



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CYNTHIA MAYARA DE CARVALHO

**Estudo da influência de aditivos de carbono sobre as propriedades eletroquímicas e morfologia do material ativo negativo de baterias chumbo-ácido**

UBERLÂNDIA

2024

**CYNTHIA MAYARA DE CARVALHO**

**Estudo da influência de aditivos de carbono sobre as propriedades eletroquímicas e morfologia do material ativo negativo de baterias chumbo-ácido**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito final à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz dos Santos.

Coorientador: Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito.

**UBERLÂNDIA**

**2024**



## ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 152, PPGQUI				
Data:	Vinte e seis de janeiro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	14h	Hora de encerramento:	19:50
Matrícula do Discente:	11923QMI002				
Nome do Discente:	Cynthia Mayara de Carvalho				
Título do Trabalho:	"Estudo da influência de aditivos de carbono sobre as propriedades eletroquímicas e morfologia do material ativo negativo de baterias chumbo-ácido"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para compostos de interesse ambiental, alimentício e farmacêutico"				
<u>ODS</u>	07				

Reuniu-se, por webconferência, no link: [https://teams.microsoft.com/l/meetupjoin/19%3ameeting\\_ODgxZTI2MDItZGYwMS00MGZkLTljOWMtY2VjNDIzM2ViODk1%40thread.v2/0?context=%7b%22id%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22oid%22%3a%22a4f5d834-87c7-4c2a-9404-d0d953024660%22%7d](https://teams.microsoft.com/l/meetupjoin/19%3ameeting_ODgxZTI2MDItZGYwMS00MGZkLTljOWMtY2VjNDIzM2ViODk1%40thread.v2/0?context=%7b%22id%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22oid%22%3a%22a4f5d834-87c7-4c2a-9404-d0d953024660%22%7d), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Elaine Kikuti**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Anizio Marcio de Faria**, ICENP/ Universidade Federal de Uberlândia; **Patrício Rodolfo Impinnisi**, da Universidade Federal do Paraná; **Mauro Chierici Lopes**, da Universidade Estadual do Centro-oeste-PR e **André Luiz dos Santos**, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. André Luiz dos Santos**, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/01/2024, às 19:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Kikuti, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/01/2024, às 09:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luiz dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/01/2024, às 09:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patricio Rodolfo Impinnisi, Usuário Externo**, em 30/01/2024, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauro Chierici Lopes, Usuário Externo**, em 01/02/2024, às 07:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4987907** e o código CRC **7E571145**.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C331  
2024

Carvalho, Cynthia Mayara de, 1986-  
Estudo da influência de aditivos de carbono sobre as  
propriedades eletroquímicas e morfologia do material  
ativo negativo de baterias chumbo-ácido [recurso  
eletrônico] / Cynthia Mayara de Carvalho. - 2024.

Orientador: André Luiz dos Santos .

Coorientador: Gilberto Augusto de Oliveira Brito.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,

Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.551>

Inclui bibliografia.

1. Química. I. , André Luiz dos Santos,1979-,  
(Orient.). II. Brito, Gilberto Augusto de Oliveira ,  
1972-, (Coorient.). III. Universidade Federal de  
Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

## **Agradecimentos**

A Deus, que me disse para continuar;

À minha família, em especial à minha mãe, que me apoiou financeiramente durante todo o doutorado e à minha avó, que é a minha alma gêmea;

À família que me recebeu em seu pensionato, durante 4 anos e meio, e que me tratou como uma igual;

Aos colegas e amigos da UFU Pontal, que me ensinaram o valor da amizade, do trabalho, da comunidade e da própria vida;

À família de Uberaba, que me ensinou a receber amor em plenitude;

Ao meu orientador e co-orientador, que me ensinaram que pessoas diferentes podem dar certo no final;

Aos profissionais dos laboratórios citados nesse trabalho, sem os quais não seria possível fazer ciência;

Aos profissionais do Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica - PR, lugar onde atualmente trabalho, que me ofertaram toda a sua infraestrutura, incluindo a intelectual, para que eu terminasse meu doutorado;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFU;

À Universidade Federal de Uberlândia;

A todos aqueles que me fizeram, mesmo muito longe de casa, sentir-me no lar;

In memoriam: Meu avô querido (Você foi o pai que toda garota deveria ter); Meu melhor amigo Ricardo (Você foi a primeira pessoa que fez com que eu olhasse a mim mesma com olhos de admiração, quando eu tinha 13 anos), Minha tia Rose (Para sempre serei sua “Cynthinha”);

As minhas calopsitas, que sempre relembram de mim quando retorno para casa.

“...O Senhor está comigo entre aqueles que me ajudam...” (Salmo 118:7)

“...as pessoas bem-sucedidas ...quase sempre fazem parte de um certo conjunto - o conjunto das pessoas que não desistem.” (Leonard Mlodinow em O Andar do Bêbado)

“...Deixou de querer ser outro que não ele próprio e apenas desejou ser melhor do que fora até ali...decidiu que daí por diante não poria as suas esperanças numa felicidade extraordinária, como a que esperara do casamento, e que, por conseguinte, não iria menosprezar tanto o momento presente...” (Liev Tolstói em Ana Karênina)

“...Era um homem [Boyle] de imensa curiosidade (de ‘santa curiosidade’, nas palavras de Einstein), pois todos os prodígios da natureza, julgava Boyle, proclamavam a glória de Deus, e isso o levou a investigar uma gama imensa de fenômenos...” (Oliver Sacks em Tio Tungstênio)

“...Assuntos pequenos, aparentemente indignos de serem relatados, podem ainda demonstrar sua grande importância antes do fim...” (J. R. R. Tolkien em Contos Inacabados)

## RESUMO

No cenário atual de aquecimento global, faz-se urgente a busca e a utilização de novas fontes de energia que sejam renováveis, de baixo custo, que possuam maior eficiência energética e que gerem menos gases de efeito estufa. Neste contexto, há um crescente interesse nos acumuladores de energia e, dentre esses, destacam-se as baterias chumbo-ácido, principalmente por ser uma tecnologia consolidada, eficiente e de baixo custo. Buscando-se uma diminuição nas emissões dos gases de efeito estufa, há uma crescente demanda industrial por veículos elétricos e híbridos, que se utilizam da tecnologia “start-stop” e de “freios regenerativos”, as quais requerem que a bateria trabalhe em modo de estado parcial de carga, o que provoca sulfatação, principalmente nos eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido, diminuindo o ciclo de vida dessas. Os aditivos à base de carbono aplicados ao eletrodo negativo da bateria chumbo-ácido retardam o processo de sulfatação e aumentam o ciclo de vida da bateria em estado parcial de carga. Materiais carbonáceos derivados de biomassa (biocarvão) vêm sendo utilizados nos eletrodos de células eletroquímicas, assim como em capacitores e supercapacitores e têm demonstrado enorme potencial em melhorar suas propriedades físicas e eletroquímicas em comparação a outros materiais carbonáceos, contudo, poucos estudos com biocarvões foram realizados nos eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido. Assim, o presente trabalho buscou trazer contribuições ao estudo das influências do biocarvão sobre as propriedades físicas e eletroquímicas de eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido. Para isso foram confeccionados eletrodos negativos sem aditivo (SA), com aditivo de negro de fumo (NF) e biocarvão (BIO 700), advindo da biomassa de casca de eucalipto, nas concentrações de 0,5, 1, 2 e 3% em relação à massa de PbO utilizada na confecção da pasta do eletrodo, que foi composta por PbO, H<sub>2</sub>O e carbono, sem adição de ácido sulfúrico. Esses eletrodos foram caracterizados por adsorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de carga, descarga e medidas de capacidade. Os resultados mostraram que o material contendo biocarvão foi superior em comparação ao NF e ao SA, nos testes de carga, descarga e capacidade. A concentração de biocarvão que apresentou a maior capacidade de referência foi 2% (210 mA $g^{-1}$ ), concentração na qual a razão entre as áreas superficiais específicas interna e externa ficou em 50%. Foi comprovado que o biocarvão se tornou parte da estrutura interna do material precursor e ativo. Esse efeito diminuiu a área superficial BET dos materiais contendo biocarvão em comparação àqueles preparados sem aditivo e com NF, porém, aumentou o desempenho eletroquímico do

eletrodo negativo. Os valores de capacidade específica ( $C_{20}$ ) obtidos para as concentrações de 2% NF, 1% BIO 700 e 2% BIO 700 foram maiores ou próximos aos valores de  $C_{20}$  obtidos para eletrodos negativos, encontrados na literatura, com composição de ácido sulfúrico e outros aditivos, além do carbono, na sua pasta. Assim, foi comprovada a superioridade física e eletroquímica do biocarvão como aditivo na placa negativa em comparação ao NF, amplamente utilizado nas indústrias como aditivo. Essa superioridade foi consequência da maior diversidade do tamanho de partículas, da maior diversidade entre grupos funcionais básicos e ácidos, da menor área superficial específica externa e da introdução do biocarvão ao *bulk* do material precursor e ativo negativo, demonstrando uma melhor afinidade desse carbono em relação ao NF. Ressalta-se que mais estudos devem ser realizados com biocarvões como aditivos da placa negativa de baterias chumbo-ácido, em face do seu melhor desempenho físico e eletroquímico em relação ao NF, para que mais variáveis dessa melhora de desempenho sejam evidenciadas e controladas.

**Palavras-chave:** baterias chumbo-ácido; eletrodo negativo; sulfatação; aditivos de carbono; negro de fumo; biocarvão.

## ABSTRACT

In the current scenario of global warming, it is urgent to search for and use new energy sources that are renewable, low-cost, more energy-efficient and generate fewer greenhouse gases. In this context, there is a growing interest in energy accumulators and, among these, lead-acid batteries stand out, mainly because they are a consolidated, efficient and low-cost technology. In order to reduce greenhouse gas emissions, there is a growing industrial demand for electric and hybrid vehicles, which use "start-stop" technology and "regenerative brakes", which require the battery to work in partial state of charge mode, which causes sulfation, especially in the negative electrodes of lead-acid batteries, reducing their life cycle. Carbon-based additives applied to the negative electrode of the lead-acid battery slow down the sulfation process and increase the life cycle of the battery in a partial state of charge. Carbonaceous materials derived from biomass (biochar) have been used in electrochemical cell electrodes, as well as in capacitors and supercapacitors and have shown enormous potential to improve their physical and electrochemical properties compared to other carbonaceous materials, however, few studies with biochars have been performed on the negative electrodes of lead-acid batteries. Thus, the present work sought to bring contributions to the study of the influences of biochar on the physical and electrochemical properties of negative electrodes of lead-acid batteries. For this purpose, negative electrodes were made without additive (SA), with carbon black (NF) and biochar (BIO 700) additives, derived from eucalyptus bark biomass, at concentrations of 0.5, 1, 2 and 3% in relation to the mass of PbO used in the preparation of the electrode paste, which was composed of PbO, H<sub>2</sub>O and carbon, no added sulfuric acid. These electrodes were characterized by N<sub>2</sub> adsorption, scanning electron microscopy (SEM), charge, discharge tests and capacity measurements. The results showed that the material containing biochar was superior to NF and SA in the charge, discharge and capacity tests. The biochar concentration with the highest reference capacity was 2% (210 mA g<sup>-1</sup>), concentration in which the ratio between the internal and external specific surface areas was 50%. It has been proven that biochar has become part of the internal structure of the precursor and active material. This effect decreased the BET surface area of the biochar-containing materials compared to those prepared without additive and with NF, however, it increased the electrochemical performance of the negative electrode. The specific capacity values (C<sub>20</sub>) obtained for the concentrations of 2% NF, 1% BIO 700 and 2% BIO 700 were higher or close to the C<sub>20</sub> values obtained for

negative electrodes, found in the literature, with a composition of sulfuric acid and other additives, in addition to carbon, in their paste. Thus, the physical and electrochemical superiority of biochar as an additive in the negative plate compared to NF, widely used in industries as an additive, was proven. This superiority was a consequence of the greater diversity of particle size, the greater diversity between basic and acid functional groups, the smaller external specific surface area, and the introduction of biochar to the bulk of the precursor and negative active material, demonstrating a better affinity of this carbon in relation to the NF. It is noteworthy that more studies should be carried out with biochars as additives to the negative plate of lead-acid batteries, in view of their better physical and electrochemical performance in relation to NF, so that more variables of this performance improvement are evidenced and controlled.

**Keywords:** lead-acid batteries; negative electrode; sulfation; carbon additives; carbon black; biochar.

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	10
<b>1.1. Baterias Chumbo-Ácido – Constituição, Funcionamento e Produção dos Eletrodos</b> .....	11
1.1.1. <i>Constituição</i> .....	11
1.1.2. <i>Funcionamento</i> .....	12
1.1.3. <i>Produção dos Eletrodos</i> .....	13
<b>1.2. Baterias Chumbo-Ácido – Eletrodos Negativos</b> .....	16
<b>1.3. Baterias Chumbo-Ácido – Sulfatação</b> .....	17
<b>1.4. Aditivos de Carbono – Efeitos Físico-Químicos no Eletrodo Negativo</b> ...	19
1.4.1. <i>Efeito Capacitivo ou Pseudocapacitivo</i> .....	20
1.4.2. <i>Efeito de Aumento de Área Eletroquimicamente Ativa Por Mecanismo Paralelo de Carga</i> .....	22
1.4.3. <i>Efeito de Impedimento do Crescimento de Cristais de PbSO<sub>4</sub></i> .....	23
1.4.4. <i>Efeito de Diminuição do Sobrepotencial de Evolução de Hidrogênio</i> .....	25
<b>1.5. Aditivos de Carbono – Biocarvões</b> .....	28
<b>1.6. Curvas de Descarga</b> .....	29
Os efeitos dos aditivos de carbono no desempenho do eletrodo negativo podem ser avaliados por meio de curvas de carga (Figura 5 e Figura 6) e de descarga. A Figura 7 mostra uma curva típica de descarga para uma bateria chumbo-ácido.....	29
<b>1.7. Capacidade de Descarga</b> .....	30
<b>1.8. Lei de Peukert</b> .....	32
<b>1.9. Correlação entre Área Superficial Específica BET e Efeitos dos Aditivos na Bateria</b> .....	35
<b>2. Objetivos</b> .....	39
<b>2.1. Objetivos Gerais</b> .....	39
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	39
<b>3. Materiais e Métodos</b> .....	40
<b>3.1. Aditivos de Carbono</b> .....	40
<b>3.2. Confecção, Empaste e Cura dos Eletrodos</b> .....	40
<b>3.3. Formação Eletroquímica do Material Precursor</b> .....	43
<b>3.4. Troca de Solução</b> .....	44
<b>3.5. Carga e Descarga</b> .....	44
3.5.1. <i>Medida de Capacidade</i> .....	45
<b>3.6. Medidas de Estrutura de Poros e Área Superficial</b> .....	45
<b>3.7. Infravermelho Por Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada</b> .....	45

<b>3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	45
<b>3.9. Análise de Tamanho de Partícula</b> .....	46
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	47
<b>4.1. Caracterização dos Aditivos</b> .....	47
4.1.1. Seleção dos Aditivos.....	47
4.1.2. Comportamento dos Aditivos em Água .....	47
4.1.3. Infravermelho dos Aditivos .....	48
4.1.4. Estrutura de Poros dos Aditivos .....	53
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura dos Aditivos .....	57
4.1.6. Tamanho Médio de Partícula dos Aditivos .....	58
<b>4.2. Análise da Estrutura de Poros do Material Precursor</b> .....	60
4.2.1. Estrutura de Poros do Material Precursor Contendo NF .....	60
4.2.2. Estrutura de Poros do Material Precursor Contendo BIO 700.....	69
<b>4.3. Análise da Estrutura de Poros do Material Ativo Negativo (NAM)</b> .....	74
4.3.1. Estrutura de Poros do Material Ativo Negativo (NAM) Contendo NF.....	75
4.3.2. Estrutura de Poros do NAM Contendo BIO 700 .....	78
<b>4.4. Estudos Eletroquímicos</b> .....	86
4.4.1. Curvas de Carga .....	86
4.4.2. Curvas de Descarga .....	89
4.4.3. Curvas de Peukert e Capacidade .....	96
<b>5. Conclusão</b> .....	107
<b>6. Referências</b> .....	108
<b>APÊNDICE A – CURVA DE FORMAÇÃO</b> .....	122
<b>APÊNDICE B – CURVAS T-PLOT</b> .....	127
<b>APÊNDICE C – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO</b> .....	129
<b>APÊNDICE D – PLACAS 2% E 3% NF APÓS FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA</b> .....	134

## 1. Introdução

No cenário atual de aquecimento global, faz-se urgente a busca e a utilização de novas fontes de energia que sejam renováveis, de baixo custo, que possuam maior eficiência energética e que gerem menos gases de efeito estufa. Neste contexto, há um crescente interesse pelos acumuladores de energia, em seus variados formatos (capacitores, supercapacitores, baterias, etc.) (Fusillo et al., 2018; Fraser et al., 2019).

As baterias chumbo-ácido apresentam uma série de vantagens frente a outros tipos de baterias, destacando-se o menor custo, maior facilidade de manufatura, coleta, reciclagem e maior segurança. Estas características vantajosas fazem com que as baterias chumbo-ácido não apenas perdurem no mercado como estejam entre os acumuladores de energia mais utilizados, mesmo apresentando densidade de energia específica menor do que a de outros acumuladores de energia (Fusillo et al., 2018; May et al., 2018; Lopes; Stamenkovic, 2020; Rosen; Koohi-Fayegh, 2020).

Buscando-se uma diminuição nas emissões dos gases de efeito estufa, há uma crescente demanda industrial por veículos elétricos e híbridos, que se utilizam da tecnologia “start-stop” e de “freios regenerativos”, as quais requerem que a bateria trabalhe em modo de estado parcial de carga. No caso específico das baterias chumbo-ácido, este regime de operação provoca sulfatação dos eletrodos negativos, diminuindo o ciclo de vida da bateria (Smith et al., 2017; Blecua et al., 2017; Arun et al., 2021; Zhang et al., 2022).

Para retardar o processo de sulfatação, diferentes tipos de aditivos de carbono (entre eles, carbono ativado, negro de fumo, grafite e nanotubos de carbono) vêm sendo aplicados em quantidades acima das usualmente utilizadas ao eletrodo negativo da bateria chumbo-ácido, tendo como resultados o aumento do ciclo de vida da bateria em estado parcial de carga e da capacidade (Moseley et al., 2006; Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Long et al., 2017; Zhang et al., 2022).

Os biocharres ou biocarvões são materiais carbonáceos obtidos a partir de tratamentos termoquímicos ou mecânico-químicos de biomassa, sendo que suas propriedades químicas dependem das percentagens de C, H, N, S e O, da natureza da biomassa e do processo de carbonatação, enquanto as propriedades físicas dependem do tamanho das partículas do biocarvão e de sua porosidade. Eles vêm sendo utilizados nos eletrodos de células eletroquímicas, assim como em capacitores e supercapacitores, e têm demonstrado enorme potencial em melhorar suas propriedades físicas e eletroquímicas em comparação a outros materiais carbonáceos. Contudo, poucos estudos com biocarvões

foram realizados nos eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido (Saravanan et al., 2014; Gao et al., 2017; Yang et al., 2019; Danish; Ahmad, 2018; Yin et al., 2019; Sakthivel et al., 2021; Arun S et al., 2021; Gao et al., 2021; Zhang et al., 2022; Wang et al., 2023).

Assim, o presente trabalho buscou trazer contribuições no estudo da influência das propriedades químicas e físicas de biocarvões, produzidos a partir da biomassa de casca de eucalipto a diferentes temperaturas, sobre as propriedades físicas e eletroquímicas de eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido.

## **1.1. Baterias Chumbo-Ácido – Constituição, Funcionamento e Produção dos Eletrodos**

### *1.1.1. Constituição*

Os principais elementos constituintes de uma bateria chumbo ácido tradicional são (Figura 1b): o eletrodo negativo ou placa negativa (2); o separador (3); o eletrodo positivo ou placa positiva (4); os conectores (6); polos (7); terminais (8); a caixa polimérica (10) e o eletrólito (11).

Em geral, os eletrodos negativo e positivo (Figura 1a) são produzidos pelo método de Fauré: Os eletrodos positivos (Figura 1a) são transformados eletroquimicamente de PbO (material precursor poroso) a PbO<sub>2</sub> (material ativo positivo poroso). Os eletrodos negativos (Figura 1a) são transformados eletroquimicamente de PbO (material precursor poroso) a Pb (material ativo negativo poroso). Os separadores são inseridos entre os eletrodos positivo e negativo e são constituídos de materiais porosos e isolantes elétricos (Figura 1a). Tanto o material ativo positivo quanto o ativo negativo são mecanicamente suportados por grades constituídas de ligas de chumbo, que atuam como coletores de corrente (Figura 1b), distribuindo-a aos variados pontos da massa curada (compostos de PbO), que apresenta baixa condutividade elétrica. Os eletrodos, juntamente com os coletores de corrente e os separadores, permanecem imersos em solução de ácido sulfúrico, que é o eletrólito do sistema (Figura 1b) (Fusillo et al., 2018).

Os separadores possuem como função principal prevenir curto-circuito entre os eletrodos positivos e negativos. Quanto à caixa polimérica, esta é normalmente dividida em vasos, nos quais estão contidos as placas positivas, negativas e o eletrólito. Os conectores possuem a função de interligar as placas positivas e as placas negativas em

grupos de mesma polaridade (semiblocos) e são soldados aos polos. Os polos estão conectados aos terminais positivo e negativo. Os terminais positivo e negativo conectam a bateria ao sistema em que essa será utilizada (Berndt, 2003; Broussely, 2007; Pavlov, 2017).

Como mencionado, uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é o eletrólito da bateria chumbo-ácido. O ácido sulfúrico é um dos três materiais ativos, além do  $\text{PbO}_2$  e do  $\text{Pb}$ , que participa nas reações de carga e descarga da bateria. As concentrações normalmente utilizadas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em baterias de chumbo-ácido estão na faixa de 1,20-1,28  $\text{kg L}^{-1}$  (3,4-5,0  $\text{mol L}^{-1}$ ). (Bode, 1977; Berndt, 2003; Pavlov, 2017).

### *1.1.2. Funcionamento*

O funcionamento da bateria chumbo-ácido ocorre da seguinte forma: O processo de descarga envolve a oxidação do material ativo negativo de  $\text{Pb}$  a  $\text{PbSO}_4$ , resultado da migração e difusão dos íons  $\text{HSO}_4^-$  ao eletrodo, produzindo  $\text{H}^+$  e  $\text{PbSO}_4$ . O material ativo positivo é reduzido de  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbSO}_4$ , também produzindo  $\text{H}_2\text{O}$ . Durante a carga, os processos inversos ocorrem nos dois eletrodos (Figura 1c) (Rand e Moseley, 2017; Fusillo et al., 2018).

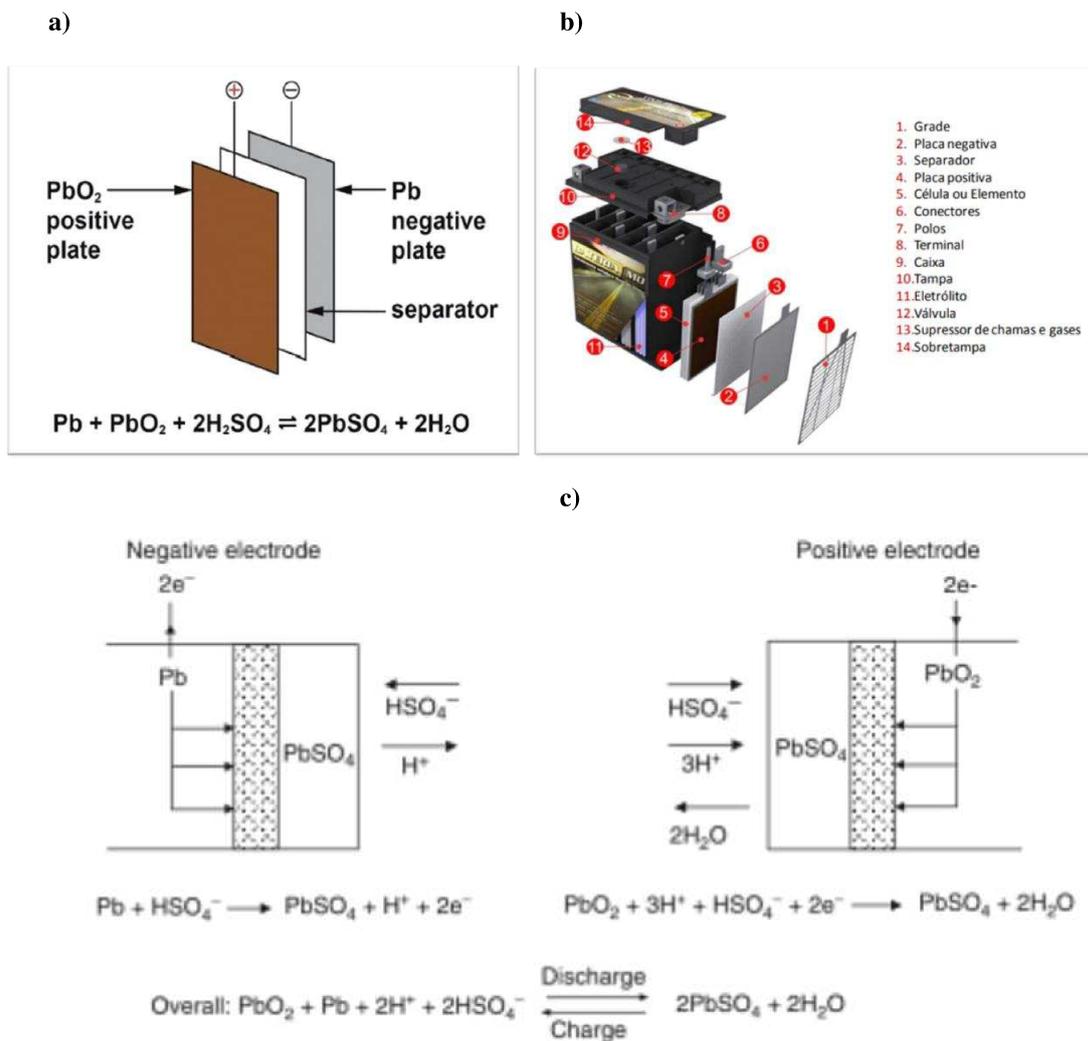
Há dois modelos que descrevem as reações de descarga e carga dos eletrodos negativos: o modelo de dissolução-precipitação e o modelo de reação de estado sólido. (Takehara, 2000; Yamaguchi et al., 2000; D'Alkaine et al., 2006; D'alkaine; Brito, 2009).

No modelo de dissolução-precipitação, a descarga no eletrodo negativo tem as seguintes etapas: dissolução oxidativa do  $\text{Pb}$ , formando íons  $\text{Pb}^{2+}$  em solução; precipitação de  $\text{PbSO}_4$ , quando se atinge o produto de solubilidade, sobre a superfície do  $\text{Pb}$ . E redução do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{Pb}$ , durante o processo de carga (Takehara, 2000; Yamaguchi et al., 2000).

No modelo de reação de estado sólido, a descarga do eletrodo negativo ocorre da seguinte maneira: formação de núcleos de  $\text{PbSO}_4$  sobre a superfície do  $\text{Pb}$ ; crescimento dos núcleos até a formação de um filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$ ; crescimento do filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$  via mecanismo de alto campo elétrico; dirupção de parte do filme de  $\text{PbSO}_4$ , com a permanência da parte não dirupta de  $\text{PbSO}_4$  (filme contínuo) aderido ao  $\text{Pb}$ . Na carga ocorre a redução do filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$  aderido ao  $\text{Pb}$ ; o filme dirupto

de  $\text{PbSO}_4$  é reduzido por mecanismo de dissolução precipitação (D'Alkaine et al., 2006; D'alkaine; Brito, 2009).

**Figura 1** - a) Configuração esquemática dos eletrodos e separador em uma bateria chumbo-ácido. b) Partes constituintes de uma bateria chumbo-ácido controlada por válvula (VRLA). c) Reações de carga e descarga da bateria chumbo-ácido.



Fonte: a) May et al., 2018. b) Carneiro et al., 2017. c) Rand; Moseley, 2017. Adaptado pela autora.

### 1.1.3. Produção dos Eletrodos

A produção dos eletrodos ou placas pelo método de Fauré tem as seguintes etapas: a produção do pó de chumbo; a produção da pasta; a produção da grade; o empaste; a secagem da placa; a cura da placa e a formação eletroquímica das placas. A produção do pó de chumbo e da grade ocorrem paralelamente às demais etapas da produção dos eletrodos, que por sua vez seguem a seguinte sequência: produção da pasta, empaste,

secagem, cura e formação (Bode, 1977; Prout, 1993a; Prout 1993b; Prout, 1993c; Blair, 1998; Berndt, 2003; Pavlov, 2004).

A produção de pó de chumbo (mistura de Pb, conhecido como chumbo livre, e PbO finamente divididos) realiza-se por dois métodos: o método de moinho de bolas e o método de Barton. Os dois processos produzem partículas de Pb que podem ser oxidadas ao ar, a altas temperaturas (acima de 400 °C), sendo que no método de moinhos de bolas as partículas são obtidas pelo atrito, ocorrido a altas velocidades, entre pedaços de chumbo, enquanto no método de Barton as partículas são obtidas a partir da agitação turbulenta de Pb fundido. A quantidade de Pb livre no pó de chumbo varia de 18 a 35% em massa (Bode, 1977; Blair, 1998; Pavlov, 2017).

A produção da pasta consiste na mistura de pó de chumbo, água desmineralizada e solução de ácido sulfúrico num misturador com capacidade que varia de 300 a 1200 kg. Este processo tem como objetivo produzir uma pasta homogênea que se espalhe prontamente sob pressão, que exiba propriedades de fluxo plástico e que penetre e preencha os espaços abertos na estrutura de rede da grade. Na composição da pasta, além da água, os principais compostos são PbO, PbSO<sub>4</sub>, Pb e sulfatos básicos de chumbo. Dependendo da temperatura, o principal sulfato básico é o sulfato tribásico de chumbo (3BS) ou o sulfato tetrabásico de chumbo (4BS). Também são adicionados à pasta aditivos, sendo os principais: fibras poliméricas, negro de fumo, sulfato de bário e lignosulfonato para as placas negativas e fibras poliméricas para as placas positivas (Bode, 1977; Prout, 1993a; Pavlov, 2017).

As grades podem ser de ligas de Pb/Sb ou Pb/Ca. Elas são produzidas das seguintes formas: o método de queda do fundido por gravidade em moldes em forma de livro; e os métodos de produção contínua de grades. No método de queda do fundido por gravidade, a liga fundida é manualmente ou automaticamente colocada dentro do molde em forma de livro, o qual consiste de duas metades com a imagem gravada da grade. Quando o fundido solidifica-se, as grades são removidas ou ejetadas. O preenchimento do molde ocorre por gravidade. Um método de produção contínua é o que utiliza Pb expandido: uma folha de Pb enrolada é esticada, perfurada e expandida para formar as cavidades da grade. Outro método é o de fundição contínua. Neste processo, 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 ela é levemente pressionada contra o tambor. Na superfície do tambor, há cavidades que

formam a imagem da grade e elas são preenchidas com Pb líquido, fornecido pela sapata de fundição. Na sapata de fundição, há um sistema de resfriamento que leva a uma rápida solidificação do Pb nas cavidade (Prengaman, 2004; Berndt, 2003; Pavlov, 2017).

O empaste consiste na aplicação da pasta à grade. Este processo pode ser realizado manualmente ou através de uma empastadeira. Após o empaste, vem a etapa de secagem da placa. Ela tem o objetivo de controlar a quantidade de água para eliminar o Pb livre no processo de cura. Em geral, a secagem é realizada através da passagem das placas por um forno, utilizando uma esteira. O tempo de residência das placas e a temperatura do forno dependem da quantidade de água que as placas devem ter para que o processo de cura seja realizado com sucesso (Prout, 1993a; Pavlov, 2017).

A cura é o processo no qual se dá o fortalecimento da pasta e sua adesão à grade. Em geral, ela é realizada em câmaras de cura (onde são controladas a temperatura e a umidade), estando as placas penduradas ou empilhadas. Durante este processo, as partículas individuais de 3BS (ou 4BS) e PbO interconectam-se para formar um esqueleto contínuo, que adere à grade. O chumbo livre na pasta é oxidado a PbO, a grade sofre corrosão parcial (a camada de corrosão formada permite uma forte aderência entre a pasta curada e a grade) e partículas de 3BS (ou 4BS) recristalizam parcialmente formando os pescoços que interligam as partículas individuais de 3BS (ou 4BS) e PbO. A pasta é então seca, formando um material de estrutura porosa, denominado material precursor. A placa obtida ao final do processo é denominada placa curada (Bode, 1977; Prout, 1993c; Berndt, 2003; Pavlov, 2004; Pavlov, 2017).

A formação eletroquímica consiste na conversão dos materiais precursores em material ativo positivo (PbO<sub>2</sub> com estrutura coralina) e material ativo negativo (Pb esponjoso). O processo pode ser realizado de duas maneiras: formação em tanque ou caixa. Na formação em tanque, placas curadas positivas e negativas são arranjadas em grandes tanques contendo solução de ácido sulfúrico de densidade 1,08-1,10 g cm<sup>-3</sup>. Placas de polaridade similar são conectadas umas às outras. As placas podem ser deixadas mergulhadas na solução de ácido sulfúrico sem passagem de corrente elétrica por um tempo definido (esta etapa é conhecida como “soaking”). Então, a célula de múltiplas placas é ligada a uma fonte elétrica que fornece uma corrente de formação de acordo a um determinado algoritmo de formação. Na formação em caixa, placas curadas positivas e negativas, juntas com os separadores, são montadas em grupos de placas, que então são colocadas na caixa de bateria. Os vasos da caixa são preenchidos com solução de ácido

sulfúrico (com densidade 1,08-1,10 g cm<sup>-3</sup>). Também pode realizar-se “soaking” com as placas curadas dentro da caixa. Então, a bateria é conectada a uma fonte elétrica, fornecendo uma corrente de formação de acordo com o algoritmo de formação programado. Ao final da formação eletroquímica são obtidos: o eletrodo positivo ou placa positiva; e o eletrodo negativo ou placa negativa (Bode, 1977; Prout, 1993c; Blair, 1998; Berndt, 2003; Pavlov, 2004; Pavlov, 2017).

## **1.2. Baterias Chumbo-Ácido – Eletrodos Negativos**

A estrutura porosa do material ativo negativo pode ser abordada de duas maneiras. Na primeira abordagem, tendo em conta a classificação da IUPAC (2015), a porosidade total do material ativo negativo teria contribuição dos microporos (menores que 2 nm), mesoporos (entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (maiores que 50 nm). Os macroporos contribuiriam com a maior fração de vazios no material ativo do eletrodo negativo. Eles são responsáveis pelo transporte de massa no sistema poroso. Os mesoporos constituiriam uma fração menor da porosidade total, correspondendo a rachaduras e fissuras na estrutura do material ativo negativo. Os microporos corresponderiam a uma porcentagem muito pequena da porosidade do material ativo (Bode, 1977; Ferg et al., 2005).

Na segunda abordagem da estrutura porosa do material ativo negativo, os conceitos de macro e microporosidade baseiam-se no tipo e condições de medidas - os métodos de adsorção de N<sub>2</sub> (microporos e mesoporos), intrusão de Hg ou de absorção de líquidos (macroporos) – e não nas faixas de tamanho de poros. Tais métodos proporcionam diferentes resultados para o material precursor, material ativo negativo e material ativo positivo. Os valores de área BET dos materiais precursor e ativo negativo variam de 1 a 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,5 a 0,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores de macroporosidade obtidos por métodos de absorção de líquidos variam de 55 a 75%, para o material ativo negativo, e de 35 a 45% para o material precursor (D’alkaine; Brito, 2009).

Como mencionado, antes de ser transformado eletroquimicamente em Pb, o eletrodo negativo é constituído por uma pasta, a qual é empastada sobre uma grade de liga de chumbo. Essa pasta é constituída por uma mistura de PbO (pó), água e ácido sulfúrico em combinação com os seguintes aditivos: carbono (geralmente negro de fumo), sulfato de bário, lignosulfonato e fibras poliméricas, as quais melhoram a consistência da pasta. Esses aditivos fornecem características físicas e químicas desejadas ao eletrodo negativo, quando esse é transformado eletroquimicamente em Pb, tais como aumento de

área superficial, aumento de condutividade elétrica do material e impedimento da formação de um filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$ , que é um composto isolante, sobre a superfície do eletrodo (Pavlov, 2011; Pavlov, 2017; Blecua et al., 2017; Moseley et al., 2018).

O lignosulfonato ou expensor orgânico gera um material com área superficial maior do que a qual seria obtida para um material ativo sem o expensor orgânico. O lignosulfonato é responsável também pelo maior ciclo de vida do eletrodo negativo, pois, ele estabiliza a estrutura do material ativo negativo, ou seja, mantém a sua área superficial por maior número de ciclos de carga/descarga. Esta estabilidade dependerá da estabilidade química e física do expensor orgânico utilizado e da temperatura de operação da bateria (Boden et al., 2001; Pavlov, 2017).

O  $\text{BaSO}_4$  atua como agente de nucleação para a formação e o crescimento de cristais menores de  $\text{PbSO}_4$  e garante a distribuição uniforme desses cristais em toda a superfície dos poros do material ativo negativo, durante a descarga. Esta propriedade do  $\text{BaSO}_4$  é resultado do isomorfismo entre os cristais de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{BaSO}_4$ . (Pavlov, 2017; Hosseine et al., 2019).

O aditivo de carbono normalmente utilizado nos expansores é o negro de fumo, numa quantidade que varia de 0,1 a 0,2% em massa. Ele é introduzido na pasta principalmente para melhorar a condutividade elétrica da massa ativa de chumbo no final da descarga, quando a quantidade de cristais de  $\text{PbSO}_4$  no material ativo negativo aumenta substancialmente. Como será apresentado na Seção posterior, observou-se que o aumento do conteúdo de negro de fumo ou de outros aditivos de carbono reduz a sulfatação do eletrodo negativo quando a bateria de chumbo-ácido opera em estado parcial de carga (Moseley, 2015; Moseley 2018; Pavlov, 2017).

### **1.3. Baterias Chumbo-Ácido – Sulfatação**

No regime de operação em um veículo híbrido ou elétrico, as baterias estão sujeitas às seguintes condições: (a) repetidas descargas com altas correntes (dezenas a centenas de Amperes), que podem durar de segundos a dezenas de segundos, para auxiliar o motor durante a partida e a aceleração; (b) carga quando o veículo está trafegando a velocidades constantes ou quando em modo estacionário enquanto está parado; (c) carga com uma alta corrente (dezenas a centenas de Amperes) através de freio regenerativo quando o veículo desacelera (Nakamura et al., 1996; Rand; Moseley, 2017).

Buscando-se uma diminuição nas emissões dos gases de efeito estufa, há uma crescente demanda industrial por veículos elétricos e híbridos, que se utilizam da tecnologia “start-stop”, que reduz o tempo de uso do motor enquanto o veículo está em estado estacionário, diminuindo a utilização de combustível e a emissão de gases de efeito estufa e da tecnologia de “freios regenerativos”, que permite a captura e armazenamento de energia cinética durante a frenagem do veículo. Em ambas as tecnologias, as baterias devem operar em um estado parcial de carga (do inglês: *PSoC = Partial State of Charge*), onde a bateria, durante todo o seu ciclo de vida, nunca chega a ser completamente carregada (Smith et al., 2017; Blecua et al., 2017; Arun et al., 2021; Zhang et al., 2022).

Nas condições de funcionamento descritas acima, o modo de falha principal, diferentemente de outros modos de funcionamento onde a bateria é 100% recarregada, é a sulfatação do eletrodo negativo, a qual pode ser descrita como segue: Como a bateria opera em estado parcial de carga, sempre há  $\text{PbSO}_4$ , produto de descarga não recuperado pela recarga total, presente no eletrodo negativo. Por exemplo, quando uma bateria nova está em 50% de estado de carga, cerca de 12,5% do material ativo negativo está presente como  $\text{PbSO}_4$ . Este produto de descarga não está distribuído uniformemente na placa negativa. Além disto, nos ciclos de carga/descarga com altas correntes, há um desbalanço entre a oxidação do Pb e a redução do  $\text{PbSO}_4$ , levando, a cada ciclo, ao aumento da quantidade de  $\text{PbSO}_4$ . A não uniformidade do produto de descarga no eletrodo e seu acúmulo a cada ciclo fazem com que a maior parte da corrente de carga vá para a evolução de hidrogênio ao invés da redução de  $\text{PbSO}_4$  a Pb. Como resultado, reduz-se a aceitação de carga - medida da capacidade do material ativo de “absorver” (energeticamente) corrente em um determinado período - da bateria até ela falhar. (Moseley, 2009; Tong et al., 2015; Enos et al., 2017; Rand; Moseley, 2017; Arun et al., 2021; Zhang, et al., 2022).

