



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



LUIZ FELIPE RABELO DA SILVA

**Caracterização do material precursor das placas negativas de
baterias chumbo-ácido com diferentes concentrações de carbon
black**

ITUIUTABA
2021

LUIZ FELIPE RABELO DA SILVA

Caracterização do material precursor das placas negativas de baterias chumbo-ácido com diferentes concentrações de carbon black

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Licenciatura do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

LUIZ FELIPE RABELO DA SILVA

**Caracterização do material precursor das placas negativas de baterias chumbo-ácido
com diferentes concentrações de carbon black**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Licenciatura, do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria

Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito (orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os meus familiares, amigos e professores que confiaram em minha capacidade de chegar até aqui e de mostrar o meu potencial. Este trabalho foi feito com muito suor e dedicação, que serviu em muito para minha evolução, portanto, ficará guardado com muito carinho e muita honra, e a cada vez que eu o olhar, lembrarei de cada um de vocês. Gostaria de dedicar também para cada um dos estudantes das áreas de ciências naturais que habitam o país, que a cada trabalho de conclusão de curso visto por vocês, vocês possam se sentirem motivados a continuar o processo, tendo a certeza de que assim como eu e tantos outros chegaram a formação, vocês também irão chegar e poderão avançar ainda mais.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar eu gostaria de agradecer à Deus pela capacitação e saúde para estar firme e forte por todo esse período. Em segundo lugar, agradeço a minha família (Mãe, avós, avô, pai, padrasto, irmão, primo e entre outros) pelo investimento feito em mim por todos esses anos, pois, sem uma boa base e sem uma condição de vida decente, todo o processo de formação seria na melhor das hipóteses ainda mais árduo (isso se não fosse insustentável). Também gostaria de agradecer a todos os amigos mais próximos, as pessoas que convivi mesmo que em menor frequência, aos passageiros e aos permanentes, e todos que conviveram comigo positivamente nestes 6 anos, afinal, do maior ao menor, cada um teve a sua parcela de importância dentro das devidas proporções, e cada pequeno momento atuou como uma peça de um quebra cabeça para me animar, me motivar e me fazer querer mais. Em suma, nada do que aconteceu seria viável sem o papel de cada um de vocês.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito, que não só me orientou nesta monografia, como também me deu aula nas disciplinas de termodinâmica, cinética e corrosão e passivação de metais. Nem consigo mensurar o quanto aprendi e evolui contigo nessa convivência que fora iniciada no segundo semestre de 2018, e posso dizer tranquilamente que o meu convívio com você me mudou, me deixou mais cedente pelo conhecimento, mais reflexivo e mais crítico. Vale destacar também que o meu hábito de leitura e compra de livros surgiu graças a nossa convivência, o que evidentemente me fez crescer demais. Enfim, que fique registrado aqui toda a admiração e respeito que tenho pelo professor Gilberto e como me inspiro nele para evoluir ainda mais como químico.

Deixo meus agradecimentos aos professores Anízio e Rosana por terem topado participar desta banca, e por todos os auxílios que me deram no laboratório durante parte considerável da pesquisa, seja a professora Rosana no TGA, seja o professor Anízio no BET, seus auxílios cooperaram imensuravelmente para o desenvolvimento desta pesquisa. Também gostaria de agradecer aos dois pela contribuição na evolução do meu conhecimento durante as aulas que ministraram no decorrer do curso: a professora Rosana com a disciplina de físico-química de soluções e eletroquímica e o professor Anízio com as disciplinas de química analítica quantitativa e análise instrumental II teórica. Aproveitando o gancho, também gostaria de agradecer a todos os outros professores do curso de química que me deram aula em algum momento: Rodrigo Panatieri, Ernandes Tenório, Leonardo Ueno (que não faz mais

AGRADECIMENTOS

parte da nossa instituição), André Santos, Regina Takeuchi, Antônio Carlos (Flash), André Bogado, Renata Lima, Luís Dinelli, José Gonçalves, Juliano Pinheiro (não faz mais parte do nosso campus) e Roberto Dalmo (também não faz mais parte da nossa instituição. Enfim, cada um de vocês cooperou de alguma forma no meu processo de evolução, portanto, obrigado.

Quero agradecer também a cada um dos alunos que conviveram comigo nas aulas em algum momento, com destaque especial para 3 alunas que estão comigo em minha turma desde o início do curso: Cinthia, Mirela e Bianca. Agradeço a vocês 3 pela parceria nesses 6 anos, e registro que a companhia de vocês foi importante demais durante toda a graduação. Enfim, entramos juntos, sofremos juntos, sorrimos juntos e agora venceremos juntos, então, obrigado

E por último, mas não menos importante (longe disso), agradeço a todos os alunos, professores e técnicos dos laboratórios de pesquisa que me ajudaram demais no desenvolvimento da pesquisa, seja no Campus Pontal ou no Campus Santa Mônica. Em especial agradeço ao doutorando Marcos Vinicius pelo auxílio no TGA, ao doutorando Allyson Leandro pela operação no BET, a doutoranda Cynthia Mayara pelo auxílio na pesquisa de um modo geral, a mestranda Mayara Martins pelo auxílio no espectrômetro UV/VIS, ao técnico Roni pela operação nas análises no difratômetro de raios-X e aos companheiros de pesquisa Taigor Moreira e Nathália Moreira pela convivência e aprendizado.

EPÍGRAFE

“ Primeiro eles te ignoram, depois riem de você, depois brigam e então você vence. ”

Atribuída a Mahatma Gandhi

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação e caracterização do material precursor de placas negativas de baterias chumbo-ácido, utilizando 7 concentrações distintas do aditivo carbon black comercial, sendo usadas as concentrações de 0%; 0,5%; 1%; 2%; 3%; 4% e 5% (m/m). As técnicas de caracterização utilizadas foram a espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios-x, análise termogravimétrica e medidas de macroporosidade por absorção de água. Também utilizou-se a caracterização por absorção no ultravioleta/visível, sendo esta técnica utilizada apenas para o aditivo. Os resultados obtidos mostraram uma característica amorfa para o aditivo, especialmente em sua caracterização pela difração de raios-x. O aditivo também se mostrou como um composto bastante impuro, devido aos resultados obtidos nos espectros de infravermelho e nas curvas termogravimétricas, onde foram identificados grupos OH e moléculas de água presentes na amostra. Quanto as placas do material precursor, as técnicas evidenciaram a presença de outros compostos além do PbO, como hidrocarbonatos de chumbo e chumbo vermelho (evidenciados pela difração de raios-x, pelos espectros de infravermelho e pelas curvas termogravimétricas). O difratograma obtido para as placas também mostrou que o alótropo de PbO presente no material precursor é o PbO- α (tetragonal). E por fim, as medidas de macroporosidade mostraram que a presença do carbon black comercial afeta bastante o volume dos macroporos presentes nas placas, apresentando volumes de poros de 30,16% a 43,1%.

.

Palavras-Chave: Carbon black, material precursor, caracterização.

ABSTRACT

The present work describes the preparation and characterization of the precursor material of negative plates of lead-acid batteries, using 7 different concentrations of the commercial carbon black additive, being used the concentrations (used in percentage by mass) of 0%; 0.5%; 1%; 2%; 3%; 4% and 5%. The characterization techniques used were infrared absorption spectroscopy, x-ray diffraction, thermogravimetric analysis and macroporosity measurements by water absorption. The characterization by ultraviolet/visible absorption was also used, and this technique is used only for the additive. The results obtained showed an amorphous characteristic for the additive, especially in its characterization by X-ray diffraction. The additive also proved to be a very impure compound, due to the results obtained in infrared spectra and thermogravimetric curves, where OH groups and water molecules present in the sample were identified. As for the precursor material plates, the techniques evidenced the presence of compounds other than PbO, such as lead hydrocarbonates and red lead (evidenced by X-ray diffraction, infrared spectra and thermogravimetric curves). The diffractogram obtained for the plates also showed that the allotrope of PbO present in the precursor material is PbO- α (tetragonal). Finally, the macroporosity measurements showed that the presence of commercial carbon black greatly affects the volume of macropores present in the plates, with pore volumes ranging from 30.16% to 43.1%.

Keywords: *carbon black, precursor material, characterization.*

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	10
1.1 A bateria chumbo-ácido.....	10
1.2 Aditivos utilizados nas placas negativas	14
1.2.1 Expansores.....	14
1.2.1.1 Componente orgânico dos expansores.....	15
1.2.1.2 Sulfato de bário.....	17
1.2.1.3 Aditivos de carbono.....	18
1.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	21
1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	22
1.5 Espectroscopia no ultravioleta/visível.....	24
1.6 Difração de raios-x.....	25
1.7 Análise termogravimétrica.....	26
2 - OBJETIVO	27
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
3.1 Preparação das placas	28
3.2 Medidas de macroporosidade por absorção de água	30
3.3 Medidas no infravermelho.....	31
3.4 Análise termogravimétrica do material precursor, do aditivo e do pó de chumbo	31
3.5 Medidas de espectroscopia no ultravioleta/visível.....	32
3.6 Medidas de difração de raios-x.....	32
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 Espectroscopia UV/VIS do carbon black comercial	33
4.2 Análise das absorções no infravermelho.....	34
4.3 Caracterização morfológica das amostras por difração de raios-x.....	36
4.4 Caracterização das amostras por análise termogravimétrica.....	37
4.5 Análises de macroporosidade por absorção de água	39
5 - CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS	47

1- INTRODUÇÃO

1.1 A bateria chumbo-ácido

As baterias secundárias têm cada dia mais ocupado espaço no mercado atual, evoluindo com o passar dos anos, seja com o surgimento de baterias com outros componentes e mecanismos ou com apenas aprimoramentos em baterias que mantêm os princípios básicos de funcionamento. Na atualidade destacam-se as baterias íon-lítio, níquel-cádmio e a chumbo-ácido, onde cada uma ocupa diferentes espaços e possuem diferentes mecanismos em geral (CHAGAS, 2007).

A bateria chumbo-ácido é um tipo de bateria que assim como qualquer outra, possui diferentes modelos e designs, entretanto, o seu funcionamento geral é sempre mediado pelas mesmas reações. A bateria tem como cátodo o dióxido de chumbo (PbO_2), como ânodo o chumbo (Pb) e como eletrólito o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os eletrodos trocam suas funções de polo negativo e polo positivo a cada transição de etapa, isso significa que o eletrodo que se comporta como polo negativo na reação de descarga, irá se comportar como polo positivo na reação de carga e vice-versa (PAVLOV, 2011).

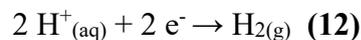
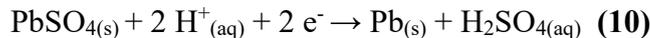
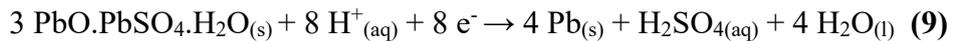
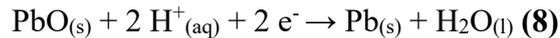
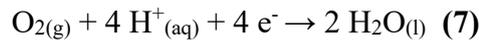
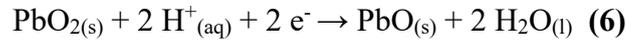
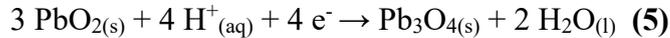
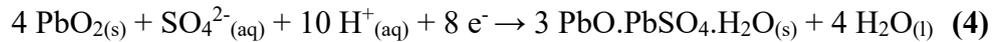
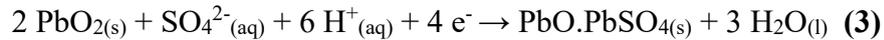
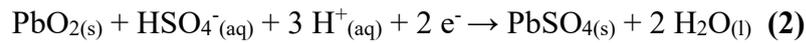
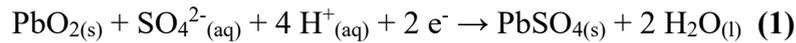
As baterias chumbo-ácido tradicionais são constituídas de placas planas empastadas. A fabricação destas placas tem como etapas a produção do pó de chumbo, a produção da pasta, o empaste, a secagem da placa, a cura da placa e a formação eletroquímica das mesmas (BODE, 1977; PROUT, 1993).

A produção da pasta é realizada paralelamente à produção de pó de chumbo e das grades e consiste na mistura de pó de chumbo (seco com ar), água e solução de ácido sulfúrico num misturador/amassador com capacidade que varia de 300 a 1200 Kg (BODE, 1977; PROUT, 1993). Nesta etapa são adicionados aditivos: fibras de poliéster, negro de fumo, sulfato de bário e lignosulfonato para as placas negativas; e fibras de poliéster para as placas positivas. A pasta produzida é aplicada a grades de ligas de chumbo, sendo as placas resultantes parcialmente secas através de um forno de passagem e encaminhadas para a câmara de cura.

O processo de cura é aquele pelo qual se dá o fortalecimento da pasta e sua adesão à grade (PROUT, 1993; PAVLOV, 2004). Na câmara de cura, onde se controlam a temperatura e a umidade, as placas ficam penduradas – este é o método de cura rápida. Durante este processo, as partículas individuais de sulfato tribásico de chumbo (3BS), ou sulfato tetrabásico de chumbo (4BS), e PbO interconectam-se para formar um esqueleto contínuo,

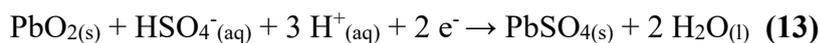
que adere à grade. O chumbo na pasta (esta é denominada material precursor ao fim da cura) é oxidado a PbO, a grade sofre corrosão parcial (é a camada de corrosão formada nesta etapa que permite obter uma forte aderência entre o material precursor e a grade) e partículas de 3BS (ou 4BS) recristalizam parcialmente. A pasta é então seca. Nesta última etapa, forma-se a estrutura de esqueleto contínua com presença de poros (macroporos e microporos).

Após o processo de cura, vem a formação eletroquímica das placas produzidas, na qual o material precursor é transformado em PbO₂ nas placas positivas (material ativo positivo, PAM) e em Pb nas placas negativas (material ativo negativo, NAM) (PAVLOV, 2004). Essa etapa consiste na aplicação de uma corrente externa no sistema que contém os eletrodos imersos em solução de H₂SO₄ (1 mol/L). As equações 1 a 7 mostram as reações envolvidas na formação da placa positiva, enquanto as equações 8 a 12 mostram as reações envolvidas na formação da placa negativa (PAVLOV, 2011).



O eletrodo de referência geralmente utilizado nestas reações de formação das placas é o eletrodo de Hg/Hg₂SO₄, cujo potencial padrão é de + 0,620 V (PAVLOV, 2011).

Durante o funcionamento da bateria, haverá, evidentemente, reações distintas ocorrendo no cátodo e no ânodo. A equação 13 mostra a reação de descarga que ocorre na placa positiva, enquanto a equação 14 mostra a reação de descarga da placa negativa (PAVLOV, 2011).



No processo de carga, ocorrerão as reações inversas das mostradas acima, ocorrendo reações eletrolíticas. Assim como nas reações eletroquímicas de formação das placas, durante as reações das placas na bateria também há bastante evolução de hidrogênio e oxigênio (durante a descarga).

Essas reações que envolvem o funcionamento das baterias chumbo-ácido possuem duas grandes propostas de mecanismos fortemente presentes na literatura, sendo eles o mecanismo de dissolução-precipitação e o mecanismo de reação em estado sólido.

