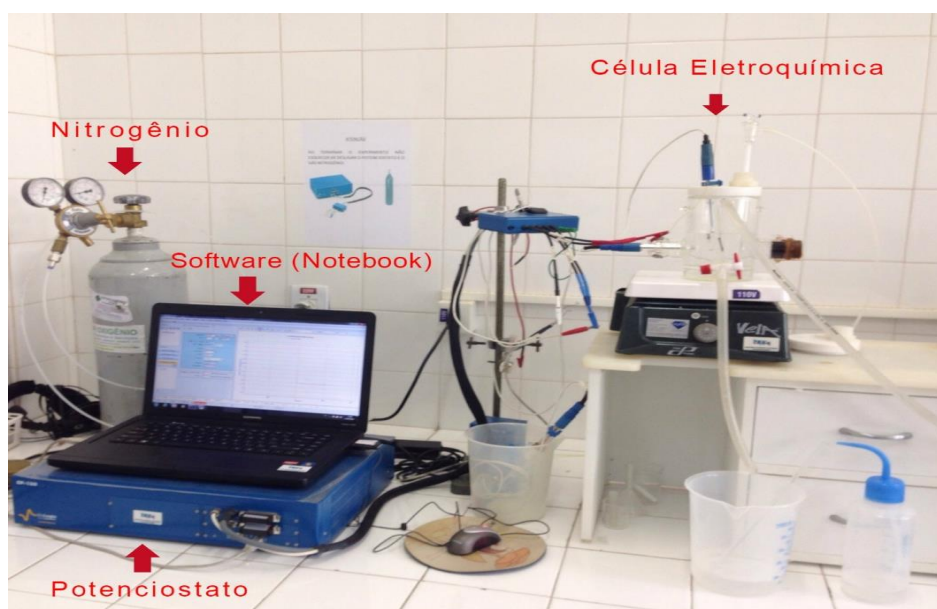
Por fim, foram realizados os ensaios da cronopotenciometria, onde foi feito o levantamento das curvas de potencial Ewe em relação ao tempo, para cada concentração de cada íon contaminante, para avaliação da variação do potencial no tempo de 200 s.

- Sistema Experimental

A bateria de chumbo-ácido convencional é um sistema eletroquímico no qual os materiais ativos precursores são: chumbo (e os seus compostos) e eletrólito (ácido sulfúrico) (QUEIROZ, 2014).

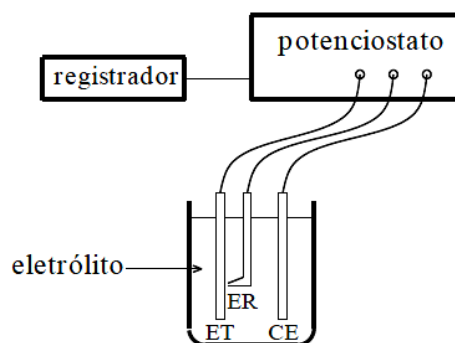
O sistema eletroquímico utilizado para este estudo foi formado essencialmente por: software (EC-LAB, VERSÃO 10.40), potenciostato (BIOLOGIC, MODELO SP 150) e a célula eletroquímica a três eletrodos, como mostrado na Figura 1.

Figura 1: Sistema eletroquímico utilizado para levantamento de curvas potenciodinâmica.



O gás nitrogênio foi adicionado ao sistema durante os ensaios, para aerar a solução, evitando eventuais interferências nos resultados pela presença do gás oxigênio. Na Figura 2 mostra esquematicamente a célula a três eletrodos.

Figura 2: Esquema representando a célula eletroquímica a 3 eletrodos. ET: Eletrodo de trabalho; ER: Eletrodo de referência; CE: Contra eletrodo.



Fonte: (WOLYNEC, 2003, p.80)

O eletrodo utilizado foi constituído por uma placa de chumbo utilizada para confecção dos eletrodos fornecida pela empresa Baterias Moura. Apenas uma das faces do eletrodo foi exposta à solução, sendo a outra devidamente isolada com uso de uma fita isolante líquida, tal qual o fio de conexão, impedindo que a solda, que une a placa e o fio, interferisse no experimento. As dimensões deste eletrodo foram: 2,0 cm de comprimento e 2,0 cm de largura, totalizando uma área equivalente a 4,0 cm<sup>2</sup>.

Foi utilizado o eletrodo de referência mercúrio/sulfato mercurioso (Hg/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) modelo XR 200 da marca Radiometer e como eletrodo auxiliar, o de platina.

