



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal – ICENP
Curso de Graduação em Química



NATHÁLYA MOREIRA REZENDE

**Efeito do óxido de grafite sobre o material precursor de placas
negativas de bateria chumbo-ácido.**

Ituiutaba

2023

NATHÁLYA MOREIRA REZENDE

**Efeito do óxido de grafite sobre o material precursor de placas
negativas de bateria chumbo-ácido.**

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Ituiutaba

2023

NATHÁLYA MOREIRA REZENDE

**Efeito do óxido de grafite sobre o material precursor de placas negativas de
bateria chumbo-ácido.**

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

DATA DA APROVAÇÃO

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ernandes Taveira Tenório Neto

Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e amigos, em especial a todos os professores que confiaram em minha capacidade ao longo de minha formação acadêmica em chegar até este momento e mostrar o meu potencial. Este trabalho foi realizado com dedicação e esforço, servindo assim como prova do meu crescimento pessoal e profissional, ficando guardado e servindo assim como fonte de consulta.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à Deus pela capacidade de realização deste trabalho. Em segundo lugar, agradeço a minha família pelo incentivo e apoio para que viesse a seguir em frente sem pensar em deixar tudo para trás em meio a momentos de dificuldade em compreender tais assuntos.

Também gostaria de agradecer os amigos e colegas que estiveram sempre presentes me ajudando a estar com os pés no chão e a ir em busca dos conhecimentos necessários para a minha formação.

Agradeço também ao meu orientador, o Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito, que não só me orientou nesta monografia, como veio a me dar aula. Nem consigo dizer o quanto aprendi estando sempre ao seu lado em nossa convivência de laboratório, na sala de aula, e nas conversas que sempre tivemos e que me ensinou a ter pensamentos científicos e tamanho conhecimento pessoal. Me fazendo ter cada dia mais vontade de estar por dentro dos assuntos científicos. Enfim, que fique escrito aqui toda a admiração, o respeito e o carinho que tenho e como me inspiro nele para evoluir ainda mais como química.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Ernandes Taveira Tenório Neto por me apresentar em uma das disciplinas que ministrou para mim o que seria a parte da química, a qual conhecemos por físico-química, é o que me fez ficar completamente encantada ainda mais pela química e por ter ido fazer a pesquisa com tamanha dedicação e carinho. E agradeço pela amizade que permanecerá.

Também agradeço imensamente ao Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues por ser além de meu coordenador durante o meu período de formação acadêmica, ter se tornado também um grande amigo que sempre se fez presente para me ouvir em horas que estava prestes a desistir por possuir dificuldade de compreensão de alguns assuntos ao longo da minha formação, sendo sempre presente e me incentivando em minha persistência para continuar em frente e vir a me dedicar em compreender a química.

Agradeço imensamente ao meu namorado, Gustavo Henrique, que muitas vezes me viu chorar querendo deixar tudo, mas com toda sua calma sempre me fez continuar firme, me colocando a frente dos meus medos e das minhas inúmeras dificuldades, para conseguir me fazer presente neste momento tão importante de minha formação pessoal e acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Cynthia Mayara e ao Luiz Felipe por todo o apoio e a me ensinarem tudo o que já haviam aprendido com relação ao trabalho feito com bateria e por me concederem a autorização de uso dos dados obtidos anteriormente por ambos, e que fizeram com que o presente trabalho pudesse ser realizado. Ao Taigor Moreira por estar presente no laboratório e pelas boas conversas.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria e ao Allyson pelas medidas feitas no Analisador de Área Superficial e Porosidade (ASAP).

Agradeço também a Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção e ao Marcos pelas medidas realizadas no Espectroscópio de absorção do Infravermelho (FT-IR) e no Analisador termogravimétrico (TGA).

Gostaria de agradecer a técnica Carolina pelo suporte e auxílio no decorrer das medidas realizadas nos equipamentos já mencionados anteriormente.

Agradeço também a Prof. Dra. Ana Melva Champi Farfan por ter fornecido o óxido de grafite para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

*“Desistir e se entregar ao mar dos medos,
continuar e se mostrar persistente a alcançar
objetivos que nos ensinam a ser quem somos, mas mostra quem
iremos nos tornar.”*
(AUTORA, 2023).

RESUMO

As baterias chumbo-ácido vêm evoluindo desde sua invenção em 1859, por Gaston Planté. Frente ao desafio das novas aplicações e da concorrência com outras tecnologias de bateria, muita pesquisa tem sido realizada e um dos temas mais estudados é o uso de aditivos de carbono para evitar a sulfatação da placa negativa da bateria chumbo-ácido quando esta opera em condições de estado parcial de carga (em veículos híbridos e elétricos e no armazenamento de energia renovável). O presente trabalho de conclusão de curso está ligado a este tema e tem por objetivo caracterizar o material precursor de placa negativa de bateria chumbo-ácido. Para isto foram utilizadas as seguintes técnicas: método de absorção de água para determinação da macroporosidade; análise de área superficial e porosidade; espectroscopia no infravermelho; e análise termogravimétrica.

Com base nas várias técnicas utilizadas para caracterização observa-se que a macroporosidade varia linearmente ao longo das concentrações de 0,5 a 5,0% do óxido de grafite, quando observado os valores da porcentagem de poros.

Na análise de área superficial e porosidade é possível observar um aumento quando ocorre a adição do óxido de grafite em comparação ao material sem aditivo, sendo inviável estabelecer uma correlação entre os valores de área e a concentração de aditivo.

Na espectroscopia de infravermelho, no caso do óxido de grafite, observa-se grupo hidroxila na região em torno de $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, vibração de alongamento O-H, em 1500 a 1000 cm^{-1} a vibração C=O, a deformação =C-H e as ligações do tipo : C=C; C-OH; C-O-C. Para o material precursor e o PbO possui uma banda em comum, a banda de 1400 cm^{-1} que é característica da hidrocerrussita é justamente nessa faixa.

Na análise termogravimétrica a curva do óxido de grafite observa-se a maior perda de massa material ocorre em torno dos 180°C, devido a perda do aditivo nessa temperatura. Em aproximadamente 250°C ocorre a decomposição térmica da hidrocerrussita.

Com bases nas análises realizadas foi possível observar que a adição do óxido de grafite ao material precursor das placas negativas de bateria chumbo-ácido aparenta ser promissor.

Palavra chave: óxido de grafite, bateria chumbo-ácido, material precursor, óxido de chumbo.

ABSTRACT

Lead-acid batteries have been evolving since their invention in 1859 by Gaston Planté. Faced with the challenge of new applications and competition with other battery technologies, much research has been carried out and one of the most studied themes is the use of carbon additives to avoid the sulfating of the negative lead-acid battery plate when it operates under partial load conditions (in hybrid and electric vehicles and in the storage of renewable energy). The present course completion work is linked to this theme and aims to characterize the precursor material of negative lead-acid battery plate. For this, the following techniques were used: water absorption method to determine macroporosity; surface area and porosity analysis; infrared spectroscopy; and thermogravimetric analysis.

Based on the technical roads used for characterization, it is observed that macroporosity varies linearly along the concentrations of 0.5 to 5.0% of graphite oxide, when the pore percentage values are observed.

In the analysis of surface area and porosity and it is possible to observe an increase when the addition of graphite oxide occurs in comparison to the material without additive, it is not feasible to establish a correlation between the values of area and the concentration of additive.

In infrared spectroscopy, in the case of graphite oxide, hydroxyl group is observed in the region around $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, O-H elongation vibration, at 1500 to 1000 cm^{-1} the vibration C=O, the deformation =C-H and the connections of type : C=C; C-OH; C-O-C. For the precursor material and pbo has a band in common, the band of 1400 cm^{-1} that and characteristic of hydrocerussite is precisely in this range.

In infrared spectroscopy, in the case of graphite oxide, hydroxyl group is observed in the region around $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, O-H elongation vibration, at 1500 to 1000 cm^{-1} the vibration C=O, the deformation =C-H and the connections of type : C=C; C-OH; C-O-C. For the precursor material and pbo has a band in common, the band of 1400 cm^{-1} that and characteristic of hydrocerussite is precisely in this range.