Há dois mecanismos para explicar a sulfatação do eletrodo negativo desde um ponto de vista do modelo de dissolução-precipitação. No primeiro mecanismo, propõe-se que, durante a descarga, cristais menores de  $\text{PbSO}_4$  seriam formados na superfície do material ativo negativo. Estes cristais teriam alta solubilidade e formariam os íons  $\text{Pb}^{2+}$ , que participariam do subsequente processo de carga. Entretanto, parte dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  contribuiria para o crescimento de cristais maiores de  $\text{PbSO}_4$ . Estes últimos teriam baixa solubilidade e, portanto, pouco contribuiriam para o processo de carga. Nos ciclos de carga/descarga com altas correntes, os cristais maiores de  $\text{PbSO}_4$  cresceriam rapidamente, levando eventualmente à sulfatação progressiva dos eletrodos negativos. No segundo

mecanismo, se a bateria fosse deixada em um estado parcial de carga por um período significativo, após uma descarga a partir de 100% de estado de carga, os cristais de  $\text{PbSO}_4$  cresceriam progressivamente através do processo de *Ostwald Ripening* (ver Subseção 1.4.3 para maiores detalhes). Isto levaria à diminuição da aceitação de carga do eletrodo negativo (Yang et al, 2016).

Uma proposta de mecanismo para a sulfatação do eletrodo negativo pode ser depreendida da explicação do modelo de reação de estado sólido para resultados envolvendo carga pulsada de placas negativas de baterias chumbo-ácido: Nesta explicação, considera-se a presença de um filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$  aderido ao Pb, estabilizado por forças de eletrostrição. Esse filme pode ser reduzido diretamente por mecanismo de alto campo elétrico. Além do filme contínuo aderido ao Pb, há um filme dirupto de  $\text{PbSO}_4$ , externo ao filme contínuo, que sofre processos de recristalização e só pode ser reduzido pelo mecanismo de dissolução/precipitação ao longo de tempos muito longos. Além disso, neste modelo, quanto maior a densidade de corrente de carga, maior quantidade de filme dirupto é formada. Destas considerações, pode depreender-se o seguinte: em ciclos de carga/descarga com altas correntes, formar-se-ia uma quantidade importante de filme dirupto a cada ciclo e, como o processo de redução do  $\text{PbSO}_4$  dirupto é muito lento, ocorreria o acúmulo de  $\text{PbSO}_4$  descolado da superfície do Pb, o qual participaria cada vez menos do processo de carga. Por outro lado, apenas o filme contínuo de  $\text{PbSO}_4$  aderido ao Pb, o qual diminuiria a cada ciclo, seria reduzido e a maior parte da alta corrente de carga iria para a evolução de hidrogênio. A repetição destes processos levaria à sulfatação do eletrodo negativo e, portanto, à falha da bateria (D'Alkaine et al., 2006).

Uma forma de retardar o processo de sulfatação, quando a bateria opera em estado parcial de carga, é a utilização de aditivos de carbono nos eletrodos negativos, melhorando as propriedades eletroquímicas (ex: capacidade, aceitação de carga e efeito capacitivo) e físicas (ex: aumento de área superficial, aumento de porosidade e maior resistência mecânica) da bateria e aumentando o seu ciclo de vida (Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Lach et al., 2019; Arun et al., 2021; Zhang et al., 2022).

#### **1.4. Aditivos de Carbono – Efeitos Físico-Químicos no Eletrodo Negativo**

Desde o trabalho de Nakamura et al. (1996), mostrando os efeitos da adição de quantidade extra de negro de fumo (1 a 2,5% em relação à massa do pó de chumbo) ao

material ativo negativo da bateria chumbo-ácido, muita discussão foi realizada a respeito da função dos aditivos de carbono. Diferentes funções foram propostas, dentre as quais: (1) o efeito capacitivo ou pseudocapacitivo; (2) o efeito de aumento de área eletroquimicamente ativa por mecanismo paralelo de carga; (3) o efeito de impedimento do crescimento de cristais de  $\text{PbSO}_4$  e (4) o efeito sobre o sobrepotencial de evolução de hidrogênio (Moseley, 2009; Moseley 2015; Wang, 2016; Hildebrandt, 2017; Moseley et al., 2018; Zhang et al., 2021).

#### *1.4.1. Efeito Capacitivo ou Pseudocapacitivo*

Os aditivos de carbono em conjunto com o Pb podem funcionar como armazenadores de energia, os quais “absorvem” (termo utilizado pela literatura da área - ver referências ao final desse parágrafo) as altas correntes de carga, cujas taxas são maiores do que a velocidade da reação de carga do eletrodo negativo - condição encontrada quando a bateria opera em estado parcial de carga com altas correntes. Os mecanismos que resultam no efeito capacitivo ou pseudocapacitivo ainda não são completamente entendidos (Moseley et al., 2018; Pavlov, 2017; Rand; Moseley, 2017).

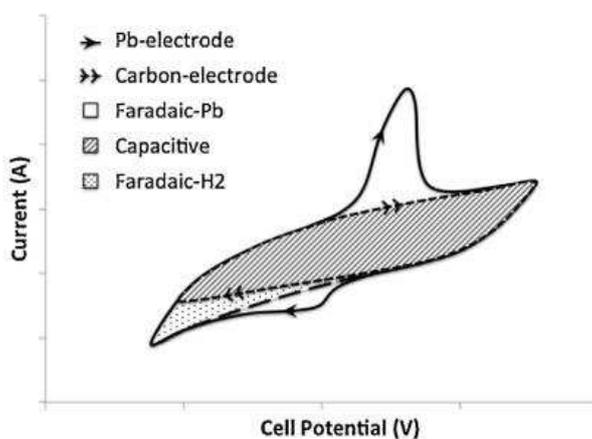
Um comportamento pseudocapacitivo advindo de certos aditivos de carbono é desejado porque altas correntes de carga e descarga (centenas de ampères) são requeridas em curtíssimo espaço de tempo (poucos segundos) para as tecnologias dos veículos híbridos ou elétricos (pulsos de carga e descarga). Durante a frenagem do veículo contendo uma tecnologia de freios regenerativos, por exemplo, a alta corrente de carga advinda desse evento externo para a bateria, será absorvida em maior quantidade pelo carbono em conjunto com o Pb, aumentando a aceitação de carga da bateria (carga utilizada pela bateria para reação faradaica de carga /carga total recebida pelo sistema por evento externo) (Moseley et al., 2018; Pavlov, 2017; Rand; Moseley, 2017).

É possível medir a capacitância do sistema por meio de técnicas eletroquímicas, como por exemplo, a voltametria cíclica. As Figuras 2a e 2b mostram os perfis voltamétricos capacitivos em um eletrodo negativo de bateria chumbo-ácido contendo carbono.

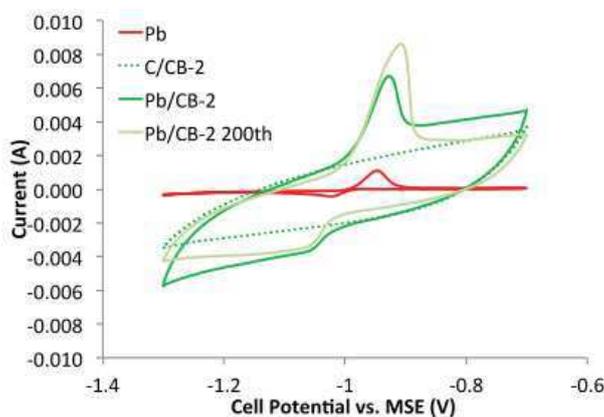
**Figura 2** - Perfis voltamétricos de a) eletrodo negativo de bateria chumbo-ácido contendo carbono b) Pb – eletrodo com chumbo puro; C/CB-2 – eletrodo de carbono com negro de fumo tipo 2 (não declarado o tipo); Pb/CB-2 – eletrodo de chumbo e negro de fumo tipo 2 e Pb/CB-2 200th – eletrodo de chumbo com negro de fumo tipo 2 após 200 ciclagens (1 ciclo = 1 carga seguida de uma descarga). Velocidade de

varredura – 20 mVs<sup>-1</sup>. Eletrólito – Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,25 de gravidade específica. MSE – Eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso.

a)



b)



Fonte: Jaiswal; Chalasani, 2015.

A Figura 2a mostra um desenho esquemático dos perfis voltamétricos encontrados na Figura 2b. No perfil voltamétrico do eletrodo C/CB-2 é possível observar um perfil capacitivo, onde não há ocorrência de reações faradaicas (picos de oxidação e redução). O perfil voltamétrico para o eletrodo de chumbo puro (Pb) possui picos de oxidação e redução. Quando o eletrodo é constituído de Pb e negro de fumo (Pb/CB-2), aparecem tanto os picos de oxidação e redução como o perfil capacitivo, em conjunto. Na ciclagem de número 200 (Pb/CB-2 200th), os picos de oxidação e redução aumentam, mas a parte capacitiva do perfil permanece praticamente com a mesma área de C/CB-2 no voltamograma. A partir da integração da área capacitiva dos voltamogramas, é possível obter o valor de carga para conseguir o valor de capacitância específica, cuja unidade de medida geralmente está em Farad/grama (Fg<sup>-1</sup>). Diferentes aditivos de carbono resultam em diferentes valores de capacitância específica e isso está relacionado com as

propriedades físicas e químicas de cada aditivo, assim como, com as propriedades físicas e químicas advindas da sua junção ao Pb. Características como a alta área superficial e uma maior concentração de aditivo de carbono, por exemplo, podem resultar em um maior valor de capacitância específica (Shi, 1995; Jaiswal; Chalasani, 2015; Wang et al., 2016; Moseley, 2018; Yin et al., 2022; Vangapally et al., 2023).

#### *1.4.2. Efeito de Aumento de Área Eletroquimicamente Ativa Por Mecanismo Paralelo de Carga*

O segundo efeito, proposto por Pavlov e colaboradores (2009), é o aumento de área eletroquimicamente ativa produzido pela adição de alguns aditivos de carbono ao eletrodo negativo. Isso significa que as reações faradaicas de carga e descarga não ocorrerão somente sobre a superfície de Pb, mas também sobre a superfície do carbono. Para potencializar esse efeito, aditivos à base de carbono que sejam bons condutores elétricos e que possuam alta área superficial, são desejáveis (Moseley et al., 2018).

Baseados no modelo de carga e descarga pelo mecanismo de dissolução-precipitação, Pavlov e colaboradores (2009) propuseram um modelo para o efeito de aumento de área eletroquimicamente ativa provocado pela adição de alguns aditivos de carbono ao eletrodo negativo, o qual chamaram de “mecanismo paralelo de carga”: Segundo este mecanismo, em altas taxas de corrente de carga e descarga ( $2C =$  corrente  $2x$  maior que a corrente nominal da bateria) ocorridas em curtos intervalos de tempo (60 segundos), são produzidas reações reversíveis e irreversíveis no eletrodo negativo das baterias chumbo-ácido: As reações reversíveis devem-se à formação de cristais menores de  $PbSO_4$ , produto da difusão de parte dos íons  $Pb^{2+}$  em solução. Cristais menores de  $PbSO_4$  são mais favoráveis de solubilizar em solução de  $H_2SO_4$  e produzem, por dissolução, íons  $Pb^{2+}$ , que são reduzidos durante a recarga. As reações irreversíveis devem-se à formação de cristais maiores de  $PbSO_4$ , produto da difusão de outra parte dos íons  $Pb^{2+}$  em solução. Cristais maiores de  $PbSO_4$  são menos favoráveis de serem solubilizados e dissolvidos, assim, parte dos íons  $Pb^{2+}$  ficam retidos nesses cristais e não são reduzidos à Pb na superfície do eletrodo negativo. Esses cristais maiores de  $PbSO_4$ , por sua vez, crescem e acumulam-se sobre a superfície do eletrodo negativo, durante as sucessivas cargas e descargas.

Em um eletrodo negativo contendo aditivos de carbono, durante a carga, os íons  $Pb^{2+}$  seriam reduzidos tanto na superfície de Pb quanto na superfície do carbono. A

corrente que flui na interface carbono/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seria maior do que a corrente que flui na interface Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pois não haveria uma camada de PbSO<sub>4</sub> passivante sobre o carbono, sendo assim, a transferência eletrônica ocorreria mais rapidamente na interface carbono/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o carbono agiria como um “eletrocatalisador” para a reação de carga na placa negativa (Pavlov et al., 2009).

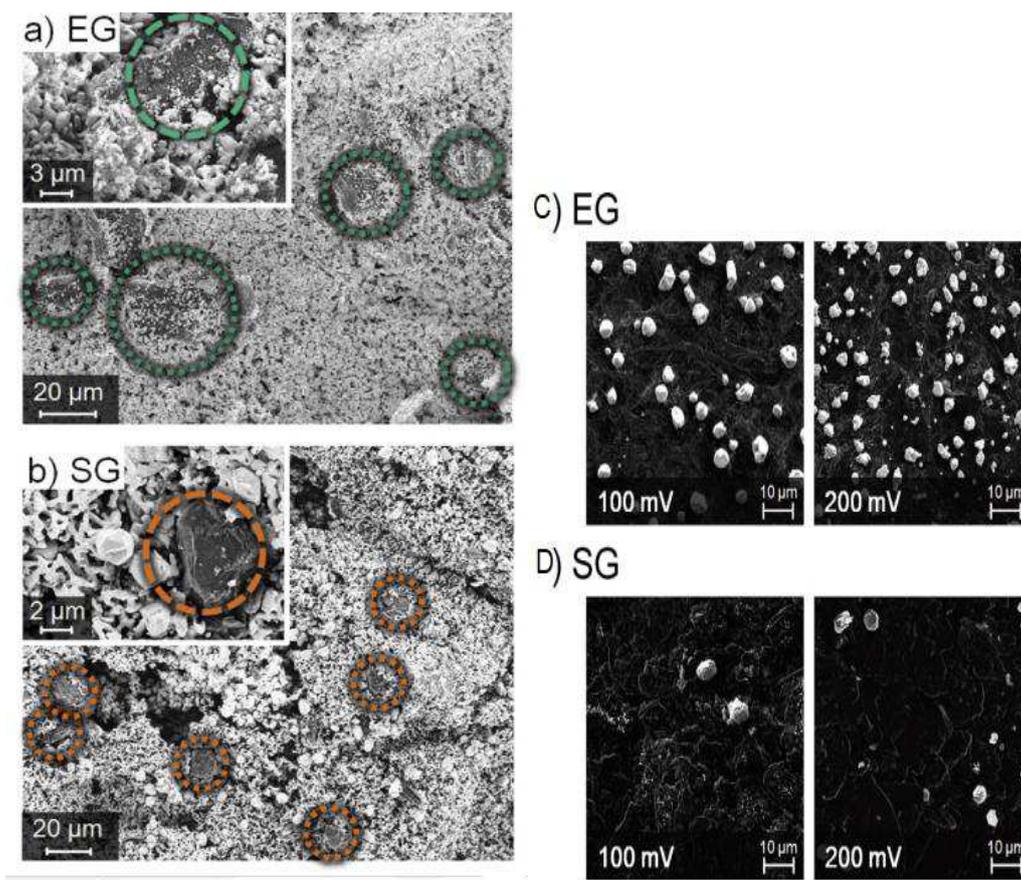
#### 1.4.3. Efeito de Impedimento do Crescimento de Cristais de PbSO<sub>4</sub>

Além dos efeitos eletroquímicos citados, há o efeito físico, em que alguns aditivos de carbono atuam sobre o material ativo negativo impedindo que cristais maiores de PbSO<sub>4</sub> se formem por um mecanismo conhecido como “*Ostwald Ripening*”: Segundo este mecanismo, partículas menores de PbSO<sub>4</sub>, mais solúveis em 4,5 a 5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, são dissolvidas e os respectivos íons difundem-se na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após esta etapa, o PbSO<sub>4</sub> é redepositado sobre a superfície do eletrodo na forma de partículas maiores, as quais possuem baixa solubilidade em 4,5 a 5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para este efeito é desejável um aditivo de carbono que possua alta afinidade química e física com o chumbo (Moseley et al., 2018). (Takehara, 2000; Yamaguchi et al., 2000; Ferreira et al., 2005; Shao-Horn et al., 2007).

As variáveis para uma alta afinidade química e física não são bem entendidas ainda, porém, alguns aditivos de carbono possuem alta afinidade com o óxido de chumbo e com o chumbo e isso pode ser sugerido através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou outras técnicas de microscopia que consigam captar imagens de áreas com dimensões de poucos microns ou nanômetros (Figuras 3a e 3b) da amostra. Uma alta afinidade química e/ou física é/são sugerida(s) quando o material de carbono mostra estar bem aderido, internamente, ao esqueleto formado pelas partículas de óxido de chumbo e de chumbo, ou ao *bulk* desses, formando um novo eletrodo do tipo Pb-C, com propriedades sinérgicas advindas da junção do carbono e do chumbo. Essa(s) afinidade(s) resulta(m) em um melhor espalhamento do carbono pelo material precursor e ativo. O carbono mais espalhado atua fornecendo mais área eletroquimicamente ativa, causando uma maior densidade de nucleação de PbSO<sub>4</sub> sobre a superfície do carbono e do Pb, em relação à densidade de nucleação de PbSO<sub>4</sub> sobre a superfície de Pb sem carbono. Uma maior densidade de nucleação de partículas de PbSO<sub>4</sub> sobre a superfície do carbono e do Pb resulta no crescimento de partículas menores e mais isoladas de PbSO<sub>4</sub> pelo material ativo negativo.

O efeito de passivação do eletrodo negativo, causado pelo crescimento desordenado de partículas de  $\text{PbSO}_4$ , é então retardado (Figura 4) (Cericola; Spahr, 2016; Pavlov, 2017; Settelein et al., 2017; Moseley et al., 2018; Lach et al., 2019; Zhang et al., 2021; Yin et al., 2022).

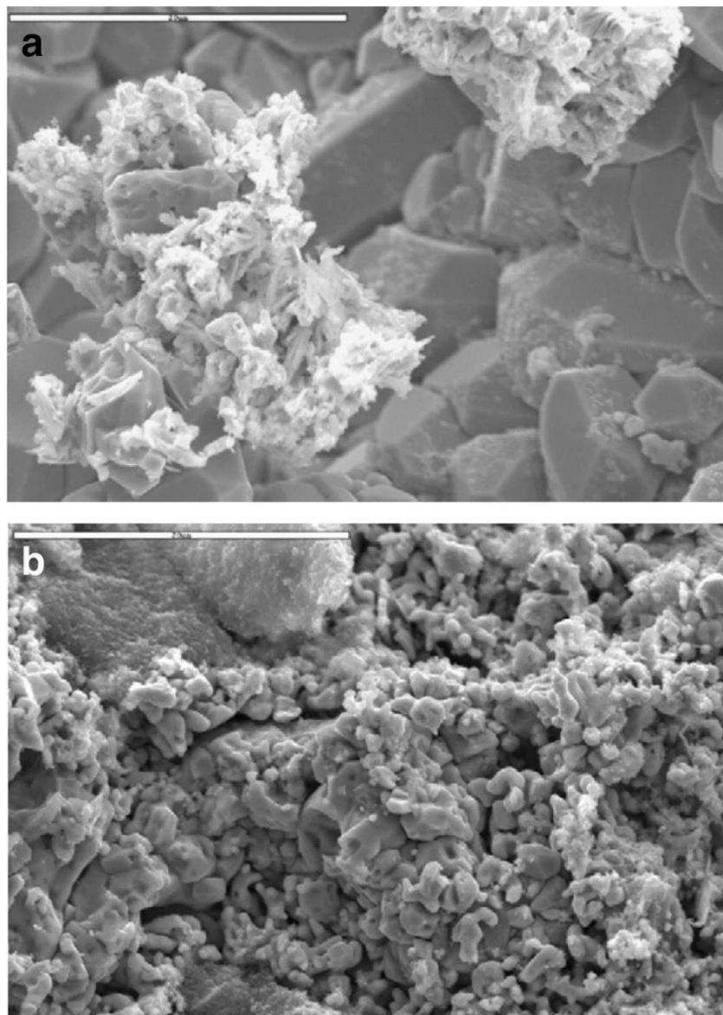
**Figura 3** - Técnica de MEV aplicada em placas negativas formadas de bateria chumbo-ácido: a) sugere que o EG (grafite expandido) esteja efetivamente aderido ao material ativo negativo (há menos área de carbono exposta e não há formação de fissuras entre o carbono e o chumbo); b) sugere que o SG (grafite sintético) não esteja efetivamente aderido ao material ativo negativo (há mais área de carbono exposta e há formação de fissuras entre o carbono e o chumbo). Tentou-se medir a maior ou menor afinidade sugerida pela microscopia através da: c) Eletrodeposição potenciostática de chumbo sobre grafite expandido nos sobrepotenciais de 100 e 200 mV mostrando, através de MEV (*ex-situ*), a nucleação de Pb sobre o EG (maior afinidade); d) Eletrodeposição potenciostática de chumbo sobre grafite sintético nos sobrepotenciais de 100 e 200 mV mostrando, através de MEV (*ex-situ*), a nucleação de Pb sobre o SG (menor afinidade). Solução utilizada na eletrodeposição: 20 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  como eletrólito suporte.



Fonte: Settelein et al., 2017). Adaptado pela autora.

**Figura 4** – Imagens (micrografias) obtidas por técnica de MEV: Partículas de  $\text{PbSO}_4$  sobre a superfície do Pb: a) após 100 ciclagens em modo de PSoC de um eletrodo negativo contendo 0,1% de carbono em

massa em relação à massa de PbO; b) após 100 ciclagens em modo de PSoC de um eletrodo negativo contendo 1% de carbono em massa em relação à massa de PbO. Comprimento das barras nas imagens a) e b): 20  $\mu\text{m}$ . Testes de ciclagens realizados em sistemas de baterias chumbo-ácido.



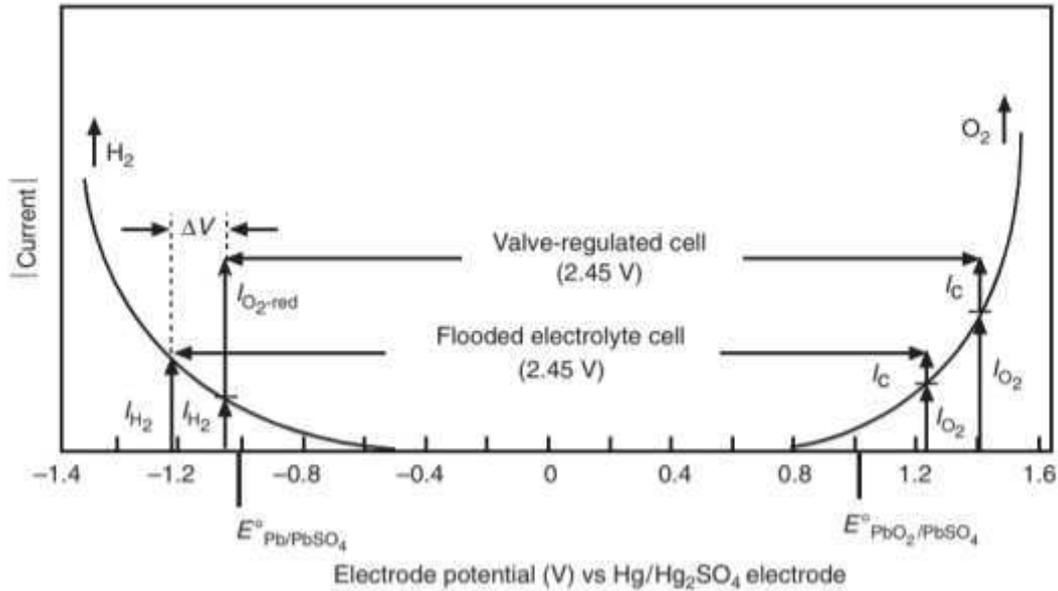
Fonte: Boden et al., 2010; Lach et al., 2019.

#### *1.4.4. Efeito de Diminuição do Sobrepotencial de Evolução de Hidrogênio*

Nem todo efeito causado pela adição de carbono é benéfico às propriedades físico-químicas da bateria. A adição de carbono também provoca a diminuição do sobrepotencial da reação de evolução de hidrogênio, a qual é uma reação paralela e indesejada no eletrodo negativo (Moseley et al., 2018).

A Figura 5 mostra os potenciais para as reações faradaicas dos sistemas positivo ( $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ), negativo ( $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ ) de chumbo-ácido e para a decomposição da água, nesse sistema, em relação ao eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso.

**Figura 5** - Potenciais para as reações faradaicas dos sistemas  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  e decomposição da água no sistema chumbo-ácido.

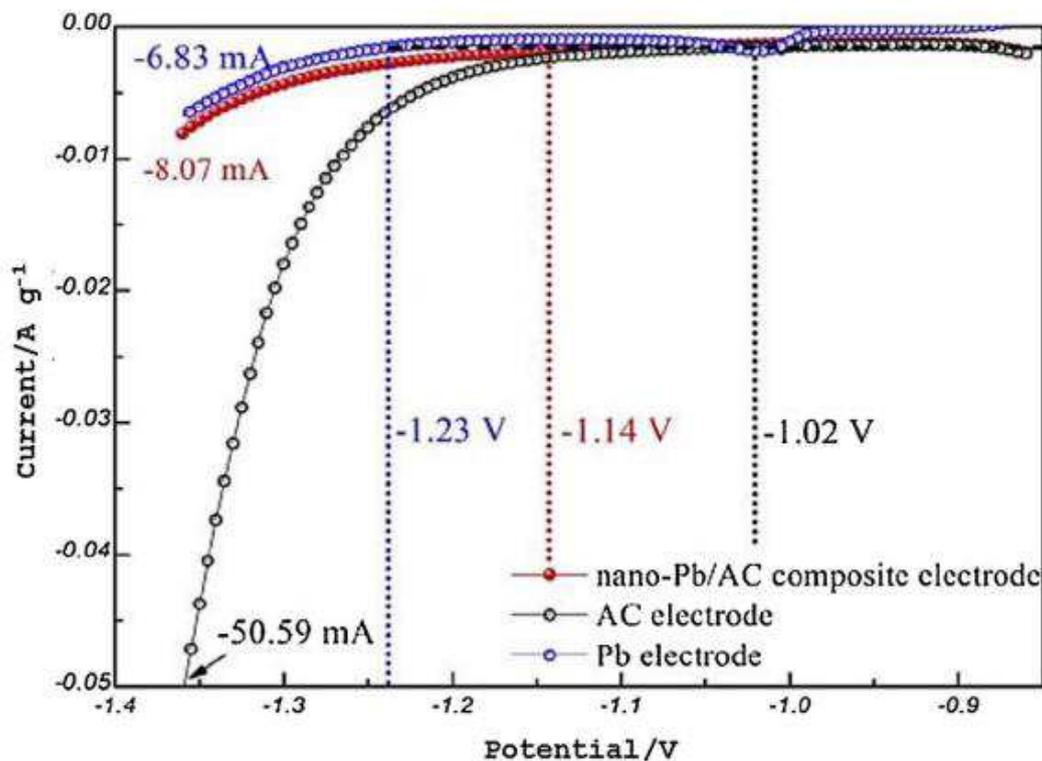


Fonte: Rand; Moseley, 2017.

É possível observar que os potenciais reversíveis ( $E^0$ ) para os sistemas  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  e  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  estão dentro das regiões onde ocorrem as reações paralelas de evolução de oxigênio e evolução de hidrogênio, respectivamente. Também é possível observar que os sobrepotenciais dos sistemas  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  e  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ , são os potenciais de trabalho ou operação para as baterias chumbo-ácido do tipo regulada por válvula e do tipo inundada e que as correntes ( $I_{\text{H}_2}$  e  $I_{\text{O}_2}$ ) devidas as reações paralelas nesses intervalos de potenciais aumentam de forma exponencial. No eletrodo negativo, durante a reação de carga ou a reação de redução de  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}$ , os sobrepotenciais desse eletrodo desviam-se do potencial reversível do sistema  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  para valores mais negativos, que são os mesmos potenciais para o surgimento e também para o aumento da velocidade da reação de evolução de  $\text{H}_2$ , que ocorre em paralelo à carga. Acima de -1,2 V e 1,4 V para os sistemas  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ , respectivamente, as reações paralelas se tornam predominantes no sistema chumbo-ácido: a maior parte da carga externa adicionada a esse sistema, será para essas reações (Rand; Moseley, 2017; Wang et al., 2016).

A Figura 6 mostra o que ocorre com os sobrepotenciais da reação de evolução de hidrogênio após a adição de determinados aditivos de carbono ao eletrodo negativo.

**Figura 6** - Curvas obtidas da técnica de voltametria de varredura linear para nano-Pb/AC - Eletrodo de Pb com carbono ativado dopado com nanopartículas de Pb; AC - Eletrodo de Pb com carbono ativado e Pb - Eletrodo com Pb puro. Velocidade de varredura -  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Eletrólito -  $5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Eletrodo de referência - Mercúrio/sulfato mercurioso.



Fonte: Hong et al., 2014.

Enquanto o início do potencial para a reação de evolução de hidrogênio no eletrodo de chumbo puro é de  $-1,23 \text{ V}$ , para os eletrodos de carbono ativado e de carbono ativado dopado com nanopartículas de chumbo são de  $-1,02$  e  $-1,14 \text{ V}$ , respectivamente. A este fenômeno dá-se o nome de redução ou diminuição do sobrepotencial de hidrogênio, o que é causado pela adição do carbono ao eletrodo de chumbo. A reação paralela de evolução de hidrogênio começa em potenciais mais baixos e a taxa de evolução de hidrogênio é acelerada com a adição de carbono. A partir da Figura 6, observa-se que as correntes da reação de evolução de hidrogênio, no mesmo potencial, são  $-6,83$ ,  $-8,07$  e  $-50,59 \text{ mA}$  para os eletrodos de chumbo puro, chumbo com carbono ativado dopado com nanopartículas de chumbo e chumbo com carbono ativado, respectivamente (Hong et al., 2014).

Esse efeito é indesejado pelo fato de que possui como consequências: a) a perda de eletrólito do sistema chumbo-ácido e b) aumento da pressão interna na placa/bateria,

o que pode danificá-las. Tanto a) como b) reduzem a vida útil da bateria, causando impacto negativo no seu desempenho eletroquímico (Wang et al., 2016).

### **1.5. Aditivos de Carbono – Biocarvões**

O biocarvão é um material carbonáceo obtido pela pirólise de biomassa, a qual pode ser proveniente de resíduos industriais, urbanos, florestais, agrícolas, etc. O processo de pirólise, por sua vez, é a decomposição térmica na ausência ou na presença de quantidades limitadas de oxigênio. Desta forma, a pirólise da biomassa produz um material com alto teor de carbono conhecido como biochar ou biocarvão, cujas propriedades físicas e químicas são altamente dependentes das condições de pirólise. Biocarvões obtidos a partir de diferentes biomassas vêm sendo utilizados como aditivos para eletrodos destinados a baterias e supercapacitores (Hu et al., 2021). Esse material tem demonstrado enorme potencialidade para melhorar as propriedades físicas (ex: aumento na porosidade e área superficial) e eletroquímicas (ex: maior capacidade, aceitação de carga e número de ciclos) desses eletrodos. Além disso, em comparação a outros materiais carbonáceos, a produção de biocarvão é um processo mais barato e mais sustentável (Ferreira et al., 2018; Almeida et al., 2017; Figueredo et al., 2017; Hagemann et al., 2018; Tan et al., 2016; Wang et al., 2017; Gao et al., 2017; Yang et al., 2019; Danish e Ahmad; 2018).

As potencialidades do biocarvão como aditivo nas placas negativas de baterias chumbo-ácido são altas. Alguns trabalhos têm demonstrando que o biocarvão é um aditivo melhor do que o negro de fumo, contudo, poucos estudos foram realizados no sistema chumbo-ácido com esses aditivos (Saravanan et al., 2014; Wang et al., 2017; Gao et al., 2017; Yang et al., 2019; Danish; Ahmad, 2018; Yin et al., 2019; Arun S et al., 2021; Gao et al., 2021; Zhang et al., 2022; Wang et al., 2023).

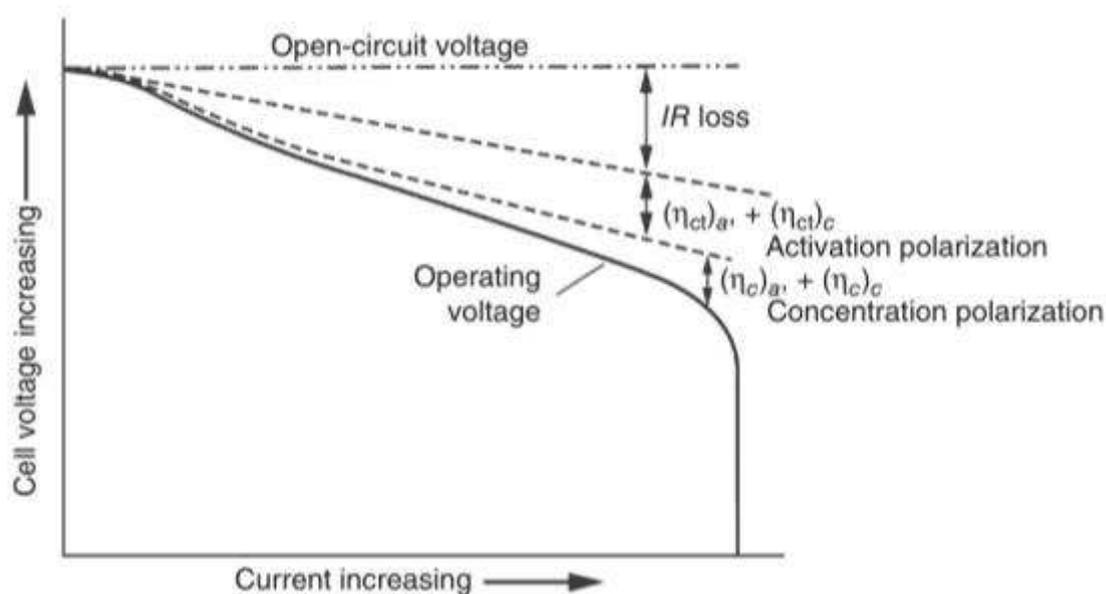
Somando-se a isso, o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, gerando grandes quantidades de resíduos agrícolas a cada ano em todas as regiões do país (Veiga et al., 2017), tornando-se um país com enorme potencial para a produção de biochar. Segundo relatório da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) de 2022, no ano de 2021 as fontes renováveis de energia fizeram parte de 44,7% da oferta de energia interna no Brasil, sendo 16,4% dessa energia derivada da biomassa de cana de açúcar e 8,7% derivada de lenha e carvão vegetal (EPE, 2022). Diante do exposto, torna-se necessário,

urgente e propício o estudo das influências de biochar sobre as propriedades físicas e eletroquímicas de eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido.

## 1.6. Curvas de Descarga

Os efeitos dos aditivos de carbono no desempenho do eletrodo negativo podem ser avaliados por meio de curvas de carga (Figura 5 e Figura 6) e de descarga. A Figura 7 mostra uma curva típica de descarga para uma bateria chumbo-ácido.

**Figura 7** - Curva de descarga de uma bateria chumbo-ácido e queda de potencial com o aumento da corrente de descarga devido a variados tipos de resistências.  $IR$  loss – Polarização ou resistência ôhmica;  $(\eta_{ct})_a$  – Polarização ou sobrepotencial de transferência de carga no anodo;  $(\eta_{ct})_c$  – Polarização ou sobrepotencial de transferência de carga no catodo;  $(\eta_c)_a$  – Polarização ou sobrepotencial de concentração ou de transferência de massa no anodo;  $(\eta_{tc})_c$  – Polarização ou sobrepotencial de concentração ou de transferência de massa no catodo.



Fonte: Croce; Salomon, 2019.

Nem toda a energia disponível em uma bateria chumbo-ácido será convertida em energia útil para o sistema. A Figura 7 mostra as perdas de energia ocorridas no sistema, durante o aumento de corrente, em uma descarga: a) Polarização por ativação; b) Polarização por concentração e c) Polarização ôhmica ( $IR$  loss). A polarização por ativação ocorre quando a transferência de carga não é suficientemente rápida para que ocorra a reação eletroquímica na superfície do eletrodo. A polarização por concentração ocorre quando há uma diferença de concentração entre espécies reagentes na superfície

do eletrodo em relação às espécies reagentes no *bulk* desse, causando impedimento na transferência de massa do *bulk* do eletrólito até a superfície do eletrodo ou vice-versa. A polarização ôhmica está relacionada à (a) resistência do fluxo de eletrólito dentro dos separadores assim como dentro dos poros do eletrodo; (b) resistência que o fluxo de elétrons enfrenta no material ativo do eletrodo, nos coletores de corrente, no circuito externo da bateria e na interface coletor de corrente /material ativo ou coletor de corrente /material precursor (Croce; Salomon, 2019; Sun et al., 2020).

É possível também observar da Figura 7 que quando não há nenhuma corrente sendo aplicada ao sistema, esse permanece em potencial de circuito aberto (*open-circuit voltage* ou OCV), no seu máximo potencial. Ao ser aplicada uma corrente ao sistema, o potencial diminuirá como consequência da perda de energia útil desse, causada pelas resistências mencionadas no parágrafo anterior. Com o aumento da corrente aplicada, há aumento de resistência ôhmica, de polarização e de concentração até que o potencial alcance o seu mínimo. Em baixos valores de corrente aplicada, as resistências são muito pequenas e o valor de potencial permanece próximo ao potencial de circuito aberto, no qual a energia disponível está próxima da energia teórica máxima para o sistema (Croce; Salomon, 2019).

É importante ressaltar que os mesmos processos que resultam em resistência na descarga também resultam em resistência na carga, porém neste caso, o aumento de resistência é observado pelo aumento do sobrepotencial aplicado (ex: Figura 5 e Figura 6) e não pela diminuição desse, como ocorre na descarga (Jung et al., 2015).

### 1.7. Capacidade de Descarga

A capacidade de descarga é a medida da quantidade de carga extraída da bateria, durante uma descarga, ocorrida entre um potencial de operação máximo a um potencial de operação mínimo. A Equação 1 expressa matematicamente a capacidade de descarga (Schweiger et al., 2017):

$$Q = \int_{t_{inicial}}^{t_{final}} I dt \quad (1)$$

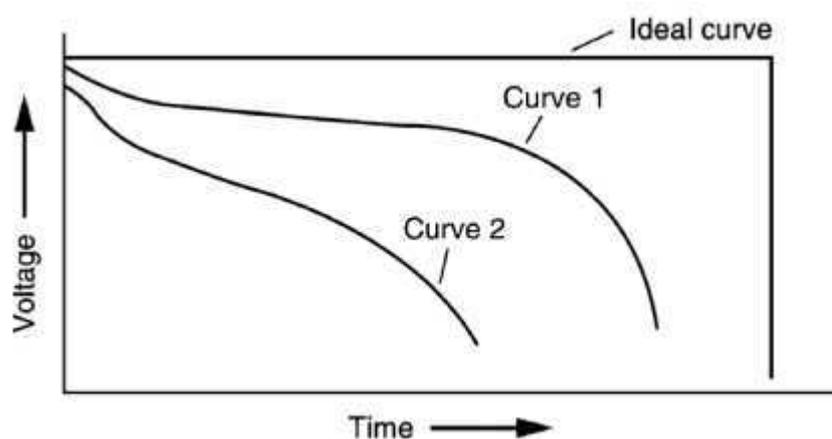
Onde: Q = quantidade de carga extraída durante a descarga (Ah); I = corrente de descarga (A) e dt = é o intervalo de tempo no qual ocorre a descarga.

Se a descarga for realizada em modo de corrente constante (descarga galvanostática), então a Equação 1 pode ser reescrita como:

$$Q = I \int_{t_{inicial}}^{t_{final}} dt \quad (2)$$

Assim, a capacidade de descarga é obtida através da integração de uma curva de descarga (variação de potencial em função da variação do tempo) (Figura 8).

**Figura 8** - Curvas de descarga - Variação de potencial da placa/célula/bateria em função do tempo de descarga.



Fonte: Linden, 2019.

Em um sistema ideal, onde não houvesse perda de energia, a curva de descarga mostraria um potencial constante ao longo do tempo até o fim do experimento (Figura 8 – “*Ideal curve*”). O potencial permaneceria no seu máximo valor teórico até que todo o material ativo do eletrodo fosse consumido (potencial mínimo). Nesse caso, 100% do material ativo seria utilizado, pois não haveria impedimento ao fluxo de eletrólito até e através dos poros do eletrodo e separadores, à transferência de carga na superfície do eletrodo e ao transporte de massa do *bulk* do eletrólito à superfície do eletrodo e vice-versa (Croce; Salomon, 2019; Linden, 2019).

As curvas de descarga denominadas “*Curve 1*” e “*Curve 2*” na Figura 8 são resultado de um mesmo desenho e tipo de bateria, porém, a bateria da “*Curve 2*” é menor do que a bateria da *Curve 1*. Baterias menores possuem uma densidade de corrente maior (maior  $\text{Ag}^{-1}$  ou  $\text{Acm}^{-2}$ ). O aumento de densidade de corrente provoca uma maior perda

energética (Figura 7) na bateria, causando maior queda de potencial e menor tempo de descarga (Figura 8) (Linden, 2019).

