

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**EDUARDO PEREIRA MIRANDA DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS A PARTIR DE GRAFITE ESFOLIADO E  
FUNCIONALIZADO PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CURITIBA**

**2023**

**EDUARDO PEREIRA MIRANDA DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS A PARTIR DE GRAFITE ESFOLIADO E  
FUNCIONALIZADO PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

**Development of Additives from Exfoliated and Functionalized Graphite  
for Applications in Lead-Acid Batteries**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano

Coorientadora: Dra. Camila Suemi Inagaki Ichikawa

**CURITIBA**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba



EDUARDO PEREIRA MIRANDA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS A PARTIR DE GRAFITE ESFOLIADO E  
FUNCIONALIZADO PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Físico-Química.

Data de aprovação: 01 de Março de 2023

Dr. Joao Batista Floriano, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Carlos Marcus Gomes Da Silva Cruz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Marcela Mohallem Oliveira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 01/03/2023.

Dedico este trabalho à minha família, em especial  
minha mãe Adriana Pereira, e aos meus amigos por  
todo apoio durante esta caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família por toda compreensão e força durante esta trajetória. Em especial gostaria de agradecer a minha mãe, Adriana Pereira, por todo amor e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Batista Floriano, por todo o auxílio empregado na execução e elaboração deste trabalho e por sempre estar presente e solícito nas diferentes etapas desta jornada.

A minha coorientadora, Dra. Camila Suemi Inagaki Ichikawa, e ao Dr. Marcos Antonio Coelho Berton, por toda a ajuda realizada desde a concepção da ideia quanto durante a execução e finalização deste trabalho.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica, em especial para o diretor Dr. Paulo Roberto Dantas Marangoni e a coordenadora Dra. Agne Roani de Carvalho Jorge, pela possibilidade de utilização da infraestrutura do instituto na realização das atividades deste trabalho.

Aos colegas que estão ou já passaram pelo Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica, por toda a ajuda, força e momentos incríveis vivenciados que fizeram com que este trabalho pudesse ser finalizado. Em especial aos amigos Daniel Hack, Beatriz Leão, Estela Yanase, Guilherme Panini, Júlia Pereira, Thiago Machado, Giovana Jacon, Maria Izabel, Heverson Renan e Diego Fukushima,

Aos professores Dra. Marcela Mohallem Oliveira e Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz, pela disponibilidade em participar do exame de qualificação e pelas valiosas contribuições dadas ao trabalho.

Aos professores que tive durante o mestrado por todos os ensinamentos e conhecimentos transmitidos ao longo dos últimos anos.

Ao PPGQ por todo o auxílio e compreensão durante este projeto.

## RESUMO

SANTOS, Eduardo Pereira Miranda dos. **Desenvolvimento de Aditivos a partir de Grafite Esfoliado e Funcionalizado para Aplicações em Baterias Chumbo-Ácido**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2023.

As baterias chumbo-ácido se apresentam como um dos principais dispositivos dentre os acumuladores de energia existentes. Essas baterias, que tem sua principal aplicação em automóveis, apresentam características como baixo custo de produção, alta reciclagem e baixa autodescarga. Entretanto, para sistemas avançados, como em veículos híbridos elétricos (HEV), essas baterias apresentam necessidade de aperfeiçoamentos devido a falhas prematuras ocasionadas pelo acúmulo de cristais de sulfato de chumbo nas placas negativas quando aplicadas a regimes de alta taxa de estado parcial de carga (HRPSoC). Uma das formas para se evitar isto é a adição de pequenos teores de materiais carbônicos como aditivos na composição das placas negativas. Contudo, muitos desses materiais à base de carbono, como por exemplo o grafeno, apresentam dificuldades para aplicação devido a rotas de produção de alto custo. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo realizar a síntese do óxido de grafite (GrO), do óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e do óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO) utilizando-se rotas alternativas de esfoliação e oxidação de grafite e avaliar o desempenho desses materiais como aditivos na composição da massa ativa negativa (NAM). As caracterizações realizadas no GrO, sintetizado a partir do método de Hummers modificado, mostraram uma eficiente oxidação e formação de defeitos na cadeia carbônica, levando a um aumento de 21 % da área ativa e uma melhora da estabilidade da sua dispersão em água se comparado ao grafite. Se tratando do MEGO, sintetizado a partir da redução por micro-ondas, identificou-se também uma síntese eficiente, obtendo-se um material parcialmente reduzido com grupamentos oxigenados em sua estrutura, levando a um aumento de 544 % da área ativa se comparado ao GrO. Com relação ao  $\alpha$ -MEGO, identificou-se um processo de redução térmica da amostra, obtendo-se um material com características morfológicas e de organização da cadeia carbônica parecidas com óxidos de grafeno reduzidos (rGO), levando a um aumento de 17 % da área ativa do material se comparado ao MEGO. As placas negativas produzidas convencionais e contendo os aditivos grafite, GrO, MEGO e  $\alpha$ -MEGO apresentaram características morfológicas e de composição similares. Em termos de macroporosidade, as placas negativas contendo os aditivos MEGO e  $\alpha$ -MEGO apresentaram resultados superiores com relação as placas convencionais e contendo grafite e GrO. A partir de testes elétricos realizados em células P|N|P, observou-se que os aditivos carbônicos não influenciaram diretamente nos resultados de capacidade e de reserva de capacidade. Nos testes de durabilidade, as células contendo  $\alpha$ -MEGO apresentaram melhoria de 39 % em comparação as células convencionais. Isto comprova os benefícios trazidos pelos aditivos de carbono na composição de placas negativas sob regime de alta taxa de estado parcial de carga e o potencial do aditivo sintetizado quando aplicado em baterias chumbo-ácido para sistemas avançados.

**Palavras-chave:** Baterias Chumbo-Ácido; Material Ativo Negativo; Placas Negativas; Aditivos de Carbono; Energia.

## ABSTRACT

SANTOS, Eduardo Pereira Miranda dos. **Development of Additives from Exfoliated and Functionalized Graphite for Applications in Lead-Acid Batteries**. Master's degree Dissertation – Graduated Program in Chemistry, Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2023.

Lead-acid batteries are one of the main devices among existing energy storage devices. These batteries, which have their main application in automobiles, have characteristics such as low production cost, high recycling and low self-discharge. However, for advanced systems, such as in hybrid electric vehicles (HEV), these batteries need improvement due to premature failures caused by the accumulation of lead sulfate crystals on the negative plates when applied at a high rate of partial state of charge (HRPSoC). One of the ways to avoid this is the addition of small amounts of carbonic materials as additives in the composition of the negative plates. However, many of these carbon-based materials, such as graphene, are difficult to apply due to high-cost production routes. Therefore, this work aims to perform the synthesis of graphite oxide (GrO), microwave exfoliated graphene oxide (MEGO) and microwave exfoliated functionalized graphene oxide ( $\alpha$ -MEGO) using alternative routes of exfoliation and oxidation of graphite and evaluate the performance of these materials as additives in the composition of the negative active mass (NAM). The characterization carried out on GrO, synthesized from the modified Hummers method, showed efficient oxidation and formation of defects in the carbon chain, leading to a 21 % increase in the active area and an improvement in the stability of its dispersion in water compared to the graphite. In the case of MEGO, synthesized from microwave reduction, an efficient synthesis was also identified, obtaining a partially reduced material with oxygenated groups in its structure, leading to an increase 544 % of the active area compared to the GrO. About  $\alpha$ -MEGO, a process of thermal reduction of the sample was identified, obtaining a material with morphological characteristics and organization of the carbon chain similar to reduced graphene oxides (rGO), leading to a 17 % increase in active area of the material compared to MEGO. Negative plates produced conventionally and containing graphite, GrO, MEGO and  $\alpha$ -MEGO additives showed similar morphological and compositional characteristics. In terms of macroporosity, negative plates containing MEGO and  $\alpha$ -MEGO additives showed superior results compared to conventional plates and plates containing graphite and GrO. From electrical tests carried out in P|N|P cells, it was observed that the carbonic additives did not directly influence the results of capacity and capacity reserve. In durability tests, cells containing  $\alpha$ -MEGO showed a 39 % improvement compared to conventional cells. This proves the benefits brought by carbon additives in the composition of negative plates under a high rate of partial state of charge and the potential of the synthesized additive when applied in lead-acid batteries for advanced systems.

**Keywords:** Lead-Acid Batteries; Negative Active Material; Negative Plates; Carbon Additives; Energy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema simplificado dos processos e reações que ocorrem nos eletrodos positivos e negativos de baterias chumbo-ácido .....	21
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática das reações que ocorrem em uma bateria chumbo-ácido com relação as tensões e correntes aplicadas em cada um dos eletrodos.....	22
<b>Figura 3</b> - Relação entre as diferentes taxas de descarga (alta e baixa) e a sulfatação localizada em placas negativas de baterias chumbo-ácido .....	24
<b>Figura 4</b> - Representação de micro e macroporos na massa ativa de baterias chumbo-ácido.....	28
<b>Figura 5</b> - Representação das reações eletroquímicas existentes em placas negativas com adição de carbono extra, exemplificando a ação de extensão da microestrutura do eletrodo, em que $V_1$ exemplifica a deposição de íons $Pb^{2+}(aq)$ na superfície de chumbo esponjoso e $V_2$ na superfície do aditivo de carbono, sendo os íons provenientes do $PbSO_4(s)$ .....	30
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática dos efeitos físicos trazidos pelos carbonos nas massas ativas negativas durante ciclos de carga/descarga: (a) placas negativas convencionais, (b) placas negativas com adição de teores extras de carbono .....	32
<b>Figura 7</b> - Estruturas do óxido de grafite (GrO) e do óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e transformação morfológica no processo de redução por micro-ondas.....	36
<b>Figura 8</b> - Metodologia de Hummers modificada para a produção de óxido de grafite (GrO).....	41
<b>Figura 9</b> - Metodologia de redução e funcionalização para a produção do $\alpha$ -MEGO.....	43
<b>Figura 10</b> - Metodologia de produção das placas negativas contendo os aditivos carbônicos sintetizados .....	44
<b>Figura 11</b> - Metodologia para análise de dispersão em água de materiais carbônicos .....	47
<b>Figura 12</b> - Pré-preparo das amostras e início do teste de determinação de chumbo-livre em placas curadas.....	50



<b>Figura 13</b> – Obtenção do chumbo-livre das amostras de placas negativas curadas.....	51
<b>Figura 14</b> - Imagem ilustrativa do processo de soldagem de placas curadas para realização de testes elétricos .....	53
<b>Figura 15</b> - Desenho ilustrativo das células montadas contendo placas negativas e positiva, mostrando: (a) Visão frontal, (b) Visão vertical .....	54
<b>Figura 16</b> – Imagem das células produzidas nos testes elétricos em banhos com temperatura controlada .....	55
<b>Figura 17</b> – Fluxograma de blocos do ensaio realizado de capacidade de armazenamento de carga ( $C_{r,20}$ ) .....	57
<b>Figura 18</b> – Fluxograma de blocos do ensaio realizado de reserva de capacidade ( $R_{cr}$ ).....	58
<b>Figura 19</b> - Fluxograma de blocos do ensaio de durabilidade em ciclos de 17,5 % DoD.....	60
<b>Figura 20</b> – Difratomogramas de difração de raios-X obtidos dos derivados de carbono sintetizados.....	61
<b>Figura 21</b> – Espectros RAMAN obtidos dos derivados de carbono sintetizados.....	63
<b>Figura 22</b> - Espectros de infravermelho obtidos dos derivados de carbono sintetizados.....	66
<b>Figura 23</b> - Curvas termogravimétricas obtidas dos derivados de carbono sintetizados.....	69
<b>Figura 24</b> – Microscopias da amostra de grafite obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b)30.000x .....	71
<b>Figura 25</b> - Microscopias da amostra de GrO obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b)30.000x .....	72
<b>Figura 26</b> - Microscopias da amostra de MEGO obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b)30.000x .....	72
<b>Figura 27</b> - Microscopias da amostra de $\alpha$ -MEGO obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b)30.000x .....	73
<b>Figura 28</b> - Dispersões em água do grafite puro e da amostra MEGO sintetizada...76	
<b>Figura 29</b> – Histograma de distribuição de tamanho de partícula do LO analisado...78	
<b>Figura 30</b> - Difratomogramas de difração de raios-X obtidos das placas negativas produzidas.....	82

<b>Figura 31</b> - Micrografias das amostras de placas curadas, mostrando (a) convencional, (b) contendo como aditivo grafite puro .....	86
<b>Figura 32</b> - Micrografias das amostras de placas curadas, mostrando (a) contendo como aditivo GrO, (b) contendo como aditivo MEGO .....	86
<b>Figura 33</b> - Micrografias das amostras de placas curadas contendo como aditivo $\alpha$ -MEGO.....	87
<b>Figura 34</b> - Resultados obtidos de $C_{r,20}/m$ para as diferentes placas negativas aplicadas em células P N P. A linha vermelha representa o valor máximo obtido para essa razão ( $0,119 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	90
<b>Figura 35</b> - Resultados obtidos de $R_{cr}/m$ para as diferentes placas negativas aplicadas em células P N P. A linha vermelha representa o valor máximo obtido para essa razão ( $1,26 \text{ min}\cdot\text{g}^{-1}$ ) .....	91
<b>Figura 36</b> - Perfil de variação da corrente em função do tempo do teste elétrico de durabilidade com 17,5 % de profundidade de descarga realizado .....	92
<b>Figura 37</b> - Tensão (U) ao final da descarga das células P N P analisadas dentro dos microciclos (mc) do teste de durabilidade em 17,5 % de profundidade de descarga.....	93
<b>Figura 38</b> - Resultados obtidos de durabilidade das células P N P estudadas e as variações existentes entre as células contendo placas negativas com aditivos carbônicos em relação as células contendo placas negativas convencionais.....	95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Formulação das pastas produzidas convencionais e contendo os aditivos sintetizados.....	44
<b>Tabela 2</b> – Densidade ( $\rho$ ) dos constituintes principais de placas negativas curadas.....	53
<b>Tabela 3</b> – Algoritmo do processo de formação das células fabricadas .....	55
<b>Tabela 4</b> – Eventos de perda de massa presentes nas amostras carbônicas sintetizadas obtidos a partir de análises termogravimétricas (TGA).....	70
<b>Tabela 5</b> - Áreas Ativas ( $A_a$ ) obtidas por meio de método de BET das amostras carbônicas sintetizadas .....	73
<b>Tabela 6</b> - Resultados dos ensaios de dispersão em água das amostras sintetizadas.....	74
<b>Tabela 7</b> – Análises de determinação do teor de chumbo-livre ( $\tau_{Pb}$ ) do LO utilizado para produção das placas negativas.....	76
<b>Tabela 8</b> – Granulometria (fração de partículas, $f_p$ ) do LO utilizado para a produção das placas negativas.....	79
<b>Tabela 9</b> – Resultados obtidos de densidade ( $\rho$ ) das massas negativas produzidas e faixa de referência ( $\Delta\rho_{ref}$ ).....	79
<b>Tabela 10</b> – Resultados obtidos de teor de umidade ( $u$ ) das massas negativas produzidas e faixa de referência ( $\Delta u_{ref}$ ).....	80
<b>Tabela 11</b> - Teor de chumbo-livre ( $\tau_{Pb}$ ) presente nas placas negativas produzidas..	81
<b>Tabela 12</b> - Proporções relativas ( $pr$ ) das fases cristalinas presentes nas placas negativas produzidas .....	83
<b>Tabela 13</b> - Resultados obtidos de porosidade (PA) nas placas negativas produzidas.....	88
<b>Tabela 14</b> – Resultados obtidos com as células nos testes de $C_{r,20}$ .....	89
<b>Tabela 15</b> – Resultados obtidos com as células nos testes de $R_{cr}$ .....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha$ -MEGO	Óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas
1BS	Sulfato monobásico de chumbo
3BS	Sulfato tribásico de chumbo
4BS	Sulfato tetrabásico de chumbo
ATR	Método de reflectância total atenuada
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DoD	Profundidade de descarga
DRX	Difração de raios-X
EV	Veículos elétricos
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
GrO	Óxido de grafite
HEV	Veículos elétricos híbridos
HRPSoC	Regime de alta taxa de estado parcial de carga
ISI-EQ	Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica
LO	<i>Leady oxide</i>
MEGO	Óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NAM	Material ativo negativo
P N P	Células contendo duas placas positivas e uma placa negativa intercaladas
PSoC	Estado parcial de carga

rGO	Óxido de grafeno reduzido
SLI	Partida, iluminação e ignição ou <i>Starting, Lighting, Ignition</i>
SoC	Estado de carga da bateria
TGA	Análise termogravimétrica
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_a$	Áreas ativas
$C_{20}$	Capacidade nominal
$C_{r,20}$	Capacidade real no regime de 20 horas
$C_{r,20}/m$	Razão entre a capacidade real e a massa da placa negativa
$i$	Corrente
$I_{20}$	Corrente nominal em regime de 20 horas
$I_{r,20}$	Corrente real em regime de 20 horas
$I_D / I_G$	Relação que apresenta o grau de desordem de materiais carbônicos
$m_c$	Microciclos
$m_{pls}$	Massa da placa seca
$m_{plu}$	Massa da placa úmida
$m_{poros}$	Massa de água que preenche os poros da placa
PA	Porosidade
pr	Proporções relativas
$R_{cr}$	Reserva de capacidade
$R_{cr}/m$	Razão entre a reserva de capacidade e a massa da placa negativa
$t$	Tempo
U	Tensão
$V_1$	Deposição de íons $Pb^{2+}(aq)$ na superfície do chumbo esponjoso
$V_2$	Deposição de íons $Pb^{2+}(aq)$ na superfície do aditivo de carbono

$V_{\text{poros}}$	Volume de poros
$\rho$	Densidade
$\Delta\rho_{\text{ref}}$	Faixa de referência para a densidade
$T_{\text{Pb}}$	Teor de chumbo-livre
$u$	Teor de umidade
$\Delta u_{\text{ref}}$	Faixa de referência para o teor de umidade
$f_p$	Fração de partículas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Baterias chumbo-ácido – história, aplicações e sua eletroquímica</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Estado parcial de carga (PSoC), taxas de descarga e fenômeno de sulfatação irreversível em baterias chumbo ácido</b> .....	<b>22</b>
<b>3.3</b>	<b>Etapas de fabricação e características das placas negativas</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4</b>	<b>Aditivos extras de carbono e suas funções em placas negativas de baterias chumbo-ácido</b> .....	<b>29</b>
3.4.1	Grafeno e sua aplicação como aditivo em placas negativas de baterias chumbo-ácido.....	32
3.4.2	Método de Hummers modificado – produção de óxido de grafite a partir de grafite.....	34
3.4.3	Esfoliação por micro-ondas – produção de óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) a partir de óxido de grafite.....	35
3.4.4	Funcionalização e redução por tratamento térmico – produção de $\alpha$ -MEGO a partir do MEGO .....	37
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntese de óxido de grafite (GrO) a partir do método de Hummers modificado</b> .....	<b>40</b>
<b>4.3</b>	<b>Síntese do óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO)</b> .....	<b>42</b>
<b>4.4</b>	<b>Síntese do óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas (<math>\alpha</math>-MEGO)</b> .....	<b>42</b>
<b>4.5</b>	<b>Produção das placas negativas para aplicações em baterias chumbo-ácido</b> .....	<b>43</b>
<b>4.6</b>	<b>Caracterizações – materiais carbônicos sintetizados</b> .....	<b>45</b>
4.6.1	Difração de raios-X.....	45
4.6.2	Espectroscopia RAMAN .....	45
4.6.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	46
4.6.4	Análise termogravimétrica .....	46
4.6.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	46
4.6.6	Determinação da área ativa pelo método de BET .....	46



4.6.7	Análise de dispersão em água .....	47
<b>4.7</b>	<b>Caracterizações – <i>Leady Oxide</i> (LO).....</b>	<b>47</b>
4.7.1	Determinação do teor de chumbo-livre.....	48
4.7.2	Difração à laser.....	48
<b>4.8</b>	<b>Caracterizações – massas negativas produzidas.....</b>	<b>49</b>
4.8.1	Determinação de umidade.....	49
4.8.2	Determinação de densidade.....	49
<b>4.9</b>	<b>Caracterizações – placas negativas curadas.....</b>	<b>49</b>
4.9.1	Determinação do teor de chumbo-livre em placas curadas.....	50
4.9.2	Difração de raios-X.....	51
4.9.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	52
4.9.4	Determinação da macroporosidade.....	52
<b>4.10</b>	<b>Caracterizações – testes elétricos .....</b>	<b>53</b>
4.10.1	Produção das células e processos de <i>soaking</i> e formação .....	53
4.10.2	Ensaio de capacidade em regime de vinte horas ( $C_{r,20}$ ).....	56
4.10.3	Ensaio de reserva de capacidade ( $R_{cr}$ ).....	57
4.10.4	Ensaio de durabilidade em ciclos 17,5 % de profundidade de descarga (DoD).....	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos derivados de carbono sintetizados .....</b>	<b>61</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização do <i>Leady Oxide</i> (LO) .....</b>	<b>76</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização das massas negativas produzidas .....</b>	<b>79</b>
<b>5.4</b>	<b>Caracterização das placas negativas curadas.....</b>	<b>81</b>
<b>5.5</b>	<b>Caracterizações – testes elétricos .....</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>98</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As baterias chumbo-ácido são os acumuladores de energia mais utilizados em diversas áreas, como a automobilística, de transporte e de telecomunicações (TRUONG, et al, 2021). Isto acontece devido a essas baterias apresentarem um baixo custo, processo tecnológico simples e bem conhecido, reciclagem quase 100 % efetiva, longa operação em condições de carga flutuante e baixa autodescarga (ENOS, et al, 2017, LACH, et al, 2019). Entretanto, as baterias chumbo-ácido ainda podem ser aperfeiçoadas para fornecerem a capacidade de energia e uma vida útil adequada em sistemas avançados que representam os principais focos de estudo atualmente, como por exemplo a aplicação dessas baterias em veículos elétricos híbridos (HEV). Nesses casos, as baterias chumbo-ácido devem atuar em um regime de alta taxa de estado parcial de carga (HRPSoC), sendo assim descarregadas apenas parcialmente e carregadas com pulsos de corrente curtos e de alta intensidade. Neste regime essas baterias acabam falhando prematuramente devido ao acúmulo de sulfato de chumbo ( $PbSO_4$ ) principalmente nas placas negativas, não podendo ser assim convertidos com sucesso a chumbo esponjoso no processo de carga, sendo esse o material ativo dessas placas (ENOS, et al, 2017; LACH, et al, 2019; LI, et al, 2017; PAVLOV, 2011; TRUONG, et al, 2021).

Nos últimos anos muitas pesquisas estão sendo realizadas com o foco no desempenho e na vida útil das baterias chumbo-ácido para atender às demandas das aplicações modernas. Uma das maneiras mais efetivas de realizar esse aperfeiçoamento é a realização de adições extras de materiais à base de carbono na forma de aditivos na preparação das pastas encontradas nas placas negativas. Esses aditivos aumentam a contribuição dos processos não-faradaicos (capacitivo) e dificultam os processos faradaicos, evitando o acúmulo de sulfato de chumbo e a consequente falha prematura dessas baterias (LACH, et al, 2019; PAVLOV, 2011; TRUONG, et al, 2021). Uma diversa gama de aditivos de carbono tem sido estudada para aplicação em baterias chumbo-ácido, como por exemplo os nanotubos de carbono (DONG, et al, 2021; AURBACH, et al, 2017; SWOGER, et al, 2014; SARAVANAN, et al, 2013), grafite (SETTELEIN, LORRMANN, SEXTL, 2017; FERNÁNDEZ, et al, 2010) e negro de fumo (DAI, et al, 2019; EBNER, et al, 2013).

