

LUIZ FELIPE RABELO DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, MORFOLÓGICA E
ESTRUTURAL DOS ADITIVOS CARBON BLACK E ÓXIDO DE
GRAFITE USADOS EM PRECURSORES DE PLACAS
NEGATIVAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Ituiutaba (MG), Fevereiro de 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, MORFOLÓGICA E
ESTRUTURAL DOS ADITIVOS CARBON BLACK E ÓXIDO DE
GRAFITE USADOS EM PRECURSORES DE PLACAS
NEGATIVAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Luiz Felipe Rabelo da Silva

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Anízio Marcio de Faria

Co-Orientador: Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Ituiutaba (MG), Fevereiro de 2024

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

S586
2024

Silva, Luiz Felipe Rabelo da, 1998-
Caracterização eletroquímica, morfológica e estrutural
dos aditivos carbon black e óxido de grafite usados em
precursores de placas negativas de baterias chumbo-ácido
[recurso eletrônico] / Luiz Felipe Rabelo da Silva. -
2024.

Orientador: Anizio Márcio de Faria .

Coorientador: Gilberto Augusto de Oliveira Brito.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.248>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. , Anizio Márcio de Faria, 1977-,
(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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 391, PPGQUI				
Data:	Vinte e sete de fevereiro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	09 h 15	Hora de encerramento:	14 h 25
Matrícula do Discente:	12212QMI009				
Nome do Discente:	Luiz Felipe Rabelo da Silva				
Título do Trabalho:	"Caracterização eletroquímica, morfológica e estrutural dos aditivos carbon black e óxido de grafite usados em precursores de placas negativas de baterias chumbo-ácido"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostra				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Desenvolvimento de sorventes monolíticos poliméricos na ponteira descartável de micropipeta				
<u>ODS</u>	ODS 7 e ODS 9				

Reuniu-se, por webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Sheila Cristina Canobre** e **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Marcos Fernando de Souza Teixeira**, da Universidade Estadual Paulista, e **Anizio Marcio de Faria**, orientador do candidato

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. **Anizio Marcio de Faria**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do 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 Mestre.

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 27/02/2024, às 14:26, 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 **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2024, às 14:26, 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 **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2024, às 14:27, 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 **Marcos Fernando de Souza Teixeira, Usuário Externo**, em 27/02/2024, às 14:27, 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, informando o código verificador **5126769** e o código CRC **9F4C7CAF**.

Dedico este presente trabalho a todos os pesquisadores da química, das mais diferentes áreas e para todos aqueles que estiveram comigo e me apoiaram durante todo esse período intenso.

*Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.
- Thomas Edison.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me dado forças nesses 2 anos tão duros, sem a força Dele, essa jornada certamente seria ainda mais atribulada. Também gostaria de agradecer aos meus familiares mais próximos pelo apoio, admiração e confiança, assim como também a minha namorada por ter sido sempre tão motivadora em relação a minha vida acadêmica e profissional. Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer aos meus orientadores Anízio e Gilberto pela oportunidade, pela confiança e principalmente por todo o conhecimento que sempre me transmitiram desde a graduação, aos colegas de laboratório Marcos, Allyson, Cynthia e Bruno (que foram de longe os que mais me ajudaram nesse mestrado), aos professores André e Regina por terem levado amostras minhas para serem analisadas em outro campus quando eu precisei, ao RELAM e a Universidade Federal de Uberlândia por oferecer o espaço e os equipamentos que foram de suma importância em toda essa jornada e a CAPES (Código: 001) por ter financiado minha pesquisa durante este processo incrível. Obrigado a todos vocês, de coração!

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS ADITIVOS CARBON BLACK E ÓXIDO DE GRAFITE USADOS EM PRECURSORES DE PLACAS NEGATIVAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Luiz Felipe Rabelo da Silva

Fevereiro/2024

Orientador: Dr. Anízio Marcio de Faria

Co-Orientador: Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Baterias chumbo-ácido

Palavras-chave: Baterias, carbon black, óxido de grafite, placas, material precursor

Número de páginas: 55

RESUMO

As baterias chumbo-ácido são amplamente utilizadas na sociedade, especialmente em veículos automotores. Tanto a placa negativa, quanto a placa positiva dessas baterias, são reforçadas com aditivos que buscam melhorar seus desempenhos. Na placa negativa os aditivos mais utilizados são: BaSO₄, lignosulfonatos e materiais de carbono. Neste trabalho estudou-se como 2 diferentes aditivos de carbono afetavam propriedades morfológicas do material precursor da placa negativa da bateria, sendo eles o carbon black e o óxido de grafite. Primeiramente foi realizada a caracterização dos aditivos e do material precursor por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, por análise termogravimétrica, espectroscopia Raman, difração de raios-x e microscopia de força atômica, obtendo-se informações importantes de suas estruturas. Quanto aos efeitos dos aditivos, foi verificado o volume de macroporos e área superficial que estes geravam nas placas do material precursor com diferentes concentrações (0%; 0,4%; 0,6% e 0,8%; razão massa de aditivo/massa de óxido de chumbo). As placas com carbon black apresentaram maiores valores de macroporosidade, fato que foi consequência de sua estrutura apresentar maior volume de mesoporos (0,4261 cm³/g) do que o óxido de grafite (0,0108 cm³/g). Porém, o óxido de grafite, forneceu maiores valores de área para as placas. Além disso, foi verificado por voltametria cíclica um comportamento capacitivo para o carbon black, comportamento que não foi verificado nas voltametrias do óxido de grafite, consequência de ter apresentado área BET inferior ao carbon black (2,4134 m²/g e 215,1797 m²/g) e por ser um condutor eletrônico. A maior macroporosidade do material precursor com carbon black levará à formação de materiais ativos negativos com maior porosidade, importante para baterias automotivas.

ELECTRICAL, MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CARBON BLACK AND GRAPHITE OXIDE ADDITIVES USED IN NEGATIVE PLATE PRECURSORS OF LEAD-ACID BATTERIES

Luiz Felipe Rabelo da Silva

February/2024

Advisor: Dr. Anízio Marcio de Faria

Co-Advisor: Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Area of Concentration: Chemistry

Research Line: Lead acid batteries

Keywords: Batteries, carbon black, grafite oxide, plates, precursor material

Number of pages: 55

ABSTRACT

Lead-acid batteries are widely used in society, especially in motor vehicles. Both the negative and positive plates of these batteries are reinforced with additives that seek to improve their performance. In the negative plate, the most commonly used additives are: BaSO₄, lignosulfonates and carbon materials. In this work, we studied how 2 different carbon additives affected morphological properties of the precursor material of the negative plate of the battery, namely carbon black and graphite oxide. Firstly, the characterization of the additives and the precursor material was carried out by Infrared Absorption Spectroscopy, thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, x-ray diffraction and atomic force microscopy, obtaining important information about their structures. Regarding the effects of the additives, the volume of macropores and surface area that they generated in the plates of the precursor material with different concentrations (0%, 0.4%, 0.6% and 0.8%; ratio of additive mass/mass of lead oxide) was verified. The carbon black plates showed higher macroporosity values, a fact that was a consequence of their structure presenting a higher volume of mesopores (0.4261 cm³/g) than graphite oxide (0.0108 cm³/g). However, graphite oxide provided higher area values for the plates. In addition, a capacitive behavior for carbon black was verified by cyclic voltammetry, a behavior that was not verified in graphite oxide voltammetry, as a consequence of having a lower BET area than carbon black (2.4134 m²/g and 215.1797 m²/g) and for being an electronic conductor. The higher macroporosity of the precursor material with carbon black will lead to the formation of negative active materials with higher porosity, which is important for automotive batteries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Componentes de uma bateria chumbo-ácido.	14
Figura 2. Proposta de estrutura para o carbon black.	18
Figura 3. Estrutura proposta para o óxido de grafite.....	19
Figura 4. Placas com 0,4 % de carbon black após o empaste.	23
Figura 5. Sistema utilizado como eletrodo de trabalho.	25
Figura 6. Espectro de absorção no infravermelho do material precursor sem aditivo, do carbon black e do óxido de grafite.....	27
Figura 7. Termogramas do material precursor, carbon black e óxido de grafite obtidos até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min.....	29
Figura 8. DTG do carbon black obtido até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min	30
Figura 9. DTG do óxido de grafite obtido até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min.....	31
Figura 10. DTG do material precursor obtido até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min.....	32
Figura 11. Espectros Raman das amostras do material precursor, carbon black e óxido de grafite obtidas por análise direta.....	33
Figura 12. Difractogramas do material precursor, carbon black e óxido de grafite, obtidos a uma velocidade de varredura de 2 °/min.....	35
Figura 13. Gráfico da macroporosidade média das placas do material precursor em função da concentração de cada aditivo obtidas pelo método de absorção de água.....	38
Figura 14. Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ para o material precursor (PbO) sem aditivo	41
Figura 15. Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ para o carbon black.	42
Figura 16. Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ para o óxido de grafite.....	42
Figura 17. Imagem de Microscopia de Força Atômica obtida para o material precursor sem aditivo em resolução de 512 px x 512 px.....	44
Figura 18. Imagem tridimensional da topografia do material precursor sem aditivo obtida por Microscopia de Força Atômica	44
Figura 19. Imagem de Microscopia de Força Atômica obtida para o carbon black em resolução de 512 px x 512 px.....	45
Figura 20. Imagem tridimensional da topografia do carbon black obtida por Microscopia de Força Atômica	46
Figura 21. Imagem de Microscopia de Força Atômica obtida para o óxido de grafite em resolução de 512 px x 512 px.....	46
Figura 22. Imagem tridimensional da topografia do óxido de grafite obtida por Microscopia de Força Atômica.....	47
Figura 23. Voltamogramas da triplicata estabilizada realizada com o eletrodo de chumbo com velocidade de varredura de de 20 mV/s em janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO ₄	48
Figura 24. Voltamogramas da triplicata estabilizada realizada com o sistema Pb + carbon black com velocidade de varredura de de 20 mV/s em janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO ₄	49
Figura 25. Voltamogramas da triplicata estabilizada realizada com o sistema Pb + óxido de grafite com velocidade de varredura de de 20 mV/s em janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO ₄	50
Figura 26. Voltamogramas do Pb, Pb + carbon black e Pb + óxido de grafite com velocidade de varredura de 20 mV/s e janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO ₄	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Volume gasto de água na preparação de cada pasta.....	22
Tabela 2. Atribuições dos picos dos espectros Raman.....	34
Tabela 3. Ângulos de difração e suas respectivas atribuições de acordo com os difratogramas.....	36
Tabela 4. Tamanho médio de poros, volume específico de poros e área superficial específica (BET) dos aditivos obtidos no ASAP.....	39
Tabela 5. Área superficial específica (BET) do material precursor com diferentes concentrações dos aditivos obtidas por ASAP	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3BS

Sulfato tribásico de chumbo

4BS

Sulfato tetrabásico de chumbo

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Kg</i>	quilograma
μ	micro
<i>n</i>	nano
<i>px</i>	pixel
m^2/g	metro quadrado por grama
cm^3/g	centímetro cúbico por grama
cm^{-1}	centímetro elevado a -1
<i>PbO</i>	óxido de chumbo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 A BATERIA CHUMBO-ÁCIDO.....	13
1.2 ADITIVOS DA PLACA NEGATIVA.....	16
1.2.1 Carbon black.....	17
1.2.2 Óxido de grafite.....	18
2 OBJETIVOS	20
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
3.1 PREPARAÇÃO DAS PLACAS DO MATERIAL PRECURSOR	21
3.2 MEDIDAS DE MACROPOROSIDADE.....	23
3.3 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO	24
3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	24
3.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	24
3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	24
3.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	25
3.8 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL BET E POROSIDADE.	25
3.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO PELA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	28
4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	35
4.5 EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE A MACROPOROSIDADE DO MATERIAL PRECURSOR	36
4.6 ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE DOS ADITIVOS E SEUS EFEITOS SOBRE A ÁREA SUPERFICIAL DAS PLACAS.....	39
4.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	43
4.8 VERIFICAÇÃO DE EFEITO CAPACITIVO NOS ADITIVOS	47
5 CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

1.1 A BATERIA CHUMBO-ÁCIDO

As baterias secundárias têm ocupado muito espaço no mercado atual, especialmente nos últimos 30 anos, seja com o surgimento de baterias com outros componentes e mecanismos ou com aprimoramentos em baterias que mantêm os princípios básicos de funcionamento. Essas baterias são denominadas secundárias por atuarem tanto como uma célula galvânica (durante a descarga), quanto como uma célula eletrolítica (durante a carga). Atualmente destacam-se as baterias íon-lítio, níquel-cádmio e a chumbo-ácido, onde cada uma ocupa seu respectivo espaço e possuem diferentes mecanismos de funcionamento (CHAGAS, 2007).

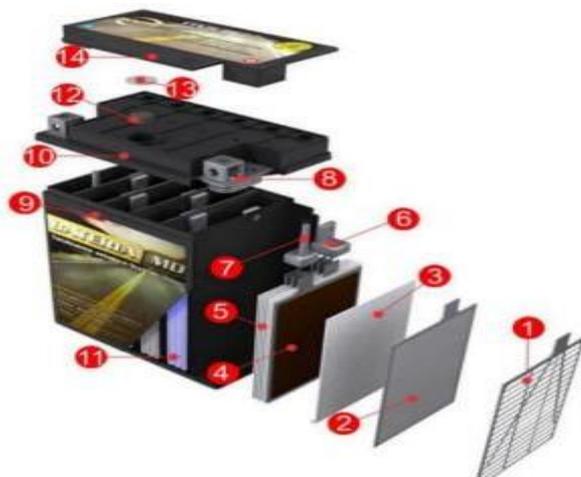
O mercado de baterias de chumbo-ácido foi avaliado em US\$ 39,93 bilhões em 2020 e prevê-se que atinja US\$ 54,45 bilhões até 2027, especialmente com a tendência global de aumentar o número de veículos híbridos e elétricos, o que levaria a um aumento na concorrência de mercado entre as baterias chumbo-ácido e outras tecnologias, em especial a íon-lítio. (MORDOR INTELLIGENCE, 2023)

Devido à periculosidade do chumbo ao meio ambiente, essas baterias devem ser devidamente descartadas para a realização da reciclagem, seguindo o chamado ciclo da logística reversa, que se inicia com o importador ou fabricante fornecendo a bateria ao comércio, que fornece ao consumidor, que após o uso devolverá ao comércio, que por sua vez fornecerá à indústria de reciclagem, que reciclará o chumbo, que posteriormente retornará ao fabricante de baterias. Segundo o IBER (Instituto Brasileiro de Energia Reciclável), em 2021 o Brasil recolheu um total de 290342 toneladas de baterias chumbo-ácido para reciclagem. (SINIR +, 2022)

A bateria chumbo-ácido possui diferentes desenhos, porém, o seu funcionamento geral é mediado pelas mesmas reações de carga e descarga. Seu cátodo é o dióxido de chumbo (PbO_2), o ânodo o chumbo (Pb) e eletrólito o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os eletrodos invertem a polaridade ao iniciar o processo de carga, logo, o eletrodo que sofre oxidação na reação de descarga, irá ser reduzido na reação de carga e vice-versa (LOPES & STAMENKOVIC, 2020).