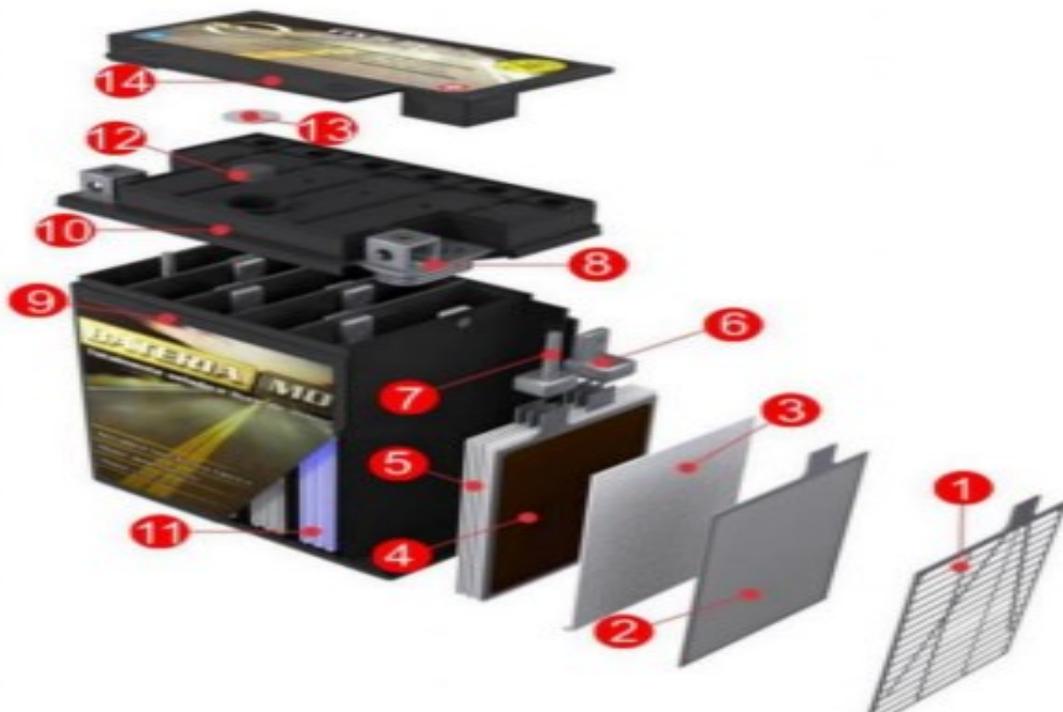
O mecanismo de dissolução-precipitação propõe um modelo bem simples tanto para a placa positiva, quanto para a negativa. Segundo este mecanismo, no processo de descarga, as partículas de PbO_2 que compõe a placa positiva são reduzidas a Pb^{2+} , e esses íons serão dissolvidos pelas moléculas de água, até que em um determinado momento, o aumento de íons chumbo (II) irá gerar um estado de saturação, onde os cátions irão precipitar em forma de PbSO_4 . Na etapa de carga, a mesma lógica se aplica, porém, neste caso, o processo se inicia com a oxidação do PbSO_4 , formando cátions Pb^{4+} que são dissolvidos no meio aquoso, até que ocorre a saturação destes íons e os mesmos são precipitados em forma de PbO_2 . Já no material negativo, o processo de descarga irá se iniciar com a oxidação das partículas de Pb para os íons Pb^{2+} , onde estes serão solvatados e posteriormente precipitados em forma de PbSO_4 (D'ALKAINE, IMPINNISI, ROCHA, 2003).

Já o mecanismo de reação em estado sólido não é tão trivial quanto o anterior. Segundo este mecanismo, durante a descarga da placa positiva há uma zona de reação, onde irá ocorrer a formação de um filme passivador de PbO na superfície dos macroporos através de uma reação de estado sólido, onde essa camada passivadora irá impossibilitar a passagem de ânions da solução para a região interna da placa, especialmente os íons sulfato (D'ALKAINE, SOUZA, IMPINNISI, ANDRADE, 2006). A medida com que a camada inibidora cresce, a corrente irá se estender até os poros mais internos da placa, levando a quebra do filme de PbO , dando início a uma reação entre o filme e o eletrólito, o que leva à formação de um filme de PbSO_4 , e com isso, posteriormente, há a formação de pequenas partículas de PbSO_4 que sofrerão recristalização dando origem a cristais dele. Já no processo de carga das placas positivas, ocorre inicialmente a quebra do filme aderido e posterior oxidação do filme remanescente da quebra, e em seguida ocorre a dissolução do filme de PbSO_4 juntamente com a oxidação e cristalização dos cátions em forma de PbO_2

(D'ALKAINE, IMPINNISI, ROCHA, 2003). Para a placa negativa, também se parte da ideia de zona de reação, tanto na descarga, quanto na carga. No processo de descarga haverá a formação de um filme de $PbSO_4$ na zona de reação, até que com o avanço da reação as linhas de corrente atingirão uma área mais interna do material, deslocando a zona de reação para aquela direção, o que levará à uma recristalização do filme quebrado sobre o filme colado ao material (SANTOS, SANTANA, 2018). Durante a carga na placa negativa, o processo se inicia com a quebra do filme de $PbSO_4$, o que leva à uma diminuição na espessura do filme. Este filme, irá posteriormente diluir-se no eletrólito, levando ao processo de redução dos íons Pb^{2+} em Pb , havendo então a recristalização (D'ALKAINE, BRITO, 2009).

Em termos de estrutura e design, as baterias chumbo-ácido podem ser encontradas em diversas formas, entretanto, sua estrutura básica consiste na presença da grade, da placa negativa, do separador, da placa positiva, da célula, dos conectores, dos polos, do terminal, da caixa, da tampa, do eletrólito, da válvula, do supressor e a sobre tampa (SANTOS, SANTANA, 2018). A estrutura é representada na figura 1.

Figura 1- Componentes de uma bateria chumbo-ácido. (1) Grade; (2) Placa negativa; (3) Separador; (4) Placa Positiva; (5) Célula; (6) Conectores; (7) Polos; (8) Terminal; (9) Caixa; (10) Tampa; (11) Eletrólito; (12) Válvula; (13) Supressor e (14) Sobre tampa



Fonte: Carneiro, 2017.

1.2 Aditivos utilizados nas placas negativas

Os aditivos são substâncias utilizadas nas placas negativas para melhorar algumas propriedades de um produto e acelerar o processo tecnológico de sua produção, sendo responsáveis pela recuperação da área eletroquimicamente ativa, pelo aumento da eficiência de aceitação de carga da placa e por uma melhor nucleação das partículas de PbSO_4 (PAVLOV, 2011).

A composição de aditivo presente na placa negativa varia de 0,020% a 2,0% da massa do material ativo negativo, sendo que a faixa de valores possíveis depende dos objetivos que se tem para a eficiência da placa e da formação do produto de carga e descarga (PAVLOV, 2011).

Os principais aditivos utilizados no material ativo negativo de placas de bateria chumbo-ácido são os expansores e os estabilizadores estruturais, sendo também existentes outros tipos de aditivos, como aditivos que criam canais hidrofóbicos no material ativo negativo e aceleram a velocidade de redução de oxigênio nas placas negativas de baterias VRLA. Serão explorados nos próximos tópicos esses expansores, mostrando como cada um deles atuam precisamente (PAVLOV, 2011).

1.2.1 Expansores

Os expansores são compostos por uma mistura de 3 componentes: componente orgânico, BaSO_4 e carbono. O componente orgânico é na enorme maioria dos casos o lignosulfonato, que foi introduzido nas placas negativas após observar-se que, quando os separadores de madeira foram substituídos por materiais sintéticos, ocorria uma queda drástica na capacidade das placas negativas em ciclagens a temperaturas baixas, o que foi mostrado por estudos que essa queda de capacidade era consequência da ausência de ácidos sulfônicos lixiviados do separador de madeira para o eletrólito (PAVLOV, 2011).

No caso do BaSO_4 , sua principal função é atuar como agente de nucleação para a formação e crescimento dos cristais de PbSO_4 e assegura a distribuição de forma uniforme desses cristais na superfície dos poros do material ativo negativo. Essa função do sulfato de bário é consequência do seu isomorfismo com o sulfato de chumbo II, ou seja, uma semelhança morfológica entre cristais de composição distinta (PAVLOV, 2011).

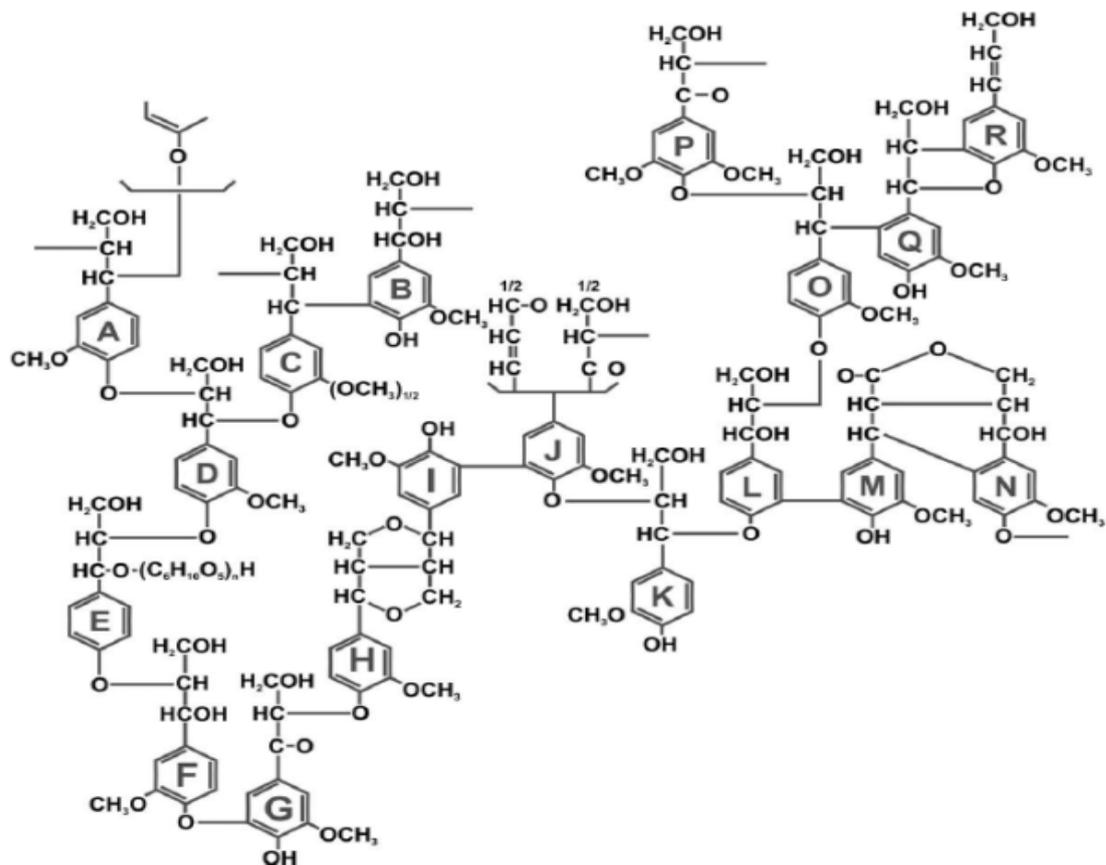
Já os aditivos de carbono atuam melhorando a aceitação de carga da placa negativa ao final da descarga (etapa em que os cristais de PbSO_4 aumentam consideravelmente)

(PAVLOV, 2011). Esses aditivos possuem dois grupos, os de carbono e os de grafite, onde a maior ênfase será dada ao negro de fumo (carbon Black) que pertence ao grupo de aditivos de carbono.

1.2.1.1 Componente orgânico dos expansores

Com relação aos componentes orgânicos, serão tratados aqui seus efeitos quanto a capacidade e a vida de ciclos de placas negativas. Como já foi destacado anteriormente, os componentes orgânicos mais utilizados são os lignosulfonatos, que tem como base de suas estruturas a lignina. A lignina é um polímero que possui grupos fenilpropanos, tendo uma estrutura tridimensional. A grande questão da lignina é que há diversas propostas quanto a sua estrutura. Uma proposta bastante aceita é a que fora proposta por Karl Johann Freudenberg, químico alemão que realizou estudos sobre a natureza, estrutura e biossíntese da Lignina (PAVLOV, 2011). A estrutura proposta por Freudenberg é mostrada na figura 2.

Figura 2 - Estrutura da lignina proposta por Freudenberg



Fonte: Pavlov, 2011.

Para se ter ideia de como esses lignosulfonatos podem afetar o comportamento eletroquímico do sistema $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, um aditivo orgânico chamado Lignosol C16, ao ser utilizado em placas negativas causa um aumento significativo na densidade de corrente de pico e um deslocamento para um potencial mais anódico se comparado com as placas sem a presença de aditivo, tais dados que são obtidos de forma comparativa pela realização de uma voltametria através de uma varredura anódica. Isso mostra que o Lignosol C16 afeta o processo de crescimento do filme de PbSO_4 , tendo uma implicação de que o aditivo afeta de forma positiva a descarga da placa negativa, portanto, aumentando a capacidade dela (BRENNAN, HAMPSON, 1973).

O componente orgânico dos expansores também pode causar impacto na morfologia dos cristais de Pb e PbSO_4 e nos mecanismos de carga e descarga da placa negativa. Os componentes orgânicos de expansores D-4 e BNF por exemplo, causam um aumento no tamanho dos cristais de PbSO_4 comparados a formação deles sem a presença de aditivo, porém, o efeito oposto também pode ser observado dependendo do componente orgânico presente no expansor. Por exemplo, o componente orgânico dos expansores REAX 80C faz com que o tamanho dos cristais tanto de PbSO_4 quanto de Pb seja substancialmente menor, entretanto, isso leva a um aumento da capacidade da placa negativa, havendo duas explicações possíveis para tal fenômeno. A primeira é embasada no mecanismo dissolução-precipitação para a descarga, que explica o aumento dessa capacidade da placa negativa como uma consequência do aumento de Pb oxidado que ocorre devido ao fato do componente orgânico formar uma estrutura tridimensional sobre o Pb , o que faria que os cristais de PbSO_4 se formassem sobre essa estrutura, o que não permite a formação de uma camada compacta de PbSO_4 (PAVLOV, MCNICOL, RAND, 1984). A segunda explicação é partida do mecanismo de reação do estado sólido para a descarga, que propõe que a diminuição dos cristais de Pb gera um aumento na área eletroquimicamente ativa do material ativo negativo, e como a área eletroquimicamente ativa é diretamente proporcional a capacidade, isso leva a um aumento na capacidade da placa negativa (D'ALKAINE, BRITO, 2009).

Devido ao fato de haver formas variáveis de lignosulfonatos, é razoável observar que certos componentes orgânicos podem gerar um efeito oposto na bateria comparado a outros componentes orgânicos, pois, os grupos funcionais ativos naquela macromolécula orgânica são extremamente relevantes, afinal, cada grupo funcional pode agir de uma forma. O aumento de grupos carboxílicos e fenólicos juntamente com o aumento da pureza da lignina, aumenta a vida das baterias (quando limitadas pela placa negativa), entretanto, a aceitação de carga diminui e a autodescarga aumenta. Em contrapartida, o aumento de conteúdos com

grupos metoxila e grupos sulfônicos diminuem a vida de ciclos da bateria (PAVLOV, NIKOLOV, ROGACHEV, 2011). Ou seja, a performance da bateria tem uma forte dependência do tipo e da quantidade de grupos estruturais ativos no componente orgânico.