Os íons contaminantes utilizados para este estudo foram o cobre, arsênio e níquel. As soluções matriz foram titrisol da marca MERK de cada íon a 1.000 ppm. Para cada contaminante foi escolhida três concentrações determinadas pela empresa Baterias Moura, mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Concentrações utilizadas dos íons contaminantes

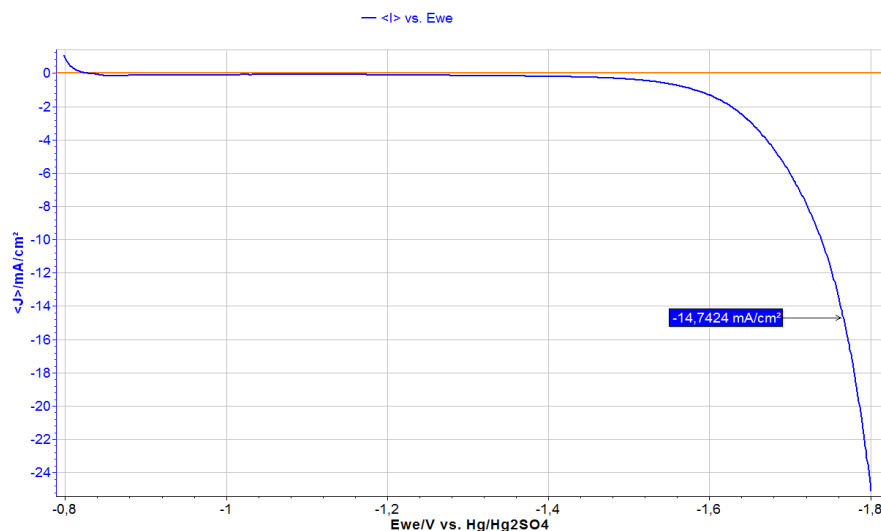
Íons contaminantes	Concentrações (ppm)		
<b>Cobre (Cu<sup>2+</sup>)</b>	0,080	0,160	1,340
<b>Arsênio (As<sup>3+</sup>)</b>	0,144	0,285	0,570
<b>Níquel (Ni<sup>2+</sup>)</b>	0,150	0,300	16,67

## Resultados e Discussão

- Polarização potenciodinâmica

A Figura 3 apresenta a densidade de corrente necessária para evolução de hidrogênio no eletrodo. O ponto indicado fornece o valor de  $14,74 \text{ mA/cm}^2$  que apresentou visivelmente uma grande produção do gás. Escolhendo este valor como referência, calculou-se através da Equação 1 a corrente catódica correspondente.

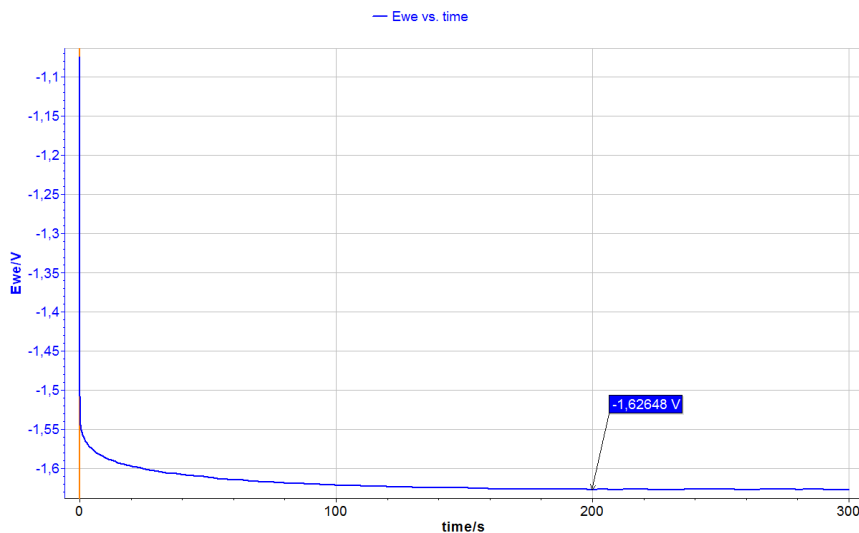
Figura 3: Análise da densidade de corrente necessária para produção do gás hidrogênio no eletrodo.