Além dos aditivos citados anteriormente, o grafeno tem despertado grande interesse para sua aplicação em baterias chumbo-ácido, isto devido as suas características de porosidade, boa condutividade elétrica e grande área específica, levando a um aumento da vida útil dessas baterias relacionadas a inibição do processo de sulfatação e a um aumento da condutividade elétrica no material ativo negativo (NAM) (LI, et al, 2017; LOGESHKUMAR, MANOHARAN, 2014; MAYAVAN, KUMAR, AMBALAVANAN, 2014; YEUNG, et al, 2015). Entretanto, para aplicações como aditivo em baterias chumbo-ácido, o uso de grafeno tem sido dificultado devido ao seu alto custo de produção, sendo necessário encontrar aditivos similares que apresentem funções parecidas na NAM e com métodos de produção de baixo custo se comparado ao grafeno. Levando isso em consideração, pesquisas recentes mostram que baterias chumbo-ácido contendo os aditivos óxido de grafeno (QIU, et al, 2018; YANG, QIU, GUO, 2016; ZHANG, et al, 2020) e óxido de grafeno reduzido (DAI, et al, 2018; MA, et al, 2017; ZHU, et al, 2016) apresentam ótimo desempenho em testes elétricos, sendo esses materiais sintetizados a partir de metodologias com menor custo agregado. Metodologias de síntese que produzam aditivos à base de carbono partindo do grafite, como as dos materiais apontados anteriormente, se apresentam como ótimas soluções para os problemas citados. Essas rotas podem abordar processos químicos oxidativos, tratamentos via micro-ondas e térmicos, entre outros.

Levando isto em consideração, neste trabalho é proposto a síntese e a caracterização de óxido de grafite (GrO), óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO). Os materiais citados foram aplicados como aditivos no material ativo negativo (NAM), onde realizou-se a aplicação das placas negativas produzidas em células de baterias chumbo-ácido. Visa-se assim a confirmação de um aperfeiçoamento no desempenho elétrico final das células produzidas contendo os aditivos sintetizados, comprovando o potencial dos materiais à base de carbono propostos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é realizar a síntese do óxido de grafite (GrO), óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO) utilizando-se métodos de esfoliação e oxidação de grafite, adicionar os materiais sintetizados na massa ativa negativa (NAM) como aditivos e avaliar o desempenho desses a partir de testes elétricos realizados em células comparando-se com os resultados obtidos utilizando-se massas ativas negativas convencionais (sem a presença de aditivos) e massas negativas contendo como aditivo grafite.

### 2.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar os materiais óxido de grafite (GrO) a partir do método de Hummers modificado, óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e o óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO) a partir de metodologia térmica;
- ❖ Caracterizar os materiais sintetizados quanto à estrutura, morfologia, grupos funcionais presentes, dispersão em água e área ativa específica;
- ❖ Incorporar os materiais à base de carbono sintetizados como aditivos na produção do material ativo negativo (NAM) de placas negativas de baterias chumbo-ácido;
- ❖ Caracterizar as placas negativas produzidas contendo os aditivos de carbono quanto às características estruturais, morfológicas e de porosidade;
- ❖ Analisar o desempenho das placas negativas produzidas contendo os aditivos carbônicos propostos a partir de testes de desempenho de baterias automotivas como teste de capacidade e de durabilidade em sistemas de células na configuração P|N|P (células contendo duas placas positivas e uma placa negativa intercaladas).

### 3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

#### 3.1 Baterias chumbo-ácido – história, aplicações e sua eletroquímica

A bateria chumbo-ácido foi a primeira bateria secundária (recarregável) a ser desenvolvida. Desde sua invenção em 1859, seus 164 anos de desenvolvimento resultaram em inúmeras aplicações, como por exemplo em baterias de partida, baterias de energia de reserva, baterias de telecomunicações e baterias de tração. Apesar do rápido desenvolvimento recente de baterias secundárias de íons lítio, o desenvolvimento de tecnologia avançada, projetos e processos de fabricação ainda estão sendo desenvolvidos e introduzidos na indústria de baterias chumbo-ácido (JUNG, ZHANG, ZHANG, 2015).

Em suas diversas aplicações existentes, as baterias chumbo-ácido trabalham em cada uma dessas com um ciclo de trabalho distinto. Em veículos com motor de combustão interna, a bateria fornece um pulso rápido de alta corrente para a partida e uma corrente mais baixa sustentada para outros fins, com a bateria permanecendo com uma carga elevada na maior parte do tempo. Por outro lado, as baterias de veículos elétricos (EV) sofrem descargas profundas e recargas ao longo de períodos de algumas horas repetidamente. Entre os casos extremos de flutuação e descarga profunda estão as baterias voltadas também a veículos híbridos elétricos (HEV) (RAND, et al., 2004).

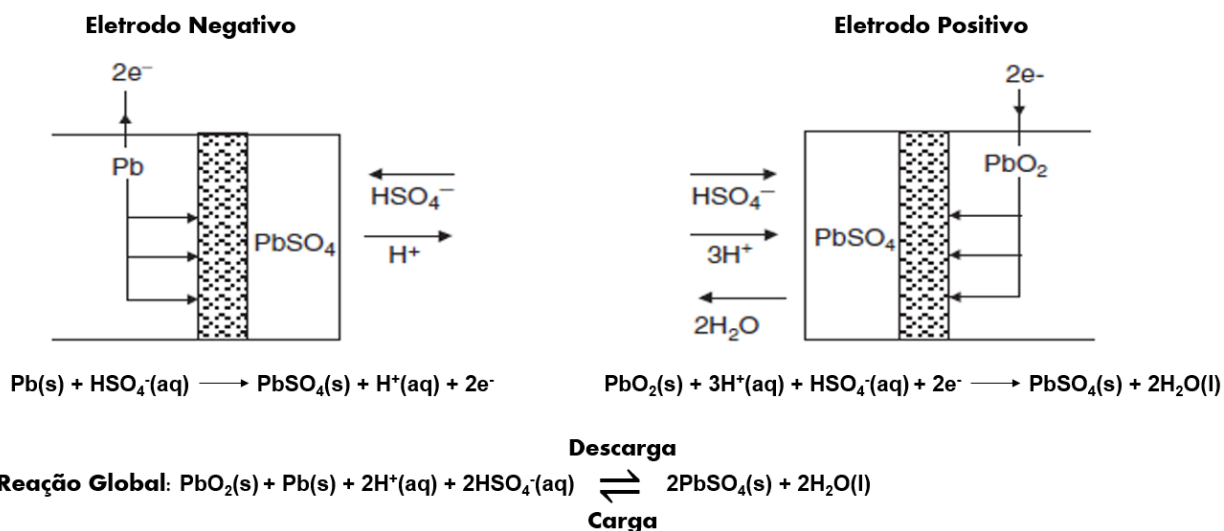
Finalmente, uma das condições mais importantes para sua importância e grande aplicação é o seu custo aceitável. Os fatores a serem considerados são o preço inicial da bateria, a vida operacional e os custos de manutenção associados. As baterias chumbo-ácido são adequadas para operações de armazenamento de energia em média e grande escala porque oferecem uma combinação aceitável de parâmetros de desempenho a um custo substancialmente inferior ao de sistemas alternativos (RAND, et al., 2004).

Os principais componentes presentes em uma bateria chumbo-ácido incluem uma grade positiva e negativa, material ativo positivo e negativo, eletrólito e os separadores (JUNG, ZHANG, ZHANG, 2015). Neste referencial será dada atenção especial aos processos existentes na produção de placas negativas e nas reações químicas que ocorrem nelas em uma bateria chumbo-ácido, uma vez que essas

placas têm sido foco de pesquisa na academia e indústria visando melhorias diretas no desempenho dessas baterias.

Os processos que ocorrem em uma bateria chumbo-ácido podem ser vistos na Figura 1. Observa-se que íons  $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$  migram até o eletrodo negativo e reagem com os íons chumbo II, que são resultado da oxidação do chumbo, formando como produto o composto  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  e o íon  $\text{H}^+(\text{aq})$ . Para compensar o excesso de cargas negativas acumuladas no eletrodo negativo, inicia-se um fluxo de elétrons (corrente elétrica) no circuito externo até o eletrodo positivo. Neste eletrodo o  $\text{PbO}_2(\text{s})$  é reduzido e há a formação de íons chumbo II que reagem com o  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  (eletrólito) e formam  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Sendo assim, nos dois eletrodos, quando a bateria está descarregada, forma-se uma camada de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ , produto sólido com baixa condutividade elétrica, em quantidades iguais nos dois eletrodos e uma redução na concentração do eletrólito ( $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ ) da bateria (MOSELEY, et al., 2017).

**Figura 1 - Esquema simplificado dos processos e reações que ocorrem nos eletrodos positivos e negativos de baterias chumbo-ácido**

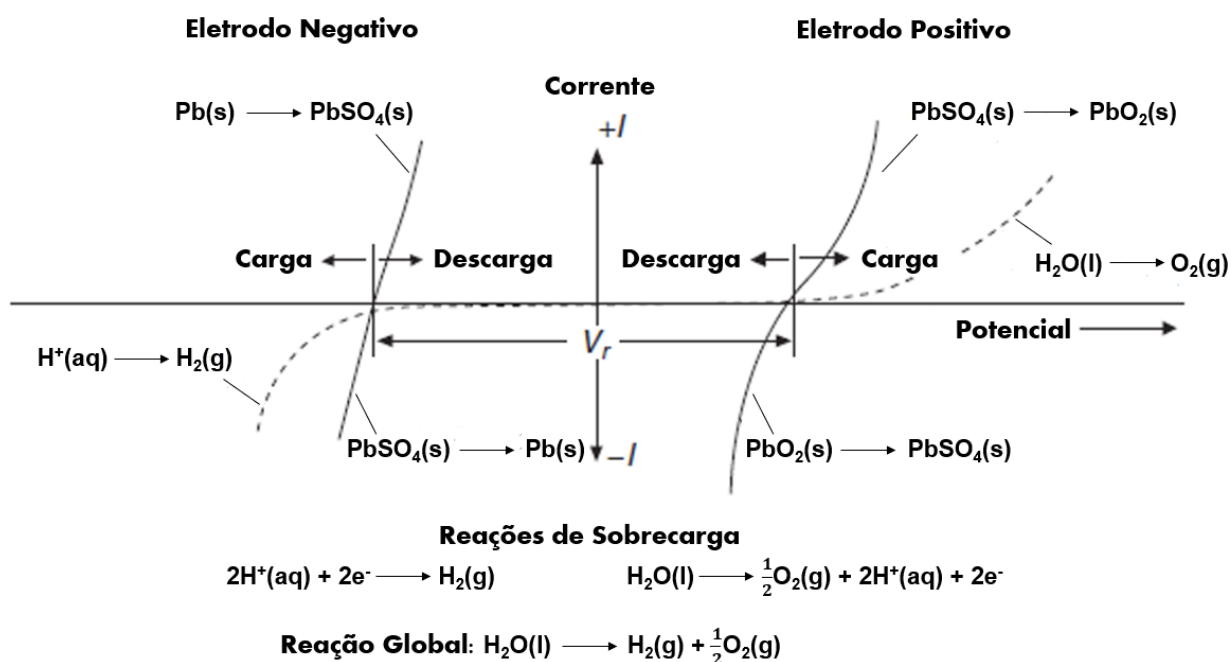


Fonte: Adaptado de MOSELEY, P. T. et al. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*. Amsterdam: Elsevier, 2017

Os processos eletroquímicos que ocorrem nos dois eletrodos são revertidos no processo de carregamento da bateria. À medida que a bateria chega em sua capacidade total de carga, a maioria do  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  terá reagido resultando em  $\text{Pb}(\text{s})$  ou  $\text{PbO}_2(\text{s})$ , que são os materiais ativos das placas negativas e positivas, respectivamente. Neste momento, a passagem de corrente elétrica dará origem a evolução de  $\text{H}_2(\text{g})$  no eletrodo negativo e de  $\text{O}_2(\text{g})$  no eletrodo positivo. As reações que ocorrem com relação as tensões e correntes aplicadas em cada um dos eletrodos

são mostradas na Figura 2, ilustrando-se a existência de reações “concorrentes” tanto no eletrodo negativo quanto no eletrodo positivo. Os gases são liberados em proporções estequiométricas e, com projetos de células tradicionais, esse recurso resulta em perda de água da solução eletrolítica da célula, podendo levar em casos extremos a morte da bateria, sendo este processo visto principalmente em baterias que atuam em regime de estado parcial de carga (PSoC) (MOSELEY, et al, 2017).

**Figura 2 - Representação esquemática das reações que ocorrem em uma bateria chumbo-ácido com relação as tensões e correntes aplicadas em cada um dos eletrodos**



Fonte: Adaptado de MOSELEY, P. T. et al. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*. Amsterdam: Elsevier, 2017

### 3.2 Estado parcial de carga (PSoC), taxas de descarga e fenômeno de sulfatação irreversível em baterias chumbo-ácido

A crescente aplicação das baterias chumbo-ácido em novas tecnologias exige uma otimização e desenvolvimento especial para cada uma dessas aplicações. As baterias chumbo-ácido voltadas para veículos híbridos elétricos (HEV) podem ser utilizadas como exemplo de tecnologia que atualmente é intensamente abordada. A principal diferença existente destas novas tecnologias para as convencionais envolve o estado de carga da bateria (SoC) durante a sua operação (GARCHE, et al., 2009).

O estado de carga refere-se à carga de saída disponível em qualquer ponto durante um ciclo de carga/descarga. A descarga de uma bateria em 80 %, ou profundidade de descarga (“*Depth of discharge*” – DoD) de 80 %, deixa 20 % da carga

nominal disponível, portanto, um estado de carga (“*State of Charge*” – SoC) de 20 % (GARCHE, et al., 2009).

No contexto das aplicações emergentes existentes, o SoC é menos frequentemente, ou em alguns casos nunca, completamente retornado ao seu estado original de carga, portanto trabalhando em um estado parcial de carga (“*Partial State of Charge*” - PSoC). A falta de um padrão previsível de carga/descarga é o maior desafio para a investigação sistemática e para o projeto de uma bateria chumbo-ácido otimizada para aplicações de estado parcial de carga. No caso de aplicações em HEV, que usam a frenagem do veículo para recarregar a bateria (processo conhecido como frenagem regenerativa), o padrão de carga depende da frequência de frenagem, ou seja, hábitos de direção, rotas e outras condições variáveis, não havendo muitas vezes um padrão definido para o SoC da bateria aplicada (GARCHE, et al., 2009).

A taxa na qual a bateria é ciclada e a capacidade da bateria de aceitar carga elétrica têm um efeito profundo na localização das reações eletroquímicas que ocorrem durante o ciclo e, em última análise, determinam a vida útil da bateria. De acordo com o envelhecimento da bateria, o processo de sulfatação irreversível aumenta a limitação de aceitação de carga pela bateria (GARCHE, et al., 2009).

Ao contrário das baterias sujeitas a aplicações convencionais, que normalmente falham devido a uma perda de utilização de material ativo positivo, as baterias em operação PSoC falham como resultado do acúmulo de sulfato de chumbo irreversível na placa negativa (GARCHE, et al., 2009).

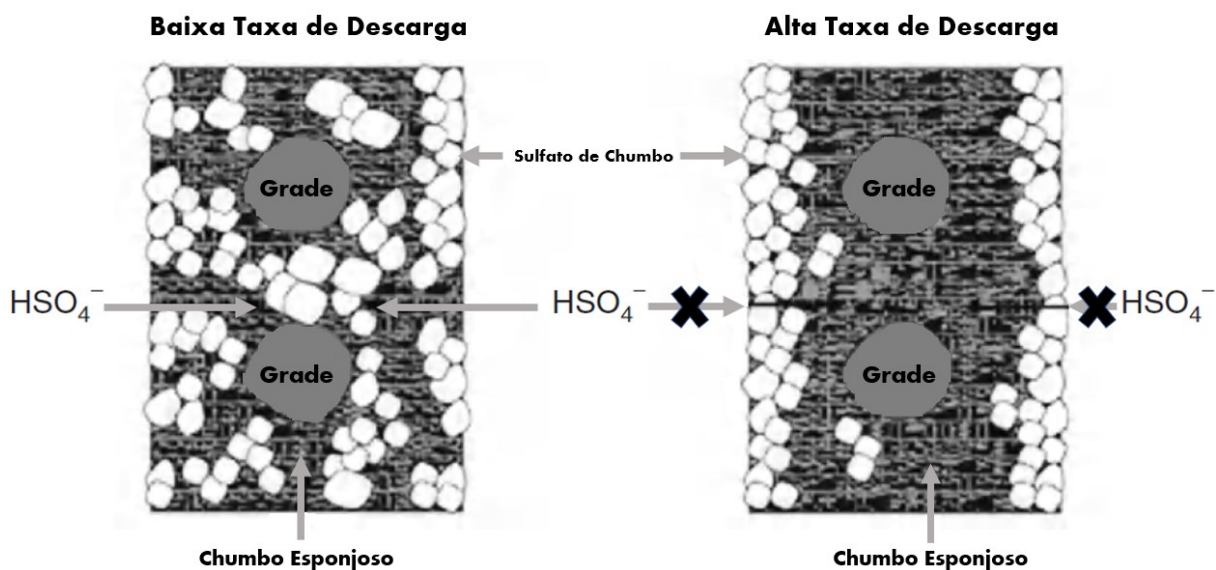
Quando os cristais de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  se apresentam na forma de camadas contínuas e uniformes que passivam os eletrodos positivos e negativos, ocorre o processo conhecido como sulfatação irreversível (PAVLOV, 2011). Este processo normalmente acontece a partir de um armazenamento prolongado no estado descarregado, gerando uma recarga ineficiente. Neste estado, normalmente os cristais de sulfato de chumbo sofrem o fenômeno de recristalização, que resulta no aumento destes cristais. Para melhorar o desempenho elétrico final da bateria, é necessário que a formação de uma camada passiva e contínua de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  seja evitada (GIBSON, PETERS, 1982).

As baterias chumbo-ácido aplicadas em HEV, além de trabalharem em estado parcial de carga, também trabalham em ciclos de alta taxa de descarga, sendo esta normalmente relacionada com a razão entre a capacidade máxima da bateria e o período de tempo para se realizar a descarga desta capacidade (FILHO, 2017). Sendo



assim, para uma mesma capacidade nominal, um maior período de tempo de descarga leva a uma menor taxa de descarga, com o contrário também válido. A relação entre a aplicação de altas e baixas taxas de descarga com a sulfatação localizada em placas negativas de baterias chumbo-ácido é ilustrada na Figura 3.

**Figura 3 - Relação entre as diferentes taxas de descarga (alta e baixa) e a sulfatação localizada em placas negativas de baterias chumbo-ácido**



Fonte: Adaptado de GARCHE, J. et al. Encyclopedia of electrochemical power sources. Amsterdam: Elsevier, 2009

O processo de descarga pode ser caracterizado em duas etapas, sendo a primeira de dissolução e uma segunda de deposição. Na primeira etapa de dissolução, o chumbo esponjoso (material ativo negativo) reage com o ácido sulfúrico (eletrólito) formando cátions  $Pb^{2+}(aq)$  e ânions  $SO_4^{2-}(aq)$ . Na segunda etapa de deposição, os cátions de  $Pb^{2+}(aq)$  reagem com os ânions  $SO_4^{2-}(aq)$  para formar sulfato de chumbo que se depositam na placa negativa (GARCHE, et al., 2009).

Baterias que trabalham em regime de baixa taxa de descarga sofrem uma etapa de dissolução lenta, havendo uma disponibilidade de ácido sulfúrico para o interior da placa negativa. Como a etapa de deposição também é lenta, o crescimento do cristal de sulfato de chumbo é favorecido em relação a sua nucleação, havendo um acúmulo de sulfato uniforme por toda a placa por causa do fluxo de eletrólito desimpedido. A descarga de alta taxa resulta em uma menor utilização do interior da placa devido ao fluxo de eletrólito reduzido para os locais de dissolução. Isso leva a rápida deposição de sulfato de chumbo, sendo principalmente na superfície da placa, pois a nucleação é favorecida ao invés do crescimento do cristal. Sendo assim, neste

regime há menos área de material ativo disponível e um impedimento ao fluxo de ácido sulfúrico para o interior da placa negativa (GARCHE, et al., 2009).

O processo de carga também pode ser caracterizado em duas etapas, sendo também uma de dissolução e outra de deposição. Na etapa de dissolução, o sulfato de chumbo se dissocia nos íons  $Pb^{2+}(aq)$  e  $SO_4^{2-}(aq)$ . Na etapa de deposição, os cátions  $Pb^{2+}(aq)$  são reduzidos em chumbo esponjoso enquanto que os ânions  $SO_4^{2-}(aq)$  reagem com os cátions  $H^+(aq)$  resultando como produto  $HSO_4^-(aq)$  (GARCHE, et al., 2009).

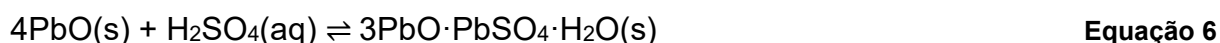
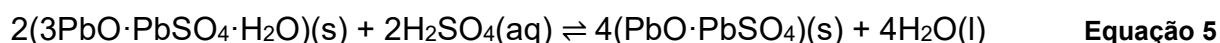
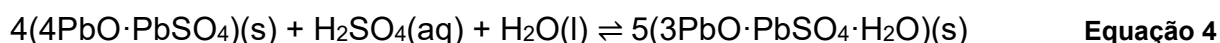
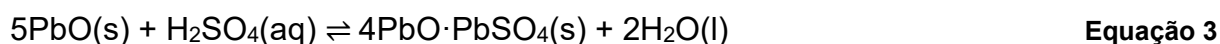
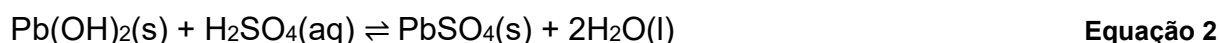
Durante a descarga de baixa taxa, o sulfato de chumbo é formado uniformemente pela placa e, portanto, durante a carga a etapa de dissolução do sulfato de chumbo é facilitada devido à baixa concentração do ácido circundante (solubilidade do sulfato de chumbo aumenta com a diminuição da concentração do ácido sulfúrico). No entanto, durante a descarga de alta taxa, a utilização reduzida no interior da placa mantém altas concentrações de ácido, tornando a etapa de dissolução difícil. Neste momento, uma menor quantidade de íons  $Pb^{2+}(aq)$  estão disponíveis para a deposição eletroquímica e o potencial da placa negativa é reduzido ao ponto que a evolução de hidrogênio é favorecida ao invés da conversão do material ativo. Por causa desta carga ineficiente, o sulfato na superfície da placa negativa permanece em grande quantidade se acumulando durante os ciclos, diminuindo ainda mais a utilização do material ativo presente e causando falhas prematuras na bateria (GARCHE, et al., 2009).

O carregamento ineficiente da placa negativa é o ponto fraco das baterias chumbo-ácido em aplicações PSoC, sendo o sucesso nessas aplicações condicionado à aceitação de alta corrente ao longo da sua vida útil. Em uma aplicação em HEV, onde o regime trabalhado é em alta taxa de carga e descarga em estado parcial de carga, se uma bateria atingir uma tensão de topo de carga devido a sulfatação irreversível da placa negativa, ela não aceitará carga vinda da frenagem regenerativa, limitando sua recuperação e diminuindo gradativamente a janela de SoC operacional até sua falha. No geral, as aplicações PSoC de baixa e alta taxa se beneficiam de modificações que atrasam ou reduzem a sulfatação irreversível das placas negativas e melhoram sua aceitação de carga, sendo uma dessas mudanças a aplicação de aditivos à base de carbono na composição dessas placas (GARCHE, et al., 2009). Este assunto será abordado nos próximos tópicos.

### 3.3 Etapas de fabricação e características das placas negativas

A primeira etapa no processo convencional de fabricação de placas negativas voltadas a baterias chumbo-ácido inicia com a mistura do Pb/PbO (conhecido como “*Leady Oxide*” - LO) com ácido sulfúrico, água, fibras acrílicas e alguns aditivos que compõem o expansor, sendo esses o negro de fumo, sulfato de bário e lignina. A presença do expansor ajuda a manter uma estrutura de chumbo porosa com uma grande área ativa durante o ciclo. Além disso, esses aditivos influenciam no desenvolvimento de cristais de chumbo durante a carga e controlam a formação de sulfato de chumbo durante a descarga (RAND, et al., 2004).