### 1.8. Lei de Peukert

Um dos métodos para medir a capacidade de uma bateria em relação à sua corrente ou tempo de descarga, amplamente utilizado na academia, é a Lei de Peukert. Em 1897, W. Peukert obteve a relação representada pela Equação 3 a partir das curvas de descarga para baterias chumbo-ácido. Apesar da Lei de Peukert ter sido derivada das curvas de descarga de baterias chumbo-ácido, essa também é utilizada para outras tecnologias de acumuladores de energia, tais como capacitores, supercapacitores e outras tecnologias de baterias (ex: íon de lítio e íon de sódio) (Galushkin et al., 2022; Yazvinskaya et al., 2022; Yang, 2019; Schweiger et al., 2017).

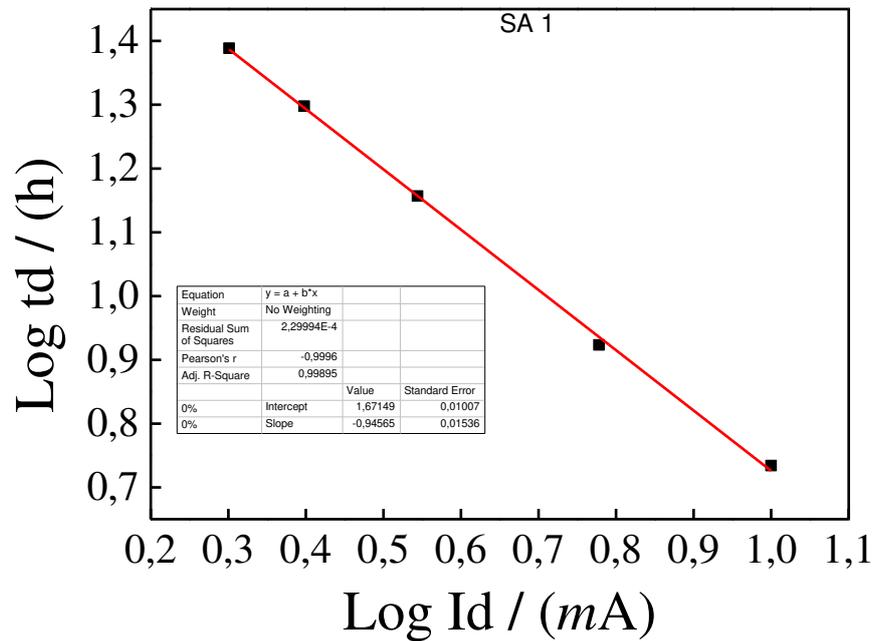
$$K = I_d^n \times t_d \quad (3)$$

Onde  $K$  é uma constante para a bateria/placa/eletrodo;  $I_d$  é a corrente de descarga galvanostática aplicada ao sistema (A);  $t_d$  é o tempo de descarga (h) e  $n$  é a constante ou número de Peukert para a bateria/placa/eletrodo (Schweiger et al., 2017). A Equação 3 pode ser linearizada da seguinte forma:

$$\log t_d = \log K - n \log I_d \quad (4)$$

A Equação 4 mostra que um gráfico de  $\log t_d$  vs.  $\log I_d$  será uma reta, cujo coeficiente angular será igual a  $n$  e o coeficiente linear fornecerá o valor de  $\log K$  (Figura 9).

**Figura 9-** Linearização da Lei de Peukert para obtenção de  $n = (\text{slope})$  e  $C_{tm} = 10^{(\text{intercept})}$  para cada placa negativa de bateria chumbo-ácido. SA 1 - Placa sem aditivo (Placa 1).



Fonte: Autoria própria.

Da Figura 9,  $n = 0,94565$  para a placa negativa SA 1.

Os valores de  $K$  são obtidos partindo-se do pressuposto de que esta constante será uma capacidade de referência quando  $\log I_d = 0$  ( $I_d = 1 A$ ). Da Figura 9,  $K = 10^{(1,67149)} = 46,93 \text{ mAh}$ . Esse valor, como mencionado, é a capacidade de referência ( $C_{tm}$ ) prevista para a placa SA 1, que segue a Lei de Peukert, quando  $I_d = 1 A$  e também o valor da sua constante  $K$  (Schweiger et al., 2017).

É importante ressaltar que  $K$  não é a capacidade da bateria, a não ser no caso em que  $I_d = 1 A$ . Esse fato fica evidente por meio de uma análise das Equações 3 e 2: A capacidade não é o valor selecionado de corrente de descarga elevado a uma constante, mas o valor selecionado de corrente de descarga multiplicado pelo tempo de descarga. A relação de  $K$  com a capacidade pode ser visualizada mais facilmente reescrevendo-se a Equação 3 da seguinte forma:

$$K = I_d \times t_d \times I^{(n-1)} \quad (5)$$

Onde  $(I_d \times t_d)$  é a capacidade, porém quando a corrente é 1 A, o termo  $I^{(n-1)}$  é igual a 1 e, assim, obtém-se a capacidade de referência ou  $C_{tm}$  a partir do intercepto do gráfico de  $\log t_d$  vs.  $\log I_d$ . Nessas condições, esse valor também será igual a  $K$ .

Obtidos os valores de  $C_{tm}$  para cada eletrodo/placa/bateria, a capacidade extraída em determinado valor selecionado de corrente de descarga é obtida por meio da Equação 6 (Doerffel e Sharkh, 2006):

$$C_m = K \times I_m^{(1-n)} \quad (6)$$

Onde  $C_m$  é a capacidade medida na corrente  $I_m$  que foi selecionada para a descarga. A dedução da Equação 6 é possível partindo-se do pressuposto de que  $K$  é uma constante para o sistema e por isso:

$$K_m = K_{tm} \quad (7)$$

Onde  $K_m$  é a constante medida do eletrodo/placa/bateria, a qual deve ser igual à  $K_{tm}$ , a constante ou capacidade de referência quando  $I_d = 1$  A. A Equação 7 pode ser reescrita como:

$$I_m \times t_m \times I_m^{(n-1)} = I_{tm} \times t_{tm} \times I_{tm}^{(n-1)} \quad (8)$$

Onde:  $I_m \times t_m$  é a capacidade medida ( $C_m$ ) no valor selecionado de corrente de descarga ( $I_m$ ) e  $t_m$  é o tempo de descarga medido nesse valor de corrente. O termo  $I_{tm} \times t_{tm}$  corresponde à capacidade de referência e  $I_{tm}^{(n-1)} = 1$ . A partir destas considerações, a Equação 8 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$C_m \times I_m^{(n-1)} = C_{tm} \quad (9)$$

Tornando  $C_{tm} = K$ , obtém-se a Equação 6, ficando evidente que a Lei de Peukert é aplicável apenas quando a descarga é realizada em condições de corrente constante (descargas galvanostáticas). Caso a corrente varie durante a descarga,  $K$  não será uma constante.

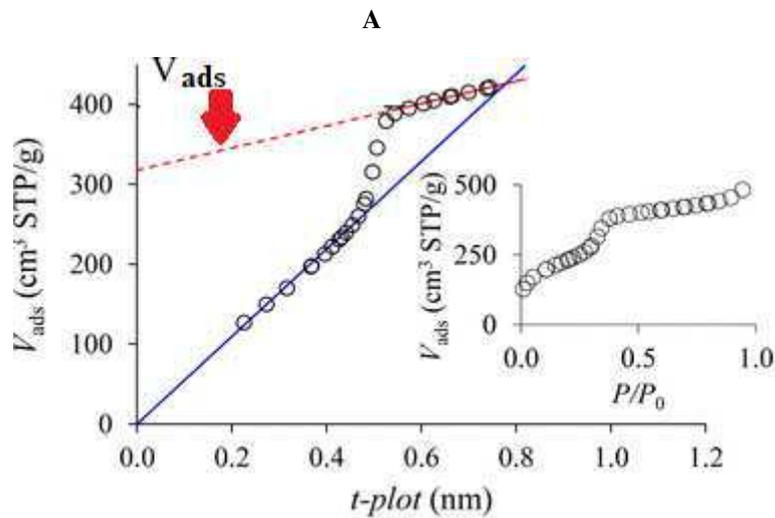
A relação entre capacidade medida, valor de corrente selecionado e duração da descarga (tempo medido) derivada da lei de Peukert é puramente experimental e indica que quanto maior for a corrente de descarga, menor será o tempo de duração da descarga e menor será a capacidade extraída da bateria e vice-versa (Galushkin et al., 2022; Zhang et al., 2018; Schweiger et al., 2017).

### **1.9. Correlação entre Área Superficial Específica BET e Efeitos dos Aditivos na Bateria**

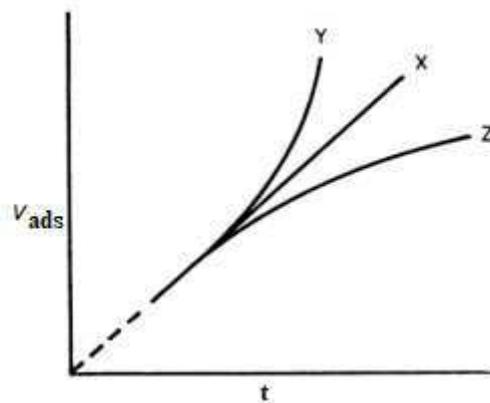
Há, na literatura concernente às baterias chumbo-ácido, correlações indiscriminadas entre alta área superficial BET e melhor desempenho eletroquímico das baterias, incluindo a capacidade dessas (Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Zhang et al., 2021; Yanamandra et al., 2023; Vangapally et al., 2023). Contudo, essa abordagem vem sendo questionada em face de melhores resultados eletroquímicos provindos de aditivos com baixas áreas superficiais BET (poucas dezenas ou menos de  $\text{m}^2$  por grama) em comparação a aditivos com altas áreas superficiais (na ordem de centenas ou milhares de  $\text{m}^2$  por grama) (Yang et al., 2016; Blecua et al., 2017; Arun S et al., 2020; Yin et al., 2022). Assim, buscam-se métodos que separem o valor total de área superficial em diferentes tipos de áreas superficiais (interna e externa) e esses métodos têm demonstrado correlações mais realistas (Shi, 1996; Wang et al., 2016; Settelein et al., 2018; Bozkaya et al., 2022; Yin et al., 2022). Um desses métodos é denominado de método t-plot:

Através do método t-plot é possível separar a área superficial específica BET em área interna de microporos e área externa (poros maiores: mesoporos). A Figura 10A ilustra como a área interna de microporos e a área externa podem ser medidas (Lowell; Shields, 2011; Galarneau et al., 2014).

**Figura 10** – A - Obtenção da área interna de microporos e da área total de poros pelo método t-plot. B – Diferentes tipos de perfis t-plot.



**B**



Fonte: A - Galarneau et al., 2014. B – Lowell; Shields, 2011. Adaptado pela autora.

O gráfico mostrado na Figura 10A é o método t-plot aplicado a um material mesoporoso (Galarneau et al., 2014). No eixo Y encontram-se as quantidades de N<sub>2</sub> adsorvido ( $V_{ads}$ ) e no eixo X encontram-se as pressões relativas ( $P/P_0$ ) ou as espessuras estatísticas ( $t$ ) dos filmes de N<sub>2</sub> adsorvidos: As espessuras estatísticas possuem relação matematicamente direta com as pressões relativas e por isso ambas podem ser utilizadas no eixo X (Lowell; Shields, 2011; Galarneau et al., 2014).

Em baixas pressões relativas ( $0,2 < P/P_0$ ), os microporos vão sendo preenchidos, pois esses são os primeiros a adsorver N<sub>2</sub> e isso vem diretamente da equação de Kelvin (Equação 10) (Lowell; Shields, 2011; Galarneau et al., 2014):

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma V_m}{r_p \cos \theta} \quad (10)$$

Onde  $\gamma$  é a tensão superficial de  $N_2$  adsorvido,  $V_m$  é o volume molar de  $N_2$  e  $r_p$  é o raio do poro no qual o  $N_2$  está adsorvido à uma pressão relativa ( $P/P_0$ ) e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o  $N_2$  adsorvido e a parede do poro (Lowell; Shields, 2011).

É na região de preenchimento dos microporos que a reta azul do gráfico 10A é obtida. A inclinação dessa reta dará o valor de área superficial interna de microporos pela Equação 11 (Lowell; Shields, 2011; Galarneau et al., 2014):

$$t = \frac{V_{ads}}{S \times 10^{-4}} \quad (11)$$

Onde:  $t$  é a espessura do filme de  $N_2$  adsorvido (nm);  $V_{ads}$  é o volume de  $N_2$  adsorvido ( $cm^3 g^{-1}$ ) e  $S$  é a área superficial ( $m^2$ ) (Lowell; Shields, 2011; Galarneau et al., 2014).

Após o preenchimento total dos microporos, a adsorção começa a ocorrer na superfície externa a esses, nos poros maiores ou mesoporos. É a partir da região de maiores pressões relativas ( $P/P_0 > 0,2$ ), que se encontra o processo de condensação de  $N_2$  (subida abrupta na quantidade adsorvida) nos mesoporos. Após a condensação de  $N_2$ , há a formação de uma ou mais camadas de  $N_2$  nas superfícies dos mesoporos, que é a região de interesse para a medição da área total de superfície (inclinação da reta tracejada vermelha no gráfico 10A). A área superficial total, que é a soma das áreas interna de microporos e externa, é obtida da inclinação da reta tracejada vermelha pela Equação 11. A área superficial externa ou de mesoporos pode ser obtida através da diferença entre a inclinação da reta tracejada vermelha e a inclinação da reta azul, que está na região de preenchimento de microporos (Lowell; Shields, 2011; Galarneau et al., 2014).

A Figura 10B mostra diferentes tipos de perfis de gráfico t-plot para os materiais encontrados para diferentes tipos de materiais: Enquanto há uma curva bem pronunciada com o fenômeno de condensação de  $N_2$  nos mesoporos (Curva Y), em um material microporoso (Curva Z) obtém-se uma curvatura bem menos pronunciada e com concavidade contrária à concavidade da curva Y, o que indica saturação de  $N_2$  adsorvido nos microporos. O preenchimento desses poros ocorre em pressões relativas menores do que 0,2, não surgindo a subida abrupta com a quantidade de adsorção, após essa pressão

relativa e a quantidade adsorvida é bem menor do que no material mesoporoso. Uma curva do tipo X indica a ausência do processo de condensação de N<sub>2</sub> nos poros do material e está associada a um material não poroso (Lowell; Shields, 2011; Galarneau et al., 2014).

Neste trabalho o método t-plot será utilizado na tentativa de encontrar correlações mais realistas entre área superficial e desempenho eletroquímico da bateria.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivos Gerais**

O objetivo deste trabalho é analisar as influências da adição de biocarvão de casca de eucalipto, produzido através de pirólise, à temperatura de 700 °C, aos eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido sobre as propriedades morfológicas (estrutura de poros, área superficial específica BET e afinidade) e eletroquímicas (carga, descarga e capacidade) desses eletrodos e compará-las às influências, nessas mesmas propriedades, resultantes da adição do negro de fumo aos eletrodos negativos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Analisar os grupos funcionais, a estrutura de poros, a área superficial específica BET e o tamanho de partículas do biocarvão e do negro de fumo, pois podem interferir no desempenho dos eletrodos negativos;

Analisar a estrutura de poros e a área superficial específica do material após a adição do biocarvão e do negro de fumo, porque podem interferir nas propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos negativos;

Analisar a carga, descarga e capacidade dos eletrodos negativos após a adição de biocarvão e do negro de fumo e relacionar os resultados com as características morfológicas dos aditivos;

Comparar os resultados obtidos com os eletrodos negativos com negro de fumo e biocarvão, com os resultados fornecidos por eletrodos negativos sem aditivos, para analisar a potencialidade do biocarvão para aplicações futuras em baterias chumbo-ácido.

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1. Aditivos de Carbono**

Os aditivos utilizados neste trabalho foram o negro de fumo Vulcan XC- 72R (pó), produzido pela empresa CABOT e dois tipos de biocarvões (pó), derivados da casca de eucalipto, produzidos por pirólise, às temperaturas de 300 °C, durante 20 min e 700 °C, durante 20 min. Ambos possuindo diâmetro de partículas < 500 µm. Os biocarvões foram fornecidos pelo professor Edmar Isaías de Melo e equipe, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

#### **3.2. Confeção, Empaste e Cura dos Eletrodos**

Antes da preparação da pasta, foram recortadas minigrades de grades maiores de bateria chumbo-ácido, cuja liga era composta por Pb, Sn e Ca. A dimensão de cada minigrade confeccionada, em tamanho retangular, foi de 0,7 cm x 1,2 cm (0,84 cm<sup>2</sup> de área). Essas minigrades foram pesadas em uma mesma balança analítica (Shimadzu AW220) e numeradas.

A pasta foi produzida por meio da adição lenta e manual de água ultrapura (18,18 MΩ cm), que foi colocada em uma bureta, apoiada por um suporte universal, ao pó de chumbo oxidado (PbO) [cor avermelhada, indicando alto grau de oxidação de PbO e composição majoritária na sua forma cristalina tetragonal (ver Bode, 1977; Pavlov, 2017; Carvalho, 2019; Bratovcic, 2019)] (Figura 11A), produzido pelo método de moinho de bolas, que estava em um recipiente de polietileno. Foram utilizados 10 g de PbO e 1,1 mL de água ultrapura e a mistura foi realizada, à temperatura ambiente, com uma colher de polietileno, até que a pasta adquirisse a consistência e a textura desejadas (Figura 11C).

A produção da pasta com aditivo foi realizada pelo mesmo procedimento descrito no parágrafo anterior, mas antes da adição de água ultrapura, o PbO e o aditivo foram misturados, a seco, durante alguns minutos, até que a mistura dos pós adquirisse coloração diferente da coloração dos pós isoladamente (comparar Figuras 11A, 11B1 e 11B2 para diferenciar coloração dos pós de PbO, PbO com BIO 700 e PbO com NF, respectivamente). As porcentagens em massa de aditivo em relação a 10 g de PbO foram de 0,5, 1, 2 e 3%.

Após a preparação da pasta, essa foi empastada manualmente, com o auxílio de uma espátula, sobre uma das faces da minigrade, que estava posicionada em uma superfície lisa de granito coberta com papel manteiga seco. Maior pressão manual foi exercida no empastamento da pasta contendo negro de fumo e essa pressão aumentou com o aumento de concentração de negro de fumo na pasta.

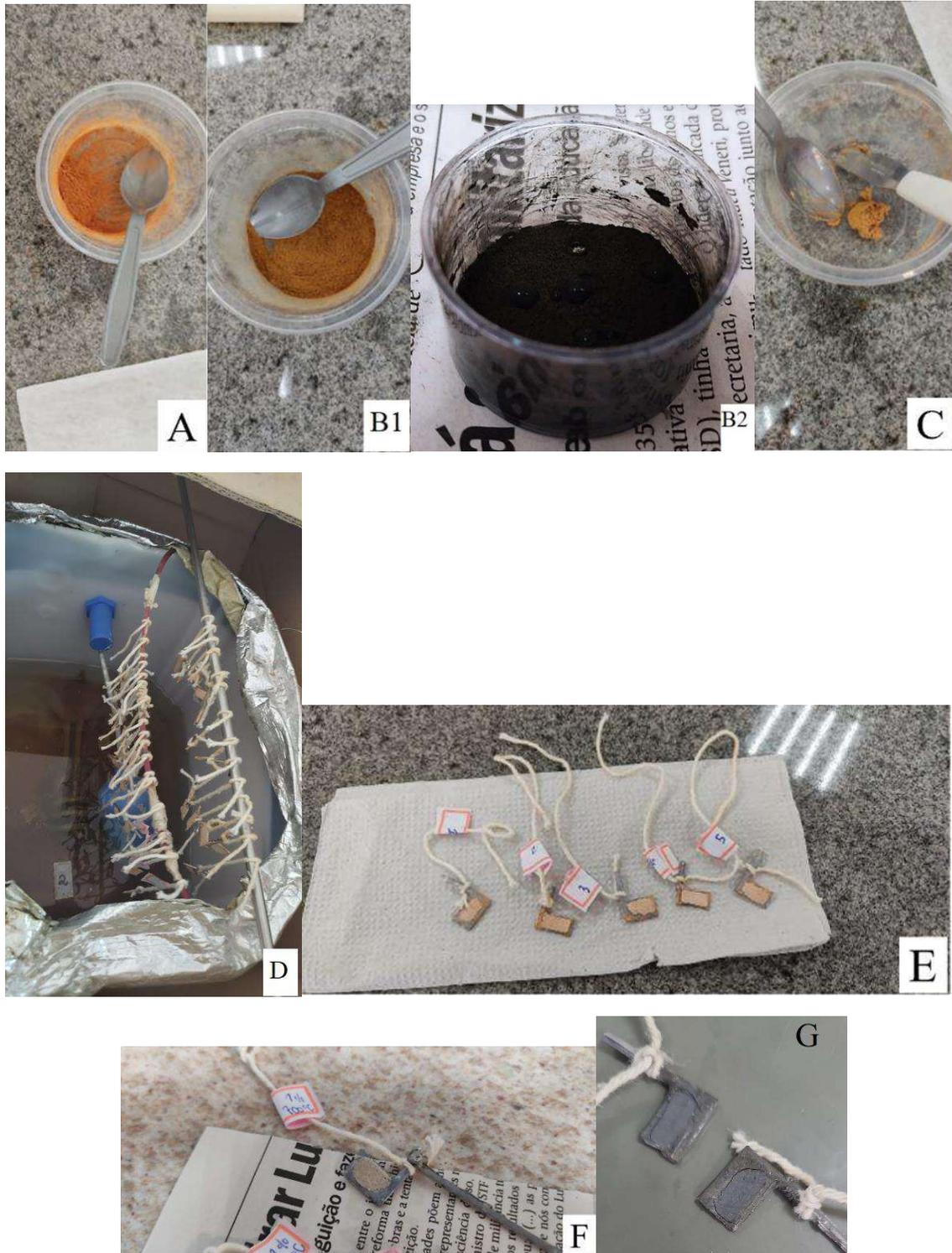
As pastas produzidas nesse trabalho não foram compostas por solução de  $H_2SO_4$ ,  $BaSO_4$ , lignosulfonato e fibras. Essa opção foi mantida na tentativa de se obter um maior controle sobre as respostas morfológicas e eletroquímicas, do eletrodo negativo, à adição de carbono à sua composição.

As minigrades empastadas (mini placas) foram pesadas em uma mesma balança analítica e levadas para uma câmara de cura (Figura 11D), confeccionada em um recipiente de polietileno, contendo água ultrapura ao fundo. A câmara de cura foi umedecida interiormente com água ultrapura e depois selada com fita adesiva. Não houve controle de temperatura e umidade. O material mostrou-se bem aderente à minigrade (Figuras 11E e 11F), após a cura, o que foi comprovado pelo teste de absorção de água dessas placas, que foram totalmente mergulhadas em um recipiente contendo água ultrapura e deixadas em repouso, durante 1 semana. Após esse tempo, as placas foram retiradas do recipiente e não foi observada queda de material no recipiente. A cura ocorreu durante 7 dias.

Após o processo de cura, as mini placas contendo o material precursor (assim chamado somente após o processo de cura), foram pesadas em uma mesma balança analítica e embrulhadas em papel jornal umedecido com água ultrapura, sendo armazenadas em recipientes de polietileno, também umedecidos com água ultrapura para que não houvesse surgimento de fissuras ou rachaduras provocadas pelo ressecamento do material precursor, o que poderia alterar o seu valor de área superficial específica. As placas contendo negro de fumo apresentaram coloração mais escura (cor cinza escuro) (Figura 11G) do que as placas contendo biocarvão (cor marrom claro) (Figura 11F).

Neste trabalho, os eletrodos sem aditivos serão designados por SA. Os eletrodos contendo negro de fumo e biocarvões, às temperaturas de 300 e 700 °C, serão designados por NF, BIO 300 e BIO 700, respectivamente.

**Figura 11** - a) pó de PbO antes da adição de água e sem aditivo. B1) pó de PbO e BIO 700, depois da mistura à seco. B2) pó de PbO e NF depois da mistura à seco e após algumas gotículas de água ultrapura adicionadas para a primeira mistura (adição lenta e gradual de água). C) pasta composta por PbO, aditivo BIO 700 e água ultrapura, após a mistura completa. D) eletrodos na câmara de cura. E) eletrodos sem aditivo, após a cura. F) eletrodo com aditivo BIO 700, após a cura G) eletrodo com aditivo NF, após a cura.



Fonte: Própria autora.

### 3.3. Formação Eletroquímica do Material Precursor

O processo de formação eletroquímica ocorreu em um recipiente de acrílico com 6 cm de diâmetro e 4 cm de altura. Esse recipiente foi totalmente preenchido com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Após o preenchimento do recipiente, foram imersas 3 miniplacas curadas, com distâncias de aproximadamente 1 cm entre si. A miniplaca do meio era o eletrodo de trabalho (WE), circundada por 2 contra-eletrodos positivos, em configuração positivo/negativo/positivo (p/n/p) (Figura 12a). O eletrodo de referência (RE) utilizado durante a formação foi o eletrodo de mercúrio/sulfato mercurioso ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Esse eletrodo foi posicionado à frente do eletrodo negativo (Figura 12a).

Após a imersão das miniplacas curadas em eletrólito, uma densidade de corrente constante de 5 mA  $\text{cm}^{-2}$  para cada área geométrica de 0,84  $\text{cm}^2$  foi aplicada às miniplacas (contendo duas áreas geométricas de 0,84  $\text{cm}^2$ ), que estavam ligadas, através de um circuito externo, a um ciclador de baterias (Flayever FE800-GP) (Figura 12b). O tempo de formação foi de 72 h.

A formação eletroquímica foi observada através das curvas de formação, que mostraram a variação de potencial do eletrodo negativo com o tempo (ver Apêndice A):

**Figura 12** - A) formação eletroquímica dos eletrodos e configuração da célula para carga e descarga. B) o eletrodo negativo foi conectado ao polo negativo do ciclador, os eletrodos positivos foram conectados ao polo positivo do ciclador. O eletrodo negativo foi também conectado à leitura negativa de potencial no ciclador e o eletrodo de referência foi conectado à leitura positiva de potencial no ciclador.



Fonte: Própria autora.

### 3.4. Troca de Solução

Após a formação eletroquímica dos eletrodos, esses foram colocados em um recipiente de acrílico totalmente preenchido com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os eletrodos foram deixados completamente imersos nessa solução durante 1h. Depois deste período, os eletrodos foram colocados em outro recipiente de acrílico totalmente preenchido com nova solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Essa troca foi realizada por 5h, com o objetivo de que a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  saísse completamente dos poros, os quais deveriam ser preenchidos pela nova solução. Essa etapa é importante para que o material ativo negativo se adeque à solução de carga e descarga, pois nesse novo ambiente há mudança de propriedades físico-químicas no material e na solução, como mudança nas solubilidades de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{PbSO}_4$ , mudança no formato e tamanho de cristais de  $\text{PbSO}_4$  nucleados e depositados na superfície de Pb, mudança de pH no interior dos poros do material ativo negativo, por exemplo (Bode, 1977; Takehara, 2000; Yamaguchi et al., 2000; Knehr et al., 2014, Pavlov 2017).

A carga e descarga de uma bateria chumbo-ácido são realizadas em uma solução de 4,6 mol  $\text{L}^{-1}$  porque, durante recarga do eletrodo negativo, parte do  $\text{PbSO}_4$  não é revertido a Pb, o que diminui a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em solução e parte da solução também é perdida por causa das reações paralelas de evolução de hidrogênio e oxigênio (Rand e Moseley, 2017; Pavlov 2017).

### 3.5. Carga e Descarga

Após a troca de solução, os eletrodos, dispostos na mesma configuração da etapa de formação, foram posicionados em nova célula de acrílico contendo solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol  $\text{L}^{-1}$ . O eletrodo de referência utilizado foi de (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 M).

A programação do ciclador foi a seguinte:

- Limite superior de potencial: 1100 mV (eletrodo carregado);
- Limite inferior de potencial: 750 mV (eletrodo descarregado);
- $I_c$  (corrente utilizada na carga): 7 mA;
- $I_d$  (corrente utilizada na descarga): 1 mA, 2 mA, 3 mA, 5 mA e 9 mA.

Após uma carga em modo de corrente constante (galvanostática) até 1100 mV, da leitura de potencial do eletrodo negativo em relação ao eletrodo de referência, ocorria uma descarga galvanostática em um valor de corrente selecionado. Após a descarga, iniciava-se uma nova carga galvanostática e isso ocorria até a descarga galvanostática para o último valor de corrente selecionada.

### *3.5.1. Medida de Capacidade*

As medidas de capacidade foram realizadas com base na Lei de Peukert empregando-se as Equações 4 e 6.

## **3.6. Medidas de Estrutura de Poros e Área Superficial**

As medidas de estrutura de poros e área superficial foram obtidas por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>), à temperatura de 77,3 K, pelo equipamento ASAP 2020 PLUS (Micromeritics), que se encontra no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP) da Universidade Federal de Uberlândia.

## **3.7. Infravermelho Por Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada**

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro FTIR Cary 630 (Agilent) no modo de reflexão total atenuada, na faixa de número de onda de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>. O equipamento se encontra no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP) da Universidade Federal de Uberlândia.

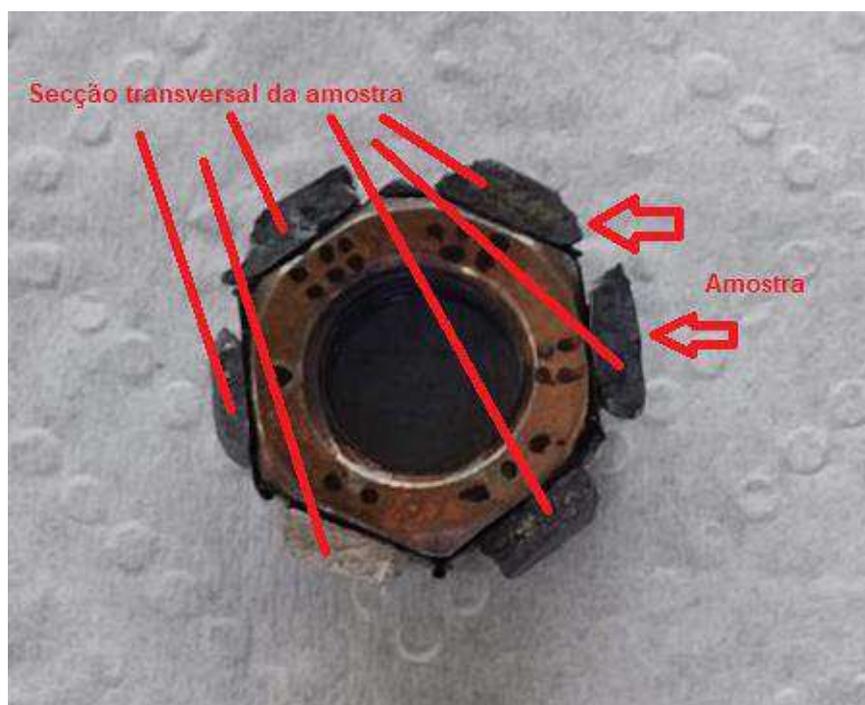
## **3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos eletrodos foram obtidas empregando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Tescan e modelo VEGA 3 MLU, que se encontra no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) da Universidade Federal de Uberlândia.

As imagens por MEV das secções transversais dos materiais foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Hitachi e modelo TM3000, que se encontra no Instituto de Inovação SENAI em Eletroquímica (ISI – Curitiba - Paraná).

A Figura 13 mostra a configuração das amostras no porta amostras para obtenção das imagens da secção transversal dos materiais estudados. As amostras foram fixadas ao porta amostras por meio de fitas adesivas de carbono.

**Figura 13** - Configuração das amostras para obtenção das imagens por MEV de suas secções transversais.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.9. Análise de Tamanho de Partícula

As análises de tamanho de partícula foram realizadas no granulômetro a laser da marca Microtrac e modelo Bluewave, que se encontra no Instituto de Inovação SENAI em Eletroquímica (ISI – Curitiba - Paraná).

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1. Caracterização dos Aditivos**

#### *4.1.1. Seleção dos Aditivos*

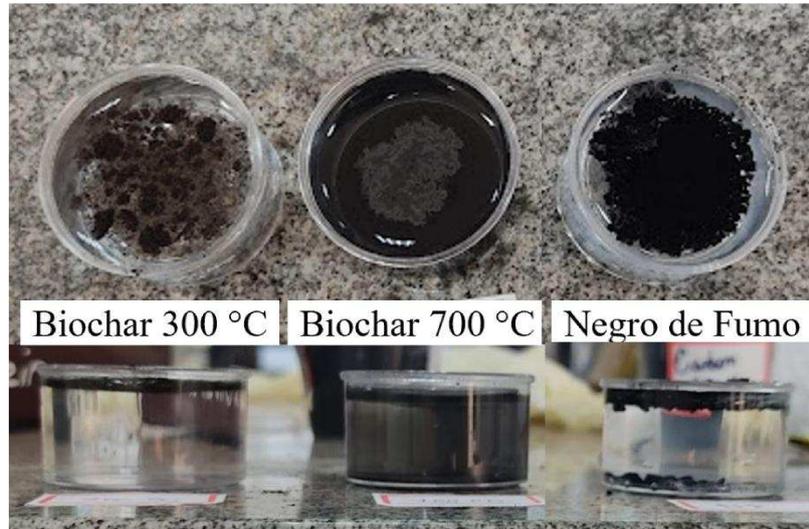
O negro de fumo Vulcan XC- 72R (NF), fabricado pela empresa Cabot, foi selecionado por ser amplamente utilizado na indústria de baterias e em trabalhos acadêmicos nessa área (Du et al., 2018). O biocarvão foi selecionado como aditivo pois, além de ser um material barato e oriundo de fontes renováveis, suas propriedades físicas e químicas, como tamanho de partícula, porosidade, elevado teor de carbono e diversidade de grupos funcionais, são promissoras para melhorar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos negativos de baterias chumbo-ácido (Seção 1.5).

#### *4.1.2. Comportamento dos Aditivos em Água*

Quantidades semelhantes de aditivos foram colocadas em um recipiente preenchido com água ultrapura. Um experimento similar foi realizado em uma fábrica brasileira de baterias chumbo-ácido para seleção de aditivos que foram inseridos à massa positiva (Assunção et al., 2022). A importância desse experimento está associada à hipótese de que um aditivo com uma melhor dispersão em água resulte em um aditivo com uma melhor dispersão pela pasta, confeccionada à base de PbO e água.

A Figura 14 mostra as imagens dos recipientes contendo os diferentes aditivos adicionados à água ultrapura.

**Figura 14** - Visão superior e frontal dos aditivos em água ultrapura.



Fonte: Própria autora.

Estes experimentos mostraram que o aditivo BIO 700 se dispersa mais favoravelmente em água ultrapura em comparação aos outros dois aditivos. O BIO 300 se acumula na superfície da água enquanto o NF se distribui entre a superfície da água (maior parte) e o fundo do recipiente. Estas observações evidenciam que os aditivos possuem diferentes propriedades físico-químicas, tais como: hidrofobicidade e densidade. Por sua vez, essas propriedades são dependentes da porosidade, do tamanho de partícula, dos grupos funcionais presentes no aditivo, etc (Moseley et al., 2018). Uma vez que estes fatores podem influenciar significativamente o desempenho do eletrodo negativo, é importante que sejam avaliados. Assim, visando obter informações sobre estes fatores, os aditivos de carbono foram caracterizados pelas técnicas de infravermelho, adsorção de  $N_2$  e MEV.

#### *4.1.3. Infravermelho dos Aditivos*

Em decorrência dos resultados mostrados na seção anterior e dos debates em torno dos efeitos provocados por grupos funcionais ácidos e básicos nas superfícies dos aditivos e suas relações com um melhor desempenho eletroquímico da bateria (Wang et al., 2015; Moseley et al., 2018; Bozkaya et al., 2021; Yin et al., 2021; Tao et al., 2023; Wang et al., 2023; Sun et al., 2023), os aditivos NF, BIO 700 e BIO 300 foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. O BIO 300 foi

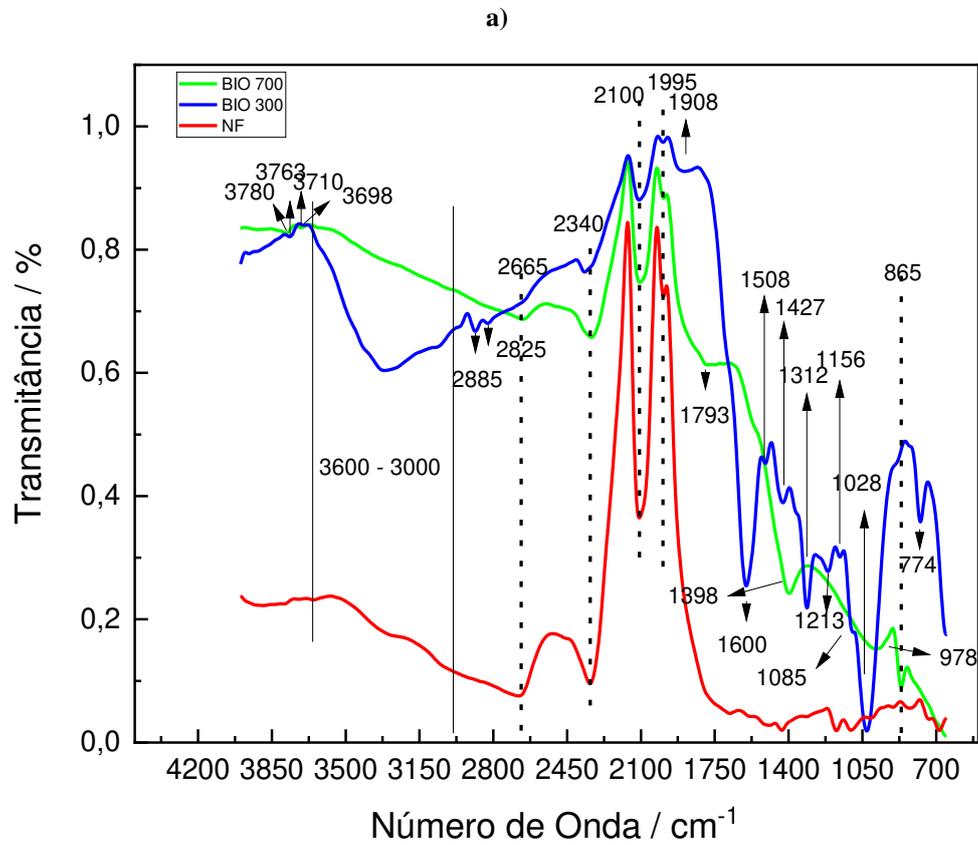
utilizado apenas para fins de comparação entre os aditivos e não fará parte dos experimentos realizados nas placas de baterias.

Durante o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica, para a produção de biocarvão, ocorre a decomposição da hemicelulose (mais pronunciada entre 220 e 315 °C), da celulose (mais pronunciada entre 315 e 400 °C) e da lignina (decomposição ocorre de 160 a 900 °C) (Yang et al., 2007). É importante ressaltar que a lignina é um dos componentes utilizados industrialmente na placa negativa de baterias chumbo-ácido, na forma de lignosulfonatos, que são obtidos através da sulfonação das moléculas de lignina, utilizando-se ácido sulfúrico concentrado (Pavlov, 2017). Os objetivos dos lignosulfonatos aplicados à placa negativa são o de aumentar a área superficial e estabilizar essa no material ativo negativo, durante as ciclagens, mantendo sua capacidade (Seção 1.2). Assim, é esperado que a utilização de um aditivo de carbono que possua lignina na sua estrutura possa afetar positivamente o desempenho eletroquímico da placa negativa.

