

Influência da adição de Sn na resistência à corrosão e na capacidade de recarga da liga Pb-1,5%Sn para grade positiva de baterias chumbo-ácido

Influence of Sn addition on the corrosion resistance and recharge capacity of Pb-1,5wt%Sn alloy for positive grids of lead acid batteries

Abdias Gomes dos Santos¹, Magda Rosângela Santos Vieira¹, Severino Leopoldino Urtiga Filho¹, Flávio José da Silva¹

¹ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, CEP: 50670-901, Recife, Pernambuco, Brasil.

e-mail: engmec_abdias@hotmail.com, magda.vieira@ufpe.br, urtiga@ufpe.br, flavio.jsilva2@ufpe.br

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de corrosão do Pb e da liga Pb-1,5%Sn quando submetidos à condição de ciclagem em meio de ácido sulfúrico, visando compreender a influência da adição de Sn na resistência à corrosão e na capacidade de recarga para grades positivas de baterias do Pb-ácido. As amostras de estudo foram preparadas pelo processo de fundição. A microestrutura dos materiais foi avaliada por microscopia óptica. Para simulação do processo de carga e descarga do eletrodo positivo, em acumuladores, realizaram-se testes de voltametria cíclica, em ácido sulfúrico (5M), na faixa potencial de 1,3 V a 2,2 V (*vs* ECS), totalizando 400 ciclos. A morfologia e a composição dos depósitos de produtos de corrosão foram analisadas, respectivamente, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX). Foram realizadas análises de perda de massa, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e MEV para avaliar o efeito do processo de corrosão na superfície dos materiais analisados. O estudo mostrou que a adição do Sn promoveu um efeito de dopagem na camada de depósitos de corrosão formada, aumentando a eficiência de carregamento do acumulador e diminuindo a perda de massa por corrosão. A liga de Pb-Sn mostrou-se mais susceptível ao processo de corrosão intergranular e ocorrência de pites no grão em comparação ao Pb puro.

Palavras-chave: bateria chumbo ácido, ligas Pb-Sn, dopagem com Sn, corrosão.

ABSTRACT

The present work aimed to evaluate the corrosion process of the Pb and Pb-1,5wt%Sn alloy under cycling conditions in sulfuric acid, in order to understand the influence of Sn on the corrosion resistance and recharge capacity for positives grids of lead-acid batteries. The study samples were prepared by casting process. The microstructure of the materials was evaluated by optical microscopy. Cyclic voltammetry tests for simulation of charge and discharge of positive electrode in accumulators were carried out in sulfuric acid (5M) in the potential range of 1.3 V to 2.2 V (*vs* SCE), totaling 400 cycles. The morphology and composition of the corrosion product deposits were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Weight loss, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and SEM analysis were performed to evaluate the effect of corrosion process on the surface of the analyzed materials. The study showed that Sn addition promoted a doping effect on the formed corrosion deposits layers, increasing the charging efficiency of the accumulator and decreasing the weight loss by corrosion. The Pb-1.5wt%Sn alloy showed to be more susceptible to the intergranular corrosion process and pitting corrosion in the grain compared to pure Pb.

Keywords: Lead acid battery, Pb-Sn alloys, tin doping, corrosion.

1. INTRODUÇÃO

Um acumulador de Pb-ácido fundamenta-se no estabelecimento de uma elevada força eletromotriz, obtida através da diferença de potencial entre dois eletrodos constituídos pelas interfaces Pb/PbSO₄ e PbO₂/PbSO₄ em solução de ácido sulfúrico [1-4].

Esse sistema foi desenvolvido por Planté, que em 1860 anunciou sua invenção à sociedade científica. Os fenômenos que explicam o funcionamento dos acumuladores baseiam-se até hoje nas reações de oxidação e redução do chumbo, que são representadas pela conversão, respectivamente, do Pb (nox do Pb = 0) e PbO₂ (nox do Pb = +4) ao composto PbSO₄ (nox do Pb = +2), conferindo o mais alto valor de força eletromotriz em soluções aquosas [1].

O grande atrativo pelo uso dos acumuladores de Pb-ácido em muitos projetos deve-se à variedade de tamanhos e capacidade elétrica, aliados ao baixo preço e facilidade de fabricação. Apresentam também alta eficiência de resposta, o que os tornam um sistema atraente para o uso em veículos elétricos e armazenamento de energia em aplicações industriais. Acumuladores tradicionais de placas planas de Pb-ácido apresentam um fornecimento de energia tão elevado, que possibilitam a propulsão de veículos de pequeno e médio porte, e são capazes de fornecer densidades de energia superiores a 40 Wh/kg [5].

Atualmente, o Pb puro é utilizado em baterias Pb-ácido do tipo *Valve Regulated Lead Acid* (VRLA) que trabalham em estado de flutuação. O Pb possui baixa resistência mecânica, o que facilita a sua processabilidade, e também boa resistência à corrosão da grade positiva em estado de flutuação, possuindo elevado potencial de evolução do oxigênio e hidrogênio [3]. Por outro lado, o Pb puro não possui resultados satisfatórios em aplicação de ciclagem a descargas profundas. Esse comportamento deve-se à formação de uma camada de depósitos de corrosão de elevada resistência elétrica que dificulta o processo de carregamento do acumulador, diminuindo drasticamente a aceitação de carga, levando o mesmo a uma morte prematura [1, 3].

A necessidade de acumuladores que trabalhassem em estado de ciclagem levou os pesquisadores a buscarem o desenvolvimento de ligas de chumbo, de modo a evitar a perda prematura de capacidade de recarga. Cada vez mais, tem crescido o interesse pelo estudo de novas ligas, por meio da adição de elementos como Ca, Sn, Sb, Ag, Ba entre outros, que promovam melhorias em relação ao Pb puro, tanto em suas propriedades elétricas, quanto mecânicas [6-21].

O Sn tem sido reportado em diversos estudos como um elemento que melhora a capacidade de carregamento da bateria, mediante um efeito de dopagem [6, 7, 12, 22, 23]. De acordo com PAVLOV [1], a dopagem com o estanho promove a formação de uma camada de corrosão mais condutiva do que a formada no chumbo puro. Esse aumento da condutividade das ligas contendo Sn é associado à formação de uma estrutura semicondutora de SnO ou SnO₂ dopando o PbO [22-24].

XU *et al.* [24] reportaram que o efeito do Sn sobre as propriedades anticorrosivas da liga de Pb-Sn é influenciado pela condutividade e pelo processo de transporte de íons através da camada passiva. Segundo os autores, o Sn tende a melhorar a condutividade das ligas Pb-Sn, promovendo a formação de PbO_x (1 < x < 2), que tem uma resistência elétrica menor que PbSO₄ e PbO, podendo melhorar a capacidade de carregamento da bateria.

Nesse sentido, o trabalho teve como objetivo avaliar o processo de corrosão do Pb puro e da liga Pb-1,5%Sn quando submetidos à condição de ciclagem em meio de ácido sulfúrico 5M, visando compreender a influência da adição de Sn no processo de aceitação de carga de grades positivas de baterias do tipo Pb-ácido e na resistência à corrosão da liga. Para esse propósito, foram realizados ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), ensaios gravimétricos, avaliação do mecanismo de corrosão e morfologia dos depósitos de corrosão por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise composicional das camadas de depósitos formados por Difração de Raios-X (DRX).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das ligas e confecção dos corpos de prova

A liga de Pb-1,5%Sn foi preparada por processo de fundição, utilizando metais de elevada pureza: Pb (99,99%) e Sn (99,99%). Para fundição, utilizou-se um cadinho de capacidade de 75 kg, aquecido por resistências elétricas e o controle de temperatura foi realizado por termopares (tipo J). O Sn puro foi adicionado ao chumbo na proporção de 1,5% em massa. Para homogeneização da massa fundente, foi utilizado um agitador mecânico. Foram fabricados corpos de prova no formato de discos, de secção circular com diâmetro de 30 mm e 10 mm de espessura.