A composição das grades também é importante, pois, podem alterar o efeito do componente orgânico no material ativo negativo. Por exemplo, utilizando-se o mesmo componente orgânico na pasta negativa, mas, com diferentes grades, são obtidos valores distintos de vida de ciclos em cada uma. A bateria com grades compostas de uma liga de Pb/Sn/Ca obteve uma vida de ciclos maior do que bateria com grades compostas por uma liga de Pb/Sb. Outro estudo relatou também como grupos fenólicos do componente orgânico afetam baterias com essas diferentes composições de grades de forma diferente. As baterias com grades de Pb/Sb passam por um aumento da vida de ciclos a medida com que se aumenta o conteúdo de grupos fenólicos no componente orgânico do expansor, enquanto as baterias com grades de Pb/Sn/Ca diminuem a vida de ciclos com o aumento do conteúdo de grupos fenólicos no componente orgânico do expansor (PAVLOV, NIKOLOV, ROGACHEV, 2011).

Outro fator que pode influenciar alguns aditivos orgânicos é a presença de gás hidrogênio (H_2) ou gás oxigênio (O_2). Estudos mostraram como dois diferentes aditivos orgânicos afetavam a capacidade da placa negativa de forma distinta na presença de gás oxigênio e gás hidrogênio. Os componentes orgânicos de um expansor chamado EZE-Skitam aumentava a capacidade da placa negativa tanto com o eletrólito saturado com hidrogênio, quanto no eletrólito saturado pelo oxigênio. Já no caso do componente orgânico de um expansor chamado Quebraco, o efeito era oposto, portanto havia uma diminuição na capacidade da placa negativa na saturação de qualquer um dos gases no eletrólito (PAVLOV, NIKOLOV, ROGACHEV, 2011).

Um último fator importante a ser destacado dos componentes orgânicos é que são influenciados pela temperatura. Experimentos realizados com células de baterias VRLA com expansores diferentes, mostravam como em temperaturas muito elevadas o número de ciclos da bateria diminuía consideravelmente. Os principais expansores utilizados neste estudo foram o Indulin AT, Vanisperse A, UP-393 e UP-414. Essa queda no número de ciclos era consequência de uma desintegração na estrutura da lignina que temperaturas a partir de 50 °C causavam (PAVLOV, 2011).

1.2.1.2 Sulfato de bário

O sulfato de bário é um sal isomorfo ao sulfato de chumbo II, sendo ambos de

estrutura ortorrômbica, entretanto, o BaSO_4 não participa de nenhuma reação eletroquímica na placa negativa durante o processo de funcionamento da bateria, pois, é um composto eletroquimicamente inativo em meios aquosos. Porém, a grande importância deste composto como componente dos expansores evidentemente é pela sua semelhança morfológica ao PbSO_4 , que é produto da reação de descarga, e que tem a nucleação realizada pelo sulfato de bário. Isso significa que durante a descarga não haverá formação de núcleos de PbSO_4 , pois o BaSO_4 atuará como agente de nucleação onde os cristais de sulfato de chumbo II irão crescer (PAVLOV, 2011). Este fato pode ser facilmente identificado experimentalmente em uma polarização anódica, onde haverá a presença de um ponto de máximo de potencial no gráfico para placas sem a presença do sulfato de bário, sendo esse potencial consequência da formação de núcleos de PbSO_4 , porém, os núcleos crescem e colapsam, gerando uma consequente queda de potencial. Já nos casos em que houver a presença do sulfato de bário, não haverá formação de núcleos de sulfato de chumbo II, portanto, não há um ponto de máximo na curva (KASPAROV, YAMPOLSKAYA, KABANOV, 1964).

Um outro efeito na bateria que ocorre na presença de BaSO_4 é o aumento da capacidade, porém, este efeito é relativamente rápido, não demorando muito para a capacidade cair durante a ciclagem. Entretanto, somado a presença do componente orgânico, o valor de capacidade se torna ainda maior e se sustenta por mais de 150 ciclos (PAVLOV, 2011). Esta constatação mostra que há algum tipo de interação muito relevante entre estes componentes do expansor, sendo no estudo de Pavlov o ácido húmico o componente orgânico. Quantitativamente foi observado que o efeito é extremamente poderoso para concentrações de BaSO_4 superiores a 0,4% em massa do material ativo negativo, sendo que o melhor observado foi na concentração de 0,8%.

1.2.1.3 Aditivos de carbono

Estes aditivos são separados em 2 grandes grupos: os de carbono e os de grafite. Entre os de carbono, os mais comuns são o negro de fumo (carbon black) e o carbono ativado, já nos de grafite destacam-se os grafites expandidos e os grafites esféricos sintéticos (PAVLOV, 2011).

Em análises de BET foram detectadas diferenças significativas nos tamanhos e nas áreas superficiais específicas de partículas de grafite e carbono (no caso em análise, o carbon black). Enquanto partículas de grafite variam seus tamanhos entre 10 e 28 μm , partículas de carbon black variam entre 10 e 100 nm. Já as áreas superficiais específicas variam entre 10 e

24 m²/g para partículas de grafite e entre 45 e 2415 para partículas de carbon black. Essas diferenças resultam em diferentes efeitos no comportamento eletroquímico da bateria (PAVLOV, 2011).

Focando no carbon black, foi mostrado que a presença deste aditivo de carbono no material ativo negativo retarda consideravelmente a sulfatação das placas negativas durante testes de simulação de regime de alta corrente com estado parcial de carga. A questão que se coloca é que foram propostos 5 mecanismos diferentes para explicar tal evidência. O primeiro deles é que o carbono incrementa a condutividade do material ativo negativo. O segundo é que o carbono facilita a formação de partículas isoladas de PbSO₄, que são fáceis de dissolver, e restringe o crescimento do cristal dele. O terceiro é que além de carbono também há impurezas no aditivo e tais impurezas impedem a reação de evolução de hidrogênio, melhorando assim a eficiência da carga. A quarta proposta diz que o carbono age como uma bomba eletro-osmótica que facilita a difusão de ácido no volume interno do material ativo negativo a altas correntes de carga e descarga. E a quinta e última proposta é de que partículas de carbon black com grandes valores de área superficial específica têm um efeito supercapacitivo no material ativo negativo (NAKAMURA, SHIOMI, TAKAHASHI, TSUBOTA, 1996).

Análises de MEV mostraram que o carbon black se adsorve na superfície do material ativo negativo deixando-o com uma aparência enrugada, havendo também um aumento na área superficial do material ativo negativo. Quanto maior é a concentração do aditivo, mais enrugada fica a aparência do material ativo negativo, levando à conclusão de que as partículas de carbon black incorporam-se no volume do material. Há algumas condições cruciais para que ocorra essa incorporação: as partículas do aditivo devem ter grande afinidade com o chumbo, serem eletro condutoras e eletroquimicamente ativas, e elas devem ter um tamanho bastante inferior ao da seção transversal dos ramos do esqueleto do material ativo negativo. Os valores médios dos poros do material ativo negativo também são afetados pelo carbon black, havendo uma diminuição nos seus valores à medida que aumenta a concentração do aditivo (PAVLOV, NIKOLOV, ROGACHEV, 2011).

Em análises quanto a influência dos aditivos de carbono e grafite (portanto, não só do carbon black) sobre a aceitação de carga da placa, concluíram que há uma diminuição na polarização das placas negativas que contenham esses aditivos em ciclos em regime de alta corrente com estado parcial de carga. Como os dados foram obtidos a corrente constante e a polarização depende da densidade de corrente (que depende da área do eletrodo), comprovase que de fato houve um aumento da área do material ativo negativo (PAVLOV,

ROGACHEV, NIKOLOV, PETKOVA, 2009).

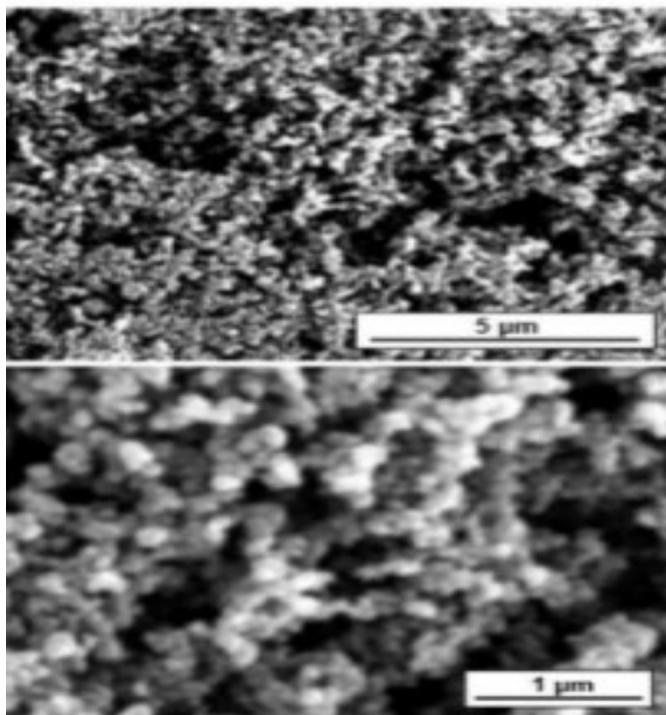
A vida de ciclos da bateria também é bastante afetada por estes aditivos. Foi verificado que em uma faixa de concentração em massa entre 0,2% e 0,5%, determinados aditivos carbon black levam a bateria à uma vida de ciclos entre 9200 e 11300, entretanto, quando a concentração se torna superior a 0,5% há uma queda considerável na vida de ciclos. Todo esse efeito é uma consequência de uma boa afinidade do carbono com o chumbo (componente da placa negativa) (PAVLOV, ROGACHEV, NIKOLOV, PETKOVA, 2009).

O tamanho das partículas mencionados anteriormente como influentes no comportamento eletroquímico do sistema, tem implicações no aumento da vida de ciclos para a faixa de concentração entre 0,2% e 0,5% em casos de partículas de carbono com tamanhos na escala nanométrica. Entretanto, quando partículas de alta afinidade com o chumbo são de tamanhos micrométricos, elas integram-se no esqueleto de chumbo da estrutura, dando origem a um esqueleto chumbo-carbono. Essas partículas de carbono são de alta área superficial e uma estrutura microporosa, tais poros, que quando são ocupados com água dão uma propriedade supercapacitiva para estas partículas durante a carga, pois, as cargas concentram-se nelas, sendo posteriormente distribuídas pelos ramos do esqueleto de chumbo com menores valores de resistência elétrica. Tudo isso dá um maior dinamismo ao esqueleto de chumbo, que irá carregar e descarregar mais facilmente e que melhorará a aceitação de carga da placa negativa (PAVLOV, ROGACHEV, NIKOLOV, PETKOVA, 2009).

O carbon black é composto puramente de carbono, apesar de comercialmente poder vir misturado com pequenas quantidades de impureza. Uma grande discussão quanto a este aditivo é referente a sua morfologia, especialmente pelo fato de o carbono apresentar vários alótropos amorfos. Porém, o carbon black é um híbrido entre os estados cristalino e amorfo (ZARBIN, ORTH, 2019), pois, ao observar imagens deste composto em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), não se vê uma forma cristalina, porém, há uma ordenação facilmente observada.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas por Lázaro e colaboradores (Figura 3), mostram como o carbon black possui uma estrutura “híbrida” e como apresenta partículas de tamanhos extremamente variáveis.

Figura 3 – Imagens das partículas de carbon black obtidas por MEV



Fonte: Lázaro et al, 2011.

1.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A microscopia é a técnica usada para estudar quaisquer partículas ou aglomerados delas, cujas dimensões são invisíveis a olho nu. Enquanto microscópios ópticos convencionais são equipamentos que possuem uma série de lentes multicoloridas e ultravioleta, capazes de enxergar através da luz estruturas pequenas, os microscópios eletrônicos de varredura fornecem imagens de caráter virtual, sendo as imagens visualizadas no monitor a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (MARTINIS, OLIVEIRA, 2015).

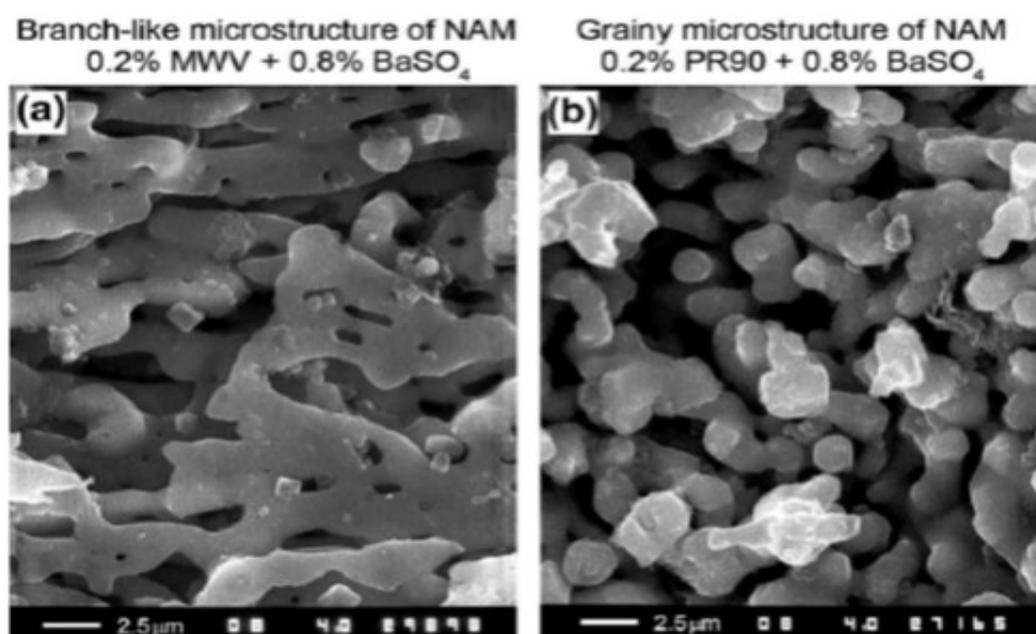
Estes microscópios, portanto, fornecem de forma rápida e eficaz, informações sobre a morfologia e composição química elementar de uma amostra sólida. Além disso, as imagens fornecidas são de altíssima resolução. Equipamentos comerciais podem atingir resoluções da ordem de 2 a 5 nm, enquanto instrumentos de pesquisa avançada possuem capacidade de chegar em uma resolução em torno de 1 nm. As imagens geradas, além, da alta resolução, também possuem ótima aparência tridimensional (MARTINIS, OLIVEIRA, 2015).

Basicamente, as imagens são geradas a partir de um canhão que dispara elétrons, que ao atingirem a amostra, interagem com seus átomos, causando uma mudança em suas velocidades iniciais. Os elétrons presentes nos átomos são excitados, e os elétrons que

colidiram com a amostra liberam energia de diferentes formas. Cada um dos sinais gerados pela emissão de energia necessita de um detector próprio para sua captação e transformação em sinal elétrico. Os três principais sinais são: elétrons secundários, elétrons retro espalhados e raios-X. Os elétrons secundários dão uma representação topográfica da superfície da amostra e são responsáveis por gerar as imagens de alta resolução. Já os elétrons retro espalhados fornecem uma representação característica de variação de composição ou contraste de número atômico. Enquanto os raios-X permitem a determinação de elementos qualitativos e semiquantitativos da composição da amostra na região onde houve a incidência do feixe de elétrons (MARTINIS, OLIVEIRA, 2015).