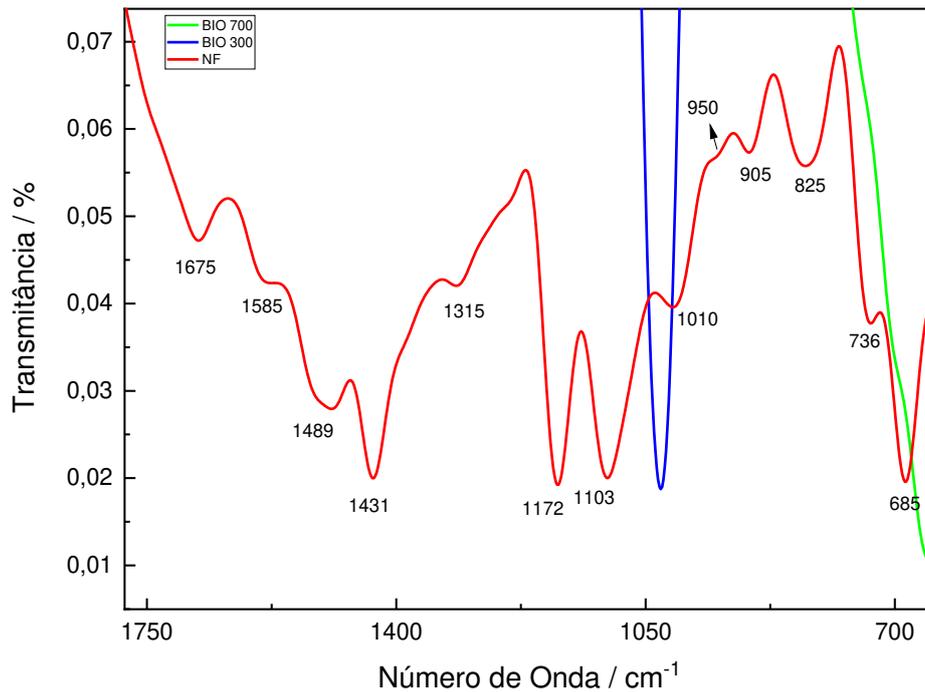
Diferente do biocarvão, que advém da decomposição térmica (pirólise) da biomassa, que é uma fonte de energia renovável (Seção 1.5), o negro de fumo advém da decomposição térmica (pirólise) ou combustão incompleta de hidrocarbonetos derivados do petróleo, fonte de energia não renovável (Ma et al., 2014; Fan et al., 2020; Okoye et al., 2021). As temperaturas de pirólise para obtenção do negro de fumo variam entre 1600 K (1326, 85 °C) e 2200 K (1926,85 °C) (Gautier et al., 2015). O negro de fumo Vulcan XC 72R é produzido através do método denominado “*furnace black*”, no qual a matéria prima (óleos aromáticos pesados advindos do petróleo ou gás natural) é introduzida em um forno de reação, contendo um fluxo de gás quente que atomiza e vaporiza os hidrocarbonetos, decompondo esses termicamente em atmosfera com suprimento limitado de ar (pirólise), à temperatura de aproximadamente 1400 °C. Após esse processo, há um fluxo de negro de fumo, do forno de reação para os trocadores de calor. O negro de fumo é então resfriado e em seguida coletado em filtros de manga (Khatib; Hameed, 2011; *International Carbon Black Association (ICBA)*, 2016).

A Figura 15 mostra os espectros de infravermelho dos 3 aditivos, após normalizados e suavizados.

**Figura 15** – a) Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Reflectância Total Atenuada (ATR) dos aditivos NF (vermelho), BIO 700 (verde) e BIO 300 (azul). As linhas pretas pontilhadas correspondem a bandas que estão presentes em mais de um aditivo. b) Amplificação das bandas entre 1800 e 600  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de infravermelho do NF.



b)



Fonte: Própria autora.

A análise da Figura 15a mostra a ocorrência de várias bandas no BIO 300 que desaparecem no BIO 700. Essas bandas se encontram entre os intervalos de 1910 a 700  $\text{cm}^{-1}$  e nos intervalos de 3600 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Com o aumento da temperatura de pirólise, aumenta-se o grau de carbonização do biocarvão e, portanto, deve-se observar uma diminuição no número de bandas na região do infravermelho para este material. Este comportamento é observado nos espectros apresentados na Figura 15a, principalmente para as bandas entre 3600 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  e entre 3000 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas estão associadas a grupos hidroxila e são frequentemente observadas para biocarvões pirolisados em menores temperaturas (abaixo de 500 °C). A ausência da banda entre 3600 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  no BIO 700 indica a degradação da hemicelulose e celulose da biomassa (Dias Júnior et al., 2019; Tomczyk et al., 2020; Fernandes et al., 2020). As bandas entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  e 1700  $\text{cm}^{-1}$  também diminuem com o aumento da temperatura de pirólise: A banda bem definida em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  no BIO 300 está associada com as vibrações de anéis benzênicos, indicando compostos fenólicos derivados da lignina. A banda entre 1000 e 1150  $\text{cm}^{-1}$ , seguida da banda em 1156  $\text{cm}^{-1}$  no BIO 300, corresponde às vibrações nas ligações C-O-C das celulosas e hemicelulosas. A banda em 1312  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às

vibrações C-O providas de anéis de siringol (grupo fenol). A banda intensa em  $1029\text{ cm}^{-1}$  corresponde a unidades de guaiacol. Nenhuma dessas bandas é observada no BIO 700, mais uma vez indicando o elevado grau de degradação da celulose, hemicelulose e lignina com o aumento de temperatura de pirólise (Salim et al., 2021). A banda em  $1793\text{ cm}^{-1}$ , no BIO 700, está associada com as vibrações das ligações C=O de ácidos carboxílicos e a banda em  $1398\text{ cm}^{-1}$  está associada com as vibrações nas ligações de grupos de carboxilatos  $\text{COO}^-$  (Cabaniss et al., 1998; Li et al., 2022).

O aumento da temperatura de pirólise na produção desses materiais, derivados da biomassa lignocelulósica, está associado ao aumento de sua aromaticidade, causado pela perda de grupos funcionais como hidroxilas e carbonilas (desidratação e desoxigenação), principalmente. Com o aumento da aromaticidade desses materiais, ocorre aumento de grupos funcionais com caráter básico e diminuição de grupos funcionais com caráter ácido nas suas superfícies (Tahir et al., 2019; Fernandes et al., 2020; Tomczyk et al., 2020).

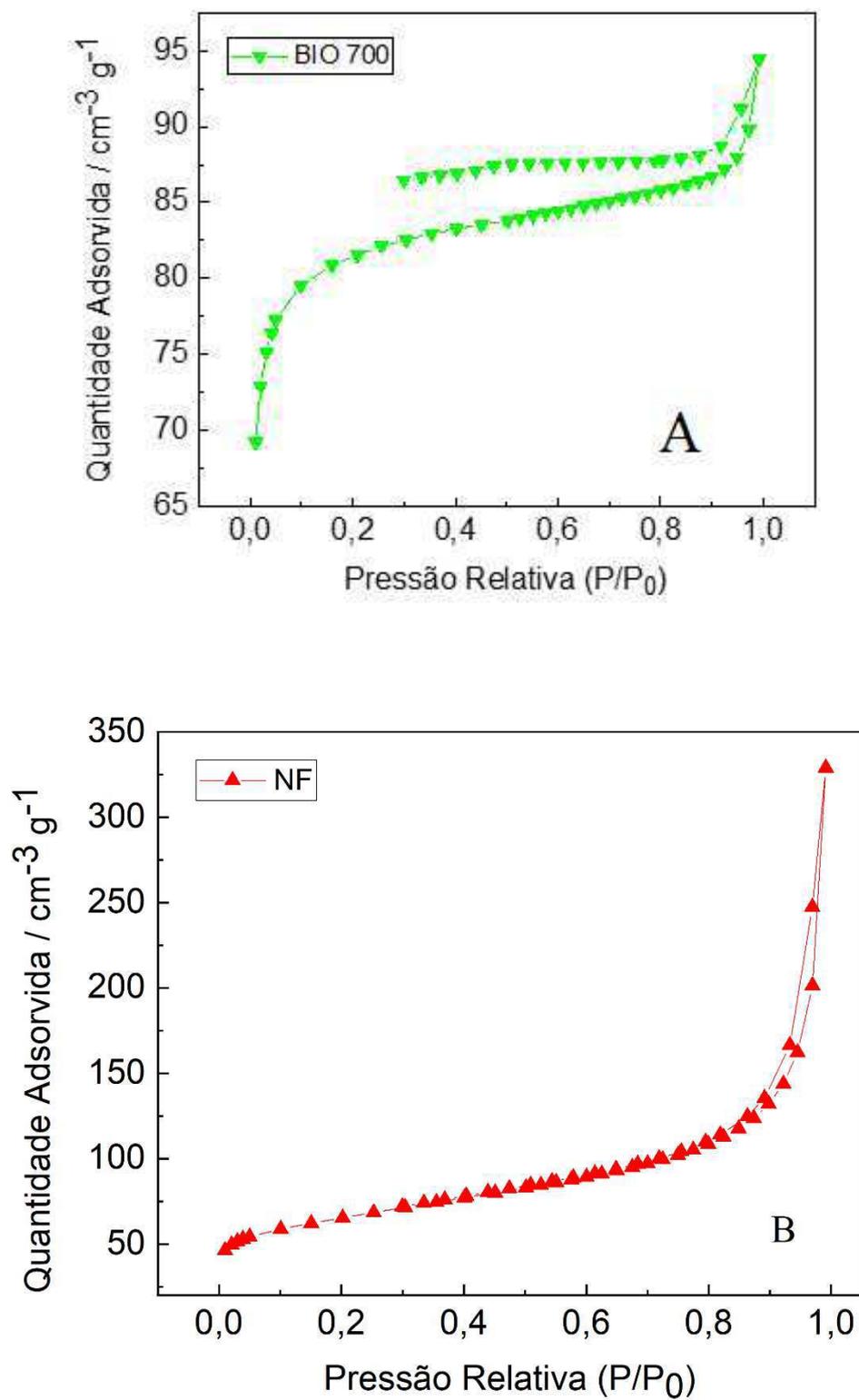
No espectro de NF, a banda entre  $3600$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 15a) pode ser devida à umidade absorvida ou a grupos hidroxila. No intervalo entre  $1800$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 15b), aparecem as bandas em  $1585$  (associada a grupos hidroxila ou carbonila) e em  $1103\text{ cm}^{-1}$  (associada as vibrações nas ligações C-O) (Zappiello et al., 2016). A banda em  $1675$  está associada as vibrações nas ligações de grupos carboxílicos (C=O), os quais se encontram próximos a anéis aromáticos. As bandas abaixo de  $950\text{ cm}^{-1}$  estão associadas as vibrações nas ligações do tipo C-H de estruturas aromáticas (Carmo et al., 2009). O NF parece ter uma superfície com grupos funcionais de caráter mais ácido do que o BIO 700, assim como o BIO 300.

Alguns estudos indicam que o caráter hidrofílico de materiais carbonáceos está associado à presença de grupos funcionais mais ácidos enquanto o caráter hidrofóbico está associado a grupos funcionais mais básicos (Tomczyk et al., 2020; Hu et al., 2022). Na contramão desses estudos, há outros trabalhos demonstrando que a hidrofilicidade de materiais carbonáceos pirolisados aumenta com o aumento de temperatura de pirólise (Kinney et al., 2012; Marshall et al., 2019; Edeh; Malek, 2021; Li et al., 2022). Assim, fica evidente que a correlação entre os grupos funcionais e a hidrofilicidade de materiais carbonáceos não é trivial. Apesar destas controvérsias, os resultados obtidos nesta tese mostraram que o BIO 700 é o aditivo mais hidrofílico, o que pode ser atribuído à maior diversificação entre grupos básicos e ácidos na sua superfície (Song et al., 2023), justificando a maior dispersão deste material em água em comparação ao BIO 300 e NF.

#### *4.1.4. Estrutura de Poros dos Aditivos*

A estrutura de poros do aditivo é uma propriedade muito importante para o desempenho da bateria, pois afeta tanto o transporte do eletrólito, de reagentes e produtos quanto a área eletroquimicamente ativa, influenciando fortemente, portanto, a velocidade das transferências eletrônicas. Assim, visando obter informações sobre a estrutura de poros dos aditivos foram registradas curvas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> nos aditivos BIO 700 e NF (Figura 16).

Figura 16 - Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>: A) BIO 700, B) NF.



Fonte: Autoria Própria.

As isotermas do BIO 700 e de NF são do tipo IV, que é a combinação de uma isoterma do tipo I (típica de materiais microporosos) com uma isoterma do tipo II (típica de materiais mesoporosos), demonstrando que nesses dois aditivos há presença de micro e mesoporos. Isotermas do tipo IV possuem histerese, indicando que o caminho de adsorção de N<sub>2</sub> é diferente do caminho de dessorção, dentro dos poros dos materiais. A adsorção que ocorre a pressões relativas abaixo de 0,2, que é a região de preenchimento dos microporos, é mais pronunciada para o BIO 700 do que para o NF, indicando que o primeiro possui maior volume específico de microporos em relação ao segundo. Na região de pressão relativa acima de 0,2, que é a região de preenchimento de mesoporos, a adsorção no NF é mais pronunciada, indicando que esse material possui maior volume específico de mesoporos em relação ao BIO 700 (Lowell; Shields, 2011; Teixeira et al., 2001).

A Tabela 1 mostra os resultados de área superficial BET, área superficial interna de microporos, área superficial externa, volume específico total e diâmetro de poros do BIO 700 e NF.

**Tabela 1** - Área superficial específica (BET), área superficial interna de microporos, área superficial externa, volume específico total (*single point*) e tamanho de poros (dessorção BJH) dos aditivos BIO 700 e NF.

<b>Aditivo</b>	<b>A / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>A<sub>in</sub> / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>A<sub>ext</sub> / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>V / cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>d / nm</b>
BIO 700	237 ± 11	199	37	0,14	11
NF	213 ± 4,6	67	146	0,46	17

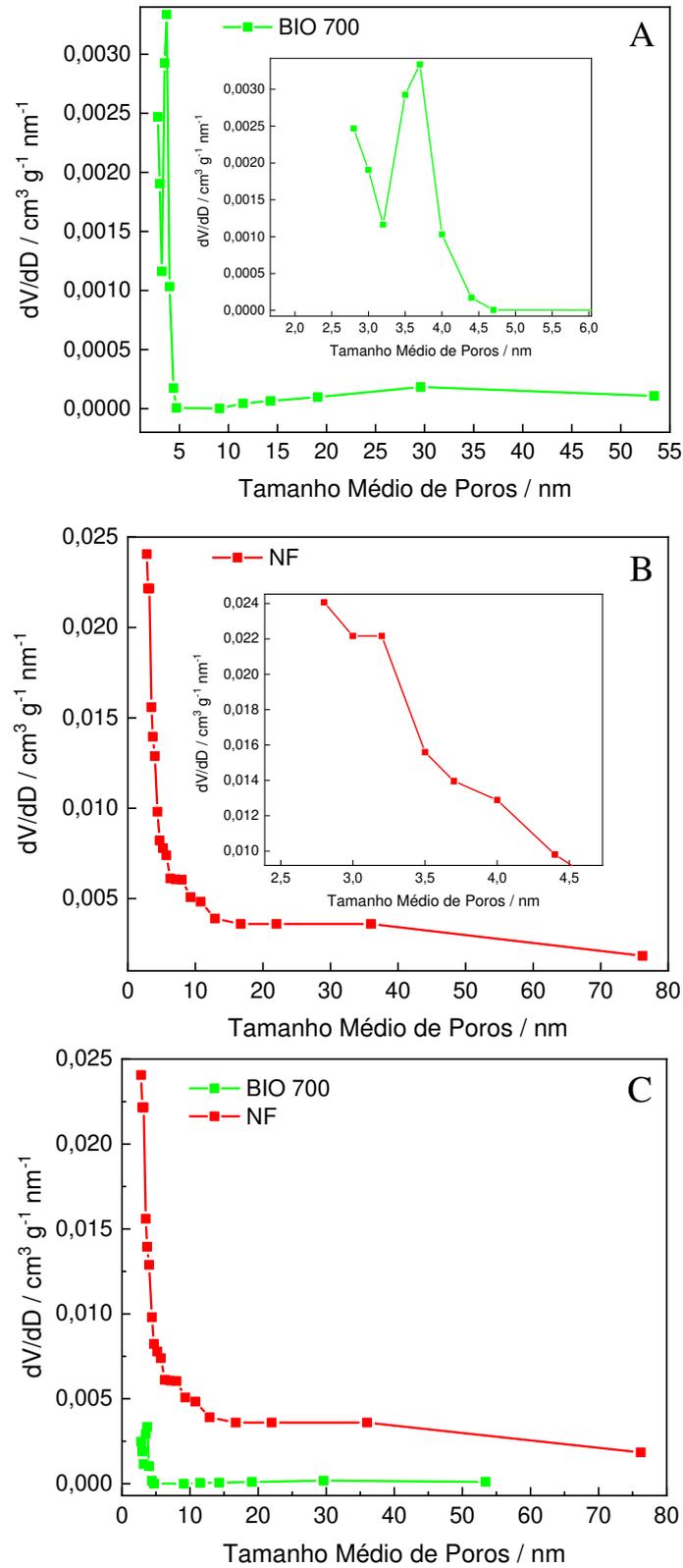
A – Área superficial específica BET. A<sub>in</sub> – Área superficial interna BET. A<sub>ext</sub> – Área superficial externa BET. V – Volume específico total de poros. d – Diâmetro de poros.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 1 mostra que os dois aditivos possuem valores de área superficial específica BET semelhantes, a diferença maior é encontrada no tipo de área superficial: Enquanto no BIO 700 a maior parte da área superficial específica deve-se à área superficial interna de microporos, no NF a maior parte de área superficial específica deve-se à área superficial externa de poros. O volume específico total de poros do NF é 3,3 vezes maior do que o volume específico total de poros encontrado no BIO 700. O diâmetro de poros de ambos os materiais é semelhante.

A Figura 17 mostra a distribuição de tamanho de poros dos aditivos.

**Figura 17** – Distribuição de tamanho de poros (BJH dessorção) de: a) BIO 700, b) NF, c) gráficos sobrepostos das distribuições de tamanho de poros para BIO 700 e NF.



Fonte: Autoria Própria.

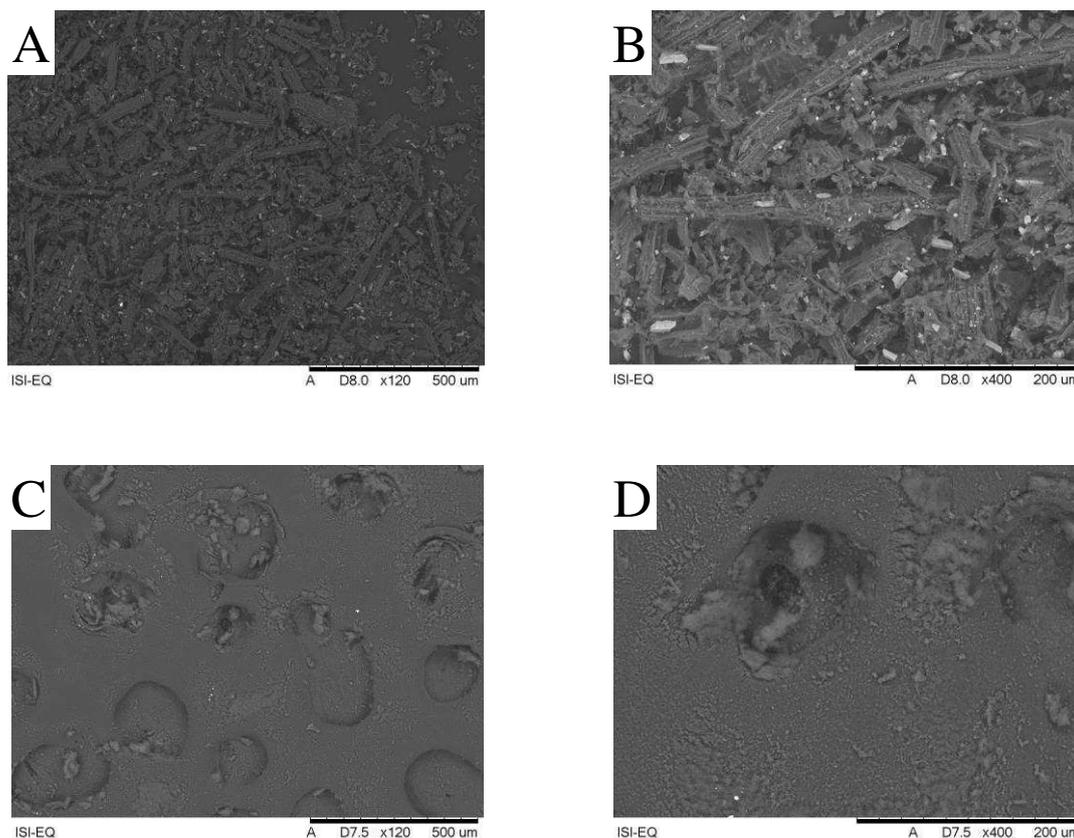
Ambos os materiais possuem picos máximos na região de mesoporos menores (para o NF, o pico máximo encontra-se em aproximadamente 3 nm e para o BIO 700, o pico máximo encontra-se em aproximadamente 4 nm) e uma crescente em direção à região de microporos (abaixo de 2 nm) (Figuras 17a e 17b). Esse último comportamento pode ser observado, apesar da limitação da técnica de adsorção de N<sub>2</sub> (limite de pressão do equipamento e das características físico-químicas do adsorbato utilizado) em alcançar as regiões de microporos (abaixo de 2 nm) e de macroporos (acima de 50 nm) (pressões maiores são necessárias para essas regiões e outros tipos de adsorbato, como mercúrio, por exemplo) (Lowell; Shields, 2011; Teixeira et al., 2001). O NF possui uma banda na região de mesoporos maiores, que inicia acima de 10 nm e que possui um máximo em aproximadamente 35 nm. No BIO 700 também ocorre o surgimento de uma banda na região de mesoporos maiores, que inicia acima de 10 nm, com um máximo em aproximadamente 30 nm (Figura 17c). Enquanto a banda, na região dos mesoporos maiores, para o NF, vai até aproximadamente 80 nm, para o BIO 700 vai até aproximadamente 55 nm. Todas essas informações mostram uma maior heterogeneidade na distribuição de tamanho de poros, na região de mesoporos maiores, para o NF em relação ao BIO 700.

As características de estrutura de poros encontradas no BIO 700 devem-se à temperatura de pirólise relativamente alta. Quanto maior a temperatura de pirólise, maior tende a ser a área superficial do material (a área superficial específica BET do BIO 300 resultou em  $0,6 \pm 0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  através da adsorção de N<sub>2</sub>) e maior a sua estrutura de microporos, a qual resulta de uma maior volatilização de matéria orgânica e inorgânica com o aumento de temperatura. Isso ocorre, pois, os espaços vazios deixados pela matéria volatilizada são responsáveis pela formação dos microporos no material carbonáceo final (Tomczyk et al., 2020).

#### *4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura dos Aditivos*

Para avaliar a morfologia dos diferentes aditivos estudados, usou-se a técnica de MEV. As imagens obtidas nestes estudos são apresentadas na Figura 18.

**Figura 18** – Imagens obtidas por MEV das superfícies dos aditivos: a) BIO 700 (120x), b) BIO 700 (400x), c) NF (120x), d) NF (400x).



Fonte: Autoria própria.

Enquanto as imagens do BIO 700 mostram partículas mais esparsas, com bordas bem definidas (Figuras 18a e 18b), as imagens do NF mostram um material mais aglomerado, não sendo possível visualizar as suas bordas nas ampliações utilizadas pelo equipamento (Figuras 18c e 18d) (ver as definições para os termos “partícula primária”, “agregado de partículas” e “aglomerado de partículas” do negro de fumo em *International Carbon Black Association* (ICBA), 2016). Contudo, a literatura tem mostrado, por meio da técnica de MET, que as partículas de NF possuem tamanho na escala de nanômetros e morfologia aproximadamente esférica, o que poderia justificar uma maior tendência à aglomeração (Chiu et al., 2009; Liu et al., 2010; Babakhani, 2019).

#### 4.1.6. Tamanho Médio de Partícula dos Aditivos

Buscando complementar as informações fornecidas pela técnica de MEV, realizou-se a análise de tamanho de partículas dos aditivos BIO 700 e NF em um granulômetro a laser. É importante ressaltar que as amostras foram preparadas em água

ultrapura e agitadas, manualmente, antes de serem colocadas no granulômetro, para que reproduzissem as condições encontradas durante o preparo da pasta de chumbo-ácido. Por isso, evitou-se o uso do ultrassom para este estudo. Os resultados obtidos nestes estudos são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Tamanho de Partículas para BIO 700 e NF.

<b>Aditivo</b>	<b>Tamanho de partículas / <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Fração de partículas / %</b>
BIO 700	234,0	34,5
	84,6	33,5
	32,1	24,9
	11,9	7,1
NF	46,5	18,4
	15,5	62,2
	7,5	19,4

Fonte: Autoria Própria.

Da Tabela 2 observa-se que 34,5%, 33,5%, 24,9% e 7,1% das partículas de BIO 700 possuem tamanho *igual ou abaixo* de 234  $\mu\text{m}$ , 84,6  $\mu\text{m}$ , 32,1  $\mu\text{m}$  e 11,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente e que 18,4%, 62,2% e 19,4% das partículas de NF possuem tamanho *igual ou abaixo* de 46,49  $\mu\text{m}$ , 15,45  $\mu\text{m}$  e 7,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A Tabela 2 mostra que o BIO 700 apresenta partículas consideravelmente maiores do que o NF. Para esse último, a maior parte das partículas (62,2 %) possuem tamanho igual ou abaixo de 15  $\mu\text{m}$  e acima de 7,5  $\mu\text{m}$ . Para o BIO 700 observou-se uma maior distribuição de tamanho de partículas.

Essa análise demonstrou que o BIO 700 possui uma maior distribuição de tamanho de partículas em relação ao NF e isso poderia explicar, em parte, a menor tendência de aglomeração das partículas desse material em comparação ao NF. Esses resultados são também consistentes com a hidrofobicidade encontrada no NF e a hidrofiliabilidade encontrada no BIO 700, porque essas, além da estrutura química superficial do material, estão também relacionadas à distribuição do tamanho de partículas e à morfologia dessas partículas (Chiu et al., 2009; Liu et al., 2010; Babakhani, 2019; Song et al., 2023).

Contudo, também deve-se levar em conta que a superfície do BIO 700 possui maior variação entre grupos funcionais ácidos e básicos em relação ao NF, que possui grupos mais ácidos (Subseção 4.1.3), o que também pode explicar, em parte, a

hidrofilicidade do BIO 700 e a hidrofobicidade do NF (Marshall et al., 2019; Malek, 2021; Li et al., 2022; Song et al., 2023).

## 4.2. Análise da Estrutura de Poros do Material Precursor

A estrutura de poros dos eletrodos é um dos fatores determinantes para o desempenho da bateria chumbo-ácido, pois as reações eletroquímicas ocorrerão nas superfícies e/ou no interior dos poros. Contudo, a relação entre a estrutura de poros e a melhora em propriedades eletroquímicas da bateria, ainda não está totalmente estabelecida e tem sido tema de intensos debates (Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018, Zhang et al., 2021; Zhang et al., 2022). Assim, é de extrema importância a análise das correlações da melhora no desempenho eletroquímico da bateria com as mudanças da estrutura de poros dos eletrodos.

### 4.2.1. Estrutura de Poros do Material Precursor Contendo NF

A Tabela 3 mostra a área superficial específica (BET), o volume específico total (dessorção BJH) e o diâmetro de poros (dessorção BJH) para os materiais precursores em relação à cada uma das concentrações de aditivo.

**Tabela 3** - Área superficial específica (BET), volume específico total (dessorção BJH) e tamanho de poros (dessorção BJH) do material precursor.

Aditivo	Composição / % (m:m)	A / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>esp</sub> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	d <sub>m</sub> / nm
AS	0	0,54 ± 0,003	0,005	28
	0,5	0,44 ± 0,02	0,004	29
	1,0	0,22 ± 0,02	0,003	32
	2,0	0,76 ± 0,03	0,006	32
	3,0	0,30 ± 0,03	0,004	28,5
BIO700	0,5	0,78 ± 0,06	0,006	24
	1,0	1,41 ± 0,06	0,009	23
	2,0	2,08 ± 0,05	0,020	29
	3,0	2,76 ± 0,06	0,010	18

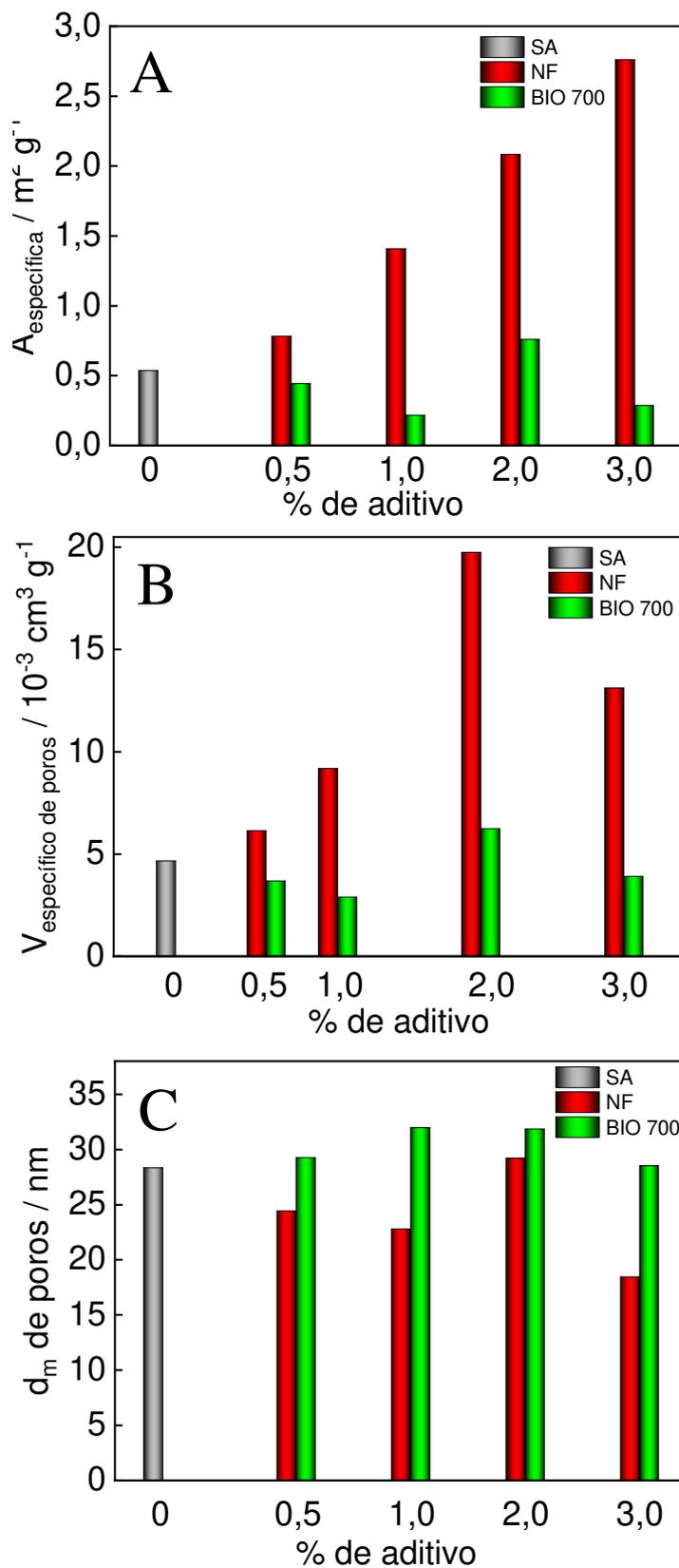
V<sub>esp</sub> – volume específico total de poros.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 19 mostra graficamente os resultados da Tabela 3.



**Figura 19** - A) área superficial específica BET, B) volume específico total de poros, C) diâmetro de poros dos materiais precursores com (NF e BIO) e sem aditivo (SA).



Fonte: Própria autora.

A Figura 19a mostra que área superficial específica do material precursor preparado com NF aumenta com o aumento da porcentagem do aditivo, sendo que o material contendo 3% de NF apresentou uma área específica aproximadamente seis vezes maior do que a do material sem aditivo. Para o volume específico total de poros do material precursor preparado com NF também foi observado um aumento contínuo para porcentagens de aditivo de até 2 %, seguido por uma queda para o material contendo 3% de NF (Figura 19b). O diâmetro de poros do material precursor contendo NF não variou tão intensamente com a porcentagem de NF quanto a área superficial específica e o volume específico total de poros (Figura 19c). Comparado ao NF, o BIO 700 produziu materiais precursores com menores áreas superficiais específicas e menores volumes específicos totais de poros independentemente de sua porcentagem no material precursor. Os diâmetros de poros dos materiais precursores preparados com BIO 700 foram maiores do que os observados para o material sem aditivo e com NF.

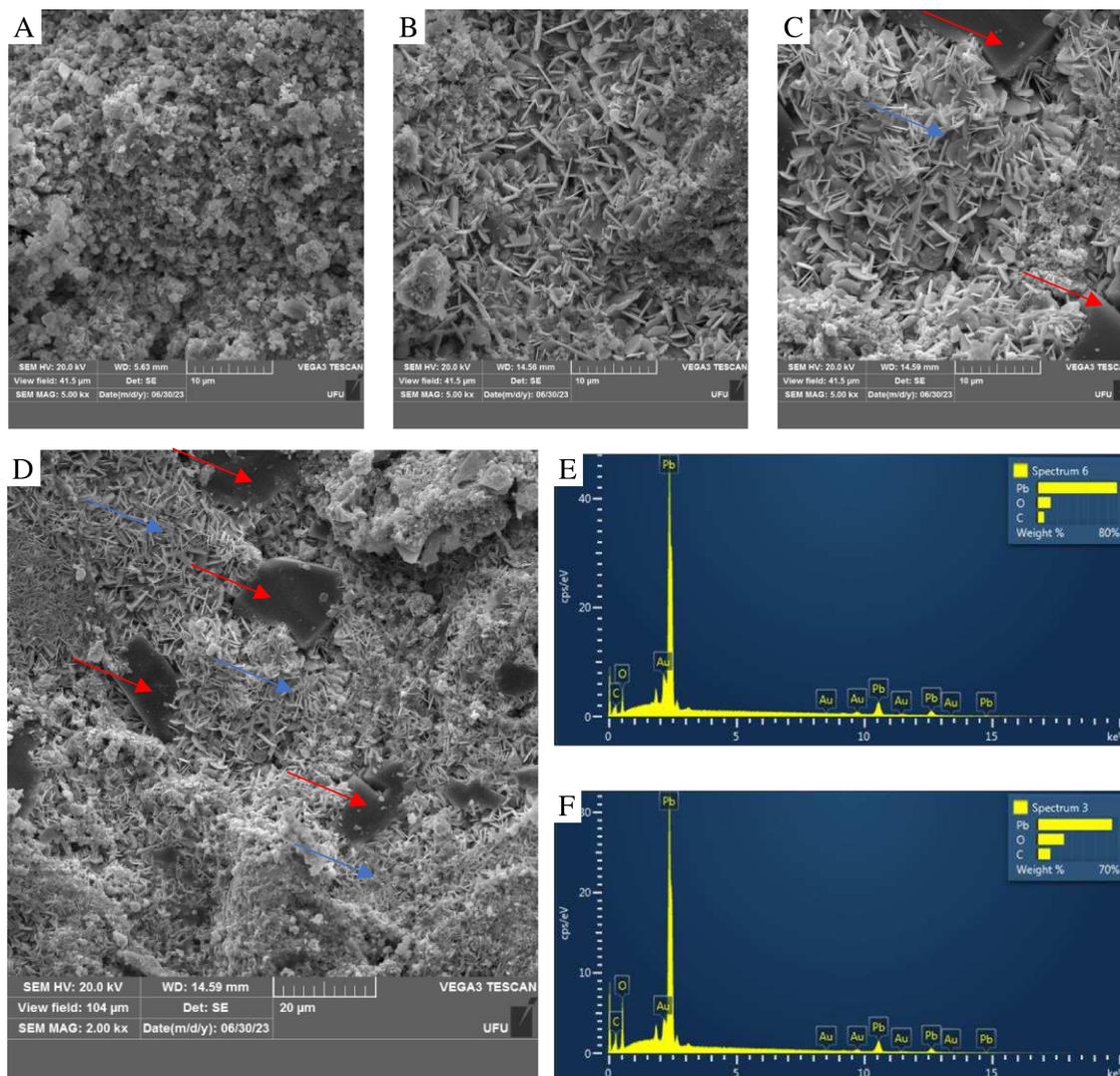
As Figuras 18c e 18d sugerem que o NF possui maior tendência em formar aglomerados do que o BIO 700, provavelmente, em parte, por efeito do seu menor tamanho de partículas (Subseção 4.1.6). Assim, o NF parece formar uma nova estrutura de poros pelo material precursor, indicada pelas diferenças nos volumes específicos totais de poros com o aumento da porcentagem de NF e por um aumento de área superficial específica com o aumento da porcentagem de NF. Em contrapartida, o aditivo BIO 700, pelo menos em relação à quantificação da estrutura porosa do material precursor, permanece bastante semelhante ao SA.

O aumento da quantidade e tamanho de aglomerados de NF em relação ao aumento de concentração dessas partículas, no material precursor, pode explicar a diminuição de diâmetro de poros do material precursor contendo NF em relação ao SA e ao BIO 700. Diferentemente, a maior dispersão das partículas de BIO 700 pelo material precursor, em relação ao NF, seja por boa afinidade química ou física com o material precursor e/ou por uma menor tendência em formar aglomerados entre suas partículas, pode explicar as semelhanças nas quantificações da estrutura porosa desse material em relação ao material sem aditivo. Além disso, não se pode descartar a hipótese alternativa de que o BIO 700 não possua boa dispersão no material precursor, por uma falta de afinidade química ou física com esse, ocasionando a semelhança entre estrutura porosa do material com BIO 700 ao material sem aditivo.

Para comprovar ou rechaçar as hipóteses propostas no parágrafo anterior, os diferentes materiais precursores foram analisados com a técnica de MEV.

A Figura 20 mostra as imagens por MEV das superfícies de algumas placas preparadas sem aditivo (SA) e com NF, após o processo de cura.

**Figura 20** – Imagens por MEV das superfícies das placas contendo diferentes materiais precursores: A) sem aditivo, b) 0,5 % de NF, C) 1% de NF, imagens com ampliação de 5.000 x. D) 1% de NF com ampliação de 2.000 x. Espectros de EDS do material sem aditivo (E) e do material contendo 0,5 % de NF (F). Setas azuis destacam algumas partículas de compostos de PbO e setas vermelhas destacam alguns aglomerados de partículas de NF em C) e D).



Fonte: Autoria Própria.

É possível observar da Figura 20 que com o aumento da porcentagem de NF na superfície do material precursor, há um aumento na quantidade e tamanho de aglomerados dessas partículas (Figuras 20 b-c), os quais se tornam visíveis na concentração de 1%. A Figura 20d apresenta a imagem do material precursor contendo 1 % de NF em uma menor

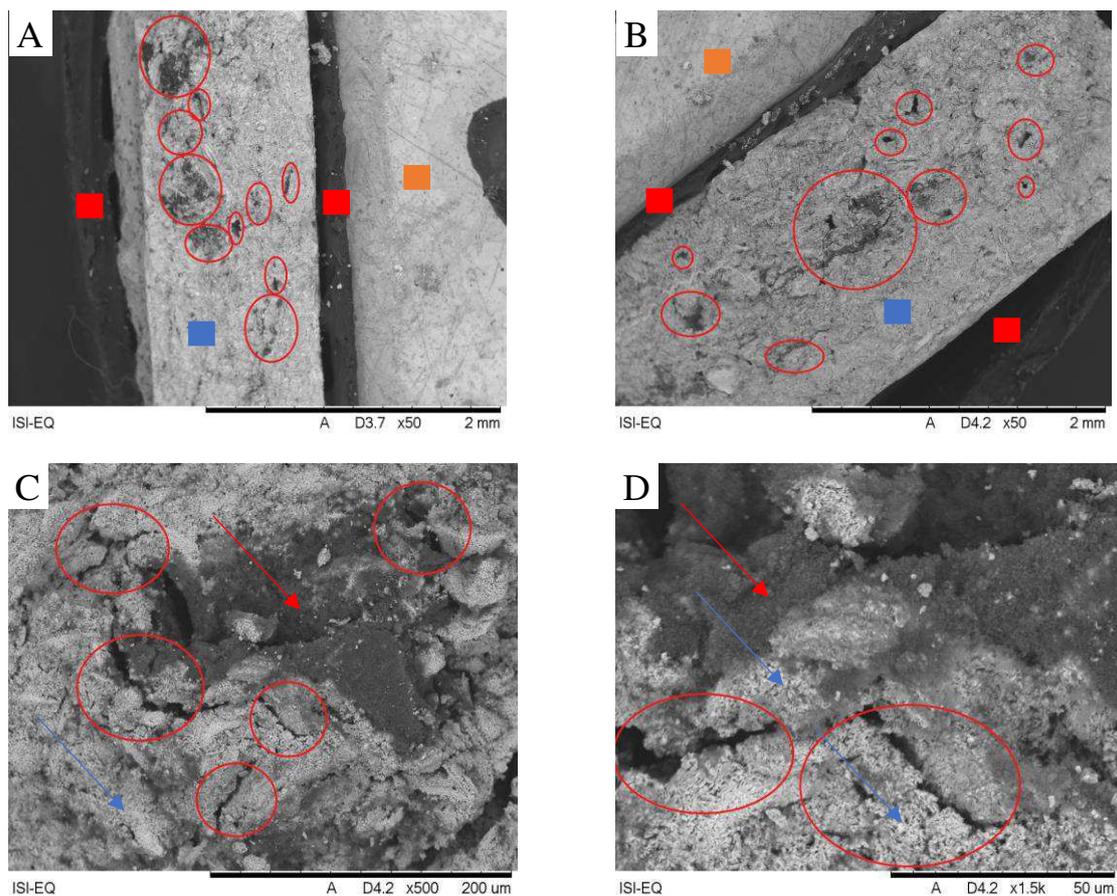
ampliação (2.000 x). Nessa ampliação, podem ser observados aglomerados de partículas de NF contendo tamanho em torno de 20  $\mu\text{m}$ .