2.2 Análise Metalográfica

As amostras foram embutidas em resina epóxi da marca Araldite e submetidas à lixamento em papel metalográfico de SiC, na sequência granulométrica de 320, 600 e 1200#. Posteriormente, foi realizado o polimento com pasta diamantada, respectivamente, nas granulometrias de 3 e 1 μm . Os corpos de prova foram lavados em água e secos à temperatura ambiente. A superfície foi submetida a ataque com reagente de Pollack (ácido cítrico, molibdato de amônio e água) por gotejamento, sem aquecimento, durante 30 s [11]. Logo após, foram lavados em água, seguido de lavagem em etanol e por fim, secas por meio de jato de ar quente.

2.3 Ensaios Eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata, sendo conduzidos em células de corrosão Avesta da marca Biologic, contendo 500 mL de ácido sulfúrico a uma concentração de 5 M (pH 0,88), à temperatura média de 25 °C. Foi utilizado um potenciostato modelo VSP 1246 da BioLogic SAS, com a interface EC-LAB 11.01 para controle dos parâmetros e aquisição de dados. A célula de corrosão utilizada era composta por três eletrodos: um eletrodo de trabalho de área de 1 cm^2 , correspondente aos materiais investigados (Pb e Pb-1,5%Sn), uma barra de grafite como contra-eletrodo e o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como referência.

Os eletrodos de trabalho foram lavados três vezes com água deionizada e etanol para remoção de possíveis sujidades ou gorduras e em seguida submetidos à secagem. Logo após, foram pesados em uma balança analítica Shimadzu modelo AUY220 com sensibilidade de 0,1 mg. Em seguida, os corpos de prova foram fixados à célula de corrosão.

Antes dos ensaios eletroquímicos, o eletrodo de trabalho foi mantido a um potencial de -1,3 V durante 10 min para remover os óxidos, que se formaram durante o tratamento de superfície preliminar. Em seguida, o material foi submetido ao ensaio de voltametria cíclica, entre os potenciais de 1,3 V a 2,2 V (*vs* ECS), com uma taxa de varredura de 10 mV/s, totalizando 400 ciclos. Após ensaio de ciclagem, foi realizada análise de EIE, no potencial de 2,2V (*vs* ECS), numa varredura de frequência de 100 kHz a 100 mHz e amplitude de 10 mV.

Após ensaio de EIE referente ao ciclo 400, foi realizado o processo de decapagem das ligas, por meio de ataque com solução composta por 80 g de hidróxido de sódio, 18 g de manitol, 8 g de diclorato de hidrazina e 800 mL de água deionizada. O procedimento descrito baseou-se em trabalhos existentes na literatura [23, 25]. Após decapagem, as amostras foram limpas e novamente pesadas para avaliar a perda de massa ocasionada pelo processo corrosivo.

Visando avaliar a morfologia e composição dos depósitos formados ao longo do processo de ciclagem, foi realizado ensaio de cronoamperometria para obtenção de produtos de corrosão nos potenciais de 1,3 V, 1,7 V e 2,2 V (*vs* ECS). Diferentes amostras foram submetidas a cada um desses potenciais, por um período de 6 h, para posterior análise de MEV e DRX.

2.4 Análise de Difração de Raios-X

Para identificação das fases cristalinas dos depósitos de produto de corrosão gerados nos ensaios eletroquímicos, foram realizadas análises de DRX nos potenciais de 1,3 V, 1,7 e 2,2 V (*vs* ECS), após cronoamperometria. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com potência de 3 KW com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA. O passo aplicado foi de 2 θ /segundo, com ângulo percorrido de 5 a 80°.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O mecanismo de corrosão foi avaliado por meio da análise da superfície das amostras após processo de decapagem para remoção da camada de corrosão formada, utilizando-se um MEV de bancada da marca Hitachi, modelo TM-3000. Enquanto que na avaliação da morfologia dos produtos de corrosão depositados em corpos de prova submetidos à cronoamperometria foi utilizado um MEV com fonte de emissão de campo (FEG, Field Emission Gun).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise metalográfica

Na Figura 1 são apresentadas as microestruturas obtidas por microscopia óptica para o Pb puro e para a liga Pb-1,5%Sn. A adição do Sn à liga promove a formação de uma microestrutura grosseira com menos contornos de grãos em comparação com a microestrutura do Pb. Duas fases podem ser claramente observadas na Figura 1(b) para a liga Pb-1,5%Sn. De acordo com PEIXOTO *et al.* [7] os elementos Pb e Sn encontram-se em solução sólida. As regiões claras correspondem à matriz rica em Pb e a outra, representadas pelas regiões escuras, a uma mistura rica em Sn.

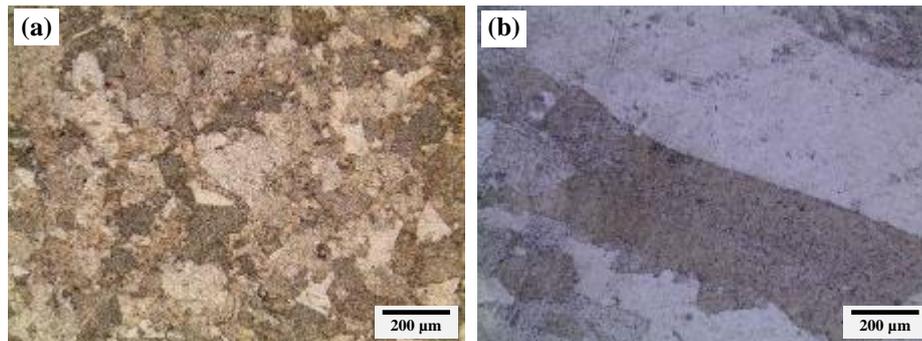


Figura 1: Microestruturas das amostras de Pb puro (a) e da liga de Pb-1,5%Sn (b).

3.2 Análise de Voltametria Cíclica

Durante o carregamento de um acumulador, o eletrodo anódico desloca seu potencial para valores positivos, enquanto no processo de descarga, há o deslocamento para valores negativos. Desse modo, a técnica de voltametria cíclica consegue simular um eletrodo positivo em trabalho, sendo a técnica mais utilizada por pesquisadores de ligas para previsão do comportamento dos eletrodos em trabalho [6, 22, 23]. A Figura 2 mostra os voltamogramas obtidos para o Pb e para a liga Pb-1,5%Sn no ciclo 400.

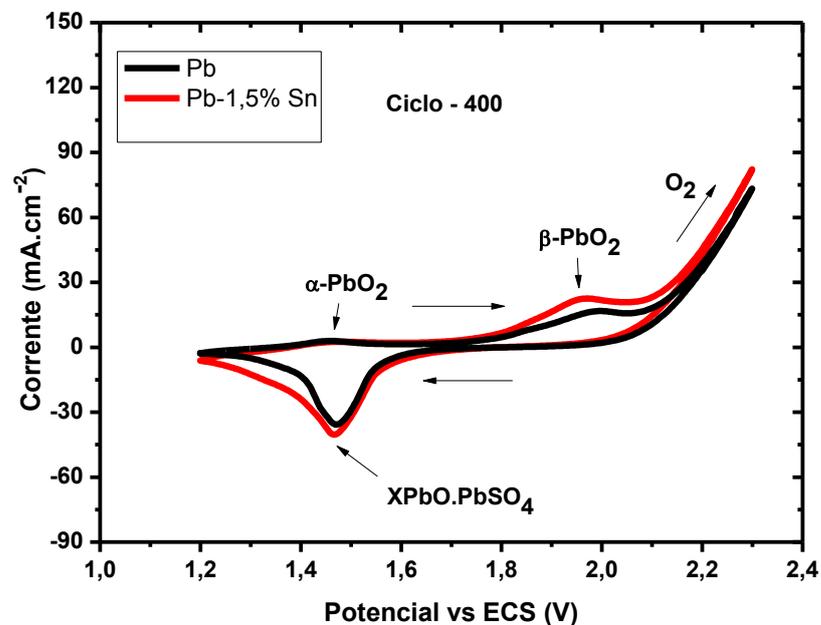


Figura 2: Ciclovoltamogramas para o Pb e liga Pb-1,5%Sn em faixa de potencial de 1,3 a 2,2 V (vs ECS), realizados em solução de H₂SO₄ (5 M). Número de ciclo: 400. Taxa de varredura: 10 mV.s⁻¹.