A Figura 4 mostra imagens geradas por MEV em caracterização do material ativo negativo de uma bateria chumbo-ácido. Nela observa-se a diferença na microestrutura do NAM devido à presença de dois tipos de aditivos de carbono.

Figura 4 - Imagens de MEV do material ativo negativo contendo BaSO_4 e distintos aditivos de carbono



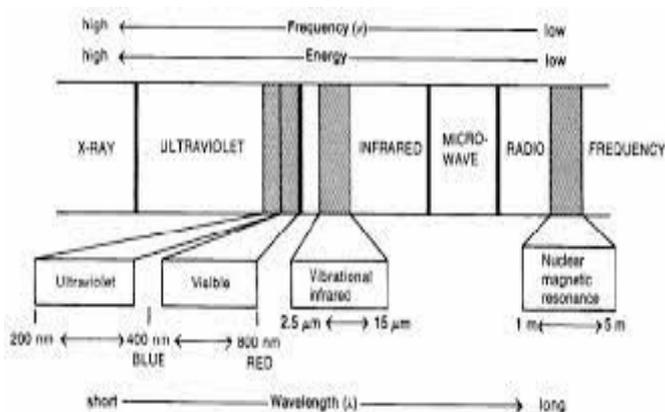
Fonte: Pavlov, 2011.

1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os métodos espectroscópicos representam um conjunto de técnicas instrumentais empregadas na caracterização de compostos químicos baseadas na interação da matéria com diferentes radiações do espectro eletromagnético. A espectroscopia de absorção no infravermelho atua sobre as absorções das moléculas na região do infravermelho entre 2,5 μm

e 15 μm (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2020). A Figura 5 mostra a localização da região infravermelho no espectro eletromagnético.

Figura 5 - Regiões do espectro eletromagnético



Fonte: Pavia, Lampman, Kriz, Vyvyan, 2015.

A radiação infravermelha não é muito energética, devido aos seus altos valores de comprimento de onda, o que pode ser verificado com a equação abaixo:

$$E = \nu h = c h / \lambda \quad (15)$$

$$c = \text{Velocidade da luz } (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})$$

$$h = \text{Constante de Planck } (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s})$$

$$\nu = \text{Frequência (Hz)}$$

$$E = \text{Energia (J)}$$

$$\lambda = \text{Comprimento de onda (m)}$$

Devido ao baixo valor energético, a radiação no infravermelho consegue no máximo vibrar as moléculas, atuando então, nas transições vibracionais das ligações (MARTINIS, OLIVEIRA, 2015). Cada ligação tem uma característica de vibração ao absorver no infravermelho, o que é registrado em um espectro de porcentagem de transmitância (%T) em função do número de onda, representados pelas equações a seguir.

$$\lambda^{-1} (\text{número de onda}) = 1 / \lambda \quad (16)$$

$$\%T = (I_s / I_r) \cdot 100 \quad (17)$$

$$I_s = \text{Intensidade do feixe de amostra}$$

$$I_r = \text{Intensidade do feixe de referência}$$

Basicamente a porcentagem de transmitância é uma medida de quanto da radiação não foi absorvida pela amostra de interesse. Por esse motivo, os picos dos gráficos são apontados para baixo, sendo que quanto mais intenso for o pico, maior será a absorção da ligação química naquele valor de número de onda, portanto, menor a porcentagem de transmitância.

Há 2 tipos de movimentos vibracionais que se pode encontrar em moléculas: estiramento e dobramento. O estiramento ocorre estirando a ligação, fazendo que os átomos envolvidos vibrem de forma linear em torno de um ponto central; já o dobramento é um movimento de vibração angular em torno de um ponto central. Tais vibrações são fáceis de serem diferenciadas devido ao fato de vibrações de estiramento serem mais energéticas que vibrações de dobramento (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2020).

A partir dos espectros gerados é possível prever as ligações químicas envolvidas na molécula analisada, caracterizando assim o material de interesse.

1.5 Espectroscopia no ultravioleta/visível

Este método espectroscópico usa da radiação no ultravioleta e no visível, especificamente numa faixa de comprimento de onda de 190 nm a 800 nm. Essa faixa do espectro eletromagnético é bastante energética (baixos valores de comprimento de onda), sendo capaz de promover transições eletrônicas nas moléculas, que são registradas no espectro de absorbância (A) em função do comprimento de onda. A equação que descreve a absorbância é representada a seguir (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2020).

$$A = \log (I_0/I) \quad (18)$$

I_0 = Intensidade de luz incidente na cela de amostra

I = Intensidade de luz que sai da cela de amostra

Em condições apropriadas a absorbância também pode ser descrita pela Lei de Lambert-Beer (MARTINIS, OLIVEIRA, 2015). Sua expressão é mostrada na equação 19.

$$A = \epsilon cl \quad (19)$$

ϵ = Absortividade molar (L/cm.mol)

c = Concentração do soluto de interesse (mol/L)

l = comprimento da cela de amostra (cm)

A partir do espectro obtido por consequência das excitações eletrônicas geradas pela radiação, é possível estimar a molécula química de interesse, pois, cada molécula tem suas transições eletrônicas características em determinados comprimentos de onda, possibilitando comparar o espectro obtido com o de um padrão da substância.

1.6 Difração de raios-x

O fenômeno da difração é extremamente importante em caracterizações, sendo basicamente um fenômeno de interferência entre ondas, onde um feixe incide sobre partículas de matéria e emerge de volta do cristal em uma direção distinta, porém, mantendo o valor de comprimento de onda incidente (RODRIGUES, 2018).

Na difração de raios-x, tem-se como objetivo determinar a estrutura de sólidos a partir do fenômeno da difração. O feixe que incide sobre o sólido, evidentemente, é de raios-x, os quais ao atingirem núcleos e elétrons dos átomos, faz com que ocorra uma oscilação no campo elétrico que resulta na vibração das cargas. Como raios-x são extremamente energéticos (ver Figura 5), possuem altos valores de frequência de oscilação, fazendo com que apenas elétrons (que são leves) consigam responder a essa excitação, o que faz com que cada elétron atue como um receptor e retransmissor de raios-x. Em caso de haver periodicidade no arranjo desses átomos retransmissores de raios-x, - portanto, o sólido apresentar cristalinidade - ocorrerá o fenômeno da difração (RODRIGUES, 2018).

Em um sólido com planos paralelos, onde haja a incidência de raios-x, haverá uma relação matemática importante que estabelece a condição necessária para que um feixe de raios-x seja difratado (RODRIGUES, 2018). Tal equação é conhecida por Lei de Bragg, sendo mostrada a seguir.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (20)$$

n = ordem de reflexão

λ = comprimento de onda do feixe incidente (nm)

d = distância entre os planos (nm)

θ = ângulo entre o feixe incidente e o plano alvo

Partindo, portanto, desses princípios, o equipamento é capaz de gerar um gráfico conhecido como difratograma, representado pela intensidade dos picos difratados em função do dobro do ângulo envolvido. A partir do difratograma é possível obter uma boa análise

estrutural do sólido de interesse.

1.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é um método termométrico que consiste no acompanhamento da massa de uma amostra durante um período, enquanto varia-se a temperatura (normalmente a uma velocidade constante).

Como as análises são feitas normalmente em amostras sólidas, é muito comum ver-se a diminuição da massa devido a reações térmicas de decomposição e por perda do excesso de água absorvida no sólido.

À medida com que a massa varia com a temperatura, os valores são registrados em um gráfico denominado de curvas TG, sendo registrados valores de porcentagem de massa da amostra em função da temperatura, onde a temperatura na qual observa-se um declínio da curva TG, corresponde a temperatura onde se inicia algum tipo de decomposição térmica da amostra em análise. Considerando que é de conhecimento científico os valores das temperaturas importantes de processos termogravimétricos em diversos compostos, acaba sendo possível caracterizar amostras comparando os valores registrados em suas curvas TG com os valores aceitos na literatura (EWING, 1972).

2 - OBJETIVOS

Caracterizar o material precursor de uma placa negativa de bateria chumbo-ácido para diferentes concentrações do aditivo carbon black comercial, a partir de medidas de macroporosidade, difração de raios-x, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica.

Caracterizar o pó de chumbo e o carbon black, a partir de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no ultravioleta/visível (este apenas para o carbon black) e análise termogravimétrica.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 *Preparação das placas*

A primeira etapa do procedimento consistiu na preparação das pastas de PbO e água. Foram preparadas pastas com as seguintes concentrações de carbon black comercial: 0%; 0,5%; 1%; 2%; 3%; 4% e 5%. Estes valores de concentração do aditivo são calculados por:

$$\% \text{ m/m} = (m_{\text{cb}}/m_{\text{PbO}}) \cdot 100 \quad (21)$$
$$m_{\text{cb}} = \text{massa de carbon black (g)}$$
$$m_{\text{PbO}} = \text{massa de óxido de chumbo (g)}$$

Para a produção das pastas com cada uma das concentrações listadas, pesaram-se 10 g de PbO em uma balança analítica, o que implica que os valores de massa de carbon black pesados para cada concentração foram respectivamente de 0 g; 0,05 g; 0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g e 0,5 g.

Depois de pesados, os compostos eram misturados com uma espátula metálica até que fosse observada uma certa homogeneidade no meio. Em seguida, gotejava-se água – com o auxílio de uma bureta de 25 mL – no sólido bem devagar, até que fosse observada uma característica pastosa.

A etapa seguinte consistia em empastar a pasta nas grades. Para isso, utilizava-se um jornal molhado com água (sobre um pedaço plano de madeira) para colocar as grades, onde, com o auxílio de uma espátula, era pressionada a pasta sobre as grades, até que o material permanecesse firme. Para cada concentração de carbon black, havia pasta suficiente para 8 grades.

As placas então eram colocadas em uma câmara de cura por um período de 2-3 dias, para que parte da água secasse e a placa ficasse efetivamente firme e aderida à grade. Apesar de haver 8 placas para cada concentração distinta de carbon black, algumas placas caíam no fundo da câmara de cura durante o processo de secagem, fazendo com que a quantidade de placas recolhidas fosse um pouco menor. O motivo desta queda das placas era devido ao método bastante improvisado que fora utilizado para fixar as placas nos fios da câmara de cura, método no qual utilizava-se fita crepe para pregar as placas nos fios.

Depois de recolhida, as placas eram embrulhadas em um jornal molhado, onde ficavam armazenadas em potes até o momento das análises que seriam realizadas

posteriormente

As Figuras 6 e 7 mostram placas após serem empastadas e placas na câmara de cura, respectivamente.

Figura 6 – Placas com 3% de carbon black após serem empastadas



Fonte: Autor.

Figura 7 – Placas com 4% de carbon black na câmara de cura



Fonte: Autor.

3.2 Medidas de macroporosidade por absorção de água

Para realizar essas medidas, deixou-se uma placa de cada concentração mergulhada em um frasco com água por pelo menos 30 minutos. A Figura 8 mostra uma placa sem carbon black submersa na água.

Figura 8 – Placa sem aditivo submersa na água para preencher os poros



Fonte: Autor.

Após passado o tempo necessário, levava-se a placa para uma balança analítica com um cronômetro em mãos, onde a massa da placa era anotada de 1 em 1 minuto, até que fosse observada uma variação linear da massa no tempo. O procedimento de pesagem foi realizado para ambas as concentrações distintas de aditivo.

Após feitas todas as medidas, as placas foram colocadas em um dessecador para que perdessem toda água dos poros. Após passarem pelo menos 3 dias secando, elas foram novamente pesadas, e posteriormente tiveram o material precursor retirado de suas grades, de

modo com que as grades fossem pesadas para saber a massa apenas do material precursor seco presente em cada placa.

Os valores de tempo e de massa de cada placa foram plotados em gráficos de massa em função do tempo, de modo que fosse possível determinar graficamente a massa no tempo zero.

3.3 Medidas no infravermelho

Cada placa que passou pela análise anterior teve o material precursor recolhido depois de seco. Cada material em cada concentração estudada foi armazenado em um tubo de Eppendorf, onde foram levados para a análise de espectroscopia no infravermelho. Além do material precursor de cada placa, também foram levados para a análise uma pequena amostra do aditivo e uma amostra do pó de chumbo (PbO).

O equipamento utilizado para a análise era um espectro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), que utilizava pastilhas de KBr. Com o auxílio de uma fina espátula, foi recolhido uma pequena quantidade da amostra a ser analisada, que em seguida era misturada com uma quantidade maior de KBr. A mistura era então triturada com um almofariz até atingir uma certa homogeneidade. Em seguida, a mistura era colocada em uma prensa, onde era pressionada firmemente para formar uma pastilha. A pastilha formada foi colocada no espectrofotômetro para receber a radiação em uma varredura de 0 cm^{-1} até $7800,65\text{ cm}^{-1}$ e gerar o espectro no monitor após a detecção. O procedimento foi reproduzido nesta sequência para cada uma das 9 amostras (o material precursor de cada uma das 7 placas, o aditivo e o pó de chumbo).

Como a análise no infravermelho utiliza baixíssimas quantidades de amostras, grande parte das amostras continuaram em seus tubos de Eppendorf para serem levadas à outras análises a posteriori.

3.4 Análise termogravimétrica do material precursor, do aditivo e do pó de chumbo

Para essa análise, foram pesados em uma balança analítica aproximadamente 6 mg de cada uma das amostras.

A primeira amostra, após pesada, foi adicionada ao forno para iniciar-se a análise, na qual foi programada para funcionar no modo de 10 °C/min até a temperatura de 600 °C . A análise neste modo levava aproximadamente 56 minutos, entretanto, o forno levava uma

média de 30 minutos para esfriar e ficar pronto para a amostra seguinte. Todas as 9 amostras foram analisadas deste mesmo modo.

3.5 Medidas de espectroscopia no ultravioleta/visível

Essa análise foi realizada apenas para o carbon black. Para isso, o aditivo foi dissolvido em tolueno com aquecimento em banho-maria e adicionado em uma das cubetas, sendo que a outra cubeta ficou preenchida apenas com o solvente. Ambas as cubetas cheias foram adicionadas no espectrofotômetro, onde foi feita a varredura entre 200 e 300 nm.

3.6 Medidas de difração de raios-X

Para essas medidas, foram separados em tubos de Eppendorf apenas uma quantia do pó de chumbo, do carbon black comercial, da placa com sem aditivo, da placa com 1% de aditivo e da placa com 5% de aditivo. O motivo de não serem levadas todas as concentrações para esta análise está relacionado ao fato de que não se esperaria grandes mudanças nos difratogramas de placas que possuem concentrações muito próximas de carbon black comercial.

As amostras selecionadas foram levadas para o laboratório de pesquisa do Instituto de Química, localizado no Campus Santa Mônica, em Uberlândia. Cada uma das amostras foi colocada no porta-amostra de alumínio, de modo com que este fosse totalmente preenchido para a realização das análises.

Cada uma das amostras foram analisadas em aproximadamente 35 minutos, em uma velocidade de varredura de 2°/min.