A partir deste momento as reações químicas ocorrem entre os reagentes até que a massa chegue a um estado de equilíbrio que é determinado pela densidade e consistência desejada. Essas reações são mostradas nas Equações 1 à 6, sendo os principais produtos formados os cristais de sulfatos básicos de chumbo, mais conhecidos como 3BS ( $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e 4BS ( $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ), além dos cristais de sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ). As formações dos cristais citados anteriormente dependem principalmente da temperatura na qual a mistura dos reagentes ocorre, sendo formado em temperaturas abaixo de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  preferencialmente os cristais de 3BS e em temperaturas maiores que  $60\text{ }^\circ\text{C}$  preferencialmente os cristais de 4BS (PALMER, 2008).



Além dos compostos citados, ainda existem outros compostos que podem ser formados em menores teores nessas placas, como o sulfato monobásico de chumbo ( $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4 - 1\text{BS}$ ) e carbonatos básicos de chumbo, além de teores de chumbo metálico e óxido de chumbo remanescentes do “*Leady Oxide*” (LO) adicionado inicialmente (PALMER, 2008).

Posteriormente, o processo de empaste da massa em grades de chumbo é realizado, sendo normalmente efetuado com um maquinário apropriado à altas pressões, possibilitando que a pasta, que tem uma alta viscosidade, tenha uma boa aderência à grade. Por meio da pressão realizada, a pasta negativa cobre ambos os lados da grade, propiciando que as reações eletroquímicas possam ocorrer dos dois lados da placa igualmente e para que não haja uma maior corrosão da grade utilizada.

Em seguida o processo conhecido como cura é realizado, sendo esta uma etapa onde as grades empastadas passam por um ambiente com temperatura, umidade e ventilação controlada. A composição dos cristais formados na placa é dependente dos três parâmetros citados anteriormente, sendo necessário o controle desses para que os cristais desejados sejam formados nas placas negativas, assim como os processos de oxidação do chumbo ainda presente e de corrosão da placa, tendo influência direta na aderência da pasta com a grade (PALMER, 2008).

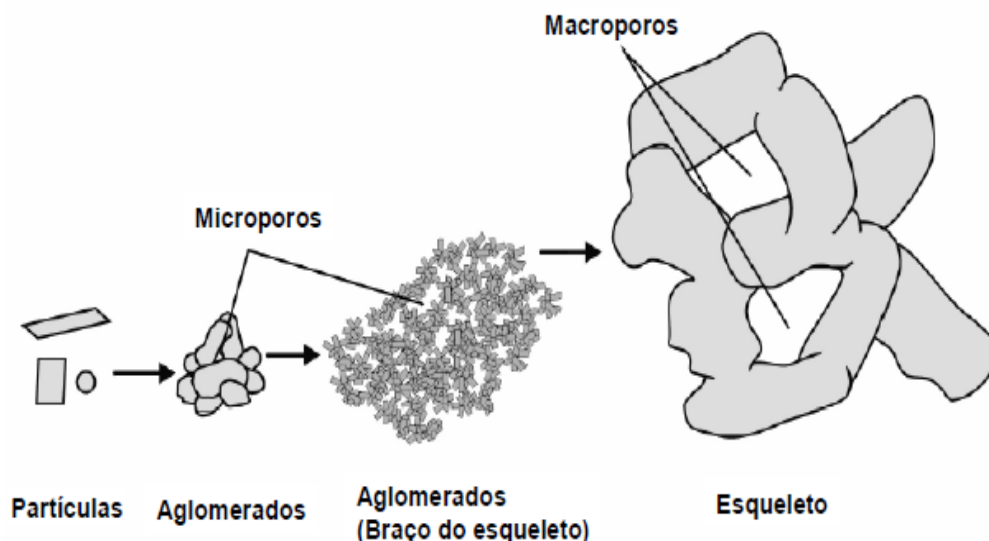
Na etapa de cura o principal fenômeno existente é a recristalização dos cristais, havendo um processo em que os cristais menores se dissolvem e formam cristais de maior tamanho. Assim um esqueleto poroso é formado com os principais produtos das reações que ocorrem na preparação da pasta, sendo criados nesse esqueleto os macroporos e os microporos, que podem ser visualizados na Figura 4. Os macroporos podem ser definidos como os interstícios existente entre os compostos que formam o esqueleto, enquanto que os microporos podem ser definidos como os espaços vazios existentes na superfície exposta dos pequenos cristais de sulfatos básicos de chumbo (PALMER, 2008).

Após isto é realizado o processo conhecido como “*soaking*”. Neste processo, as placas são mergulhadas em uma solução de ácido sulfúrico com densidade reduzida durante um período entre 30 minutos à até no máximo 2 horas. Durante este intervalo, reações ocorrem entre os sulfatos básicos e o  $PbO(s)$  formados na etapa de preparação da pasta, mudando a composição e a morfologia dos cristais que constituem a placa curada (PALMER, 2008).

Finalmente, os cristais formados são reduzidos a uma placa de chumbo porosa por uma operação de carga eletroquímica prolongada, sendo esse processo conhecido como formação (RAND, et al., 2004). Este processo ocorre com as placas mergulhadas em uma solução de ácido sulfúrico, sendo este o eletrólito de formação das placas (PALMER, 2008). Durante a formação das placas negativas, inicialmente existe a hidratação dos cristais de  $PbO(s)$  e 3BS, sendo formados íons  $Pb^{2+}(aq)$ . Uma

parte desses íons é reduzida a  $Pb(s)$ , originando a estrutura primária do chumbo (esqueleto). A parte restante dos íons  $Pb^{2+}(aq)$  reagem com o ácido sulfúrico, originando cristais de  $PbSO_4(s)$ . Esses cristais então são reduzidos à  $Pb(s)$ , originando o material eletroativo da massa ativa (PAVLOV, 2011).

**Figura 4 – Representação de micro e macroporos na massa ativa de baterias chumbo-ácido**



**Fonte: PALMER, R. V. Estudo da Sulfatação Durante a Formação de Placas Positivas Empastadas de Bateria de Chumbo-Ácido. 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008**

A estrutura química e física do material ativo produzido por este processo deve ser capaz de atender a capacidade da bateria e ser suficientemente durável para a vida útil necessária da bateria. Com os métodos de fabricação convencionais, a pasta também deve ter a consistência correta para permitir a aplicação em grades sem perda, queda ou encolhimento excessivo. Sugere-se que o declínio ou aumento da capacidade durante a ciclagem se deve ao fato de que a microestrutura desenvolvida durante o processamento da placa sofre alterações morfológicas com consequentes alterações na área ativa da placa negativa (RAND, et al., 2004).

Em novas tecnologias, como na aplicação de baterias chumbo-ácido em HEV, existem estudos de aplicação de maiores teores de carbono visando um aprimoramento dessas baterias, impedindo ou retardando o fenômeno de sulfatação irreversível nessas baterias (RAND, et al., 2004).

### **3.4 Aditivos extras de carbono e suas funções em placas negativas de baterias chumbo-ácido**

Os benefícios de incluir compostos a base de carbono adicional em massas ativas negativas além dos teores normais adicionados por meio do expansor foram demonstrados pela primeira vez há 27 anos, quando estudos com teores de carbono dez vezes maiores que os usuais foram realizados (NAKAMURA, et al., 1996; SHIOMI, et al., 1997). Os resultados destes trabalhos mostraram que as baterias com teores de carbonos extras tiveram uma vida útil consideravelmente mais longa se comparada às baterias com adição de carbono apenas pelo expansor. Além disso, estudos em baterias chumbo-ácido voltadas a aplicações em HEV descobriram que adições extras de carbono aumentam a eficiência de carga sob as condições de carga de alta taxa que ocorrem durante os ciclos de início e parada constantes realizados por baterias nestes veículos, explicando em partes a melhora da vida útil de baterias com incrementos nos teores de carbono (MOSELEY, et al., 2018).

Quando estes compostos de carbono (aditivos de carbono) são adicionados na composição de placas negativas em teores superiores ao do expansor, esses apresentam três mecanismos principais que influenciam benéficamente no desempenho de baterias chumbo-ácido, sendo esses o efeito capacitivo, efeito auxiliar na área do eletrodo e efeitos físicos, sendo esses explicados abaixo (MOSELEY, et al., 2018).

A ação de efeito capacitivo pelos aditivos de carbono atua na absorção de cargas elétricas a taxas mais altas que podem ser acomodadas pelas reações faradaicas. Um eletrodo negativo convencional terá uma dupla camada elétrica, mas a função capacitiva só se torna perceptível quando a área eletroquimicamente ativa é ampliada apreciavelmente pela adição de uma forma apropriada de aditivo de carbono (MOSELEY, et al., 2018).

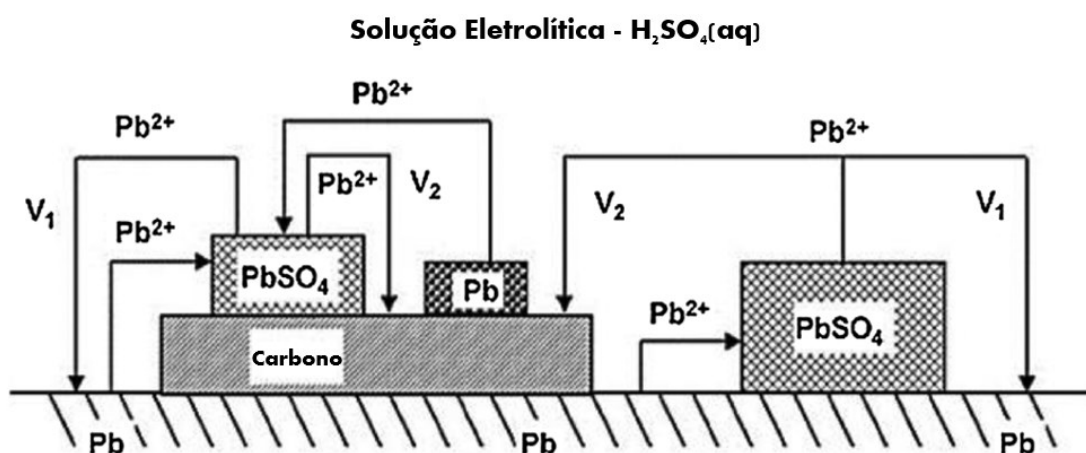
Quando um evento de carga aplicado a uma bateria chumbo-ácido é encerrado, embora a corrente externa seja zero, a dupla camada elétrica permanece carregada e isso resulta em uma corrente local entre os componentes do material ativo negativo. Esta corrente é causada pela descarga da dupla camada elétrica via reação faradaica e, portanto, o potencial do eletrodo muda para seu valor de equilíbrio com uma constante de tempo característica. A quantidade de carga envolvida pode ser substancial se a área ativa do material condutor for aumentada pela inclusão de teores

extras de aditivos de carbono na composição da massa ativa negativa (MOSELEY, et al., 2018).

A aceitação de carga pelo capacitor em taxas muito altas de corrente evita o perigo de que excessos de fluxo de carga se encaminhem para a reação concorrente de evolução de hidrogênio mostrada na Figura 2, diminuindo assim a taxa de redução do  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  em  $\text{Pb}(\text{s})$  durante os processos de carga de baterias chumbo-ácido. O processo capacitivo é amplamente favorecido pelos aditivos de carbono que possuem uma grande área ativa e que estão próximos à grade das placas negativas (MOSELEY, et al., 2018).

Um segundo mecanismo importante de ação dos aditivos de carbono no material ativo negativo é estender a área da microestrutura do eletrodo no qual as reações eletroquímicas podem ocorrer. A Figura 5 traz uma representação esquemática deste mecanismo de ação. Durante a reação de carga (descrita com mais detalhes na seção 3.2), o chumbo pode ser depositado na superfície adicional (devido a presença do aditivo de carbono), resultando na execução de reações eletroquímicas não apenas na superfície de chumbo, mas também na superfície do aditivo. Esse fenômeno resulta em um aumento significativo nas velocidades das reações eletroquímicas durante os ciclos de carga/descarga em baterias chumbo-ácido (MOSELEY, et al., 2018).

**Figura 5 - Representação das reações eletroquímicas existentes em placas negativas com adição de carbono extra, exemplificando a ação de extensão da microestrutura do eletrodo, em que  $V_1$  exemplifica a deposição de íons  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  na superfície de chumbo esponjoso e  $V_2$  na superfície do aditivo de carbono, sendo os íons provenientes do  $\text{PbSO}_4(\text{s})$**



Fonte: Adaptado de MOSELEY, P. T. et al. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead-acid battery: A review of progress. *Journal of Energy Storage*. Chilton. v. 19. p. 272-290. 2018

A terceira forma na qual os aditivos de carbono podem modificar o comportamento do material ativo negativo é por meio de efeitos físicos. O primeiro desses é a ação desses aditivos como um obstáculo estérico para a cristalização do sulfato de chumbo e, conseqüentemente, ajudando a manter uma grande área ativa para o produto de descarga. Ao obstruir o crescimento de cristais de sulfato de chumbo, o aditivo de carbono garante que durante a recarga os cristais de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  se transformem em  $\text{Pb}(\text{s})$  de maneira eficiente, evitando assim o fenômeno de sulfatação irreversível descrito na seção 3.2 (MOSELEY, et al., 2018).

A irrigação do eletrodo também é um dos efeitos físicos benéficos para o material ativo negativo, onde a adição de aditivos de carbono aumenta a porosidade do eletrodo negativo, fornecendo um esqueleto adicional que facilita o transporte da solução eletrolítica da superfície para o interior da placa, facilitando assim a realização das reações faradaicas por todas as regiões da placa. Isso evita o fenômeno de estratificação da bateria, impedindo o aparecimento de regiões com maiores concentrações do eletrólito. Os efeitos físicos benéficos são efetivos quando o aditivo de carbono se apresenta intimamente misturado com o  $\text{Pb}(\text{s})$  (material ativo negativo) e quando esse se apresenta com tamanhos de partículas na ordem de grandeza micrométrica ao invés de nanométrica (MOSELEY, et al., 2018).

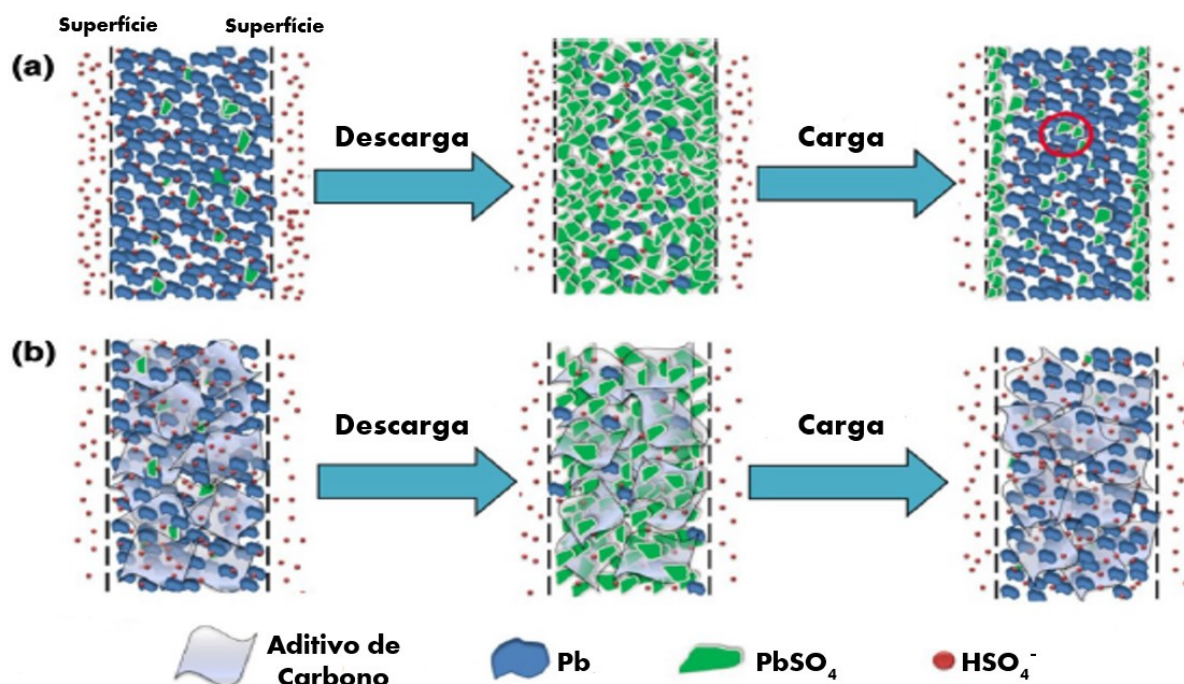
A Figura 6 mostra uma representação esquemática que demonstra alguns dos efeitos benéficos citados trazidos pelos aditivos de carbono na massa ativa negativa. Na Figura 6a, que representa uma placa negativa convencional, partículas grandes e irreversíveis de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  são formadas e, em seguida, esta camada densa de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  se deposita na superfície da placa no processo de descarga. Como resultado, o eletrólito contendo os íons  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  e  $\text{H}^+(\text{aq})$  não conseguem permear para o interior das placas negativas e o  $\text{Pb}(\text{s})$  não pode ser convertido a  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ . Isto diminui a utilização da massa ativa negativa e a vida útil das baterias devido a problemas de sulfatação irreversível, irrigação do eletrodo e estratificação do eletrólito (LI, et al., 2017).

Na Figura 6b, que representa uma placa com teores extras de aditivo de carbono em sua composição, observa-se que os cristais de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  podem se depositar na superfície do aditivo. Este aditivo de carbono pode criar uma rede condutora contínua, que preferencialmente pode promover a conversão de  $\text{Pb}(\text{s})$  em  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  na primeira etapa de descarga, fornecendo locais extras de nucleação para a formação de cristais de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  pequenos e facilitando a difusão de  $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$  da



superfície para o interior da massa ativa negativa. Assim, o  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  é distribuído uniformemente no interior e exterior das placas negativas com aditivo de carbono, resultando na melhoria da utilização da massa ativa negativa e na vida útil das baterias chumbo-ácido (LI, et al., 2017). Um dos aditivos de carbono mais estudados na literatura é o grafeno, sendo este discutido no tópico a seguir.

**Figura 6 - Representação esquemática dos efeitos físicos trazidos pelos carbonos nas massas ativas negativas durante ciclos de carga/descarga: (a) placas negativas convencionais, (b) placas negativas com adição de teores extras de carbono**



Fonte: Adaptado de LI, X. et al. Graphene nanosheets as backbones to build a 3D conductive network for negative active materials of lead-acid batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*. Chongqing, p. 619-630. maio 2017

### 3.4.1 Grafeno e sua aplicação como aditivo em placas negativas de baterias chumbo-ácido

O grafeno tornou-se um dos tópicos mais interessantes da pesquisa nos últimos anos, pois este material pode apresentar propriedades mecânicas e elétricas únicas em consequência de sua espessura atômica. Por isso o grafeno é usualmente considerado como um candidato atraente para a próxima geração de materiais eletrônicos e é uma grande promessa para aplicações generalizadas como transistores, sensores, nanocompósitos, supercapacitores e baterias (RAO, 2009; WEI, LIU, 2010).

Nos últimos anos estão surgindo os primeiros estudos de aplicações de grafeno como aditivos na massa ativa negativa de baterias chumbo-ácido. A aplicação do grafeno em baterias surgiu por causa de sua superfície com textura porosa, boa condutividade elétrica e sua grande área específica, sendo essas características anteriormente citadas como preponderantes para ações benéficas dos aditivos de carbono quando aplicados em teores extras em massas ativas negativas de baterias chumbo-ácido. Quando usados no ciclo de operação HRPSoC, os eletrodos negativos com o aditivo de grafeno exibem uma vida cíclica superior em comparação aqueles eletrodos negativos que têm outros aditivos à base de carbono ou sem estes aditivos. As propriedades eletroquímicas melhoradas são esperadas por causa do efeito de inibição do grafeno na sulfatação irreversível dos eletrodos negativos (ZHU, et al., 2016).

Além dos benefícios relacionados a supressão da sulfatação com a adição de grafeno às baterias chumbo-ácido, esses aditivos de carbono também apresentam uma boa capacidade de dispersão e conseguem manter alta condutividade elétrica no material ativo negativo nessas baterias, levando a uma distribuição homogênea de corrente por todo o NAM. Devido a suas características estruturais, o grafeno ainda apresenta uma melhor afinidade com os átomos de Pb(s) em comparação com outros aditivos de carbono (LI, et al., 2017; YEUNG, et al., 2015).

Apesar de todos os benefícios citados, o grafeno ainda sofre com uma dificuldade para a sua aplicação em baterias chumbo-ácido, devido ao seu custo elevado de produção, que torna seu uso praticamente inviável se comparado com o preço ao qual são vendidas as baterias chumbo-ácido atualmente. Para fins econômicos e escalonáveis, é fundamental encontrar métodos versáteis que possam produzir grafeno abundantemente e eficientemente a baixo custo (QIU, et al., 2012).

O grafeno pode ser preparado por meio de várias técnicas, como por clivagem micromecânica, esfoliação eletroquímica e deposição de vapor químico. Entretanto, a maioria dessas abordagens são complicadas, consomem muita energia e os custos são altos. No método de clivagem micromecânica, assim como de esfoliação eletroquímica, o material resultante tem um pequeno tamanho, enquanto que os métodos de deposição de vapor químico são limitados pelo seu alto custo e falta de controle para formar filmes uniformes de alta área específica (SHEN, et al., 2014).

Uma das técnicas mais utilizadas no preparo do grafeno é por meio do método de Hummers em conjunto com técnicas de reduções do óxido de grafite obtido, como

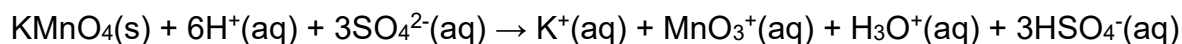
por exemplo reduções químicas, térmicas e por meio de micro-ondas. Essas técnicas em conjunto trazem diversas vantagens se comparadas as outras técnicas citadas, como alto rendimento, baixo custo e boa processabilidade, podendo haver a aplicação do óxido de grafeno reduzido em compósitos, eletrônicos, óptico-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis, como por exemplo a aplicação deste material como aditivo de carbono em baterias chumbo-ácido (SEGUNDO, VILAR, 2016; RUOFF, et al., 2010).

Considerando isto, nas seções 3.4.2 e 3.4.3 são apresentadas metodologias alternativas de uma rota de produção de óxido de grafite e, posteriormente, de óxido de grafeno reduzido partindo-se do grafite e na seção 3.4.4 um tratamento térmico de redução e funcionalização do óxido de grafeno visando possíveis aplicações destes materiais como aditivos em massas ativas negativas de baterias chumbo-ácido.

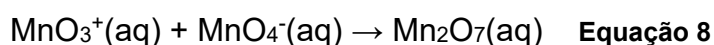
#### 3.4.2 Método de Hummers modificado – produção de óxido de grafite a partir de grafite

Em 1958, Hummers e Offeman propuseram um método rápido e relativamente seguro para preparar óxido de grafite utilizando-se uma mistura totalmente isenta de água com ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3(\text{s})$ ) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4(\text{s})$ ) (HUMMERS, OFFEMAN, 1958). Este procedimento levou a redução dos perigos associados a síntese de Staudenmaier, relacionada a utilização do clorato de potássio ( $\text{KClO}_3(\text{s})$ ) e a produção do gás dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2(\text{g})$ ), além de evitar a produção de gases tóxicos, tais como dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2(\text{g})$ ) e tetróxido de dinitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ) (DIAS, et al., 2020).