Based on the analyses performed it was possible to observe that the addition of graphite oxide to the precursor material of the negative plates of lead-acid battery appears to be promising.

Keyword: graphite oxide, lead-acid battery, precursor material, lead oxide.

SUMÁRIO

1	Introdução	12
1.1	Bateria chumbo-ácido	12
1.2	Elementos da bateria chumbo-acido	14
1.2.1	Placa negativa.....	15
1.2.2	Placa positiva.....	15
1.3	Funcionamento da bateria chumbo-ácido	17
1.4	Produção da placa de bateria chumbo ácido	18
1.4.1	Produção do pó de chumbo.....	18
1.4.2	Produção da pasta.....	19
1.5	Estruturas do material precursor e do material ativo negativo	21
1.6	Aditivos de Carbono	22
1.7	Óxido de Grafite	23
2	Objetivo	24
3	Procedimento experimental	25
3.1	Preparação das placas	25
3.2	Medidas de macroporosidade por absorção de água	26
3.3	Espectroscopia de infravermelho	26
3.4	Análise termogravimétrica	26
3.5	Análise de área superficial e porosidade	27
4	Resultado e discussão	28
4.1	Medidas de macroporosidade por absorção de água	28
4.2	Espectroscopia de infravermelho	30
4.3	Análise termogravimétrica	32
4.4	Análise de área superficial e porosidade	34
5	Conclusão	35
6	Referências bibliográficas	36

1 Introdução

1.1 Bateria chumbo-ácido

A bateria chumbo-ácido foi criada em 1859, por Gaston Planté, sendo até os dias atuais um dos tipos de bateria mais usados. Uma das principais vantagens desse tipo de bateria é o seu baixo custo, alta taxa de reciclagem, longa operação em condições de carga flutuante e baixa autodescarga. Em relação as baterias mais recentes, esse tipo de bateria tem as desvantagens de possuir uma baixa energia específica causada por uma alta massa, além de possuir um número limitado de ciclos completos de carga/descarga e a necessidade de armazenamento em condição carregada (LACH et al, 2019).

A construção da bateria chumbo-ácido mudou drasticamente desde a sua invenção. Inicialmente eram feitas de folhas de chumbo enroladas em espiral, separadas por tiras de tecido ou borracha. As células eram colocadas em recipientes de vidro contendo ácido sulfúrico. Esses recipientes eram conectados em série e colocados em uma base de madeira, sendo posteriormente substituídas por uma base de resina sintética. Atualmente, tanto as caixas quanto os separadores são feitos de plástico, como o polipropileno ou polietileno. As placas em sua maioria são compostas por uma grade de liga de chumbo (coletor de corrente) e a massa ativa aderida a ela. É nesta massa (denominada material ativo) onde ocorrem os processos de oxidação ou redução do chumbo durante o funcionamento da bateria. A Figura 1 representa o modelo de construção das primeiras baterias chumbo-ácido (LACH et al, 2019).

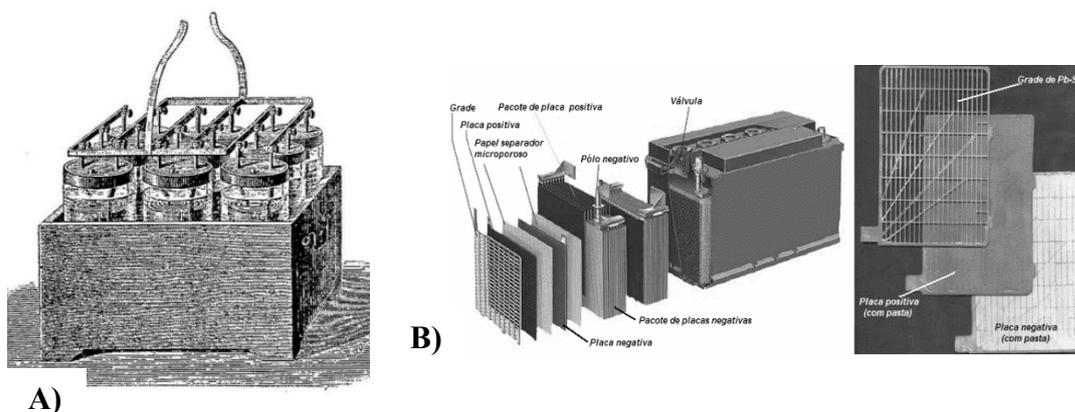


Figura 1. A) Primeira bateria chumbo-ácido criada por Gaston Planté em 1859. **B)** Modelo da bateria chumbo-ácido atual.

Fonte: (LACH et al, 2019);(OSORIO,2008).

Após a sua criação, várias tecnologias foram desenvolvidas para aprimorar a bateria de chumbo-ácido. Em 1881, Camille Fauré desenvolveu um processo para revestir ambos os lados das folhas de chumbo, com uma pasta de óxido de chumbo, chumbo vermelho, ácido sulfúrico e água, para carregar as folhas formando Pb e PbO₂ nas massas ativas (respectivamente, material ativo negativo e material ativo positivo). Esse foi um grande avanço na tecnologia de produção das baterias, abrindo caminho para a produção industrial de baterias de chumbo-ácido. O óxido de chumbo foi então produzido por fusão de chumbo em um forno reverberatório e, em seguida, o chumbo fundido foi oxidado por um fluxo de ar e vapor de água. O processo era lento (cerca de 30 horas por lote) e pesado, e o óxido obtido era de grão grosso e tinha que ser moído para produzir um produto adequado para uso na indústria de baterias. Ainda no ano de 1881, Ernest Volckmar substituiu as folhas de chumbo por grades de chumbo e Scudamore Sellon utilizou grades de liga de chumbo e antimônio (PAVLOV, 2011).

O século XX foi um período marcado por invenções e rápido desenvolvimento de muitos materiais novos e novos processos tecnológicos, que logo encontraram aplicação prática na construção de tecnologias para fabricação de baterias de chumbo-ácido. Um desses desenvolvimentos foi a substituição do material da caixa da bateria, antes composto por ebonite, sendo substituído por polipropileno e copolímero de polietileno, dentre outros polímeros, como acrilonitrila butadieno estireno. No final do século, também surgiram novos métodos de fabricação de grades, denominados métodos de produção contínua de grades: o processo de produção por expansão metálica e o método de fundição contínua. No final do século XX, ligas de chumbo com alto teor de antimônio foram utilizadas para a fabricação de grades de placas para baterias de chumbo-ácido. Essas baterias perdiam água durante a operação, necessitando de bastante manutenção. Em 1935, as grades de chumbo-antimônio foram substituídas por grades de chumbo-cálcio em baterias estacionárias especificadas para uso da Companhia Americana de Telefone e Telégrafo (AT&T). Devido à perda de capacidade prematura das baterias e ao baixo desenvolvimento da tecnologia de fundição na época, os Laboratórios Bell substituíram as grades de ligas de chumbo-cálcio por grades de chumbo puro para as baterias utilizadas nos sistemas telefônicos em 1970. Em 1957, Otto Jache, trabalhando na empresa Sonnenschein, desenvolveu a bateria chumbo-ácido regulada por válvula (VRLA), com o eletrólito em gel. Nesse tipo de bateria, o oxigênio liberado pelas placas positivas passa por fissuras no gel e chega as placas negativas, onde é reduzido, repondo assim a água perdida. Em 1967, subsidiárias da empresa The Gates Corp. desenvolveram o separador AGM (“Absorbent

Glass Mat”), que facilitou o transporte de oxigênio para as placas negativas além de absorver o eletrólito nas baterias VRLA. (KURZWEIL, 2009).

Na segunda metade dos anos 1990, pesquisadores da empresa Japan Storage Battery Company (JSB) estudaram, durante o desenvolvimento de baterias VRLA para aplicação em veículos híbridos, o problema da sulfatação da placa negativa (SHIOMI *et al.*, 1997). Este problema ocorre quando a bateria opera sob condição de estado parcial de carga, diminuindo substancialmente sua vida de ciclos. Tal efeito foi reduzido com a adição de altas concentrações de negro de fumo, melhorando o desempenho das baterias VRLA desenvolvidas pela empresa. A partir deste trabalho, os pesquisadores da área de bateria chumbo-ácido passaram a estudar diferentes aditivos de carbono no material ativo negativo tais como grafite, carvão ativado, grafeno e seus derivados, entre outros. Estes aditivos melhoraram parâmetros da bateria tais como a capacidade, a vida de ciclos e a aceitação de carga (LACH *et al.*, 2019). Ainda não está claro na literatura como os aditivos de carbono no material ativo negativo atuam para a melhora do desempenho da bateria chumbo-ácido (ZHANG *et al.*, 2021).