O espectro de EDS, na Figura 20e, para o material sem aditivo, mostra, além dos picos para Pb e oxigênio elementares, um pico para o carbono elementar, sugerindo a presença de carbono nessa amostra. Isso pode ser explicado pela formação de compostos resultantes da hidratação e carbonatação do PbO, em contato com o ar e a umidade: A hidrocerussita é um desses compostos (Bode, 1977; Pavlov, 2017; Carvalho, 2019).

Os aglomerados de partículas de NF em 0,5%, possivelmente, são perceptíveis apenas pelo aumento de intensidade do pico de carbono elementar (Figura 20f), nessa amostra, em relação à amostra sem aditivo (Figura 20e) e não visualmente da micrografia (Figura 20b), o que mostra que os aglomerados de NF nessa concentração, possivelmente, são bem menores do que na concentração de 1%. É importante ressaltar que, ainda que o EDS não seja uma técnica quantitativa, não se deve ignorar que a técnica utilizada em pontos aleatórios da amostra demonstrou aumento de intensidade de pico de carbono elementar com a adição do NF ao material precursor.

A Figura 21 mostra as imagens por MEV das secções transversais de algumas placas contendo NF, após a cura.

**Figura 21** – Imagens por MEV das secções transversais das placas contendo 2% (A) e 3% (B) de NF com ampliação de 50 x. C) Material precursor contendo 3% de NF com ampliação de 500 x. D) Material precursor contendo 3% de NF com ampliação de 1.500 x. Os círculos vermelhos em A) e B) destacam alguns aglomerados maiores de partículas de NF. Os círculos vermelhos em C) e D) destacam algumas fissuras entre o NF e o óxido de chumbo. Os quadrados vermelhos em A) e B) destacam as fitas de carbono ao redor da amostra com o objetivo de contê-la no porta amostra. Os quadrados azuis em A) e B) destacam a seção transversal da amostra. Os quadrados laranjas em A) e B) destacam uma parte do porta amostra. Setas vermelhas destacam aglomerados de partículas de NF e setas azuis destacam algumas partículas de PbO em C) e D).



Fonte: Autoria Própria.

Das Figuras 21a e 21b é possível observar que o NF não se dispersa homogeneamente pelo material precursor: Há regiões com concentrações maiores de aglomerados, cujos tamanhos estão acima de 0,2 mm e regiões com concentrações bem menores de aglomerados, cujos tamanhos estão abaixo de 0,2 mm. Isso pode ser devido ao empaste manual concomitantemente à uma maior tendência de aglomeração dessas partículas. Além disso, as Figuras 21c e 21d sugerem que o NF não possui uma boa afinidade química e/ou física com o óxido de chumbo: As fissuras encontradas entre as

partículas de NF e de óxido de chumbo comprovam essa observação. Desta forma, aparentemente, os aglomerados de NF não são eficientemente incorporados no esqueleto formado pelas partículas de PbO (Settelein et al., 2017; Pavlov, 2017). A partir das imagens de MEV apresentadas na Figura 21, pode-se também inferir que a nucleação e crescimento de óxido de chumbo sobre o NF não é eficiente, isso pode ser a causa, concomitantemente ao surgimento de fissuras, da maior área superficial exposta desse material, como mostrou a Figura 19a.

A técnica de MEV possui algumas limitações, uma vez que a área observada é muito pequena em relação ao material como um todo. Uma das formas de complementar as informações obtidas por MEV, e, assim, comprovar ou rechaçar a hipótese de maior exposição de área superficial com o aumento da concentração de NF, é o uso do método t-plot. Como mencionado, esse método permite quantificar a área superficial específica BET em área específica interna de microporos e área específica externa do material.

A Tabela 4 mostra os valores de área superficial específica BET interna de microporos e externa, obtidos pelo método t-plot, para os materiais precursores sem aditivo e com NF como aditivo.

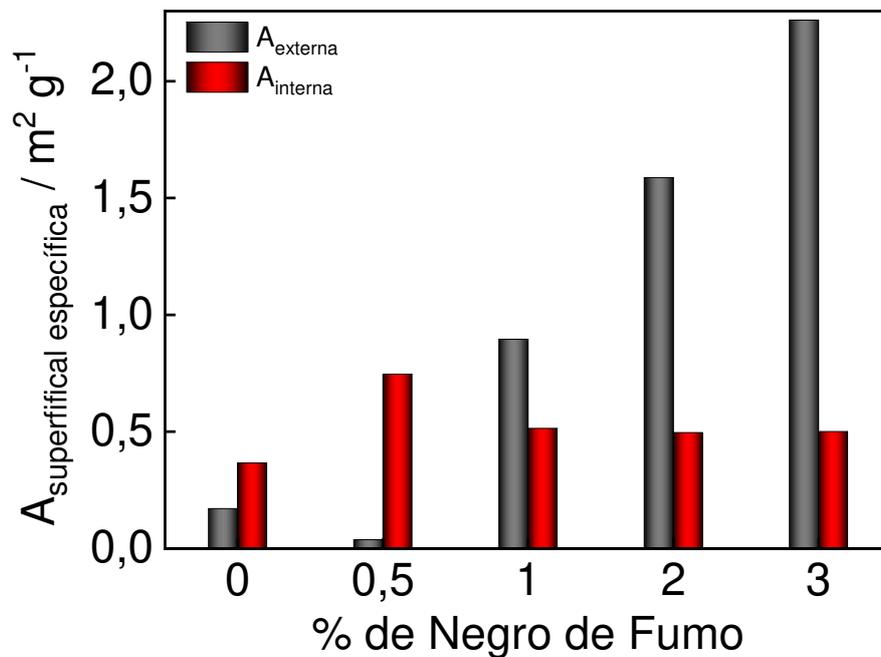
**Tabela 4** - Área superficial específica BET interna de microporos e externa nas placas precursoras de SA e NF (método t-plot).

Aditivo	Composição / % (m:m)	$A_{in} / m^2 g^{-1}$	$A_{ext} / m^2 g^{-1}$
SA	---	0,37	0,17
NF	0,5	0,74	0,04
	1,0	0,51	0,90
	2,0	0,50	1,58
	3,0	0,50	2,26

Fonte: Autoria própria.

A Figura 22 mostra a relação gráfica entre as áreas superficiais interna e externa e a concentração de aditivo NF.

**Figura 22** - Área interna de microporos e área externa em relação à concentração de aditivo NF.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 22 mostra que, de 0 a 0,5% de NF, a área superficial externa diminui, enquanto aumenta linearmente com o aumento da porcentagem de NF no intervalo de 1 a 3%. Esse comportamento comprova que na concentração de 0,5% NF os aglomerados de partículas de NF são bem menores do que nas amostras de 2 e 3% NF: Da Tabela 4, 95% da área superficial específica do material nessa concentração se encontra na parte mais interna dos poros, somente 5% da área superficial é externa ou mais exposta. A área interna de microporos, nessa concentração, é 20 vezes maior em relação à área externa. A diminuição de diâmetro de poros em relação ao SA pode ser explicada, nessa concentração, como resultado do menor tamanho dos aglomerados formados, os quais provavelmente foram incorporados aos poros, diminuindo o tamanho desses.

De 1 até 3% de NF, há um crescimento linear da área superficial externa, enquanto a área superficial interna permanece praticamente no mesmo valor (aproximadamente  $0,5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ). Ainda que a área interna permaneça no mesmo valor, nessas concentrações, a

relação dessa para a área externa diminui com o aumento de concentração a partir de 1% (aproximadamente 57, 31 e 22% em relação à superfície externa nas concentrações de 1, 2 e 3%, respectivamente). Na concentração de 1%, o valor da área superficial de microporos internos é ainda elevado, o que indica que provavelmente parte dos aglomerados ainda estão em tamanho adequado para serem incorporados aos poros e, por isso, a diminuição no tamanho de poros continua até essa concentração.

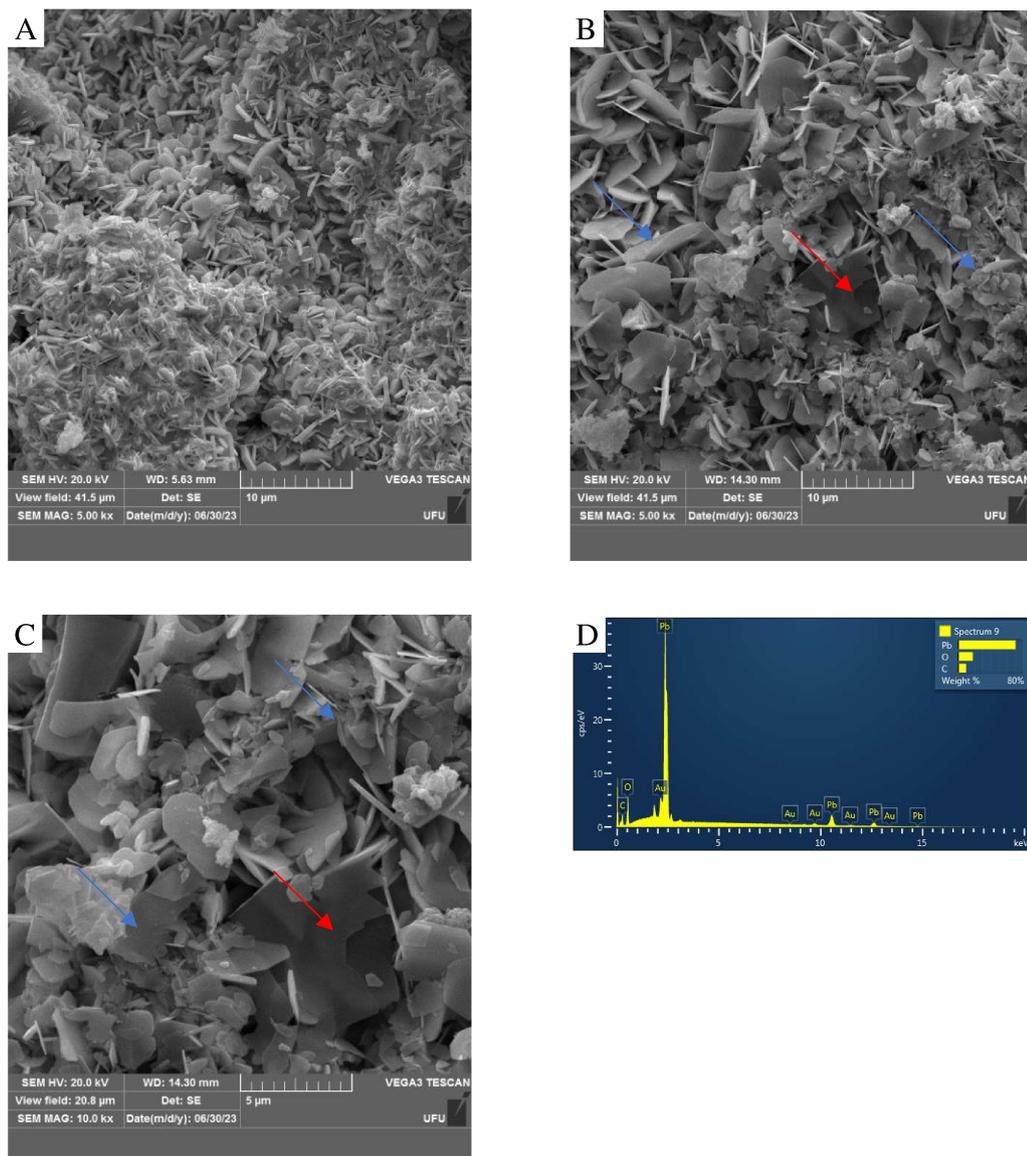
A formação de aglomerados de NF parece ter sido otimizada na concentração de 2% de NF, pois, nessa concentração, obtém-se um maior volume específico de poros e um diâmetro de poros um pouco maior do que o do SA. Nessa concentração, 76% de área superficial específica é externa. Provavelmente, os aglomerados são, em sua maior parte, maiores do que os diâmetros dos mesoporos e, por isso, não são mais incorporados no interior desses, ficando mais expostos. O mesmo ocorre em 3% NF, porém, pelo maior tamanho dos aglomerados nessa concentração, a tendência é a de obstrução de poros: O material contendo 3% de NF possui poros com tamanho muito abaixo do encontrado para as outras porcentagens de NF e o volume específico total de poros também diminui. Nessa concentração de NF, 82% da área superficial específica é externa.

#### 4.2.2. Estrutura de Poros do Material Precursor Contendo BIO 700

No material precursor contendo biocarvão, a concentração de 2% foi a única que forneceu área superficial maior do que a do material sem aditivo (Figura 19a). Nas concentrações de 1 e 3%, as áreas ficaram entre 0,2 e 0,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Enquanto o NF aumentou a área superficial do material precursor, a tendência do BIO 700 foi de diminuí-la (Figura 19a). Os volumes totais e diâmetros de poros ficaram muito próximos em relação à SA e entre suas concentrações (Figura 19b). Esse comportamento pode indicar que não houve alteração morfológica significativa com a adição de BIO 700 ao material precursor. Outra possibilidade é a de que houve uma melhor afinidade, seja química ou física, do BIO 700 ao PbO, o que promoveu uma maior taxa de nucleação e crescimento dos cristais de PbO sobre o BIO 700, incorporando esse ao esqueleto formado por partículas de PbO. Como consequência da incorporação do biocarvão ao *bulk* do material precursor, houve diminuição da área superficial (Settelein et al., 2017; Pavlov, 2017). Existe, ainda, a possibilidade de que haja uma maior e mais uniforme dispersão do BIO 700 pelo material precursor. Para avaliação da validade dessas hipóteses, foram realizadas análises, por

meio da técnica de MEV, das superfícies (Figura 23) e secções transversais de placas precursoras contendo BIO 700 (Figura 24).

**Figura 23** – Imagens por MEV das superfícies do material precursor contendo 0,5 % (A) e 1% (B) de BIO 700 na ampliação de 5.000 x. C) Imagem por MEV do material precursor contendo 1% de BIO 700 na ampliação de 10.000 x. D) Espectro de EDS do material precursor contendo 0,5% de BIO 700. Setas azuis destacam algumas partículas de compostos de PbO e setas vermelhas destacam aglomerados de partículas de BIO 700.



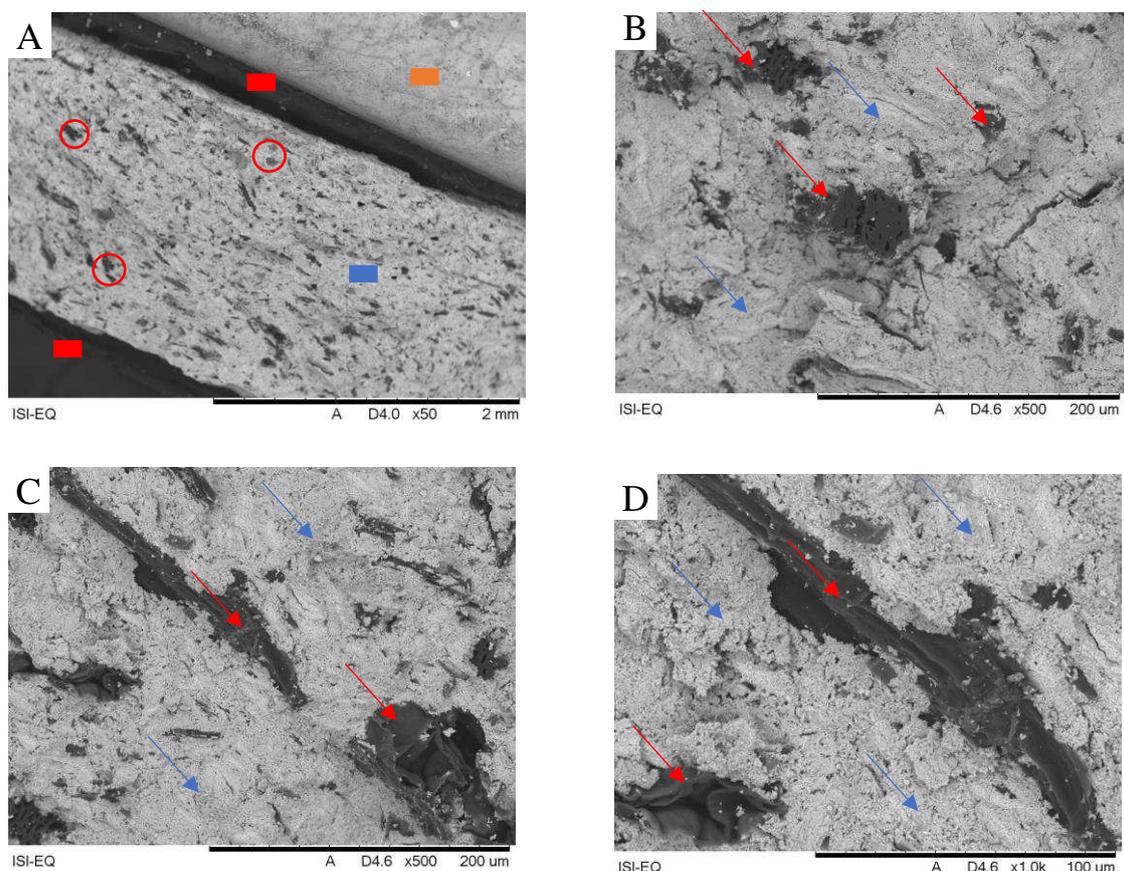
Fonte: Aatoria Própria.

É possível observar da Figura 23 que, com o aumento da concentração de BIO 700, há um aumento no tamanho de aglomerados dessas partículas, os quais se tornam perceptíveis visualmente na concentração de 1%. Na Figura 23c, observa-se que os

aglomerados de BIO 700 sobre a superfície do material precursor são significativamente menores do que  $20\ \mu\text{m}$ , diferentemente do tamanho de aglomerados de NF encontrados na superfície de 1% NF (Figura 20c). A Figura 23d mostra que, na concentração de 0,5% BIO 700, há um aumento na intensidade do pico de carbono elementar, captado perceptivelmente apenas pela técnica de EDS (não observado na imagem da Figura 23a), em relação à amostra SA (Figura 20e), o que indica que esses aglomerados são bem menores do que na concentração de 1%.

A Figura 24 mostra as imagens por MEV das secções transversais da placa contendo 3% BIO 700, após a cura.

**Figura 24** – Imagens por MEV das secções transversais da placa contendo 3% de BIO 700 nas ampliações de 50 x (A), 500 x (B e C) e 1.000 x (D). Os círculos vermelhos em A) destacam alguns aglomerados de BIO 700. Os quadrados vermelhos em A) destacam as fitas de carbono ao redor da amostra com o objetivo de contê-la no porta amostra. O quadrado azul em A) destaca a seção transversal da amostra. O quadrado laranja em A) destaca uma parte do porta amostra. Setas azuis destacam algumas partículas de PbO e setas vermelhas destacam algumas partículas de BIO 700 em B), C) e D).



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 24a mostra que o BIO 700 na placa de 3% se espalha mais uniformemente pelo material precursor e não possui a tendência em formar aglomerados tão grandes quanto o NF (menores que 0,2 mm). As Figuras 24b, 24c e 24d sugerem que parece haver maior nucleação e crescimento de cristais de PbO sobre as partículas de 3% BIO 700 em relação às partículas de 3% NF (as áreas mais escuras contendo partículas de biocarvão, ficam menos expostas pelas partículas de PbO, que são as áreas mais claras). Não são encontradas fissuras ao redor das superfícies de carbono, indiciando que o BIO 700 talvez possua uma melhor afinidade física e/ou química com o PbO (Settelein et al., 2017; Pavlov, 2017).

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos através do método t-plot para as áreas superficiais específicas interna de microporos e externa nos materiais precursores com BIO 700.

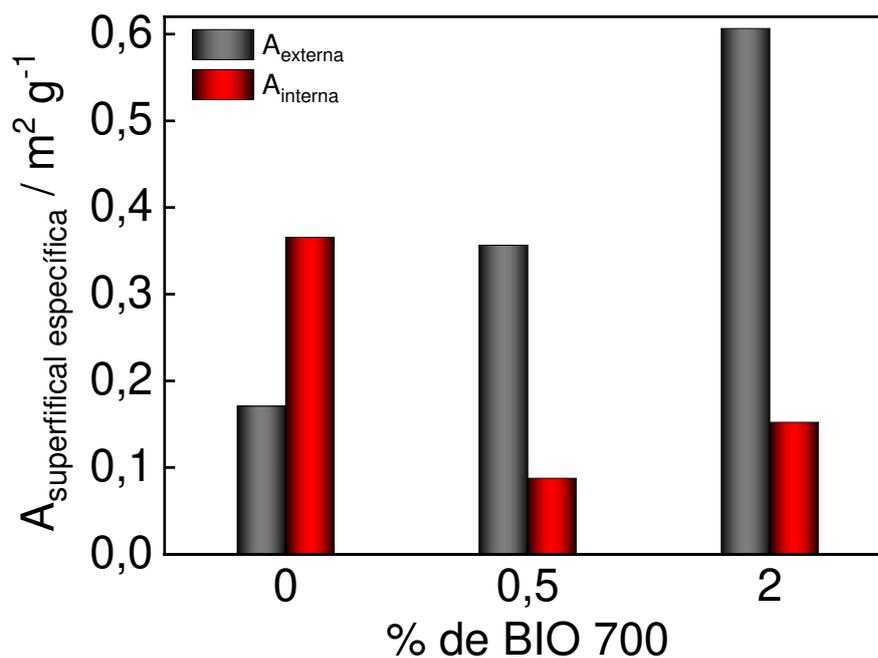
**Tabela 5** - Área superficial específica BET interna e externa nas placas precursoras de SA e BIO 700 (método t-plot).

Aditivo	Composição / % (m:m)	$A_{in} / m^2 g^{-1}$	$A_{ext} / m^2 g^{-1}$
SA	---	0,36	0,17
BIO700	0,5	0,09	0,35
	1,0	---	-0,22
	2,0	0,15	0,61
	3,0	---	-0,27

Fonte: Autoria própria.

A Figura 25 mostra a representação gráfica das áreas superficiais interna e externa com a concentração de aditivo BIO 700.

**Figura 25** - Área interna de microporos e área externa em relação à concentração de aditivo BIO 700.



Fonte: Autoria Própria.

Da Tabela 5 é possível observar que, tanto para o material contendo 0,5 quanto 2% de BIO 700, a área externa corresponde a 80% da área superficial. A área interna de microporos permanece em aproximadamente 20% nas duas amostras e é importante salientar que a razão de área interna de microporos em relação à área externa permanece em torno de 25% tanto no material contendo 0,5 quanto 2% de BIO 700. Isso indica uma maior dispersão desse aditivo e uma menor tendência em se aglomerar pelo material precursor.

As medidas de área superficial para os materiais contendo 1 e 3% de BIO 700 forneceram valores negativos de área, o que é inconsistente. Esta inconsistência não está relacionada à massa de material utilizada nas medidas, pois, para todas as composições, foram utilizadas massas de material próximas a 420 mg. Uma possível explicação para as anomalias encontradas nos materiais contendo 1 e 3% de BIO 700 pode estar nas áreas superficiais menores encontradas para estas composições ( $0,22 \pm 0,02$  e  $0,30 \pm 0,03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). As curvas t-plot desses materiais apresentaram um perfil distinto das demais e comum entre si (ver Apêndice B): Enquanto para as demais composições, as curvas t-plot mostraram uma subida abrupta com a condensação de  $\text{N}_2$  nos poros - os mesoporos estão sendo preenchidos nessa etapa e o filme adsorvido vai formando multicamadas - nos materiais contendo 1 e 3% BIO 700 ocorre uma descida abrupta na etapa de condensação de  $\text{N}_2$ . Isso indica que há um preenchimento multicamadas ocorrendo em menores

pressões relativas ( $0,2 < P/P_0$ ), em poros mais estreitos (microporos) do que nas outras amostras, o que reduz a superfície disponível para que a adsorção continue a pressões relativas mais altas ( $P/P_0 > 0,2$ ). Esse comportamento está de acordo com o comportamento de um material majoritariamente microporoso (Figura 10b) (Lowell; Shields, 2011).

Em comparação ao material precursor contendo NF, há muito menos superfície externa no material precursor contendo BIO 700, mas há maior superfície interna de microporos nesse último do que no primeiro (comparar Tabela 4 e Tabela 5). O material precursor sem aditivo é majoritariamente formado por área superficial interna de microporos.

Dos resultados encontrados, a morfologia e o tamanho dos aglomerados parecem ser determinantes para uma melhor afinidade do material carbonáceo com o PbO. A mesma conclusão entre afinidade e morfologia foi proposta por Cericola e Spahr (2016) em um estudo no qual 10% de material carbonáceo foi dispersado, sob agitação, durante 24h, em solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . A determinação das quantidades de  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvido nas superfícies das partículas do material carbonáceo foi realizada pela técnica de Espectroscopia de Emissão Ótica em Descargas. Estes autores demonstraram que, quando a quantidade de chumbo adsorvida era normalizada pela área BET do material carbonáceo, não havia uma correlação direta entre as quantidades adsorvidas e as áreas superficiais BET das partículas desse. Os autores concluíram disso que a afinidade do material carbonáceo com o chumbo é, em sua maior parte, produto da química superficial do material carbonáceo em conjunto com a sua morfologia (ver Cericola e Spahr, 2016).

Sttelein e colaboradores (2017), utilizando dois materiais carbonáceos, com químicas superficiais muito semelhantes, no material ativo negativo de baterias chumbo-ácido, concluíram que a resposta para a alta afinidade do material carbonáceo com o chumbo deve estar, majoritariamente, na morfologia (formato e tamanho de partículas) e na parte estrutural (tamanho de cristalito e defeitos estruturais) do material carbonáceo.

### **4.3. Análise da Estrutura de Poros do Material Ativo Negativo (NAM)**

Para compreender como a morfologia desses materiais carbonáceos se comporta em relação à transformação eletroquímica de PbO para Pb, realizou-se a caracterização da estrutura de poros do material ativo negativo sem e com aditivo, após a formação eletroquímica.

#### 4.3.1. Estrutura de Poros do Material Ativo Negativo (NAM) Contendo NF

A Tabela 6 apresenta os valores de área superficial específica BET, o volume específico total (dessorção BJH) e o diâmetro de poros (dessorção BJH) para o material ativo negativo sem aditivo e contendo diferentes porcentagens de NF.

**Tabela 6** - Comparação entre área superficial específica (BET), volume específico total (dessorção BJH) e tamanho de poros (dessorção BJH) dos materiais ativos negativos SA e NF e precursores SA e NF.

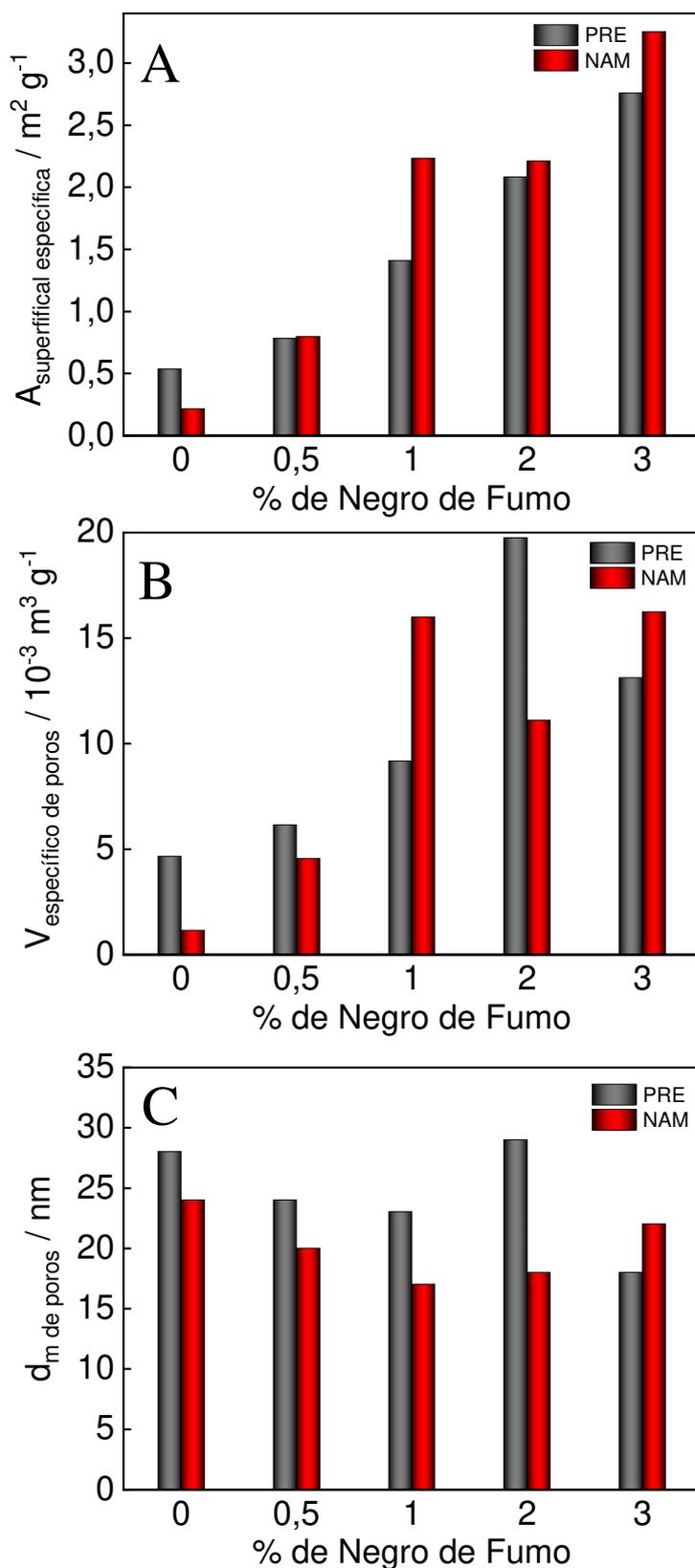
Aditivo	Composição / % (m:m)	A / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		V / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		d / nm	
		PRE	NAM	PRE	NAM	PRE	NAM
SA	---	0,54±0,03	0,22±0,006	0,005	0,001	28	24,5
NF	0,5	0,78±0,06	0,80±0,01	0,006	0,004	24	19,6
	1,0	1,41±0,06	2,23±0,03	0,009	0,020	23	17,4
	2,0	2,08±0,05	2,21±0,03	0,020	0,010	29	17,8
	3,0	2,76±0,06	3,25±0,06	0,010	0,020	18	21,6

**PRE** – Material precursor. **NAM** – Material negativo ativo.

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 26 mostra graficamente os resultados encontrados na Tabela 6.

**Figura 26** - Comparação entre área superficial específica (A), volume específico total de poros (B) e diâmetro de poros (C) dos materiais precursores (PRE) e ativos negativos contendo diferentes porcentagens de NF.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 26a mostra que a área superficial específica do material sem aditivo (0% de NF) diminuiu com a formação eletroquímica (queda de 60% em relação ao respectivo material precursor). Por outro lado, as áreas superficiais dos materiais ativos negativos contendo NF foram maiores do que as dos respectivos materiais precursores e aumentaram entre si com o aumento da porcentagem de aditivo, excetuando-se a porcentagem de 1%.

A Figura 26b mostra que o volume específico total de poros do material ativo negativo sem aditivo foi menor do que o respectivo material precursor (queda de 76 %). Para os materiais contendo NF, verificou-se que o volume específico total de poros aumentou com o aumento da porcentagem de aditivo (excetuando-se a porcentagem de 1%), porém, a razão entre o volume específico total de poros dos materiais ativos negativos e o volume específico total dos seus respectivos precursores variou de forma complexa: Para os materiais contendo 0,5 e 2% de NF, o material ativo negativo apresentou volume de poros 26 e 43 % menor do que os respectivos precursores. Por outro lado, os materiais ativos negativos contendo 1 e 3% de NF apresentaram volumes de poros 74 e 24 % maiores do que os dos respectivos materiais precursores.

Os diâmetros de poros diminuem em SA (-13,5% em relação ao seu precursor) e em NF NAM para 0,5% (-20%), 1% (-23,5%) e 2% (-39%), aumentando para 3% (+17%).

A Tabela 7 mostra as áreas superficiais internas de microporos e as áreas externas para o SA e NF PRE e SA e NF NAM.

**Tabela 7** - Área superficial específica BET interna e externa das placas precursoras e ativas negativas de SA e NF (método t-plot).

Aditivo	Composição / % (m:m)	$A_{in} / m^2 g^{-1}$		$A_{ext} / m^2 g^{-1}$	
		PRE	NAM	PRE	NAM
SA	---	0,37	0,00	0,17	0,22
	0,5	0,74	0,00	0,04	0,80
NF	1,0	0,51	0,00	0,90	2,23
	2,0	0,50	0,00	1,58	2,21
	3,0	0,50	0,05	2,26	3,20

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 mostra que SA NAM e NF NAM não possuem área superficial interna de microporos, pelo menos dentro do limite de pressão e do adsorbato do equipamento

utilizado. A única concentração que apresentou área interna de microporos foi a de 3% NF, mas com uma área interna 10x menor do que a área interna de seu precursor.

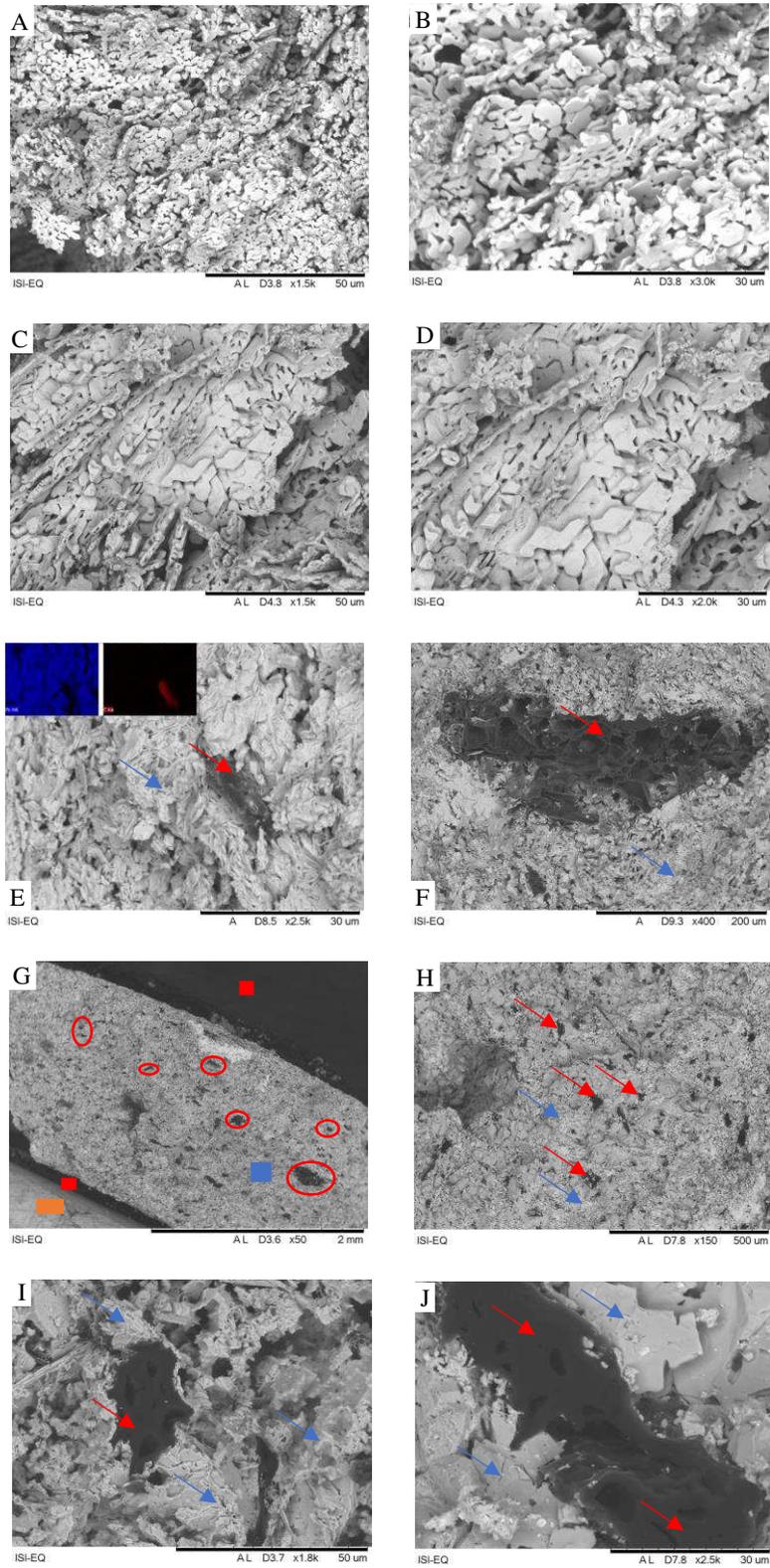
Utilizando o valor de área superficial do material sem aditivo como parâmetro, é possível concluir que a maior parte da área superficial no material com NF provém desse aditivo e que esse, muito provavelmente, fica majoritariamente exposto na superfície do chumbo, após a sua formação. As análises da estrutura de poros, juntamente com as análises das curvas de carga para o material ativo negativo com NF (Subseção 4.5.1), comprovaram essa hipótese.

#### *4.3.2. Estrutura de Poros do NAM Contendo BIO 700*

A Figura 27 mostra as imagens por MEV do material ativo negativo sem aditivo e contendo diferentes porcentagens de BIO 700.

**Figura 27** – Imagens por MEV das seções transversais da placa formada de: a) SA (1,5k x), b) SA (3k x), c) 0,5% BIO 700 (1,5k x), d) 0,5% BIO 700 (2k x), e) 0,5% BIO 700 Área 2 (2,5k x) com EDS, f) 1% BIO 700 (400x), g) 3% BIO 700 (50x), h) 3% BIO 700 (150x), i) 3% BIO 700 Área 2 (1,8k x), j) 3% BIO 700 Área 2 (2,5k x). Os círculos vermelhos destacam alguns aglomerados de BIO 700. Os quadrados vermelhos destacam as fitas de carbono ao redor da amostra com o objetivo de contê-la no porta amostra. O quadrado azul destaca a seção transversal da amostra. O quadrado laranja destaca uma parte do porta

amostra. Setas azuis destacam algumas partículas de Pb e setas vermelhas destacam algumas partículas de BIO 700.



Fonte: Autoria Própria.

Comparando-se as Figuras 27a e 27b com as Figuras 27c e 27d é possível observar que já em 0,5% de BIO 700 houve mudança morfológica no material ativo negativo: Os ramos, com estrutura lamelar, formados por interconexões entre as partículas de Pb, resultaram maiores em tamanho e largura e demonstraram uma aparência mais compactada no material de 0,5% BIO 700.

A Figura 27e mostra aglomerados de partículas de biocarvão menores do que 30  $\mu\text{m}$  inseridas no interior das partículas de Pb em 0,5% BIO 700 e a Figura 27f mostra que na concentração de 1% BIO 700 aglomerados de partículas de biocarvão maiores do que 200  $\mu\text{m}$ , que também foram inseridas no interior do material ativo negativo. Não são encontradas fissuras entre as partículas de biocarvão inseridas no material ativo e as partículas de Pb, o que indica boa afinidade entre essas.

As Figuras 27g e 27h mostram a seção transversal de uma placa de 3% de BIO 700. É possível observar que as partículas de BIO 700 se espalham uniformemente, sem a formação de grandes concentrações de aglomerados, as quais prejudicam no espalhamento de aditivo pelo material.

As Figuras 27i e 27j mostram que mesmo na concentração de 3% BIO 700, o biocarvão é inserido ao *bulk* das partículas de chumbo, sem a formação de fissuras.

Todos esses resultados indicam que, provavelmente, as partículas de Pb nucleiam e crescem sobre a superfície do biocarvão, tornando-o parte do *bulk* do material ativo negativo, durante a formação eletroquímica. Isso sugere uma boa afinidade, seja química e/ou física do biocarvão com o chumbo.

A Tabela 8 mostra a comparação entre as áreas superficiais específicas (BET), os volumes específicos totais (dessorção BJH) e os diâmetros de poros (dessorção BJH) entre os materiais formados SA e BIO 700 em relação aos materiais não formados SA e BIO 700.