O método de Hummers e Offeman envolve a combinação de agentes oxidantes, como o  $\text{KMnO}_4(\text{s})$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ , levando a formação do agente oxidante forte  $\text{Mn}_2\text{O}_7(\text{aq})$ , havendo mais detalhes nas Equações 7 e 8 mostradas abaixo (DOMINGUES, 2013; MATOS, 2015):



**Equação 7**



Inicialmente, os teores de cada reagente utilizado pelo método original de Hummers eram muito elevados, e ao longo dos tempos novas técnicas surgiram,

sendo denominadas de método de Hummers modificados. Estes não só modificaram os teores dos reagentes, mas também modificaram parâmetros de temperatura, tempo de oxidação e variações de reagentes (DIAS, et al., 2020). Essas variações trouxeram grandes diferenças nos produtos finais atingidos, obtendo-se em algumas metodologias materiais mais oxidados e, conseqüentemente, mais esfoliados se comparados aos produtos obtidos na metodologia original de Hummers e Offeman. (SUN, FUGETSU, 2013). As principais vantagens desse método são seu baixo custo e sua fácil escalabilidade. Além disso, o material de partida é o grafite puro (matéria prima abundante) e a técnica pode ser facilmente adaptada para a produção de grafenos quimicamente modificados (MATOS, 2015).

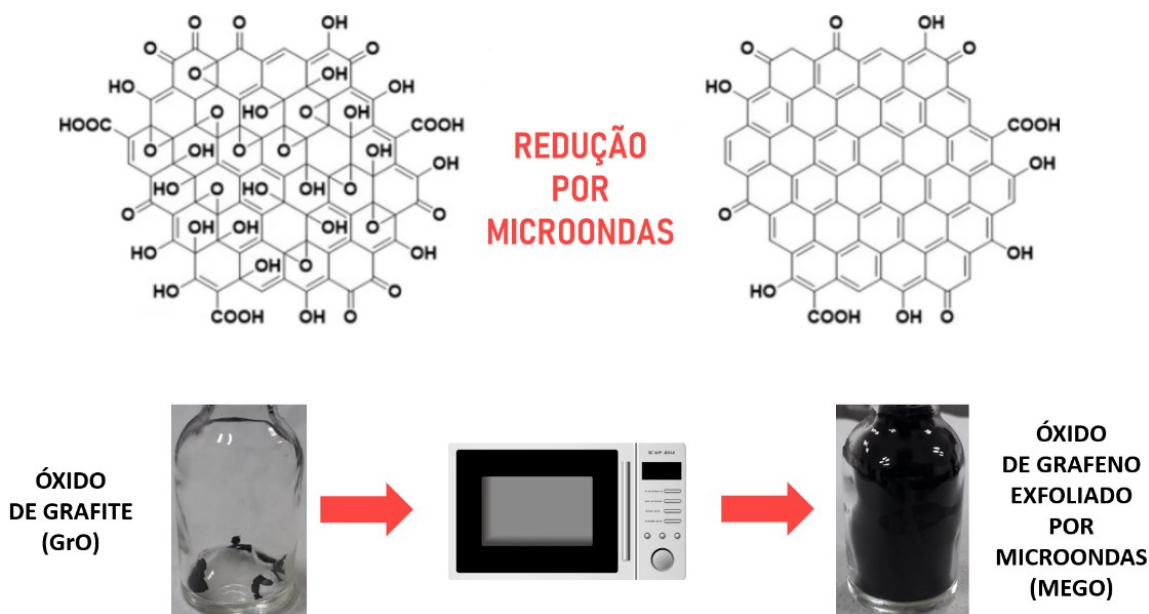
A adição de óxido de grafite (GrO) na composição de massas negativas de baterias chumbo-ácido, proveniente do Método de Hummers, começou a ser explorada nos últimos anos, mostrando-se extremamente benéfica quando aplicada em regimes de teste de alta taxa de carga e descarga em estado parcial de carga. Nessas análises, observou-se considerável melhora na durabilidade das células testadas contendo teores extras de GrO se comparadas a células convencionais. Esta melhora se deve, entre outros fatores, ao aumento da área específica e do volume dos poros das placas negativas quando são aplicados teores extras de GrO (QIU, et al., 2018; ZHANG, et al., 2020).

#### 3.4.3 Esfoliação por micro-ondas – produção de óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) a partir de óxido de grafite

A redução do óxido de grafite (GrO) tornou-se uma rota amplamente difundida para obter materiais semelhantes ao grafeno para produção em macro escala. Os métodos comumente utilizados incluem rotas químicas e térmicas, porém esses enfrentam problemas devido a utilização de produtos químicos tóxicos ou exposição a altas temperaturas por tempo prolongado que levam a um maior custo para produção. Nos últimos tempos a irradiação por micro-ondas tem sido muito utilizada para preparar grafeno devido à vantagem de aquecimento rápido e por ser um dos métodos mais promissores para produção de grafeno a baixo custo e de forma escalonável. As micro-ondas se mostram uma fonte alternativa de energia, promovendo o aquecimento interno de materiais com ligações  $\pi$  que possibilitam a absorção e a dissipação em energia térmica de forma eficiente, podendo causar a

esfoliação do óxido de grafite gerando o material conhecido como óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO), que também é conhecido na literatura como óxido de grafeno reduzido (rGO), pois o processo por micro-ondas realiza a esfoliação do material e a redução deste a partir da retirada de parte dos grupos oxigenados presentes na composição dos óxidos de grafeno utilizados inicialmente (JOSHI, JAHKAR, YAP, 2020; QIU, et al., 2012; ZHANG, et al., 2020; MATOS, 2015; RUOFF, et al., 2011). A Figura 7 apresenta uma ilustração que mostra as estruturas moleculares antes e após o processo de redução do GrO para obtenção do MEGO.

**Figura 7 – Estruturas do óxido de grafite (GrO) e do óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e transformação morfológica no processo de redução por micro-ondas**



Fonte: Adaptado de XIANG, X. et al. Study of microwave reduction of graphene oxide suspension: structure and functional groups. *Journal of Materials Science*, v. 57, p. 3280-3294. jan. 2022.

Nesse contexto, pensando na aplicação prática do grafeno na indústria de baterias chumbo-ácido, se faz necessária a produção de grafeno por meio de um método com menor custo e mais rápido para utilização industrial. Sendo assim, a irradiação de micro-ondas se mostra um método bastante promissor, considerando que faz um aquecimento rápido e seletivo, favorecendo a esfoliação de materiais à base de grafite para a formação de grafeno (XIE, ZHOU, HUANG, 2019). A produção do MEGO (ou rGO) é favorecida quando a matéria-prima utilizada inicialmente se apresenta oxidada e com presença de defeitos em sua estrutura. Com isso, a literatura usualmente mostra metodologias que incluem o Método de Hummers citado no tópico 3.4.2 em conjunto com métodos de esfoliação por micro-ondas, iniciando-se assim o

processo produtivo com um material à base de carbono relativamente barato e abundante como o grafite e finalizando-se o processo com um produto com alto valor agregado como o óxido de grafeno reduzido, mais conhecido como grafeno (EL-SHALL, et al., 2009; QIU, et al., 2012; RUOFF, et al., 2010; ZOU, et al., 2020).

Como citado anteriormente na seção 3.4.1, o grafeno aplicado na composição de massas ativas negativas é um tópico previamente explorado na literatura, trazendo melhoras significativas de durabilidade em células quando presente. Isso se deve ao fato que o grafeno traz diversos benefícios quando inserido nos processos eletroquímicos que ocorrem na massa ativa negativa, como por exemplo a supressão do fenômeno de sulfatação irreversível, melhora da condutividade elétrica e aumento na velocidade de transferência do eletrólito para o interior da placa negativa (LI, et al., 2017; YEUNG, et al., 2015; ZHU, et al., 2016). Apesar disso, a maior parte da literatura ainda trabalha com o grafeno com altos valores de custo, tanto de compra desse produto como em outros casos de metodologias de produção. Isto torna a aplicação do grafeno muitas vezes inviável quando se calculado o preço do produto final (QIU, et al., 2012). Em outros casos, como no estudo de Zhu e seus colaboradores, o grafeno é produzido com o intuito de tornar-se este material viável para a sua aplicação em baterias chumbo-ácido, realizando-se isto por meio da utilização do grafite submetido ao Método de Hummers e, posteriormente, a um processo de redução por aquecimento térmico (ZHU, et al., 2016).

A aplicação do MEGO proveniente do Método de Hummers em conjunto com esfoliação e redução por micro-ondas não é citada em baterias chumbo-ácido, sendo esta realizada apenas em supercapacitores, mostrando resultados de capacitância melhores em 40 % se comparados a supercapacitores compostos por óxido de grafeno (GO), sendo comparável a resultados obtidos com grafenos comerciais (RUOFF, et al., 2010).

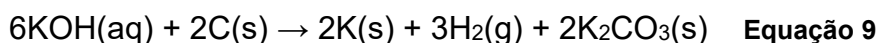
#### 3.4.4 Funcionalização e redução por tratamento térmico – produção de $\alpha$ -MEGO a partir do MEGO

Devido à sua disponibilidade, microestrutura variável, variedades de formas e grande área específica, os materiais à base de carbono porosos são de crescente interesse para diversas aplicações, como por exemplo para adsorventes em armazenamento de hidrogênio, eletrodos em supercapacitores e aplicações em

diversos tipos de baterias. Para desenvolver uma rede de poros e uma grande superfície nestes materiais, muitas vezes é necessário que haja um processo de ativação, sendo que um dos métodos mais comumente utilizados é a ativação química a partir de KOH (hidróxido de potássio) como agente funcionalizante (WANG, KASKEL, 2012).

A ativação de vários materiais à base de carbono utilizando-se KOH como reagente de ativação é muito promissora por causa de sua menor temperatura para ativação, maiores rendimentos, distribuição de tamanhos de microporos bem definidos e grande área específica dos materiais obtidos (WANG, KASKEL, 2012; RUOFF, et al., 2012).

A obtenção de uma grande área específica e alta porosidade em materiais à base de carbono ativados com KOH é o resultado de ações sinérgicas e abrangentes, incluindo ativação química, ativação física e expansão da rede de carbono pela intercalação de potássio metálico. Combinando dados experimentais e cálculos teóricos, a reação global proeminente que ocorre entre carbono e KOH pode ser vista na Equação 9 (WANG, KASKEL, 2012).



Para aplicação como aditivos nas massas ativas negativas de baterias chumbo-ácido é interessante que esses materiais à base de carbono tenham características e propriedades que levem a melhores desempenhos das placas negativas e, conseqüentemente, das baterias chumbo-ácido que incluem teores extras desses aditivos de carbono. As principais características e propriedades dos materiais à base de carbono que influenciam de forma considerável o desempenho de baterias estão citados na seção 3.4, sendo um desses a área específica destes materiais. Materiais que são submetidos ao processo de funcionalização normalmente apresentam maiores áreas específicas, levando a uma maior ação na supressão dos fenômenos de sulfatação irreversível e assim havendo uma maior difusão do eletrólito para o interior das placas negativas (MOSELEY, et al., 2018).

A aplicação de carbonos funcionalizados em baterias normalmente tem seu maior foco em baterias de íons-lítio, também sendo citadas em baterias de lítio-enxofre, zinco-ar, lítio-oxigênio e de íons-sódio (WANG, HU, DAI, 2016). A aplicação desses materiais em baterias chumbo-ácido é pouco explorada na literatura, sendo

citada apenas vinculada a materiais com grupos funcionais oxigenados ligados a partir do processo de oxidação de carbonos pelo método de Hummers, como citado na seção 3.4.2 (QIU, et al., 2018; ZHANG, et al., 2020).

Em materiais à base de carbono onde se encontram grupos oxigenados ligados à sua estrutura, como em óxidos de grafite (GrO) e óxidos de grafeno parcialmente reduzidos, é comum encontrar na literatura trabalhos reportando aplicações de tratamentos térmicos visando maior redução/esfoliação do material final obtido. O mecanismo deste processo é devido principalmente à expansão do  $\text{CO}_2(\text{g})$  que evolui para os interstícios entre as folhas de grafeno durante o aquecimento. Quando a taxa de decomposição local dos grupos oxigenados excede a taxa de difusão dos gases envolvidos, a pressão entre as camadas de grafeno aumenta. Se esta pressão exceder as forças de van der Waals que ligam essas camadas, o material à base de carbono estudado se divide em folhas individuais (SEGUNDO, VILAR, 2016; ZHU, et al., 2016).

A aplicação do  $\alpha$ -MEGO proveniente do Método de Hummers em conjunto com a esfoliação e redução por micro-ondas e funcionalização por tratamento térmico, até o presente momento, não foi aplicada em baterias chumbo-ácido, mas sendo aplicada em supercapacitores mostrando resultados satisfatórios de armazenamento de energia em curtos períodos de tempo (RUOFF, et al., 2011).

Desta forma, neste trabalho foram sintetizados a partir do grafite os compostos carbônicos GrO, MEGO e  $\alpha$ -MEGO, estudando-se suas estruturas, morfologias, grupos funcionais presentes, dispersões em água e áreas ativas específicas, assim como seus potenciais de aplicação como aditivos carbônicos em massas ativas negativas (NAM) de baterias chumbo-ácido.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A maior parte das atividades realizadas neste projeto foram feitas utilizando-se a infraestrutura dos laboratórios do Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica (ISI-EQ). As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais carbônicos sintetizados foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As determinações de área superficial das amostras de carbono foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 4.1 Materiais

Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 97 % (m/m), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) 99,0 % (m/m) e acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) 99,8 % (m/m) foram obtidos da Alphatec. Grafite sintético com granulometria de 7 a 11  $\mu\text{m}$  foi obtido da Alfa Aesar. Água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 % (m/m) foi adquirida da Supelco. Ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) 37 % (m/m) foi obtido da Química Moderna. Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 96°GL foi adquirido da Quimidrol. Hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) 86 % (m/m) foi obtido da Neon. Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 99,7 % (m/m) foi adquirido da Synth. Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 30 % (m/m) foi obtido da Dinâmica. Os reagentes foram utilizados como recebidos.

A produção de placas negativas foi realizada a partir de sulfato de bário, lignina, negro de fumo, *leady oxide* (uma mistura de óxido de chumbo ( $\text{PbO}$ ) com chumbo ( $\text{Pb}$ )), fibras acrílicas e uma solução de ácido sulfúrico ( $1,4 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), sendo esses disponibilizados por uma indústria produtora de baterias chumbo-ácido parceira do Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica. Para a realização de testes eletroquímicos com as placas negativas produzidas esta mesma empresa parceira disponibilizou também separadores confeccionados com polietileno, grades negativas e placas positivas comerciais.

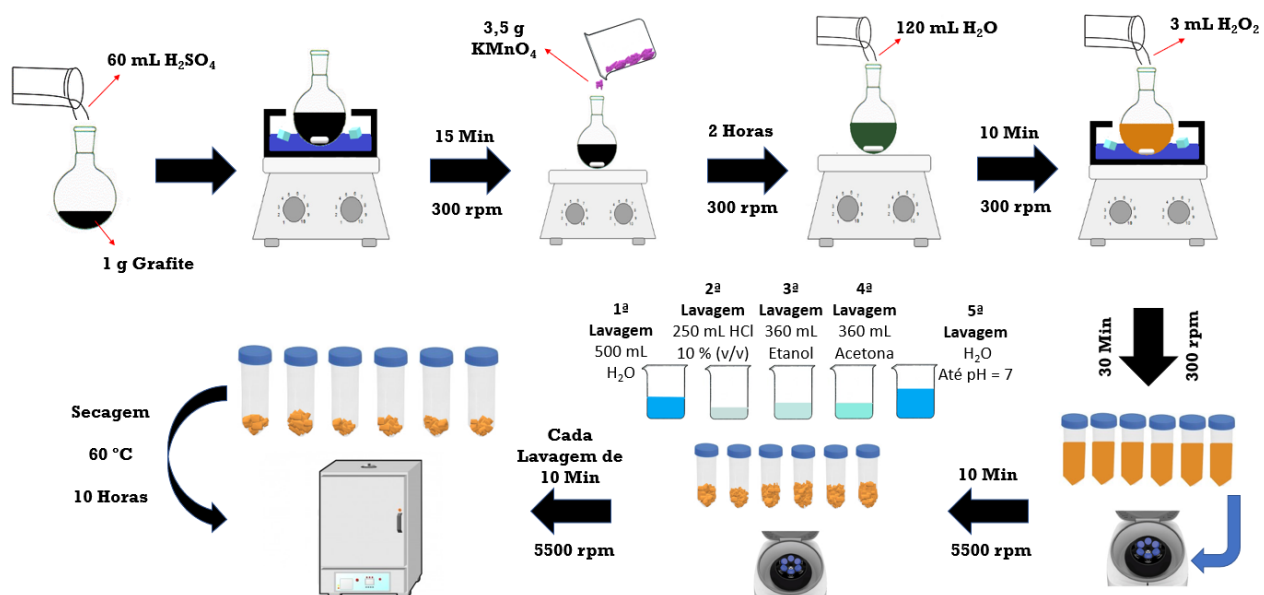
### 4.2 Síntese de óxido de grafite (GrO) a partir do método de Hummers modificado

O processo oxidativo para a produção de defeitos na estrutura do grafite para processos posteriores de esfoliação utilizou o método de Hummers modificado como

um pré-tratamento para o grafite, sendo este mostrado com mais detalhes na Figura 8 (DOMINGUES, 2013; MATOS, 2015).

Inicialmente foram misturados 1 g de grafite com 60 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  97 % (m/m)) em um balão de fundo redondo de 250 mL, sendo este misturado em uma chapa agitadora da marca QUIMIS sob banho de gelo, com o auxílio de uma barra magnética, em uma rotação de 300 rpm por 15 minutos. Após isto, adicionou-se lentamente a mistura 3,5 g de permanganato de potássio, agitando essa mistura por 2 horas em uma rotação de 300 rpm. Em seguida, 120 mL de água ultrapura foram adicionadas a mistura lentamente, agitando a solução por 10 minutos em uma rotação de 300 rpm. Por fim, 3 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (m/m)) foram adicionados lentamente a mistura sob banho de gelo, agitando por 30 minutos em uma rotação de 300 rpm.

**Figura 8 - Metodologia de Hummers modificada para a produção de óxido de grafite (GrO)**



Fonte: O próprio autor

A mistura resultante foi transferida para seis tubos falcon de 50 mL e centrifugada em uma centrífuga da marca Novatecnica com rotação de 5500 rpm por 10 minutos. Na sequência o sobrenadante foi descartado e o precipitado em cada tubo foi lavado por diversas vezes para a retirada de contaminantes da seguinte forma:

- Duas lavagens com 500 mL de água ultrapura;
- Uma lavagem com 250 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 10 % (v/v);

- Duas lavagens com 360 mL de etanol 96 % (v/v);
- Duas lavagens com 360 mL de acetona 99,8 % (v/v);
- Por fim lavagens com água ultrapura a temperatura ambiente até alcançar pH igual a 7.

Todas as lavagens foram seguidas de processos de centrifugação por 10 minutos em uma rotação de 5500 rpm. Os precipitados coletados nos tubos ao fim das lavagens foram submetidos a um processo de secagem em uma estufa da marca Mylabor a 60 °C por 24 horas, obtendo-se assim o óxido de grafite (GrO).

### **4.3 Síntese do óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO)**

Para a realização da esfoliação por micro-ondas, 0,2 g do óxido de grafite (GrO) foram transferidos para frascos de vidro e levados para um micro-ondas convencional da marca Brastemp e ligado na potência máxima (aproximadamente 1000 W) por 2 minutos (RUOFF, et al., 2010). Sendo assim, em cada um dos experimentos foi fornecida uma energia de 0,167 kW·h por grama de amostra para o processo completo de esfoliação.

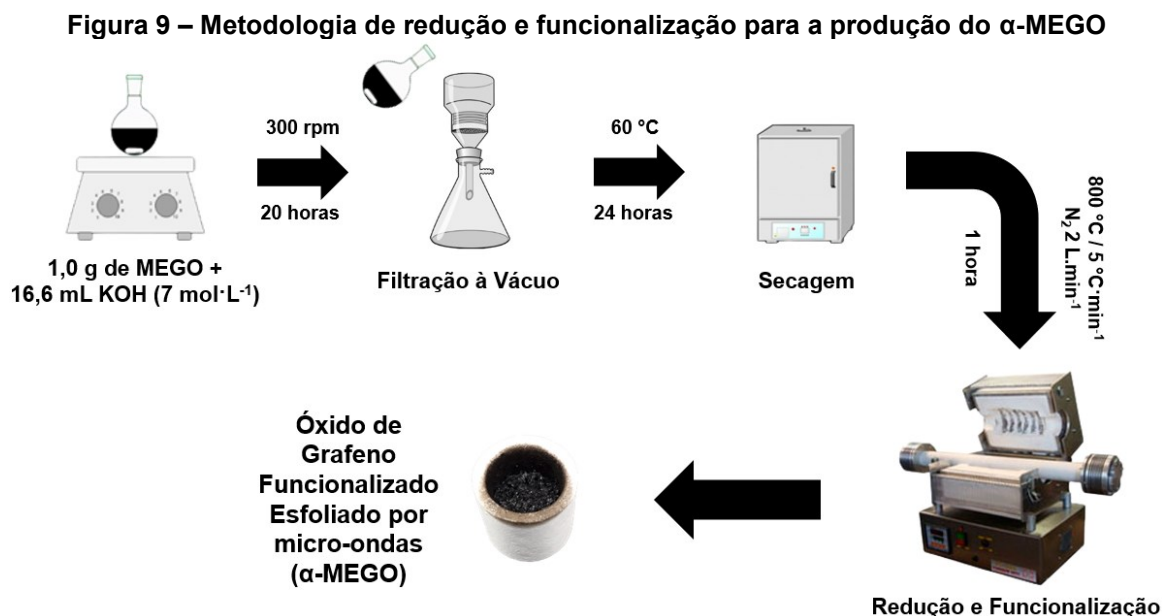
Observou-se uma grande expansão volumétrica do óxido de grafeno esfoliado (MEGO) sintetizado em relação ao óxido de grafite (GrO) devido ao processo de aquecimento sofrido pelo GrO durante a esfoliação no micro-ondas. Este processo de esfoliação foi repetido por diversas vezes até se obter material suficiente para a produção de placas negativas das células de testes e para obtenção do óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO).

### **4.4 Síntese do óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO)**

Em um béquer com 16,6 mL de solução aquosa de KOH 7 mol·L<sup>-1</sup> foi adicionado 1 g de MEGO. Esta mistura foi colocada sob agitação em uma chapa magnética com rotação de 300 rpm por 20 horas. Em seguida esta mistura foi filtrada à vácuo e seca em estufa por 24 horas em temperatura de 60 °C.

Este material seco foi transferido para um cadinho de alumina, sendo este posteriormente colocado em um forno de tubo horizontal onde foi realizado um tratamento térmico a 800 °C por um período de 1 hora com uma taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup> e sob fluxo de nitrogênio com vazão de aproximadamente 2 L·min<sup>-1</sup>,

obtendo assim o óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO) (RUOFF, et al., 2011). O processo de redução e funcionalização utilizado é ilustrado na Figura 9.