- Cronopotenciometria

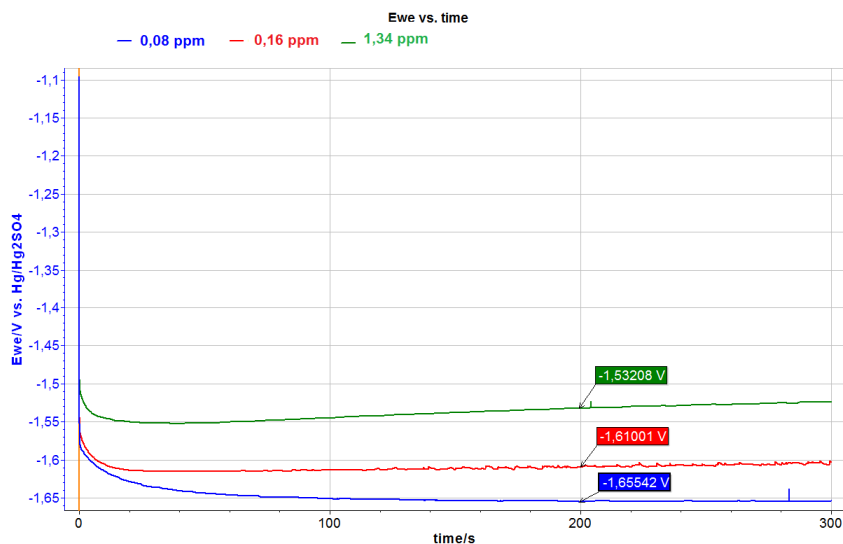
O ponto salientado no gráfico de potencial Ewe em relação ao tempo, na Figura 4, indica o potencial necessário a ser aplicado ao eletrodo para que haja produção de  $6,11 \times 10^{-5}$  mols de hidrogênio. Neste gráfico, o potencial de evolução é equivalente a  $-1,626 \text{ V}$  em solução de ácido sulfúrico isenta de contaminantes. Este valor foi tomado como referência para este estudo.

Figura 4: Determinação do potencial de referência da solução de ácido sulfúrico sem contaminantes.



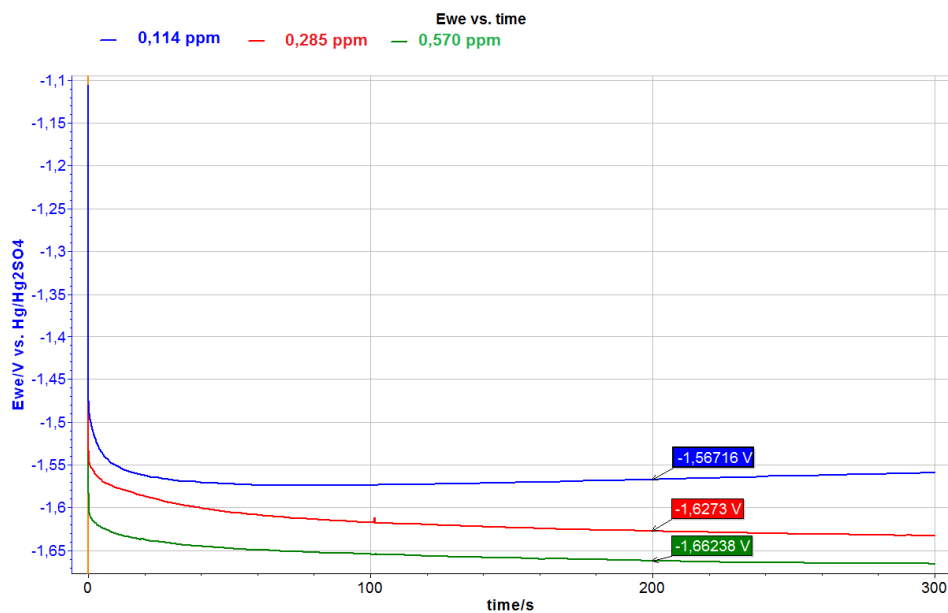
Ao contaminar a solução com íons de cobre, observou-se (Figura 5) que conforme aumentou-se a concentração do contaminante na solução de ácido sulfúrico, menor foi o potencial de evolução de hidrogênio. De 0,08 ppm para 0,16 ppm houve uma diminuição no potencial equivalente a 2,74%. Do mesmo modo, a variação entre o potencial na solução com 0,16 ppm para 1,34 ppm foi correspondente a 4,84%. Analisando do ponto de vista eletroquímico, a diminuição do potencial de produção de hidrogênio nas condições experimentais estudadas, indica o cobre como bom eletrocatalisador.