O presente trabalho de conclusão de curso tem por tema geral os aditivos de carbono no material ativo negativo (Pb), sendo o aditivo específico escolhido para estudar o óxido de grafite. Este trabalho se integra a estudos que estão sendo realizados no Laboratório de Materiais, Eletroquímica e Polímeros (LAMEP, campus Pontal da UFU) e que envolvem diferentes aditivos de carbono utilizados no material ativo negativo. Eles tem por objetivo geral o entendimento dos mecanismos envolvidos na melhora do desempenho das placas negativas devido à adição de aditivos de carbono.

Abaixo serão apresentados, para uma melhor compreensão do tema geral do presente trabalho: os elementos e funcionamento da bateria chumbo-ácido; a produção das placas de bateria chumbo-ácido; a função dos aditivos de carbono no material ativo negativo; e as propriedades do óxido de grafite.

1.2 Elementos da bateria chumbo-acido

Os elementos constituintes da bateria chumbo ácido são (Figura 2): a placa negativa (1); a placa positiva (2); o separador (3); a orelha de placa (4); a barra de conexão (5); e os terminais (6). Além destes, devem ser inclusos a caixa e o ácido sulfúrico. A seguir serão descritos sucintamente as principais características de tais elementos.

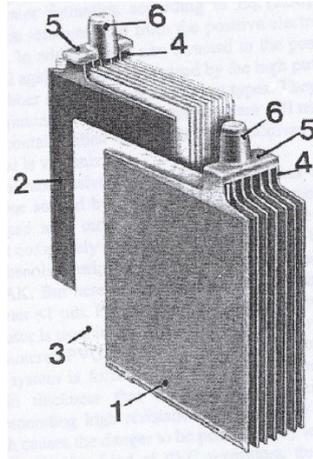


Figura 2. Representação dos elementos constituintes da bateria chumbo-ácido.

Fonte:(BERNDT, 2003)

1.2.1 Placa negativa

As placas negativas produzidas pelo método de Fauré são constituídas de chumbo poroso, (material ativo negativo) aderido a uma grade de chumbo ou liga de chumbo. Esta grade funciona como coletor de corrente e nela está a orelha da placa. Já no material ativo ocorrem as reações de oxirredução envolvidas na carga e descarga da placa negativa (BERNDT, 2003; BROUSSELY, 2007).

No material ativo negativo há a presença de outros materiais, além do chumbo, denominados expansores: sulfato de bário, lignosulfonato e aditivos de carbono. Eles tem por função melhorar a condutividade, aumentar a área eletroquimicamente ativa e estabilizar a estrutura do material ativo negativo. (BODEN, 2004). Também são adicionadas fibras de polipropileno. Tem como função dar estabilidade mecânica dos materiais ativos. (PAVLOV, 2011).

1.2.2 Placa positiva

A placa positiva consiste em PbO_2 poroso (material ativo positivo) aderido em uma grade de liga de chumbo, a qual funciona como coletor de corrente. Como no caso da placa negativa, na grade também está orelha da placa. No material ativo positivo ocorrem as reações de oxirredução envolvidas na carga e descarga da placa positiva. (BERNDT, 2003; BROUSSELY, 2007).

São muitos os aditivos que podem ser utilizados no material ativo positivo, sendo classificados nos seguintes grupos: aditivos acelerantes da formação de placas positivas (por exemplo, $BaPbO_3$); aditivos que melhoram capacidade, energia, potência, e vida de ciclo da bateria (por exemplo, Ti_4O_7); e aditivos que retardam a sulfatação da placa positiva (por

exemplo, H_3PO_4). Também são adicionadas no material ativo positivo fibras de polipropileno (também presentes no material ativo positivo). (PAVLOV, 2011).

1.2.3. Separador

Os separadores possuem as seguintes funções: prevenir curto-circuito entre os eletrodos positivos e negativos; fornecer espaço para o volume requerido de ácido; e suprimir crescimento de dendritos de chumbo que formam dos eletrodos negativos aos positivos quando Pb precipita durante a carga. Existem diversos tipos deste elemento da bateria chumbo-ácido: separadores de borracha (com sílica e aditivos expansores para formar um sistema de poros finos quando vulcanizado); finas tabuas de madeira (grades de baterias industriais); separadores para baterias de arranque (SLI) à base de polietileno; separadores de PVC contendo SiO_2 , que são usados em baterias ventiladas e VRLA; separadores a base de polietileno com 60% de SiO_2 precipitado; separadores a base de resina fenólica; e separadores AGM (Absorbent-Glass-Mat) utilizados em baterias VRLA (BERNDT, 2003; BROUSSELY, 2007).

1.2.4. Caixas, barras de conexão e terminais

A função da caixa é manter a solução de H_2SO_4 dentro das células eletroquímicas (constituídas pelas placas positivas e negativas e o eletrólito), com selamento apropriado dos terminais e da conexão entre a caixa e sua tampa, e fornecer suporte mecânico para o grupo de placas. Para baterias VRLA, a caixa deve evitar entrada de ar (a entrada de O_2 provoca autodescarga) e ter paredes com alta estabilidade, pois a pressão interna pode diferir da pressão externa, levando ao aumento da tensão mecânica da caixa. Existem caixas constituídas de diferentes materiais: ABS (Acrilonitrila, Buadieno e Estireno), usadas principalmente em baterias VRLA.; SAN (Estireno e Acrilonitrila), para baterias chumbo-ácido convencionais e VRLA; Polipropileno (PP), caixa predominantemente utilizada em baterias de arranque (SLI); Policarbonato (PC) e PVC, usadas para baterias chumbo-ácido estacionárias (BERNDT, 2003; BROUSSELY, 2007).

As barras de conexão têm a função de conectar todas as placas positivas ou todas as placas negativas em grupos de placas (semiblocos) e são soldadas aos terminais. Elas são comumente constituídas de liga de Pb e Sn. Os terminais, constituídos de ligas de Pb, são o caminho de conexão entre a bateria e o sistema na qual ela será utilizada (por exemplo, o sistema elétrico de um carro) (BERNDT, 2003; PAVLOV, 2011).

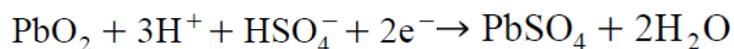
1.2.5. Ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico, além da função de eletrólito, é um dos três materiais ativos que participam da geração e acúmulo de energia elétrica na bateria de chumbo-ácido. Como um dos principais produtos da indústria química, o ácido sulfúrico produzido comercialmente é um ácido límpido, incolor, inodoro, oleoso, líquido viscoso com uma densidade de 1,84 kg L⁻¹. O H₂SO₄ concentrado é uma mistura azeotrópica de 98,3% H₂SO₄ e 1,7% H₂O, que é obtido por destilação a 383°C. O ácido sulfúrico é solúvel em água em todas as concentrações e sua dissolução em água é altamente exotérmica. As densidades normalmente utilizadas são: 1,20-1,22 kg L⁻¹ (3,4-3,7 mol L⁻¹) para baterias estacionárias com placas Planté; 1,24-1,27 kg L⁻¹ (4,3-4,7 mol L⁻¹) para baterias tracionárias; e 1,23-1,28 Kg L⁻¹ (4,0-5,0 mol L⁻¹) para baterias automotivas. O H₂SO₄ pode também estar na forma de eletrólito imobilizado: solução líquida absorvida em separador AGM; e na forma de gel, constituído de H₂SO₄ e SiO₂. (BODE, 1977; BERNDT, 2003; PAVLOV, 2011).