Na Figura 1, é apresentada a estrutura básica de uma bateria chumbo-ácido de desenho prismático.

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



Fonte: CARNEIRO, et. al. Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento. Revista Virtual de Química. [S.I.], v. 9, n. 3, mai.-jun. 2017.

As baterias chumbo-ácido tradicionais são constituídas por placas planas empastadas em ligas de Pb-Ca ou Pb-Sb. As etapas de fabricação dessas placas são: produção do pó de chumbo (partículas de Pb envoltas por PbO), produção da pasta, empaste, secagem da placa, cura da placa e a formação eletroquímica (BODE, 1977; PROUT, 1993).

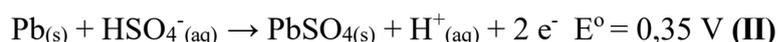
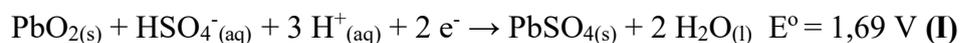
A produção da pasta é realizada paralelamente à produção de pó de chumbo e das grades e consiste na mistura de pó de chumbo (seco com ar), água e solução de ácido sulfúrico num misturador/amassador com capacidade que varia de 300 a 1200 Kg (BODE, 1977; PROUT, 1993). Nesta etapa são adicionados aditivos: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

O processo de cura é aquele pelo qual se dá o fortalecimento da pasta, sua adesão à grade, oxidação do chumbo livre e formação de macroporos (PROUT, 1993; PAVLOV, 2004). Na câmara de cura, onde se controlam a temperatura e a umidade, as placas ficam penduradas. 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 na pasta (esta é denominada material precursor ao

fim da cura) é oxidado a PbO, a grade sofre corrosão parcial (é a camada de corrosão formada nesta etapa que permite obter uma forte aderência entre o material precursor e a grade) e partículas de 3BS (ou 4BS) sofrem recristalização parcial. A pasta é então seca. Nesta última etapa, forma-se a estrutura de esqueleto contínua com presença de macroporos e mesoporos (FERG, LOYSON & RUST, 2004).

Após o processo de cura, vem a formação eletroquímica das placas produzidas, na qual o material precursor é transformado em PbO₂ nas placas positivas e em Pb nas placas negativas. Essa etapa consiste na aplicação de uma corrente externa no sistema que contém os eletrodos imersos em solução de H₂SO₄ (1 mol/L), onde o eletrodo de referência normalmente utilizado é o de Hg/Hg₂SO₄, cujo potencial padrão é de 0,620 V. (PAVLOV, 2004)

Durante o funcionamento da bateria, haverá reações distintas ocorrendo na placa negativa e na placa positiva. As reações de descarga são expressas nas Equações I e II, onde são mostradas, respectivamente, a reação da placa positiva e da placa negativa com os valores de potencial padrão de redução em relação ao eletrodo de hidrogênio (PAVLOV, 2011).



No processo de carga ocorrerão as reações no sentido oposto, sendo reações eletrolíticas. Assim como nas reações eletroquímicas de formação das placas, durante as reações das placas na bateria também há bastante evolução de hidrogênio e oxigênio. Tanto as reações de carga quanto as de descarga podem ser explicadas de formas distintas por dois mecanismos, sendo eles os mais aceitos na literatura: o mecanismo de dissolução-precipitação e o mecanismo do estado sólido. (D'ALKAINE, IMPINNISI, ROCHA, 2003)

Um problema muito enfrentado nas baterias chumbo-ácido é o fenômeno da sulfatação, responsável por diminuir a vida útil da bateria com o tempo. Tal fenômeno ocorre por consequência da irreversibilidade que a reação possui, onde em certas regiões do produto de descarga a corrente elétrica tem dificuldade de acesso, devido a velocidade da reação de carga e o fato de que os cristais de sulfato de chumbo perdem o contato com o material ativo. Outro aspecto é que a sulfatação que leva à diminuição da vida útil da bateria ocorre na placa negativa em regime de estado parcial de carga. (PAVLOV, 2011)

1.2 ADITIVOS DA PLACA NEGATIVA

Os aditivos são utilizados nas placas negativas com o objetivo de melhorar o desempenho da bateria. Os expansores são os mais utilizados, sendo compostos por uma mistura de aditivo de carbono, lignosulfonato e sulfato de bário. Os lignosulfonatos, ou componente orgânico, são enormes estruturas tendo por base a molécula de lignina, tendo como principal função a recuperação da área eletroquimicamente ativa da placa. Já o sulfato de bário atua como agente de nucleação para a formação e crescimento dos cristais de PbSO_4 e assegura a distribuição de forma uniforme desses cristais na superfície dos poros do material ativo negativo. Tal função é consequência do isomorfismo entre o sulfato de chumbo (produto da descarga) e o sulfato de bário. (PAVLOV, 2011; YANAMANDRA, PINISETTY & GUPTA, 2023)

Quanto aos aditivos de carbono, os mais utilizados são o carbon black, grafite e carvão ativado, havendo 3 principais atuações na melhoria do desempenho das placas negativas: efeito super capacitivo; melhora na aceitação de carga e facilitação do crescimento de partículas isoladas e pequenas de PbSO_4 . O efeito super capacitivo ocorre nas placas quando o aditivo de carbono possui uma grande área superficial específica, o que concede à placa negativa uma característica de armazenar carga durante o processo faradaico. Já a melhora na aceitação de carga é consequência da presença de pequenas quantidades de impurezas (sendo na maioria dos casos, metais pesados) no material, que acabam impedindo a reação de evolução de hidrogênio que ocorre na reação de carga. Por fim, a formação de partículas pequenas de PbSO_4 torna mais fácil sua dissolução, impedindo a formação de grandes cristais, o que é positivo para a reação de carga, já que grandes cristais tornaria a área superficial da placa menor, diminuindo assim a eficiência da reação eletrolítica. (NAKAMURA, SHIOMI, TAKAHASHI, TSUBOTA, 1996)

Os aditivos de carbono mostram efeitos positivos no material ativo negativo quando são adicionados entre 0,2% e 2% em porcentagem de massa em relação ao pó de chumbo, provocando aumento da área superficial específica desde o material precursor, onde tal ganho de área evidentemente se aplica ao material ativo negativo depois de formado, porém, com valores menores de área em relação ao material precursor. A adição de aditivos de carbono também provoca aumento na macroporosidade, tanto do material precursor, quanto do material negativo. (PAVLOV, 2011) As porcentagens de macroporos do material precursor pode chegar até 60% a depender da quantidade de aditivo de carbono e se o método de preparação da pasta for igual ao da indústria (utilizando ácido sulfúrico), porém, em casos de se preparar a pasta sem ácido sulfúrico, os valores

de macroporosidade ficam entre 35-50%, porém, nestas condições o material formado apresentará menores valores de capacidade. A porcentagem de macroporos do material negativo pode variar entre 50-70%. (FERG, LOYSON & RUST, 2004).

1.2.1 Carbon Black

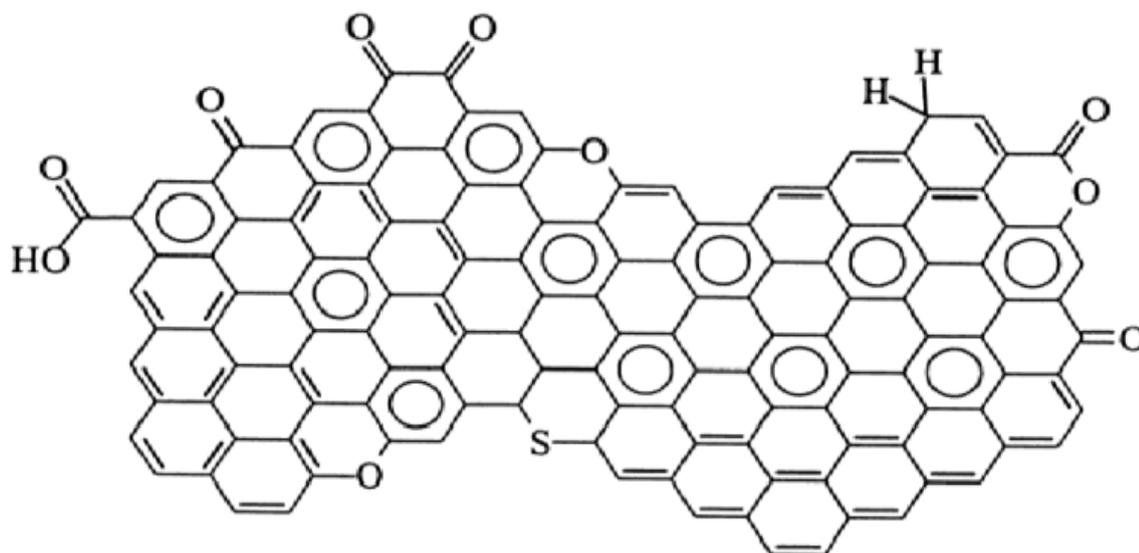
Dentre os aditivos de carbono, o carbon black (ou negro de fumo) é o mais utilizado. O carbon black é composto majoritariamente por carbono, apesar de comercialmente poder vir misturado com pequenas quantidades de impureza. Uma grande discussão quanto a este aditivo é referente a sua morfologia, especialmente pelo fato de o carbono apresentar vários alótropos. Porém, o carbon black é um híbrido entre os estados cristalino e amorfo (ZARBIN & ORTH, 2019).

Os diferentes tipos de carbon black possuem entre 95% e 99,75% de carbono elementar, o que justifica o fato do material ser hidrofóbico. Dependendo do método utilizado para sua produção e da matéria prima, o restante do carbon black é composto principalmente por oxigênio (0,2-4%), hidrogênio (0,2-1,3%), enxofre (0,1-1,0%), e nitrogênio (0-0,7%). (WANG, et al., 2003; PFAF, 2021)

Esses materiais possuem área superficial específica bastante variada, tendo valores entre 8 e 1000 m²/g, sendo que os que possuem área superior a 150 m²/g possuem uma estrutura bastante porosa. É importante ressaltar também, que quanto maior o valor da área superficial específica, maior será a propriedade super capacitiva que o carbon black propiciará à placa negativa. (WANG, et al., 2003; PFAF, 2021)

A Figura 2 apresenta uma proposta de estrutura para o carbon black.

Figura 2- Proposta de estrutura para o carbon black



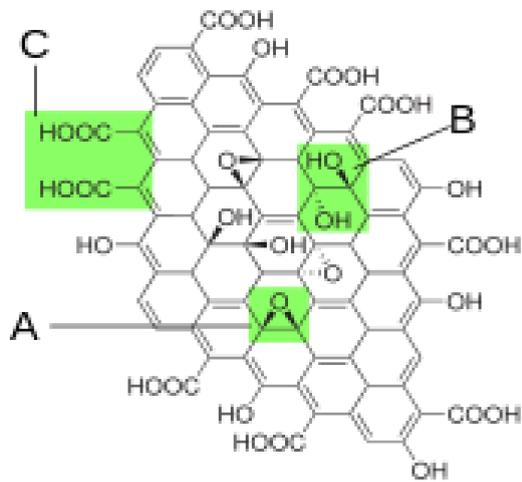
Fonte: AL-JUOTHRY, International Journal of Engineering and Technology, 2014.

1.2.2 Óxido de grafite

O óxido de grafite é obtido a partir da oxidação do grafite por agentes oxidantes fortes, como o KMnO_4 em meio à ácido sulfúrico e ácido fosfórico. A reação do grafite com esses agentes oxidantes permite que sejam introduzidos grupos funcionais hidroxilas, epóxidos e entre outros na rede cristalina do sólido obtido, o que gera um aumento da distância interplanar, bem como uma mudança na hibridização do carbono (que era sp^2 no grafite) para sp^3 (COSTA, SILVA, SENNA & CESAR, 2014). O óxido de grafite é utilizado como agente precursor na obtenção do grafeno, pois pode sofrer esfoliação, vencendo as intensas forças de Van der Waals que mantém as folhas de grafite unidas, e posteriormente o material é reduzido.

A estrutura e as propriedades do óxido de grafite dependem do método de síntese e do grau de oxidação, entretanto, normalmente há a preservação da estrutura da camada do grafite, porém, as camadas são deformadas e o espaçamento entre elas se torna duas vezes maior. (KUMAR, WOLTORNIST & ADAMSON, 2016). A Figura 3 mostra uma das propostas quanto a estrutura do óxido de grafite.

Figura 3- Estrutura proposta para o óxido de grafite



Fonte: CAO, Acta Biomaterialia, 112: p. 14-28, 2020.

É possível observar, que apesar da presença de grupos polares na estrutura carbônica, estes grupos estão em maior quantidade no óxido de grafite se comparado a estrutura do carbon black, o que reflete na propriedade hidrofílica neste material, que não há no carbon black.

2 OBJETIVOS

Caracterizar o material precursor de placas negativas de baterias chumbo-ácido, juntamente com os aditivos carbon black e óxido de grafite, a partir das técnicas de Análise termogravimétrica, Espectroscopia de absorção no Infravermelho, Espectroscopia Raman, difração de Raios-X e Microscopia de força Atômica. Tem-se por objetivo também, comparar o efeito morfológico e estrutural que cada um desses aditivos causa no material precursor a partir de medidas de área superficial BET, medidas de macroporosidade pelo método de absorção de água e determinação do volume de poros acumulados em cada aditivo. Por fim, deseja-se comparar o efeito elétrico desses aditivos em um eletrodo de chumbo maciço por meio de voltametrias cíclicas. O trabalho busca como Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), as ODS 7 e ODS 9, sendo assegurar o acesso universal, confiável, moderno e a preços acessíveis a serviços de energia e promover a industrialização inclusiva e sustentável, respectivamente.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DAS PLACAS DO MATERIAL PRECURSOR

A primeira etapa consistiu na preparação das pastas de PbO e água. Foram preparadas pastas com as seguintes concentrações de carbon black e óxido de grafite (separadamente): 0%; 0,4%; 0,6% e 0,8%. Estes valores de concentração do aditivo são calculados pela expressão da Equação III.

$$\% m/m = \frac{m_{ADT}}{m_{PbO}} \cdot 100 \quad (\text{III})$$

Onde, m_{ADT} = massa de aditivo (carbon black ou óxido de grafite); m_{PbO} = massa de óxido de chumbo.

Para a produção das pastas com cada uma das concentrações listadas, pesaram-se 10 g de PbO em uma balança analítica, o que implica que os valores de massa de carbon black e óxido de grafite pesados para cada concentração foram respectivamente de 0 g; 0,04 g; 0,06 g e 0,08 g. Depois de pesados, o respectivo aditivo e o pó de chumbo foram misturados com uma espátula metálica até que fosse observada a homogeneidade da mistura. Em seguida, gotejou-se água – com o auxílio de uma bureta de 25 mL – na mistura sólida, até que fosse observada a formação de uma pasta. Foi possível verificar o momento em que havia se formado a pasta não apenas pelo critério visual, como também pela aplicação de força com a espátula a fim de se observar um fluxo do material. Os volumes de água gastos na produção da pasta de cada concentração de cada aditivo estão representados na Tabela 1.