Figura 5: Gráfico do potencial Ewe em relação ao tempo do íon cobre.



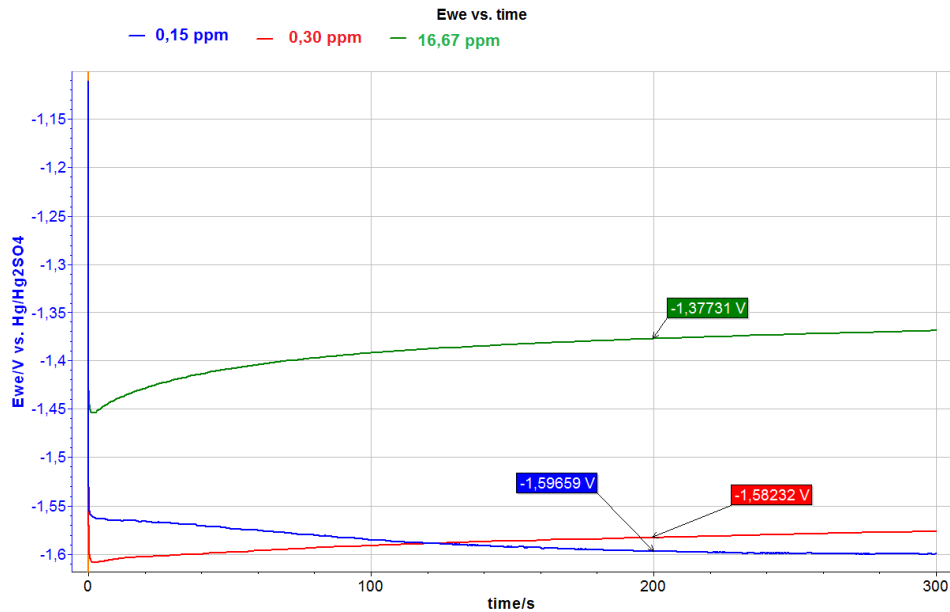
Observa-se na Figura 6 um aumento no potencial de evolução de hidrogênio quando contamina-se a solução com íons arsênio e aumenta-se a concentração do contaminante, com elevação equivalente a 3,69% entre as concentrações de 0,144 ppm e 0,285 ppm, e 2,11% entre 0,285 ppm e 0,570 ppm. Assim, foi constatado que o arsênio não favorece o processo de produção do gás hidrogênio na solução de ácido sulfúrico quando aumentamos a concentração do contaminante no eletrólito nas condições estudadas, ou seja, não é um bom eletrocatalisador.

Figura 6: Gráfico potencial Ewe em relação ao tempo do íon arsênio.



Na Figura 7, verificou-se que há uma diminuição do potencial ao aumentar a concentração de níquel na solução. De 0,15 ppm a 0,30 ppm há uma diminuição correspondente a 0,89%, e de 0,30 ppm a 16,67 ppm o decréscimo é de 12,96%. Para pequenos aumentos de concentração, a variação do potencial chega a ser inferior a 1%. Para que houvesse uma variação relevante, com diminuição de potencial acima de 10%, foi feito um aumento da concentração intermediária cerca de 55 vezes. Do ponto de vista eletrocatalítico, o níquel é um bom eletrocatalisador.

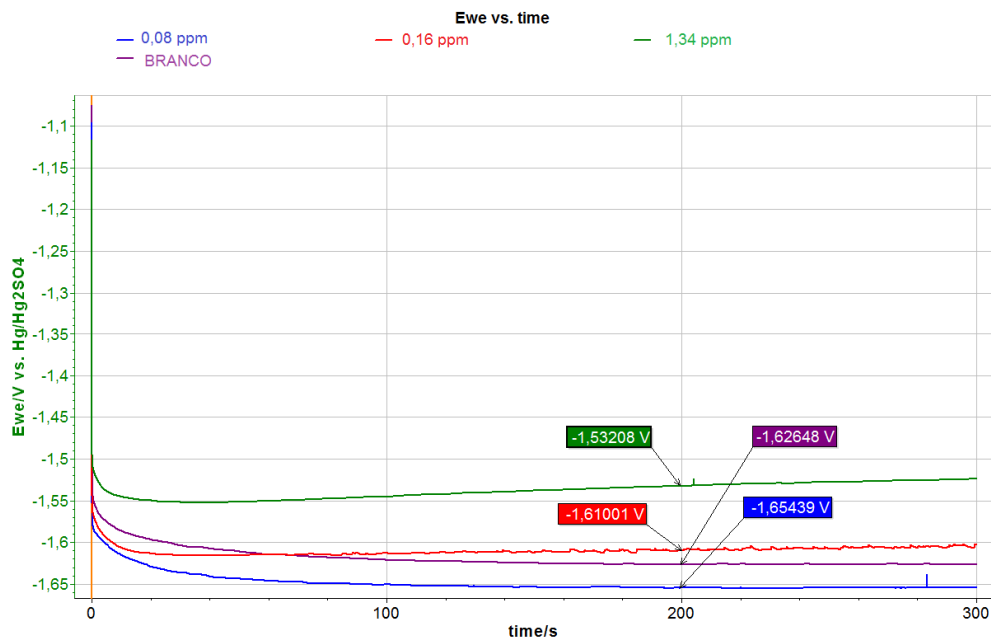
Figura 7: Gráfico do potencial em relação ao tempo do íon níquel.