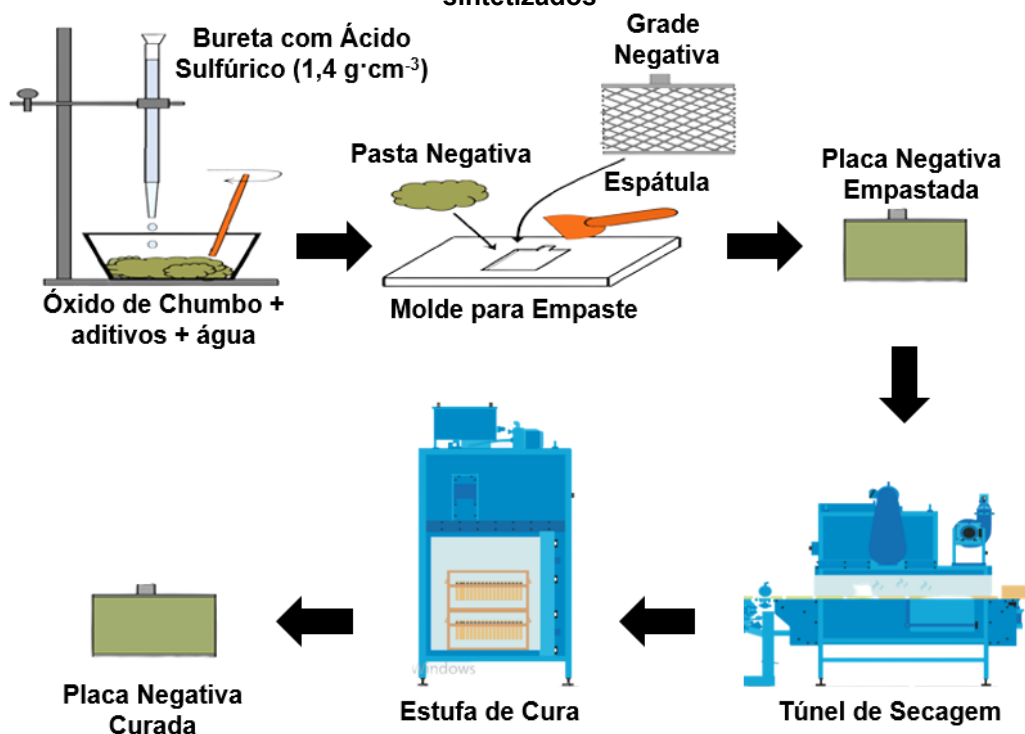
Fonte: O próprio autor

#### 4.5 Produção das placas negativas para aplicações em baterias chumbo-ácido

Nesta etapa foram produzidos cinco tipos de placas diferentes, sendo essas placas convencionais (sem aditivos de carbono) e placas contendo aditivos de grafite puro, óxido de grafite (GrO), óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO). A metodologia de produção das placas negativas é ilustrada na Figura 10.

Em um béquer de polietileno de 1,5 L foram misturados com o auxílio de um bastão de vidro o “*leady oxide*” (Pb/PbO), expansor (mistura de lignossulfonato, sulfato de bário e negro de fumo) e fibras acrílicas por um período de 5 minutos. Na sequência, adicionou-se água ultrapura e misturou com o bastão de vidro por mais 5 minutos. Posteriormente, sob agitação mecânica, adicionou-se lentamente uma solução de ácido sulfúrico  $1,40 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  por um período aproximado de 15 minutos, monitorando-se dentro deste período a temperatura para que essa fosse mantida abaixo de  $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo esta acompanhada utilizando-se um termômetro infravermelho. As quantidades utilizadas de cada um dos componentes citados para a obtenção das pastas são mostradas na Tabela 1, seguindo-se a formulação de uma empresa parceira do ISI-EQ.

Figura 10 – Metodologia de produção das placas negativas contendo os aditivos carbônicos sintetizados



Fonte: Adaptado de TSURUMAKI, M. Carbono no material ativo de baterias chumbo-ácido. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015

As pastas negativas produzidas seguiram para o processo de empaste manual. Desta forma, as grades de chumbo foram colocadas em moldes, feitos de acrílico no tamanho exato, em que 90 g das pastas foram distribuídas manualmente sobre estas grades. Após isto as grades empastadas foram niveladas por meio de rolos compressores, passando posteriormente por um túnel de secagem, em uma temperatura de 120 °C, para a retirada de umidade superficial dessas placas.

Tabela 1 – Formulação das pastas produzidas convencionais e contendo os aditivos sintetizados

Componentes	Pasta convencional (sem aditivos)	Pastas contendo grafite e contendo GrO	Pasta contendo MEGO	Pasta contendo α-MEGO
<b>Leadyl Oxide (Pb/PbO)</b>	1500 g	1500 g	600 g	300 g
<b>Expansor</b>	17,25 g	17,25 g	6,90 g	3,45 g
<b>Fibras Acrílicas</b>	3,75 g	3,75 g	1,50 g	0,75 g
<b>Água Ultrapura</b>	195 mL	195 mL	78 mL	39 mL
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,40 g·mL<sup>-1</sup>)</b>	100,70 mL	100,70 mL	40,30 mL	20,10 mL
<b>Aditivo Carbônico</b>	-	7,50 g	3,00 g	1,50 g

Fonte: O próprio autor

A última parte do processo produtivo das placas negativas foi a cura, onde essas foram levadas para uma estufa com controle de temperatura e umidade. Este processo ocorreu em duas etapas, sendo a primeira a cura úmida com duração de 24 horas (12 horas com 90 % de umidade e 12 horas com 65 % de umidade) em uma temperatura de 55 °C e uma segunda etapa de 24 horas de cura seca em uma temperatura de 50 °C, sendo as duas etapas com ventilação de 40 Hz.

#### **4.6 Caracterizações – materiais carbônicos sintetizados**

O material precursor (grafite sintético) e os materiais sintetizados a partir do método de Hummers modificado (GrO), esfoliação por micro-ondas (MEGO) e redução por método térmico ( $\alpha$ -MEGO) foram analisados no ISI-EQ a partir das caracterizações de difração de raios-X (DRX), espectroscopia RAMAN, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e dispersão em água. A caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na UFPR, enquanto que a determinação da área ativa pela técnica de BET foi realizada na UFSC.

##### **4.6.1 Difração de raios-X**

Os materiais carbônicos sintetizados foram colocados diretamente no porta amostra do equipamento da marca Bruker, modelo D2 Phaser, com o auxílio de uma placa de vidro para aquisição dos difratogramas com duração de 1 hora, com passos de 0,02° e duração de 0,8 s cada, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , uma rotação de 15 rpm e percorrendo de 10° até 60°. As fases cristalinas presentes nas amostras foram analisadas utilizando o programa DIFFRAC.EVA.

##### **4.6.2 Espectroscopia RAMAN**

Os materiais carbônicos sintetizados foram prensados em lâminas de vidro e colocados abaixo da lente do equipamento da marca Bruker (SENTERRA), sendo fechados em uma câmara escura para a realização das análises. Os espectros foram obtidos usando uma fonte de laser verde (532 nm), com 2 mW de potência, aumento de 50 vezes, 2 coadições, tempo de integração de 45 segundos e percorrendo uma

faixa de números de onda de  $50\text{ cm}^{-1}$  até  $3700\text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas utilizando-se o programa OPUS.

#### 4.6.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os materiais carbônicos sintetizados foram analisados no equipamento da marca Bruker, modelo VERTEX 70, no módulo de ATR em modo de transmitância, onde foram obtidos espectros com 64 varreduras na faixa de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , sendo realizado antes de cada aquisição a obtenção de um espectro de branco para auxiliar na linha base do espectro obtido da amostra. As análises também foram realizadas utilizando-se o programa OPUS.

#### 4.6.4 Análise termogravimétrica

Os materiais carbônicos sintetizados foram analisados no equipamento da marca NETZSCH, modelo STA 449 F3, sendo realizadas em cadinhos de alumina, com uma rampa de aquecimento de  $25\text{ °C}$  até  $1000\text{ °C}$ , com taxa de aquecimento de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  e em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As análises foram realizadas utilizando-se o programa Proteus.

#### 4.6.5 Microscopia eletrônica de varredura

Os materiais carbônicos sintetizados foram analisados no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para esta análise utilizou-se o equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU. As micrografias foram obtidas com ampliações de até 30.000 vezes no modo de varredura de resolução, tendo uma tensão de aceleração de  $15\text{ kV}$ . Como procedimento de pré-preparo das amostras realizou-se a metalização dessas com ouro. As análises das amostras estudadas foram realizadas utilizando-se o programa VegaTC x64.

#### 4.6.6 Determinação da área ativa pelo método de BET

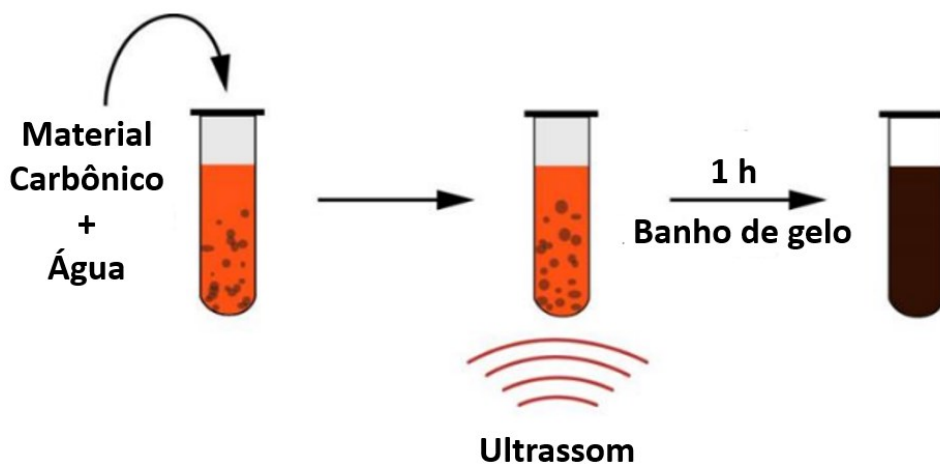
As análises de área ativa a partir do método de BET foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para esta análise utilizou-se o equipamento da marca Anton Paar, modelo Autosorb 1, realizando-se

ensaios utilizando o gás nitrogênio como adsorbato em uma temperatura de 77,35 K. As amostras por ensaio tinham massas que variaram entre 0,01 g à 0,04 g. As análises das amostras estudadas foram realizadas utilizando-se o programa Quantachrome.

#### 4.6.7 Análise de dispersão em água

As análises de dispersão em água foram realizadas transferindo 0,2 mg de cada um dos materiais estudados para frascos erlenmeyer de 50 mL, adicionando-se em seguida 20 mL de água deionizada. Estes frascos foram levados para um banho de ultrassom da marca Buehler (modelo 70-2002-115), para processos de dispersão em um período de 1 hora em banho de gelo. Posteriormente as dispersões foram transferidas para tubos de ensaio de 50 mL e estes ficaram em repouso suspensos por um suporte universal e garras. A análise se deu através do registro de fotografias a cada uma hora, durante as primeiras seis horas, e depois em intervalos de 24 horas. A Figura 11 ilustra a metodologia de dispersão em água de materiais carbônicos.

Figura 11 – Metodologia para análise de dispersão em água de materiais carbônicos



Fonte: Adaptado de BRACAMONTE, M. V. et al. On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene. *The Journal of Physical Chemistry*. v. 118, p. 15455-15459, 2014.

#### 4.7 Caracterizações – *Lead* Oxide (LO)

Foram realizadas as análises de determinação de chumbo-livre e de difração à laser para verificar a qualidade da principal matéria-prima que compõe as placas negativas voltadas para aplicação em baterias chumbo-ácido, que é o “*Lead* Oxide”.



#### 4.7.1 Determinação do teor de chumbo-livre

Inicialmente, preparou-se 50 mL de uma solução de 50 % (v/v) de ácido acético com água deionizada. Nesta solução adicionou-se 10 g de LO. A mistura foi levada para uma chapa aquecedora em uma temperatura de 150 °C por aproximadamente 10 minutos, até que o sobrenadante ficasse límpido. Após isto, descartou-se o sobrenadante e realizou-se um processo de 2 a 3 lavagens do precipitado com água deionizada, removendo-se o excedente de ácido e demais substâncias solúveis que estavam presentes com o precipitado.

Na sequência o precipitado foi seco a uma temperatura de 150 °C em chapa aquecedora, até que não se observasse umidade restante na amostra. Após processo de secagem, o precipitado teve sua massa medida e assim o teor (fração em massa) de chumbo-livre pode ser determinado. Esta análise foi realizada em duplicata, obtendo-se uma média final confiável do teor de chumbo-livre presente na amostra analisada.

#### 4.7.2 Difração à laser

Para realizar a determinação da distribuição de diâmetros das partículas do LO foi utilizado o aparelho da Microtrac, modelo Bluewave, possuindo ampliação para determinar diâmetros de partículas entre 0,0107 a 2000  $\mu\text{m}$ . Utilizou-se um laser com comprimento de onda de 405 nm e as análises foram realizadas em modo de via úmida, usando água deionizada como solvente.

O preparo da amostra foi através da mistura de 0,2 g de LO com cerca de 2 mL de um detergente comercial, realizando-se a completa dispersão desta que na sequência foi transferida para o ultrassom do equipamento.

Os parâmetros utilizados foram ajustados para 3 corridas de 30 segundos cada uma, sendo cada resultado obtido uma média de 3 leituras da amostra. O índice de refração utilizado para a amostra foi de 2,51 e para a água de 1,33. O ultrassom foi utilizado em sua potência máxima (40 W), não sendo esta uma potência alta o suficiente para descaracterizar a amostra. O tempo total em que a amostra ficou exposta ao ultrassom foi de 180 segundos. As análises das amostras estudadas foram realizadas utilizando-se o programa Microtrac FLEX.

## **4.8 Caracterizações – massas negativas produzidas**

Antes da etapa de empaste na produção das placas negativas, foram realizadas as análises de determinação de umidade e densidade para controle das massas negativas produzidas.

### **4.8.1 Determinação de umidade**

As análises de umidade das amostras de massas negativas produzidas foram realizadas em um equipamento da marca NZ Philpolymer, modelo SFY 60. Inicialmente realizou-se a tara da balança com as placas de petri onde foram realizadas as análises. A análise foi realizada coletando entre 3 a 5 g das massas negativas produzidas e colocando estas nas placas de petri que tinham um diâmetro de 38 cm. As amostras foram pressionadas nas placas de petri antes do teste, para que houvesse um aumento de área.

As análises foram realizadas com um aquecimento das amostras em uma temperatura de 125 °C. A determinação da umidade foi medida em uma balança com precisão de  $\pm 0,01$  % durante o processo de secagem.

### **4.8.2 Determinação de densidade**

As determinações das densidades das massas negativas produzidas foram realizadas em um pequeno recipiente de plástico com sua massa e volume determinados previamente. Preencheu-se este recipiente com as amostras produzidas e mediu-se novamente a massa deste contendo as massas negativas. Pela diferença das massas medidas e com o volume do recipiente calculou-se as densidades das amostras.

## **4.9 Caracterizações – placas negativas curadas**

As placas negativas convencionais e as placas negativas produzidas contendo os aditivos carbônicos sintetizados também foram analisadas a partir das caracterizações de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo realizadas além das caracterizações citadas as determinações dos teores de chumbo-livre e determinações de macroporosidade das massas negativas fabricadas.

#### 4.9.1 Determinação do teor de chumbo-livre em placas curadas

A determinação do teor de chumbo-livre das placas negativas produzidas é ilustrada nas Figura 12 e Figura 13. Inicialmente realizou-se a preparação das placas a serem analisadas, onde cada uma dessas passou por um processo de secagem em uma estufa a 105 °C por 1 hora. Posteriormente pegou-se as placas e, com o auxílio de uma espátula, removeu-se a amostra de massa curada das grades, macerando-se esta em um almofariz com um pistilo. Mediu-se 10 g das amostras maceradas e misturou-se com 100 mL de uma solução de ácido acético 50 % (v/v) em um béquer de 250 mL.

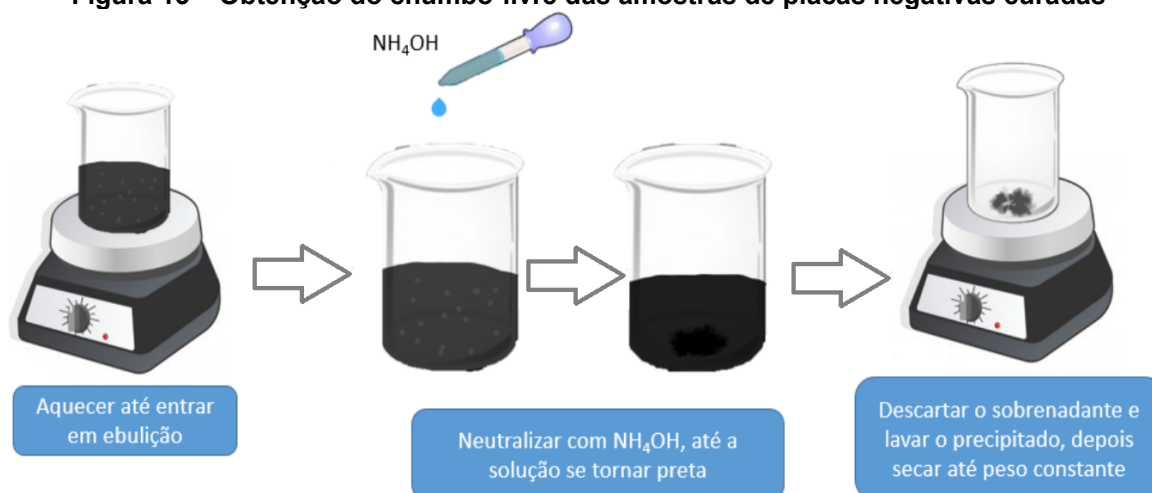
**Figura 12 – Pré-preparo das amostras e início do teste de determinação de chumbo-livre em placas curadas**



Fonte: O próprio autor

Em seguida, aqueceu-se as misturas até as fases líquidas entrarem em ebulição (~250 °C), adicionando-se posteriormente, de maneira lenta, uma solução de hidróxido de amônio 30 % (m/m), com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, até que a solução apresentasse uma coloração mais escura que a inicial e houvesse a formação de uma espuma superficial. Neste momento da análise há a formação de um precipitado, correspondente ao chumbo-livre (chumbo metálico), e a dissolução de todos os óxidos, sulfatos e carbonatos presentes inicialmente nas amostras analisadas.

**Figura 13 – Obtenção do chumbo-livre das amostras de placas negativas curadas**



**Fonte: O próprio autor**

Com isso, a fase líquida de cada uma das análises pode ser desprezada e os precipitados passaram por processos de 2 a 3 lavagens com água ultrapura. Os precipitados lavados foram então secos em uma chapa aquecedora em uma temperatura de 150 °C, até que se observasse que toda a umidade presente anteriormente nas amostras fosse retirada. Após processo de secagem, os precipitados tiveram suas massas medidas e assim os teores (frações em massa) de chumbo-livre puderam ser determinados.

#### 4.9.2 Difração de raios-X

Nas análises das placas negativas produzidas, inicialmente essas passaram por um processo de secagem em uma estufa a 105 °C por 1 hora. Após isto, pegou-se as placas e, com o auxílio de uma espátula, removeu-se a amostra de massa curada das grades, macerando-se esta logo em seguida em um almofariz com um pistilo. Em seguida, as amostras moídas foram colocadas nos porta amostras e utilizou-se os mesmos parâmetros de análise citados anteriormente para as análises das amostras carbônicas, com exceção dos ângulos de varredura da amostra, que para estas foram utilizados de 10° a 90°.

As fases cristalinas presentes nas amostras analisadas foram identificadas utilizando o programa DIFFRAC.EVA. As fases cristalinas presentes nas placas negativas estudadas foram quantificadas pelo método de Rietveld por meio do programa DIFFRAC.TOPAS.

#### 4.9.3 Microscopia eletrônica de varredura

Como pré-preparo da amostra, retirou-se um pequeno pedaço da amostra e realizou-se o processo de metalização com ouro desta. Após isto as amostras metalizadas foram fixadas no porta amostra do equipamento e as micrografias foram obtidas utilizando-se os mesmos parâmetros citados anteriormente para as amostras de materiais carbônicos. As análises das amostras estudadas foram realizadas utilizando-se o programa Hitachi TM3000.

#### 4.9.4 Determinação da macroporosidade

Nas análises realizadas para determinação da macroporosidade, as placas negativas produzidas foram levadas para uma estufa a 50 °C por uma hora, para que toda a umidade das placas fosse retirada. Posteriormente ao processo de secagem, esperou-se até que as placas atingissem a temperatura ambiente (~ 25 °C), medindo suas massas ( $m_{pls}$ ) em seguida. Após isto as placas foram totalmente imersas em recipientes com água deionizada a temperatura ambiente (~ 25 °C), sendo esses recipientes colocados em um dessecador. Esses recipientes foram deixados sob pressão reduzida (com o auxílio de uma bomba de vácuo) por 10 minutos, até que todo o ar existente nos poros das pastas fosse retirado. A pressão foi equilibrada aos poucos com a ambiente, preenchendo assim com água os poros que anteriormente estavam com ar. As placas então foram retiradas dos recipientes e deixadas suspensas até que todo o excesso de água fosse retirado, e assim suas massas ( $m_{plu}$ ) foram novamente medidas. A diferença entre as massas das placas úmidas e das massas das placas secas resultam nas massas de água que preencheram os poros das placas ( $m_{poros}$ ). Tendo a densidade da água determinou-se o volume de água que preencheu todos os poros das placas, que é igual ao volume dos poros ( $V_{poros}$ ).

A porosidade é expressa pela fração em volume, isto é, a razão entre o volume total de poros e o volume total do material (das massas das placas secas). Os volumes totais das massas das placas foram obtidos a partir do conhecimento das densidades dos componentes presentes nesta e de seus teores (frações em massa) que foram obtidos a partir da caracterização de difração de raios-X. A Tabela 2 apresenta as densidades dos constituintes das placas negativas curadas produzidas que foram utilizadas para os cálculos da macroporosidade.

Tabela 2 – Densidade ( $\rho$ ) dos constituintes principais de placas negativas curadas	
Componente	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
$3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3BS)	6,50
$4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ (4BS)	8,15
Pb	11,35
t-PbO	9,35
o-PbO	9,64
$\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	7,07

Fonte: Adaptado de PAVLOV, D. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier, 2011.

## 4.10 Caracterizações – testes elétricos

### 4.10.1 Produção das células e processos de *soaking* e formação

Os testes elétricos foram realizados em 5 células montadas, sendo cada uma dessas compostas por uma das formulações propostas neste trabalho para as placas negativas produzidas, nomeadas como convencionais e contendo adições de grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas e óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas. Cada célula montada foi composta por duas placas positivas e uma placa negativa, onde a placa negativa foi envelopada em um separador de polietileno, intercalando as placas com diferentes polaridades. Para a realização dos testes elétricos, em cada uma das placas foram soldados contatos elétricos compostos de uma liga chumbo-estanho, sendo este processo mostrado na Figura 14.

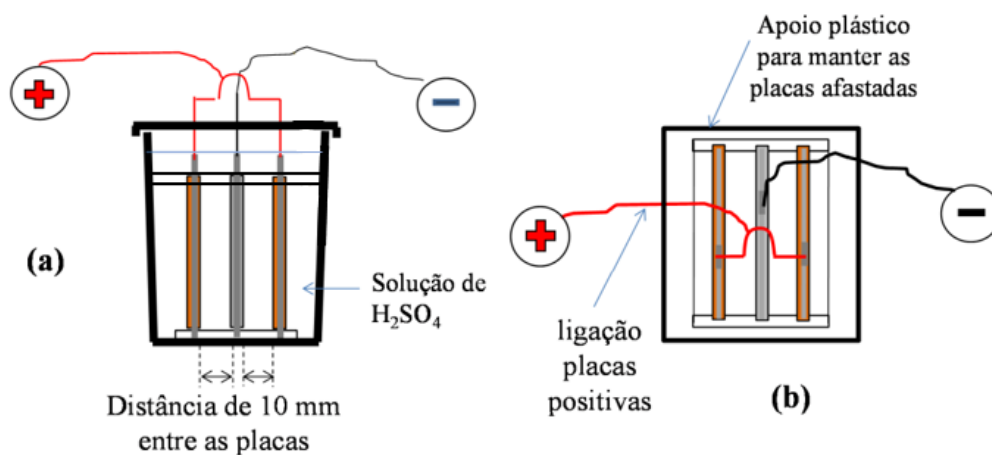
Figura 14 - Imagem ilustrativa do processo de soldagem de placas curadas para realização de testes elétricos



Fonte: O próprio autor

As três placas que compõem cada célula foram coladas em recipientes de plástico comercialmente vendidos para baterias chumbo-ácido, havendo uma distância de aproximadamente 10 mm entre cada uma das placas. Neste recipiente as placas foram mergulhadas em uma solução de ácido sulfúrico de densidade de  $1,065 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para o processo conhecido como “soaking”, ficando por um período total de 60 minutos sem a passagem de corrente elétrica. A Figura 15 mostra um desenho ilustrativo com uma visão frontal e uma visão vertical das células montadas contendo as placas curadas positivas e negativas.