A análise do voltamograma mostra a presença de dois picos de atividade anódica na parte superior e um pico de atividade catódica na região inferior, típicos para o Pb e suas ligas [9,13]. Os picos anódicos estão associados aos processos oxidativos do Pb, e à fase de carregamento da bateria. Em potenciais mais elevados observa-se o processo de evolução de oxigênio. Na região catódica, referente ao processo de descarga do acumulador, observou-se, um único pico, que é referente à redução do PbO_2 a PbO e $PbSO_4$.

Ao imergir o corpo de prova de Pb ou da liga Pb-1,5%Sn em solução de H_2SO_4 , os materiais sofrem o processo de sulfatação, havendo formação de $PbSO_4$. Em seguida, há conversão de parte do $PbSO_4$ a óxidos de Pb. O pico no potencial de 1,5 V corresponde à formação de α - PbO_2 por baixo da camada de sulfato. A obtenção desse óxido é possível por conta da formação de uma camada que impede a passagem de íons sulfato, criando uma região no interior dos poros que tem pH de neutro a alcalino, que possibilita a formação de compostos de caráter básico, como o óxido de chumbo. O segundo pico anódico ocorre por volta de 1,95 V e corresponde à oxidação do $PbSO_4$ a β - PbO_2 [1].

No deslocamento no sentido catódico (do potencial positivo para o negativo) é observado o pico de redução de PbO_2 a sulfatos de chumbo do tipo $XPbO.PbSO_4$. Resultados semelhantes foram obtidos em estudos realizados por Burashnikova *et al.* [23].

A liga de Pb-1,5%Sn apresentou o segundo pico mais acentuado que o observado no Pb puro. Isso sugere que a conversão de $PbSO_4$ a PbO_2 é mais favorecida com a adição do Sn. A análise do pico catódico mostra um pico mais acentuado para a liga de Pb-1,5%Sn, indicando que maior quantidade PbO_2 (formada na região anódica) estaria sendo reduzida a $PbSO_4$. De acordo com XU *et al.* [24], o Sn aumenta a condutividade da camada de corrosão e favorece a conversão de $PbSO_4$ a PbO_2 , em concordância com os resultados encontrados no presente estudo.

Em potenciais mais elevados, pode ser observado que a presença do Sn na liga promoveu uma maior taxa de evolução do oxigênio. Comportamento semelhante foi observado por SLAVKOV *et al.* [6] para ligas de Pb contendo a adição de Sn e Ca. Segundo PAVLOV [1], quando o acumulador é submetido ao processo de recarga, além das reações de oxidação do Pb, ocorre paralelamente à eletrólise da água, que se intensifica principalmente no final do processo, gerando oxigênio gasoso na superfície da placa positiva e hidrogênio gasoso na placa negativa, conforme apresentado nas reações descritas, respectivamente, nas equações 1 e 2.



O processo de evolução de oxigênio descrito pelas reações apresentadas traz efeitos deletérios para o funcionamento da bateria. A presença de O_2 em excesso pode favorecer a formação de PbO , dificultando o processo direto de conversão do $PbSO_4$ a PbO_2 . Uma vez que o PbO é menos condutivo do que o PbO_2 , a sua formação dificultaria a aceitação de carga do acumulador. Além disso, a hidrólise da água irá propiciar o aumento da concentração da solução, prejudicando o processo de recarga da bateria, devido à intensificação do processo de sulfatação [1].

3.3 Avaliação do mecanismo de corrosão

Um comparativo da perda de massa para as amostras Pb e da liga de Pb-1,5%Sn após ensaio de voltametria cíclica (ciclo 400) é apresentado na Figura 3. Como pode ser observado, o Pb puro apresentou maior perda de massa ($26,77 \pm 3,05$ mg) quando comparado com a liga Pb-1,5%Sn ($18,3 \pm 2,13$ mg). Esse comportamento indica que o Pb apresentou uma corrosão uniforme mais acentuada, levando à formação de maior quantidade de depósitos de produto de corrosão sobre a superfície do material. Uma análise dos mecanismos de corrosão das amostras pode ajudar a entender estes resultados

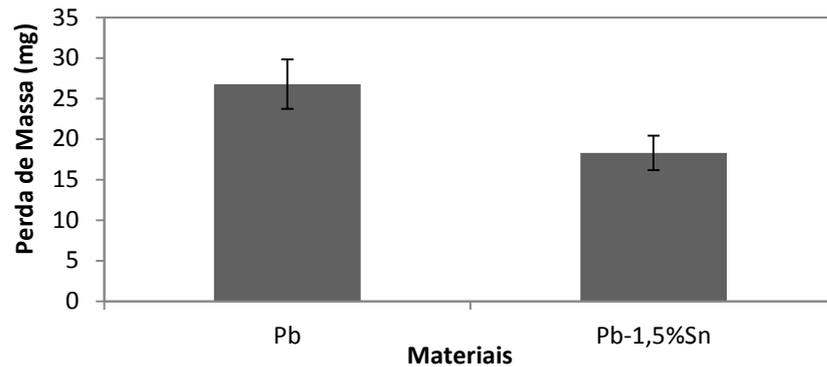


Figura 3: Comparativo da Perda de massa do Pb e da liga de Pb-1,5%Sn após ensaio voltametria cíclica (ciclo 400).

Na Figura 4 são apresentadas micrografias obtidas por MEV para os corpos de prova ao término do ensaio de voltametria cíclica e posterior realização do processo de decapagem ácida. Analisando-se a Figura 4 (a), observa-se que ocorreu corrosão generalizada na superfície do Pb, identificando-se a perda de material ao longo de toda a superfície, o que configura um processo de corrosão uniforme. As amostras de Pb-1,5%Sn da Figura 4 (b) apresentaram pontos de corrosão localizada e ataque preferencial nos contornos de grão.

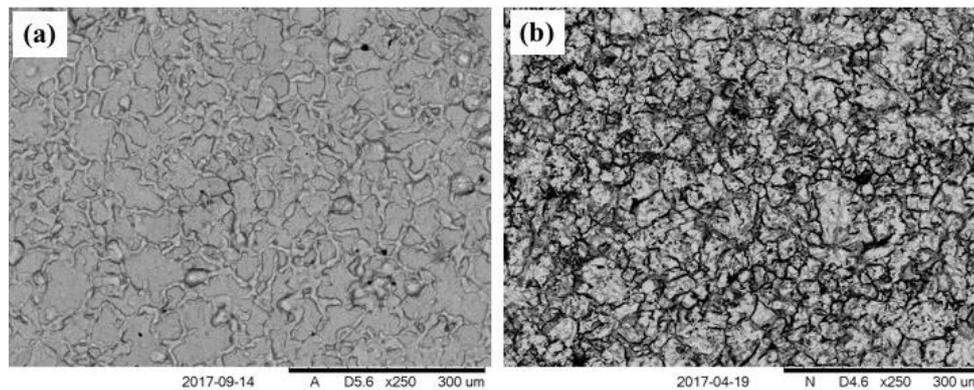


Figura 4: MEV da superfície após processo de ciclagem (ciclo 400) e remoção dos produtos de corrosão, (a) Pb puro e (b) Pb-1,5%Sn.