Tabela 1- Volume gasto de água na preparação de cada pasta

Volume de água gasto (mL)	Composição de aditivo no material precursor (%)
1,00	0
1,70	0,4 (Carbon black)
1,75	0,6 (Carbon black)
1,85	0,8 (Carbon black)
1,55	0,4 (Óxido de grafite)
1,40	0,6 (Óxido de grafite)
1,50	0,8 (Óxido de grafite)

Fonte: O autor.

A etapa seguinte consistia em empastar a pasta nas grades. Para isso, foi utilizado um jornal molhado com água para colocar as grades (que foram previamente pesadas na balança), onde, com o auxílio de uma espátula, era pressionada a pasta sobre as grades, até que o material permanecesse firme. Para cada concentração de cada um dos aditivos, havia pasta suficiente para 8 grades. As placas foram colocadas em uma câmara de cura, onde eram penduradas nas hastes e permaneciam por 7 dias. Durante todo o período de cura a câmara permanecia fechada e com 500 mL de água em seu interior para garantir uma alta umidade. Depois de recolhidas, as placas ficavam armazenadas até o momento das análises que seriam realizadas posteriormente. A Figura 4 mostra algumas placas após o empaste.

Figura 4- Placas com 0,4% de carbon black após o empaste



Fonte: O autor.

3.2 MEDIDAS DE MACROPOROSIDADE

O procedimento adotado foi o de absorção de água, onde para cada concentração de cada um dos aditivos as medidas foram realizadas em triplicata. A primeira etapa consiste em colocar as placas em um frasco com água por um período mínimo de 30 minutos, para que todos os poros da placa fossem preenchidos.

Posteriormente, cada placa foi retirada da água e levada para uma balança analítica (uma por vez) com um cronômetro em mãos, onde a massa da placa era anotada de 1 em 1 minuto, por 30 minutos. Uma vez realizadas todas as medidas, as placas foram colocadas em um dessecador para que evaporasse toda água dos poros. Após passarem 3 dias secando até estabilizarem suas massas, elas foram novamente pesadas e posteriormente tiveram o material precursor retirado de suas grades, de modo com que fosse possível obter a massa apenas do material precursor seco presente em cada placa, subtraindo os valores de cada placa seca pela massa seca de sua respectiva grade. Os valores de tempo e de massa de cada placa foram plotados em gráficos de massa em função do tempo, de modo que fosse possível determinar graficamente a massa no tempo zero.

3.3 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO

O material precursor sem aditivo, retirado da grade, juntamente com os aditivos carbon black e óxido de grafite, foram levados para análise de absorção no infravermelho. O equipamento utilizado foi o espectrômetro FTIR Cary 630 da Agilent, presente no RELAM (Rede de Laboratórios Multiusuário) da UFU- Campus Pontal.

O material precursor foi analisado diretamente, enquanto os aditivos precisaram ser diluídos em KBr (% m/m = 1%) antes da análise. Todas as análises foram feitas entre 500 cm^{-1} e 4500 cm^{-1} .

3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Assim como no infravermelho, foram realizadas as análises apenas para o material precursor sem aditivo, para o carbon black e para o óxido de grafite.

Foram pesados 5 mg de cada, onde cada espécie foi levada uma por vez à balança do equipamento Discovery TGA 55 da TA Instruments, no RELAM da UFU-Campus Pontal. Cada análise foi realizada em uma velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte.

3.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A análise por Espectroscopia Raman foi realizada apenas para o material precursor sem aditivo, para o carbon black e o óxido de grafite.

Cada amostra foi analisada diretamente em forma de pó nos deslocamentos Raman entre 0 e 4000 cm^{-1} pelo espectrômetro Raman Confocal (Laser com comprimento de onda de 532 nm), Modelo LabRAM HR Evolution – HORIBA, no Instituto de Física da UFU- Campus Santa Mônica.

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nessa etapa, novamente foram separadas amostras do material precursor sem aditivo, carbon black e óxido de grafite. As amostras foram analisadas no Difratorômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD6000, presente no RELAM do Instituto de Química da UFU-Campus Santa Mônica. A velocidade de varredura utilizada foi de $2\text{ }^{\circ}/\text{min}$ entre 0° e 80° e a análise foi realizada diretamente com o material em pó.

3.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Foram separadas amostras do material precursor sem aditivo, de carbon black e de óxido de grafite, onde cada uma delas foi dispersa separadamente em água ultrapura, formando-se um filme para então serem analisados pelo Microscópio de Força Atômica Shimadzu, modelo SPM-9600, presente no RELAM do Instituto de Física da UFU- Campus Santa Mônica.

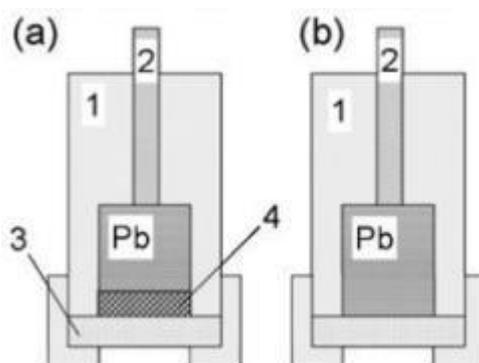
3.8 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL BET E POROSIDADE

Nesta análise foi utilizado o ASAP Plus da marca Micromeritics, situado no RELAM da UFU- Campus Pontal. Foram pesados 250 mg do material precursor de cada uma das diferentes concentrações de ambos os aditivos, além dos próprios aditivos puros. O tratamento térmico anterior às análises foi realizado na temperatura de 100 °C.

3.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para essa etapa experimental, foi utilizado o sistema apresentado na Figura 5.

Figura 5- Sistema utilizado como eletrodo de trabalho: (a) Pb + aditivo; (b) Pb; (1) Suporte de Teflon; (2) Fio de cobre; (3) Separador de fibra de vidro; (4) Aditivo



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

O eletrodo de chumbo colocado dentro do suporte de teflon foi um pedaço fino e cilíndrico de chumbo maciço, não sendo, portanto, um material poroso formado eletroquimicamente. A utilização do separador teve como objetivo impedir o vazamento de aditivo para a solução durante a

análise, mas ao mesmo tempo permitir a passagem do eletrólito para o interior do sistema, o que garantia o contato do eletrólito com o eletrodo de trabalho.

O equipamento utilizado para as voltametrias cíclicas foi um Potenciostato/Galvanostato com espectroscopia de impedância eletroquímica, da marca Autolab conectado a um computador e gerenciado pelo software NOVA versão 2.1, presente no CT Infra III da UFU- Campus Pontal. Todas as medidas foram realizadas em velocidade de varredura de 20 mV/s em uma janela de potencial de - 1,2 V até - 0,5 V (em relação ao eletrodo de referência Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol/L).

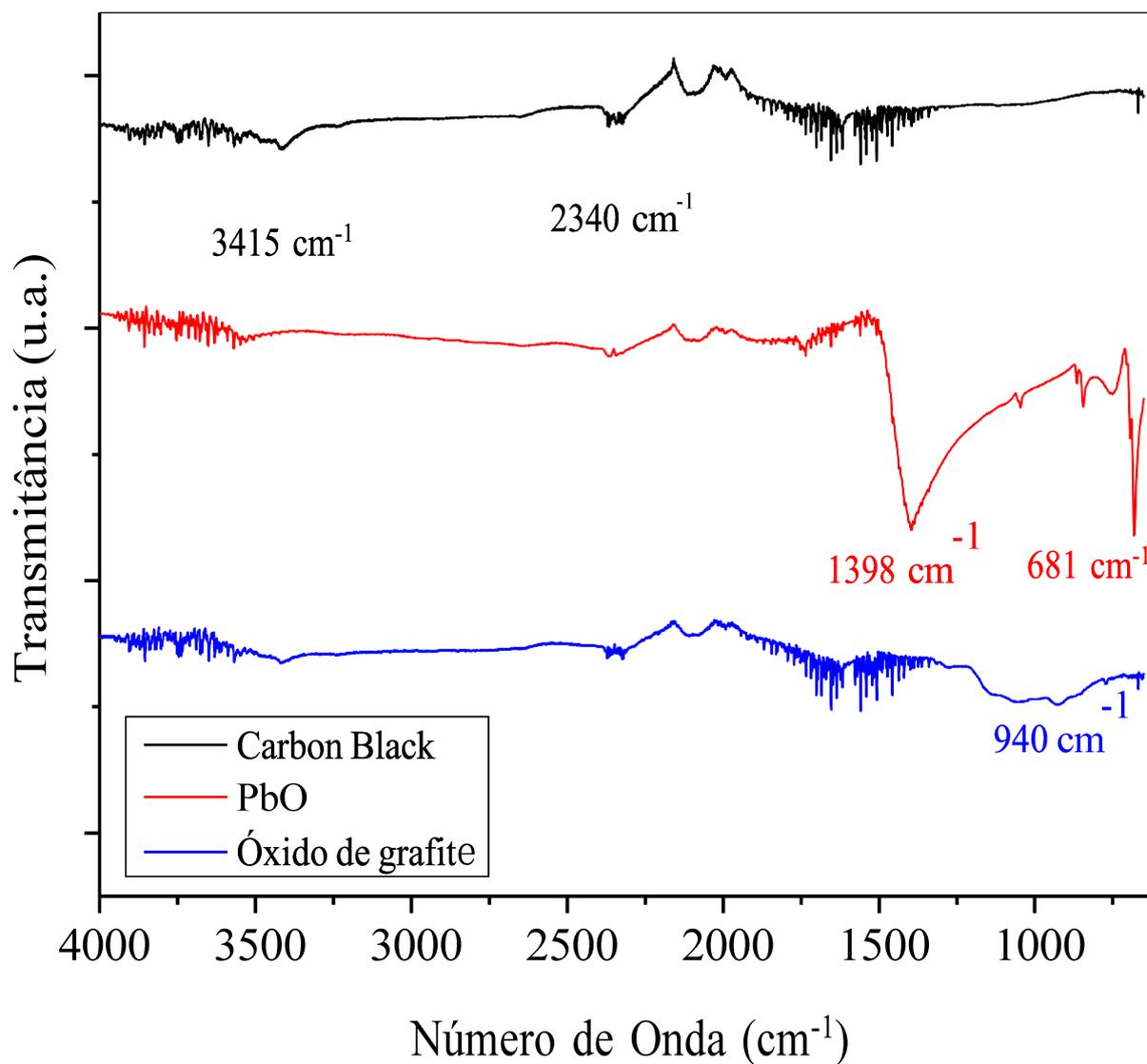
A primeira análise foi feita segundo o esquema da figura 3b, ou seja, sem a presença de aditivo, posteriormente realizou-se as medidas conforme a figura 3a, ou seja, com a presença de aditivo, sendo que primeiro utilizou-se o carbon black e por último o óxido de grafite. Durante cada uma das medidas, colocou-se o eletrodo de trabalho em uma caixa de acrílico com solução de ácido sulfúrico na concentração de 4,6 mol/L. Os eletrodos de referência e contra-eletrodo utilizados foram respectivamente Hg/Hg₂SO₄ e Pt. Todas essas medidas foram realizadas em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO PELA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Na Figura 6, são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para amostras do material precursor, carbon black e óxido de grafite.

Figura 6- Espectro de absorção no infravermelho do material precursor sem aditivo, do carbon black e do óxido de grafite



Fonte: O autor.

Observam-se no espectro do material precursor duas bandas que se encontram em 681 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} . A primeira banda é proveniente do dobramento da ligação Pb-O-Pb, característico do PbO (o principal constituinte do material precursor produzido neste trabalho). A outra banda corresponde a um estiramento C-O de um hidrocarbonato de chumbo que se forma quando o PbO fica em contato com água e dióxido de carbono, denominado por hidrocerussita, cuja fórmula molecular é $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. (ARULMOZHI & MYTHILI, 2013; SIIDRA, 2018).

No espectro do carbon black, as várias bandas observadas nas proximidades de 1500 cm^{-1} são possivelmente de ligações C=C e de dobramentos de O-H devido a presença de grupos fenólicos na estrutura do carbon black, entretanto, o ruído apresentado no espectro dificulta a identificação mais precisa de tais bandas. A banda em 3415 cm^{-1} é referente a um estiramento O-H, proveniente de grupos hidroxílicos (incluindo não apenas grupos fenólicos), referente a própria água do ambiente ou água adsorvida na superfície do carbon black. (ZAPPIELO, et al, 2016)

Já no espectro do óxido de grafite, há uma banda em 3415 cm^{-1} que pode ser referente a grupos hidroxílicos, estes que passam a estar presentes na estrutura do grafite após sua oxidação, mas também podendo ser água presente na estrutura do material, já que ele é bastante hidrofílico. As bandas próximas a 1700 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} são provavelmente de estiramento C=O e C=C, respectivamente, porém, dificultadas de se observar pelo excesso de ruído. Já a banda em 940 cm^{-1} é referente a ligação C-O. Com base nessas bandas é difícil para ambos os aditivos ter clareza sobre suas estruturas, necessitando investigação com outras técnicas. (KANTA, THONGPOOL, SANGKHUN, WONGYAO & WOOTHIKANOKKHAN, 2017)

A banda em 2340 cm^{-1} que aparece em todos os espectros é devido ao estiramento C=O da molécula de CO_2 que está presente no ambiente de análise. (PAVIA, 2019)

Em trabalho de REZENDE (2023), o espectro de infravermelho para materiais precursores com concentrações mais altas de óxido de grafite (0,5 a 5%) apresentaram comportamento análogo ao observado para o material precursor sem aditivos.