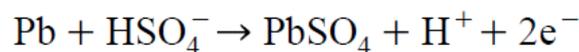
1.3 Funcionamento da bateria chumbo-ácido

As reações de oxirredução nos processos de descarga e carga das baterias de chumbo-ácido ocorrem nos materiais ativos das placas positivas e negativas, sendo Pb o material ativo negativo e PbO₂ o material ativo positivo. As reações de descarga são as seguintes (MOSELEY, 2000; JUNG *et al.*, 2015):

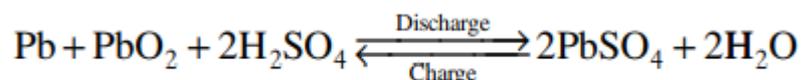
Placa positiva (cátodo):



Placa negativa (ânodo):



Reação geral:



No processo de carga ocorrerão as reações inversas àquelas do processo de descarga. Na literatura encontram-se dois modelos para explicar as reações de descarga e carga das placas negativas e positivas: o modelo de dissolução precipitação e o modelo de reação de estado sólido (D'ALKAINÉ *et al.*, 2003; D'ALKAINÉ *et al.*, 2009). A descarga na placa negativa,

segundo o modelo de dissolução-precipitação ocorre da seguinte maneira: dissolução oxidativa do Pb, formando íons Pb^{2+} em solução; E precipitação de $PbSO_4$, quando se atinge o produto de solubilidade (K_{ps}) deste sal, recobrendo a superfície do Pb com este filme passivante. A descarga da placa positiva é explicada de forma análoga, porém, a dissolução do PbO_2 se dá através de uma reação de redução. No modelo de reação de estado sólido, a descarga da placa negativa se dá através das seguintes etapas: formação de núcleos de $PbSO_4$ sobre a superfície do Pb; crescimento dos núcleos até a formação de um filme contínuo de $PbSO_4$; crescimento do filme de $PbSO_4$; e dirupção do filme $PbSO_4$, com formação de um filme dirupto ligado ao filme contínuo remanescente. As três primeiras etapas ocorrem via reação de estado sólido. Na placa positiva, o modelo de reação de estado sólido descreve a descarga da seguinte maneira: formação de núcleos de PbO ; crescimentos destes núcleos, até a formação de um filme contínuo de PbO ; crescimento do filme de PbO ; formação de $PbSO_4$ a partir do filme de PbO ; dirupção do filme de $PbSO_4$. As quatro primeiras etapas ocorrem via reação de estado sólido. (TAKEHARA, 2000; D'ALKAINE *et al.*, 2003; D'ALKAINE *et al.*, 2009)

Para a placa positiva, há ainda mais uma proposta de mecanismo para a descarga: o modelo de gel-cristal. Nele o material ativo positivo seria constituídos de zonas cristalinas e zonas de gel. Nas zonas de gel, ocorreria a dissolução do PbO_2 , formando $PbSO_4$; e, nas zonas cristalinas, haveria a passagem de corrente eletrônica resultante da redução do PbO_2 a íons Pb^{2+} . (PAVLOV, 1992)

Quanto ao processo de carga das placas positivas e negativas, em todos os modelos, ocorreriam as mesmas etapas descritas, porém, no sentido contrário. (PAVLOV, 1992; TAKEHARA, 2000; D'ALKAINE *et al.*, 2003; D'ALKAINE *et al.*, 2009)

1.4 Produção da placa de bateria chumbo ácido

As etapas de produção de placas são: a produção do pó de chumbo, a produção da pasta, a produção das grades, o empaste, a secagem da placa, a cura da placa e a formação eletroquímica das mesmas (BODE, 1977; PROUT, 1993a; PROUT, 1993b; PROUT, 1993c; BLAIR, 1998; BERNDT, 2003; PAVLOV, 2004). Abaixo segue uma breve descrição destas etapas.

1.4.1 Produção do pó de chumbo

A produção de pó de chumbo (mistura de Pb, conhecido como chumbo livre, e PbO finamente divididos) é realizada, predominantemente, por dois métodos: o método de moinho de bolas e o método de Barton. Ambos os processos produzem partículas de Pb que podem ser

oxidadas ao ar, a altas temperaturas, sendo que no método de moinhos de bolas as partículas são obtidas pelo atrito entre pedaços de chumbo e no método de Barton as partículas são obtidas a partir da agitação turbulenta de Pb fundido. (BODE, 1977; BLAIR, 1998)

1.4.2 Produção da pasta

Na produção da pasta, mistura-se 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, 1993a). O objetivo deste processo é produzir uma pasta homogênea úmida que se espalhe prontamente sob pressão e que exiba propriedades de fluxo plástico, e que prontamente penetre e preencha espaços abertos na estrutura de rede da grade. A pasta produzida deve reter sua umidade por tempo suficiente numa atmosfera controlada para permitir que a reação da cura ocorra continuamente até que a quantidade de Pb livre seja reduzida a um valor menor que 5%. Nesta etapa são colocados aditivos: fibras de polipropileno, negro de fumo, sulfato de bário e lignosulfonato para as placas negativas; e fibras de polipropileno e aditivos como Ti_4O_7 e H_3PO_4 para as placas positivas. (BODE, 1977; PROUT, 1993a; PAVLOV, 2011)

1.4.3. Produção das grades

As grades são produzidas pelos seguintes métodos: o método de queda do fundido por gravidade em moldes; e os métodos de produção contínua de grades. No método de queda do fundido por gravidade em moldes, a liga fundida é colocada dentro de um molde em forma de livro, o qual está fechado, e que é aberto para remover ou ejetar a grade. O preenchimento ocorre por gravidade. Nos métodos de produção contínua, as grades são produzidas e empastadas como uma fita sem fim. Um método de produção contínua é o que usa Pb expandido. Neste método, uma folha de Pb enrolada é esticada e expandida para formar uma fita sem fim de grades. Outro método de produção contínua é o de fundição contínua para grade. Nele, o metal fundido é colocado numa sapata de fundição que desliza sobre um tambor rotatório. A sapata de fundição tem uma forma adaptada ao contorno da superfície do tambor e é levemente pressionada contra o tambor. Cavidades são cortadas na superfície do tambor que formam a imagem da grade e elas são preenchidas com Pb líquido, fornecido pela sapata de fundição. Nesta última, há um sistema de resfriamento que leva a uma rápida solidificação do Pb nas cavidades. (BERNDT, 2003; PAVLOV, 2011).

1.4.4. Empaste e secagem

Após a produção da pasta, segue a aplicação desta à grade (a qual pode ser de ligas de Pb/Sb ou ligas de Pb/Ca), processo esse conhecido como empaste. Este processo pode ser realizado manualmente ou através de uma empastadeira. Logo após o empaste, a etapa seguinte da preparação da produção de placas empastadas é a secagem da placa, a qual tem como objetivo controlar a quantidade de água para eliminar o Pb livre no processo de cura. Em geral, a secagem das placas se dá com a passagem destas por um forno através de uma esteira. O tempo de residência das placas no forno e a temperatura do forno dependem da quantidade de água que as placas devam ter para que o processo de cura seja bem realizado. (PROUT, 1993a; PAVLOV, 2011)

1.4.5. Cura

O processo de cura é aquele pelo qual se dá o fortalecimento da pasta e sua adesão à grade. Em geral, este processo é realizado em câmaras de cura (onde se controlam a temperatura e a umidade), estando as placas penduradas (método de cura rápida). Durante este processo, as partículas individuais de sulfato tribásico de chumbo (3BS) ou sulfato tetrabásico de chumbo (4BS), formadas na produção da pasta, e PbO interconectam-se para formar um esqueleto contínuo, que adere à grade. O chumbo na pasta (esta é também denominada material precursor) 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. (PROUT, 1993a; PAVLOV, 2011)

O principal método de cura é a cura rápida. Nela, as placas que saem do forno de secagem rápida são penduradas a uma distância de aproximadamente 1 placa de espessura; na câmara de cura, a umidade é mantida em nível de saturação e a temperatura a 30°C (PROUT, 1993b). Outro método também utilizado é a cura lenta, onde as placas são mantidas em contato próximo uma das outras e o calor da reação de cura (proveniente da oxidação do chumbo livre e da grade) é usada para manter a temperatura do material que está sendo curado, enquanto a própria umidade do material é retida pelo contato de uma placa próxima da outra. (PROUT, 1993a; PAVLOV, 2011)

1.4.6. Formação eletroquímica

Esta etapa consiste na conversão, por via eletroquímica, dos materiais precursores em material ativo positivo (PbO₂ com estrutura coralina) e material ativo negativo (Pb esponjoso). Este processo pode ser realizado de duas formas: formação em tanque; e formação em caixa.