A Figura 5 mostra uma micrografia da liga Pb-1,5%Sn com aumento de 3000 vezes, visando melhor visualização desse processo. Observa-se em detalhes a ocorrência de corrosão intergranular e de corrosão localizada no interior do grão com morfologia típica de pites.

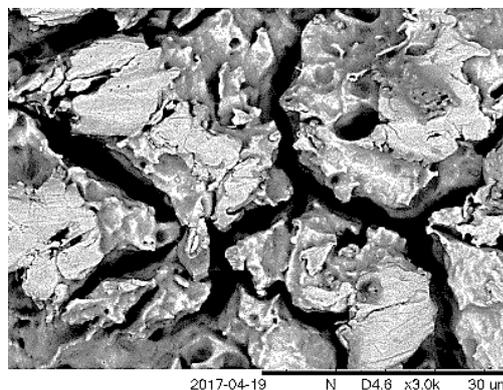


Figura 5: MEV da superfície da liga Pb-1,5%Sn após processo de ciclagem (ciclo 400) e remoção dos produtos de corrosão.

A corrosão nessa liga deu-se por meio de um processo de corrosão seletiva, sendo identificado o ataque preferencialmente no contorno de grão, onde é esperada a presença de fases ricas em estanho, que tem um comportamento mais anódico em relação à matriz. Resultados semelhantes foram obtidos por XU *et al.* [24]. Assim como observado no presente estudo, os pesquisadores identificaram uma camada passiva mais densa nos corpos de prova de Pb puro, com pites esporádicos, enquanto que para a liga Pb-Sn, foi observada uma quantidade de pite mais acentuada.

A presença de corrosão por pite no interior do grão da liga de Pb-1,5%Sn pode ser associada à susceptibilidade à corrosão na região de contorno de grão que, segundo XU *et al.* [24], dificulta a permanência do estado de passivação do material. Nesse processo, Sn (II) e Sn (IV) desaparecem ao longo dos limites de grãos dos produtos passivos como PbSO_4 e PbO.PbSO_4 , enquanto que há precipitação de algumas espécies Sn (II) na rede de PbO, que leva a uma diferença de potencial local no material, e conseqüentemente promove a corrosão seletiva dessa fase.

A análise conjunta da perda de massa e da superfície, indicou que os Pb e a liga Pb-1,5%Sn possuem formas de corrosão diferenciadas. A liga Pb-1,5%Sn, apesar de ter apresentado menor perda de massa, mostrou-se bastante suscetível ao processo de corrosão seletiva intergranular e formação de pites.

3.4 Análise morfológica dos depósitos de corrosão por MEV

Para avaliar a morfologia dos depósitos de corrosão formados ao longo de diferentes potenciais, foram realizadas análises de MEV das superfícies após ensaios de cronoamperometria. As Figura 6 e 7 mostram, respectivamente, as micrografias para o Pb e para a liga Pb-1,5%Sn em potenciais eletroquímicos de 1,3 V; 1,7 V e 2,2 V (*vs* ECS).

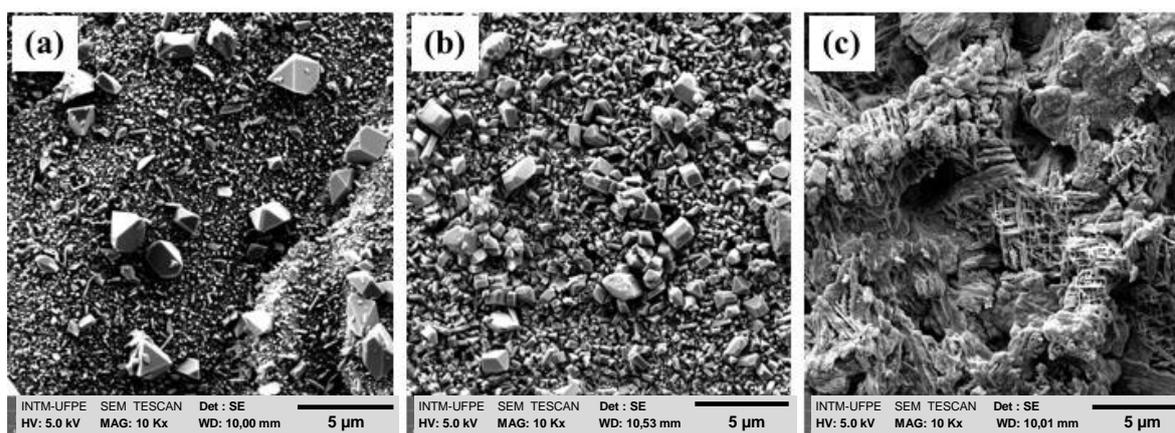


Figura 6: Morfologia dos depósitos de corrosão do Pb puro, após os ensaios de cronoamperometria em potenciais eletroquímicos de (a) 1,3 V; (b) 1,7V e (c) 2,2 V (*vs* ECS).

A superfície do Pb apresentou para os potenciais de 1,3 V e 1,7 V (*vs* ECS), cristais com morfologia prismática, típicas de PbSO_4 . Morfologias semelhantes foram encontradas por BURASHNIKOVA *et al.* [23] para o Pb no potencial de 1,3 V. Os pesquisadores relataram a formação de um filme de depósito constituído por cristais mais refinados.

Analisando-se as imagens da Figura 6 (a) e (b), observa-se claramente que há um aumento na quantidade de cristais de maior volume, no potencial de 1,7 V quando comparado ao potencial de 1,3 V. Além disso, no potencial de 1,7 V há formação de uma camada de depósito com aspecto poroso.

Considerando que o PbSO_4 é dielétrico, é a presença de poros que possibilita a existência de regiões eletroativas no sistema. Por baixo dessa camada de cristais de sulfato, pode haver formação de depósitos de PbO e outros compostos básicos de Pb, entre os quais o PbO.PbSO_4 (sulfato monobásico de Pb), que é formado pela reação do PbO e PbSO_4 [1].

No potencial de 2,2 V da Figura 6 (c) observa-se que ocorreu a dissolução dos cristais de sulfato, o que está de acordo com os resultados de voltametria cíclica obtidos, onde foi mostrado que neste potencial o PbSO_4 é convertido a $\beta\text{-PbO}_2$. A camada de PbO_2 apresentou uma morfologia acicular inter cruzada e com pequenos aglomerados de depósitos com aspecto poroso. Também podem ser visualizados trechos com cavidades, os quais são provenientes do processo de evolução de oxigênio através da camada de depósito.

Na Figura 7 são apresentadas as diferentes morfologias obtidas para liga Pb-1,5%Sn. Ocorreu uma redução expressiva no tamanho dos cristais formados, bem como uma maior uniformidade de tamanho e distribuição na superfície para o potencial de 1,3 V quando comparado ao Pb puro, Figuras 7 (a) e 6 (a).