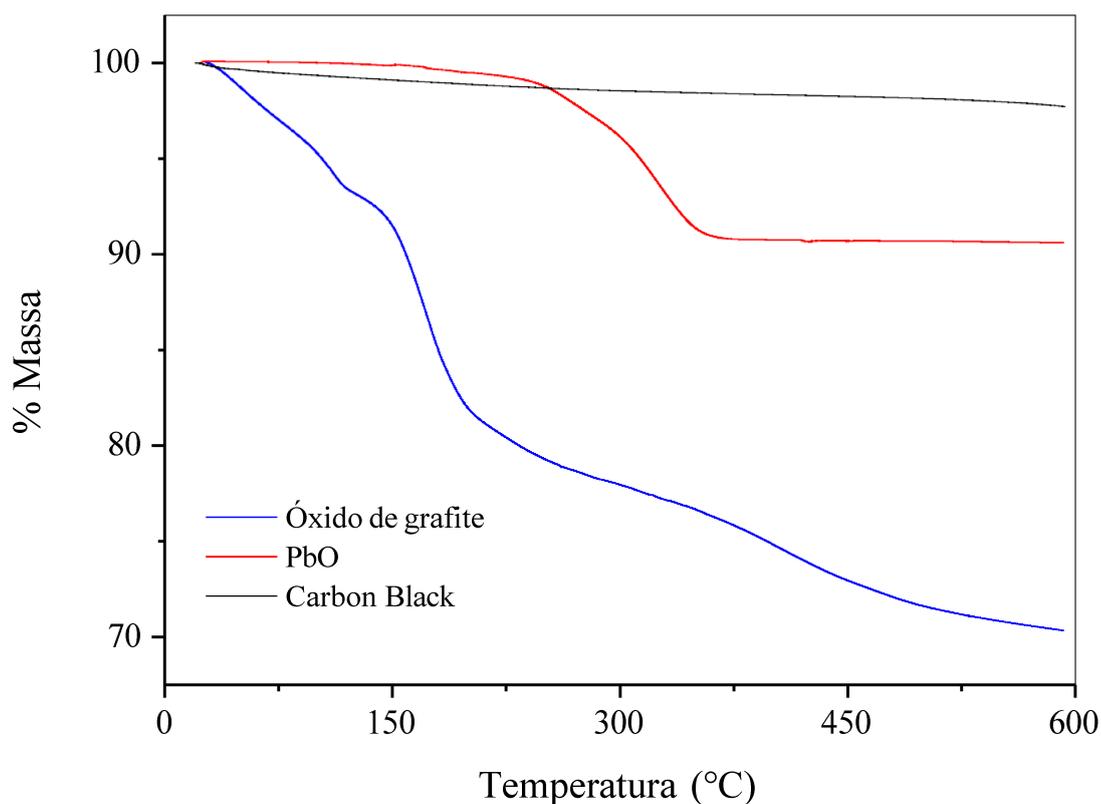
4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 7, são apresentados os termogramas do material precursor, do carbon black e do óxido de grafite. Cada termograma foi analisado separadamente em seu gráfico DTG, cada um deles apresentados nas figuras 8, 9 e 10.

Observa-se nos termogramas da figura 7 que o óxido de grafite apresentou a maior perda de massa (aproximadamente 30%), enquanto o carbon black teve uma perda de massa muito menor

(aproximadamente 2%). No intervalo de temperatura estudado, observa-se que não houve estabilização da massa dos dois aditivos. Em relação ao termograma do material precursor, observa-se em 325 °C uma perda de massa de 9,38 %.

Figura 7- Termogramas do material precursor, carbon black e óxido de grafite obtidos até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min.

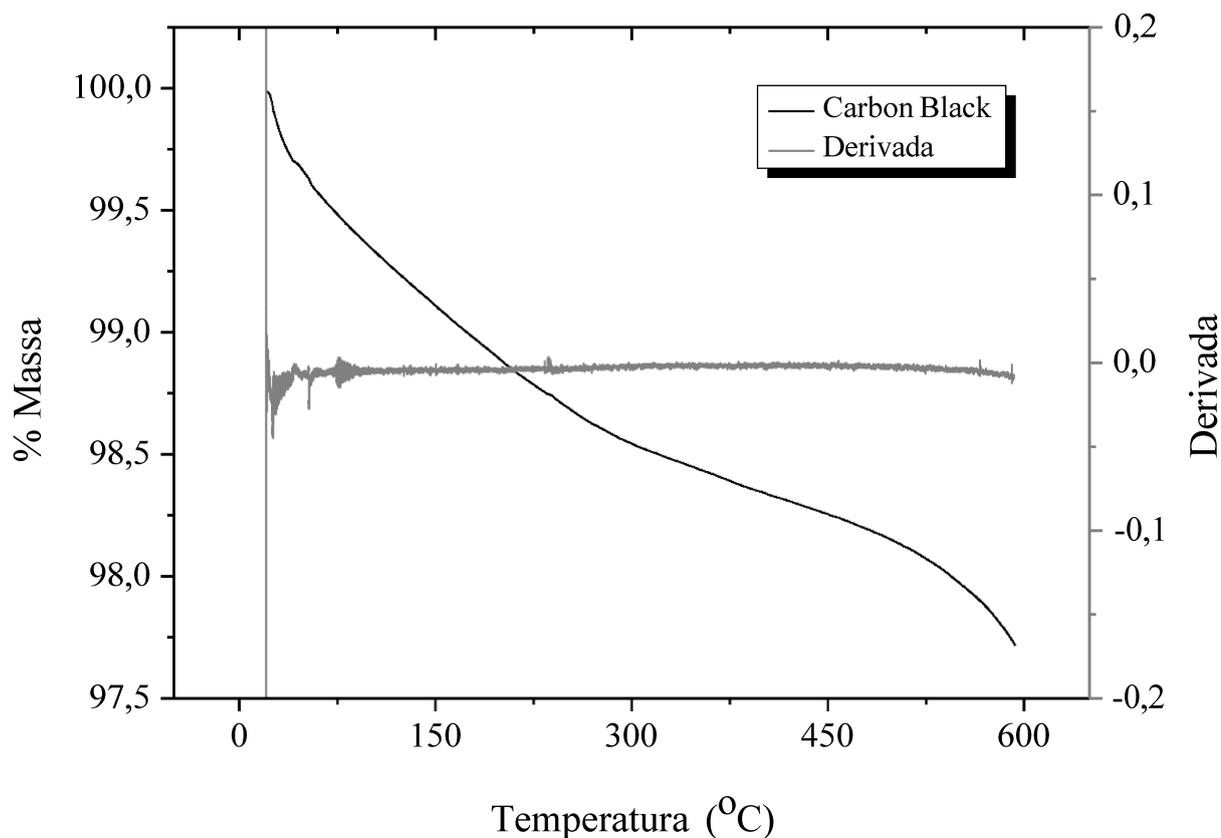


Fonte: O autor.

Na Figura 8, estão representados o termograma do carbon black e sua respectiva derivada. A derivada varia lentamente desde um pequeno valor negativo, passando por um máximo em zero. A lenta e pequena variação da derivada está em acordo com o observado no termograma: uma pequena perda de massa em quase toda a faixa de temperatura apresentada no gráfico. O ponto de máximo em zero corresponde a um ponto de inflexão, o qual pode ser observado no termograma. Essa perda provém fundamentalmente da água adsorvida na superfície, sendo que em temperaturas maiores podem ser até moléculas de água presentes dentro da estrutura cristalina e perda de grupos hidrofílicos (ZAPPIELO, et al, 2016). A baixa perda de massa, mostra que a água adsorvida na superfície do material, os grupos funcionais e possíveis impurezas estavam em pequenas

quantidades. Isto significa que, como era esperado, as partículas de carbon black são constituídas majoritariamente por carbono.

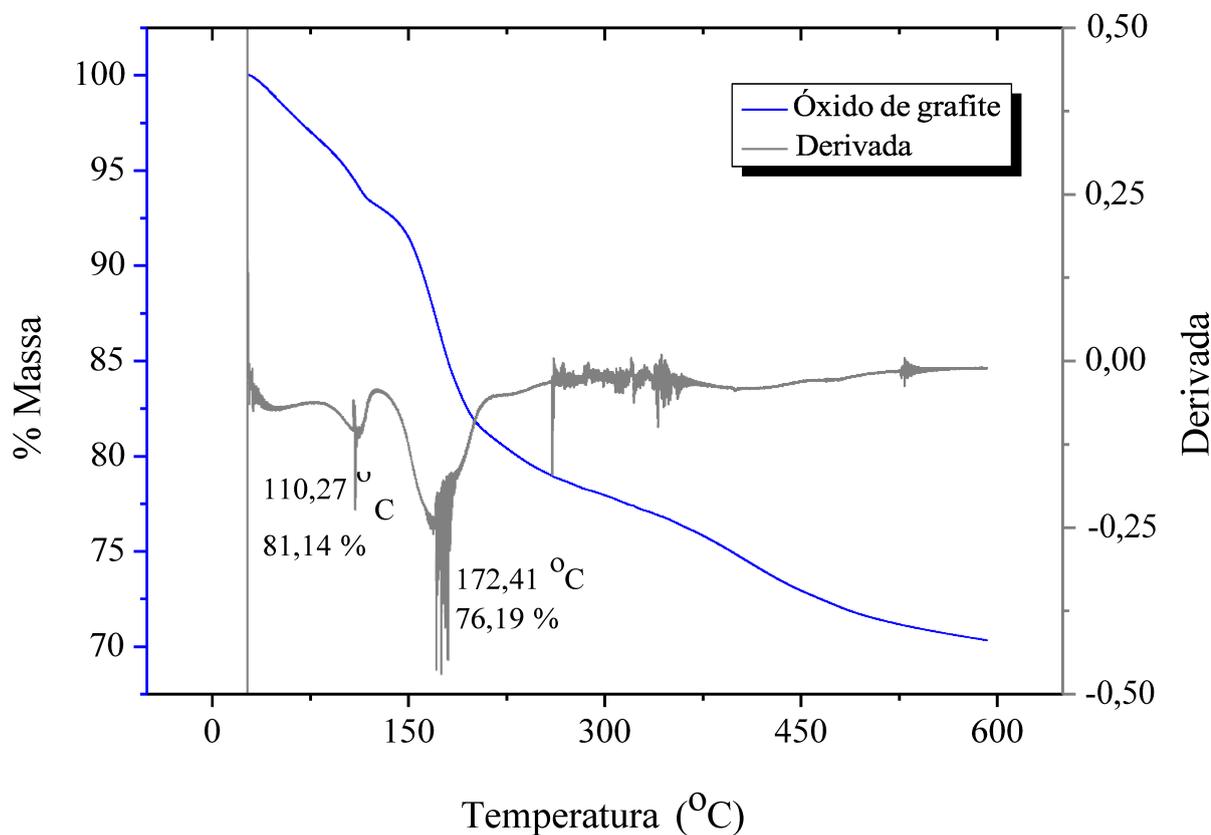
Figura 8- DTG do carbon black obtido até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min.



Fonte: O autor.

Na Figura 9, são apresentados o termograma do óxido de grafite e a derivada correspondente. Observam-se dois pontos de mínimo da derivada. O primeiro deles, na temperatura de 110,27 °C, corresponderia à perda de água (perda de massa de 18,86 %). O segundo mínimo, na temperatura de 172,41 °C, pode ser atribuído a perda de grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos presentes na estrutura gráfica (FARIVAR, et. al, 2021).

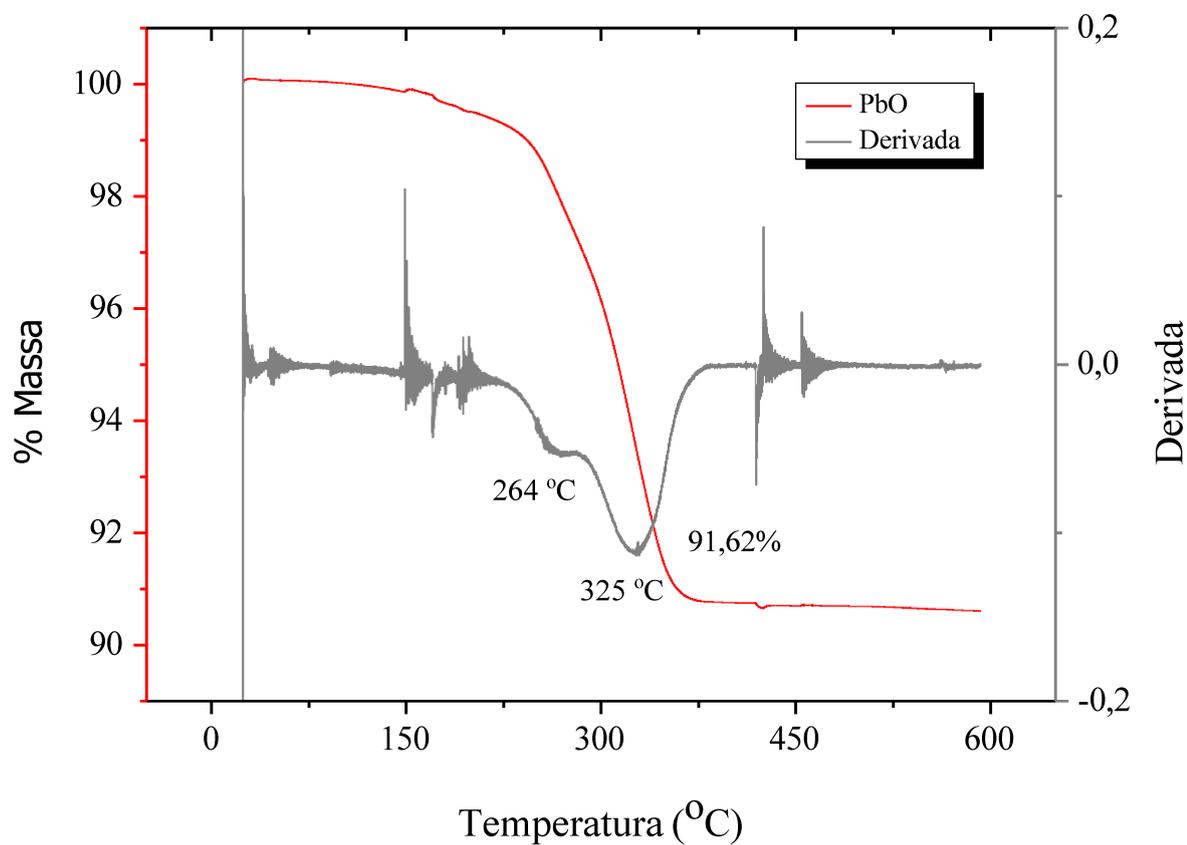
Figura 9- DTG do óxido de grafite obtido até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min.



Fonte: O autor.

Na Figura 10 é apresentado o termograma do material precursor e sua respectiva derivada. As perdas de massa em 264 °C e 325 °C deve-se às reações de decomposição térmica de hidrocarbonatos de chumbo (além da hidrocerussita) que se formaram no material precursor (MATRAKOVA, PAVLOV, 2005). Com base na análise de absorção no infravermelho e na análise termogravimétrica, pode inferir-se que o material precursor produzido é fundamentalmente constituído de PbO e hidrocarbonatos de chumbo. No material precursor com concentrações mais altas de óxido de grafite (0,5 a 5%), os termogramas apresentaram comportamento análogo ao do material precursor sem aditivos (REZENDE, 2023).

Figura 10 – DTG do material precursor obtido até 600 °C em velocidade de varredura de 10 °C/min.