Na formação em tanque, placas curadas positivas e negativas são arranjadas, individualmente ou em pares, em grandes tanques contendo solução de ácido sulfúrico de densidade 1,08-1,10 g cm⁻³. Placas de polaridade similar são conectadas umas às outras. Então a célula de múltiplas placas é ligada a uma fonte elétrica que fornece uma corrente de formação de acordo a um determinado algoritmo. Na formação em caixa, as placas curadas positivas e negativas, juntas com os separadores, são montadas em grupos de placas, que então são colocadas nas caixas de bateria. Os vasos das caixas são preenchidos com solução de ácido sulfúrico. Então, a bateria é conectada a uma fonte de corrente e a formação se inicia seguindo um determinado algoritmo. (PROUT, 1993c; BERNDT, 2003; PAVLOV, 2011)

1.5 Estruturas do material precursor e do material ativo negativo

O material precursor – a pasta aderida à grade após o processo de cura – possui estrutura porosa (Figura 3a). Este material é transformado no processo de formação eletroquímica no material ativo negativo (Figura 3b), num processo denominado metassomático, ou seja, em que a estrutura do material precursor é mantida no material ativo negativo. Desta forma, o material ativo negativo também possui estrutura porosa. (FERG *et al.*, 2005; D'ALKAINE *et al.*, 2009)

De acordo com a IUPAC (2015), os poros podem ser classificados segundo o tamanho como: microporos (menor do que 2 nm); mesoporos (entre 2 e 50 nm); e macroporos (maior do que 50 nm). Neste sentido, todos esses tipos de poros contribuiriam para a porosidade total tanto do material precursor quanto para o material ativo negativo. Os macroporos formariam a maior fração de vazios no material ativo dos eletrodos, sendo responsáveis pelo transporte de massa no sistema poroso. Os mesoporos formariam uma fração menor da porosidade total e compreenderiam rachaduras e fissuras na estrutura do material precursor e do material ativo negativo. Os microporos formariam uma porcentagem muito pequena de ambos os materiais (FERG *et al.*, 2005; CARVALHO, 2019).

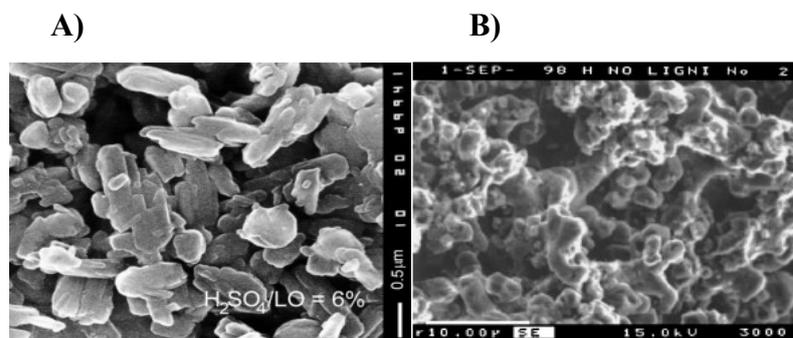


Figura 3. Representação da estrutura do material ativo positivo (A) e do material ativo negativo (B).

Fonte: (PAVLOV, 2011; BODEN *et al.*,2001)

Em outra abordagem sobre a estrutura porosa dos materiais sólidos, os conceitos de macro e microporosidade podem ser baseados no tipo e condições de medidas (como os métodos de adsorção de N₂, penetração de Hg ou de sorção de líquidos), os quais dão diferentes resultados no material precursor, material ativo negativo e material ativo positivo. O material precursor e o material ativo negativo, nesta abordagem, apresentariam apenas macroporosidade (os valores de área BET variam de 1 a 2 m² g⁻¹ e 0,5 a 0,8 m² g⁻¹, respectivamente) enquanto o material ativo positivo apresentaria macroporosidade e microporosidade (valores de área BET variam de 4 a 11 m² g⁻¹). O que haveria tanto no material precursor quanto no material ativos seria a presença de uma rugosidade na superfície dos macroporos, responsável pela área observada pelo BET. Seria na superfície dos macroporos que ocorreriam as reações descarga/carga do material ativo negativo. Em relação à macroporosidade, o material ativo negativo varia de 55 a 75%, enquanto no material precursor varia de 35 a 45%. (D'ALKAINE, 2009; FERG, 2005)

1.6 Aditivos de Carbono

As funções dos aditivos de carbono no material ativo negativo são hoje reconhecidas como: atuar como elemento supercapacitivo dentro do material ativo negativo; aumentar a área eletroquimicamente ativa; modificar o comportamento do material ativo negativo por meio de efeitos físicos. (MOSELEY, 2015)

Em testes de ciclagem em estado parcial de carga a altas correntes, com diferentes aditivos de carbono no material ativo negativo, foi observado que os processos capacitivos de carga e descarga na superfície das partículas de carbono e de chumbo só ocorrem em material ativo negativo contendo pó de carbono com alta área específica. Em relação ao aumento de área eletroquimicamente ativa do material ativo provocado pelos aditivos de carbono, sabe-se que os aditivos que dão melhores resultados são aqueles em que o carbono está na forma hibridizada sp² (por exemplo, o grafite). Este tipo de carbono também melhora a função capacitiva do aditivo. Em células contendo material ativo negativo com alto conteúdo de carbono, verifica-se que dois sistemas elétricos operam sobre o carbono na placa negativa: um sistema capacitivo e o sistema eletroquímico convencional do chumbo. Isto explicaria o aumento de capacidade do material ativo negativo com o aumento do conteúdo de carbono. Nos efeitos físicos, o carbono pode atuar como um impedimento estérico para a cristalização do PbSO₄, mantendo uma alta área superficial para o produto da descarga, ou modificar a estrutura porosa do material

ativo negativo, facilitando a difusão do eletrólito da superfície para o interior do Material ativo negativo. (PAVLOV, 2011; MOSELEY, 2015)

1.7 Óxido de Grafite

O óxido de grafite é um material obtido a partir do grafite e que possui camadas fortemente oxigenadas e altamente hidrofílicas. O método mais utilizado para a sua preparação é o método de Hummers, no qual a oxidação do grafite é realizada por tratamento de grafite em pó em uma solução de H_2SO_4 concentrada, contendo $KMnO_4$ e $NaNO_3$. O óxido de grafite é um composto não estequiométrico, pois, é possível encontrar em sua estrutura, dependendo do método de preparação, grupos como ceto, epóxido, hidroxilas e carboxilas. Apesar de haver muitos estudos, há ainda alguma incerteza sobre a estrutura do óxido de grafite (YOU et al., 2012; ARAÚJO, 2018; IAKUNKOV *et al.*, 2020).

Existe uma estrutura que e proposta pela literatura como sendo a do óxido de grafite, a qual podemos observar na Figura 4. (HE,1998)

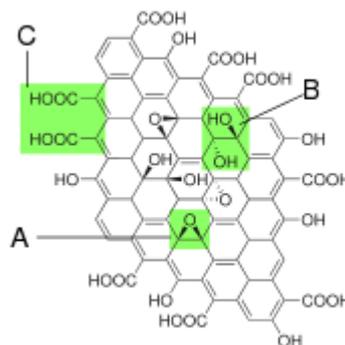


Figura 4. Estrutura proposta para o óxido de grafite.

Fonte: (HE,1998)

Uma propriedade importante do óxido de grafite é a possibilidade de dispersá-lo como folhas simples em solução, produzindo óxido de grafeno. O rápido aquecimento do óxido de grafite resulta em esfoliação explosiva com formação de grandes quantidades de grafeno de poucas camadas. Outra propriedade do óxido de grafite é sua capacidade de inchar em solventes polares: por exemplo, imerso em água líquida a distância entre camadas do óxido de grafite aumenta proporcionalmente à quantidade de solvente inserido. Uma aplicação recente do óxido grafite é na fabricação de supercapacitores. (YOU et al., 2012; ARAÚJO, 2018; IAKUNKOV *et al.*, 2020)

2 Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar material precursor de placa negativa de bateria chumbo-ácido para diferentes concentrações de óxido grafite através de medidas de macroporosidade, análise de área superficial e porosidade, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica.