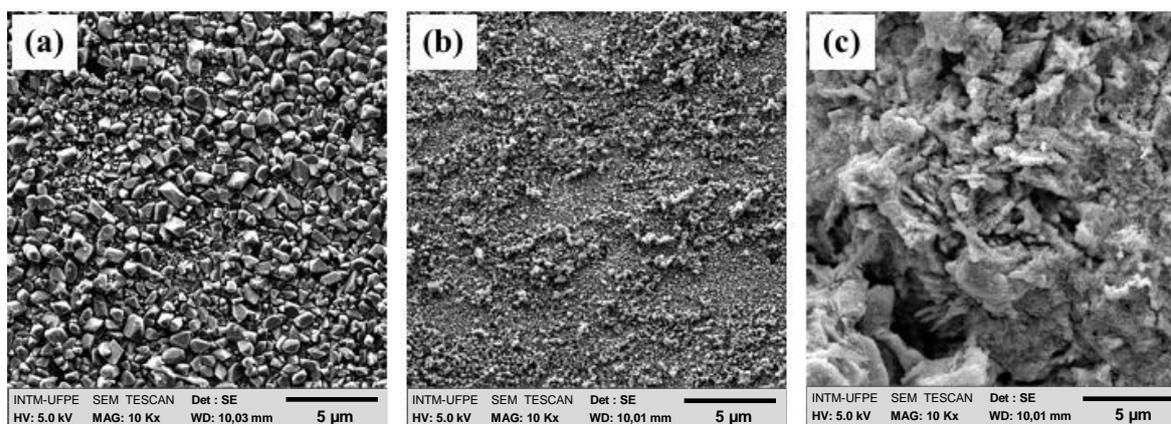


Figura 7: MEV da morfologia dos depósitos de corrosão da liga Pb-1,5%Sn, após os ensaios de cronoamperometria em potenciais eletroquímicos de (a) 1,3 V; (b) 1,7V e (c) 2,2 V.

A dopagem com Sn promoveu modificação no processo de cristalização do PbSO_4 , o que pode ser evidenciado pela redução do tamanho dos cristais no potencial de 1,7 V. A redução no tamanho dos cristais e a presença de PbO dopado com SnO_2 contribui para o aumento da condutividade da camada depositada, que é explicada pelo caráter semiconductor do PbO dopado com SnO_2 [23,24]. Além disso, a redução no tamanho dos cristais aumenta a área superficial total de PbSO_4 disponível para ser convertida mais rapidamente a PbO_2 .

De acordo com BURASHNIKOVA *et al.* [23] a formação de óxidos de estanho (SnO e SnO_2), que são óxidos ácidos, promove um abaixamento do pH nas camadas próximas ao eletrodo e dificultam a formação de PbO e compostos básicos de chumbo. Os pesquisadores afirmam que a presença do Sn altera as condições de cristalização dos depósitos de corrosão, o que está de acordo com os resultados obtidos.

Comparando-se essas imagens das Figuras 6 (c) e 7(c), no potencial de 2,2V, verifica-se que tanto o Pb puro quanto a liga Pb-1,5%Sn apresentaram a dissolução de cristais de sulfato e, conseqüente, formação de PbO_2 . Percebe-se que a morfologia nas amostras de Pb é mais acicular e apresenta-se com uma estrutura inter cruzada. Na liga de Pb-1,5%Sn foram observadas estruturas lamelares e trechos contendo cristais aciculares de menor tamanho, os quais estão distribuídos de forma aleatória, preenchendo poros e formando uma camada de PbO_2 mais compacta.

3.5 Análise composicional dos depósitos de corrosão por Difração de Raios-X

Para avaliar as fases e produtos de corrosão formados nos diferentes materiais, foram realizadas análises de DRX, com os corpos de prova submetidos a diferentes estados de cronoamperometria nos potenciais de 1,3 V; 1,7 V e 2,2 V (vs ECS). Nas Figuras 8 e 9, são apresentados os difratogramas obtidos respectivamente para o Pb e para a liga Pb-1,5%Sn.

Pela análise de DRX para o Pb, foi identificada a presença de PbSO_4 e PbO nos potenciais de 1,3 V e 1,7 V (vs ECS). No potencial de 2,2 V, não são observados os picos referentes ao PbSO_4 , e podem ser vistos picos de PbO_2 e carbonato de Pb.

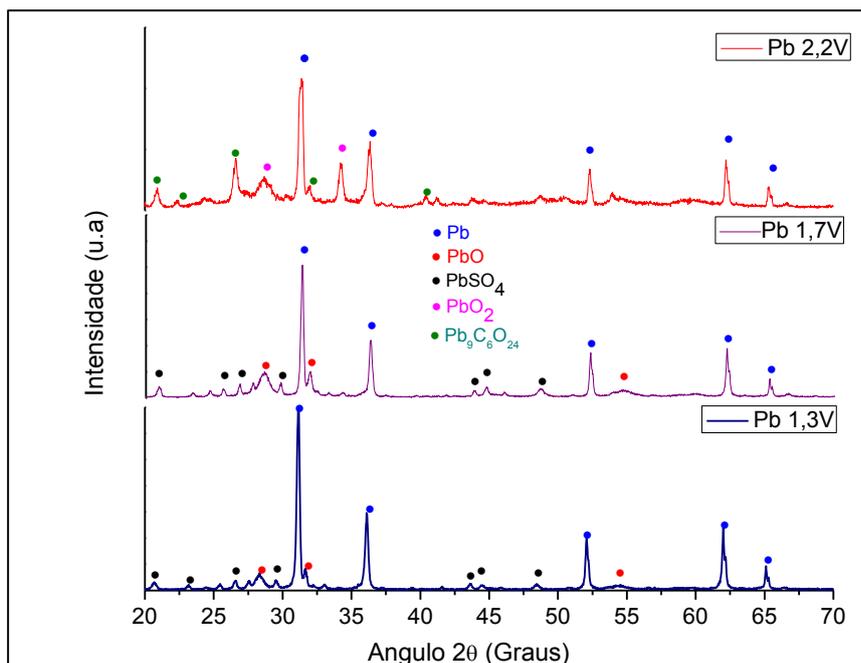


Figura 8: Difratogramas de Raios-X do Pb puro em diferentes estados de cronoamperometria: 1,3 V; 1,7 V e 2,2 V (vs ECS).

Em potenciais abaixo de 1,3 V o produto preponderante é o PbSO_4 . Esse produto é formado por meio da oxidação de Pb metálico a espécies iônicas de Pb^{2+} . Essas espécies iônicas difundem-se para a solução e juntamente com as espécies SO_4^{2-} atingem uma condição de saturação crítica, precipitando-se na superfície do Pb na forma de cristais de PbSO_4 na forma de uma camada porosa. A oxidação do Pb a Pb^{2+} prossegue, visto que mediante a existência dos poros, ainda é possível o contato do eletrólito (H_2SO_4) com o Pb, no entanto esse acesso se torna mais restrito [1].

Os íons Pb^{2+} difundem-se ao longo do interior do poro, enquanto que o fluxo do eletrólito nesse sentido torna-se cada vez menor. Em paralelo, ocorre o processo de evolução de oxigênio, que ocasiona a difusão desse gás ao longo dos poros no sentido do substrato. Esse comportamento conduz a uma modificação no interior do poro, onde se observa um aumento localizado do pH, processo que é conhecido como alcalinização do poro e que favorece subsequentemente a formação de compostos alcalinos como o PbO e sulfatos básicos de Pb. Logo, de forma simultânea, haverá o crescimento de cristais de PbSO_4 e, no interior dos poros, depósitos de PbO, os quais darão origem, mediante oxidação do Pb^{2+} a Pb^{+4} , respectivamente ao β - PbO_2 e α - PbO_2 [1].

Em potencial mais elevado (1,7V), intensifica-se a conversão Pb a PbSO_4 , e a PbO. Era esperada a formação de α - PbO_2 no potencial de 1,7 V, resultante da conversão de parte do PbO que está por baixo da camada de sulfato [1]. Esse não aparecimento é atribuído à quantidade de PbO formada nas 6 horas de ensaio de cronoamperometria ser tão pequena, que talvez não foi detectada pelo ensaio de DRX. No potencial 2,2 V não mais se observa a presença de picos característicos do PbSO_4 , indicando que houve conversão de todo PbSO_4 a β - PbO_2 , conforme também constatado pelas análises de MEV.