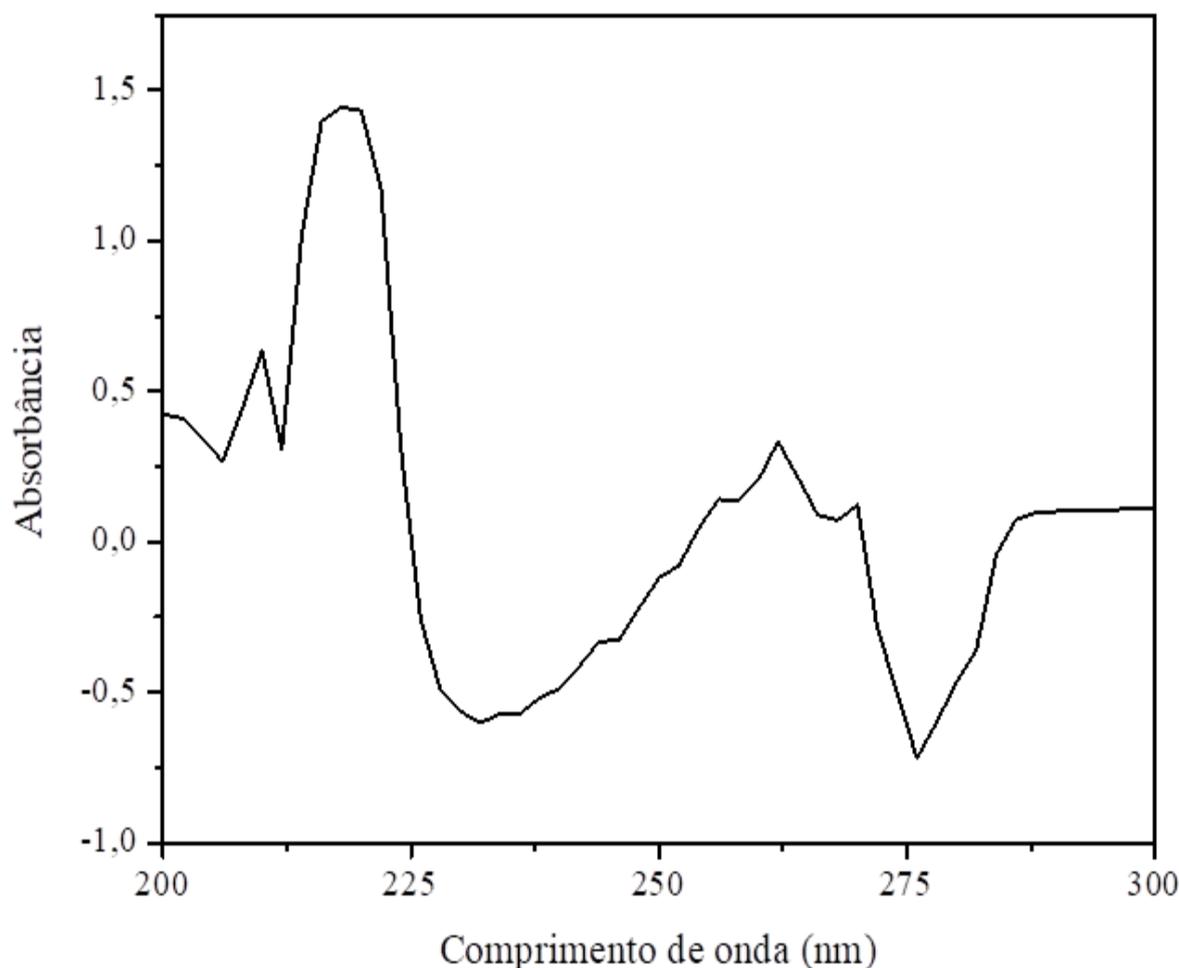
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção do trabalho serão apresentados os resultados de todas as caracterizações e medidas realizadas na seção anterior, seguida de uma discussão sobre os resultados obtidos.

4.1 Espectroscopia UV/VIS do carbon black comercial

O espectro obtido pelo espectrômetro UV/VIS para as transições eletrônicas do carbon black comercial está representado na Figura 9.

Figura 9 – Espectro UV/VIS do carbon black comercial dissolvido em tolueno



Fonte: Autor.

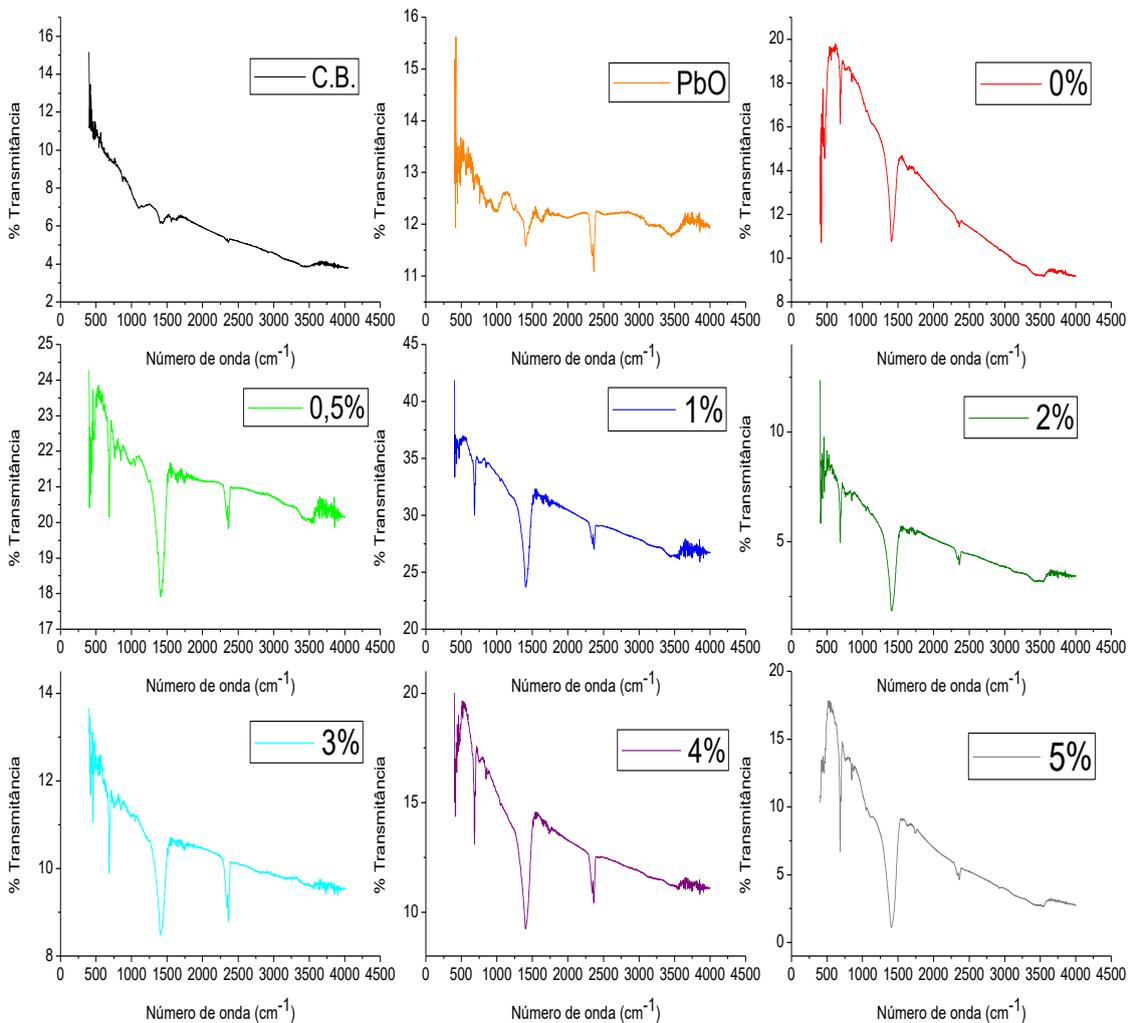
Os principais picos a serem destacados estão localizados em 220 nm e 270 nm aproximadamente. Tais picos estão em concordância com transições eletrônicas encontradas para estruturas de carbono defeituosas (TAN, et al, 2010), o que dá uma forte evidência de

que o carbon black comercial analisado possui uma estrutura amorfa. O pico em 270 nm é atribuído a transições π - π^* (SH., et al, 2009).

4.2 Análise das absorções no infravermelho

Foram obtidos os espectros das transições vibracionais para todas as placas do material precursor (com as diferentes concentrações de carbon black), para o pó de chumbo e para o carbon black comercial. A Figura 10 mostra esses espectros.

Figura 10 – Espectros de absorção no infravermelho. (CB) Carbon black; (PbO) pó de chumbo; (0%) placa sem aditivo; (0,5%) placa com 0,5% de aditivo; (1%) placa com 1% de aditivo; (2%) placa com 2% de aditivo; (3%) placa com 3% de aditivo; (4%) placa com 4% de aditivo e (5%) placa com 5% de aditivo



Fonte: Autor.

Analisando primeiramente o espectro do carbon black comercial, destaca-se 3 bandas:

uma próxima a 1000 cm^{-1} , uma próxima a 1500 cm^{-1} e uma bem fraca próxima de 3500 cm^{-1} . Essas bandas são respectivamente caracterizadas como estiramento C-O, estiramento C=C e estiramento O-H (ZAPPIELO, et al, 2016).

A banda em 1500 cm^{-1} é a mais esperada dentre as 3 que foram destacadas, pois fundamentalmente o carbon black é composto apenas por átomos de carbono. Entretanto, as outras bandas destacadas trazem duas informações bastante valiosas para esta análise, já que a presença de um estiramento C-O remete ao fato de que uma pequena parte da amostra foi oxidada; enquanto a presença do estiramento O-H implica que o carbon black comercial analisado ou absorve água, ou possui agrupamentos hidroxila presentes como impurezas, ou ocorrem ambos.

Analisando o espectro do PbO, destaca-se uma pequena banda larga centrada em 3500 cm^{-1} , uma banda aguda e fraca próxima a 500 cm^{-1} , uma outra banda fraca próxima de 700 cm^{-1} e duas bandas fortes próximas de 1500 cm^{-1} e 2400 cm^{-1} , respectivamente. As bandas fracas próximas a 500 cm^{-1} e 700 cm^{-1} são características do óxido de chumbo, pois representam o estiramento Pb-O e o dobramento Pb-O-Pb, respectivamente (ARULMOZHI, MYTHILI, 2013). Já a banda larga centrada em 3500 cm^{-1} é referente ao estiramento O-H (ARULMOZHI, MYTHILI, 2013), o que mostra a presença de água adsorvida na estrutura, ou até mesmo na estrutura interna.

A banda próxima de 1500 cm^{-1} não é característica do óxido de chumbo, entretanto, está presente em um composto de chumbo denominado por hidrocerussita, que é formado quando o PbO reage com o CO_2 e a água do ambiente. A banda mais comum da hidrocerussita é justamente na faixa de 1500 cm^{-1} , que representa o estiramento C-O, o que é razoável para a hidrocerussita, já que sua fórmula é $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (SIIDRA, 2018).

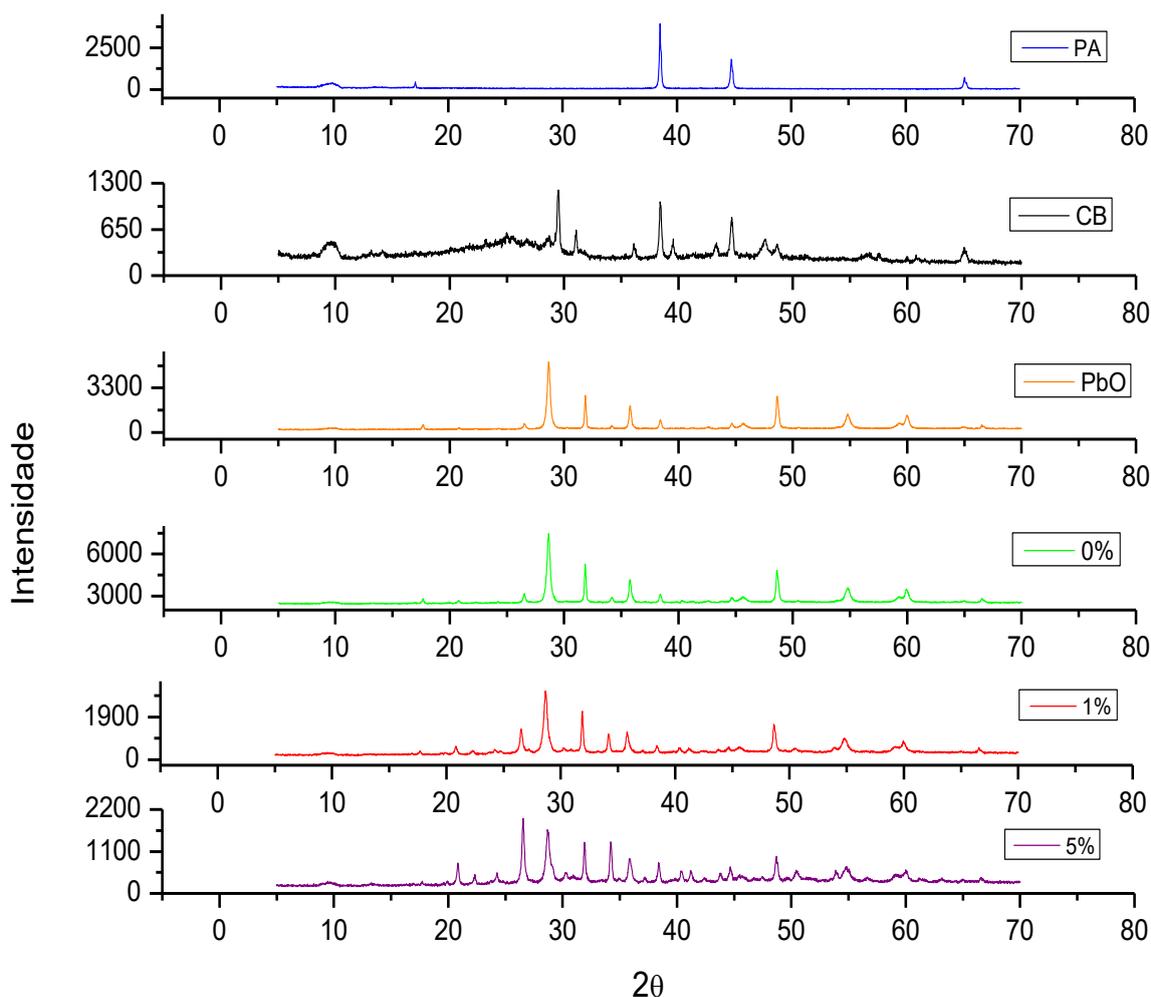
Observando os gráficos é notável como todas as bandas citadas reaparecem nas placas do material precursor, independentemente da quantidade de carbon black comercial presente, havendo apenas alterações nas intensidades dessas bandas, já que tanto a quantidade de aditivo, quanto de água são distintas em cada uma das placas. Vale destacar também que a única banda referente ao carbon black que se torna visível nas placas é a que se encontra próxima de 1000 cm^{-1} , pois as outras são sobrepostas pelas bandas do material precursor presentes naquelas faixas.

Quanto as bandas na região próxima a 2400 cm^{-1} , trata-se apenas de espectro de fundo proveniente do estiramento assimétrico das moléculas de CO_2 presentes no ambiente (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, VYVYAN, 2020).

4.3 Caracterização morfológica das amostras por difração de raios-x

Os difratogramas para as amostras especificadas foram obtidos após a varredura no difratômetro. A Figura 11 mostra cada um dos difratogramas obtidos.

Figura 11 – Difratogramas das amostras. (PA) Posta-amostra; (CB) carbon black; (PbO) pó de chumbo; (0%) placa sem aditivo; (1%) placa com 1% de aditivo e (5%) placa com 5% de aditivo



Fonte: Autor.