3 Procedimento experimental

3.1 Preparação das placas

A primeira etapa do trabalho consistiu na preparação das pastas de PbO com água. Foram preparadas pastas com as seguintes concentrações de óxido de grafite: 0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%; 2,5%; 3%; 4% e 5%. Estes valores de concentração do aditivo são calculados a partir da Equação 1:

$$\% \frac{m}{m} = \frac{m_{ox.de\ grafite}}{m_{PbO}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Para a produção das pastas com cada uma das concentrações listadas acima, pesaram-se 10 g de PbO em uma balança analítica, o que implica que os valores de massa de óxido de grafite pesados para cada concentração foram respectivamente: 0 g; 0,005 g; 0,01 g; 0,015g; 0,02 g; 0,025 g; 0,03 g; 0,04 g e 0,05 g. Depois de pesados, os compostos eram misturados com uma espátula metálica até que fosse observada uma certa homogeneidade entre o PbO e o óxido de grafite.

Em seguida, adicionava-se água com o auxílio de uma bureta de 10 mL sobre o sólido bem devagar, até que fosse observada uma consistência pastosa do material. A etapa seguinte consistia em aplicar a pasta nas grades. Para isso, utilizava-se um pedaço de papel manteiga sobre a bancada para colocar as grades, onde, com o auxílio de uma espátula, era pressionada a pasta sobre as mesmas, até que o material permanecesse firme. Para cada concentração de óxido de grafite havia pasta suficiente para a produção de 8 placas. As placas eram colocadas em uma câmara de cura por um período de 3 dias (contando do dia da produção), para que parte da água secasse e a placa ficasse firme e a pasta aderida à grade.

Depois de recolhidas, as placas eram embrulhadas em um papel umedecido, onde ficavam armazenadas em potes, em temperatura ambiente.

3.2 Medidas de macroporosidade por absorção de água

Para realizar tais medidas, deixava-se a placa curada mergulhada em béquer com água ultrapura por 30 minutos. Depois disto, 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 decorrer do tempo. A placa era então colocada em um dessecador para que perdessem toda água dos poros e ela foi pesada até estabilizar o valor de massa. Posteriormente o material precursor era retirado de suas grades, de modo com que as grades fossem pesadas para saber a massa apenas do material precursor na placa. Estes procedimentos foram realizados em triplicata para cada concentração de óxido de grafite. A partir do gráfico de massa versus tempo de cada placa e da massa do material precursor, o valor da macroporosidade era calculado para cada placa (ver Resultados e Discussão).

3.3 Espectroscopia de infravermelho

Cada placa após passar pela análise anterior teve o material precursor recolhido depois de seco. Cada material de cada uma das concentrações trabalhadas 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 foi o espectro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da Cary 630 da Agilent. Com o auxílio de uma espátula, foi recolhido uma pequena quantidade da amostra a ser analisada, que em seguida era colocado uma pequena quantidade sob o cristal do equipamento. Em seguida, a mistura a análise era realizada e o espectro era gerado, ao final de cada análise se fazia necessário realizar a limpeza do cristal e a checagem do mesmo para que a partir daí pudesse ser colocado outra pequena quantidade do material.

O procedimento foi reproduzido nesta sequência para cada uma das 9 amostras (o material precursor de cada uma das 9 placas, o aditivo e o pó de chumbo). Como na análise de infravermelho utilizou-se baixíssimas quantidades de amostras, grande parte das amostras continuaram em seus tubos de Eppendorf e foram levadas para as demais análises.

3.4 Análise termogravimétrica

Para essa análise, usando-se um sistema da TA INSTRUMENTS, da série DISCOVERY modelo TGA 55, foram então pesados em uma balança analítica, dentro do porta

amostra, 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, sendo de 25° a 600 °C. Uma vez que acima desta temperatura ocorre a fusão do chumbo. Todas as 10 amostras (9 placas e o aditivo) foram analisadas deste mesmo modo.

3.5 Análise de área superficial e porosidade

O material precursor de cada uma das placas produzidas em diferentes concentrações foi submetido à determinação da área superficial específica, o volume e diâmetro de poros. Estas medidas foram obtidas através da adsorção e dessorção de nitrogênio a -195,9 °C. A área superficial específica foi calculada de acordo com o método BET (GREGG; SING, 1982) a pressões relativas (p/p_0) entre 0,010 e 0,82, na qual p e p_0 são, respectivamente, as pressões de equilíbrio e de saturação do nitrogênio a -195,9 °C. O volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 de ~0,005621 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poros e da área superficial BET, conforme Equação 2:

$$dp = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad (2)$$

Em que: dp = diâmetro médio de poros (nm); V_p = volume de poros (cm^3g^{-1}) e S_{BET} = área superficial específica (m^2g^{-1}) obtida pelo método BET.

4 Resultado e discussão

4.1 Medidas de macroporosidade por absorção de água

A partir das medidas de massa no decorrer do tempo realizadas durante a análise de macroporosidade, constrói-se um gráfico da massa em função do tempo que, quando realiza-se o ajuste linear do gráfico, fornecendo assim o valor da massa da placa com água apenas nos macroporos (o intercepto ou coeficiente linear). Um exemplo é apresentado na Figura 5.

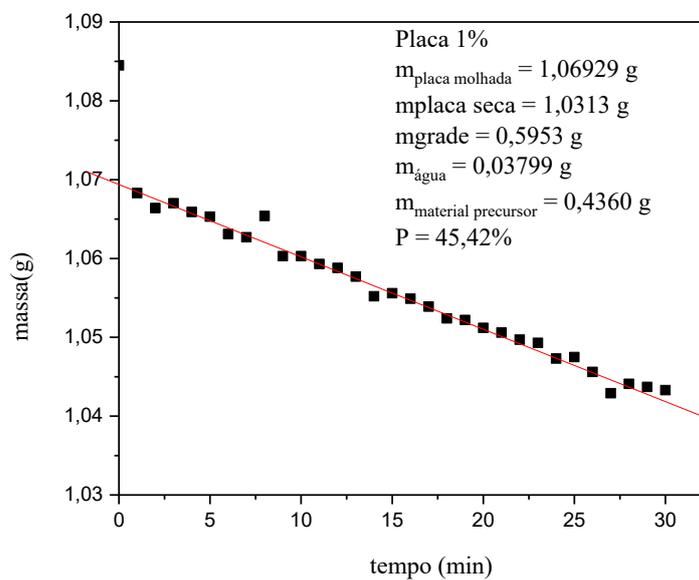


Figura 5. Curva de massa da placa molhada em função do tempo para placa com 1% do óxido de grafite.

Fonte: A autora

Realizando a subtração da massa encontrada pela massa da placa seca obtemos a massa de água. Como podemos observar a Equação 3:

$$m_{H_2O} = m_{placa\ molhada} - m_{placa\ seca} \quad (3)$$

Para obter a massa do material precursor, usa-se a massa da placa seca e subtrai da massa da grade, como vemos na Equação 4:

$$m_{material\ precursor} = m_{placa\ seca} - m_{grade} \quad (4)$$

Com os dados de massa de água e massa do material precursor, obtendo o valor da densidade da água a 25°C e a densidade do chumbo tetragonal e fazendo uso da Equação 5, é possível estimar a porcentagem de poros que se encontra na placa, sabendo que o mesmo vale para todas as concentrações estudadas.

$$P = \frac{\frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}}{\frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{m_{material\ precursor}}{\rho_{PbO}}} \cdot 100\% \quad (5)$$

Na Tabela 1, estão os valores médios de macroporosidade para cada uma das placas com diferentes concentrações de óxido de grafite.

Tabela 1. Valores de macroporosidade média de placas curadas com distintas concentrações de óxido de grafite.