Na Figura 9, assim como visto para o Pb puro, também foram identificados picos característicos do PbSO_4 e PbO no potencial de 1,3 V para a liga Pb-1,5%Sn. Além desses compostos, também foi identificada a presença de SnO_2 .

De acordo com estudos realizados por BURASHNIKOVA *et al.* [23], o estanho pode reduzir o PbO a Pb, e em seguida oxidar-se a SnO_2 . O composto SnO_2 promove um abaixamento no pH nas vizinhanças do eletrodo por se tratar de um óxido ácido. Desse modo, o processo de alcalinização no interior do poro é dificultado e há concorrência entre a formação SnO_2 e dos produtos alcalinos (PbO e sulfatos básicos). A presença do Sn na liga promove um aumento da condutividade da camada passiva por meio da formação de uma estrutura constituída de PbO dopada com SnO_2 , comportando-se como um semicondutor. Assim como no presente estudo, BURASHNIKOVA *et al.* [23] encontraram um filme de corrosão formado no potencial de 1,3 V com traços de PbO e SnO_2 nas amostras.

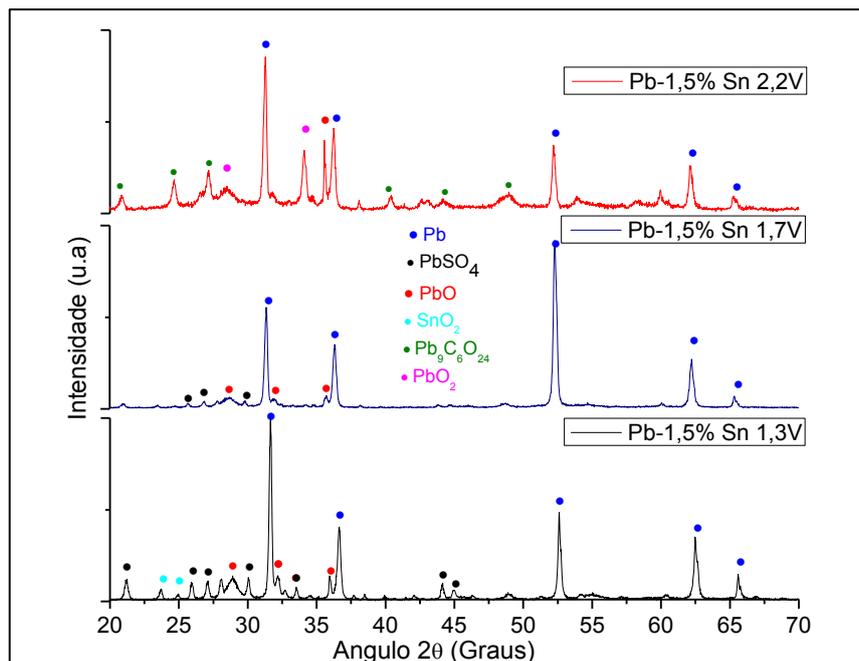


Figura 9: Difratoogramas de Raios-X para a liga Pb-1,5%Sn em diferentes estados de cronoamperometria: 1,3 V; 1,7 V e 2,2 V (vs ECS).

No potencial de 1,7 V, devido à intensificação do processo de evolução de oxigênio, a formação de PbO é novamente favorecida. Desse modo, o processo de alcalinização do poro torna-se mais intensificado frente ao processo de redução do PbO pelo Sn. Logo, a formação de PbO e compostos alcalinos aumenta e não mais é identificada a presença do SnO₂ nesse potencial. Mais uma vez era esperada a presença do α-PbO₂, mas como mencionado anteriormente para o Pb puro, a quantidade do mesmo não se mostrou significativa e não foi detectada pela análise. Nesse potencial identifica-se a presença de PbSO₄, possivelmente formando a camada principal, e por baixo dela, a presença de PbO.

Para o potencial de 2,2 V, foram identificados picos característicos de PbO₂, PbO e carbonatos de Pb. A ausência de picos de PbSO₄ mais uma vez ressalta a ocorrência do processo de oxidação, por meio da conversão total do PbSO₄ a β-PbO₂. A presença de PbO ainda no potencial de 2,2 V mostra que houve dificuldade na conversão do PbO a α-PbO₂, o que pode estar associado ao fato do SnO₂, ou seja, Sn⁴⁺ apresentar caráter ácido e dificultar a estabilização da camada de PbO [23].

Tanto no Pb quanto na liga de Pb-1,5%Sn foram identificados picos de formação de carbonatos de chumbo. Esse composto é pouco citado na literatura, mas vale ser ressaltado que o mesmo é oriundo da exposição do material oxidado à atmosfera, havendo assim, reação dos produtos de corrosão formados com a umidade e CO₂ [26]. A sua formação deve-se originalmente aos compostos α-PbO e o α-PbO₂ em contato com atmosfera, desse modo, pode ser inferido que antes da formação do carbonato de chumbo básico, havia a presença das fases citadas anteriormente.

3.6 Análise dos Diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os resultados de EIE em diagramas de Nyquist e Bode (Módulo e Fase) de amostras de Pb e Pb-1,5%Sn após ensaio de voltametria cíclica, correspondente ao ciclo 400, no potencial de 2,2 V, visando compreender o comportamento de condutividade das camadas formadas e o processo de corrosão.

A análise dos diagramas de Nyquist da Figura 10 mostra claramente a formação de arcos capacitivos bem definidos em regiões de baixa frequência. O potencial de 2,2 V corresponde ao estado carregado do eletrodo positivo, e nessa condição de potencial, o PbO₂ já se encontra formado, o que justifica os baixos valores de impedância observados. Segundo Burashnikova *et al.* [9, 23], no potencial de 2,05 V já se inicia a formação de β-PbO₂.

A liga de Pb-1,5%Sn apresentou arco capacitivo de menor diâmetro, o que pode ser associado ao aumento da condutividade da camada de depósito formado. Esse comportamento é atribuído ao processo de dopagem da camada de corrosão formada por SnO_2 , conforme apresentado no trabalho de Slavkov *et al.* [7]. BURASHNIKOVA *et al.* [23] também observaram diminuição no tamanho dos arcos capacitivos com a inserção de Sn ao Pb, e os pesquisadores também atribuíram esse comportamento ao efeito de dopagem causado pelo estanho.

No caso do Pb, a alta resistividade é associada ao processo de corrosão generalizada e uniforme, que foi mencionado anteriormente. O Pb apresentou perda de massa mais elevada, o que se deve a uma espessa camada de depósitos de PbSO_4 formada sobre o material, que posteriormente é convertida a PbO_2 . Essa camada de depósitos de corrosão gera uma barreira física ao eletrólito e promove o aumento na impedância do sistema [1].