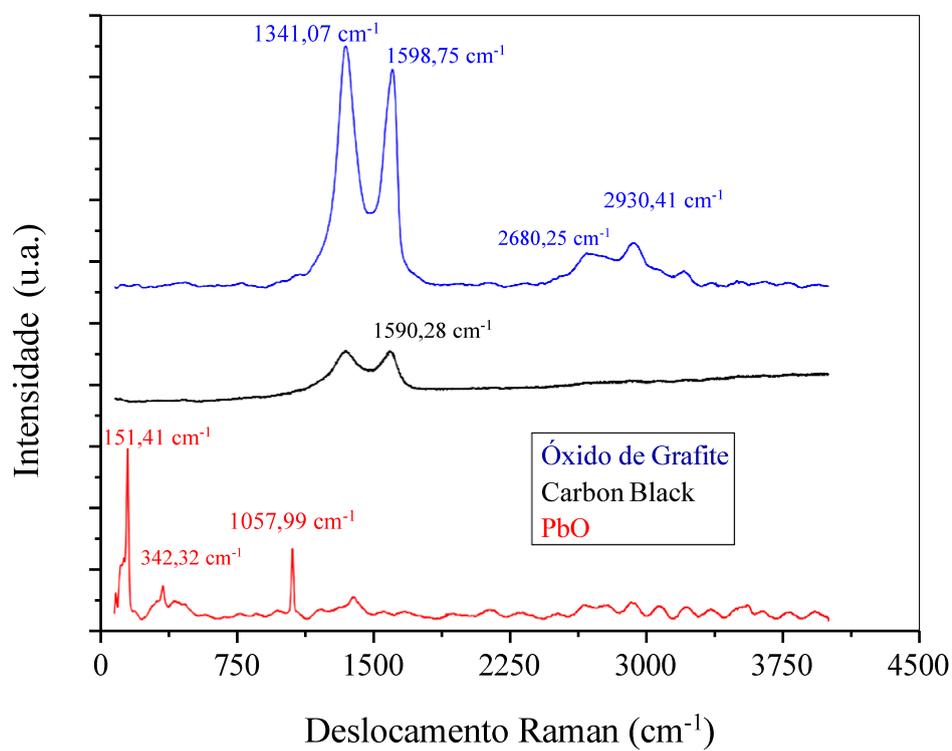


Fonte: O autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman obtidos para o material precursor, carbon black e óxido de grafite estão representados na Figura 11.

Figura 11- Espectros Raman das amostras do material precursor, carbon black e óxido de grafite obtidas por análise direta



Fonte: O autor.

A Tabela 2 relaciona os principais picos dos espectros Raman e relaciona-os com suas respectivas atribuições.

Tabela 2- Atribuições dos picos dos espectros Raman

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Atribuição
151,41	Modo A _{1g} α-PbO
342,32	Modo B _{1g} α-PbO
1057,99	Hidrocerussita
1341,07	D (região amorfa)/Carbon black e óxido de grafite
1598,75	G (espalhamento E _{2g}) Óxido de grafite
2680,25	G' Óxido de grafite
2930,41	D' Óxido de grafite
1590,28	G Carbon Black

Fonte: O autor.

O espectro do material precursor apresenta picos não só característicos do próprio composto, como também da hidrocerussita, onde o pico referente a este hidrocarbonato de chumbo se encontra em 1057,99 cm⁻¹ (PASTERIS, et. al, 2021). Os picos em 151,41 cm⁻¹ e 342,32 cm⁻¹ são referentes ao α-PbO (tetragonal), onde o primeiro pico corresponde ao modo A_{1g} ativo do Raman, que é um pico característico para o movimento dos átomos de chumbo paralelos ao eixo c; já o segundo pico é referente ao modo B_{1g} do Raman ativo, que é um pico característico para o movimento dos átomos de oxigênio paralelos ao eixo c (YOUSEFI, 2014).

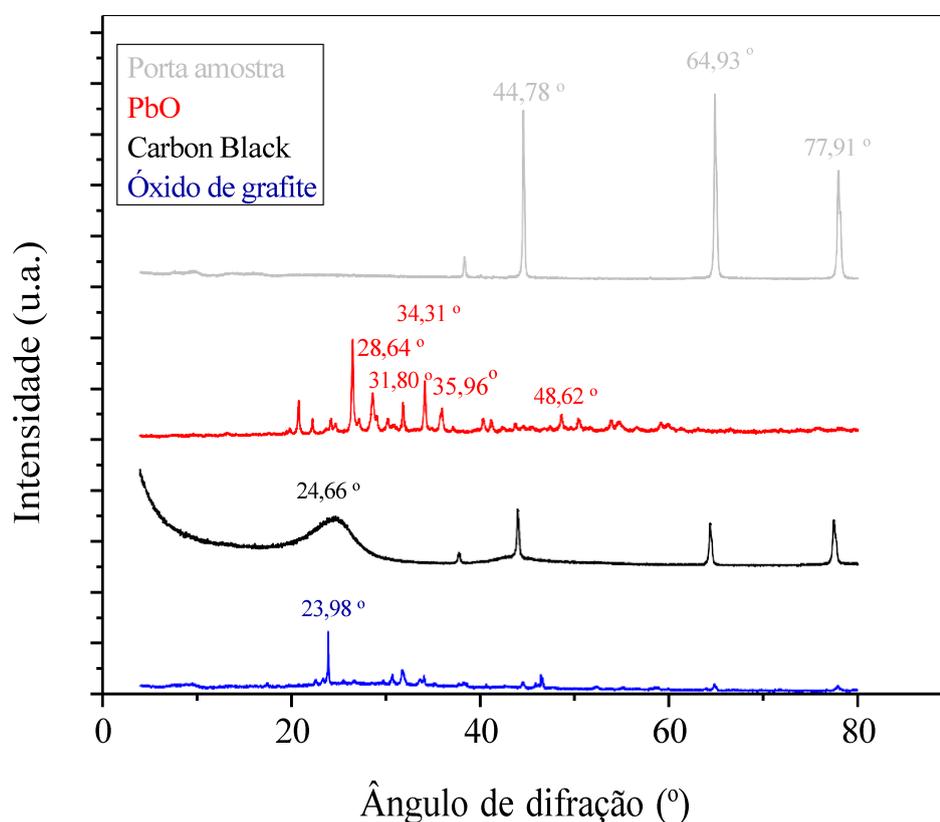
Para os aditivos são observados padrões diferentes nos espectros, devido ao fato de serem materiais carbonáceos. Para o óxido de grafite os picos de 1341,07 cm⁻¹ e 1598,75 cm⁻¹ são respectivamente os picos D e G, sendo que o D está associada a uma região amorfa do material e o G tem relação com as ligações sp² do material grafítico e correspondendo ao espalhamento de Primeira Ordem E_{2g}. Os picos de 2680,25 cm⁻¹ e 2930,41 cm⁻¹ são presentes no material grafítico não oxidado, sendo respectivamente os picos G' e D', onde também representam, respectivamente, as ligações sp² dos átomos de carbono e uma região de desordem (NOOR, et. al, 2018).

Quanto ao carbon black, há um pico de mesmo valor do D do óxido de grafite, que também está relacionado a região amorfa onde há ligações entre carbonos sp³ (que no caso do carbon black é predominante) e um pico G em 1590,28 cm⁻¹, referente as ligações entre carbonos sp², mostrando que há uma região organizada (similar à do grafite) no material, apesar de ele ser majoritariamente amorfo (SARAVANAN, GANESAN & AMBALAVANAN).

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 12 apresenta os difratogramas obtidos para o material precursor, carbon black e óxido de grafite.

Figura 12- Difratogramas do material precursor, carbon black e óxido de grafite, obtidos a uma velocidade de varredura de 2 °/min.



Fonte: O autor.

Na figura acima estão destacados os picos associados aos ângulos de 44,78°; 64,93° e 77,91°. Eles referem-se à porta amostra do difratômetro, estando presentes nos difratogramas de todas as amostras analisadas.

A Tabela 3 mostra os picos mais importantes presentes em cada amostra.

Tabela 3- Ângulos de difração e suas respectivas atribuições de acordo com os difratogramas

Ângulo de difração (°)	Composto associado
28,64; 35,96 e 48,62	α -PbO
34,31	Hidrocesurrita
31,80	Pb ₃ O ₄
24,66	Carbon Black
23,98	Óxido de grafite

O difratograma do material precursor tem picos em 28,64°; 35,96° e 48,62°, sendo eles característicos à forma alotrópica tetragonal, o α -PbO. O pico em 34,31° é referente a hidrocerussita, já mencionada no espectro de infravermelho, Raman e no termograma, mostrando uma concordância entre as análises. Já o pico presente em 31,80° é referente a presença de um óxido de chumbo denominado chumbo vermelho (Pb₃O₄), que costuma aparecer em amostras de pó de chumbo (MARINATO, ET. AL, 2020).

No difratograma do carbon black é apresentada uma estrutura amorfa típica, apresentando um pico em 24,66°, o que está em acordo com a literatura para os diversos tipos existentes deste aditivo (ZHANG, ZHAO & LI, 2015).

O difratograma do óxido de grafite apresenta um pico intenso 23,98°, que segundo a literatura é característico do grafite (não oxidado), já o pico referente ao óxido de grafite, que indica um bom padrão de oxidação às suas folhas aparece em torno de 13,00°, porém, este pico é praticamente imperceptível no difratograma, o que mostra que o grafite não está em um elevado grau de oxidação (NARAYAN, et. al, 2017), o que já fora observado no espectro Raman.

4.5 EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE A MACROPOROSIDADE DO MATERIAL PRECURSOR

Com todas as placas secas e pesadas após a aplicação do método de absorção de água, foi possível obter os valores de % de poros através da Equação IV.

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

O método de absorção de água baseia-se na ideia de que de que o volume de água que preenche os poros da massa do material precursor é exatamente igual ao volume dos poros. Como o

volume total é a soma entre os volumes de água e do material precursor, a equação IV pode ser reescrita pela Equação V. (WILSON, 1999)

$$\% \text{ Poros} = \frac{V_{\text{poros}}}{V_{\text{água}} + V_{\text{material}}} \cdot 100 \quad (\text{V})$$

Entretanto, para determinar o volume de água, além de sua densidade (1,0 g/cm³), é necessário saber a sua massa:

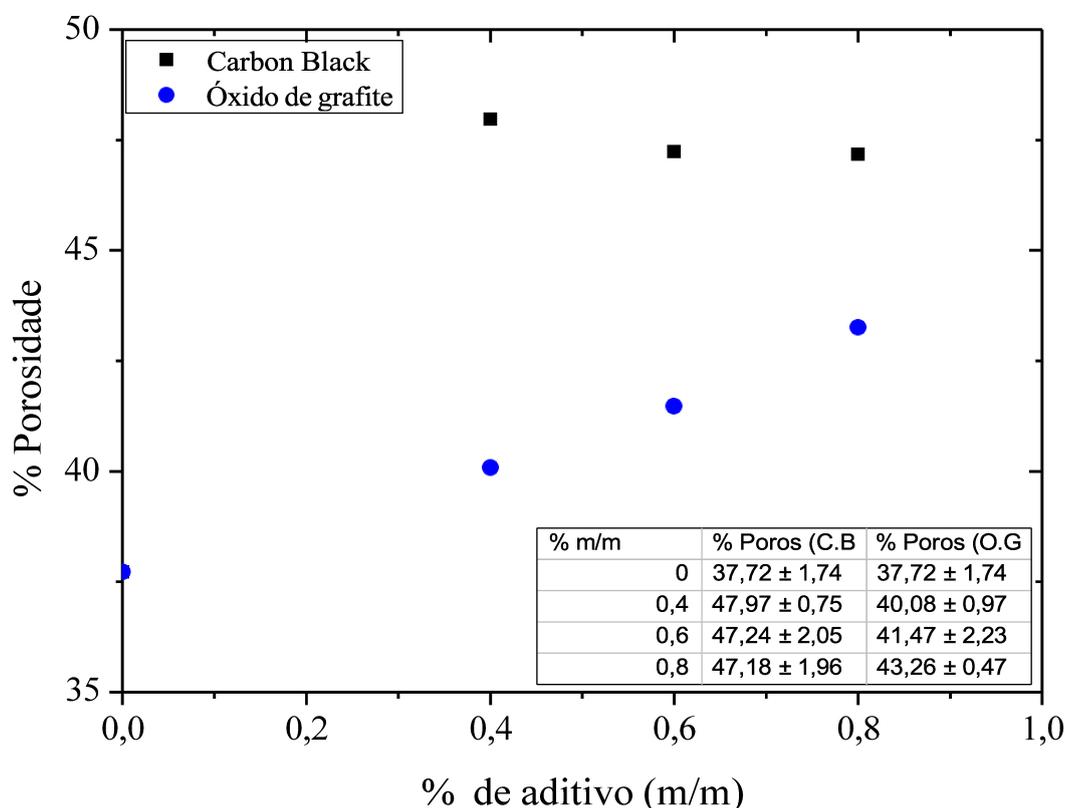
$$m_{\text{Água}} = m_{\text{Placa Molhada}} - m_{\text{Placa Seca}} \quad (\text{VI})$$

Onde a massa da placa molhada (a massa da placa com apenas os poros preenchidos com água) foi obtida graficamente pela extrapolação de cada curva no tempo inicial zero.

Já a massa do material precursor é obtida subtraindo a massa de cada placa após a secagem pela massa da respectiva grade que havia sido obtida anteriormente. Para a obtenção do volume do material precursor, usou-se o valor da densidade do PbO (pois, considerou-se que pó de chumbo estava todo oxidado), considerando-se o valor de 9,53 g/cm³ (SOUZA, 2017).

A partir dos gráficos plotados durante o procedimento descrito na seção amostra avaliada e das equações citadas nesta seção, foi possível determinar a macroporosidade média de cada concentração com o respectivo aditivo presente nas placas, visando comparar qual aditivo forneceu maior volume de poros às placas. A Figura 13 apresenta a relação gráfica com os valores médios de % de macroporos, acompanhada de uma tabela onde cada valor é representado com seu respectivo desvio padrão.

Figura 13- Gráfico da macroporosidade média das placas do material precursor em função da concentração de cada aditivo obtidas pelo método de absorção de água



Fonte: O autor.

Esses resultados mostram que as placas preparadas com carbon black apresentaram maior porosidade (%) do que as preparadas com óxido de grafite em todas as concentrações utilizadas, entretanto, entre as concentrações de 0,4 % e 0,8 %, nenhum dos aditivos apresentou variação estatística, apresentando valores dentro do erro do desvio padrão. Houve apenas aumento de 0 a 0,4%.

A maior presença de grupos hidrofílicos no óxido de grafite em relação ao carbon black (COSTA, SILVA, SENNA & CESAR, 2014), torna sua dispersão mais fácil, levando a menores volumes de água utilizados (como foi visto na tabela 1), tornando a macroporosidade menor, já que estas variam de forma diretamente proporcional. (BODE, 1977)

A importância dos macroporos se deve ao fato dos processos de transporte (difusão e migração) serem alterados de acordo com a quantidade e tamanho dos poros. A explicação para isso se deve ao aumento da velocidade de penetração do ácido sulfúrico nos poros quando há maiores poros e em maior quantidade, dessa forma, diminui-se o tempo dos processos de transporte. Para

baterias automotivas é muito importante que haja altas correntes de descarga em curtos períodos, o que torna muito importante que a velocidade dos processos de transporte seja alta. Por outro lado, quando há menor macroporosidade o material ativo suportará descargas lentas e terá vida de ciclos maior devido à maior resistência mecânica. (PALMER, 2008). Desta forma, espera-se que o material ativo contendo carbon black tenha uma resposta melhor (em termos de capacidade) a altas correntes enquanto o material ativo com óxido de grafite tenha uma maior vida de ciclos.