Porcentagem de óxido de grafite (%)	Macroporosidade média (%)
0	32,20
0,5	43,19
1	44,70
2	48,39
3	50,04
5	59,48

Fonte: A autora

Quando estes dados são colocados em gráfico (Figura 5), pode observar-se que a macroporosidade varia linearmente com a concentração de óxido de grafite na região entre 0,5 e 5 % (indicada na Figura 6). Já a região abaixo de 0,5% desvia da linearidade. O aumento da macroporosidade com o valor crescente da concentração do aditivo está relacionado com o aumento da quantidade de água na preparação da pasta, pois, é esta que determina o valor da macroporosidade do material precursor (CARVALHO, 2019).

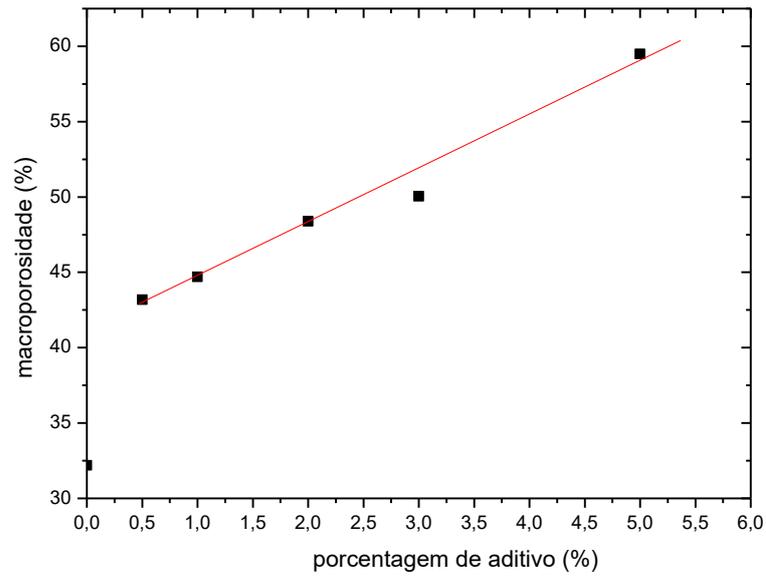


Figura 6. Macroporosidade média versus concentração de aditivo (%).

4.2 Espectroscopia de infravermelho

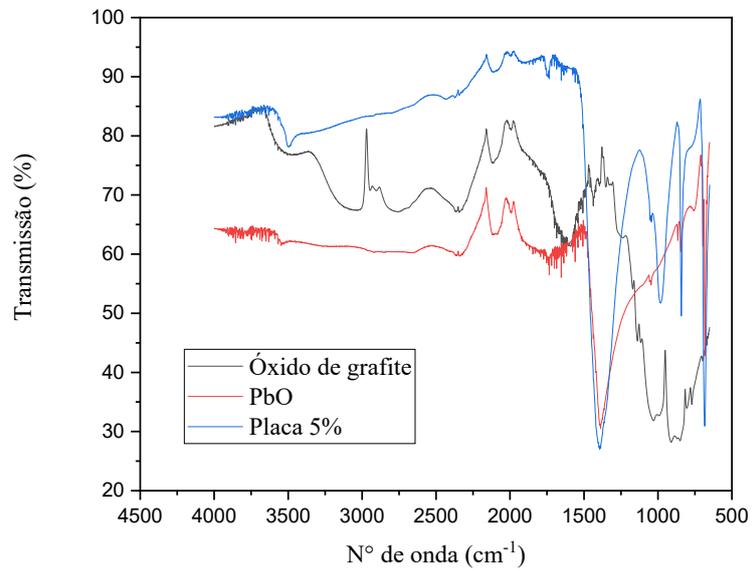


Figura 7. Espectros de infravermelho da comparação do óxido de grafite, o PbO e a placa de mais alta concentração (5%).

Fonte: A autora

Tabela 2. Comprimento de onda referente aos espectros de infravermelho da comparação do óxido de grafite, o PbO e a placa de mais alta concentração (5%).

Nº de onda (cm ⁻¹) (Óxido de grafite)	Nº de onda (cm ⁻¹) (PbO)	Nº de onda (cm ⁻¹) (Placa 5%)
~3600	~1700	~1400
~2700	~1400	~1000
~1500	~700	~700
~1000		

Fonte: A autora

Ao analisar o espectro de infravermelho da Figura 7, observamos nas bandas de 3600 a 3000 cm⁻¹ a vibração de alongamento O-H, já em 1500 a 1000 cm⁻¹ a vibração C=O, a deformação =C-H e as ligações do tipo : C=C; C-OH; C-O-C para o espectro referente ao óxido de gráfite. (AI, Xiaoqian et al,2019)

Fazendo a análise do espectro do PbO, destaca-se uma banda em 1700 cm⁻¹, uma banda em 1400 cm⁻¹, sendo -OH a vibração de flexão de água adsorvida, e uma banda em 700 cm⁻¹ sendo característica do óxido de chumbo, representando o estiramento Pb-O e o dobramento Pb-O-Pb, respectivamente (ARULMOZHI, MYTHILI, 2013).

A banda de 1400 cm⁻¹ não é característica do PbO, portanto, está presente em um composto de chumbo que é conhecido por hidrocerussita, que é formado quando o PbO reage com o CO₂ e a água do ambiente. A banda comum da hidrocerussita é justamente na faixa de 1400 cm⁻¹, que representa o estiramento C-O, o que está de acordo para a hidrocerussita, já que sua fórmula é Pb₃(OH)₂(CO₃)₂ (SIIDRA, 2018).

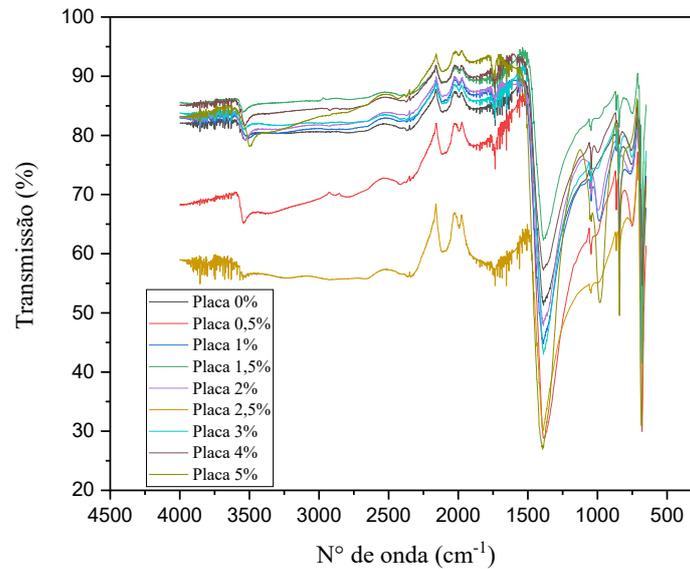


Figura 8. Espectros de infravermelho da comparação das concentrações das placas trabalhadas.

Fonte: A autora

Ao analisar o espectro de infravermelho das concentrações de placa trabalhadas, na Figura 8, vemos que o comportamento é o mesmo para todas, ocorrendo assim a sobreposição dos espectros. É possível verificar a presença das bandas presentes no espectro de PbO, apresentado na Figura 7. Abaixo de 1000cm^{-1} as bandas presentes parecem mostrar a influência do óxido de grafite.

4.3 Análise termogravimétrica

Na Figura 8, estão os resultados da análise termogravimétrica do óxido de grafite, do material precursor sem aditivo e dos materiais precursores com diferentes concentrações de óxido de grafite.