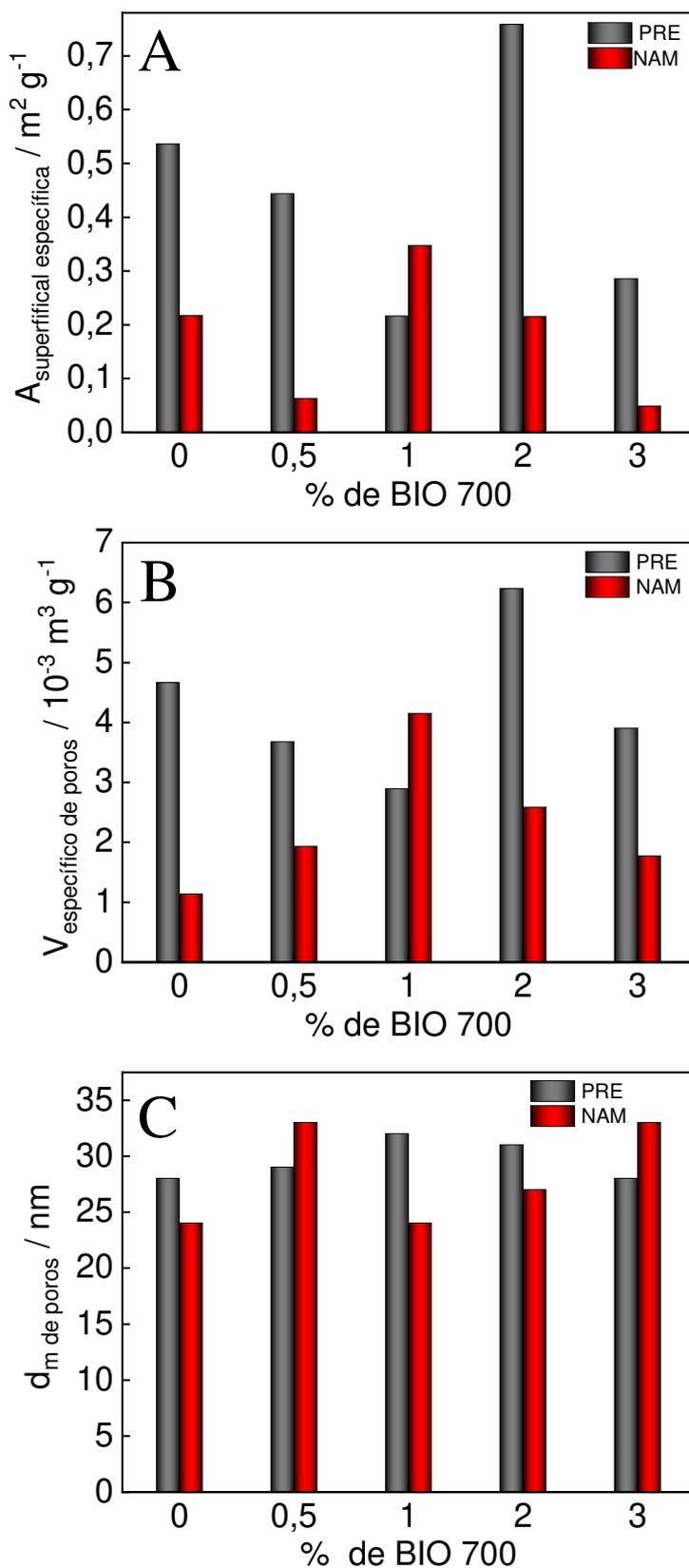
**Tabela 8** - Comparação entre área superficial específica (BET), volume específico total (dessorção BJH) e tamanho de poros (dessorção BJH) dos materiais ativos negativos SA e BIO 700 e precursores SA e BIO 700.

Aditivo	Composição / % (m:m)	A / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		V / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		d / nm	
		PRE	NAM	PRE	NAM	PRE	NAM
SA	---	0,54±0,03	0,22±0,006	0,005	0,001	28	24,5
BIO 700	0,5	0,44±0,02	0,06±0,01	0,004	0,002	29	33
	1,0	0,22±0,02	0,35±0,02	0,003	0,004	32	24,4
	2,0	0,76±0,03	0,21±0,01	0,006	0,003	32	26,6
	3,0	0,29±0,03	0,05±0,01	0,004	0,002	28,5	33

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 28 mostra graficamente os resultados da Tabela 8 em relação as concentrações de BIO 700.

**Figura 28** - Comparação entre área superficial específica (A), volume específico total de poros (B) e diâmetro de poros (C) dos materiais precursores (PRE) e ativos negativos (NAM) contendo diferentes porcentagens de BIO 700.



Fonte: Autoria Própria.

Da Figura 28a é possível observar que as áreas superficiais específicas diminuíram em todas as concentrações em relação ao SA e aos seus precursores, excetuando-se a de 1% BIO 700. Os valores de área superficial específica para 0,5 e 3% diminuíram significativamente e, por isso, foi realizada uma duplicata com outra placa negativa, no valor de 0,5% BIO 700, a qual demonstrou valores semelhantes aos da primeira placa para área superficial específica ( $0,04 \pm 0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), volume específico total ( $0,002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e diâmetro de poros (34,6 nm).

O volume específico total de poros (Figura 28b) aumentou em todas as concentrações em relação ao SA NAM e o diâmetro de poros (Figura 28c) aumentou nas concentrações de 0,5 e 3% BIO e diminuiu nas concentrações de 1 e 2% BIO 700, em relação aos seus precursores.

Para comprovar, além das imagens de MEV, que o BIO 700 foi integrado ao interior do material ativo negativo, utilizou-se o método t-plot. A Tabela 9 mostra os valores de área interna de microporos e de área externa para o material formado de SA, BIO 700 e para seus precursores.

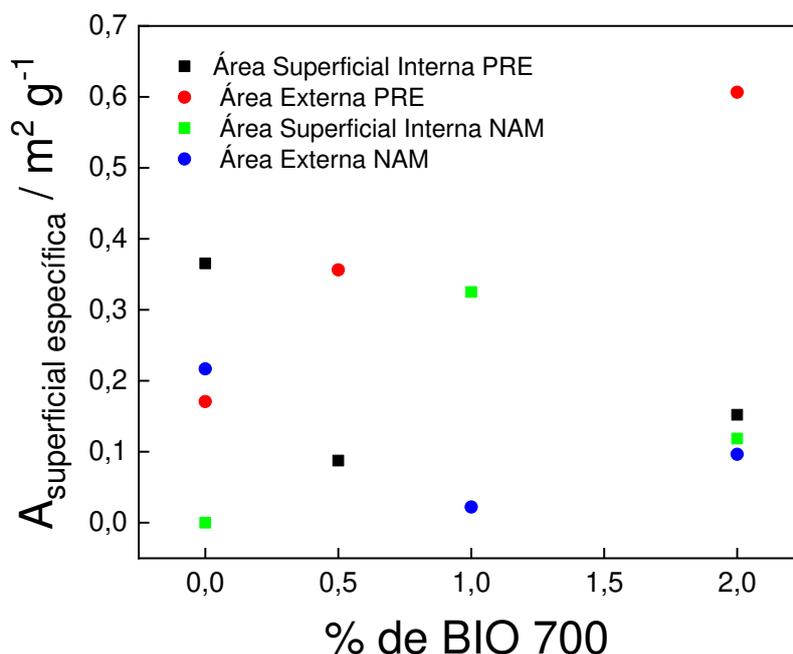
**Tabela 9** - Área superficial específica BET interna e externa das placas precursoras e ativas negativas de SA e BIO 700 (método t-plot).

Aditivo	Composição / % (m:m)	$A_{in} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$		$A_{ext} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	
		PRE	NAM	PRE	NAM
SA	---	0,36	0,00	0,17	0,22
BIO 700	0,5	0,09	---	0,35	-0,14
	1,0	---	0,32	-0,22	0,03
	2,0	0,15	0,11	0,61	0,10
	3,0	---	---	-0,27	-0,20

Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 mostra graficamente os resultados obtidos na Tabela 9.

**Figura 29** - Área interna de microporos e área externa de SA e BIO 700 PRE e SA e BIO 700 NAM em relação à concentração de aditivo.



Fonte: Autoria Própria.

No material ativo negativo contendo BIO 700, a maior parte da área superficial deve-se à área superficial interna de microporos na concentração de 1%. Na concentração de 2%, a área interna de microporos e a área externa são semelhantes. Os valores negativos de áreas superficiais encontrados nas amostras 0,5 e 3% possuem a mesma explicação para os valores negativos de áreas superficiais encontrados nas amostras 1 e 3% de BIO 700 PRE (ver Apêndice B).

Apesar das diferenças entre as quantificações da estrutura porosa dos materiais ativos e seus respectivos precursores, que parecem não possuir nenhuma correlação, observou-se uma tendência de que o comportamento morfológico do material ativo negativo esteja, em algum grau, relacionado com o comportamento morfológico do seu precursor: Essa tendência pode ser observada através da comparação entre as isotermas dos precursores e de seus materiais formados (ver Apêndice C). Essas isotermas indicaram a mesma estrutura de poros, após a formação eletroquímica (isotermas do tipo IV) (Lowell; Shields, 2011; Teixeira et al., 2001).

#### 4.4. Estudos Eletroquímicos

Para associar a estrutura morfológica dos materiais PRE e NAM com os efeitos eletroquímicos provocados pelos aditivos foram realizados alguns estudos eletroquímicos, os quais são apresentados nas seções subsequentes.

##### 4.4.1. Curvas de Carga

A Tabela 10 mostra as densidades específicas de corrente de carga ( $I_{cesp}$ ) para cada placa negativa.

**Tabela 10** – Densidades específicas de corrente de carga para cada eletrodo negativo.

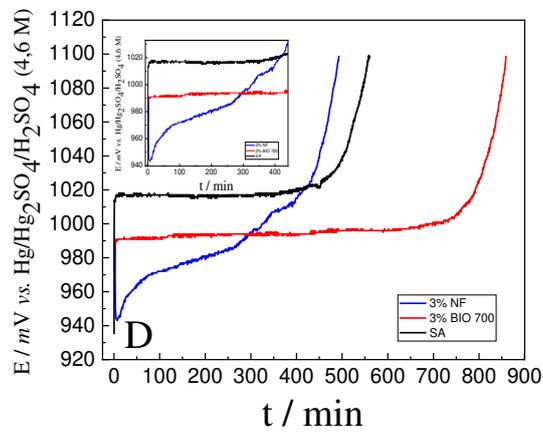
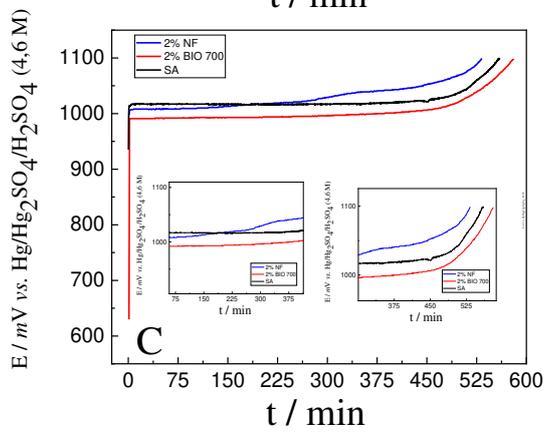
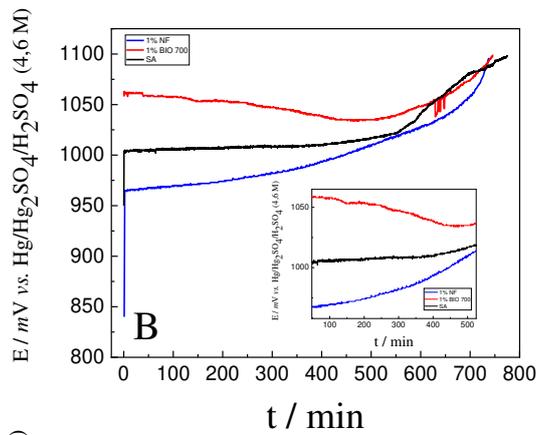
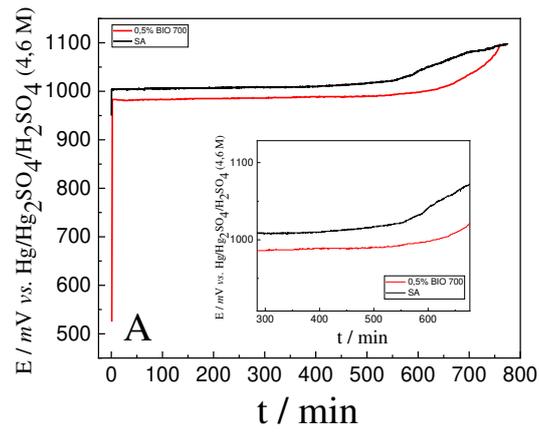
Aditivo	Composição / % (m:m)	$I_{cesp}$ / mA g <sup>-1</sup>
SA	---	8,8
	0,5	8,3
BIO 700	1,0	10,4
	2,0	12,0
	3,0	7,7
NF	1,0	9,5
	2,0	11,6
	3,0	8,0

Fonte: Autoria própria.

As diferenças entre as densidades específicas de corrente de carga para cada eletrodo devem-se ao fato de que as placas foram confeccionadas manualmente e, por isso, não foi possível obter o mesmo valor de massa para cada placa. Esse aspecto será levado em consideração nas análises posteriores. No entanto, as densidades de corrente de carga dentro de uma mesma concentração para BIO 700 e NF são comparáveis, pois possuem valores próximos.

A Figura 30 mostra as curvas de carga sobrepostas para cada concentração de aditivo e para SA. É importante lembrar que o equipamento utilizado nesse trabalho para carga e descarga, não opera com valores negativos para potenciais. Por isso, o potencial da placa negativa está em módulo, ou seja, quando o potencial aumenta em módulo, significa que está mais negativo e quando diminui em módulo, significa que o potencial está mais positivo (ver Figuras 5 e 6).

**Figura 30** - Comparação entre as curvas de carga dos eletrodos negativos de SA, BIO 700 e NF.



Fonte: Autoria Própria.

O que fica evidente de todas as curvas de carga para todas as concentrações é que o aditivo BIO 700 parece inibir a reação de evolução de hidrogênio: Esse efeito é demonstrado pelo maior tempo de carga até que a evolução de hidrogênio seja perceptível, ao contrário do NF e do SA. É possível perceber o aumento da contribuição da reação de evolução de hidrogênio por meio da mudança abrupta de curvatura na curva de carga (ver Figuras 5 e 6). Em 1, 2 e 3% de NF, essa mudança de curvatura ocorre abaixo de 300 min, mas o aumento de concentração de NF torna mais perceptível a mudança de curvatura em tempos menores, sugerindo que a taxa de evolução de hidrogênio é aumentada pelo aumento da quantidade de NF. O Apêndice D mostra placas de 2 e 3% NF após a sua formação, que é considerada uma primeira carga (Pavlov, 2017). Essas placas sofreram, muito provavelmente, aumento de pressão interna pela alta taxa de evolução de hidrogênio, durante a formação eletroquímica (Jung et al., 2015; Wang et al., 2016). Esse aumento de pressão resultou em rompimento do material ativo, com queda desse na célula de formação e perda de contato entre material ativo negativo e grade do eletrodo. Esse fenômeno não foi observado nas placas de SA, 1% NF e BIO 700.

Percebe-se também que o sobrepotencial para a reação de carga é muito menor para as placas contendo BIO 700 (entre 900 e 1000 mV) em relação ao sobrepotencial de carga para as placas SA e NF (acima de 1000 mV, mas a placa de 3% NF, começou em um sobrepotencial mais baixo, porém após pouco tempo sobiu para um sobrepotencial acima de 1000 mV), excetuando-se a concentração de 1% BIO 700 em relação à SA e 1% NF. Isso pode ser explicado pelo fato de que essa placa ficou em solução de  $H_2SO_4$  por vários dias em decorrência de sucessivas quedas de energia, o que levou a interrupções sucessivas nos processos de carga e descarga. Isso pode ter ocasionado a sulfatação da placa, levando a um aumento de resistência (demonstrado pelo aumento de sobrepotencial nessa placa) em decorrência dos cristais maiores de  $PbSO_4$ , que são formados nesse processo, o que pode gerar uma possível perda na sua capacidade, pois a sulfatação provoca diminuição de tamanho de poros, volume específico total de poros e de área superficial específica BET, dentre outros efeitos negativos na morfologia do material ativo (Pavlov, 2017).

Os perfis das curvas de carga para o BIO 700 são semelhantes ao perfil do SA: Há um patamar quase em potencial constante com o tempo de carga, o que muda é o sobrepotencial desse patamar, que é menor para o BIO 700, na maioria das concentrações.

Wang e colaboradores (2016) argumentam que seria possível diminuir a taxa de reação de evolução de hidrogênio, provocada pela adição de material carbonáceo,

aumentando sua área superficial interna de microporos e diminuindo sua área superficial externa, o que parece ser uma hipótese comprovada pelos resultados obtidos nesse trabalho.

#### *4.4.2. Curvas de Descarga*

A Tabela 11 mostra as densidades específicas de corrente de descarga dos eletrodos negativos ( $I_d$ ) para cada valor de corrente selecionado, os tempos da primeira ( $t_{d1}$ ) e segunda ( $t_{d2}$ ) descargas e a razão entre ambas ( $t_{d1}/t_{d2}$ ). O sinal (---) na Tabela 11 indica que não foi possível obter uma duplicata naquele valor de corrente.

**Tabela 11** - Valores das densidades de corrente de descarga ( $I_d$ ), tempos da primeira ( $t_{d1}$ ) e da segunda ( $t_{d2}$ ) descarga e suas razões ( $t_{d1}/t_{d2}$ ) para cada eletrodo negativo.

<b>Aditivo</b>	<b>Composição / % (m:m)</b>	<b><math>I_d</math> / mA g<sup>-1</sup></b>	<b><math>t_{d1}</math> / h</b>	<b><math>t_{d2}</math> / h</b>	<b><math>t_{d1}/t_{d2}</math></b>
SA	---	3,4	22,3	23,8	0,94
		6,0	12,8	13,5	0,94
		11,1	7,7	7,3	1,07
		12,8	6,5	---	---
		17,1	4,8	4,7	1,01
	0,5	3,2	20,5	---	---
		4,8	14,7	14,5	1,01
		8,0	10,7	11,05	0,96
		14,4	6,5	6,4	1,02
	BIO 700	1,0	6,0	21,6	---
8,0			15,6	14,1	1,1
12,0			9,6	9,5	1,01
16,0			6,7	6,4	1,05
20,0			5,0	5,2	0,95
2,0		6,9	17,2	16,8	1,02
		8,7	12,2	11,7	1,04
		12,1	7,8	7,4	1,05
		19,1	4,1	---	---
3,0		3,0	21,7	20,9	1,04
	4,4	17,5	16,6	1,05	
	6,7	12,0	12,3	0,98	
	11,8	7,8	7,8	1,01	
	14,8	6,9	6,7	1,02	
1,0	3,6	37,1	---	---	
	5,4	22,2	---	---	
	7,3	14,9	---	---	
	10,9	10,1	---	---	
	18,2	4,9	---	---	
NF	2,0	6,7	18,6	---	---
		8,9	12,1	---	---
		13,3	8,0	---	---
		22,2	3,8	---	---
	3,0	4,6	7,5	7,4	1,01
3,0	6,1	5,85	5,5	1,06	
	6,9	5,7	4,9	1,16	
		15,4	2,6	---	---

Fonte: Autoria Própria.

O que pode ser observado da Tabela 11 é que houve reprodutibilidade dos tempos de descarga para todos os eletrodos contendo duplicatas. Isso indica que, muito provavelmente, esses eletrodos estavam efetivamente formados (ver curvas de formação no Apêndice A) e efetivamente estabilizados, após o processo de troca de solução (ver Seção 3.4).

A reprodutibilidade dos tempos de descarga também demonstrou a efetividade de carga e recarga para os eletrodos, o que significa que as densidades de corrente de carga, no intervalo dos seus valores específicos ( $\text{mA g}^{-1}$ ), não influenciaram negativamente no processo de carga e recarga (Tabela 10). Na placa 3% NF, os valores de tempos de descarga ficaram muito abaixo das demais placas. Aparentemente, a quantidade de aditivo, por causar maior evolução de hidrogênio, foi fator mais determinante para a não efetividade de carregamento do que a densidade de corrente de carga utilizada, pois a densidade de corrente de carga nessa concentração foi menor em comparação à maioria das densidades de corrente de carga, as quais não resultaram em problemas de carga e recarga nas demais concentrações (comparar Tabela 10 e Tabela 11).

É possível observar que houve queda de tempo de descarga com o aumento da densidade de corrente de descarga. Essa queda foi mais pronunciada nos eletrodos SA e NF, que responderam melhor em densidades de corrente menores. Numa densidade de corrente de descarga entre 3 a 4  $\text{mA g}^{-1}$ , por exemplo, é possível observar que os eletrodos SA e 1% NF alcançaram os maiores valores de tempos de descarga (aproximadamente 24 e 37h, respectivamente), mas acima de 5  $\text{mA g}^{-1}$  houve uma queda significativa nos valores de tempos de descarga desses eletrodos: O eletrodo 1% NF perdeu aproximadamente 15 horas dentro de um aumento de densidade de corrente de 1,8  $\text{mA g}^{-1}$  e o eletrodo SA perdeu aproximadamente 10 horas em um aumento de densidade de corrente de 2,6  $\text{mA g}^{-1}$ .

Comparando os eletrodos entre suas respectivas concentrações, o eletrodo 3% BIO 700, em aproximadamente 4,4  $\text{mA g}^{-1}$ , fornece um valor de tempo de descarga de aproximadamente 17 h, enquanto o 3% NF, em 4,6  $\text{mA g}^{-1}$ , dá um valor de, no máximo, 7,5 h. O eletrodo de 3% NF, como mencionado, forneceu os menores tempos de descarga com o aumento de densidade de corrente de descarga, indicando ineficiência na carga e recarga, provavelmente, devido ao aumento de taxa de evolução de hidrogênio, o que resultou em maior parte da carga recebida sendo direcionada para a reação paralela de evolução de hidrogênio.

O eletrodo contendo 1% NF respondeu melhor em altas densidades de descarga do que o 1% BIO 700: Em aproximadamente 18 mA g<sup>-1</sup> no eletrodo com NF, obteve-se aproximadamente 5 h de descarga, enquanto em 1% BIO 700 obteve-se o mesmo valor de tempo de descarga com aproximadamente 20 mA g<sup>-1</sup>. No entanto, como mencionado anteriormente, essa placa provavelmente sofreu sulfatação devido as interrupções no fornecimento de energia elétrica durante os seus testes e isso provavelmente gerou perda de capacidade.

Os eletrodos 2% NF e 2% BIO 700 possuem valores muito semelhantes de tempos de descarga em relação ao aumento de densidade de corrente de descarga, com o 2% BIO 700 obtendo valores um pouco melhores.

A resposta do eletrodo 0,5% BIO 700 foi muito melhor do que a do SA para densidades de corrente de descarga iguais ou maiores do que 5 mA g<sup>-1</sup>.

A Tabela 12 mostra a relação entre os valores selecionados de corrente de descarga ( $I_s$ ), as densidades de corrente de descarga ( $I_d$ ) e a corrente de descarga obtida para uma descarga de aproximadamente 20 h ( $I_{20}$ ) para cada eletrodo negativo. Utilizou-se como padrão os valores de tempos de descarga mais próximos de 20 h para cada eletrodo. Para o eletrodo 3% NF, utilizou-se o seu maior tempo de descarga como padrão.

**Tabela 12** - Relação entre os valores selecionados de corrente de descarga ( $I_s$ ), as densidades de corrente de descarga ( $I_d$ ) e a corrente de descarga para uma descarga de 20h ( $I_{20}$ ) em cada eletrodo negativo.

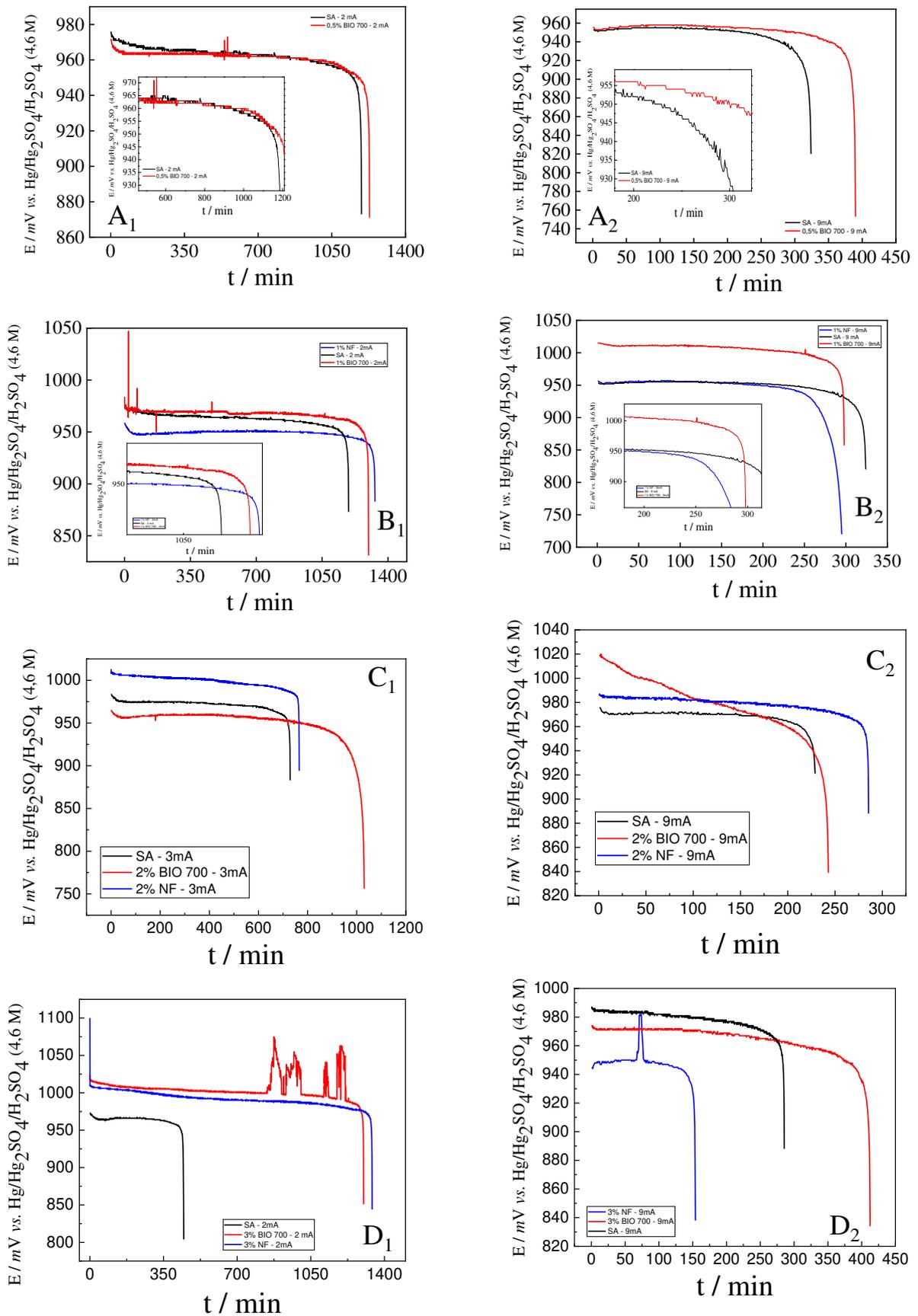
Aditivo	Composição / % (m:m)	$I_s$ / mA	$I_d$ / mA g <sup>-1</sup>	$xI_{20}$
SA	---	2	3,4	$I_{23,1}$
		3	6,0	1,75 $I_{23,1}$
		5	11,1	3,25 $I_{23,1}$
		7	12,8	3,75 $I_{23,1}$
		9	17,1	5,0 $I_{23,1}$
BIO 700	0,5	2	3,2	$I_{20,5}$
		3	4,8	1,5 $I_{20,5}$
		5	8,0	2,5 $I_{20,5}$
		9	14,4	4,5 $I_{20,5}$
		BIO 700	1,0	2
3	8,0			1,3 $I_{21,6}$
5	12,0			2 $I_{21,6}$
7	16,0			2,7 $I_{21,6}$
9	20,0			3,3 $I_{21,6}$
BIO 700	2,0	3	6,9	$I_{17}$
		5	8,7	1,25 $I_{17}$
		7	12,1	1,75 $I_{17}$
		9	19,1	2,75 $I_{17}$
		BIO 700	3,0	2
3	4,4			1,5 $I_{21,3}$
5	6,7			2,25 $I_{21,3}$
7	11,8			4,0 $I_{21,3}$
9	14,8			5,0 $I_{21,3}$
NF	1,0	1	3,6	0,7 $I_{22,2}$
		2	5,4	$I_{22,2}$
		3	7,3	1,3 $I_{22,2}$
		5	10,9	2,0 $I_{22,2}$
		9	18,2	3,3 $I_{22,2}$
NF	2,0	2	6,7	$I_{18,6}$
		3	8,9	1,3 $I_{18,6}$
		5	13,3	2,0 $I_{18,6}$
		9	22,2	3,3 $I_{18,6}$
		NF	3,0	2
3	6,1			1,3 $I_{7,5}$
5	6,9			1,5 $I_{7,5}$
9	15,4			3,3 $I_{7,5}$

Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 12 é útil para comparação entre as densidades de corrente de descarga de cada eletrodo e sua  $I_{20}$ , que é a corrente de descarga para uma descarga de 20h. Essa corrente vezes esse tempo de descarga fornecem uma  $C_{20}$ , que é a capacidade de descarga de uma bateria para 20 h de descarga. Esse valor é amplamente utilizado como valor padrão para a capacidade de uma bateria chumbo-ácido, tanto na academia quanto na indústria e é importante avaliar que, em alguns testes, a densidade de corrente de descarga chegou a 5x o valor de uma densidade de corrente de descarga para aproximadamente 20h, por exemplo (Bode, 1977; Jung et al., 2016; Pavlov, 2017; Rand; Moseley, 2017; Beard, 2019).

A Figura 31 mostra os perfis das curvas de descarga, nos menores e maiores valores selecionados de corrente de descarga ( $I_s$ ), para cada concentração de NF, BIO 700 e para SA.

**Figura 31** - Comparação entre as curvas de descarga dos eletrodos negativos de SA, BIO 700 e NF.



Fonte: Autoria Própria.

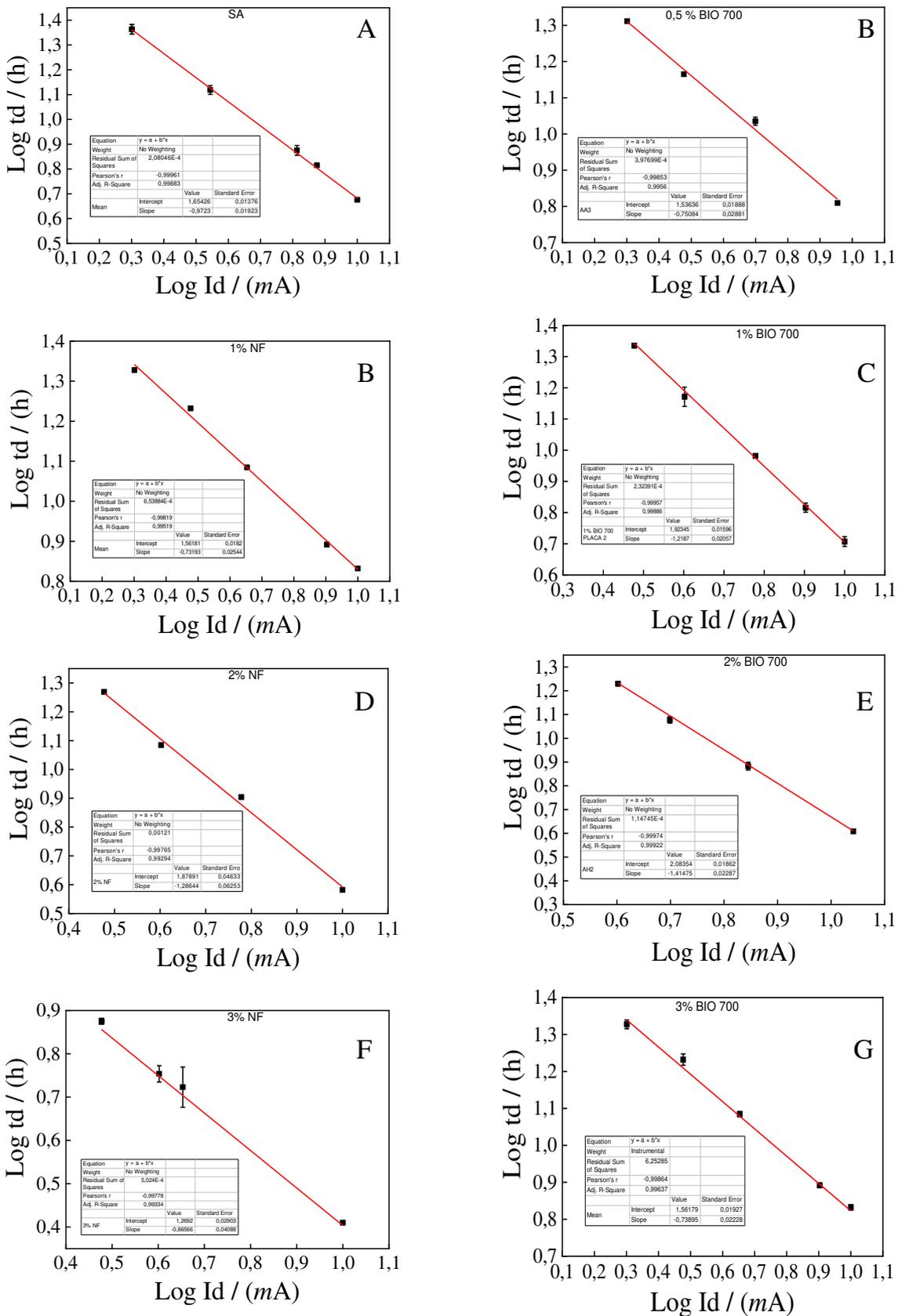
O que fica evidente das curvas de descarga é que os eletrodos negativos BIO 700 descarregam em sobrepotenciais maiores nas concentrações de 0,5% e 1% em 2 e 9 mA e de 3% em 2 mA. Nas demais concentrações e correntes, o BIO 700 descarrega em sobrepotenciais menores, mas durante tempos bem maiores do que o SA e o NF. Esses resultados indicam maior quantidade de carga extraída das placas BIO 700 em comparação ao SA e ao NF, em uma mesma concentração, excetuando-se, talvez, a placa de 1% BIO 700 em relação à placa 1% NF (Seção 1.4).

#### *4.4.3. Curvas de Peukert e Capacidade*

Da Seção anterior é possível observar da Figura 31 e Tabela 11 que os tempos de descarga diminuem com o aumento de densidade de corrente de descarga. O objetivo dos experimentos de descargas galvanostáticas foi o de observar se essas seguem as relações derivadas da Lei de Peukert e, em caso afirmativo, medir a capacidade de referência e, após, as capacidades específicas para cada valor de densidade de corrente de descarga dos eletrodos negativos com e sem aditivos.

A Figura 32 mostra a linearização da Lei de Peukert para cada eletrodo negativo.

**Figura 32 -** Linearização da Lei de Peukert para encontrar o valor de  $n$  e do intercepto para cada eletrodo negativo.



Fonte: Autoria Própria.

Todos os eletrodos seguem a Lei de Peukert, o que significa que sua perda de capacidade com o aumento de densidade de corrente de descarga é regida pela Equação 6.

Nem sempre a Lei de Peukert é válida. Em densidades de corrente de descarga muito pequenas e em densidades de corrente de descarga muito altas, a diminuição do tempo de descarga com o aumento da densidade de corrente de descarga deixa de ter um comportamento linear. Isso deve-se ao fato de que a temperatura, além da densidade de corrente, influencia significativamente em altas densidades de corrente e  $n$  deixa de ser uma constante. Além disso, para valores de densidade de corrente muito baixos, pela Lei de Peukert, a capacidade tende para o infinito, o que é fisicamente e quimicamente impossível (Schweiger et al., 2017; Zhang et al., 2018; Galushkin et al., 2022; Yazvinskaya et al., 2022).

A Tabela 13 mostra os valores de  $n$  e do intercepto para cada eletrodo.

**Tabela 13** - Valores de  $n$  e intercepto para cada eletrodo negativo.

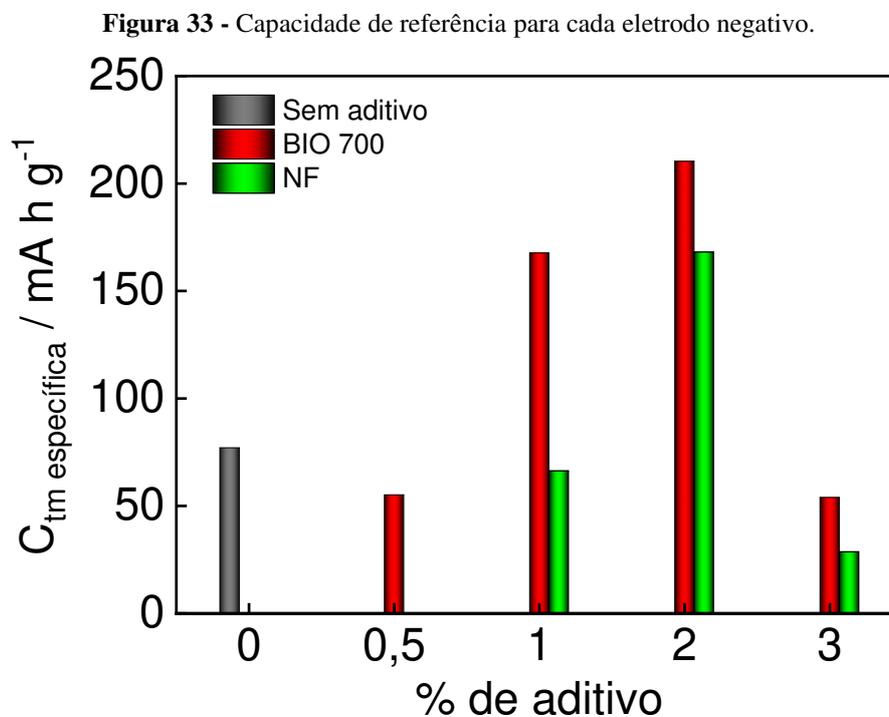
<b>Aditivo</b>	<b>Composição / % (m:m)</b>	<b>n</b>	<b>Intercepto</b>
SA	---	0,9723	1,65426
BIO 700	0,5	0,75084	1,53636
	1,0	1,2187	1,92345
	2,0	1,41475	2,08354
	3,0	0,73895	1,56179
NF	1,0	0,73193	1,56181
	2,0	1,28644	1,87891
	3,0	0,86566	1,2692

Fonte: Autoria própria.

O valor de  $n$  foi obtido através do coeficiente angular da reta e o valor de intercepto através do coeficiente linear dessa. Observa-se que  $n$  possui valor único para cada célula, o que já era esperado, pois o valor de  $n$  muda de acordo com cada tipo de célula (mudanças nos aspectos físico-químicos mudam  $n$ ) (Zhang et al., 2018). Na literatura, porém, não se encontram valores de  $n$  abaixo de ou iguais a 1, geralmente esses valores se encontram entre 1,2 e 1,5 para baterias chumbo-ácido (Bode, 1977; Jhang, 2016; Moseley; Rand, 2017, Pavlov, 2017). Além disso, a Lei de Paukert é aplicada para baterias, com todos os seus componentes levados em consideração e não para placas isoladas como foi realizado

nesse trabalho (Bode, 1977; Jhang, 2016; Moseley; Rand, 2017, Pavlov, 2017). Para capacitores, supercapacitores e baterias de íon de lítio encontram-se valores de  $n$  no intervalo  $1 < n < 1,1$ , mas não no intervalo aqui encontrado  $0 < n < 1$  (Yang, 2019; Yang, 2020; Schweiger et al., 2020). Portanto, não há parâmetros para comparação entre os valores de  $n$  encontrados aqui e a literatura, excetuando-se para o valor de  $n$  das placas de 1% e 2% BIO 700 e 2% NF. Contudo, é notório que mesmo as placas com valores no intervalo de  $0 < n < 1$ , seguem a lei de Peukert nos intervalos de densidades de corrente de descarga utilizados nesse trabalho (ver Figura 32).

A Figura 33 mostra os valores de capacidade de referência ( $C_{tm\text{esp}}$ ) para cada placa com e sem aditivo.