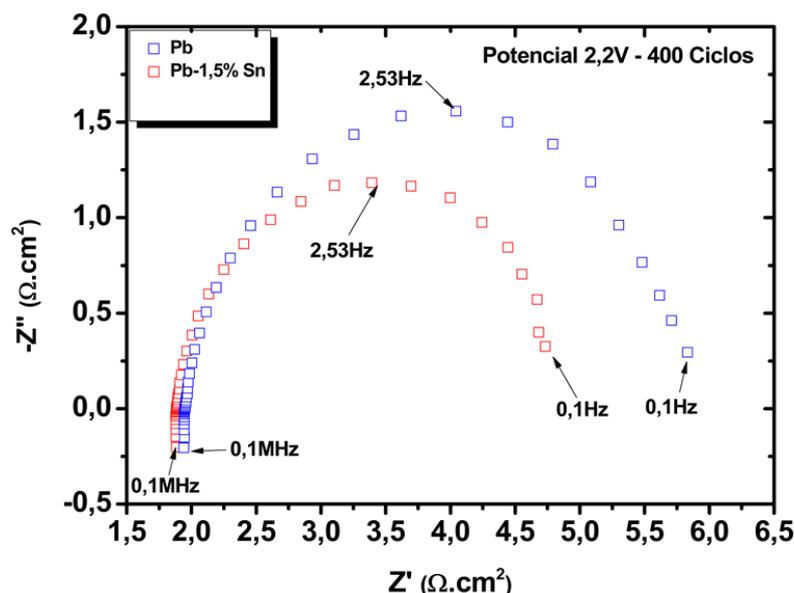


Figura 10: Diagrama de Nyquist para o Pb puro e para a liga Pb-1,5%Sn com filmes de depósitos de corrosão formados após ensaio de voltametria cíclica (ciclo 400).

Na análise do diagrama de Bode-Fase para o Pb (Figura 11) observa-se a presença de duas constantes de tempo. A primeira, na região de altas frequências (10^4 a 10^5 Hz), deve esta associada à interação do eletrólito com substrato. Enquanto que, a segunda constante, na região de baixas/médias frequências, foi associada às modificações na interface metal/camada passiva, como reações do Pb com o eletrólito e formação de cristais e poros. De forma geral, é atribuído às regiões de alta frequência os fenômenos que ocorrem na interface metal/solução, enquanto que nas regiões de baixa frequências são associadas à interface metal/filme [23].

Em estudos de EIE realizados por OSÓRIO *et al.* [12] com ligas de Pb-Sn e Pb-Sb em solução de H_2SO_4 , os diagramas de Bode-Fase apresentaram duas constantes de tempo, a primeira na zona de alta frequência, que foi atribuída à reação do eletrólito com as fases ricas nos elementos de adição de liga (Sn ou Sb) e a segunda associada à reação do eletrólito com as fases ricas em Pb (matriz). No caso do Pb puro, não haveria elementos concorrentes, desse modo, o eletrólito estaria interagindo sempre com o elemento Pb, iniciando-se um processo de acomodação de cargas sobre a superfície.

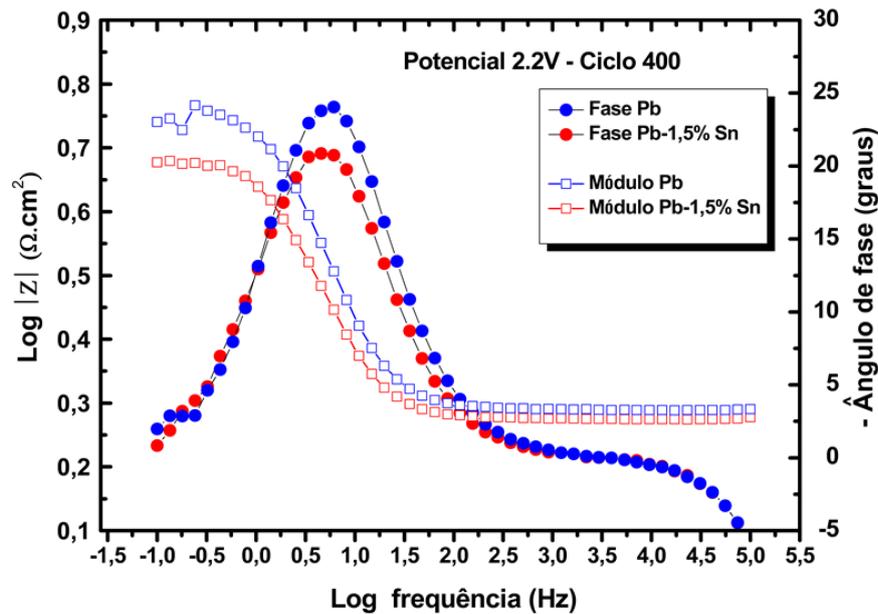


Figura 11: Diagrama de Bode-Módulo e Bode-Fase para o Pb puro e para a liga Pb-1,5%Sn com filmes de depósitos de corrosão formados após ensaio de voltametria cíclica (ciclo 400).

Nas frequências compreendidas entre 10^2 e 10^5 Hz (médias/altas frequências) são observados módulos de impedância praticamente constantes para ambos os materiais investigados. Os valores de impedância na região de alta frequência foram atribuídos à resistência do eletrólito, que se manteve próxima a $2,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Nessa faixa de frequência os ângulos de fase observados foram próximos de zero, evidenciando que os fenômenos ocorridos apresentam uma contribuição puramente resistiva. Isso pode ser afirmado, visto que ângulos de fase iguais ou próximos a 0° configuram a presença de resistores como elementos de circuito, enquanto que ângulos iguais ou próximos a 90° referem-se a componentes capacitivos [27-29].

A partir de frequências 10^2 Hz, no sentido de baixas frequências, inicia-se o crescimento do ângulo de fase, indicando que componentes capacitivos estariam fazendo parte do sistema. Esse acentuado crescimento do ângulo de fase, na região de frequências intermediárias, sugere a ocorrência de modificações nas superfícies dos eletrodos e processo de carregamento da dupla camada elétrica [27-29].

A análise do gráfico de Bode-Fase para a liga de Pb-1,5 %Sn também indica a presença de mais de uma constante de tempo. A primeira está presente na região de alta frequência, coincidente com a faixa de frequência observada para o Pb puro (10^4 a 10^5 Hz) e mais uma vez associada à interação do eletrólito com o substrato. A segunda constante foi associada aos processos de corrosão da liga e alterações na camada de passivação formada. Ressalta-se que a presença de elementos de liga modifica o processo de nucleação, e consequentemente a morfologia, composição e porosidade da camada formada, o que foi comprovado por meio dos resultados de DRX e MEV para a liga Pb-Sn.

Observa-se uma diminuição do pico máximo do ângulo de fase para a liga Pb-1,5%Sn comparado ao Pb puro, esse efeito pode estar associado a maior compactação da camada de PbO_2 obtida para a liga de chumbo-estanho, conforme mostrado anteriormente na Figura 7 (c). A redução na porosidade da camada de depósito propicia a criação de uma barreira ao eletrólito e consequentemente promove uma diminuição dos efeitos de acúmulo de carga entre os poros, resultando em queda no valor de ângulo de fase.

Através da análise do gráfico de Bode-Módulo na menor frequência, observa-se que a liga de Pb-1,5%Sn apresentou módulo de impedância inferior ao Pb puro. Esse resultado indica que a camada de depósito formado na liga tem um caráter mais condutivo do que o Pb. O aumento da condutividade observada para a liga Pb-Sn em comparação ao Pb, confirma o efeito de dopagem promovido pelos óxidos de estanho formados, os quais possibilitam uma conversão mais rápida do PbSO_4 a PbO_2 e consequentemente melhoram a capacidade de recarga da bateria.

4. CONCLUSÕES

O Pb puro apresentou corrosão generalizada e uniforme, sendo evidenciado ataque nos grãos, com evidências de perda de material em toda a superfície. A liga de Pb-1,5%Sn apresentou corrosão seletiva, com predominância de ataque intergranular e presença de pites no interior dos grãos.

Os resultados de DRX e MEV para estudo dos depósitos nos potenciais de 1,3 V; 1,7 V e 2,2 V (vs ECS) foram coerentes com os ensaios voltamétricos. De forma geral, para o potencial de 1,3 V foram identificados preferencialmente cristais de PbSO₄; no potencial de 1,7 V foi encontrada uma composição mais complexa, constituída de óxidos de Pb, compostos básicos de Pb e óxidos dos demais elementos de liga envolvidos. No potencial de 2,2 V ficou evidenciado uma expressiva modificação morfológica, com dissolução dos cristais formados, confirmando a deposição da camada de PbO₂.