4.6 ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE DOS ADITIVOS E SEUS EFEITOS SOBRE A ÁREA SUPERFICIAL DAS PLACAS

As análises no ASAP forneceram os valores de tamanho de poros, volume de poros e área superficial para o carbon black e para o óxido de grafite. Esses dados estão registrados na Tabela 4.

Tabela 4- Tamanho médio de poros, volume específico de poros e área superficial específica (BET) dos aditivos obtidos no ASAP

Aditivo	Tamanho médio de poros (nm)	Volume específico de poros (cm ³ /g)	Área superficial específica (m ² /g)
Carbon black	8,1787	0,4261	215,1797
Óxido de grafite	14,8570	0,0108	2,4134

Fonte: O autor

Com base no tamanho médio dos poros de ambos os aditivos, infere-se que a estrutura porosa destes é constituída majoritariamente por mesoporos (entre 2 nm e 50 nm). O carbon black apresentou o maior volume específico de poros. Fato que também explica por que um maior volume de água é utilizado na pasta contendo carbon black, o que gera como consequência uma maior macroporosidade no material precursor (o que foi verificado na seção anterior). (PAVLOV, 2011).

O maior valor de área superficial específica do carbon black é coerente, já que apresentou maior volume específico de poros e menor tamanho médio de poros. (LOWELL & SHIELDS, 1984)

Também foram obtidos os valores de área superficial específica para as placas do material precursor com diferentes concentrações de ambos os aditivos, valores que estão expressos na Tabela 5.

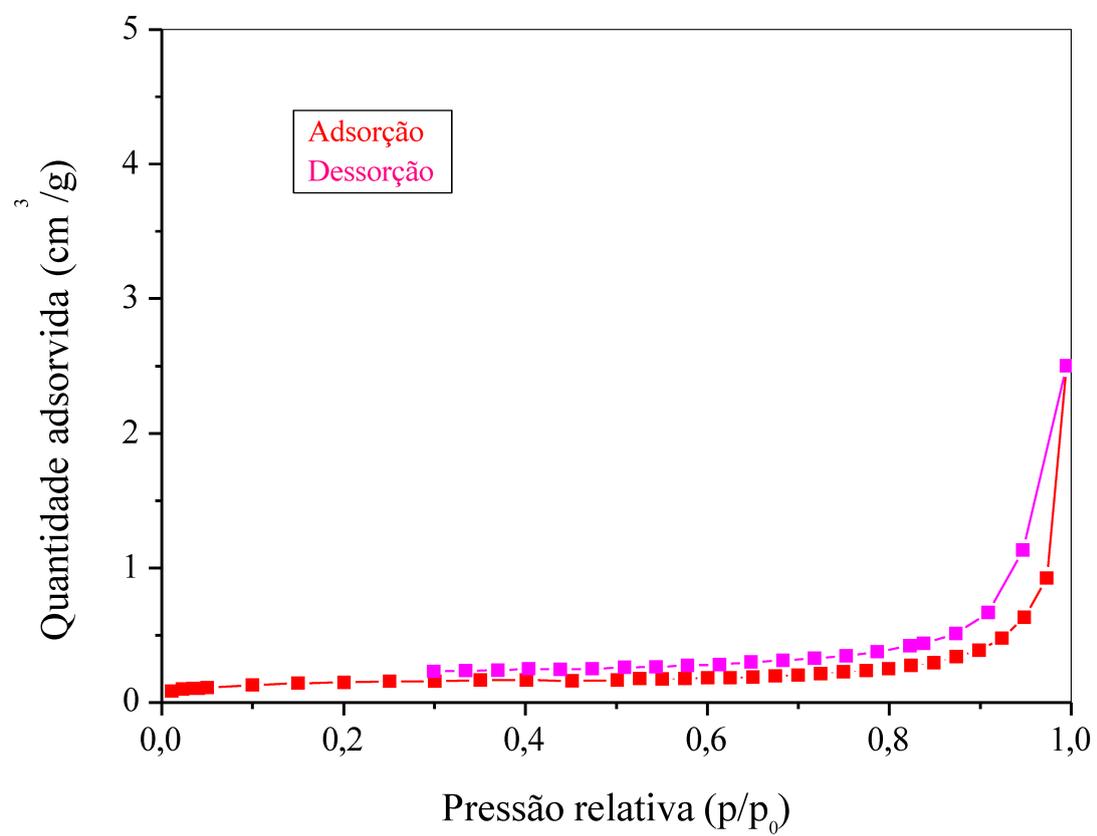
Tabela 5- Área superficial específica (BET) do material precursor com diferentes concentrações dos aditivos obtidas por ASAP

Concentração de aditivo (% m/m)	Área superficial específica (m ² /g)
0	0,4574
0,4 (Carbon Black)	1,0616
0,4 (Óxido de grafite)	1,2721
0,6 (Carbon black)	1,4520
0,6 (Óxido de grafite)	1,6530
0,8 (Carbon black)	1,7070
0,8 (Óxido de grafite)	1,8158

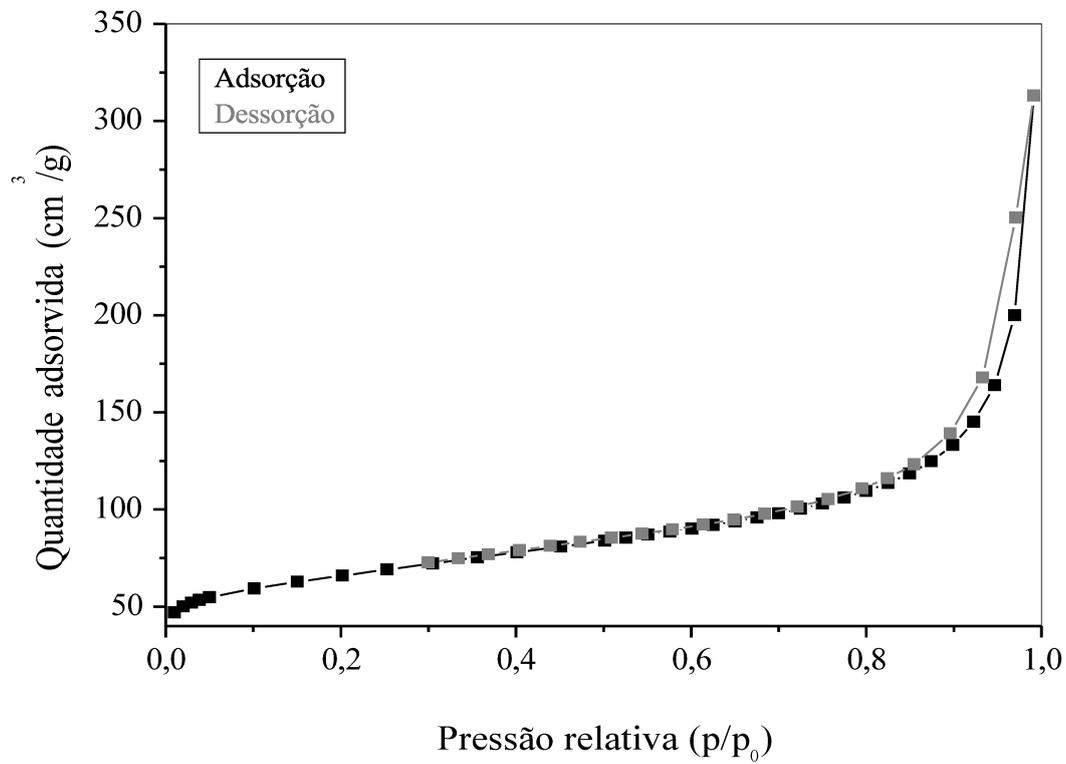
Fonte: O autor.

Ao comparar esses valores da Tabela 5 com os valores da Tabela 4, observa-se que o carbon black apesar de apresentar maior área superficial do que o óxido de grafite, não forneceu maiores áreas superficiais às placas em nenhuma das concentrações comparado ao óxido de grafite. Tal resultado pode ser explicado por um menor tamanho médio das partículas de óxido de grafite em relação às partículas de carbon black, afinal, partículas de carbono menores tendem a ocupar os espaços entre as partículas de PbO, se incorporando no esqueleto, na superfície dos poros, se distribuindo de forma relativamente uniforme e aumentando a área superficial. (PAVLOV, 2011)

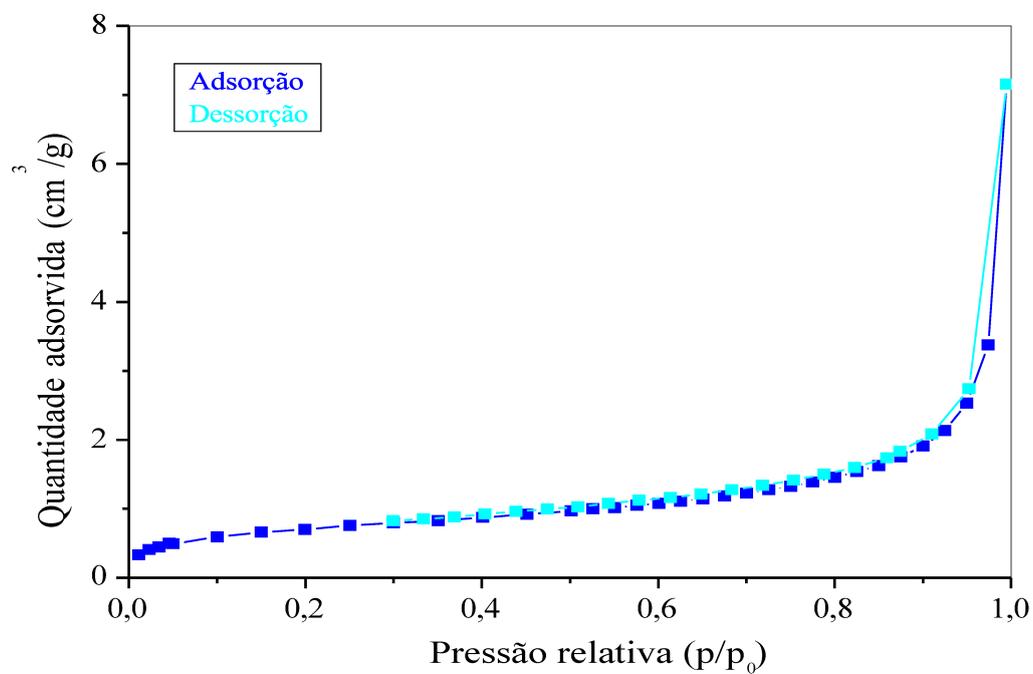
As Figuras 14, 15 e 16 mostram as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para o material precursor, carbon black e óxido de grafite, respectivamente.

Figura 14 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o material precursor (PbO) sem aditivo

Fonte: O autor.

Figura 15– Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o carbon black

Fonte: O autor.

Figura 16 – Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o óxido de grafite

Fonte: O autor.

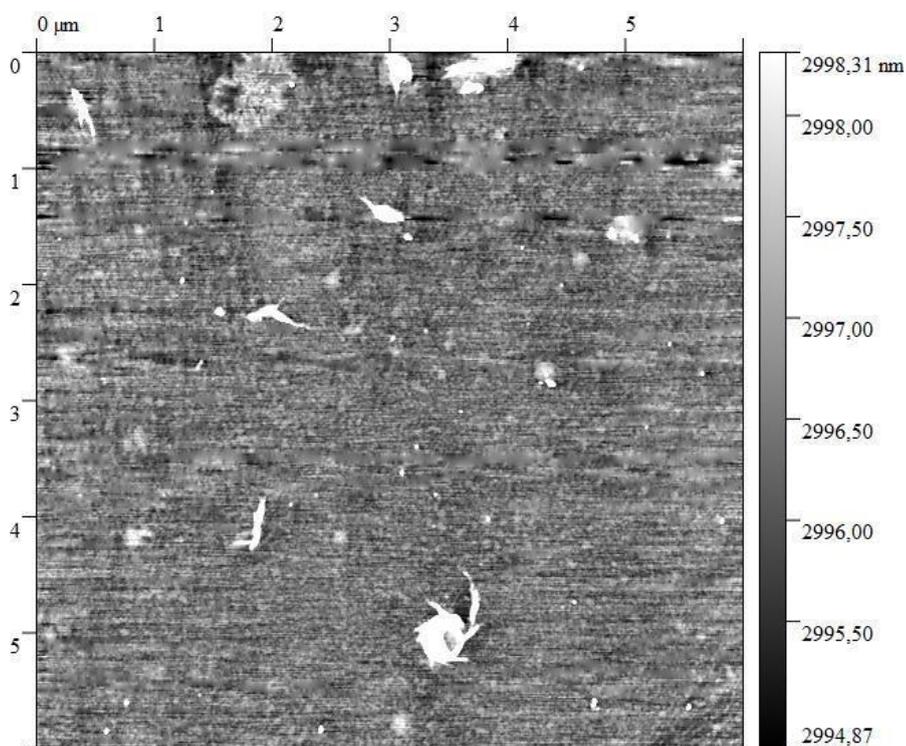
Observando as isotermas é possível inferir que todas são isotermas do tipo IV(a) segundo a classificação da IUPAC, o que é coerente para materiais mesoporosos (GONZÁLEZ, et. al, 2020; THUONG, et al. 2019). O comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorbato e pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Uma característica interessante dessas isotermas do tipo IV é um patamar de saturação final, cujo tamanho pode variar. É importante salientar que os materiais carbonáceos apresentam fundamentalmente estrutura mesoporosa enquanto o material precursor possui estrutura mesoporosa e macroporosa. O analisador de área superficial e porosidade, para o caso do material, apenas consegue detectar os mesoporos e microporos, os quais são responsáveis fundamentalmente pela área superficial do material. Os macroporos são detectados por método de absorção de líquido (THOMMES, et. al, 2015; LOWELL & SHIELDS, 1984; D'ALKAINE & BRITO, 2009).

Fazendo um paralelo das isotermas com os valores de tamanho de poros obtidos na tabela 2, verifica-se que os dados estão de acordo, já que ambos os aditivos apresentaram contribuição de mesoporos, o que faz jus as suas isotermas serem de tipo IV(a).

4.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Nas Figuras 17 e 18 são representadas imagens de Microscopia de força atômica de uma amostra do material precursor sem aditivo.

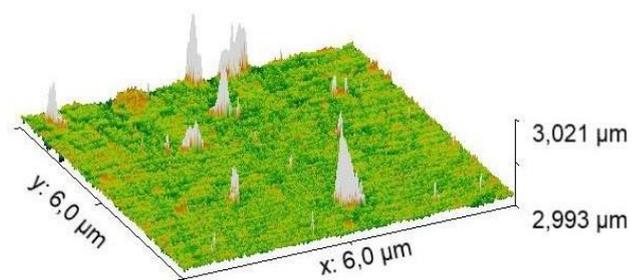
Figura 17- Imagem de Microscopia de Força Atômica obtida para o material precursor sem aditivo em resolução de 512 px x 512 px



Fonte: O autor.