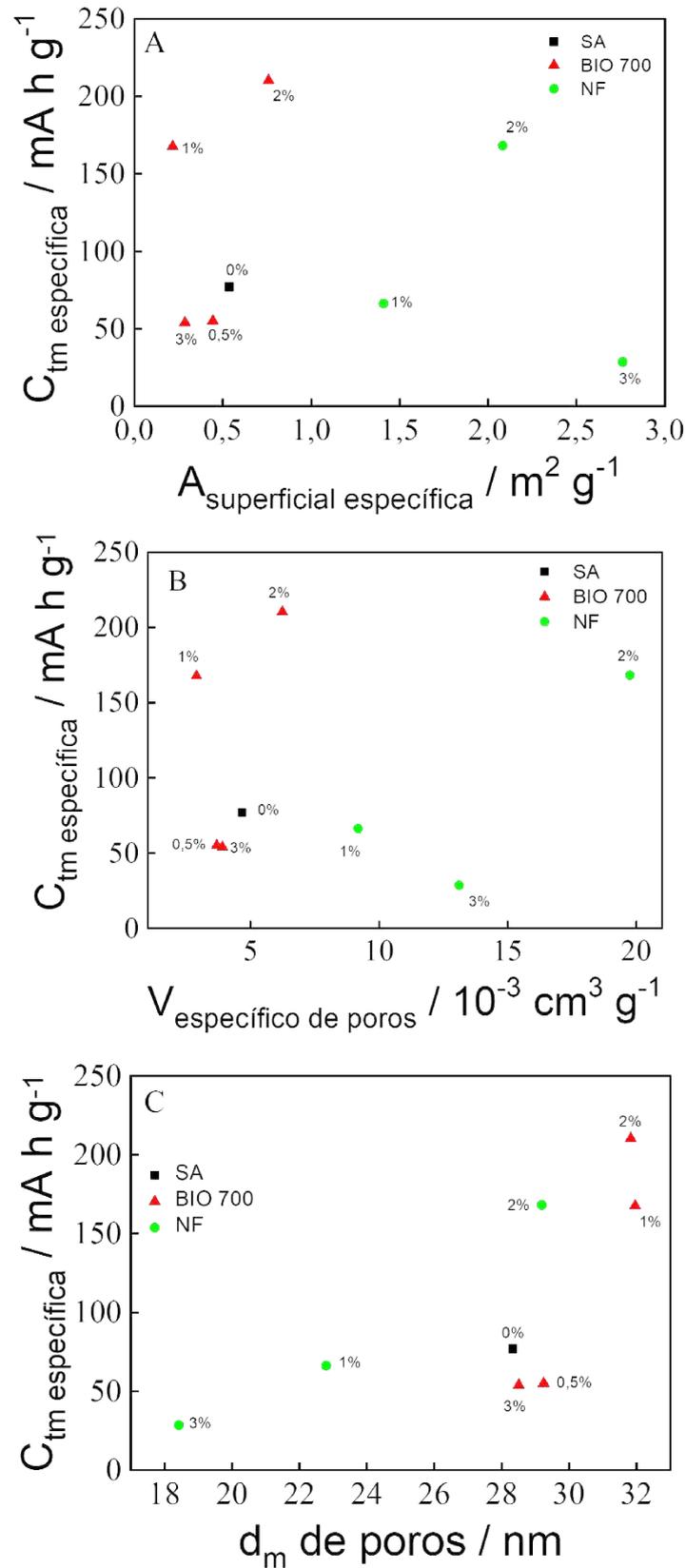


Fonte: Autoria Própria.

O que fica evidente da Figura 33 é que se  $n > 1$ , os eletrodos possuem melhor capacidade de referência e que quanto maior o intercepto, maior a capacidade de referência (ver Tabela 13). Nos eletrodos contendo BIO 700, a melhor capacidade de referência foi obtida na concentração de 2% seguida da concentração de 1%. As concentrações de 0,5 e 3% apresentaram as menores capacidades de referência, que ficaram abaixo da capacidade de referência de SA. Para o NF, a melhor capacidade de referência foi obtida na concentração de 2%, as capacidades de referência nas concentrações de 1 e 3% ficaram abaixo da capacidade de referência de SA.

A Figura 34 mostra as correlações entre área superficial específica BET, volume específico total, diâmetro de poros e capacidades de referência de cada eletrodo, para o material precursor.

**Figura 34** - Correlações entre área superficial, volume específico total, diâmetro de poros e capacidade de referência para cada eletrodo PRE.

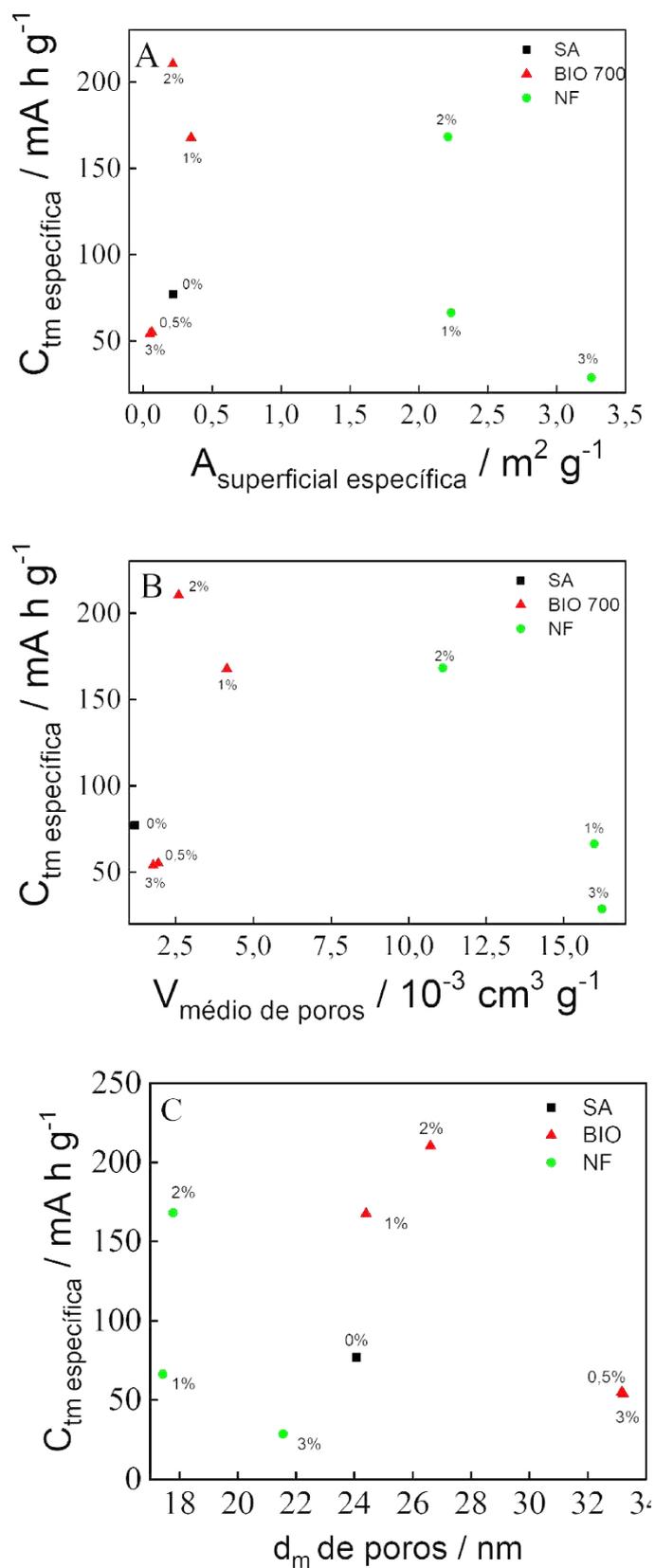


Fonte: Autoria Própria.

Há correlação entre tamanho de poros e capacidade de referência para o BIO 700 PRE e o NF PRE (Figura 34c): Quanto maiores esses valores, dentro de um mesmo grupo de aditivo, maiores os valores de capacidade de referência, excetuando-se para a concentração 1% BIO 700. Para a área superficial específica, dentro de um mesmo grupo de aditivo, não há correlação com a capacidade de referência para o BIO 700 PRE e o NF, excetuando-se a concentração de 2% BIO 700. É importante ressaltar que nas concentrações de 2%, para os dois aditivos, que são as concentrações com maiores capacidades de referência, os valores de volume específico total de poros foram maiores. Na concentração de 2% NF, esse dado vem concomitantemente com um maior valor de tamanho de poros. Esses dados podem ser importantes por causa do processo de transformação eletroquímica do material precursor em material ativo negativo: Espera-se que quanto maior o volume total e o tamanho de poros, menor a resistência à difusão de eletrólito para dentro do material poroso e conseqüentemente uma maior eficiência na formação eletroquímica, o que pode interferir positivamente na capacidade futura do material ativo (Bode, 1977; Baert; Vervaet, 1999; Pavlov, 2017; Sulzer et al., 2019).

A Figura 35 mostra as correlações entre área superficial específica, volume específico total, diâmetro de poros e capacidades de referência, de cada eletrodo, para o material ativo negativo.

**Figura 35** - Correlações entre área superficial, volume específico total, diâmetro de poros e capacidade de referência para cada eletrodo NAM.



Fonte: Autoria Própria.

Da Figura 35 não há correlações claras entre área superficial BET, volume específico total e tamanho médio de poros no NAM e a capacidade de referência para cada eletrodo. Na placa contendo 3% NF, isso pode estar relacionado ao fato de que a maior parte da corrente de carga estava sendo direcionada à reação paralela de evolução de hidrogênio por causa da maior quantidade de aditivo NF, hipótese comprovada pelos tempos de descarga obtidos para essa placa, mostrando recargas ineficientes. Outra hipótese é a de que parte da área superficial e do volume total de poros devem-se as fissuras e rachaduras provocadas pela maior taxa de evolução de hidrogênio nessa concentração, após a formação eletroquímica (Apêndice C), criando artefatos nas quantificações da estrutura porosa.

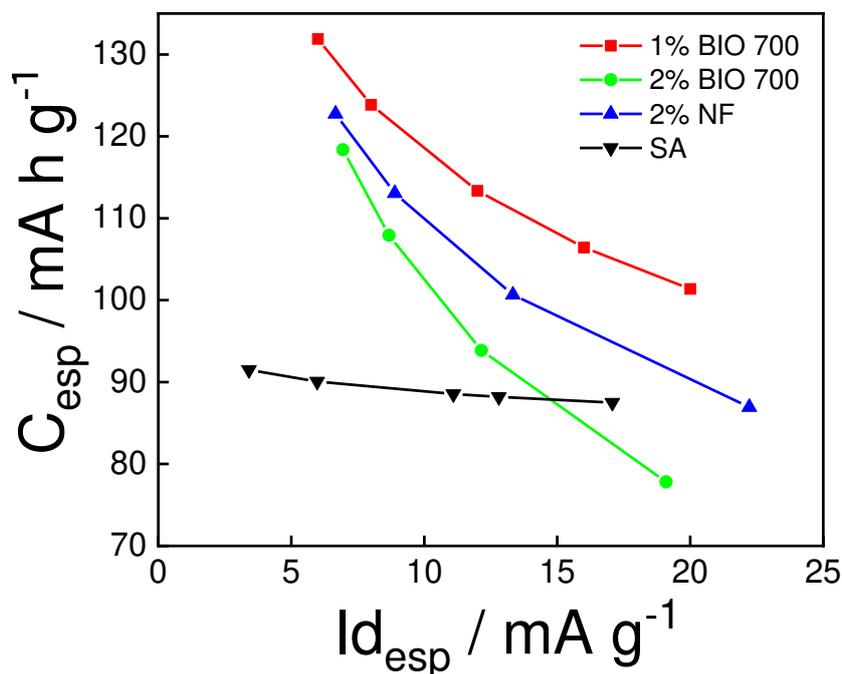
Para todas as amostras, a ausência de correlações demonstrou uma limitação experimental. Para se obter a medida de capacidade, são necessários vários ciclos de carga e descarga e durante esse tempo, a área superficial específica, o volume total de poros e o tamanho de poros são modificados e a estrutura do material ativo negativo (morfologia, aderência entre partículas, tamanho de partículas, etc) se torna diferente da do material ativo negativo após a sua formação eletroquímica, que foi a amostra utilizada para caracterização do material ativo negativo (Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Lach et al., 2019; Zhang et al., 2021; Yin et al., 2022). Esse tipo de medida para acompanhar a estrutura física e química do material ativo negativo, durante as suas ciclagens, deve ser realizada *in situ*, o que está fora do escopo desse trabalho. Portanto, deve-se analisar os resultados eletroquímicos com certa precaução quando se utiliza por base apenas amostras precursoras e ativas negativas analisadas após a formação eletroquímica. No entanto, isso não quer dizer que nenhum resultado útil possa ser obtido da análise desses materiais, pois a ciência tem sido feita dessa forma há séculos e dentro dos limites experimentais de medidas *ex situ*, tem dado bons resultados. Mas a falta de correlação entre área superficial BET e capacidade de referência indica que se deve levar em conta os processos ocorridos durante a carga e a descarga e seus impactos químicos e físicos sobre o material ativo negativo (Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Lach et al., 2019; Zhang et al., 2021; Yin et al., 2022).

Chama-se a atenção para o fato de que a seleção de aditivos de carbono otimizados, para cada modo de operação da bateria, depende de medidas *ex situ* e muitas dessas medidas demonstraram-se confiáveis, ao longo dos anos (Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Lach et al., 2019; Zhang et al., 2021; Yin et al., 2022). Nesse trabalho, por exemplo, a boa afinidade do BIO 700 com o chumbo, sugerida desde o material precursor,

foi um excelente indicativo de que esse material poderia ser melhor do que o negro de fumo, o qual ficou exposto na superfície do material precursor e ativo negativo, após a formação. O fato de que o BIO 700 diminuiu consideravelmente a área superficial específica BET, tanto no material precursor quanto após a formação eletroquímica, comprovou que a escolha por um aditivo otimizado não deve levar em conta apenas a área BET, pois essa pode ser diminuída pela incorporação do aditivo ao *bulk* do material precursor e ativo negativo, o que provoca melhoras eletroquímicas consideráveis na bateria, como comprovado por esse e outros trabalhos (Cericola; Spahr, 2016; Settelein et al., 2017; Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Lach et al., 2019; Zhang et al., 2021; Yin et al., 2022).

Para finalizar esse trabalho, a Figura 36 mostra os resultados de capacidades específicas obtidos para cada densidade de corrente para os eletrodos SA e os eletrodos que possuam capacidade de referência acima da de SA.

**Figura 36** - Relação entre capacidade específica e densidade de corrente de descarga para os eletrodos com maiores capacidades de referência.



Fonte: Autoria Própria.

As  $C_{20}$  são encontradas entre 3 e 4  $\text{mA g}^{-1}$ . O que se observa da Figura 36 é que a capacidade diminuiu mais lentamente com a diminuição do valor  $n$ . Abaixo de  $n=1$  (SA), a queda de capacidade ficou quase imperceptível e no valor de 1, a capacidade independe

da densidade de corrente utilizada (Schweiger et al., 2017; Zhang et al., 2018; Galushkin et al., 2022; Yazvinskaya et al., 2022). Os valores de capacidade específica obtidos foram de 91,5; 132; 118,4 e 122,7 mAhg<sup>-1</sup> para as menores densidades de corrente de descarga de 3,4; 6; 7 e 6,7 mA g<sup>-1</sup> nos eletrodos SA, 1% BIO 700, 2% BIO 700 e 2% NF, respectivamente. Os valores de capacidade específica obtidos foram de 87,5; 101,4; 77,8 e 87 mAhg<sup>-1</sup> para as maiores densidades de corrente de descarga de 17,1; 20; 19,1 e 22,2 mA g<sup>-1</sup> nos eletrodos SA, 1% BIO 700, 2% BIO 700 e 2% NF, respectivamente.

Chama-se a atenção para o fato de que nesse trabalho, as pastas não foram confeccionadas com ácido sulfúrico, nem lignosulfonato, nem sulfato de bário, fibras ou separadores, como mencionado, e por isso, os resultados encontrados aqui dizem respeito as respostas físico-químicas de um sistema mais simples (chumbo, carbono, grade e eletrólito) em comparação com os sistemas encontrados na literatura (Pavlov, 2017; Moseley et al., 2018; Lach et al., 2019; Zhang et al., 2021; Yin et al., 2022). Os valores de capacidade específica encontrados nesse trabalho estão acima ou próximos dos valores de capacidade específica encontrados em outros trabalhos, que foram realizados com eletrodos negativos contendo ácido sulfúrico na pasta, concomitantemente a outros tipos de aditivos, além do material carbonáceo (Bode, 1977; D'alkaine et al., 2000; D'alkaine; Brito, 2009; Yin et al., 2014; Pavlov, 2017; Rand; Moseley, 2017; Czerwinsk et al., 2018; Shein et al., 2019; Beard, 2019; Xie et al., 2021).

## 5. Conclusão

O aditivo BIO 700, apesar de sua tendência a diminuir a área superficial específica do material precursor, demonstrou melhor afinidade com esse e com o material ativo negativo, dispersando melhor através de ambos e tornando-se parte da sua estrutura interna. Isso indica que nem sempre a diminuição de área superficial específica provocada pelo aditivo causará piora no desempenho eletroquímico da bateria.

O aditivo BIO 700 apresentou melhor desempenho em relação à reação de evolução de hidrogênio. Isso foi comprovado através das curvas de carga, que mostraram que a reação de evolução de hidrogênio no material contendo BIO 700 ocorreu em tempos superiores aos tempos de evolução de hidrogênio em SA e NF. O NF possuiu o pior desempenho em relação à reação de evolução de hidrogênio. As causas para a inibição da reação de evolução de hidrogênio no BIO 700 provavelmente estão associadas à menor área externa desse aditivo no material ativo negativo, concomitantemente a uma maior diversificação entre seus grupos superficiais de caráter ácido e básico.

O material ativo negativo contendo aditivo possui, em algum grau, comportamento morfológico semelhante ao seu precursor, após a formação eletroquímica, o que deve ser levado em consideração ao optar-se por um aditivo para a placa negativa.

O maior valor de capacidade de referência foi encontrado na concentração de 2% BIO 700 ( $210 \text{ mAg}^{-1}$ ), seguido da concentração de 1% BIO 700 ( $168 \text{ mAg}^{-1}$ ) e da concentração de 2% NF ( $168 \text{ mAg}^{-1}$ ). Na concentração de 2% BIO 700 as áreas superficiais interna de microporos e externa ficaram em uma proporção de 50% para 50% no material ativo negativo, o que indica que a razão entre essas áreas pode ser um aspecto mais promissor de análise do que o valor isolado de área superficial BET.

A maior diversificação em tamanho de partícula e em grupos funcionais ácidos e básicos parece ter contribuído para uma melhor resposta do BIO 700 ao material precursor e ativo negativo e como consequência, ao melhor desempenho eletroquímico.

As capacidades específicas das placas negativas contendo material carbonáceo, que não possuíam ácido sulfúrico ou outros aditivos na manufatura de sua pasta, são maiores ou comparáveis as placas negativas contendo material carbonáceo, concomitantemente a outros aditivos, encontradas na literatura e na indústria.

## 6. Referências

- Almeida et al, Study of Porosity and Surface Groups of Activated Carbons Produced from Alternative and Renewable Biomass: Buriti Petiole, **Orbital - The Electronic Journal Of Chemistry**, v, 9, n, 1, p,18-26, 1 abr, 2017, Instituto de Quimica - Univ, Federal do Mato Grosso do Sul, <http://dx.doi.org/10.17807/orbital,v9i1,878>.
- Arun et al., Sundar. Effect of orange peel derived activated carbon as a negative additive for lead-acid battery under high rate discharge condition. **Journal Of Energy Storage**, v. 34, p. 102225, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2020.102225>.
- Arun S et al., Effect of orange peel derived activated carbon as a negative additive for lead-acid battery under high rate discharge condition. **Journal of Energy Storage**, v. 34, p. 102225, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2020.102225>.
- Arun S., Effects of carbon surface area and morphology on performance of stationary lead acid battery. **Journal Of Energy Storage**, v. 32, p. 101763, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2020.101763>.
- Assunção et al., Effects of exfoliated graphite addition in ultra-trace concentration on industrial-scale lead-acid battery performance. **Journal Of Energy Storage**, v. 58, p. 106429, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2022.106429>.
- Babakhani. The impact of nanoparticle aggregation on their size exclusion during transport in porous media: one- and three-dimensional modelling investigations. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 1 out. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-50493-6>.
- Baert; Vervaet. Lead-acid battery model for the derivation of Peukert's law. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 20, p. 3491-3504, jun. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(99\)00117-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(99)00117-6).
- Beard. **Linden's Handbook of Batteries**. 5. ed. McGraw-Hill Education, 2019. 1456 p.
- Berndt. **Maintenance-Free Batteries: A Handbook of Battery Technology**, 3.ed. Hertforshire, England: Research Studies Press Ltda, 2002. 500 p.

- Blair. Lead oxide technology—Past, present, and future. *Journal Of Power Sources*, v. 73, n. 1, p. 47-55, maio 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(97\)02781-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(97)02781-x).
- Blecua et al., Graphitized Carbon Nanofibers: new additive for the negative active material of lead acid batteries. **Electrochimica Acta**, v. 257, p. 109-117, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.067>.
- Blecua et al., Influences of carbon materials and lignosulfonates in the negative active material of lead-acid batteries for microhybrid vehicles. **Journal Of Energy Storage**, v. 11, p. 55-63, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.01.005>.
- Bode. *Lead-Acid Batteries*. Cleveland: John Wiley & Sons, 1977. 387 p.
- Boden et al., Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal Of Power Sources*, v. 195, n. 14, p. 4470-4493, 15 jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.069>.
- Boden et al., 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.
- Bozkaya et al., Comparison of Dynamic Charge Acceptance Tests on Lead–Acid Cells for Carbon Additive Screening. **Energy Technology**, v. 10, n. 4, p. 1-8, 6 fev. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.202101051>.
- Bozkaya et al., Influence of basic carbon additives on the electrochemical performance of lead-carbon batteries. **Journal Of Energy Storage**, v. 44, p. 103400, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2021.103400>.
- Bratovic. Synthesis, Characterization, Applications, and Toxicity of Lead Oxide Nanoparticles. *Lead Chemistry*, p. 1-17, 14 out. 2020. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91362>.
- Broussely e Pistoia. *Industrial Applications of Batteries: From Cars to Aerospace and Energy Storage*. Elsevier, 2007. 770 p.
- Cabaniss et al., Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic diacids. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 3, p. 449-458, mar. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1386-1425\(97\)00258-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1386-1425(97)00258-8).

- Carmo et al., A novel electrocatalyst support with proton conductive properties for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Journal Of Power Sources*, v. 191, n. 2, p. 330-337, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.086>.
- Carvalho. **Estudo de fatores que influenciam a macroporosidade de placas de bateria de chumbo-ácido**, 2019, 153 f., Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2019.
- Cericola; Spahr. Nucleation and electrolytic deposition of lead on model carbon electrodes. *Journal Of Power Sources*, v. 324, p. 41-44, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.046>.
- Chiu et al., Size-dependent hydrophobic to hydrophilic transition for nanoparticles: a molecular dynamics study. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 131, n. 24, p. 1-8, 28 dez. 2009. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3276915>.
- Croce; Salomon. Electrochemical Principles and Reactions. In: BEARD. **Linden's Handbook of Batteries**. 5. ed. McGraw-Hill Education, 2019. Cap. 4.1456 p.
- Czerwiński et al.. The charging-discharging behavior of the lead-acid cell with electrodes based on carbon matrix. *Journal Of Solid State Electrochemistry*, v. 22, n. 9, p. 2703-2714, 9 maio 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-018-3981-4>.
- D'alkaine et al., Processes involved in charging of discharged lead-acid battery electrodes by pulse methods. *Journal Of Power Sources*, v. 158, n. 2, p. 997-1003, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.030>.
- D'alkaine; Brito. 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, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.002>.
- D'alkaine et al., Negative plate discharge in lead acid batteries. Part I: General analysis, utilization and energetic coefficients. *Journal Of Applied Electrochemistry*, v. 30, n. 5, p. 585-590, 2000. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1003916812100>.

- Danish e Ahmad. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v, 87, p,1-21, maio 2018, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>.
- Dias Júnior et al., Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of Corymbia. citriodora wood. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0700>.
- Doerffel; Sharkh. A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries. **Journal Of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 395-400, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.030>.
- Du et al., Three-dimensional conductive network formed by carbon nanotubes in aqueous processed NMC electrode. **Electrochimica Acta**, v. 270, p. 54-61, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.063>.
- Edeh; Malek. The role of biochar particle size and hydrophobicity in improving soil hydraulic properties. **European Journal Of Soil Science**, v. 73, n. 1, p. 1-14, 6 jul. 2021. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ejss.13138>.
- Empresa de Pesquisa Energética, **Balanco Energético Nacional: ano base 2021**, Rio de Janeiro: EPE, 2022.
- Enos et al, Understanding Function and Performance of Carbon Additives in Lead-Acid Batteries, **Journal Of The Electrochemical Society**, v, 164, n, 13, p,3276-3284, 2017, The Electrochemical Society, <http://dx.doi.org/10.1149/2.1031713jes>.
- Fan et al., The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. **Journal Of Cleaner Production**, v. 247, p. 119115, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119115>.
- Ferg et al., Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries. **Journal Of Power Sources**, v. 141, n. 2, p. 316-325, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.018>.
- Fernandes et al., Impact of Pyrolysis Temperature on the Properties of Eucalyptus Wood-Derived Biochar. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5841, 21 dez. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13245841>.

- Ferreira et al, Biochar: A Low-cost Electrode Modifier for Electrocatalytic, Sensitive and Selective Detection of Similar Organic Compounds, **Electroanalysis**, v, 30, n, 10, p. 2233-2236, 22 ago, 2018, Wiley, <http://dx.doi.org/10.1002/elan.201800430>.
- Ferreira et al., Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. 285-305, 2005. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2050347>.
- Figueredo et al, Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants, **Revista Ciência Agrônômica**, v, 48, n, 3, p,395-403, 2017, Trimestral, GN1 Genesis Network, <http://dx.doi.org/10.5935/1806-6690,20170046>.
- Fraser, et al., Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 104, p. 192-208, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>.
- Fusillo, et al., Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides, Electrochemical tests and industrial production of new batteries, **Journal Of Power Sources**, v, 381, p,127-135, mar, 2018, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.019>.
- Galarneau et al., Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. **Langmuir**, v. 30, n. 44, p. 13266-13274, 27 out. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la5026679>.
- Galushkin.. Peukert's Generalized Equation Taking into Account the Temperature for Nickel-Cadmium Batteries. **International Journal Of Electrochemical Science**, p. 2874-2882, mar. 2019. ESG. <http://dx.doi.org/10.20964/2019.03.76>.
- Gao et al, Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage, **Materials Research Letters**, v, 5, n, 2, p,69-88, 7 nov, 2016, Informa UK Limited, <http://dx.doi.org/10.1080/21663831,2016,1250834>.
- Gao et al., Botryoidal Pb/PbO@C nanocomposite derived from eggplant biomass as negative electrode additives for long-cyclability lead-acid batteries. **Materials Chemistry And Physics**, v. 257, p. 1-7, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123757>.

- Gautier et al., Influence of temperature and pressure on carbon black size distribution during allothermal cracking of methane. **Aerosol Science And Technology**, v. 50, n. 1, p. 26-40, 30 nov. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2015.1123214>.
- Hagemann et al, Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs, **Water**, v, 10, n, 182, p,1-19, 9 fev, 2018, MDPI AG, <http://dx.doi.org/10.3390/w10020182>,
- Hildebrandt et al., Standards and Tests for Lead–Acid Batterie: Automotive Applications. In: Moseley e Rand. Lead-Acid Batteries for Future Automobiles, Elsevier, 2017. Cap. 19. 706 p.
- Hong et al., Characterization of nano-lead-doped active carbon and its application in lead-acid battery. **Journal Of Power Sources**, v. 270, p. 332-341, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.145>.
- Hu et al., Lignocellulosic Biomass-Derived Carbon Electrodes for Flexible Supercapacitors: an overview. **Materials**, v. 14, n. 16, p. 4571, 14 ago. 2021.
- Hu et al., Pyrolysis of cellulose: correlation of hydrophilicity with evolution of functionality of biochar. **Science Of The Total Environment**, v. 825, p. 153959, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153959>.
- International Carbon Black Association, Carbon Black User's Guide: Safety, Health & Environmental, ICBA, 2016.
- Jaiswal; Chalasani. The role of carbon in the negative plate of the lead–acid battery. **Journal Of Energy Storage**, v. 1, p. 15-21, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2015.05.002>.
- Jang et al., Hybrid Structure of TiO<sub>2</sub>-Graphitic Carbon as a Support of Pt Nanoparticles for Catalyzing Oxygen Reduction Reaction. **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 1196, 30 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal11101196>.
- Jung et al., **Lead-acid batteries: Fundamentals, technologies, and applications**. CRC Press, 2015. 365 p.
- Khatib; Hameed. Development of Cu<sub>2</sub>O/Carbon Vulcan XC-72 as non-enzymatic sensor for glucose determination. **Biosensors And Bioelectronics**, v. 26, n. 8, p. 3542-3548, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2011.01.042>.

- Kinney et al., Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. **Biomass And Bioenergy**, v. 41, p. 34-43, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.033>.
- Knehr et al., In Situ Transmission X-Ray Microscopy of the Lead Sulfate Film Formation on Lead in Sulfuric Acid. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 3, p. 255-261, 9 dez. 2014. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0141503jes>.
- Koochi-Fayegh; Rosen. A review of energy storage types, applications and recent developments. **Journal Of Energy Storage**, v. 27, p. 101047, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- Lach et al, Applications of carbon in lead-acid batteries: a review, **Journal Of Solid State Electrochemistry**, v, 23, n, 3, p,693-705, 10 jan, 2019, Springer Science and Business Media LLC, <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-018-04174-5>.
- Li et al., Impacts of temperature on hydrophilicity/functionalities of char and evolution of bio-oil/gas in pyrolysis of pig manure. **Fuel**, v. 323, p. 124330, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124330>.
- Lin et al., Towards renewable energy storage: Understanding the roles of rice husk-based hierarchical porous carbon in the negative electrode of lead-carbon battery. **Journal of Energy Storage**, v. 24, p. 1-9, aug. 2019. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100756>.
- Linden. Factors Affecting Battery Performance. In: BEARD. **Linden's Handbook of Batteries**. 5. ed. McGraw-Hill Education, 2019. Cap. 5.1456 p.
- Liu et al., Transmission Electron Microscopy Observation of Corrosion Behaviors of Platinized Carbon Blacks under Thermal and Electrochemical Conditions. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 6, p. 905-912, 2010. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3391737>.
- Long et al., Improving the cycle life of lead-acid batteries using three-dimensional reduced graphene oxide under the high-rate partial-state-of-charge condition. **Journal of Power Sources**, v. 343, p. 188–196, mar. 2017. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.056>.

- Lopes; Stamenkovic. Past, present, and future of lead–acid batteries. **Science**, v. 369, n. 6506, p. 923-924, 20 ago. 2020. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.abd3352>.
- Lowell; Shields. **Powder Surface Area and Porosity**. 2. ed. Springer Dordrecht, 2011. 234 p.
- Ma et al., Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, v. 133, p. 391-398, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.080>.
- Marshall et al., Pyrolysis Temperature Effects on Biochar–Water Interactions and Application for Improved Water Holding Capacity in Vineyard Soils. **Soil Systems**, v. 3, n. 2, p. 1-14, 9 abr. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/soilsystems3020027>.
- May, et al., Lead batteries for utility energy storage: A review, **Journal Of Energy Storage**, v. 15, p. 145-157, fev, 2018, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>.
- Moseley et al., Enhancing the performance of lead–acid batteries with carbon – In pursuit of an understanding. *Journal Of Power Sources*, v. 295, p. 268-274, nov. 2015. Elsevier BV.
- Moseley et al., The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology. **Journal of Power Sources**, v. 157. p. 3–10, jun. 2006. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.031>.
- Nakamura et al., Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries. *Journal Of Power Sources*, v. 59, n. 1-2, p. 153-157, mar. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02317-8](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(95)02317-8).
- Okoye et al., Manufacturing of carbon black from spent tyre pyrolysis oil – A literature review. *Journal Of Cleaner Production*, v. 279, p. 123336, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123336>.
- Pavlov et al., Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries. **Journal Of Power Sources**, v. 191, n. 1, p. 58-75, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.056>.

- Pavlov. Formation of Lead Acid Batteries and Structure of positive and Negative Active Masses. In: RAND et al., Valve-Regulated Lead Acid Batteries. Elsevier, 2004. Cap. 3. 575 p.
- Pavlov. **Lead-Acid Batteries: Science and Technology**: A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. 720 p.
- Prengaman. Lead Alloys for Valve-Regulated Lead-Acid Batteries. In: RAND et al., Valve-Regulated Lead Acid Batteries. Elsevier, 2004. Cap. 2. 575 p.
- Prout. Aspects of lead/acid battery technology 3. Plate curing. Journal Of Power Sources, v. 41, n. 1-2, p. 185-193, jan. 1993b. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)85011-c](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(93)85011-c).
- Prout. Aspects of lead/acid battery technology 4. Plate formation. Journal Of Power Sources, v. 41, n. 1-2, p. 195-219, jan. 1993c. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)85012-d](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(93)85012-d).
- Prout. Aspects of lead/acid battery technology I. Pastes and paste mixing. Journal Of Power Sources, v. 41, n. 1-2, p. 107-161, jan. 1993a. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)85009-d](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(93)85009-d).
- Rand e Moseley. Lead–acid battery fundamentals. **Lead-Acid Batteries For Future Automobiles**, Elsevier, 2017. 706 p.
- Ren et al., Comparative study of Pb(II) sorption on XC-72 carbon and multi-walled carbon nanotubes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 170-177, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.050>.
- Sakthivel et al., A complete review on biochar: production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach. **Fuel**, v. 292, p. 120243, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120243>.
- Salim et al., Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark. **Wood Science And Technology**, v. 55, n. 2, p. 295-313, 23 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-020-01258-2>.
- Saravanan et al., An in situ generated carbon as integrated conductive additive for hierarchical negative plate of lead-acid battery, **Journal Of Power Sources**, v,

- 251, p,20-29, abr, 2014, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.143>.
- Schweiger et al., Discharge Capacity of Energy Storages as a Function of the Discharge Current – Expanding Peukert’s equation. **International Journal Of Electrochemical Science**, p. 4940-4957, jun. 2017. ESG. <http://dx.doi.org/10.20964/2017.06.51>.
  - Schweiger et al., Prediction of constant power delivery of lithium-ion cells at high loads. **Journal Of Energy Storage**, v. 30, p. 101552, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2020.101552>.
  - Settelein et al., Evaluating the lead affinity of graphite additives in lead-acid batteries by electrochemical deposition. **Electrochimica Acta**, v. 233, p. 173-180, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.034>.
  - Settelein et al., The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes. **Journal Of Energy Storage**, v. 15, p. 196-204, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.11.016>.
  - Shao-Horn et al., Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells. **Topics In Catalysis**, v. 46, n. 3-4, p. 285-305, 27 nov. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-007-9000-0>.
  - Shein et al., Preparation of graphite-based lead carbon cathode and its performance of batteries. **Micro & Nano Letters**, v. 14, n. 8, p. 915-918, jul. 2019. Institution of Engineering and Technology (IET). <http://dx.doi.org/10.1049/mnl.2018.5502>.
  - Shi. Activated carbons and double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 10, p. 1633-1639, jun. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5).
  - Shi. Activated carbons and double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 10, p. 1633-1639, jun. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5).
  - Smith et al., Experimental analysis of Dynamic Charge Acceptance test conditions for lead-acid and lithium iron phosphate cells, **Journal Of Energy Storage**, v. 12, p,55-65, ago, 2017, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.03.012>,

- Song et al., Heterostructure particles enable omnidispersible in water and oil towards organic dye recycle. **Nature Communications**, v. 14, n. 1, p. 1-12, 18 set. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-023-41053-8>.
- Sulzer et al., Faster Lead-Acid Battery Simulations from Porous-Electrode Theory: part i. physical model. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 12, p. 2363-2371, 2019. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0301910jes>.
- Sun et al., A new method for charging and repairing Lead-acid batteries. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S.L.], v. 461, n. 1, p. 012031, 1 abr. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/461/1/012031>.
- Sun et al., Carbon thermal shock assisted activated carbon for lead carbon batteries: uniform loading of lead nanoparticles and pore regulation. **Journal Of Energy Storage**, v. 73, p. 108992, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2023.108992>.
- Tahir et al., Potentials of Biochars Derived from Bamboo Leaf Biomass as Energy Sources: effect of temperature and time of heating. **International Journal Of Biomaterials**, v. 2019, p. 1-9, 14 dez. 2019. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2019/3526145>.
- Takehara. Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery. **Journal Of Power Sources**, v. 85, n. 1, p. 29-37, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(99\)00378-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(99)00378-x).
- Tan et al, Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage, **Bioresource Technology**, v, 227, p,359-372, mar, 2017, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>,
- Tao et al., Lead single atoms anchored on reduced graphene oxide as multifunctional additive for lead–carbon battery. **Chemical Engineering Journal**, v. 461, p. 141992, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.141992>.

- Teixeira et al., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p.808-818, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>.
- Thommes, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, IUPAC Technical Report, 2015.
- Tomczyk et al., Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews In Environmental Science And Bio/Technology**, v. 19, n. 1, p. 191-215, 5 fev. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.
- Tong et al, Characterization of lead (II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead-acid battery cycle life for high-rate partial-state-of-charge operation, **Journal Of Power Sources**, v, 286, p,91-102, jul, 2015, Elsevier BV, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.150>,
- Vangapally et al., Lead-acid batteries and lead-carbon hybrid systems: a review. **Journal Of Power Sources**, v. 579, p. 233312, set. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233312>.
- Veiga et al, Different plant biomass characterizations for biochar production, **Cerne**, v, 23, n, 4, p,529-536, dez, 2017, FapUNIFESP (SciELO), <http://dx.doi.org/10.1590/01047760201723042373>.
- Wang et al, Electrochemical Performance of Lead-Carbon Battery with Chitosan Composite Carbon / Lead Negative Plate, **International Journal Of Electrochemical Science**, v, 13, p,136-146, jan, 2018, ESG, <http://dx.doi.org/10.20964/2018,01,29>.
- Wang et al., A novel three-dimensional hierarchical porous lead-carbon composite prepared from corn stover for high-performance lead-carbon batteries. **Energy**, v. 283, p. 128560, nov. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2023.128560>.
- Wang et al., Effect of activated carbon surface functional groups on nano-lead electrodeposition and hydrogen evolution and its applications in lead-carbon batteries. **Electrochimica Acta**, v. 186, p. 654-663, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.007>.

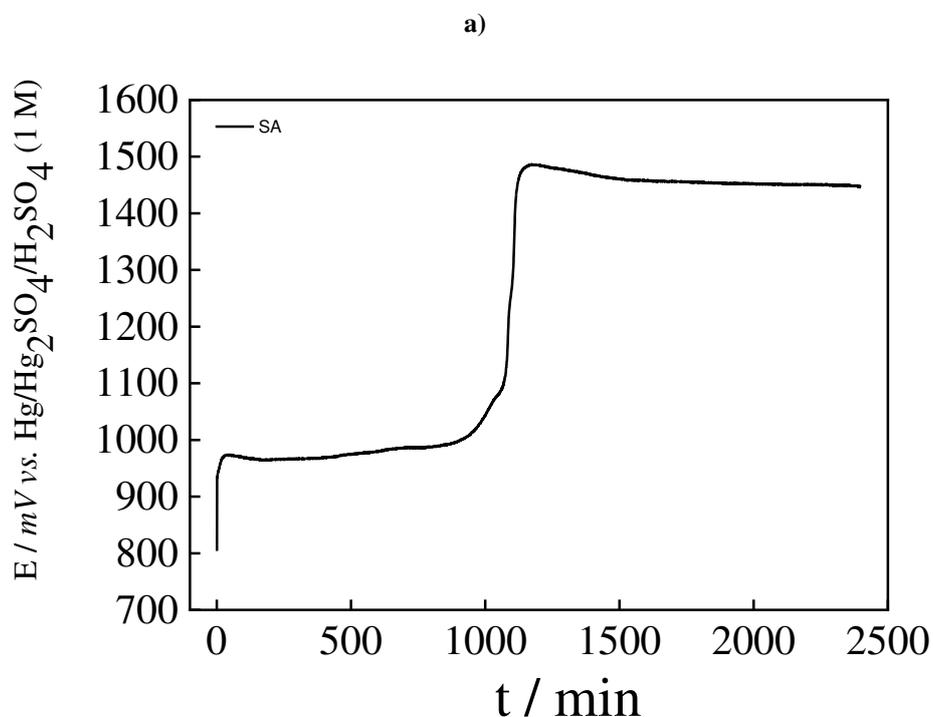
- Wang et al., Research progresses of cathodic hydrogen evolution in advanced lead–acid batteries. **Science Bulletin**, v. 61, n. 6, p. 451-458, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1007/s11434-016-1023-0>.
- Xie et al., Positive Effects of Highly Graphitized Porous Carbon Loaded with PbO on Cycle Performance of Negative Plates of Lead-Acid Batteries. **Applied Sciences**, v. 11, n. 18, p. 8469, 13 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app11188469>.
- Yamaguchi et al., In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid solution. **Journal Of Power Sources**, v. 85, n. 1, p. 22-28, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(99\)00377-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(99)00377-8).
- Yanamandra et al., Impact of carbon additives on lead-acid battery electrodes: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 173, p. 113078, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2022.113078>.
- Yang et al, Biomass-Derived Carbonaceous Materials: Recent Progress in Synthetic Approaches, Advantages, and Applications, **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v, 7, n, 5, p,4564-4585, 24 jan, 2019, American Chemical Society (ACS), <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06030>.
- Yang et al, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- Yang et al., Effects of PPy, GO and PPy/GO composites on the negative plate and on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 346-356, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.115>.
- Yang. A comprehensive study of supercapacitor Peukert constant dependence on voltage. **Journal Of Energy Storage**, v. 27, p. 101004, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2019.101004>
- Yang. Application of Peukert’s law in supercapacitor discharge time prediction. **Journal Of Energy Storage**, v. 22, p. 98-105, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2019.01.022>.
- Yazvinskaya et al., Analysis of Peukert Generalized Equations Use for Estimation of Remaining Capacity of Automotive-Grade Lithium-Ion Batteries. **Batteries**, v. 8, n. 9, p. 118, 7 set. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/batteries8090118>.