Os ensaios de EIE comprovaram a maior condutividade do depósito de corrosão formado para liga Pb-1,5%Sn, o que foi associado ao efeito de dopagem promovido pela formação de óxidos de estanho. Diante dessa maior condutividade, a liga Pb-1,5%Sn em condições de ciclagem apresentaria capacidade de recarga superior ao Pb e, conseqüentemente, maior eficiência em operação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Edson Mororó Moura (ITEMM) pela infraestrutura concedida para a realização dos testes eletroquímicos, ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM/FINEPE) e ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural da Universidade Federal de Pernambuco (COMPOLAB/UFPE) pelo suporte em equipamentos para caracterização dos materiais.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] PAVLOV, D., *Lead-Acid Batteries science and technology*, 1 ed, The Netherlands-The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford, Elsevier , 2011.
- [2] BODE. H., *Lead-acid batteries*, 1ed, Union carbide corporation, Cleveland, Ohio, Jhon Wiley & Sons Inc, 1977.
- [3] RAND, D.A.J., MOSELEY. P.T.,GARCHE.J.,PARKER. C.D.,*Valve regulated lead-acid batteries*, 1ed, The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford, Elsevier, 2004.
- [4] HUGGINS, R. A., *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*, Springer Science & Business Media, 1ed, 2008.
- [5] LINDEN.D, REDDY. T.B., *Handbook of batteries*. 3 ed. MacGraw-Hill, 2002.
- [6] SLAVKOV, D., HARAN, B.S., POPOV, B.N., “Effect of and Ca doping on the corrosion of Pb anode in lead acid batteries” *Journal of Power Sources*, v. 112, n. 1, pp. 199-208, Oct. 2002.
- [7] PEIXOTO, L.C., OSÓRIO, W.R., GARCIA, A., “The interrelation between mechanical properties, corrosion resistance and microstructure of Pb-Sn casting alloy for lead-acid battery components ” *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 2, pp. 621-630, Jan. 2010.
- [8] OSÓRIO, W.R.,PEIXOTO, L.C., GARCIA, A., “The effects of Ag content and dendrite spacing on the electrochemical behavior of Pb-Ag for Pb-acid battery components ” *Journal of Power Sources*, v. 238, pp. 324-335, Sep. 2013.
- [9] BURASHNIKOVA, M. M., ZOROTOVA, I. V., KAZARINOV, I. A., “Pb-Ca-Sn-Ba Grid alloy for valve-regulated lead acid batteries”, *Scientific Research*, v. 207, n. 10A, pp. 9-15, Oct. 2013.
- [10] PEIXOTO, L.C., *Correlação entre Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Ag e Pb-Bi*, Tese de D.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2013.
- [11] QUEIROZ, M.B., *Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação*, Tese de D.Sc., UAEQ/UFMG, Campina Grande, PB, Brasil, 2014.
- [12] OSÓRIO, W.R., PEIXOTO, L.C GARCIA, A, “Comparison of electrochemical performance of as-cast Pb-1wt.%Sn and Pb-1 wt.%Sb alloys for lead- acid battery components”, *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 2, pp. 1726-1730, Marc. 2010.

- [13] LI, A., CHENI, Y., CHEN, H., SHU, D., LI, W., WANG, H., DOU, C., ZHANG, W., CHEN, S. “Electrochemical behavior and application of lead–lanthanum alloys for positive grids of lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources*, v. 189, n. 2, pp. 1204-1211, Apr, 2009.
- [14] INOZEMTSEVA, E.A., BURASHNIKOVA, M. M., KAZARINOV, I. A., “Influence of Some Components of Lead-Antimony and Lead-Calcium Alloys on Their Mechanical and Corrosion Properties”, *Elektrokhimicheskaya Energetika*, v. 7, n. 4, pp. 196-199, 2009.
- [15] OSÓRIO, W. R., ROSA, D. M., GARCIA, A. “A Influência da microestrutura da liga Pb-0,85%Sb em seu comportamento eletroquímico”, *Revista Matéria*. v. 13, n. 2, pp. 246-257, 2008.
- [16] PRENGAMAN, D. “Wrought Lead Calcium Tin Alloys for Tubular Lead-Acid-Battery Grids,” *Journal of Power Sources*, vol. 53, n. 2, pp. 207-214, 1995.
- [17] POUR-ALI, S., AGHILI, M. M., DAVOODI, A. “Electrochemical corrosion behavior of PbCaSn grid alloy in H₂SO₄ solution”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 652, pp. 172-178, 2015.
- [18] OSÓRIO, W. R., PEIXOTO, L. C., GARCIA, A. “Electrochemical corrosion of Pb–1 wt.% Sn and Pb–2.5 wt.% Sn alloys for lead-acid battery applications”, *Journal of Power Sources*, v.194, pp. 1120-1127, 2009.
- [19] TAKEHARA, Z. I., “Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery”, *Journal of Power Sources*, v.85, n. 1, pp. 29-37, Jan, 2000.
- [20] ROCCA, E., BOURGUIGNON, G., STEINMETZ, J. “Corrosion Management of PbCaSn Alloys in Lead-Acid Batteries: Effect of Composition, Metallographic State and Voltage Conditions”, *Journal of Power Sources*, v. 161, n. 1, pp. 666-675, Oct, 2006.
- [21] BURASHNIKOVA, M. M., KAZARINOV, I. A., ZOTOVA, I.V. “Nature of Contact Corrosion Layers on Lead Alloys: A Study by Impedance Spectroscopy”, *Journal of Power Sources*, v. 207, pp. 19-29, Jun, 2012.
- [22] BURASHNIKOVA, M. M., ZOROTOVA, I. V., KAZARINOV, I. A. “Impedance Spectroscopy Study Layers on the Surface of Lead-Tin and Lead-Tin-Calcium Alloys Anodically Oxidized in 4,8M Sulfuric Acid Solution”, *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 49, n. 11, pp. 1039-1044, 2013.
- [23] BURASHNIKOVA, M. M., KAZARINOV, I. A., ZOROTOVA, I. V., “Nature of contact corrosion layers on lead alloys: A study by impedance spectroscopy”, *Journal of Power Sources*, v. 207, n. 1, pp. 19-29, Jun. 2012.
- [24] XU, J., LIU, X., LI, X., DONG, C., *et al.*, “Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H₂SO₄ solutions”, *Journal of Power Sources*, v. 155, n.2, pp. 420-427, Apr. 2006
- [25] VISSCHER, W.H.M., “Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution”, *Journal of Power Sources*, v. 1, n. 3, pp. 257-266, Jan. 1977.
- [26] MARCO, R., LIESEGANG, J., “Surface Analysis of commercial lead/acid battery grids”, *Applied Surface Science*, v. 84, n. 3, pp. 237-244, Mar. 1995.
- [27] BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R., D., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2 ed., New Jersey, John Wiley & Son, Inc., 2005.
- [28] ORAZEM, M. E., TRIBOLET, B., D., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2 ed., New Jersey, John Wiley & Son, Inc., 2008.
- [29] BARD, A. J., FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 ed., New York, John Wiley & Son, Inc., 2001.

ORCID

Flávio José da Silva

<https://orcid.org/0000-0002-1430-246X>

Abdias Gomes dos Santos

<https://orcid.org/0000-0002-0383-0822>

Magda Rosângela Santos Vieira

<https://orcid.org/0000-0003-1910-4072>

Severino Leopoldino Urtiga Filho

<https://orcid.org/0000-0003-4657-1602>