A imagem está de acordo com o tipo de estrutura rugosa que a superfície do PbO (material precursor) possui, onde as imagens mais claras representam regiões mais altas da superfície, estando de acordo com a literatura (AL-DAHASH, AL-ABAS & AL DAYEM, 2015).

Figura 18- Imagem tridimensional da topografia do material precursor sem aditivo obtida por Microscopia de Força Atômica

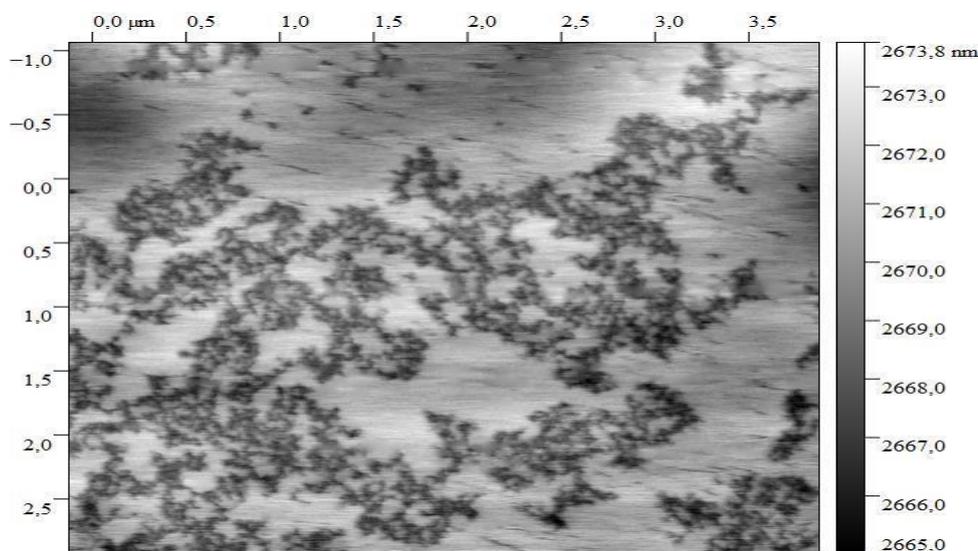


Fonte: O autor.

A topografia do material reforça sua estrutura rugosa mostrando uma diferença de altura entre a base e o topo da superfície de $0,028 \mu\text{m}$ (28 nm) e diversas irregularidades. A parte interna dos poros do material precursor também apresentaria tal rugosidade, mas a principal contribuição para a área superficial se deve aos mesoporos como analisado na seção 4.6.

As figuras 19 e 20 apresentam as imagens obtidas para o carbon black.

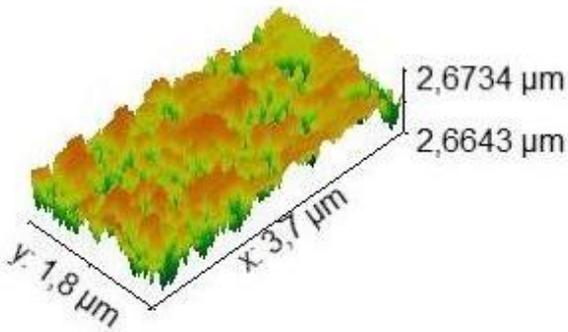
Figura 19- Imagem de Microscopia de Força Atômica obtida para o carbon black em resolução de 512 px x 512 px



Fonte: O autor.

Na Figura 19, observam-se aglomerados de partículas de carbon Black sobre um substrato. A topografia (Figura 20) mostra uma altura de $0,0091 \mu\text{m}$ (9,1 nm) e diversas regiões de relevo, onde os aglomerados de carbon black geram uma rugosidade na superfície, (NIEDERMEIER, et. al, 1994). A formação destes aglomerados, que parecem atingir tamanhos da ordem de micron, explicaria a dificuldade de dispersar o carbon black na pasta.

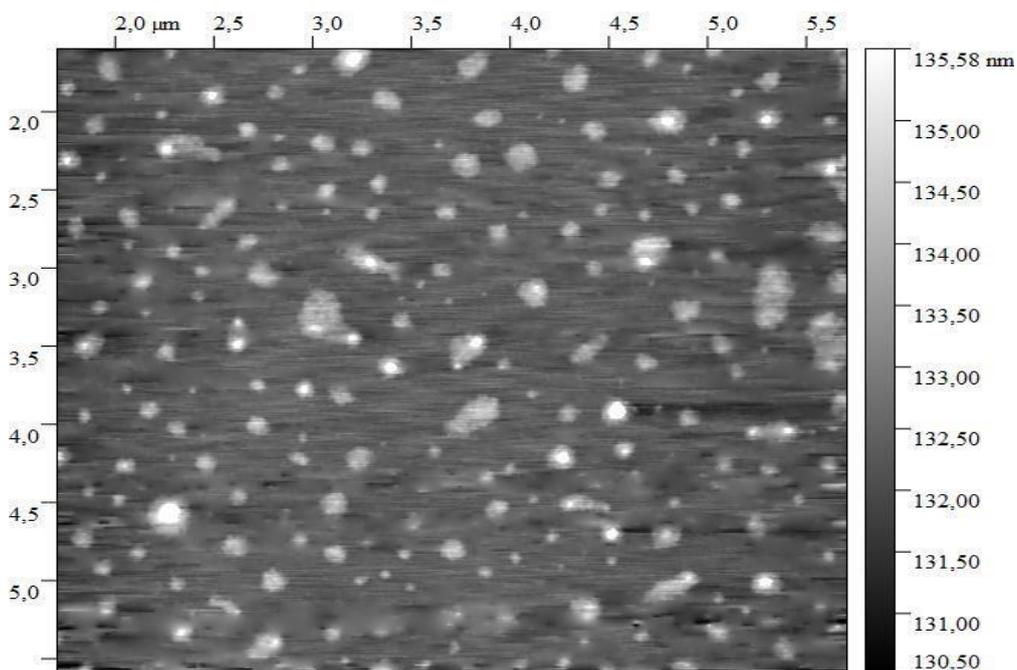
Figura 20- Imagem tridimensional da topografia do carbon black obtida por Microscopia de Força Atômica



Fonte: O autor

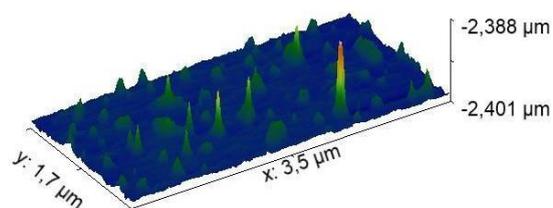
As Figuras 21 e 22 apresentam as imagens obtidas para o óxido de grafite.

Figura 21- Imagem de Microscopia de Força Atômica obtida para o óxido de grafite em resolução de 512 px x 512 px



Fonte: O autor

Figura 22- Imagem tridimensional da topografia do óxido de grafite obtida por Microscopia de Força Atômica.



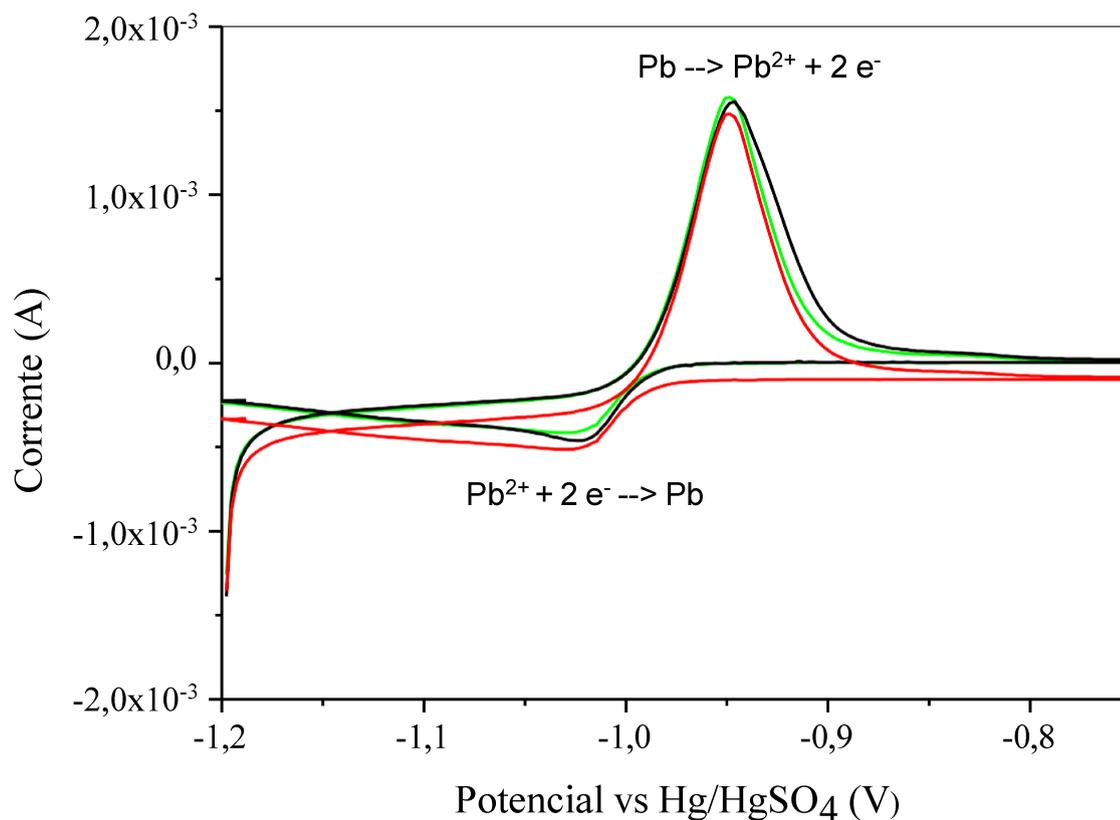
Fonte: O autor.

A Figura 21 mostra a presença das folhas gráficas (regiões brancas), que são mais visíveis na Figura 22, onde a topografia mostra uma altura de 13 nm, referente as várias folhas ligadas por ligação sp^2 (SI, et. al, 2013). A presença de várias folhas que fornece a altura de relevo da imagem, combinadas com os dados do Raman e do DRX, podem indicar um baixo grau de oxidação do grafite.

4.8 VERIFICAÇÃO DE EFEITO CAPACITIVO NOS ADITIVOS

Para cada um dos 3 sistemas descritos foram utilizadas as triplicatas que apresentaram estabilização e reprodutibilidade, sendo todas apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25.

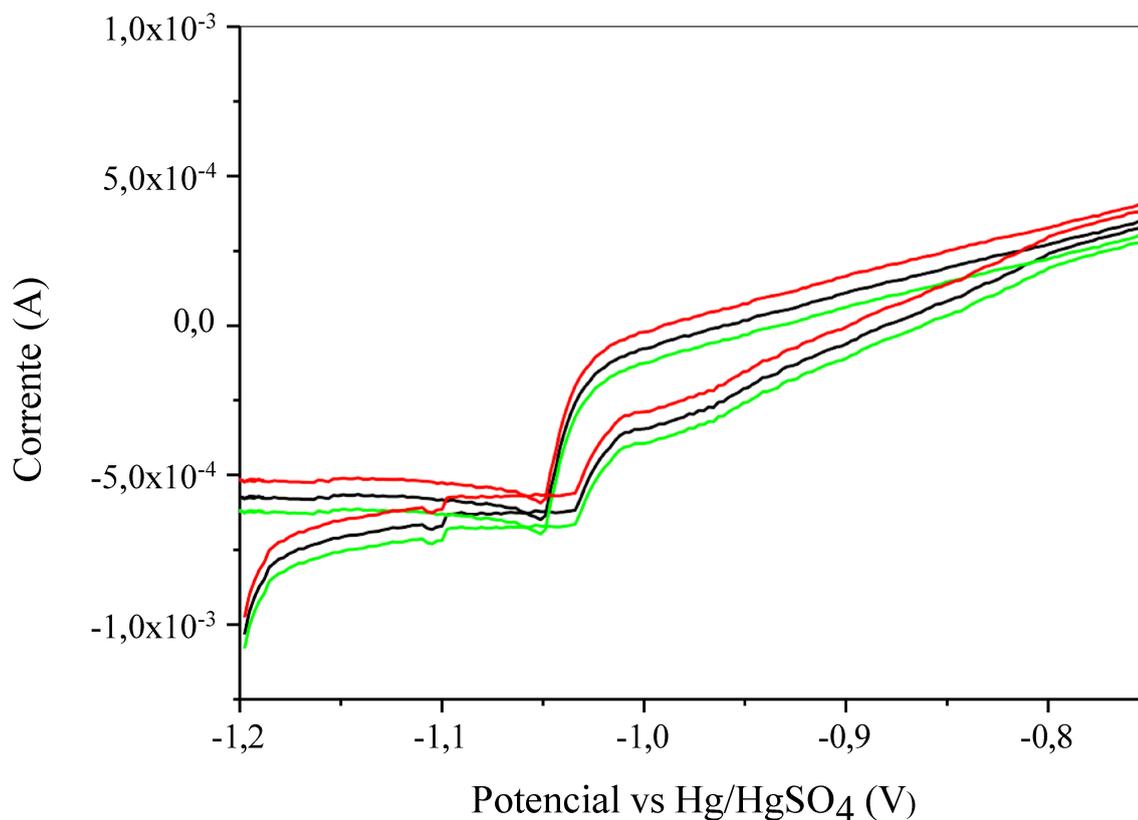
Figura 23 – Voltamogramas da triplicata estabilizada realizada com o eletrodo de chumbo com velocidade de varredura de 20 mV/s em janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO₄



Fonte: O autor.

Observando o voltamograma do eletrodo de chumbo com carbon black fica destacado o comportamento capacitivo, o que é coerente para um material de carbono com grande área superficial como o carbon black se mostrou. (PAVLOV, NIKOLOV & ROGACHEV, 2009). Também pode ser observado um perfil resistivo no voltamograma do carbon black, onde a característica de reta mostra uma relação de proporcionalidade entre o potencial e a corrente (coerente com a Lei de Ohm). Este perfil resistivo é atribuído ao separador de fibra de vidro utilizado no sistema, pois é um material isolante.