- Yin et al., Hybrid energy storage devices combining carbon-nanotube/polyaniline supercapacitor with lead-acid battery assembled through a “directly-inserted” method. **Rsc Adv.**, v. 4, n. 50, p. 26378-26382, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra02104e>.
- Yin et al., Oxygen-functionalized defect engineering of carbon additives enable lead-carbon batteries with high cycling stability. **Journal Of Energy Storage**, v. 43, p. 103205, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2021.103205>.
- Zappiello et al., Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 10, p. 1715-1726, 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20160052>.
- Zhang et al., An improved Peukert battery model of nonlinear capacity considering temperature effect. **Ifac-Papersonline**, v. 51, n. 31, p. 665-669, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.10.154>.
- Zhang et al., Design principles of lead-carbon additives toward better lead-carbon batteries. **Current Opinion In Electrochemistry**, v. 30, p. 100802, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100802>.
- Zhang et al., Lead-Carbon Batteries toward Future Energy Storage: from mechanism and materials to applications. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 5, n. 3, p. 1-32, 27 jul. 2022. Semanal. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s41918-022-00134-w>.

## APÊNDICE A – CURVA DE FORMAÇÃO

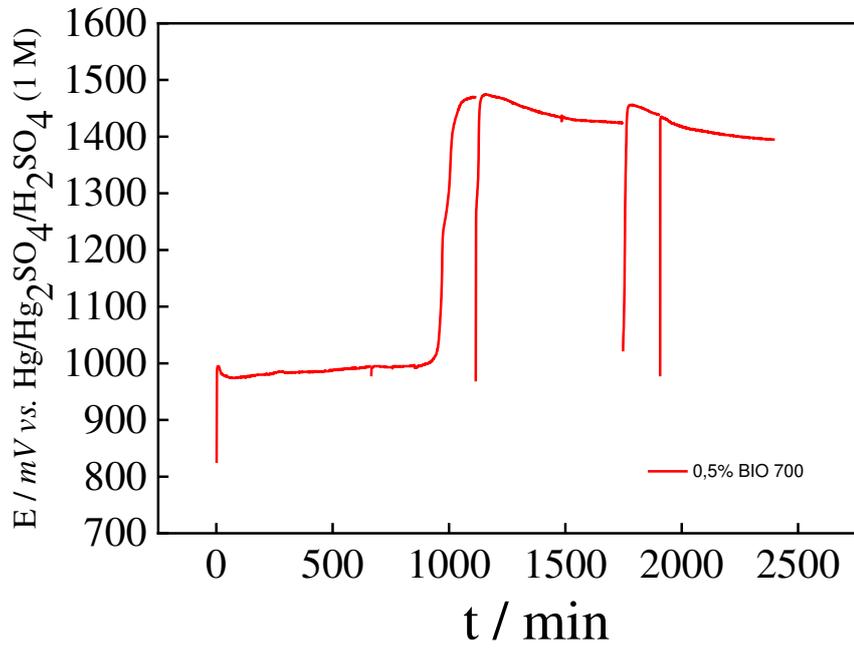
Durante o primeiro estágio da formação eletroquímica, o PbO é reduzido à Pb e PbSO<sub>4</sub>, formando H<sub>2</sub>O (Bode, 1977; Pavlov, 2017). Esse processo é visualizado no platô de menor potencial nas curvas de formação. No final do processo de formação, há uma subida abrupta de potencial a valores mais negativos (**o software do ciclador utilizado nesse trabalho não utiliza valores negativos de potencial e por isso os potenciais estão em módulo, mas maiores valores em módulo significam valores mais negativos de potencial**). Observando os potenciais alcançados, conclui-se que estão na região de alta taxa de evolução de hidrogênio (Figura 5 e Figura 6). Após essa região, há um novo platô, no qual o potencial é estabilizado. Esse platô indica que a formação terminou (Bode, 1977; Pavlov, 2017).

Neste trabalho optou-se por fazer uma amostragem das curvas de formação até o platô de estabilização de potencial, no final do processo de formação. Na prática, a formação durou mais do que 3 dias, para averiguação da estabilização de potencial. O potencial alcançado no segundo platô permaneceu estabilizado durante todo esse tempo para cada eletrodo negativo.

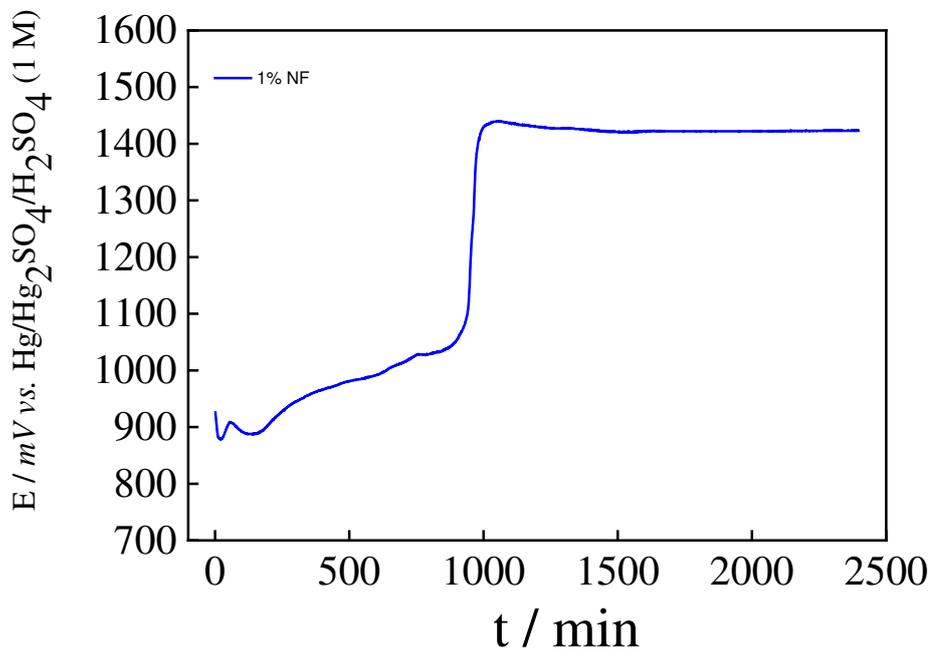


b)

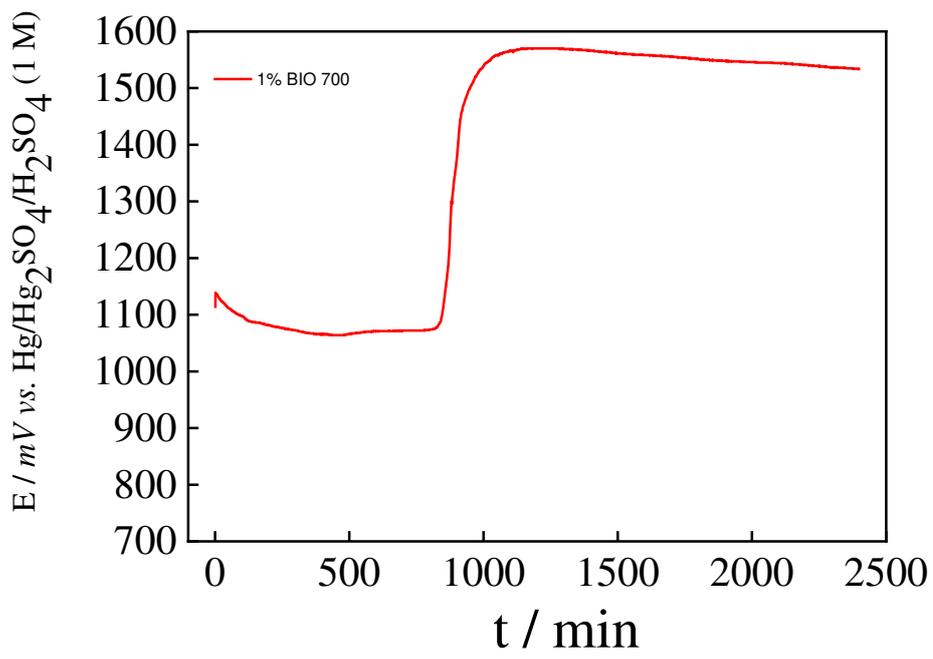
As descontinuidades da curva 0,5% BIO 700 foram devidas às quedas de energia.



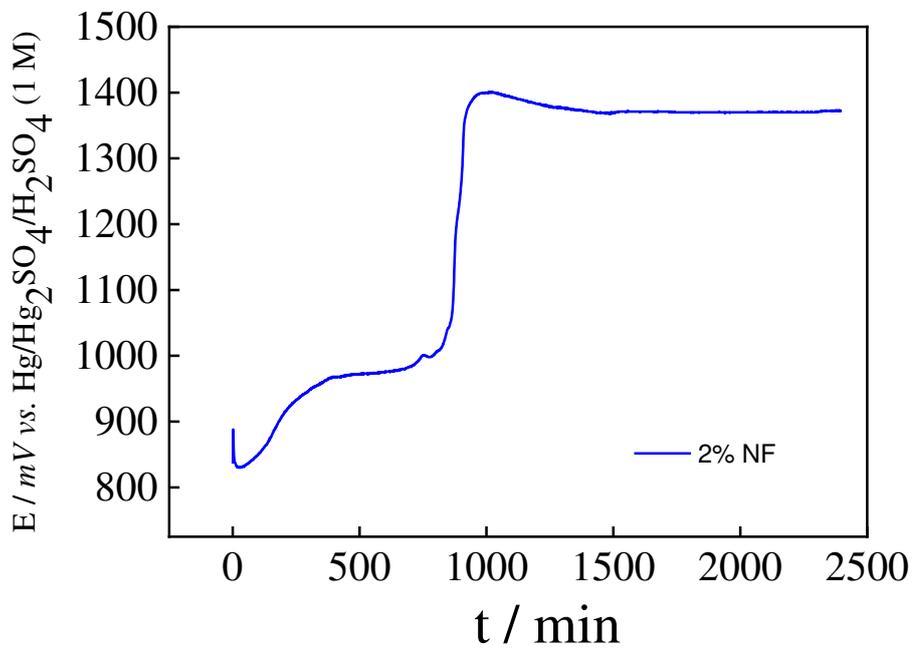
c)



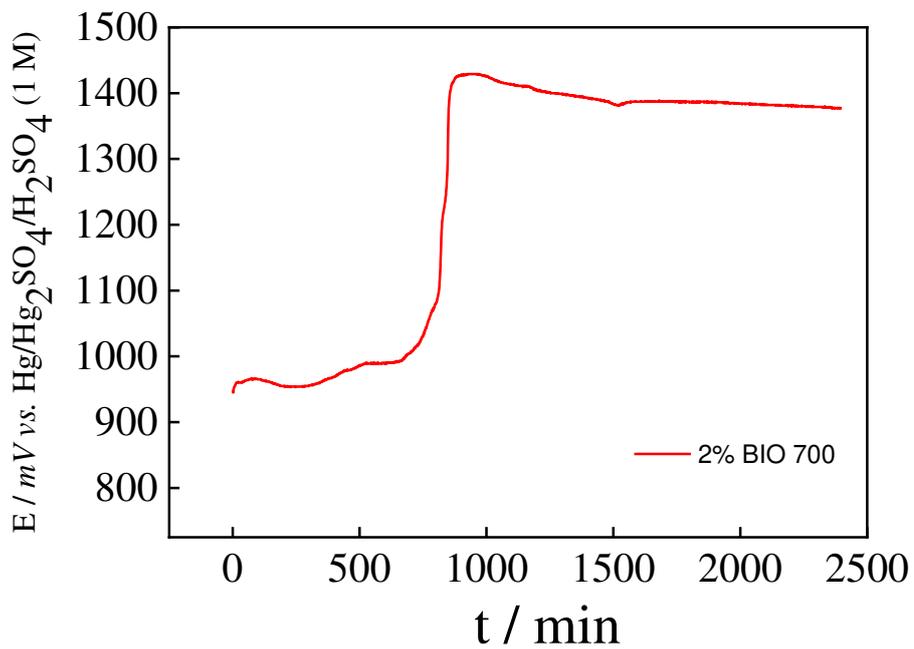
d)



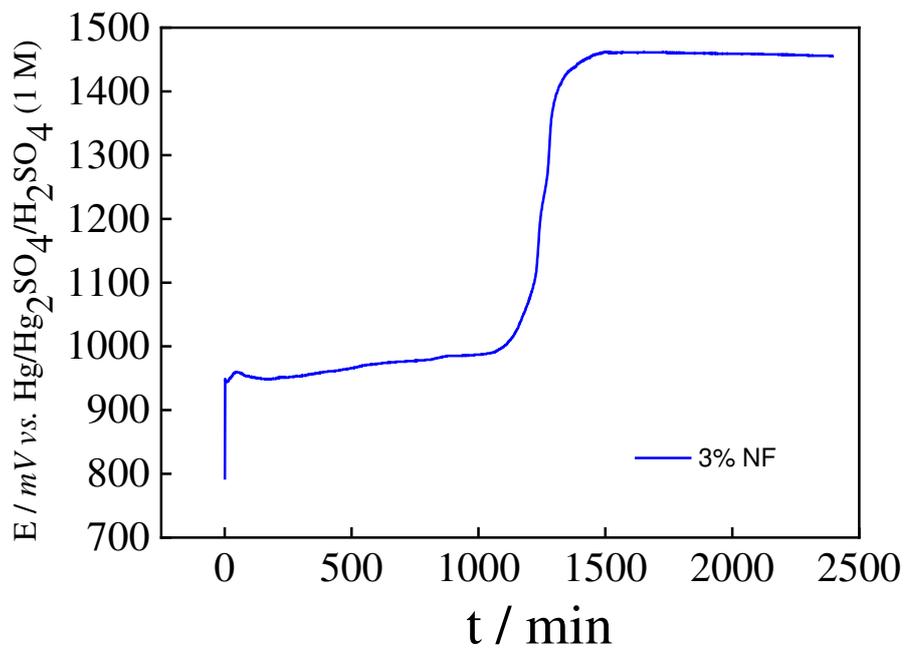
e)



f)

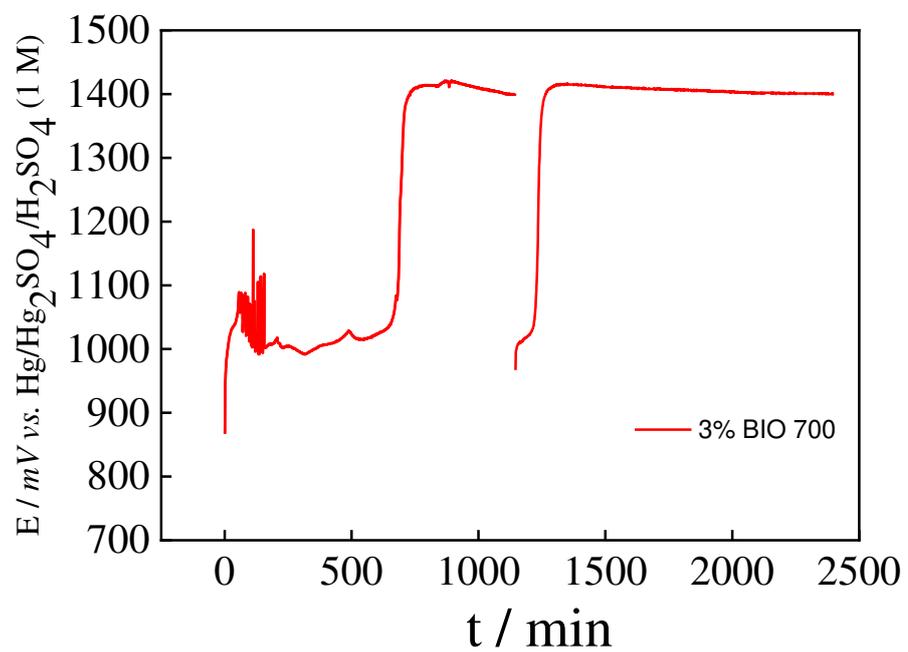


g)



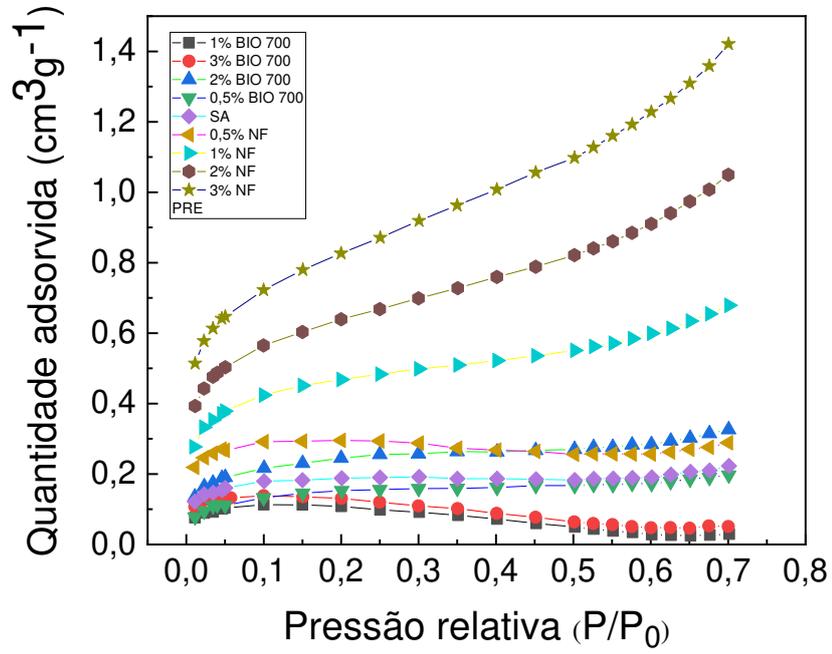
h)

A descontinuidade na curva 3% BIO 700 foi devida à queda de energia.

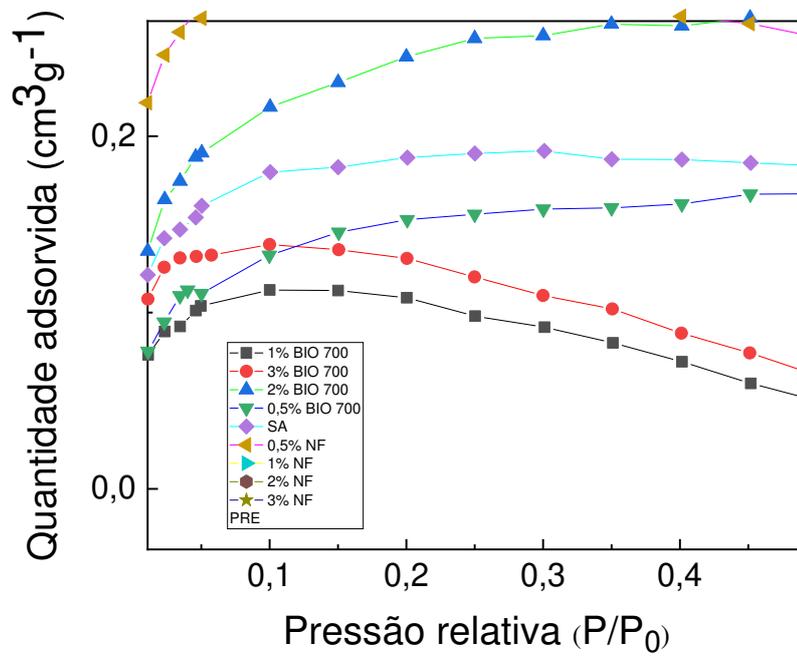


## APÊNDICE B – CURVAS T-PLOT

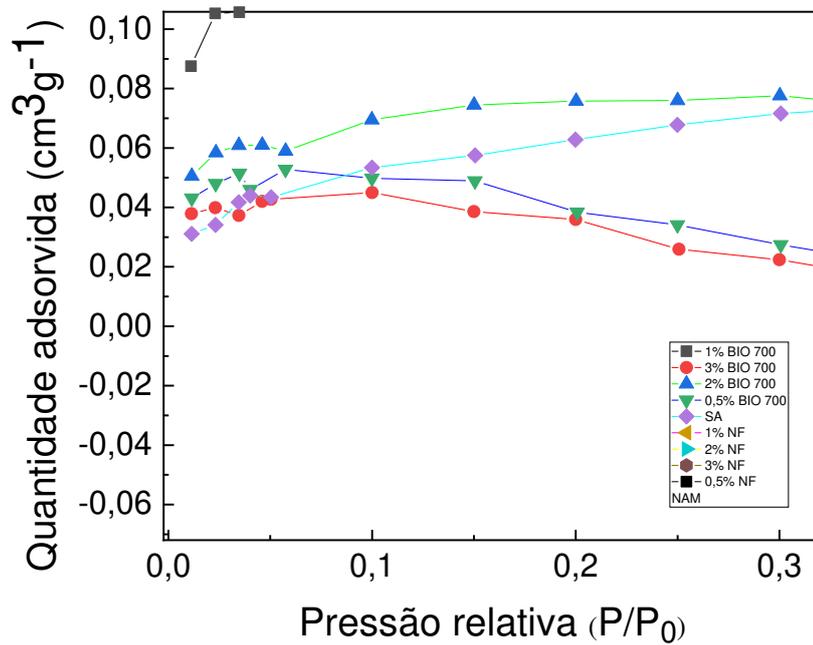
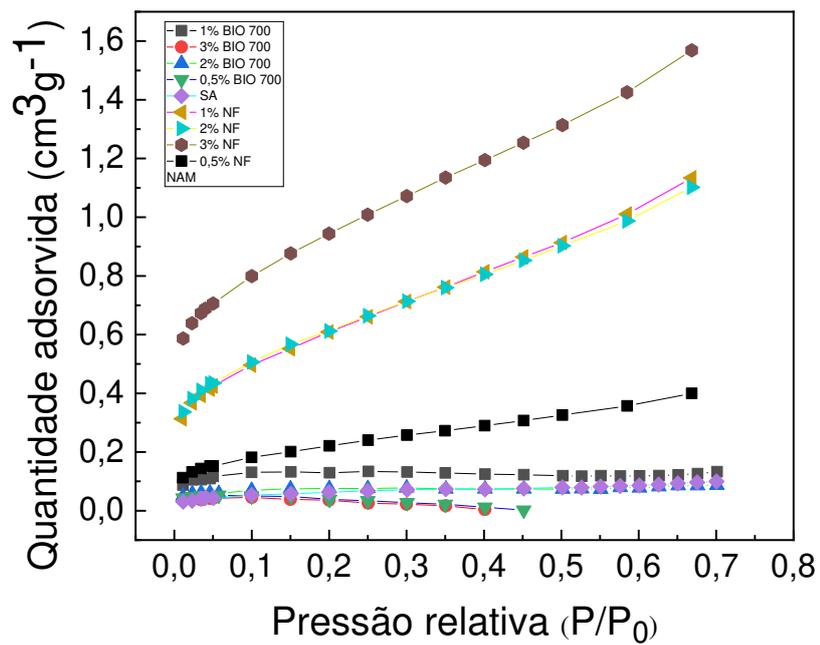
a)



b)

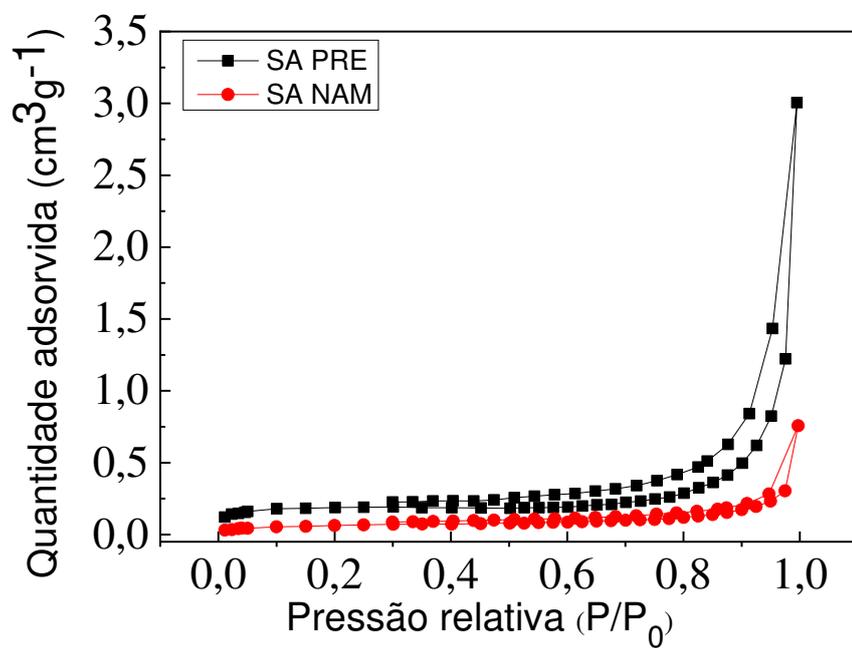


c)

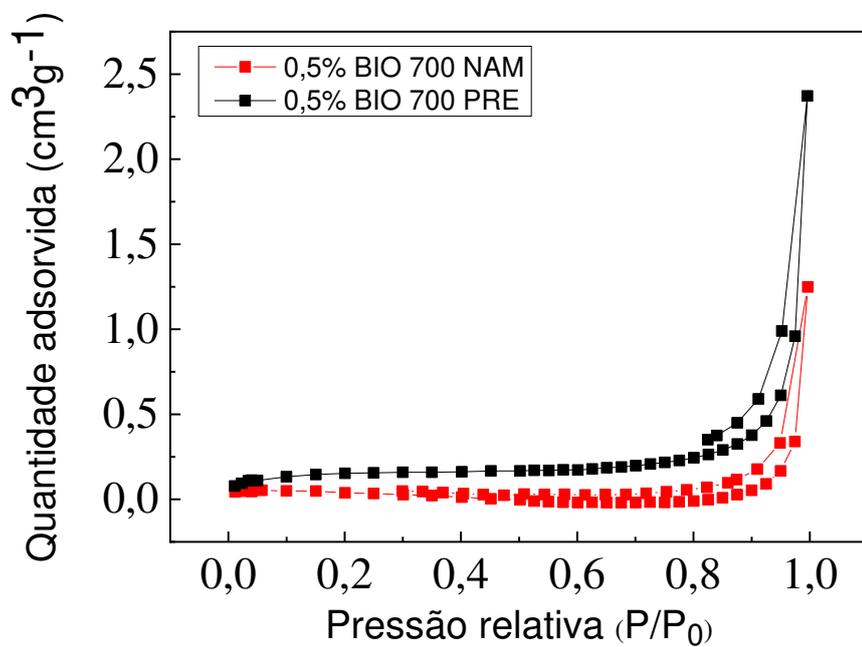


## APÊNDICE C – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

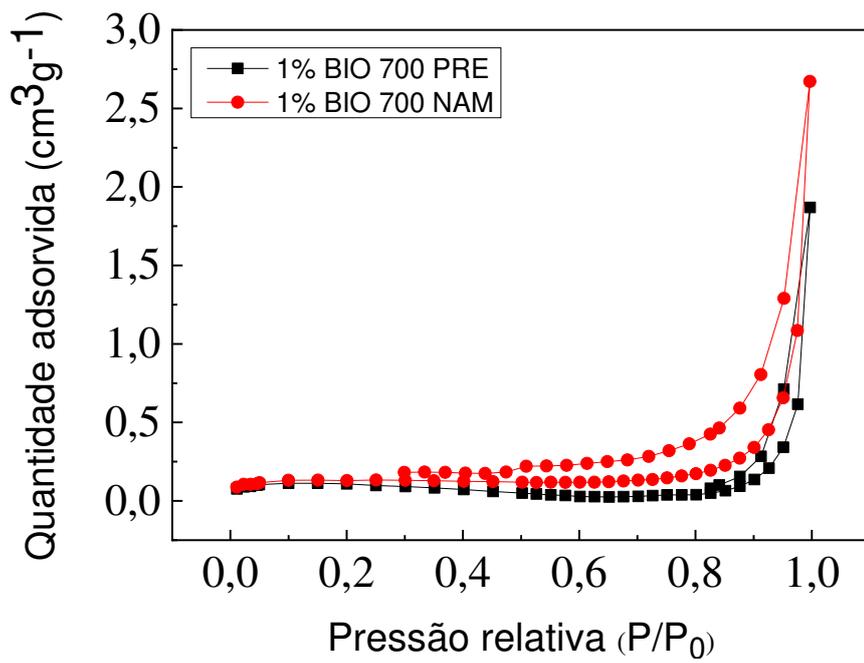
a)



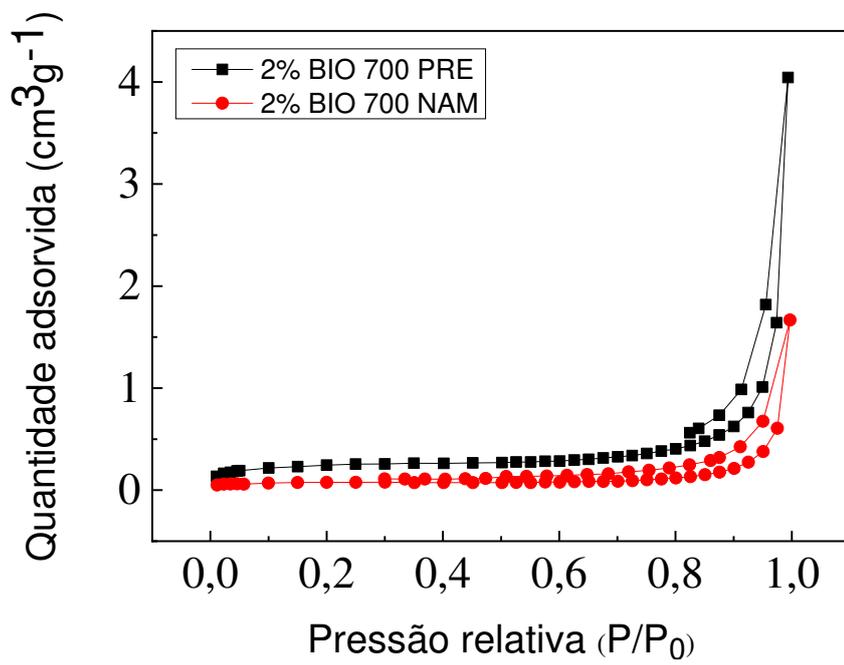
b)



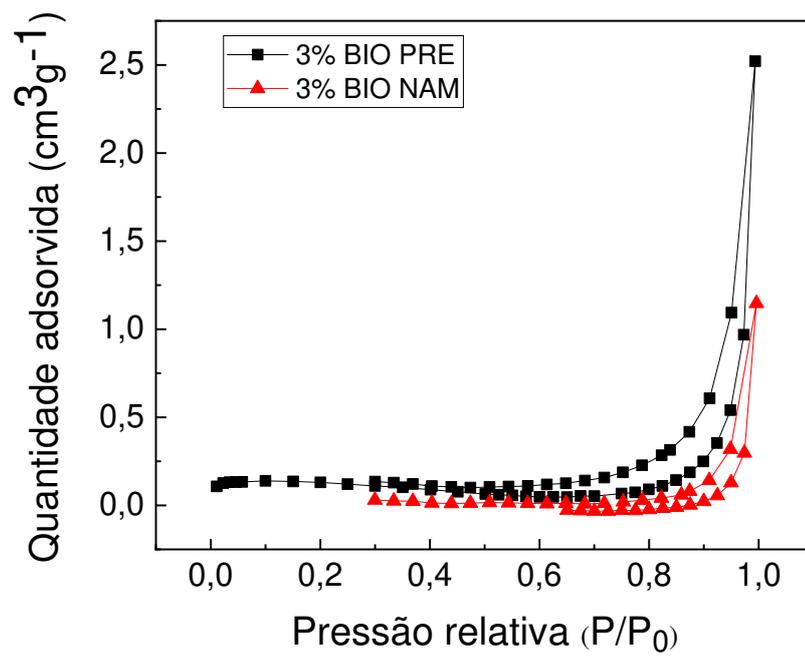
c)



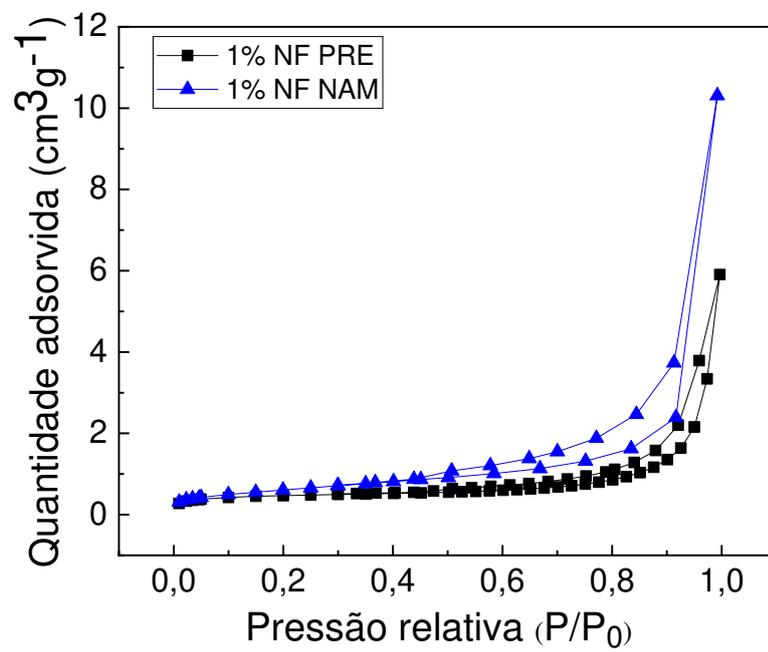
d)



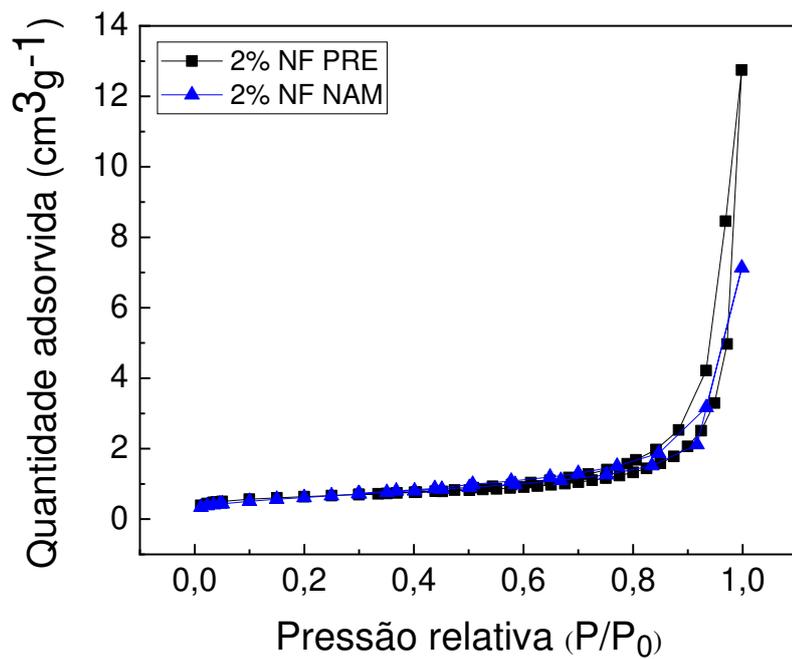
e)



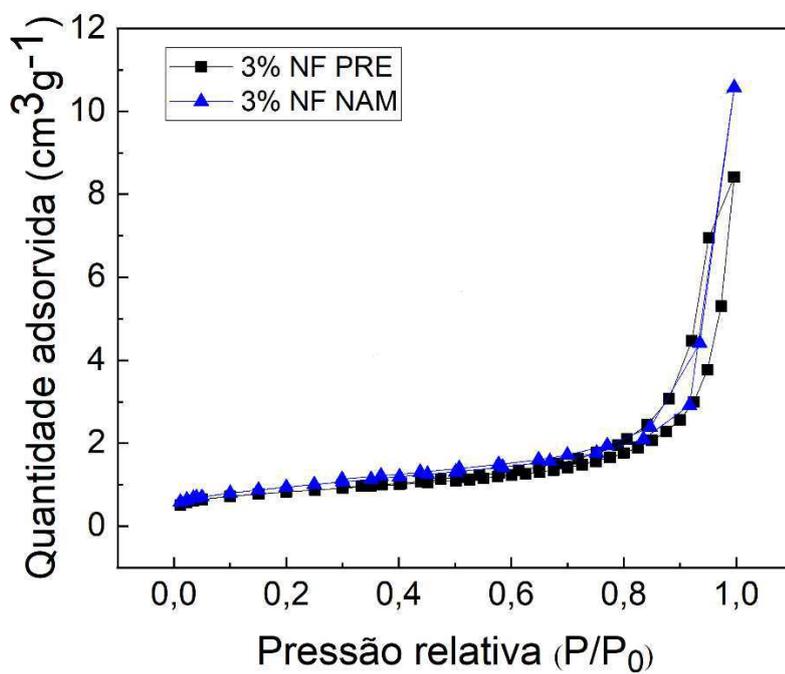
f)



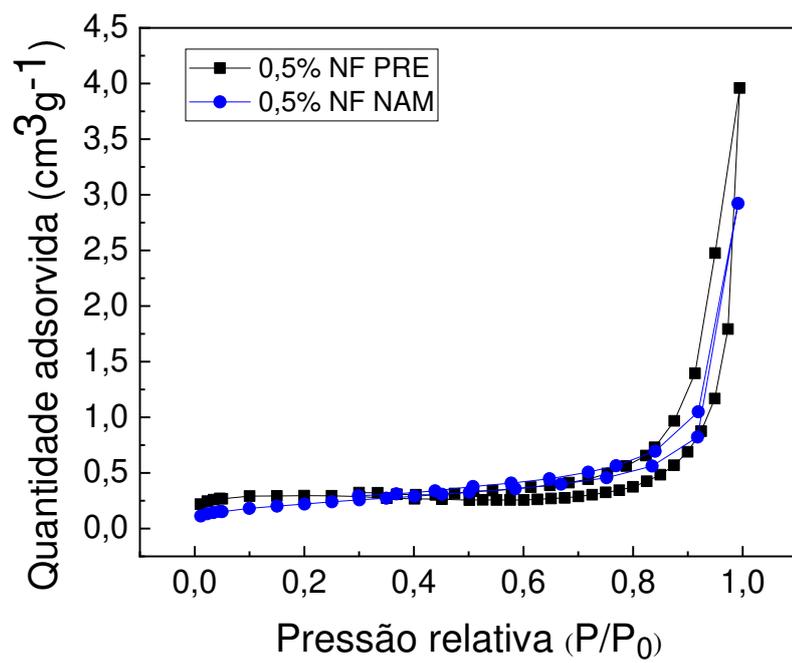
g)



h)



i)



## APÊNDICE D – PLACAS 2% E 3% NF APÓS FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA

- a) Área 1 e b) Área 2 do Eletrodo de 3% NF após formação eletroquímica. c) Queda do material da placa 3% NF durante a formação. d) Eletrodo com 2% NF (eletrodo com rompimento de material no meio) após a formação. e) Área 1 do eletrodo de 1% BIO 700 após testes de carga e descarga. f) Área 2 do eletrodo de 1% BIO 700 após testes de carga e descarga – O material continua bem aderido à grade e sem rompimento de material ativo negativo, mesmo após sucessivas cargas e descargas (mais de 10 ciclos).

a)



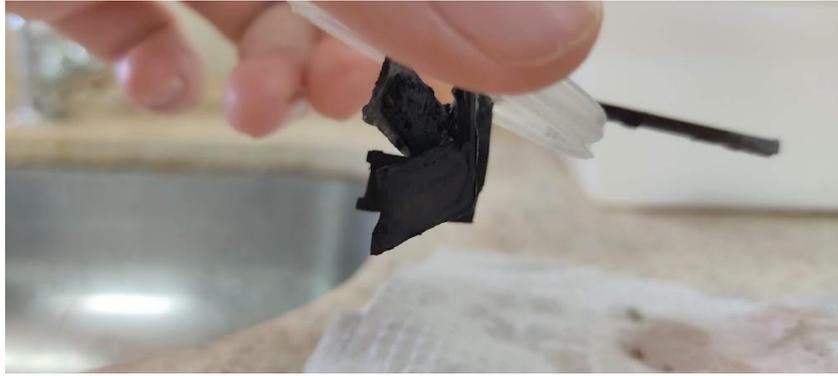
b)



c)



d)



e)



f)