**Figura 15 - Desenho ilustrativo das células montadas contendo placas negativas e positiva, mostrando: (a) Visão frontal, (b) Visão vertical**



Fonte: Adaptado de TSURUMAKI, M. Carbono no material ativo de baterias chumbo-ácido. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015

Posteriormente as células passaram pelo processo de formação no equipamento de teste de baterias da marca Arbin, modelo BT-M-25. O processo de formação ocorreu no mesmo recipiente, sendo realizado com a célula preenchida com uma solução de ácido sulfúrico de densidade de  $1,065 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  por um período total de 26,2 horas.

A partir da massa seca de cada uma das placas negativas utilizadas (massa sem a presença da grade), determinou-se sua capacidade teórica e aplicou-se um fator de carga de 3,2 vezes este valor. Considerando isto e sabendo que a densidade de corrente deve se manter abaixo de  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  devido a reações secundárias, o algoritmo mostrado na Tabela 3 foi empregado para o processo de formação das células montadas, sendo composto de um total de 9 estágios de carga.

**Tabela 3 – Algoritmo do processo de formação das células fabricadas**

Estágio	Operação	i / A	t / h
1	Carga	0,045 C	0,40
2	Carga	0,050 C	0,40
3	Carga	0,080 C	0,40
4	Carga	0,150 C	0,80
5	Carga	0,200 C	5,00
6	Carga	0,180 C	5,00
7	Repouso	-	1,00
8	Carga	0,150 C	4,50
9	Carga	0,050 C	8,70
<b>Total</b>	-	-	26,2

\*C = capacidade em regime de vinte horas

Fonte: O próprio autor

Após a formação, realizou-se um tempo de descanso de 12 horas para estabilização das reações químicas. Em seguida, a solução foi substituída por outra de densidade de  $1,265 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a partir do procedimento conhecido como tombamento na indústria de baterias.

Na Figura 16 são mostradas as células produzidas conectadas ao equipamento da marca Arbin para realização dos testes elétricos posteriores em banhos com temperatura controlada.

**Figura 16 – Imagem das células produzidas nos testes elétricos em banhos com temperatura controlada**



Fonte: O próprio autor



#### 4.10.2 Ensaio de capacidade em regime de vinte horas ( $C_{r,20}$ )

A capacidade de uma célula consiste na quantidade de energia armazenada (carga elétrica armazenada) por esta, normalmente expressa na unidade de ampère-hora ( $A \cdot h$ ). Na indústria de baterias chumbo-ácido voltadas para o setor automotivo, a capacidade nominal é expressa normalmente com testes no regime de vinte horas ( $C_{r,20}$ ). Para se obter a capacidade de cada uma das células estudadas foi necessário apenas um ciclo de descarga, já que estas encontravam-se carregadas após o processo de formação.

Para este ensaio seguiu-se a norma ABNT NBR 15940, sendo feito com as células em um banho termostaticado na temperatura de  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ , no máximo 48 horas após as células terem atingido suas plenas cargas. A  $C_{r,20}$  é o produto do tempo total de descarga ( $t$ ) pela corrente utilizada no ensaio de descarga no regime de 20 horas ( $I_{20}$ ), segundo a Equação 10 (ABNT, 2016). Neste ensaio foram registrados os tempos de descarga com as correntes constantes  $I_{20}$ , até atingir a tensão ( $U$ ) de 1,75 V.

$$C_{r,20} = I_{20} \cdot t \quad \text{Equação 10}$$

A corrente  $I_{20}$  foi determinada a partir do conhecimento da capacidade nominal da bateria, que é a carga elétrica que a bateria pode fornecer com esta corrente até a tensão final de 10,5 V. Sendo a capacidade nominal estimada para uma célula de 12 A·h, de acordo com a Equação 11 observa-se que a corrente  $I_{20}$  deve ser de 0,6 A.

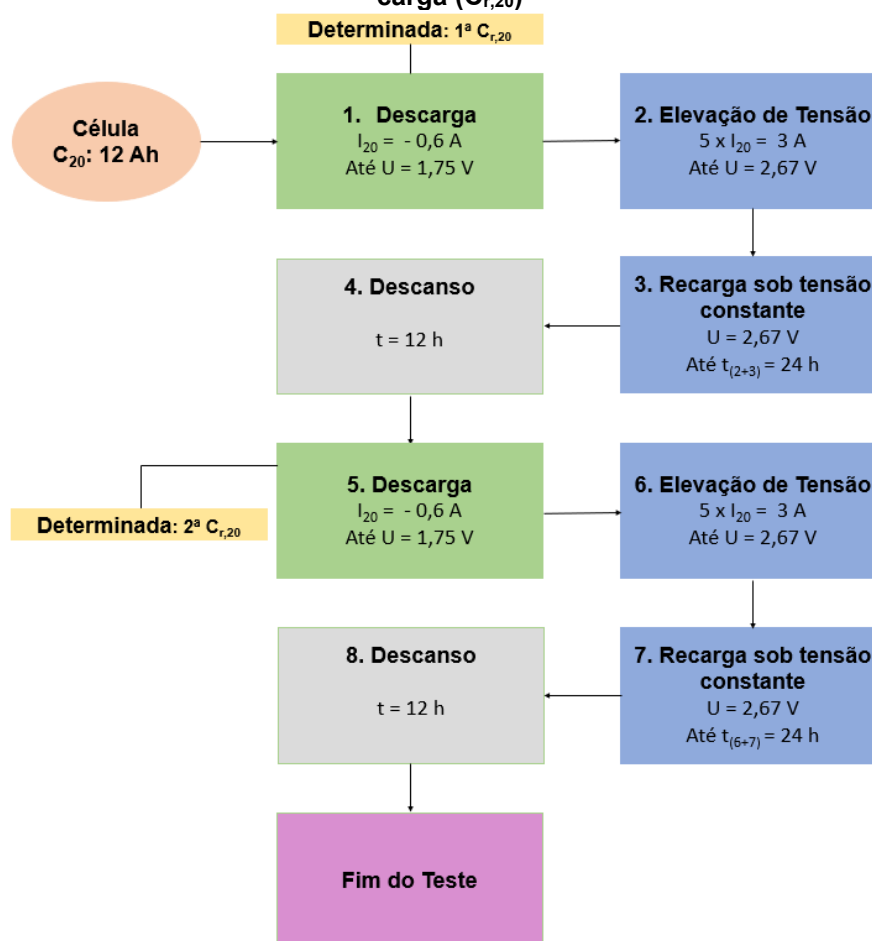
$$I_{20} = \frac{C_{20}}{20 \text{ h}} \quad \text{Equação 11}$$

O teste de capacidade real no regime de vinte horas foi realizado por duas vezes em cada uma das células montadas. Na Figura 17 apresenta-se o fluxograma de blocos do teste realizado de capacidade real. Neste procedimento as descargas ocorrem em correntes constantes  $I_{20}$  iguais a 0,6 A, enquanto que as cargas ocorrem em correntes constantes iguais a 3 A ( $5 \cdot I_{20}$ ).

Este teste inicia-se com uma descarga a uma corrente constante de 0,6 A até a tensão de 1,75 V (etapa 1), determinando-se a primeira  $C_{r,20}$  a partir da corrente liberada pela célula com relação ao tempo de descarga. Após isto foi realizado um processo de carga nas células em duas etapas, sendo a primeira uma elevação da

tensão das células até 2,67 V em uma corrente constante de 3 A (etapa 2) e uma segunda etapa de recarga sob tensão constante de 2,67 V (etapa 3), até que as duas etapas somadas de carga resultem em uma duração de 24 horas, prosseguindo posteriormente para um descanso de 12 horas (etapa 4) sem a passagem de corrente elétrica. Após isto, as células passaram novamente pelas mesmas etapas de descarga, carga e descanso descritas acima (etapas 5, 6, 7 e 8), realizando-se assim este ensaio em duplicata e finalizando a análise a seguir. A coleta e análise dos dados obtidos neste ensaio foram realizadas utilizando-se o programa Data Watcher que se encontra nos computadores interligados ao ciclador da marca Arbin.

**Figura 17 – Fluxograma de blocos do ensaio realizado de capacidade de armazenamento de carga ( $C_{r,20}$ )**



Fonte: O próprio autor

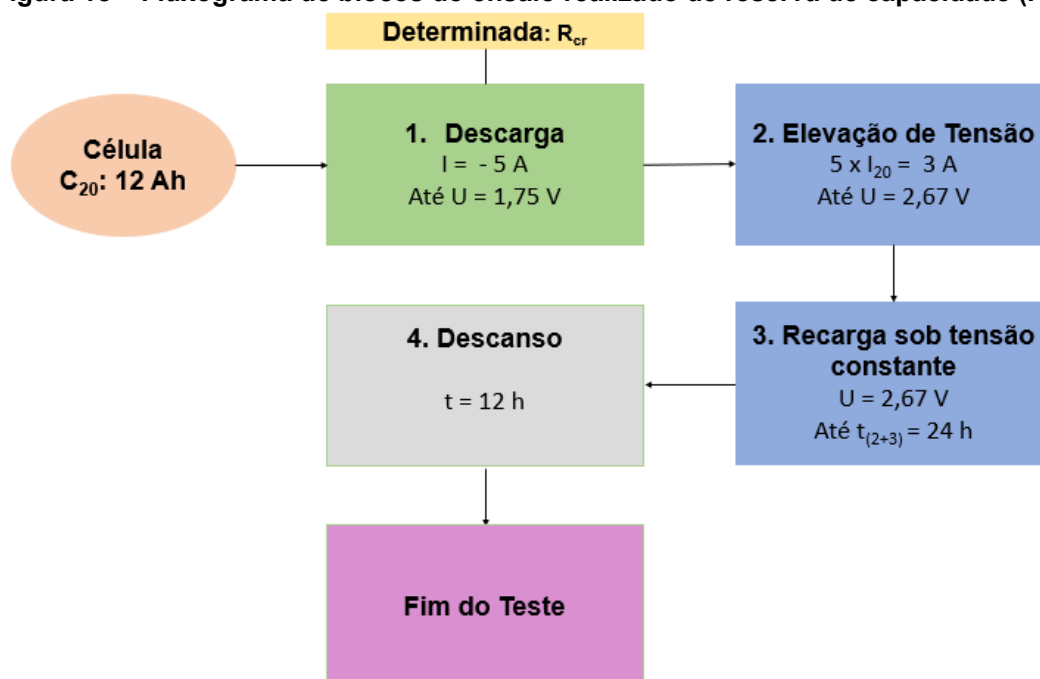
#### 4.10.3 Ensaio de reserva de capacidade ( $R_{Cr}$ )

A reserva de capacidade consiste no tempo, normalmente dado em minutos, que uma célula permanece em um regime de descarga com corrente de 5 A até atingir a tensão de 1,75 V. Para o ensaio elétrico em questão seguiu-se novamente a norma

ABNT NBR 15940, sendo feito com as células em um banho termostático na temperatura de  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ , no máximo 48 horas após as células terem atingido suas plenas cargas (ABNT, 2016).

Na Figura 18 apresenta-se o fluxograma de blocos do teste realizado de reserva de capacidade. Este teste inicia-se com uma descarga a uma corrente constante de 5 A até que a tensão da célula chegue em 1,75 V (etapa 1), determinando a  $R_{cr}$ , que é o tempo necessário para a completa descarga nesta etapa. Após isto, realizou-se um processo de plena carga nas células em duas etapas, sendo a primeira de elevação de tensão até 2,67 V em uma corrente constante de 3 A (etapa 2) e uma segunda etapa de recarga sob tensão constante de 2,67 V (etapa 3) até que as duas etapas somadas de carga resultem em um tempo máximo de 24 horas totais. Em seguida realizou-se um processo de descanso para as células sem a passagem de corrente elétrica por um período de 12 horas, finalizando-se o teste posteriormente. A coleta e análise dos dados obtidos neste ensaio foram realizadas também utilizando-se o programa Data Watcher que se encontra nos computadores interligados ao ciclador da marca Arbin.

Figura 18 – Fluxograma de blocos do ensaio realizado de reserva de capacidade ( $R_{cr}$ )



Fonte: O próprio autor

#### 4.10.4 Ensaio de durabilidade em ciclos 17,5 % de profundidade de descarga (DoD)

Os ensaios de durabilidade realizados nas células em estudo foram executados seguindo o teste de ciclos à 17,5 % de profundidade de descarga da norma VW 75073 que é voltada para baterias SLI (baterias que fornecem energia, normalmente voltadas para veículos convencionais, para partida, iluminação e ignição) com aplicação em sistemas elétricos de 12 V (VW, 2017). Este teste avalia a habilidade de uma bateria fornecer energia sob condições cíclicas em um estado parcial de carga (YANASE, 2021). Este ensaio normalmente é apresentado na literatura para verificar o desempenho de baterias no sistema “*Start Stop*” (TSURUMAKI, 2015; FERNANDEZ, 2020).

O teste de durabilidade foi realizado com as células em um banho termostaticado na temperatura de  $(26 \pm 1) ^\circ\text{C}$  em uma sala com ambiente climatizado e contendo exaustão. Na Figura 19 apresenta-se o fluxograma de blocos do teste realizado de durabilidade em ciclos de 17,5 % DoD.

O ensaio inicia-se com uma descarga para chegada das células em um estado parcial de carga de 50 %, sendo esta com uma corrente constante de  $4 \cdot I_{r,20}$ . A  $I_{r,20}$  pode ser obtida a partir da Equação 12, levando em consideração a capacidade real ( $C_{r,20}$ ) obtida no teste descrito na seção 4.10.2.

$$I_{r,20} = \frac{C_{r,20}}{20 \text{ h}} \quad \text{Equação 12}$$

Esta descarga a corrente constante tem duração total de 150 minutos, tendo como critério de morte da célula a chegada em uma tensão igual ou inferior a 1,67 V (etapa 1). Se a tensão atingir esses valores, a célula seguirá para uma recarga pós falha (etapa 7). Se as células atingirem o tempo total sem chegarem na tensão de corte, estas seguem para os passos posteriores de microciclos.

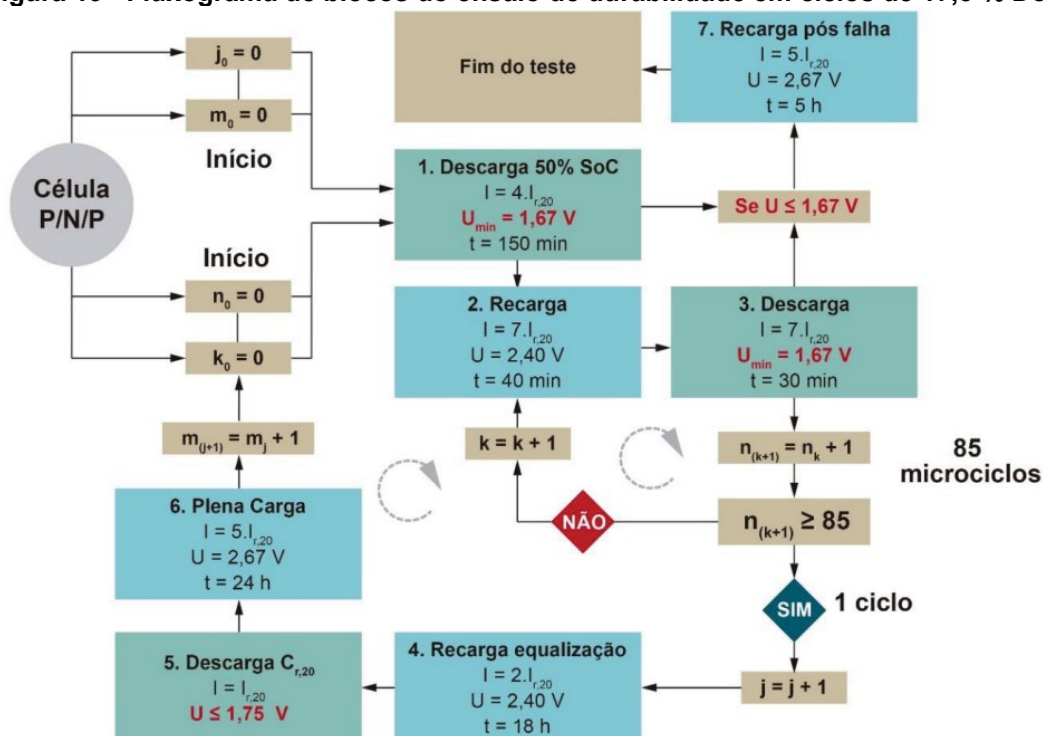
Posteriormente as células passaram por um processo de recarga em tensão constante de 2,4 V, com corrente máxima de  $7 \cdot I_{r,20}$ , por um período total de 40 minutos (etapa 2), seguindo para um processo de descarga à 17,5 % DoD, que foi realizado com uma corrente constante de  $7 \cdot I_{r,20}$  por um período de 30 minutos (etapa 3). Nesta etapa de descarga novamente utiliza-se como tensão de corte valores iguais ou inferiores a 1,67 V, com as células seguindo para a recarga pós falha (etapa 7) nestes

casos. Foram realizados 85 microciclos de carga e descarga repetindo-se as etapas 2 e 3.

Posteriormente seguiu-se para um processo de recarga de equalização a tensão constante de 2,67 V, com corrente máxima de  $2 \cdot I_{r,20}$ , por um período total de 18 horas (etapa 4). Após isto, realizou-se um processo de descarga de capacidade semelhante ao citado na seção 4.10.2, com corrente constante  $I_{r,20}$  até atingir uma tensão igual ou inferior a 1,75 V (etapa 5). Por fim, realizou-se um processo de plena carga sob tensão constante de 2,67 V e com corrente máxima de  $5 \cdot I_{r,20}$  durante um período de 24 horas (etapa 6). Completando-se as etapas descritas anteriormente considera-se que as células completaram um ciclo completo neste ensaio.

Ao atingir as tensões de corte citadas nas etapas 1 e 3, as células foram levadas para um processo de recarga pós falha, ocorrendo este sob tensão constante de 2,67 V e com uma corrente máxima de  $5 \cdot I_{r,20}$  por um período de 5 horas (etapa 7). As células foram cicladas até atingirem as tensões de corte e posteriormente a etapa de recarga pós falha.

Figura 19 - Fluxograma de blocos do ensaio de durabilidade em ciclos de 17,5 % DoD



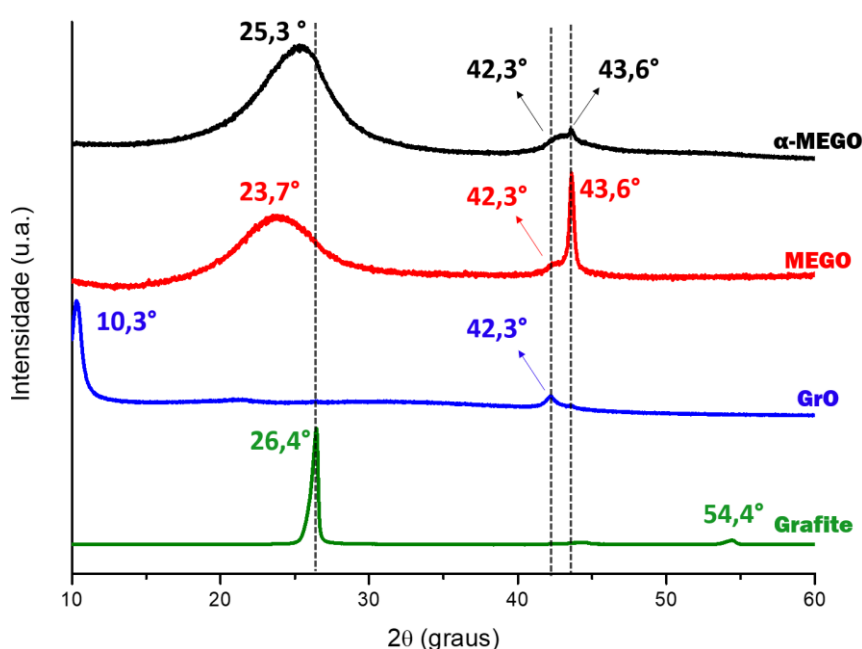
Fonte: YANASE, E. H. Obtenção de compósitos de grafite esfoliado dopado com grupos de nitrogênio (GN) e óxidos de PbO/ZnO em moinho de alta energia. 2021. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos derivados de carbono sintetizados

Os materiais à base de carbono estudados foram analisados por difração de raios-X (DRX). Na Figura 20 são mostrados e comparados os difratogramas obtidos para os diferentes materiais de interesse, sendo esses o grafite puro (em verde), GrO (em azul), MEGO (em vermelho) e  $\alpha$ -MEGO (em preto).

Figura 20 – Difratogramas de difração de raios-X obtidos dos derivados de carbono sintetizados



Fonte: O próprio autor

Observa-se no difratograma obtido para o grafite precursor da marca Alfa Aesar que existe a presença de um pico de reflexão fino e intenso em  $26,4^\circ$  relativo ao plano (002), sendo este característico de uma distância entre folhas de grafeno de 0,34 nm nesta estrutura. Acrescenta-se ainda o aparecimento de outro pico característico do grafite com menor intensidade em  $54,4^\circ$  relativo ao plano (004) (MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013; ANAKLI, AKSOY, 2019; POPOVA, 2017).

Analisando-se o difratograma obtido para o óxido de grafite (GrO) observa-se que existe o aparecimento, se comparado ao grafite puro precursor, de um pico de reflexão intenso em  $10,3^\circ$  relativo ao plano (002), indicando um aumento do espaço entre camadas devido à intercalação por grupos oxigenados ou por água adsorvida. A presença deste pico se refere à presença de empilhamento de folhas de óxido de

grafeno, com um espaçamento entre camada de 0,85 nm, obtendo-se assim um aumento de 2,5 vezes no espaçamento entre camadas se comparado a estrutura cristalina do grafite. Este espaçamento pode variar dependendo do grau de oxidação, do número de camadas de água presentes entre as camadas de grafeno e até mesmo da forma de preparação da amostra de GrO para a medida de DRX (MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013). Acrescenta-se ainda o aparecimento de um pico de maior intensidade em  $42,3^\circ$  referente ao plano (100), característico do grafite com estrutura hexagonal, indicando a presença de locais sem a intercalação de grupos oxigenados e água adsorvida na estrutura do GrO (VIEIRA, et al., 2017).

Sendo assim, por meio dos difratogramas obtidos para o grafite e para o óxido de grafite, indica-se que o processo de oxidação por método de Hummers modificado foi eficientemente realizado, com a presença de picos correlacionados a intercalação de grupos oxigenados ( $10,3^\circ$ ) e com o desaparecimento de picos característicos do plano (002) do grafite ( $26,4^\circ$ ), confirmando um aumento do espaçamento entre camadas de grafeno na estrutura do GrO.

Observando-se o difratograma obtido para o óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO), verifica-se o aparecimento de um pico de reflexão largo centrado em  $23,7^\circ$  referente ao plano (002), sendo este relativo a um espaçamento entre camadas de grafeno de 0,37 nm, apresentando assim um maior espaçamento e um arranjo diferente do que o grafite puro. Visualiza-se ainda o aparecimento de picos em  $42,3^\circ$  e  $43,6^\circ$  referentes aos planos (100) e (101), sendo esses relacionados com reflexões devido a estruturas hexagonais do grafite (MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013; VIEIRA, et al., 2017; BOUKHOUBZA, et al., 2019; RUOFF, et al., 2010).