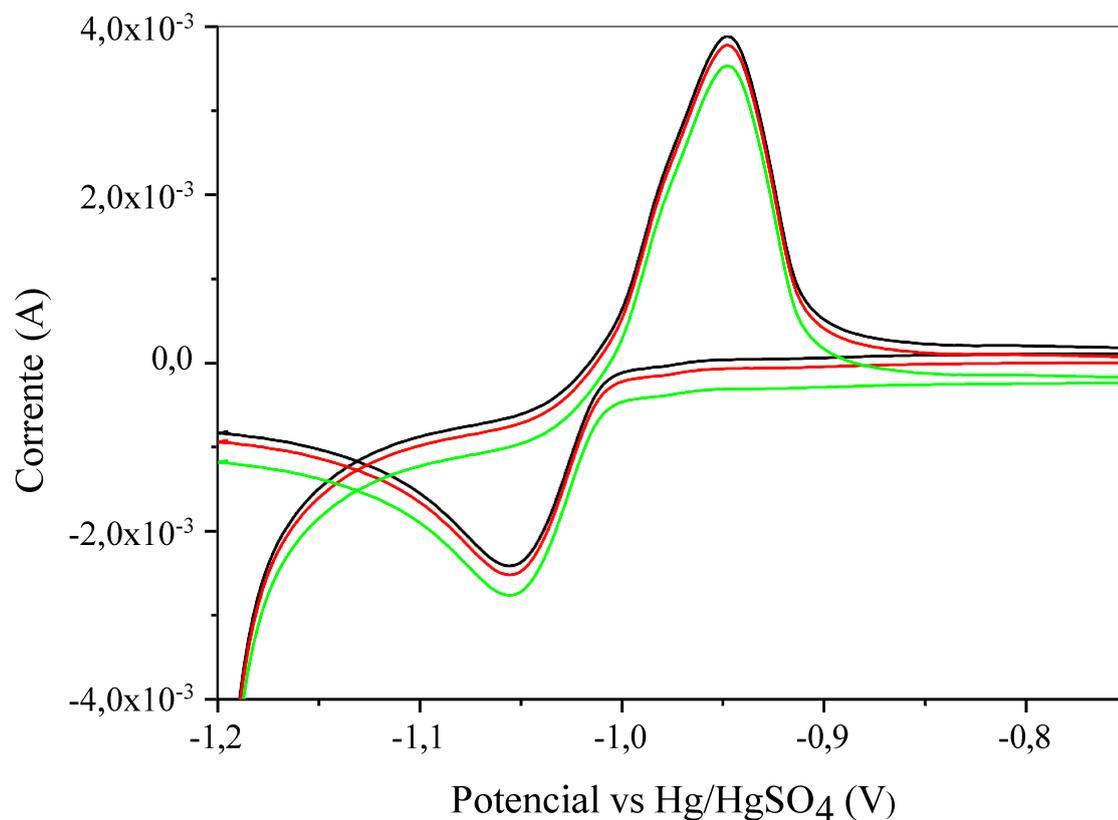
Figura 24 – Voltamogramas da triplicata estabilizada realizada com o sistema Pb + carbon black com velocidade de varredura de 20 mV/s em janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO₄



Fonte: O autor.

Quanto ao voltamograma do eletrodo de chumbo com óxido de grafite não apresentou um perfil capacitivo, exibindo um perfil similar ao voltamograma do eletrodo de chumbo puro, sendo visíveis os picos de oxidação (Pb indo à PbSO₄) e de redução (PbSO₄ indo à Pb). Logo, nesta janela de potencial o óxido de grafite não apresenta propriedades capacitivas, entretanto, o material elevou em módulo as correntes de pico de oxidação e redução do chumbo, o que é atribuído a alta condutividade do grafite. (PAVLOV, NIKOLOV & ROGACHEV, 2009)

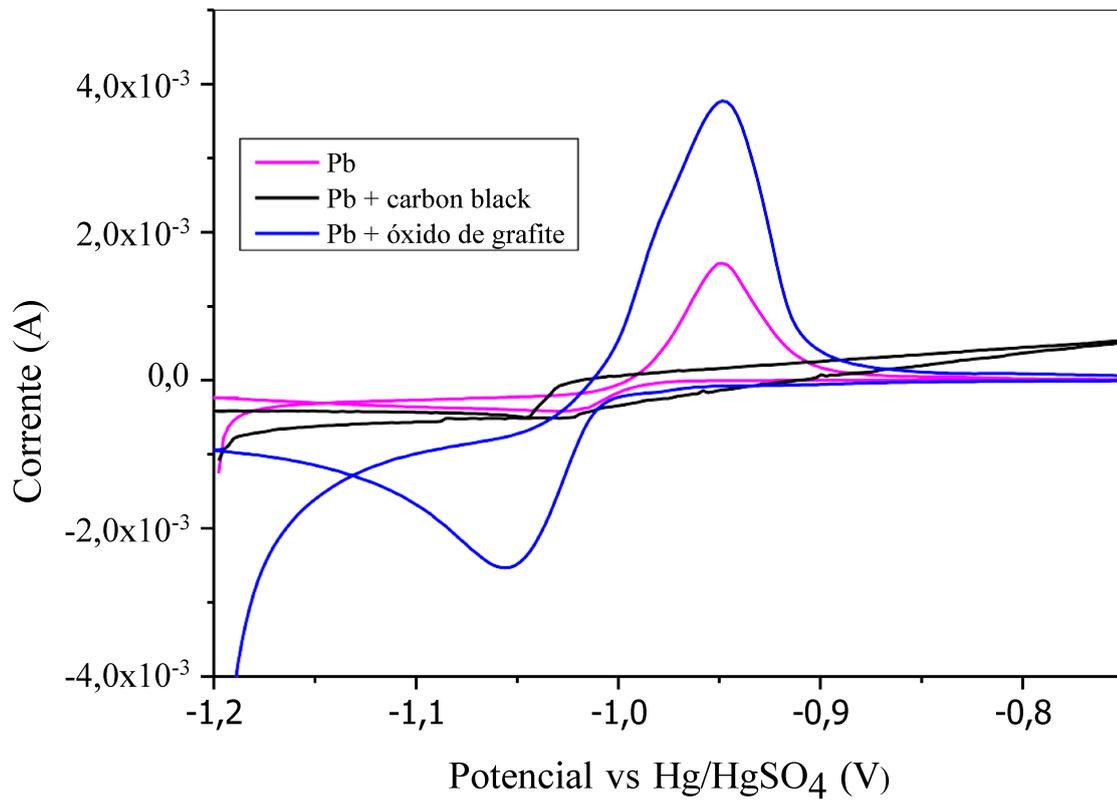
Figura 25 – Voltamogramas da triplicata estabilizada realizada com o sistema Pb + óxido de grafite com velocidade de varredura de 20 mV/s em janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO₄



Fonte: O autor.

Na Figura 26 é possível comparar cada um dos voltamogramas sobrepostos. Os picos de crescimento do filme de sulfato de chumbo e de redução deste, presentes no eletrodo de chumbo e no eletrodo com a superfície toda recoberta com óxido de grafite, não aparecem no eletrodo com a superfície toda recoberta com carbon black. As correntes neste último sistema são muito menores que as dos outros dois sistemas devido a apenas observarmos uma corrente associada a um fenômeno não faradaico (o fenômeno capacitivo).

Figura 26- Voltamogramas do Pb, Pb + carbon black e Pb + óxido de grafite com velocidade de varredura de 20 mV/s e janela de potencial de -1,2 V a -0,75 V vs Hg/HgSO₄



Fonte: O autor

5 CONCLUSÕES

O carbon black teve como efeito sobre a morfologia do material precursor maiores volumes de macroporos em relação ao material precursor sem aditivos, com um aumento de aproximadamente 27%. Quanto à área superficial, houve aumento em relação ao material precursor sem aditivos, chegando a ser 4 (quatro) vezes maior na maior concentração de carbon black (0,8%).

A adição de óxido de grafite também teve como o aumento da macroporosidade em relação ao material precursor sem aditivos, com aumento de aproximadamente 13%. Quanto à área superficial também houve um aumento significativo, chegando a ser 4 (quatro) vezes na maior concentração de óxido grafite.

Comparando o efeito dos dois aditivos na morfologia do material precursor, o material contendo carbon black tem maior macroporosidade, devido à maior absorção de água pela maior porosidade deste material carbonáceo. Por outro lado, o menor tamanho das partículas de óxido de grafite e melhor dispersão devido aos grupos funcionais em sua superfície, levaram a valores ligeiramente maiores de área superficial.

A maior macroporosidade do material precursor com carbon black levará à formação de materiais ativos negativos com maior porosidade do que aqueles contendo óxido de grafite, o que é uma vantagem no que tange ao aumento da velocidade dos processos de migração e difusão na bateria, porém, uma desvantagem por tornar a placa com menor resistência mecânica e menos vidas de ciclos.

As áreas superficiais ligeiramente maiores do material precursor contendo óxido de grafite implicaria em áreas ligeiramente maiores no material ativo negativo e, portanto, em uma área eletroquimicamente maior. Isto implicaria numa maior capacidade específica.

Apenas o carbon black apresentou comportamento capacitivo na região de oxirredução do chumbo, em consequência de sua maior área superficial específica.

REFERÊNCIAS

CHAGAS, M. W. P. Novas Tecnologias para Avaliação de Baterias. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Institutos Lactec, Curitiba, 2007.

MORDOR INTELLIGENCE, 2023. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/lead-acid-battery-market> Acesso em: 23 de julho de 2023. Mercado de baterias de chumbo-ácido - crescimento, tendências, impacto da COVID-19 e previsões (2023-2028).

SINIR +, 2022. Disponível em: <https://sinir.gov.br/perfis/logistica-reversa/logistica-reversa/baterias-de-chumbo-acido/>. Acesso em: 23 de julho de 2023. Baterias de chumbo ácido.

Lopes, P. P. e Stamenkovic, V. R. Science 2020, 369, 923.
<https://doi.org/10.1126/science.abd3352>

CARNEIRO, R. L.; MOLINA, J. H. A.; ANTONIASSI, B.; MAGDALENA, A. G.; PINTO, E. M. Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento. Revista Virtual de Química. [S.I.], v. 9, n. 3, mai.-jun. 2017.
<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170057>

PAVLOV, D. Lead-Acid Batteries: Science and Technology. 1^a ed. Elsevier Science, 2011.

BODE, H. Lead-Acid Batteries. New York: John Wiley & Sons, 1977.

PROUT, L. “Aspects of lead/acid battery technology. I. Pastes and paste mixing”, Journal of Power Sources. n.41, p. 107-161, 1993.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)85009-D](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)85009-D)

PAVLOV, D. “Formation of Lead acid Batteries and Structure of positive and Negative Active Masses” in Valve-Regulated Lead Acid Batteries, D. A. J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche and C. D. Parker Editors, Elsevier, Amsterdam, Chapter 3. p. 37-108, 2004.
<https://doi.org/10.1016/B978-044450746-4/50005-2>

FERG, E. E.; LOYSON, P. & RUST, N. Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries. Journal of Powers Sources, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.018>

D’ALKAINE, C. V.; IMPINNISI, R. P.; ROCHA, J. R. Pasted Positive Plate of Lead-Acid Battery General Analysis of Discharge Process. Journal of Power Sources [S.I.], n. 166, p. 203-210, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00692-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00692-4)

Yanamandra, K.; Pinisetty, D. e Gupta, N. Renew. Sust. Ener. Rev. 2023.

NAKAMURA, K.; SHIOMI, M.; TAKAHASHI, K.; TSUBOTA, M. Journal of Power Sources, vol. 59, p. 153, 1996.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02317-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02317-8)

CAO, W. Recent progress of graphene oxide as a potential vaccine carrier and adjuvante. *Acta Biomaterialia*, 112: p. 14-28, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.009>

COSTA, C.B.; SILVA, D.P.; SENNA, L.F. & CESAR, D.V. Síntese e caracterização do óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno, UERJ.

KUMAR, H.V.; WOLTORNIST, S. J.; ADAMSON, D. H. (March 2016). "Fractionation and Characterization of Graphene Oxide by Oxidation Extent Through Emulsion Stabilization". *Carbon*. 98: 491–495.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.083>

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

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.056>

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

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

<https://doi.org/10.1107/S2052520618000768>

REZENDE, N.M. Efeito do óxido de grafite sobre o material precursor de placas negativas de baterias chumbo-ácido. TCC (Graduação em Química)- Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal- Universidade Federal de Uberlândia, 2023.

PASTERIS, J.D.; BAE, Y.; GIAMMAR, D.E.; DYBING, S.N.; YODER, C.H.; ZHAO, J. & HU, W. Worth a Closer Look: Raman Spectra of Lead-Pipe Scale. *Minerals*, 2021.

<https://doi.org/10.3390/min11101047>

YOUSEFI, R.; JAMALI-SHEINI, F.; CHERAGHIZADE, M. & SA'AEDI, A. Facile synthesis and optical Properties of PbO nanostructures. *Latin American Applied Research*, n. 44, p. 159-162, 2014.

<https://doi.org/10.52292/j.laar.2014.434>

NOOR, N.A.M.; KAMARUDIN, S.K.; MURIZAM, D. & DIYANA, N.F. Photocatalytic Properties and Graphene Oxide Additional Effects in TiO₂. *Solid State Phenomena*. 280. p. 65-7, 2018.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.280.65>

SARAVANAN, M.; GANESAN, M. & AMBALAVANAN, S. An in situ generated carbon as integrated conductive additive for hierarchical negative plate of lead-acid Battery. *Journal of Power Sources*, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.143>

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

<https://doi.org/10.18540/jcecv16iss4pp0440-0445i>

NARAYAN, S.; TERADAL, N.; JALDAPPAGARI, S. & SATPATI, A.K. Eco-friendly reduced graphene oxide for the determination of mycophenolate mofetil in pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jpha.2017.12.001>

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

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.007>

FARIVAR, F; YAP, P.L.; KARUNAGARAN, R.U. & LOSIC, D. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters, *Journal of Carbon Research*, 2021.

<https://doi.org/10.3390/c7020041>

D'ALKAINE, C. V.; BRITO, G. A. O. Negative plate macropore surfaces in lead-acid batteries: Porosity, Brunauer-Emmett-Teller area, and capacity. *Journal of Power Sources*. [S.I.]. n. 191. p. 159-164. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.002>

ZAPPIELO, C. D.; NANICUACUA, D. M.; SANTOS, W. N. L.; SILVA, D. L. F.

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

KANTA, U.; THONGPOOL, V.; SANGKHUN, W.; WONGYAO, N. & WOOTHIKANOKKHAN. Preparations, characterizations, and a comparative study on photovoltaic performance of two different types of graphene/TiO₂ nanocomposites photoelectrodes. *Journal of Nanomaterials*, 2017.

<https://doi.org/10.1155/2017/2758294>

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

<https://doi.org/10.1007/BF02480491>

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

LOWELL, S. & SHIELDS, J.E. Powder Surface Area and Porosity. 2^a ed., Powder Technology Series, 1984.

<https://doi.org/10.1007/978-94-009-5562-2>

AL-DAHASG, G.; AL-ABAS, T.A. & AL-DAYEM, W.A. Australian Journal of Basic and Applied Sciences Study of Structural Properties of PbO Thin Film Prepared by Pulse Laser Deposition. *Australian Journal of Basic And Applied Sciences*, November, 2015.

NIEDERMEIER, W.; RAAB, H.; STIERSTORFER, J; KREITMEIER, S. & GORITZ, D. The microstructure of carbon black investigated by atomic force microscopy, 1994.

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

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.140>

SI, W.; WU, X.; ZHOU, J. & GUO, F. Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes. *Nanoscale research letters*, 2013.

<https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-247>

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

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170437>