A partir dos dados obtidos anteriormente, fez-se ainda o estudo comparativo das soluções contaminadas em relação a solução de referência. O gráfico obtido para o íon cobre, na Figura 8, mostra que o potencial de evolução do gás para a menor concentração apresenta um aumento no potencial, caracterizando uma maior dificuldade de evoluir gás em relação a solução sem contaminantes. As demais concentrações apresentaram uma diminuição no potencial de 1% e 5,8% para a concentração intermediária e maior concentração respectivamente. Quantidades superiores podem diminuir consideravelmente o potencial de evolução do gás. Com isso, pode-se estabelecer a concentração de 0,08 ppm como máxima permitida em soluções eletrolíticas recicladas de baterias chumbo-ácido.

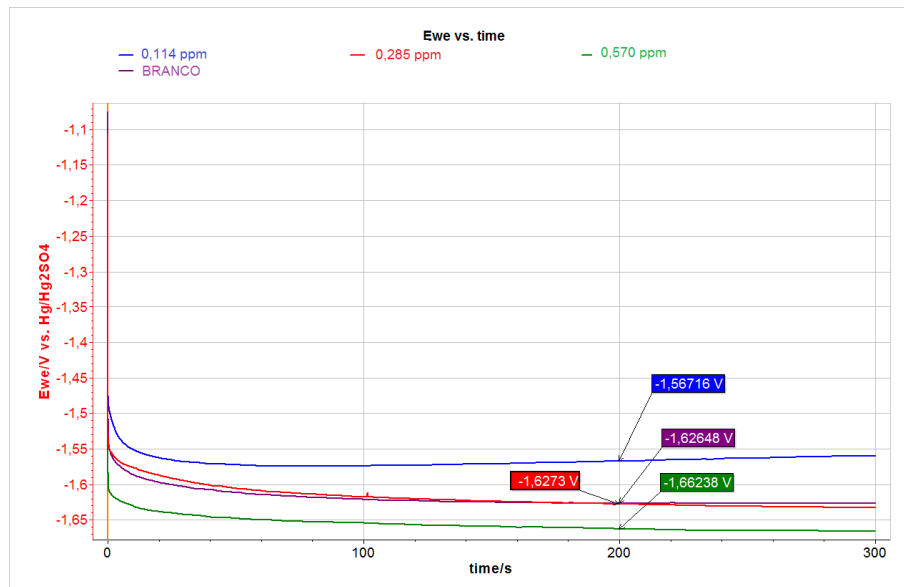


Figura 8: Gráfico do potencial Ewe em relação ao tempo, para íons cobre em relação ao potencial de referência (BRANCO)