O primeiro difratograma é referente ao porta-amostra de alumínio. Seu registro é importante, pois ele sofrerá difração em todas as análises, apresentando seus picos característicos nos outros difratogramas. Portanto, os picos em torno de 44° e 38° presentes nos difratogramas das amostras, devem ser ignorados.

O difratograma para o carbon black é bem característico de uma estrutura amorfa e apresenta como pico mais importante aquele que se encontra próximo a 30° (ZHANG, ZHAO, LI, 2015).

A partir do difratograma do PbO, os difratogramas começam a se assemelhar, já que todas as placas são compostas majoritariamente por PbO. Os picos presentes próximos a 28°, 36° e 48° caracterizam o PbO- α , que é o alótropo tetragonal do óxido de chumbo (MARINATO, et al, 2020).

Um pequeno pico em aproximadamente 34° é visível a partir do difratograma do PbO, sendo o pico característico da hidrocerussita (MARINATO, et al, 2020), que já havia sido constatada nos espectros de infravermelho. Observa-se que os picos da hidrocerussita se tornam mais intensos à medida que se aumenta a concentração do carbon black comercial, entretanto, não é possível afirmar que o aumento do aditivo aumenta a formação da hidrocerussita, afinal, as intensidades dos picos são relativas, sendo que os mesmos podem ser frutos de sobreposições, portanto a técnica aqui mostrada apenas qualitativa (MARINATO, et al, 2020).

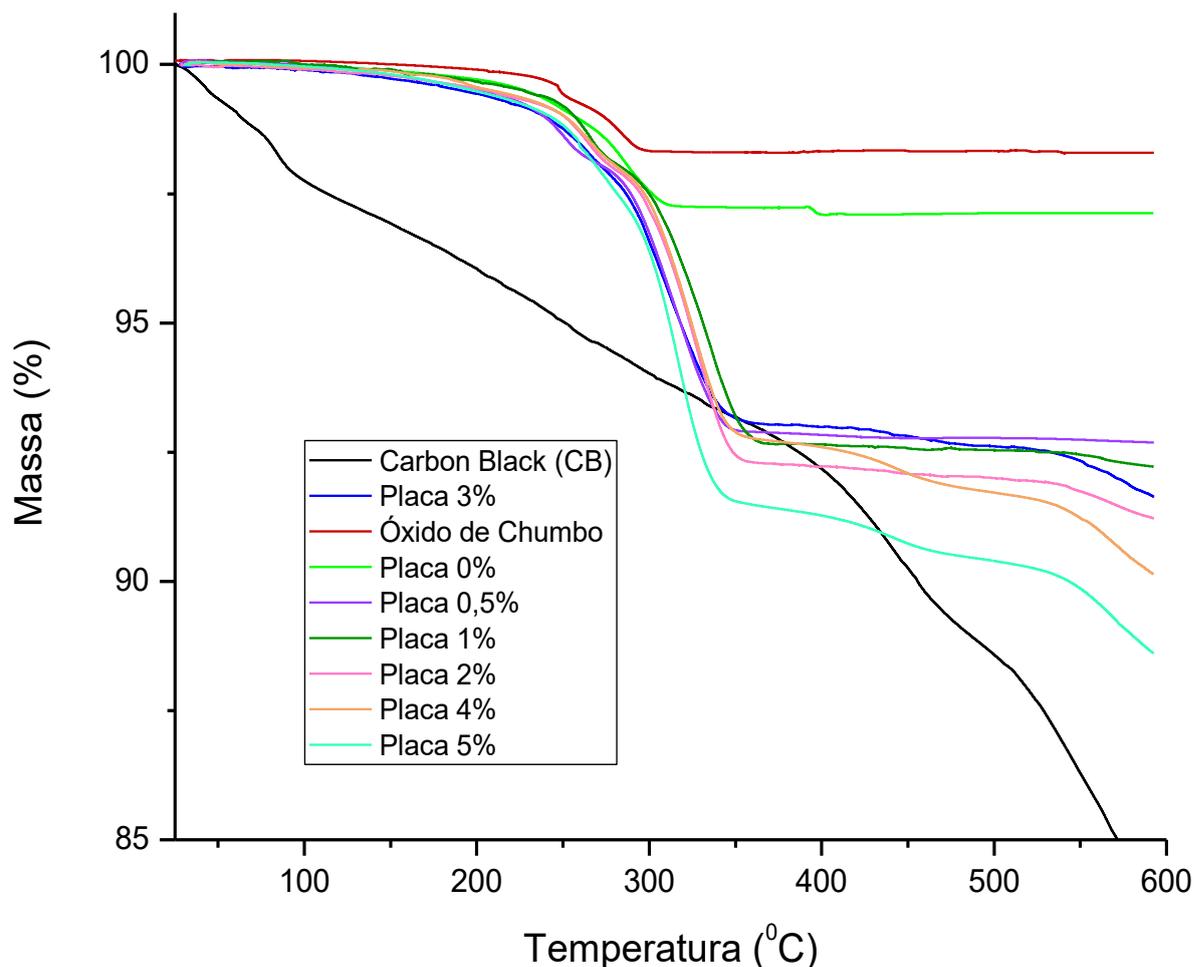
Um último pico importante que aparece no pó de chumbo e nas placas do material precursor é referente à presença do chumbo vermelho, aparecendo em aproximadamente 32° (MARINATO, et al, 2020). O chumbo vermelho possui a fórmula Pb_3O_4 e é encontrado normalmente em quantidades discretas junto a outros óxidos de chumbo.

A partir da placa com 0,5% de carbon black comercial é possível observar um pequeno padrão do difratograma do carbon black, especialmente na placa com 5%, onde o pequeno padrão de oscilação entre 5° e 20° é bem visível (devido ao carbon black ser bastante amorfo).

4.4 Caracterização das amostras por análise termogravimétrica

As curvas obtidas para as amostras após a análise termogravimétrica estão representadas na Figura 12.

Figura 12 – Curvas termogravimétricas de todas as amostras



Fonte: Autor.

O gráfico da Figura 12 mostra que a curva em preto, referente ao carbon black comercial, sofre perda de massa em quase toda a faixa temperatura apresentada no gráfico. Essa perda excessiva de massa é proveniente de perda de água adsorvida na superfície, sendo que em temperaturas maiores podem ser até moléculas de água presentes dentro da estrutura cristalina e perda de grupos hidrofílicos ainda presentes no material (ZAPPIELO, et al, 2016). Esse comportamento térmico do carbon black comercial só reforça ainda mais como a amostra não é pura.

Na placa de 0,5% de carbon black em diante é notável um declínio bastante importante na faixa de 370 °C, sendo ele mais forte para a placa de 5%. Essa queda é resultado da decomposição de hidrocarbonatos de chumbo formados (não só a hidrocerussita), sendo um parâmetro extremamente importante para as baterias chumbo-ácido, pois em porcentagens de 12-15% no material precursor, estes hidrocarbonatos diminuem os parâmetros da bateria (MATRAKOVA, PAVLOV, 2005).

Ao observar que a placa de 5% obteve um declínio maior que as outras na região de 370 °C, é possível dizer que ela tinha a maior porcentagem de hidrocarbonatos de chumbo. Apesar de não terem sido plotadas as derivadas das curvas, o que possibilitaria a quantificação de cada perda de massa importante, visualmente é possível ver com clareza que nenhuma das perdas provenientes da decomposição dos hidrocarbonatos de chumbo chegaram a 10%, portanto, não chegando na porcentagem que diminuiria os parâmetros da bateria.

4.5 Análises de macroporosidade por absorção de água

Esta análise é fundamentada na equação 22 (WILSON, 1999).

$$\% \text{ Poros} = (V_{\text{poros}}/V_{\text{total}}) \cdot 100 \quad (22)$$

O processo é baseado no fato de que o volume de água que preenche os poros da massa do material precursor é exatamente igual ao volume dos poros. Como o volume total é a soma entre os volumes de água e da placa, a equação 22 pode ser reescrita pela equação 23 (WILSON, 1999).

$$\% \text{ Poros} = (V_{\text{poros}}/V_{\text{água}} + V_{\text{pasta}}) \cdot 100 \quad (23)$$

Entretanto, para determinar o volume de água, além de sua densidade (1 g/cm³), é necessário saber a sua massa, que é obtida pela equação 24 (WILSON, 1999).

$$m_{\text{água}} = m_{\text{placa molhada}} - m_{\text{placa seca}} \quad (24)$$

Já para saber a massa da pasta, usa-se a equação 25 (WILSON, 1999).

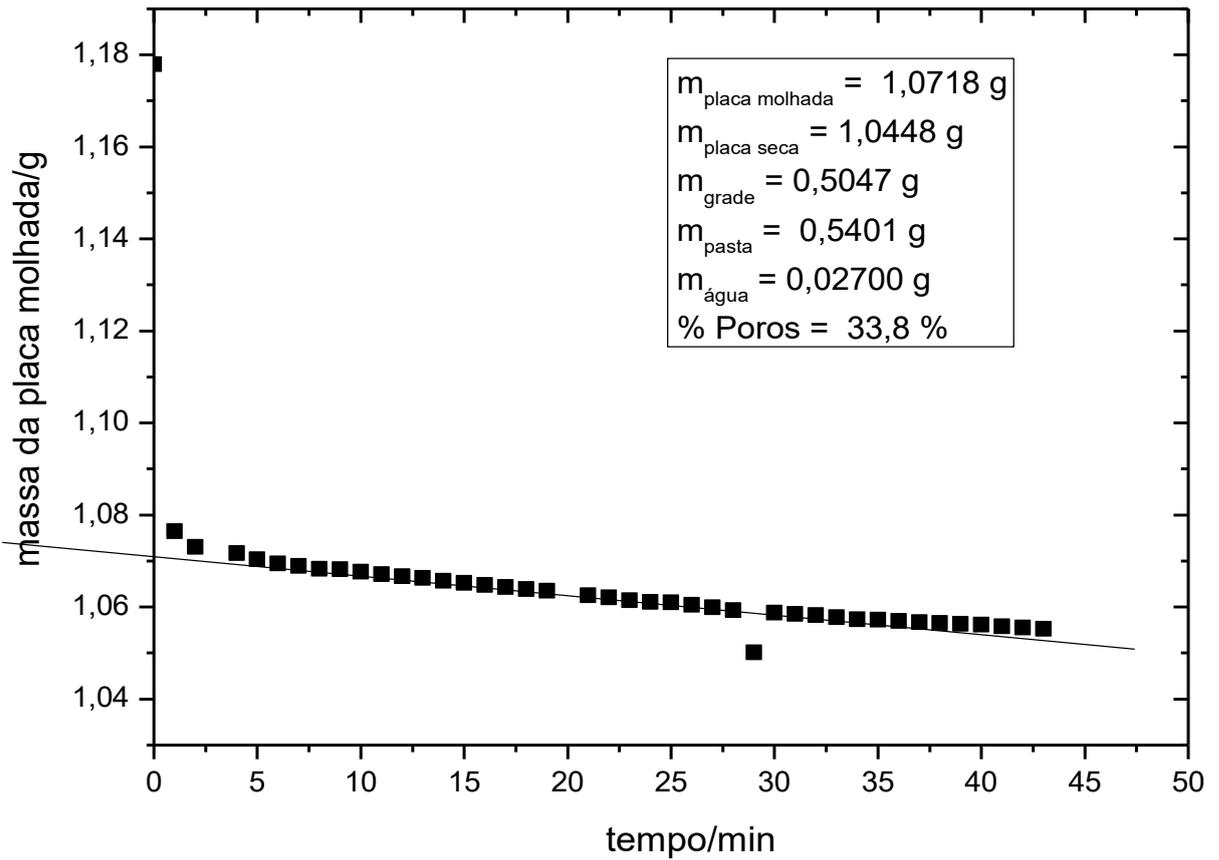
$$m_{\text{pasta}} = m_{\text{placa seca}} - m_{\text{grade}} \quad (25)$$

Como a densidade considerada para a pasta é a densidade do PbO, seu valor será igual a 9,53 g/cm³ (SOUZA, 2017). Sabendo os valores de densidade da água e do PbO, seus volumes podem ser calculados usando a simples equação 26 (WILSON, 1999).

$$V = m/\rho \quad (26)$$

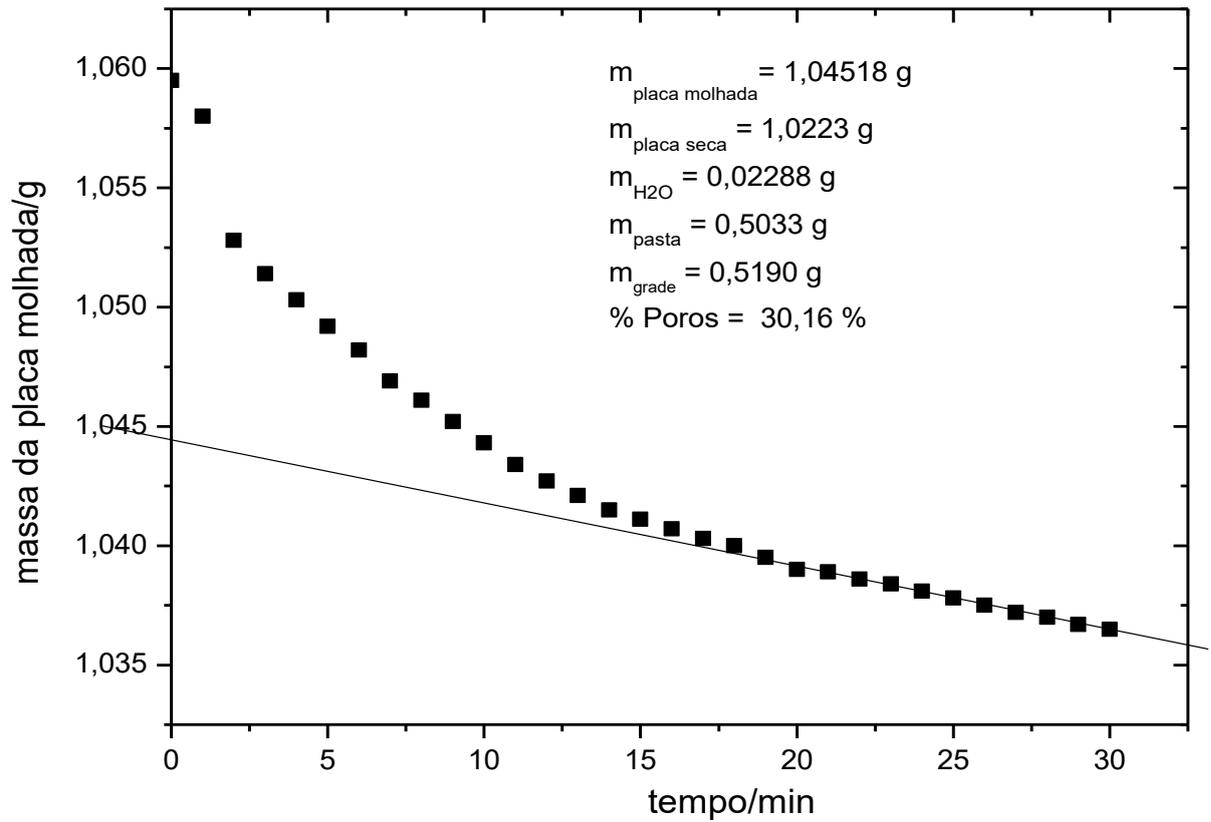
A partir do procedimento experimental realizado na seção 3.2 e das equações apresentadas nesta seção, foram plotados os gráficos de cada uma das placas, com os valores citados calculados. As Figuras de 13 a 19 mostram os gráficos de perda de massa das placas em função do tempo.