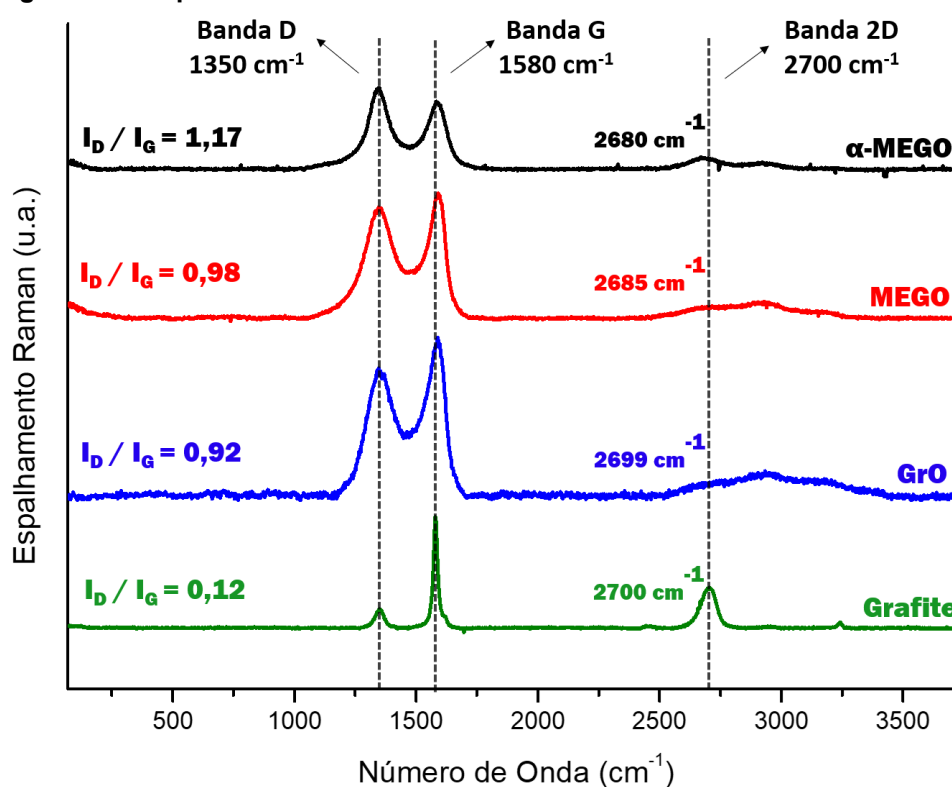
Com isso, conclui-se que o processo de redução e esfoliação por micro-ondas foi eficiente, com o desaparecimento do pico característico de intercalação por grupos oxigenados em  $10,3^\circ$  (redução) e aparecimento do pico característico largo e centrado em  $23,7^\circ$  relativo a folhas de grafeno pouca empilhadas (esfoliação).

Comparando-se agora o difratograma do  $\alpha$ -MEGO e do MEGO, verifica-se um deslocamento do pico de reflexão largo referente ao plano (002), sendo este centrado em  $25,3^\circ$  e relativo a um espaçamento entre camadas de grafeno de 0,35 nm, tendo assim um menor espaçamento entre as camadas fracamente empilhadas de grafeno. No  $\alpha$ -MEGO ainda são observados os mesmos picos em  $42,3^\circ$  e  $43,6^\circ$  referentes aos planos (100) e (101) anteriormente comentados (MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013; VIEIRA, et al., 2017; HUANG, et al., 2018). Entretanto, esses picos têm menor

intensidade no  $\alpha$ -MEGO com relação ao MEGO, estando mais próximo de um perfil de óxidos de grafeno reduzido (rGO) já reportado na literatura do que o difratograma obtido para o MEGO (XIE, ZHOU, HUANG, 2019). Além disso, no difratograma do  $\alpha$ -MEGO, observa-se a ausência do pico relacionado a funcionalização do material com grupos oxigenados (em torno de  $10^\circ$ ), indicando que o processo térmico realizado leva a uma mudança estrutural do material sintetizado, porém com um pequeno teor de funcionalização presente na amostra, ao contrário do mostrado por RUOFF e seus colaboradores, no qual se apresenta um material com alto teor de funcionalização (RUOFF, et al., 2011).

As diferentes amostras também foram analisadas por espectroscopia RAMAN, sendo os resultados mostrados na Figura 21.

Figura 21 – Espectros RAMAN obtidos dos derivados de carbono sintetizados



Fonte: O próprio autor

No espectro RAMAN do grafeno e derivados existem diversas bandas, sendo as mais citadas as bandas D, G e 2D. A banda D surge através do aparecimento de defeitos estruturais criados pela inserção de grupamentos oxigenados no plano do carbono, havendo muitas vezes a presença de bordas apresentando ligações incompletas (efeito de borda). Esta banda também pode ser devido a formação de



carbonos com hibridização  $sp^3$ . A intensidade da banda D diminui com o aumento da cristalinidade do carbono e, conseqüentemente, com a diminuição da quantidade de defeitos (PEREIRA, et al., 2019; SILVA, 2018; MATOS, 2015).

A banda G está associada à vibração no plano de átomos de carbono  $sp^2$  devido aos modos vibracionais presentes nas ligações C=C, sendo característica de todos os materiais carbonáceos com essa hibridização. Com isso, esta banda reflete a qualidade da rede gráfitica do material estudado (PEREIRA, et al., 2019).

O aparecimento da banda 2D é relacionada ao espalhamento de segunda ordem da banda D e pode trazer informações relacionadas ao número de camadas de grafeno, sendo um importante aspecto para comprovar a eficiência de métodos de redução. Uma vez que a estrutura eletrônica do carbono se altera com o empilhamento de camadas, tais mudanças podem ser acompanhadas pelo comportamento da banda 2D por causa do fenômeno de dupla ressonância, que é mais sensível para esta banda (PEREIRA, et al., 2019).

A transição do grafite para outros materiais de carbono, como para óxidos de grafite (GrO) e óxidos de grafeno reduzidos (rGO), produz efeitos pronunciados em espectros RAMAN, especialmente com relação a razão entre as áreas das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ). Essa razão pode ser utilizada como ferramenta qualitativa para a avaliação dos defeitos estruturais de materiais carbonáceos. A obtenção de valores de  $I_D/I_G > 1$  indicam a interrupção na hibridização  $sp^2$  devido à presença de grandes teores de defeitos na estrutura molecular, enquanto que a obtenção de valores de  $I_D/I_G < 1$  indicam materiais com menores teores de defeitos estruturais e, conseqüentemente, uma melhor rede gráfitica (PEREIRA, et al., 2019; MATOS, 2015).

Observando-se o espectro RAMAN obtido para o grafite, verifica-se a presença de poucos defeitos em sua estrutura, sendo isto evidenciado pela baixa intensidade relativa da banda D e da alta intensidade relativa da banda G, obtendo-se um valor ( $I_D/I_G$ ) de 0,12, o que vai de encontro com a literatura para grafites puros (DOMINGUES, 2013; MATOS, 2015; MOREIRA, 2018).

Com o processo de oxidação do grafite por método de Hummers modificado realizado, observa-se um aumento da intensidade relativa da banda D do óxido de grafite (GrO) se comparado ao grafite, apresentando um comportamento esperado devido a presença de ligações incompletas e grupos oxigenados ligados à estrutura cristalina do carbono e, conseqüentemente, a presença de um maior teor de defeitos (DOMINGUES, 2013). Observa-se também um aumento da razão  $I_D/I_G$  para o óxido

de grafite, no valor de 0,92, indicando um eficiente processo de oxidação do material de partida com valores de acordo com o encontrado na literatura para óxidos de grafite (KYMAKIS, et al., 2014).

Após o processo de esfoliação por micro-ondas, observou-se um pequeno aumento da intensidade relativa da banda D do MEGO se comparado ao material precursor GrO, com razão  $I_D/I_G$  de 0,98. Como analisado por meio da técnica de difração de raios-X, a esfoliação por micro-ondas do material leva a uma perda dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GrO, e com isto um fenômeno conhecido como efeito de borda aparece no MEGO, que é um aumento no número de planos de borda em função do elevado número de camadas de grafeno isoladas, além de um aumento de defeitos do tipo “stone wales”, onde estruturas na forma de pentágonos e heptágonos começam a aparecer na estrutura cristalina do material. Apesar da pequena diferença entre intensidades relativas das bandas D e G do GrO e do MEGO, esses fenômenos podem explicar o aumento da razão  $I_D/I_G$  obtida nos materiais estudados (MATOS, 2015).

Além disso, observou-se que o MEGO apresentou a banda 2D deslocada em comparação ao óxido de grafite (GrO) e ao grafite puro, centrada em  $2685\text{ cm}^{-1}$  e sobreposta a outras bandas de menor intensidade no espectro RAMAN. O deslocamento da banda 2D para menores números de onda indica que o MEGO produzido (óxido de grafeno reduzido) apresenta menor número de camadas de grafeno empilhadas se comparado aos seus precursores (PEREIRA, et al., 2019; HIDAYAH, et al., 2017).

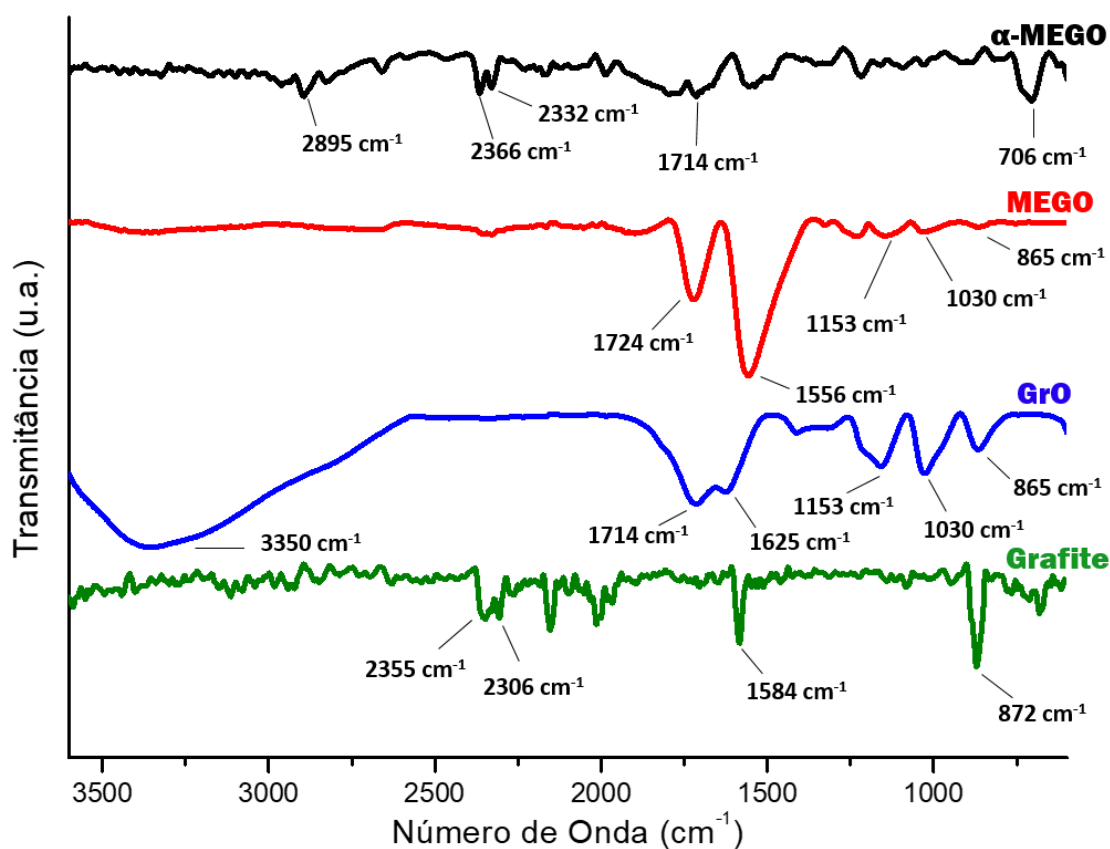
Após o processo de funcionalização por tratamento térmico com KOH, observa-se que o  $\alpha$ -MEGO apresentou um aumento da intensidade relativa de sua banda D se comparado ao seu precursor (MEGO), com razão  $I_D/I_G$  de 1,17. Como observado pela técnica de difração de raios-X, o processo de tratamento térmico levou a um material mais reduzido se comparado ao MEGO, tendo um menor espaçamento entre as camadas de grafeno devido a retirada de grupos oxigenados proveniente do óxido de grafite. Esse comportamento pode ser confirmado pelo espectro RAMAN, em que o perfil traçado se apresenta em conformidade com espectros relacionados na literatura com óxidos de grafeno reduzidos (KYMAKIS, et al., 2014). O aumento na intensidade da banda D pode ser relacionado a perda de grupos oxigenados e a reorganização da estrutura do  $\alpha$ -MEGO, ocasionando a presença de defeitos devido

a efeitos de borda e defeitos tipo “stone wales”, sendo esses mais preponderantes neste composto do que no MEGO (MATOS, 2015).

No espectro RAMAN obtido do  $\alpha$ -MEGO observa-se ainda a presença da banda 2D deslocada e mais definida com relação ao espectro RAMAN obtido para o MEGO, estando centrada em  $2680\text{ cm}^{-1}$ . Apesar disto, por estar conjugada com outras bandas presentes na região e por apresentar uma pequena intensidade, indica-se que este material permanece sendo composto por múltiplas camadas de grafeno empilhadas (PEREIRA, et al., 2019; HIDAYAH, et al., 2017).

As amostras também foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sendo os resultados mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Espectros de infravermelho obtidos dos derivados de carbono sintetizados



Fonte: O próprio autor

Observa-se no espectro obtido para o grafite que este não apresenta bandas com grandes intensidades quando comparado aos espectros obtidos para o óxido de grafite (GrO) e para o óxido de grafite esfoliado por micro-ondas (MEGO), sendo isto em virtude do grafite consistir em uma matriz carbônica que não possui dipolos permanentes em sua estrutura molecular, não havendo assim o aparecimento de

bandas definidas por meio do infravermelho (MOREIRA, 2018). Entretanto, foi possível observar bandas de pequena intensidade em  $1584\text{ cm}^{-1}$ , devido a vibrações da ligação C=C, e em  $872\text{ cm}^{-1}$ , devido as vibrações de deformação da ligação C-H. Além disso, outras bandas de pequena intensidade foram identificadas em  $2355\text{ cm}^{-1}$  e  $2306\text{ cm}^{-1}$ , sendo essas relacionadas as vibrações de alongamento assimétrico de moléculas de  $\text{CO}_2$  presentes no ambiente (DOMINGUES, 2013; LEE, et al., 2014; HAYYAN, et al., 2015; BACH, et al., 2019).

Analisando-se o espectro obtido para o óxido de grafite (GrO), observa-se o aparecimento de uma banda característica alargada e centrada em  $3350\text{ cm}^{-1}$  com grande intensidade devido ao estiramento da ligação O-H referente as moléculas de água e grupos hidroxilas presentes na estrutura do GrO. Além disso, observa-se ainda bandas em  $1714\text{ cm}^{-1}$ , relacionada as vibrações de estiramento da ligação C=O em carbonilas e carboxilas, em  $1625\text{ cm}^{-1}$ , devido a ligações C=C em aromáticos, ou mais provavelmente a deformação angular de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas, em  $1153\text{ cm}^{-1}$ , devido as vibrações de estiramento relacionadas as ligações C-O-C, em  $1030\text{ cm}^{-1}$ , característico de vibrações de estiramento dos grupos C-O, e em  $865\text{ cm}^{-1}$ , relacionada as vibrações de deformação da ligação C-H (DOMINGUES, 2013; MATOS, 2015; SILVA, 2018; SHULGA, SHULGA, PARKHOMENKO, 2015; TANG, et al., 2018; CHEN, et al., 2017).

Os resultados da técnica de espectroscopia no infravermelho para o óxido de grafite (GrO) corroboram com os outros resultados, indicando que o processo de oxidação a partir do método de Hummers modificado foi eficientemente realizado, onde grupamentos oxigenados foram inseridos entre as camadas de grafeno na estrutura do grafite.

Observando-se o espectro obtido para o óxido de grafite esfoliado por micro-ondas (MEGO), verifica-se o desaparecimento da banda característica centrada em  $3350\text{ cm}^{-1}$  visível no espectro do GrO, proveniente de moléculas de água adsorvidas e grupamentos hidroxilas presentes na estrutura desta amostra, devido ao processo de redução exercido pela metodologia de esfoliação por micro-ondas. Entretanto, ainda são observadas bandas correlacionadas a grupamentos oxigenados ligados a estrutura carbônica e outras bandas relevantes, como em  $1724\text{ cm}^{-1}$ , relacionada as vibrações de estiramento dos grupos C-O, em  $1556\text{ cm}^{-1}$ , relacionada as vibrações de estiramento das ligações carbono-carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  (C=C), em  $1153\text{ cm}^{-1}$ , relacionada as vibrações de estiramento relacionadas as ligações C-O-C, em

1030  $\text{cm}^{-1}$ , característico de vibrações de estiramento dos grupos C-O, e em 864  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada as vibrações de deformação da ligação C-H (DOMINGUES, 2013; MATOS, 2015; SILVA, 2018; SHULGA, SHULGA, PARKHOMENKO, 2015; TANG, et al., 2018; CHEN, et al., 2017).

Com isso, infere-se que o MEGO se apresenta claramente reduzido em comparação ao precursor GrO, apresentando-se o desaparecimento ou diminuição da intensidade de bandas referentes a moléculas de água e de alguns grupamentos oxigenados específicos em sua estrutura (3346  $\text{cm}^{-1}$ , 1153  $\text{cm}^{-1}$  e 1030  $\text{cm}^{-1}$ ). Isto pode ser indicado também pela presença de bandas características de ligações carbono-carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  (C=C) que não apareciam anteriormente no GrO. Entretanto, observa-se que o MEGO se apresenta, assim como seu precursor, com algumas bandas referentes a grupos funcionais que ainda permanecem presentes nesta estrutura, observando-se assim uma redução parcial da estrutura do carbono a partir da esfoliação por micro-ondas.

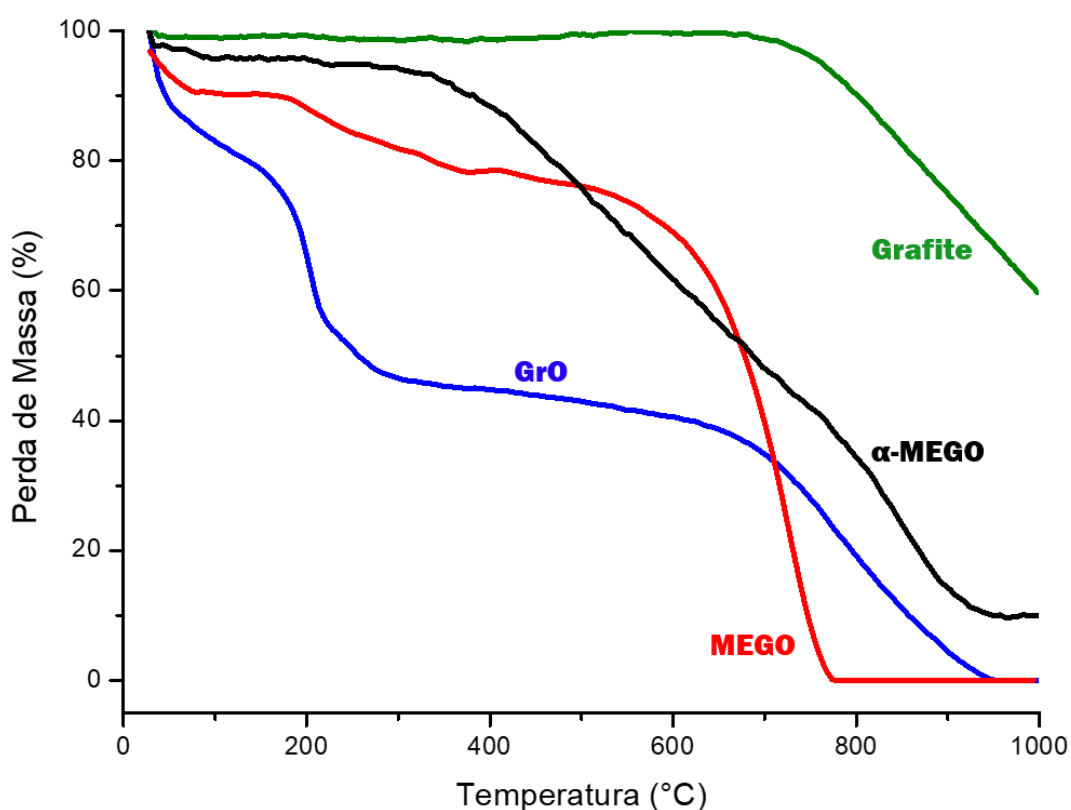
Analisando-se o espectro obtido para o óxido de grafeno funcionalizado por micro-ondas esfoliado ( $\alpha$ -MEGO), observou-se que este apresenta um perfil mais aproximado com o grafite puro dentre os derivados de carbono estudados, sendo que ambos não apresentam bandas bem definidas e com grandes intensidades quando comparados aos espectros obtidos para o GrO e para o MEGO, sendo isto em virtude da perda dos grupos oxigenados presentes em sua estrutura após o processo de tratamento térmico, possuindo poucos locais de dipolo permanente em sua estrutura molecular dificultando a visualização nessa análise (MOREIRA, 2018). Apesar da baixa relação sinal/ruído para esta amostra, no espectro do  $\alpha$ -MEGO observou-se bandas de pequena intensidade em 2895  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada a vibrações de alongamento de grupos  $\text{CH}_2$ , 2366  $\text{cm}^{-1}$  e 2332  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao alongamento assimétrico de moléculas de  $\text{CO}_2$ , 1714  $\text{cm}^{-1}$ , devido as vibrações de estiramento dos grupos C-O, e em 706  $\text{cm}^{-1}$ , podendo estar relacionado com as vibrações das ligações C-H que provavelmente foram formadas entre átomos de carbono de folhas de grafeno e átomos de hidrogênio de moléculas de água (DORRANIAN, VAGHRI, 2018; LINDFORS, et al., 2018; LÓPEZ-RAMON, et al., 2020).

Comparando-se os espectros de infravermelho obtidos para o MEGO e  $\alpha$ -MEGO, verifica-se ainda que a intensidade de bandas características de grupos funcionais oxigenados, como por exemplo a relacionada as vibrações de estiramento dos grupos C-O, diminuíram drasticamente de intensidade no espectro do  $\alpha$ -MEGO,

enquanto que outras bandas relacionadas as camadas de grafeno começaram a aparecer, como as relacionadas as vibrações de alongamento dos grupos CH<sub>2</sub> e das ligações C-H de folhas de grafeno com moléculas de água. Isto indica uma redução do MEGO a partir do tratamento térmico realizado com a retirada de grupos funcionais presentes no material precursor e formação de um composto com maior grau de redução.

As amostras de interesse foram caracterizadas a partir de análises de termogravimetria (TGA), sendo os resultados mostrados na Figura 23.

Figura 23 - Curvas termogravimétricas obtidas dos derivados de carbono sintetizados



Fonte: O próprio autor

Observa-se que o grafite se classifica como o composto mais estável termicamente entre os derivados de carbono analisados, apresentando uma perda de massa de 40,15 % apenas a partir de 700 °C, cuja perda de massa é relacionada principalmente a oxidação do seu esqueleto carbônico. Sua estabilidade em altas temperaturas se deve a sua estrutura do tipo colmeia, onde folhas de grafeno se encontram perfeitamente empilhadas, apresentando ligações fortes e com alta resistência ao calor (NOGUEIRA, 2012; MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013).

