

Determinação da espessura do filme de PbSO_4 em placas negativas de baterias chumbo-ácido.

Fábio P. Fernandes¹(PG), Gilberto A. O. Brito⁺²(PQ), Carlos V. D'Alkaine¹(PQ), Senivaldo P. F. Junior¹(TC)

¹Departamento de Química – UFSCar, ²Departamento de Zootecnia – UFES

*gilbertobrito@cca.ufes.br

Palavras Chave: bateria chumbo-ácido, placa negativa, sulfato de chumbo, filmes de passivação.

Introdução

O material ativo da placa negativa de uma bateria chumbo-ácido é uma estrutura esponjosa de chumbo [1] que assegura resistência mecânica e aporta os elétrons à superfície interna dos poros da esponja. Nestas superfícies ocorrem as reações de carga e descarga. Estas superfícies internas dos poros apresentariam uma microrrugosidade ou microporosidade que geraria a grande área superficial [2]. Há dois modelos para descrever a descarga de placas negativas: o modelo de dissolução-precipitação [3] e o de reação de estado sólido com dirupção parcial e recristalização [2]. Pelo mecanismo de dissolução-precipitação, os cristais do produto de descarga (PbSO_4) formariam um filme descontínuo. Já no modelo de reação de estado sólido com dirupção parcial, teríamos um filme contínuo recoberto por um filme disrupto. A validade do segundo modelo tem sido demonstrada por AFM in situ [4], mesmo que os autores, influenciados pelos paradigmas prevalentes, não tenham se dado conta.

Nesse contexto o presente trabalho demonstra a realidade do modelo de reação de estado sólido com dirupção parcial, pois utilizando medidas de área BET e medidas de carga de descarga (capacidade) de placas negativas preparadas com distintas áreas BET [2], os resultados se comportam como os de um eletrodo plano, já publicados [5].

Resultados e Discussão

A partir das medidas de corrente de descarga, capacidade (carga de descarga) e área BET das placas negativas formadas com distinta área BET [2], foi possível determinar a densidade de carga superficial (q) produzida em cada uma das descargas e a respectiva densidade de descarga (i). Esses resultados são apresentados na Figura 1. Esta figura, dividida em duas regiões, apresenta na região 1 dados relativos a placas negativas com diferentes áreas BET e, na região 2, dados relativos a eletrodos planos de chumbo. Pela forma de construção da figura, se pode observar que a extrapolação dos dados de densidade de carga das placas alcança o mesmo valor que as dos eletrodos planos, embora estas sejam para muito maiores densidades de corrente de descarga. Na região 2, o valor da densidade de carga é aproximadamente

135 mC.cm^{-2} . Isto corresponderia a cerca de 300 monocamadas de PbSO_4 . A Figura 1 mostra que nas baterias chumbo ácido as densidades de corrente seriam menores que $0,03 \text{ mA.cm}^{-2}$. Demonstrando a correção da suposição de que neste caso a área BET é a área eletroquimicamente ativa da placa, a linha contínua representada na região 1 comporta-se como a curva de q versus i para eletrodos planos de chumbo [5] mas para valores muito menores de densidade de corrente.

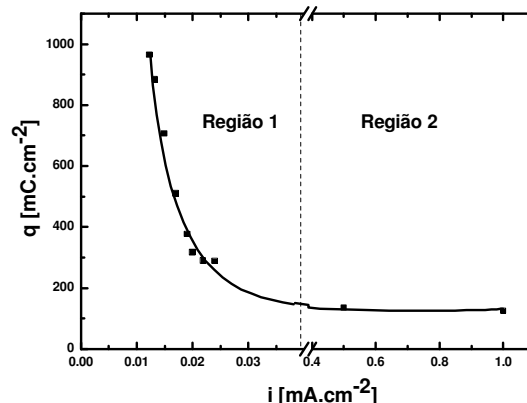


Figura 1. Densidade de carga vs densidade corrente: placas, região 1; eletrodo plano, região 2.

Conclusões

Os filmes de PbSO_4 formados na descarga de placas negativas são finos (300 a 2000 monocamadas). O principal fator que influencia na espessura do filme é a densidade de corrente de descarga, aumentando a espessura com a diminuição desta. A continuidade de resultados entre placas e eletrodos planos mostra que as descargas nas placas ocorrem a densidades de corrente menores que $0,03 \text{ mA.cm}^{-2}$ e se constitui em um forte novo argumento no sentido do modelo de reação de estado sólido com dirupção parcial.

Agradecimentos

F. P. F. agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

¹ Papazov, G.; Pavlov, D.; Monahov, B, *J. P. Sources* **2003**, 113, 335.

² D'Alkaine, C. V.; Brito, G. A. O., *J. P. Sources* **2009**, 191, 159

³ Takehara, Z., *J. P. Sources* **2006**, 158, 825.

⁴ Vermesan, H.; Hirai, N.; Shiota, M. Tanaka, T, *J. P. Sources* **2004**, 133, 52.

⁵ D'Alkaine, C.V.; Túlio, P. C.; Fernandes, F. P. SIBAE 2006, La Plata, Argentina.