Figura 13 – Medidas de macroporosidade para a placa sem aditivo



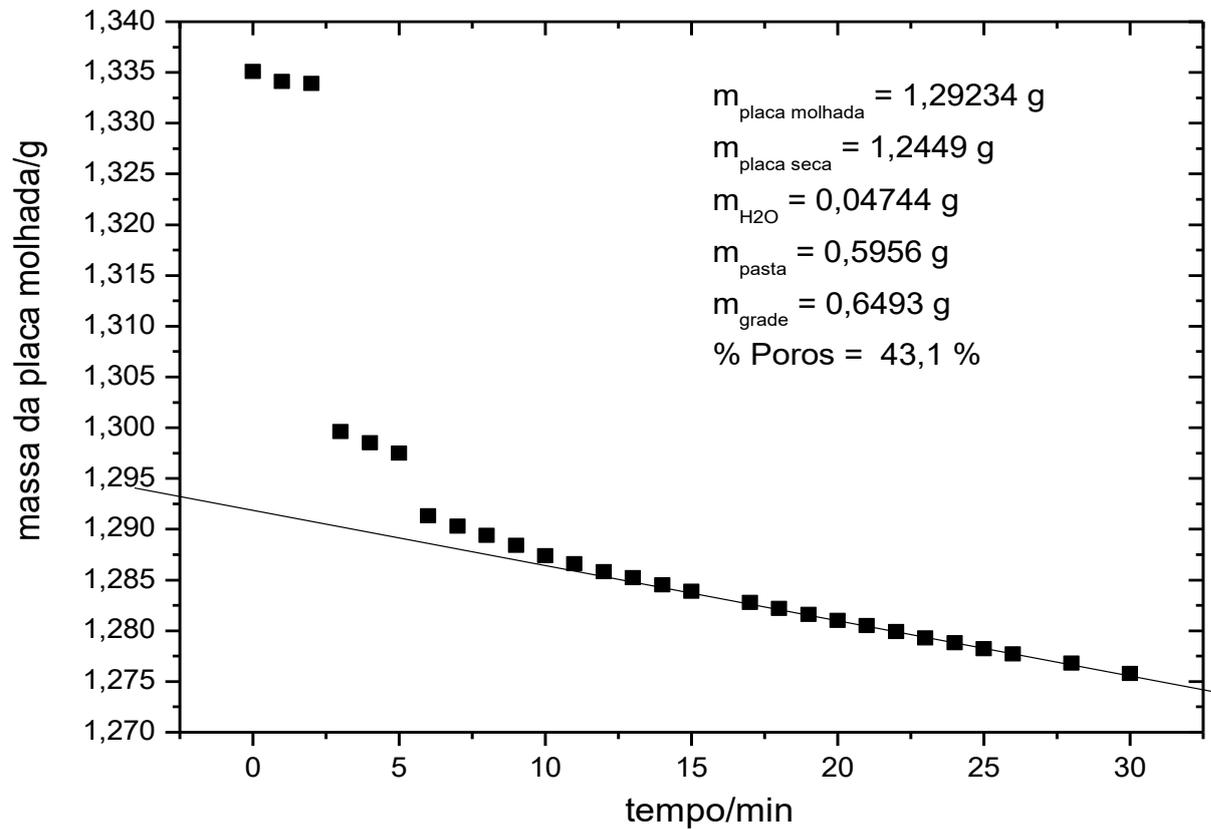
Fonte: Autor.

Figura 14 – Dados de macroporosidade da placa com 0,5% de carbon black comercial



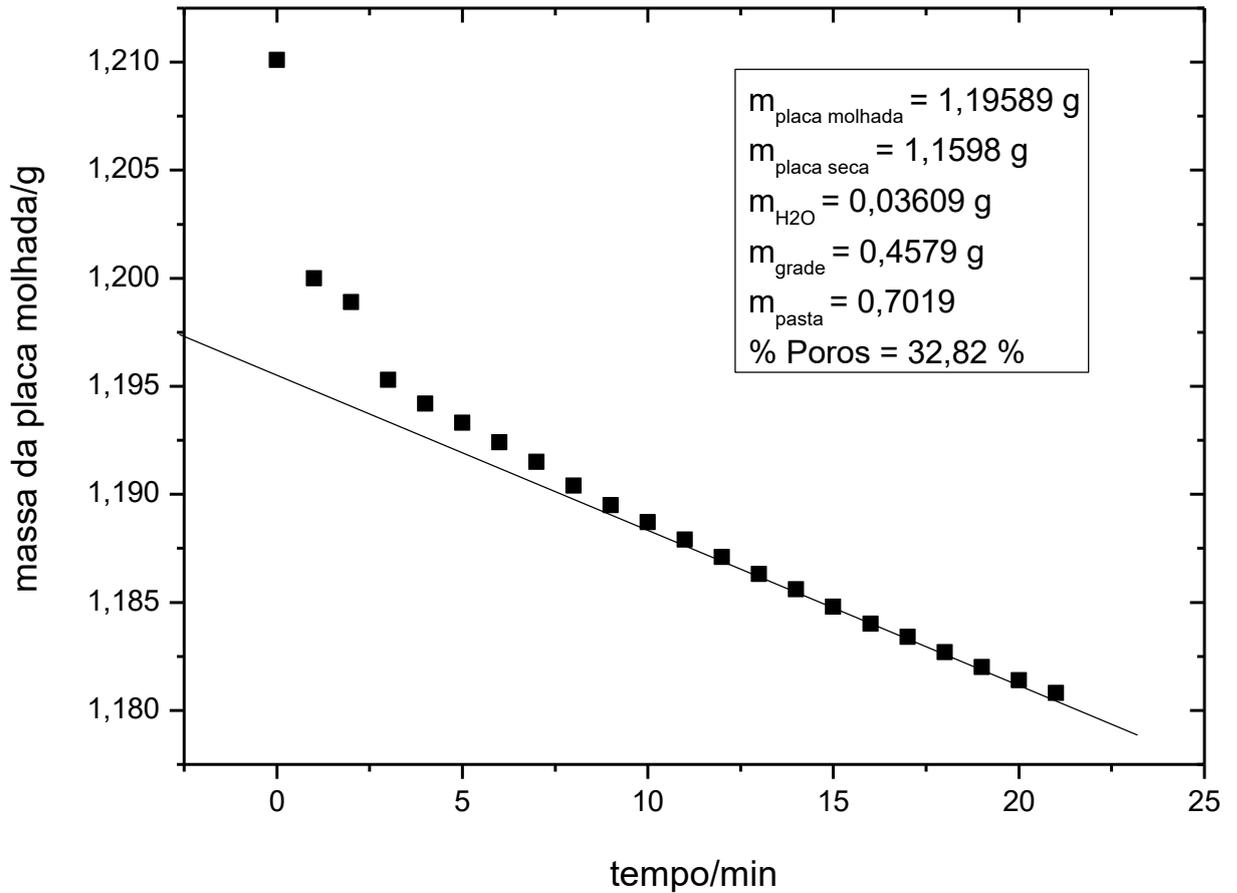
Fonte: Autor.

Figura 15 – Dados de macroporosidade da placa com 1% de carbon black comercial.



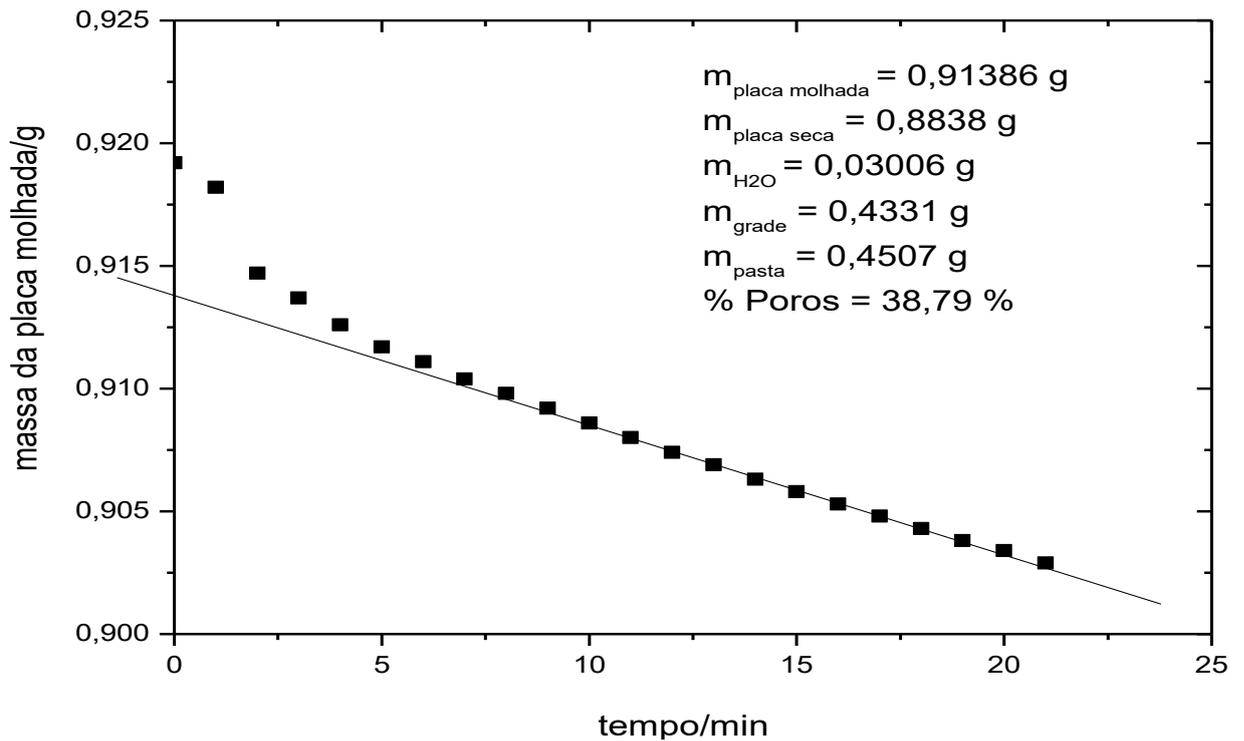
Fonte: Autor.

Figura 16 – Dados de macroporosidade da placa com 2% de carbon black comercial



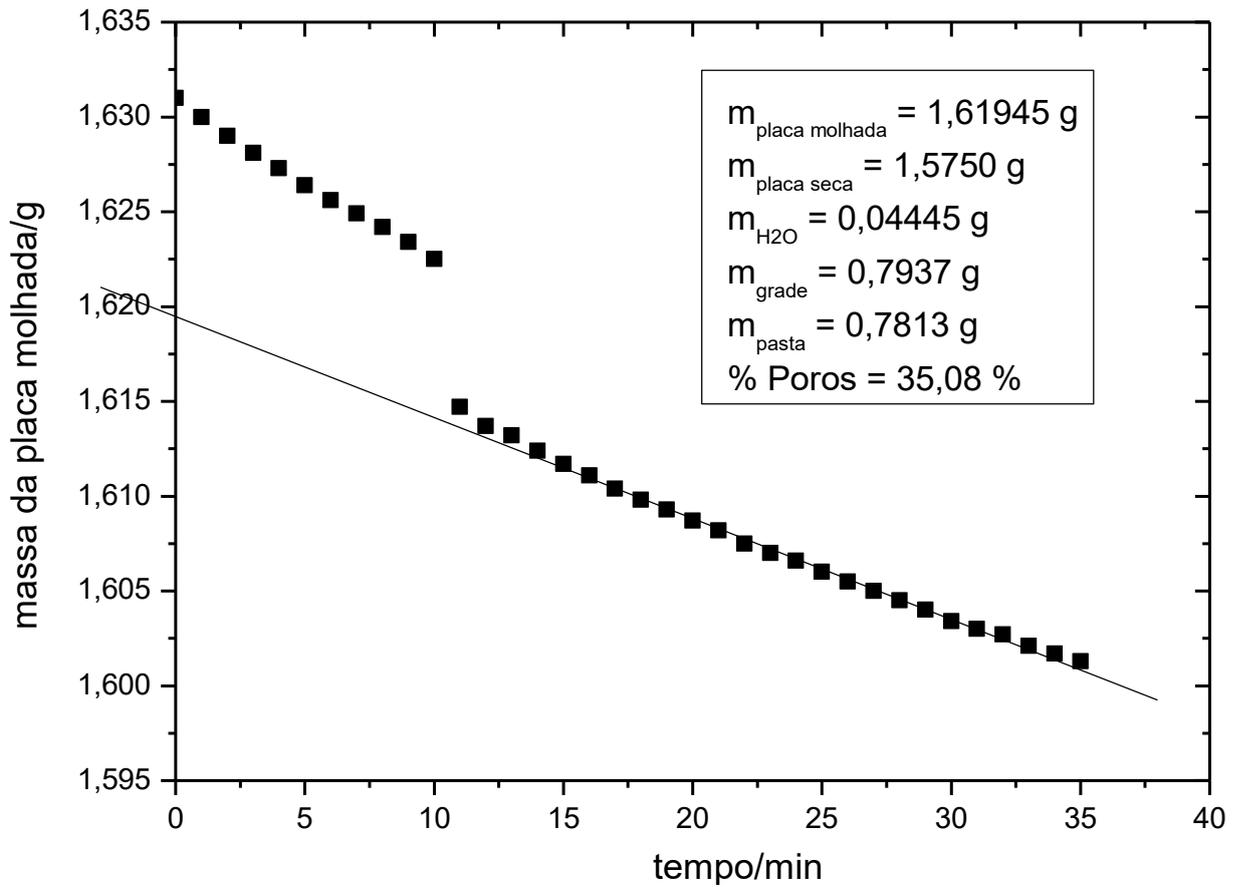
Fonte: Autor.