Na curva do óxido de grafite observa-se a primeira decomposição térmica responsável por uma perda de $\sim 30\%$ da massa inicial do material, iniciando abaixo dos 100°C , devido perda de alguma possível molécula de água que estivesse entre as camadas do material. (SILVA, 2018)

A maior perda de massa material ocorre em torno dos 180°C, pela decorrência da decomposição dos grupos instáveis que possuem oxigênio, produzem assim, CO e CO₂. (SILVA, 2018)

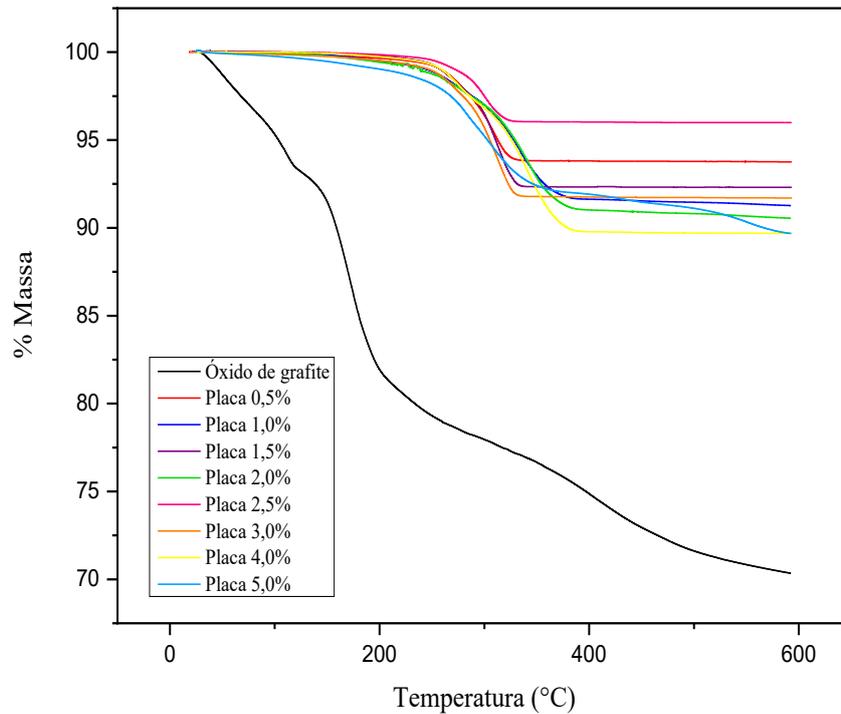


Figura 8. Análise termogravimétrica do óxido de grafite e as concentrações das placas trabalhadas.

Fonte: A autora

Nas curvas relativas aos materiais precursores, observa-se que os eventos térmicos apresentam pequena perda de massa possivelmente associada a desidratação do hidrogenocarbonato de chumbo presente na amostra (MATRAKOVA, 2006). Não observou-se efeito do óxido de grafite.

Em aproximadamente 250°C, observa-se a ocorrência da decomposição térmica da hidrocerrussita.

4.4 Análise de área superficial e porosidade

Na Tabela 2, os resultados relativos à área superficial específica e diâmetro médio de poro são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de área BET e diâmetro médio de poro de placas curadas com distintas concentrações de óxido de grafite.

Porcentagem de óxido de grafite (%)	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
0	0,4701	21,51
0,5	0,8190	24,53
1,0	0,5556	40,02
1,5	0,6663	29,94
2,0	1,2785	23,70
2,5	0,1843	79,62
3,0	0,6428	28,36
4,0	0,6717	20,81
5,0	0,8073	36,84

Fonte: A autora

Observa-se que, com exceção da placa com 2,5% de óxido de grafite, há um aumento da área superficial específica (área BET) com a adição de óxido de grafite em relação ao material precursor sem aditivo, porém, não há uma correlação entre a área e a concentração de aditivo. É importante chamar a atenção o valor de área para a concentração de 2,0%: um aumento de ~2,5 vezes em relação ao material precursor sem aditivo. Outro aspecto importante é que a maior parte dos valores estão abaixo daqueles encontrados na literatura para área Bet de material precursor (FERG, 2005). Porém, este material contém fundamentalmente PbO enquanto os relatados na literatura contém quantidade importante de sulfato tribásico de chumbo (3BS). A presença deste último leva a um valor maior de área BET, já que seus cristais tem tamanho médio menor do que o PbO (PAVLOV, 2011).

Em relação, ao diâmetro médio de poro, observa-se que há um aumento deste em relação ao material precursor sem aditivo. Neste caso, também não aparece uma correlação entre diâmetro médio de poro e concentração de aditivo. Os valores médios de diâmetro de poro parecem indicar que há predominância de mesoporos na estrutura porosa dos materiais precursores. (FERG, 2005)

5 Conclusão

A macroporosidade do material precursor contendo óxido de grafite aumenta linearmente com a concentração desde aditivo na região de 0,5 a 5,0% . Estes resultados mostram a influência do aditivo sobre a reologia da pasta.

Em relação as medidas de área superficial em geral houve aumento de área dos materiais precursores contendo óxido de grafite em relação ao material sem aditivo.

Na espectroscopia de infravermelho do material precursor com aditivo as bandas abaixo de 1000cm^{-1} parecem mostrar a influência do óxido de grafite.

Na análise termogravimétrica não pode observar-se a influência do óxido de grafite nos materiais precursores com aditivo, pois ocorre uma rápida variação da massa.

Com bases nas análises realizadas foi possível observar que a adição do óxido de grafite ao material precursor das placas negativas de bateria chumbo-ácido aparenta ser promissor.

6 Referências bibliográficas

- OSORIO, WRi; ROSA, DMi; GARCIA, A. A influência da microestrutura da liga Pb-0, 85% Sb em seu comportamento eletroquímico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, p. 246-257, 2008.
- PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGACHEV, T. *Journal of Power Sources*, vol. 196, 2011.
- Bode, H. *Lead Acid Batteries*. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1977.
- LACH, Jakub et al. Applications of carbon in lead-acid batteries: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 23, n. 3, p. 693-705, 2019.
- ZHANG, Wenli et al. Design principles of lead-carbon additives toward better lead-carbon batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 30, p. 100802, 2021.
- JUNG, Joey; ZHANG, Lei; ZHANG, JiuJun (Ed.). *Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications*. Crc Press, 2015.
- BERNDT, Dietrich. *Maintenance-Free Batteries Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Hydride. A HANDBOOK OF BATTERY TECHNOLOGY, THIRD EDITION*, 2003.
- BROUSSELY, Michel; PISTOIA, Gianfranco (Ed.). *Industrial applications of batteries: from cars to aerospace and energy storage*. Elsevier, 2007.
- HE, Heyong et al. A new structural model for graphite oxide. **Chemical physics letters**, v. 287, n. 1-2, p. 53-56, 1998.
- AI, Xiaoqian et al. Influence of the head group on dynamics in surfactant intercalated graphite oxide. **RSC advances**, v. 9, n. 4, p. 2277-2283, 2019.
- 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.
- 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*, v. 116, n. 1-2, p. 203-210, 2003.
- D'ALKAINE, C. V.; BRITO, GA de O. Negative plate macropore surfaces in lead-acid batteries: Porosity, Brunauer-Emmett-Teller area, and capacity. *Journal of Power Sources*, v. 191, n. 1, p. 159-164, 2009.
- PROUT, L. Aspects of lead/acid battery technology I. Pastes and paste mixing. *Journal of power sources*, v. 41, n. 1-2, p. 107-161, 1993.
- YOU, Shujie et al. Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide. *Carbon*, v. 52, p. 171-180, 2013.

- MOSELEY, P. T. Improving the valve-regulated lead–acid battery. *Journal of Power Sources*, v. 88, n. 1, p. 71-77, 2000.
- PAVLOV, D. Influence of crystal and gel zones on the capacity of the lead dioxide active mass. *Journal of power sources*, v. 40, n. 1-2, p. 169-173, 1992.
- FERG, E. E.; LOYSON, P.; RUST, N. Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries. *Journal of power sources*, v. 141, n. 2, p. 316-325, 2005.
- BODEN, David P.; ARIAS, Jeff; FLEMING, Frank A. The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal structure of negative electrodes in valve regulated cells. *Journal of power sources*, v. 95, n. 1-2, p. 277-292, 2001.
- ARAÚJO, Caroline Maria Bezerra de. Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.
- IAKUNKOV, Artem; TALYZIN, Alexandr V. Swelling properties of graphite oxides and graphene oxide multilayered materials. *Nanoscale*, v. 12, n. 41, p. 21060-21093, 2020.
- MATRAKOVA, M.; PAVLOV, D. Thermal analysis of lead-acid battery pastes and active materials. ***Journal of power sources***, v. 158, n. 2, p. 1004-1011, 2006.
- SILVA, Andréia Fernandes da. Efeito de altas pressões e altas temperaturas no óxido de grafite. 2018.