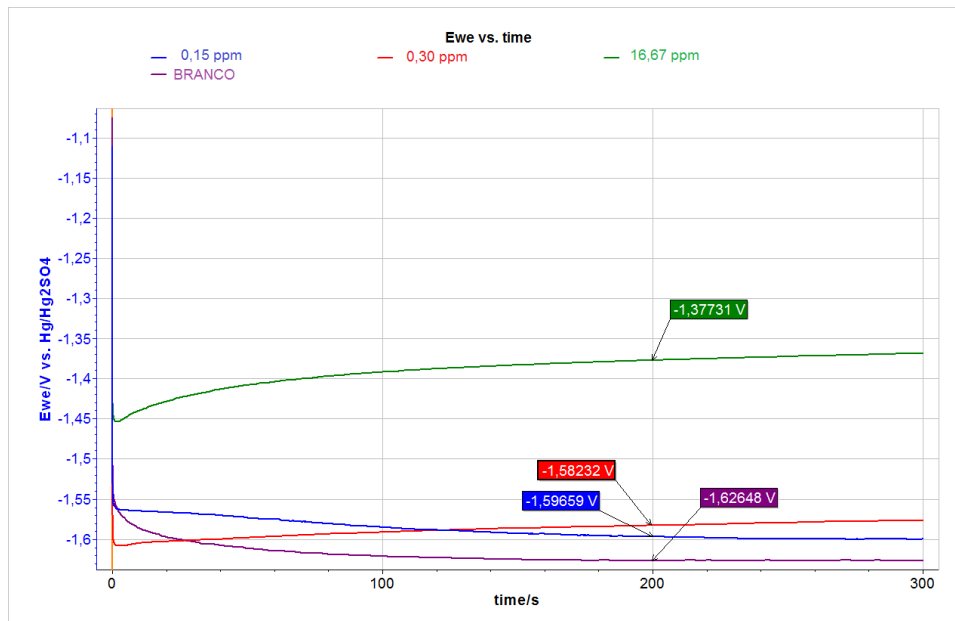
Para o contaminante arsênio, Figura 9, observa-se que para 0,144 ppm há uma diminuição considerável do potencial. Quando foi aumentada a concentração para aproximadamente duas vezes a concentração inicial, verifica-se um aumento de aproximadamente 4% no potencial com valor semelhante ao potencial da solução padrão, e aumento gradativo com o acréscimo de íons arsênio em solução. Não se pode afirmar com indubitável certeza que se trata de um elemento benéfico para o acumulador, por ser um eletrocatalisador ruim nestas condições estudadas, pois concentrações exorbitantes de arsênio podem também influir negativamente no desempenho do acumulador.

Figura 9: Gráfico do potencial Ewe em relação ao tempo, para íons arsênio em relação ao potencial de referência (BRANCO)



O níquel, Figura 10, apresentou em todas as concentrações potenciais inferiores em relação ao potencial de referência, indicando que até a mínima concentração do contaminante estabelecida, favorece o fenômeno de evolução de hidrogênio, com decréscimo de aproximadamente 2% no potencial de evolução do gás. Quando foi dobrada a concentração inicial, o decréscimo no potencial foi muito pequeno. Para a concentração de 16,67ppm, cerca de 55 vezes a concentração intermediária, a variação do potencial em relação ao padrão chegou a ser equivalente a 15%. Pode-se observar que as variações de potencial são muito pequenas em relação a variações consideráveis de concentrações. O níquel, por sua vez, pode ser considerado um excelente eletrocatalisador nas condições estudadas e sua presença na solução eletrolítica favorece potencialmente a evolução do gás hidrogênio no eletrodo negativo.

Figura 10: Gráfico do potencial Ewe em relação ao tempo, para íons níquel em relação ao potencial de referência (BRANCO)



## Conclusões

A partir dos resultados das análises eletroquímicas do sistema, pode-se concluir que os íons contaminantes estudados influem consideravelmente no fenômeno de evolução de hidrogênio no processo de carga da bateria chumbo-ácido. Os íons cobre e níquel apresentaram-se como os de maior influência na diminuição do potencial, sendo de indubitável importância a normatização da concentração máxima permitida destes contaminantes na solução eletrolítica reciclada. No estudo feito, considerou-se como valor mais adequado de concentração permitida para o cobre, 0,08 ppm, já que não apresentou comportamento favorável ao aumento da produção de hidrogênio. Para o níquel, o valor mínimo de concentração estudada, interferiu negativamente, diminuindo o potencial em 2% em relação a solução de referência. Para concentração de níquel permitida em soluções eletrolíticas recicladas o valor deve ser inferior a 0,15 ppm. O arsênio apresentou um comportamento diferente do que se tinha na literatura, aumentando o potencial com o aumento da concentração. Contudo, como a menor concentração estudada diminuiu consideravelmente o potencial, considerou-se como valor permitido a faixa de concentração entre 0,285 ppm e 0,570 ppm.

### Referências

PIERSON, John R.; WEINLEIN, Conrad E.; WRIGHT, Charles E. **Determination of acceptable contamination concentration levels in a truly maintenance-free lead acid battery.** Globe Battery Division, Globe- Union Inc., Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.

QUEIROZ, Marcelo Batista de. **Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em bateria chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, p. 80-107. São Paulo, 2003.

### Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Dr. Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação e disponibilidade da infraestrutura física e instrumental do Laboratório de Eng. Eletroquímica – LEEq.