Figura 17 – Dados de macroporosidade da placa com 3% de carbon black comercial



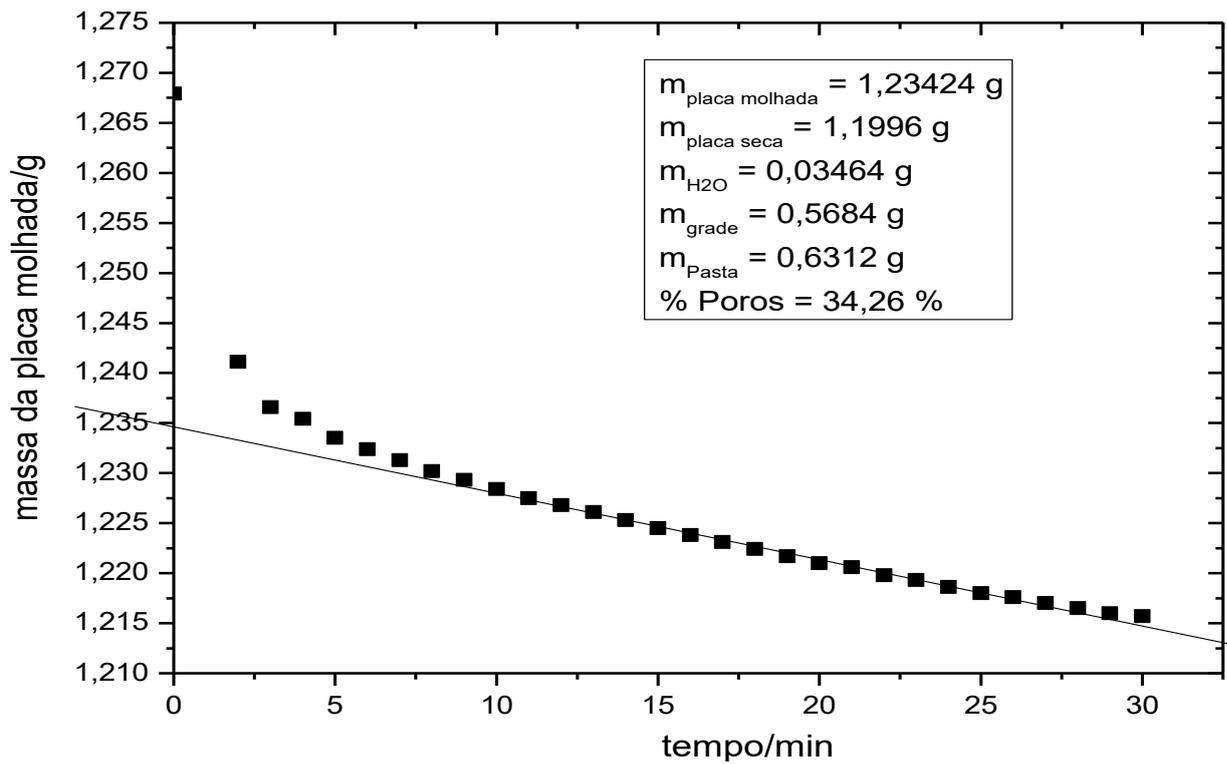
Fonte: Autor.

Figura 18 – Dados de macroporosidade da placa com 4% de carbon black comercial



Fonte: Autor.

Figura 19 – Dados de macroporosidade da placa com 5% de carbon black comercial

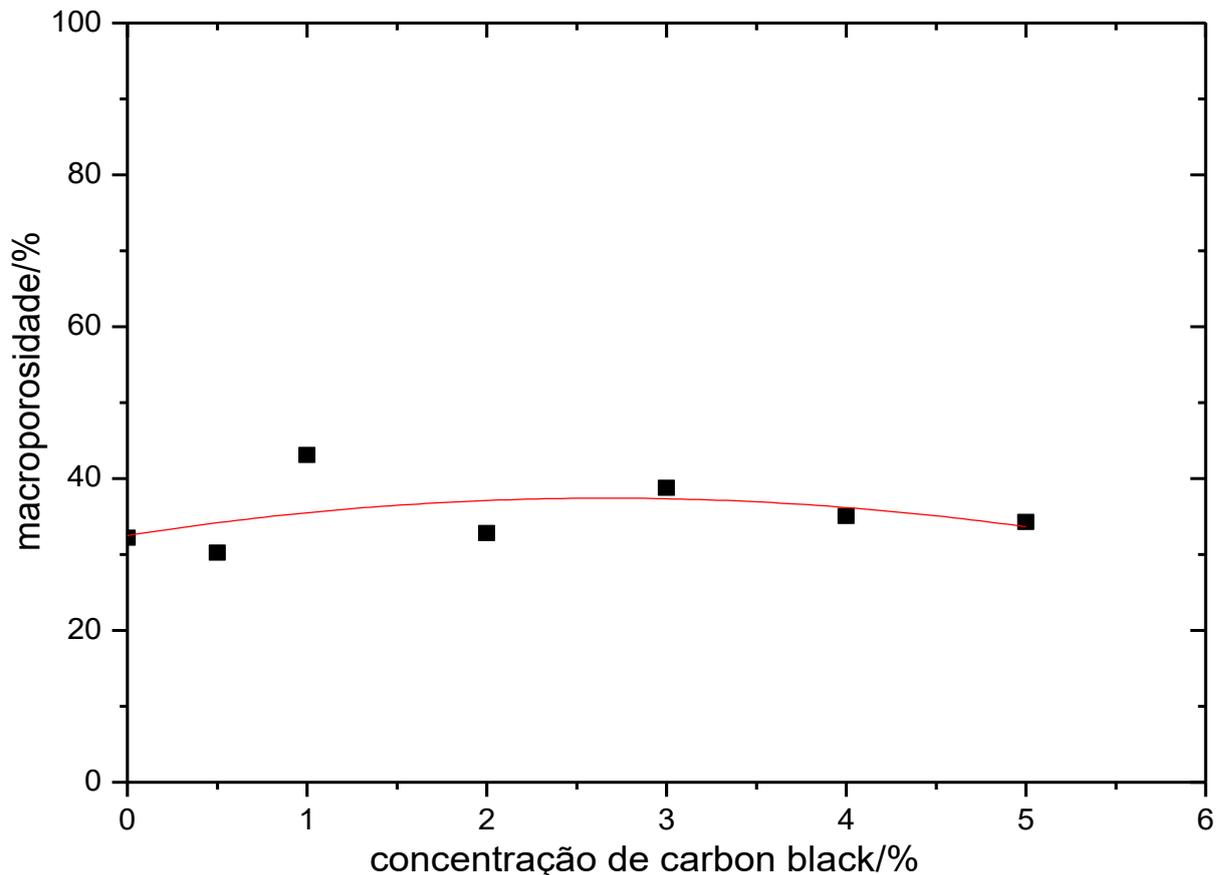


Fonte: Autor.

Os valores das placas molhadas foram obtidos para cada uma das placas a partir dos coeficientes lineares dos seus respectivos gráficos, portanto, pegando o valor de massa da placa no tempo zero, sendo o momento em que a massa de água começa a cair linearmente com o tempo ao invés de cair exponencialmente. Esse detalhe é importante devido ao fato de que essa queda exponencial de água não é da água presente nos poros, e sim do excesso de água que se acumula durante todo o tempo em que as placas ficaram submersas no frasco com água (SANTOS, SANTANA, 2018).

Levando em consideração todos os dados de macroporosidade obtidos, foi possível verificar como a porcentagem dos poros varia em relação a porcentagem do aditivo na placa. A Figura 20 mostra como fica esta relação graficamente.

Figura 20 – Gráfico da porcentagem dos poros em função da porcentagem de aditivo presente em cada placa



Fonte: Autor

Como mostra a curva vermelha, não há uma relação linear entre as duas grandezas. O comportamento observado é de alternâncias entre diminuições e aumento dos poros à medida que aumenta-se a concentração de carbon black.

Segundo a Figura 20, é possível afirmar que o carbon black comercial mexe com a

macroporosidade das placas, entretanto, esse comportamento alternado entre aumentos e diminuições de porcentagem de poros é consequência de muitos fatores executados durante todo o processo de produção das placas. Primeiramente, vale destacar que a câmara de cura utilizada não possui controle de umidade e controle de temperatura, o que faz com que o controle sobre a formação das placas seja mínimo, não sendo possível evitar formação de rachaduras e nem evitar o contato com a água presente na umidade (SOUZA, 2017). Outro fator crucial é a quantidade de água utilizada durante o empaste, fato que não foi controlado devido a vazamentos que ocorriam nas buretas, porém, que é fundamental para a formação dos poros. Todos esses fatores mencionados, caso realizados, dariam condições de obter-se comportamentos mais regulares para a variação dos poros em relação a concentração de aditivo, mas vale destacar que não há uma regra para o volume dos poros, já que existem diversos tipos de carbon blacks distintos e que as partículas podem se distribuir de maneiras distintas na estrutura das placas, de acordo com cada detalhe do processo de produção.

Independente de porcentagem de poros, a formação desses macroporos é devida às cavidades que retinham a água intersticial e de cunha. A água de cunha é simplesmente a água responsável pela coesão entre as partículas de PbO, portanto, atuam diretamente na formação da pasta, enquanto a água intersticial é a que fica presente nas cavidades formadas pela irregularidade no tamanho e forma das partículas de PbO. Além disso também está presente a água de adsorção, sendo apenas as moléculas que ficam adsorvidas na superfície sólida e que rapidamente evaporam no processo de cura (BODE, 1977).

Esses valores de macroporosidade quando somados a outros fatores são importantes para a aquisição de uma propriedade supercapacitiva por parte da placa negativa (PAVLOV, ROGACHEV, NIKOLOV, PETKOVA, 2009). Entretanto, seriam necessárias análises mais cuidadosas para prever qualquer comportamento supercapacitivo, não sendo o caso aqui, já que não foram feitas análises acerca do material ativo negativo, mas apenas do material precursor.

5 - CONCLUSÃO

Conclui-se que o carbon black comercial é um composto de carbono que possui uma característica amorfa, tendo sido verificada tanto pela difração de raios-x, quanto pela espectroscopia de ultravioleta/visível. Este aditivo apresentou uma quantidade considerável de impurezas, que foram verificadas tanto na espectroscopia de infravermelho, quanto na análise termogravimétrica, que identificaram água e grupos hidroxilas em sua composição.

Também foi possível concluir que o material precursor composto majoritariamente por PbO, possui este óxido na forma tetragonal (PbO- α), entretanto, também foi verificada a presença de hidrocarbonatos de chumbo (como a hidrocerussita) e chumbo vermelho.

Quanto a ação do carbon black nas placas do material precursor, foi concluído que ele não muda significativamente a decomposição térmica das amostras, nem afeta suas absorções no infravermelho, entretanto ele é bem visível nos difratogramas das placas e altera fortemente o volume de macroporos presente nas placas.

REFERÊNCIAS

- CHAGAS, M. W. P. **Novas Tecnologias para Avaliação de Baterias**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Institutos Lactec, Curitiba, 2007.
- PAVLOV, D. **Lead-Acid Batteries: Science and Technology**. 1ª ed. Elsevier Science, 2011.
- BODE, H. **Lead-Acid Batteries**. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- PROUT, L. “Aspects of lead/acid battery technology. I. Pastes and paste mixing”, **Journal of Power Sources**. n.41, p. 107-161, 1993.
- PAVLOV, D. “**Formation of Lead acid Batteries and Structure of positive and Negative Active Masses**” in *Valve-Regulated Lead Acid Batteries*, D. A. J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche and C. D. Parker Editors, Elsevier, Amsterdam, Chapter 3. p. 37-108, 2004.
- D’ALKAINE, C. V.; IMPINNISI, R. P.; ROCHA, J. R. Pasted Positive Plate of Lead-Acid Battery General Analysis of Discharge Process. *Journal of Power Sources [S.I.]*, n. 166, p. 203-210, 2003.
- D’ALKAINE, C. V.; SOUZA, L. M. M.; IMPINNISI, P. R.; ANDRADE, J. Processes involved in charging of discharged lead-acid battery electrodes by pulse methods. **Journal of Power Sources**. [S.I.]. n. 158. p. 997-1003. 2006.
- SANTOS, A. C.; SANTANA, L. C. Influência de diferentes concentrações do aditivo de carbono Micrograf® 9930 MA na capacidade C-20 na placa negativa de baterias chumbo-ácido. 2018. Projeto do Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientadora: Lilian Gasparelli Carreira.
- D’ALKAINE, C. V.; BRITO, G. A. O. Negative plate macropore surfaces in lead-acid batteries: Porosity, Brunauer-Emmett-Teller area, and capacity. **Journal of Power Sources**. [S.I.]. n. 191. p. 159-164. 2009.
- BRENNAN, M. P. J.; HAMPSON, N. A. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 48, p. 465, 1993.
- PAVLOV, D.; MCNICOL, B. D.; RAND, D. A. J. (Eds), “Power sources S. M. Caulder, P. Gurlusky, J. for electric vehicles”, Elsevier, Amsterdam, p. 135, 1984.
- PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGACHEV, T. **Journal of Power Sources**, vol. 196, 2011.
- KASPAROV, Y.; YAMPOLSKAYA, E. G.; KABANOV, B. N. **Zh. Prikl. Khimii (Journal of Applied Chemistry)**, vol. 37, 1964.
- NAKAMURA, K.; SHIOMI, M.; TAKAHASHI, K.; TSUBOTA, M. **Journal of Power Sources**, vol. 59, p. 153, 1996.

PAVLOV, D.; ROGACHEV, T.; NIKOLOV, P.; PETKOVA, G. **Journal of Power Sources**, vol. 191, p. 58, 2009.

LAZARO, M. J.; CALVILLO, L.; CELORRIO, V.; PARDO, J. I. ; PARATHONER, S.; MOLINER, R. Study and application of carbon black Vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells. Nova Science Publishers, 2011

ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Algumas estruturas do carbono elementar e sua importância para o desenvolvimento e soberania do Brasil. **Química nova**. n. 42, 2019.

MARTINIS, B. E.; OLIVEIRA, M. F. **Química forense experimental**. 1ª ed. CENGAGE Learning, São Paulo, 2015.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 5ª edição norte-americana. CENGAGE Learning, São Paulo, 2020.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 5ª ed. CENGAGE Learning, 2015.

RODRIGUES, J. A. **Raios X: Difração e espectroscopia**. Coleção Apontamentos. EdUFSCAR, São Carlos, 2018.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. Vol. 2. Blucher, p. 351-363, 1972.

TAN, Z.; CHIHARA, H.; KOIKE, C.; ABE, H.; KANEKO, K.; SATO, K; OHARA, S. Interstellar analogs from defective carbon nanostructures account for interstellar extinction. **The Astronomical Journal**, 2010.

SH., M. S.; FARD, F. G.; KHATIBI, E.; SARPOOLAKY, H. Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet-visible spectroscopy. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**. n. 40, p. 524-527, 2009.

ZAPPIELO, C. D.; NANICUACUA, D. M.; SANTOS, W. N. L.; SILVA, D. L. F. DALL'ANTÔNIA, L. H.; OLIVEIRA, F.M.; CLAUSEN, D.N.; K; TARLEY, C. R. T. I Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Vol. 27, n. 10, 2016.

ARULMOZHI, K. T.; MYTHILI, N. Studies on the chemical synthesis and characterization of lead oxide nanoparticles with different organic capping agents. **AIP Advances**, 2016.

SIIDRA, O.; NEKRASOVA, D.; DEPMEIER, W.; CHUKANOV, N.; ZAITSEV, A.; TURNER, R. Hydrocerussite-related minerals and materials: structural principles, chemical variations and infrared spectroscopy. **Crystallography Journals Online**. p. 182-195, 2018.

ZHANG, Z.; ZHAO, X.; LI, J. SnSe/carbon nanocomposite synthesized by high energy ball milling as an anode material for sodium-ion and lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**. n. 176, p. 1296-1301, 2015.

MARINATO, L. B.; SILVA, L. F. N.; SANTANA, L. C.; CARVALHO, C. M.; BRITO, G. A. O. Caracterização do material precursor de placas de baterias chumbo ácido com aditivo de carbono em forma de grafite. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. Vol. 06, n. 04, 2020.

MATRAKOVA, M.; PAVLOV, D. Thermal analysis of lead-acid battery pastes and active materials. **Journal of Power Sources**. n. 158, p. 1004-1011, 2005.

WILSON, M. A.; CARTER, M. A.; HOFF, W. D. **British Standard and RILEM water absorption tests: A critical evaluation**. Materials and Structures, Vol. 32, p. 571 - 578, 1999.

SOUZA, K. M. Influência da quantidade de aditivos de carbono sobre a capacidade de miniplacas negativas de baterias chumbo-ácido. 2017. Projeto do Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Christiano Jorge Gomes Pinheiro. Coorientador: Gilberto Augusto de Oliveira Brito.