A partir da visualização das curvas de TGA obtida para o GrO, MEGO e  $\alpha$ -MEGO, verifica-se a presença de três principais eventos de perda de massa, sendo esses mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4 – Eventos de perda de massa presentes nas amostras carbônicas sintetizadas obtidos a partir de análises termogravimétricas (TGA)**

Amostras	Perda de Massa (%)		
	25 °C – 100 °C	100 °C – 300 °C	300 °C – 1000 °C
GrO	16,40 %	36,48 %	46,76 %
MEGO	8,30 %	8,45 %	80,70 %
$\alpha$ -MEGO	3,10 %	1,45 %	84,23 %

**Fonte: O próprio autor**

Entre 25 °C – 100 °C, devido à perda de água presente na estrutura do carbono, observou-se uma perda de massa de 16,40 % para o GrO, 8,30 % para o MEGO e 3,10 % para o  $\alpha$ -MEGO. A partir dos resultados citados, avalia-se que a redução do GrO no processo de esfoliação por micro-ondas diminui a quantidade de moléculas de água adsorvidas na estrutura do MEGO, tendo assim uma menor perda de massa dentro desta região de aquecimento, ocorrendo processo semelhante após redução do MEGO via tratamento térmico, tendo assim o  $\alpha$ -MEGO a menor perda de massa neste evento dentre as amostras citadas (NOGUEIRA, 2012; MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013).

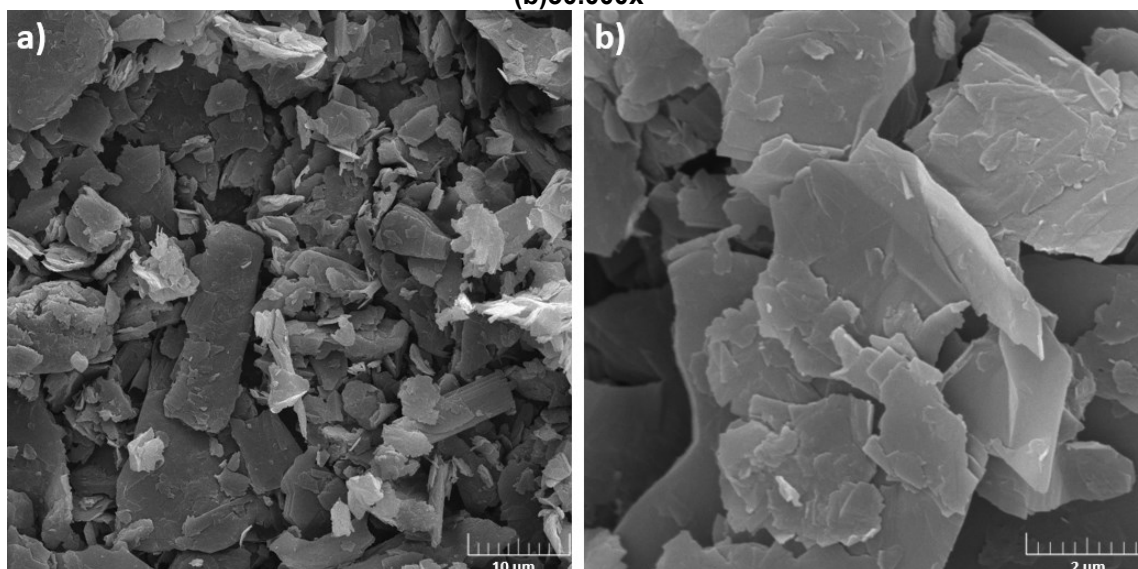
Entre 100 °C – 300 °C, devido à perda de grupos oxigenados, como por exemplo hidroxilas, carboxilas e epóxidos, inseridos na estrutura de carbono devido ao processo de oxidação por meio do método de Hummers modificado, verificou-se uma perda de massa de 36,48 % para o GrO, 8,45 % para o MEGO e 1,45 % para o  $\alpha$ -MEGO. Com isso, observou-se que a oxidação realizada se apresentou eficaz na inserção de grupos oxigenados na estrutura do grafite, onde o GrO apresentou a maior perda de massa relacionada a esses grupos se comparado aos outros derivados de carbono citados. Analisou-se também que os processos de esfoliação por micro-ondas e redução por tratamento térmico realizaram a retirada da maior parte desses grupamentos da estrutura do óxido de grafite, confirmando os resultados obtidos anteriormente por meio das caracterizações abordadas (NOGUEIRA, 2012; MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013).

Entre 300 °C – 1000 °C, devido à oxidação da estrutura grafitica, observou-se uma perda de massa de 46,76 % para o GrO, 80,70 % para o MEGO e 84,23 % para

o  $\alpha$ -MEGO. Observando-se os termogramas mostrados, analisa-se que o GrO tem sua estrutura gráfitica totalmente oxidada em uma temperatura de aproximadamente 953 °C, enquanto o MEGO, com uma estrutura parcialmente reduzida, tem uma estabilidade térmica menor, com sua estrutura gráfitica sendo totalmente oxidada em uma temperatura de aproximadamente 778 °C. Isto pode ser explicado devido aos defeitos presentes na estrutura do MEGO após o processo de esfoliação por micro-ondas. A estrutura do  $\alpha$ -MEGO apresenta uma menor estabilidade térmica dentre os derivados de carbono comparados, iniciando a oxidação da sua estrutura carbônica em uma temperatura de aproximadamente 400 °C, sendo isto devido à presença de defeitos em sua estrutura previamente descritos devido aos processos de redução e esfoliação (NOGUEIRA, 2012; MATOS, 2015; DOMINGUES, 2013; LIM, et al., 2020).

As amostras sintetizadas também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 24 são mostradas as micrografias obtidas da amostra de grafite analisada. Observa-se que a morfologia do grafite utilizado se apresenta semelhante a microfolhas de grafite mostradas na literatura, apresentando também alguns flocos de maior espessura, onde as microfolhas se depositam (MONTAGNA, 2011).

**Figura 24 – Microscopias da amostra de grafite obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b) 30.000x**



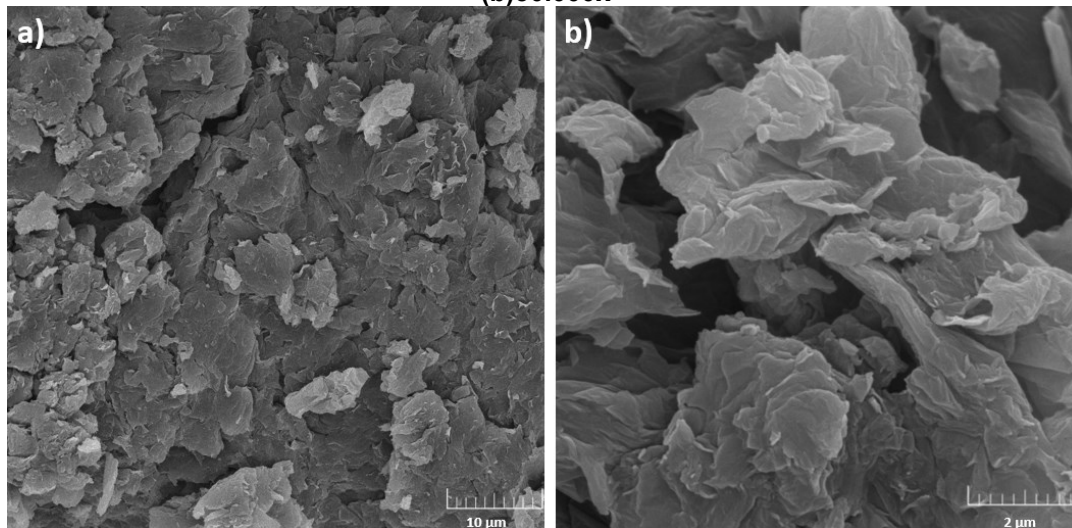
**Fonte: O próprio autor**

Na Figura 25 são mostradas as micrografias obtidas da amostra de óxido de grafite obtida a partir do método de Hummers modificado. Observa-se também que a morfologia do óxido de grafite sintetizado se apresenta semelhante ao citado na



literatura para este derivado de carbono, mantendo uma estrutura lamelar (em camadas) e alguns flocos com cantos levemente dobrados (KARTICK, SRIVASTAVA, 2011; SHRUTHI, MADHU, 2020).

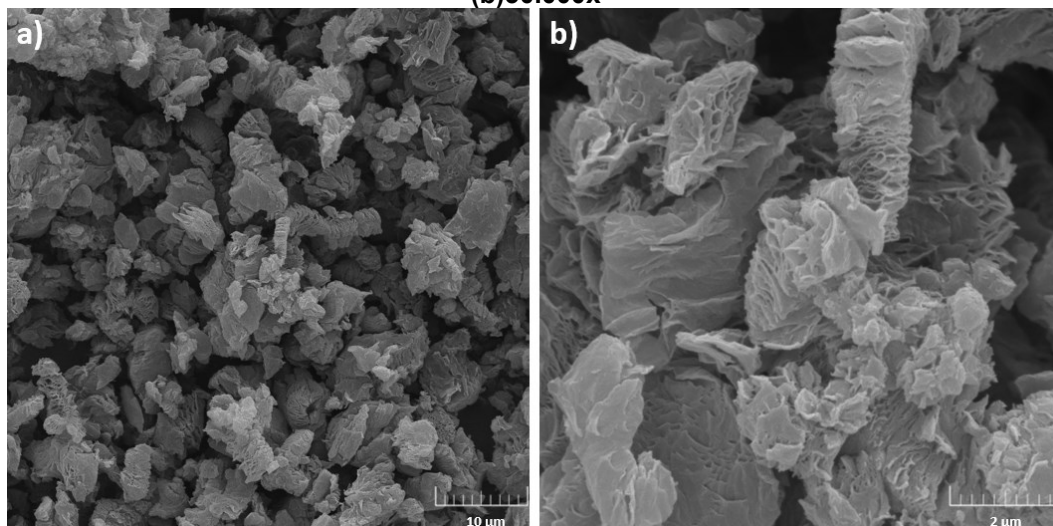
**Figura 25 - Microscopias da amostra de GrO obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b)30.000x**



Fonte: O próprio autor

Na Figura 26 são mostradas as micrografias obtidas da amostra de óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO). Observa-se que a morfologia vista na amostra sintetizada lembra uma forma semelhante a um “verme”, sendo semelhante a morfologia mostrada para o MEGO na literatura (RUOFF, et al., 2010; JOSHI, YAP, JAHKAR, 2020). Além disso, identifica-se que a morfologia no MEGO também se apresenta lamelar e com a presença de poros entre essas camadas.

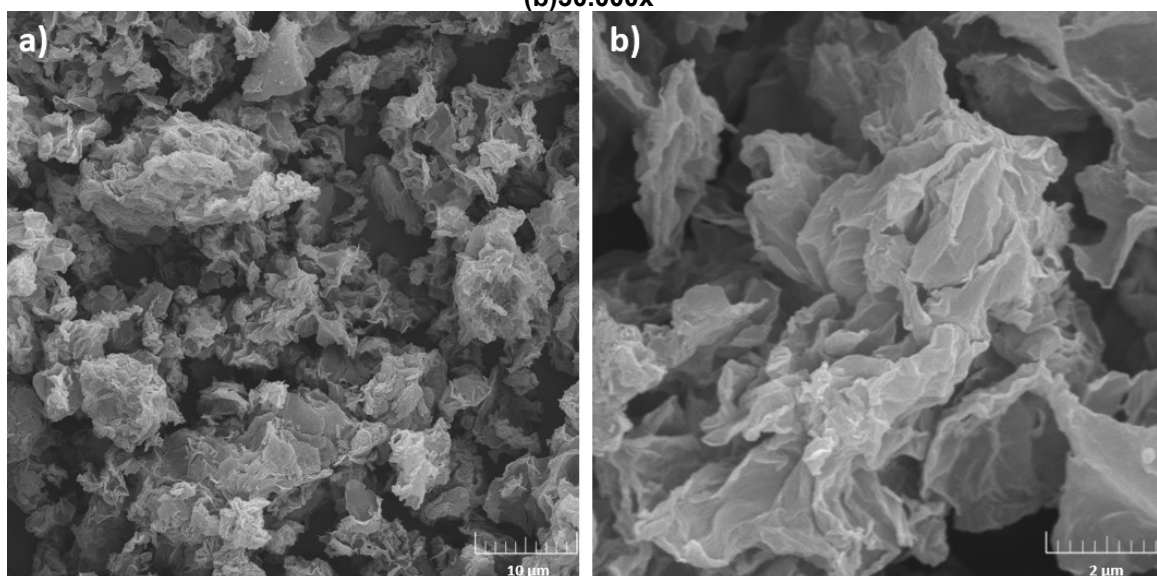
**Figura 26 - Microscopias da amostra de MEGO obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b)30.000x**



Fonte: O próprio autor

Na Figura 27 são mostradas as micrografias obtidas da amostra de óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO). Analisa-se que a morfologia apresentada é semelhante a de óxidos de grafeno reduzidos (rGO) mostrados na literatura, aparecendo como folhas finas semelhantes e agregadas aleatoriamente, com bordas distintas e com superfícies enrugadas e dobradas (SHALABY, et al., 2015).

**Figura 27 - Microscopias da amostra de  $\alpha$ -MEGO obtidas em magnificações de (a) 5.000x e (b) 30.000x**



Fonte: O próprio autor

As análises de adsorção por método de BET para verificação das áreas ativas foram realizadas e os resultados podem ser visualizados na Tabela 5.

**Tabela 5 - Áreas Ativas ( $A_a$ ) obtidas por meio de método de BET das amostras carbônicas sintetizadas**

Amostras	$A_a / (m^2 \cdot g^{-1})$
Grafite	28,12
Óxido de Grafite (GrO)	34,14
Óxido de Grafeno Esfoliado por Micro-ondas (MEGO)	220,10
Óxido de Grafeno Funcionalizado Esfoliado por Micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO)	258,20

Fonte: O próprio autor

O grafite comercial (marca Alfa Aesar) apresentou uma área ativa de  $24 m^2 \cdot g^{-1}$ , valor que se aproxima dos resultados de referência citados na literatura para grafite expandido, e não para grafite em flocos, que apresentam área ativa em torno de  $7,4 m^2 \cdot g^{-1}$  (YANASE, 2021). Analisando-se a área ativa obtida para o óxido

de grafite (GrO) sintetizado a partir do método de Hummers modificado, este é próximo dos resultados citados na literatura para materiais produzidos a partir da metodologia abordada, com valor de  $48,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (REDDY, RYU, SHANMUGHARAJ, 2016). A oxidação do grafite conferiu ao material resultante (GrO) um aumento de 21,4 % em sua área ativa em comparação ao material precursor, indicando que a presença de grupamentos oxigenados e a modificação da estrutura carbônica do GrO, devido a utilização de oxidantes fortes, resulta em um aumento desta propriedade.

Com relação ao MEGO, este apresenta uma área ativa abaixo do citado na literatura com valor de  $463 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (RUOFF, et al., 2010). Entretanto, este material apresenta um aumento de área ativa de 682,7 % com relação ao grafite e 544,7 % com relação ao GrO, indicando que a esfoliação do material por meio de micro-ondas ocasiona um grande aumento na área ativa do material resultante.

A área ativa do  $\alpha$ -MEGO também está abaixo dos resultados de referência da literatura, com valor de  $3100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (RUOFF, et al., 2011). Entretanto, o resultado encontrado para este material se aproxima das áreas ativas de outros óxidos de grafeno reduzidos termicamente, com o valor de  $292 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  citado por ZHENG e seus colaboradores (ZHENG, et al., 2018). Fazendo um comparativo, o  $\alpha$ -MEGO apresenta um aumento de área ativa de 818,2 % com relação ao grafite, 656,3 % com relação ao GrO e 17,3 % com relação ao MEGO, indicando que a redução do material por meio de aquecimento térmico e, conseqüentemente, toda a rota utilizada para a produção do  $\alpha$ -MEGO leva a um aumento da área ativa do material final.

Por fim, todas as amostras foram testadas para dispersão em água, onde os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Resultados dos ensaios de dispersão em água das amostras sintetizadas**

Amostras	Período de Dispersão
Grafite	Não Dispersou
Óxido de Grafite (GrO)	48 horas
Óxido de Grafeno Esfoliado por Micro-ondas (MEGO)	24 horas
Óxido de Grafeno Funcionalizado Esfoliado por Micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO)	6 horas

Fonte: O próprio autor

O caráter polar ou apolar de uma molécula ou composto afeta as forças de dispersão nas interações soluto-solvente. Assim, a intensidade das forças

intermoleculares entre solutos e solventes está diretamente interligada com a solubilidade de um determinado soluto em um determinado solvente. No grafite, observa-se que a estrutura é formada completamente por ligações covalentes entre átomos de carbono, resultando um caráter apolar. Devido a isto, este se apresentou não disperso em água (PEREIRA, et al., 2018).

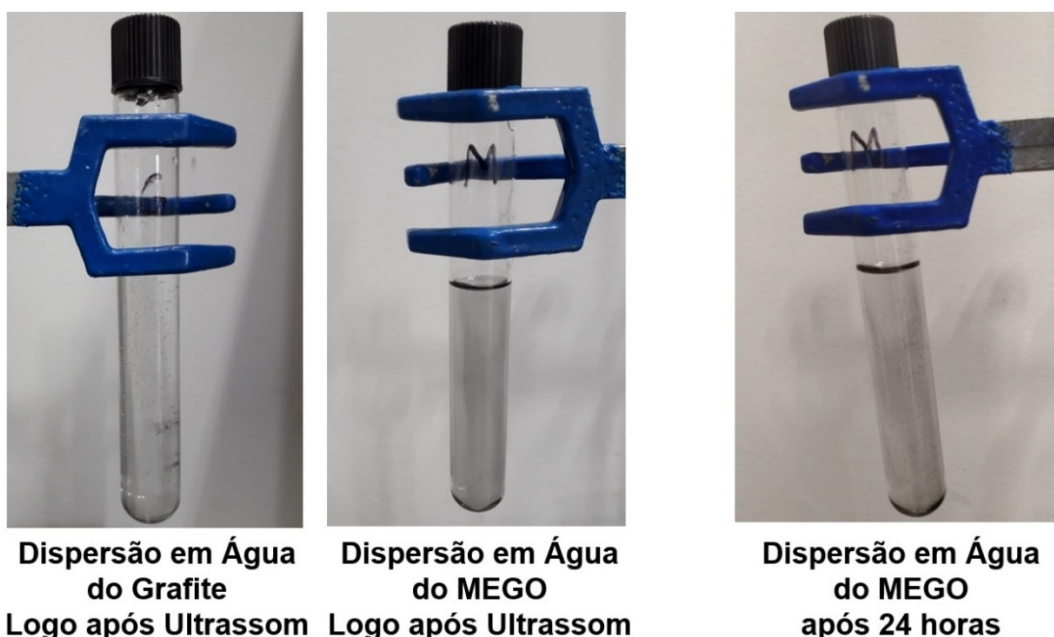
Com relação a estrutura do óxido de grafite, sabe-se a partir das caracterizações anteriores que ele possui diversos grupos funcionais oxigenados distribuídos aleatoriamente na superfície de sua estrutura, como por exemplo grupamentos hidroxilas e carbonilas. Isto aumenta a polaridade do GrO e permite que ele seja mais hidrofílico que o seu precursor, conferindo maior solubilidade em água e dispersão estável por até 48 horas (PEREIRA, et al., 2018).

No caso do óxido de grafite esfoliado por micro-ondas, que foi obtido por uma rota de redução parcial, a sua dispersão em água durou 24 horas, um tempo menor do que seu precursor, mas ainda ocorrendo a dispersão. Isso pode ser explicado pela remoção incompleta dos grupamentos oxigenados, tendo alguns remanescentes em sua estrutura após esfoliação por micro-ondas. Isto confere hidrofiliabilidade ao material, suficiente para estabilizar a dispersão por 24 horas (XIANG, et al., 2022).

Observando-se a estrutura do óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas, verifica-se que este apresenta uma redução drástica de grupamentos oxigenados em sua estrutura após tratamento térmico se comparado ao seu precursor. Isto diminui a hidrofiliabilidade deste composto, fazendo com que este apresente uma dispersão em água estável por apenas 6 horas (PEREIRA, et al., 2018).

Na Figura 28 são mostradas as dispersões em água do grafite e do MEGO logo após o ultrassom em que é possível observar as diferenças visuais existentes entre essas. Também pode-se ver como a dispersão em água do MEGO muda após 24 horas do processo de ultrassom, em que é visível a formação de aglomerados em suspensão.

**Figura 28 - Dispersões em água do grafite puro e da amostra MEGO sintetizada**



Fonte: O próprio autor

## 5.2 Caracterização do *Leady Oxide* (LO)

Os resultados obtidos a partir da análise de chumbo-livre podem ser vistos na Tabela 7 para o óxido de chumbo utilizado na produção das placas negativas. É denominado de chumbo-livre a porção do grão de LO que não foi oxidada para formar PbO, ou seja, um fio de chumbo metálico presente no grão de LO analisado. A avaliação de chumbo-livre a partir da mistura da amostra analisada com ácido acético permite determinar o teor de chumbo que não está oxidado formando o PbO.

**Tabela 7 – Análises de determinação do teor de chumbo-livre ( $\tau_{Pb}$ ) do LO utilizado para produção das placas negativas**

Análises Realizadas	$\tau_{Pb}$ / %
1º Resultado	28,7
2º Resultado	26,8
Média	27,8

Fonte: O próprio autor

Essas análises foram utilizadas como um controle de qualidade da principal matéria-prima para a produção das placas negativas. Após a fabricação do LO, este deve ficar em condições ideais de armazenamento e deve ser utilizado em um curto período para a fabricação das placas para que este não tenha sua composição alterada e suas propriedades deterioradas. Para isso, o recomendável é que o LO não

fique exposto ao ar em períodos de tempo muito grandes, principalmente em alta umidade. Outro fator de importância é a temperatura do local onde o LO é armazenado, em que altas temperaturas podem levar a altas taxas de oxidação de LO, abaixando progressivamente os teores de chumbo livre presentes na amostra analisada (PAVLOV, 2011).

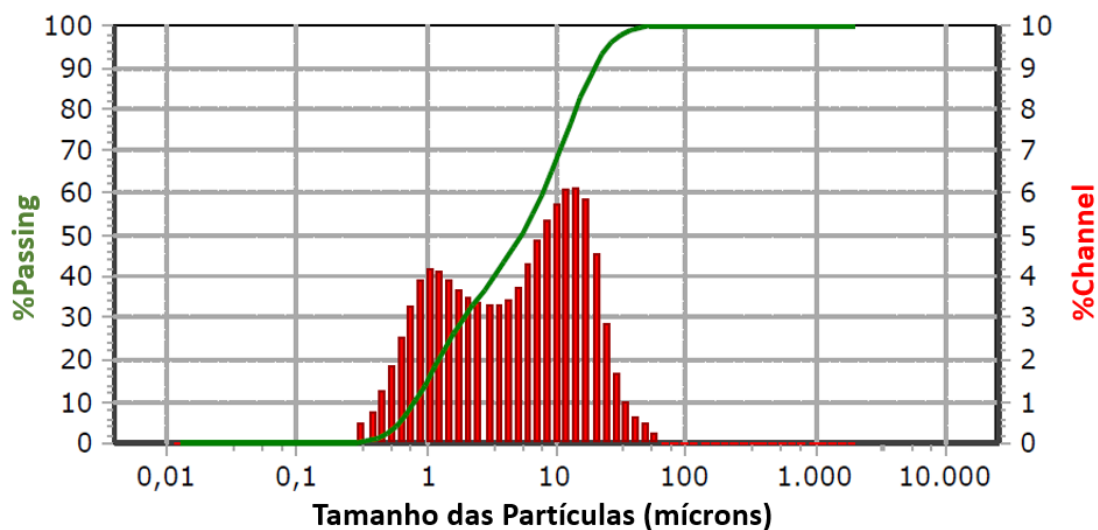
O LO utilizado para a produção das baterias ficou com o teor de chumbo-livre dentro da faixa indicada pela literatura como referência para o método de produção a partir de moinho de bolas (25 % a 35 %). Isto indica que as placas negativas produzidas não sofreram impactos devido a matéria-prima utilizada, pois teores de chumbo-livre acima de 35 % deixam o LO muito reativo, podendo oxidar mais rapidamente, e abaixo de 25 % influenciam diretamente no processo de cura realizado, pois a oxidação chumbo-livre presente na massa auxilia na evaporação de água das placas no processo de secagem, uma vez que se trata de uma reação exotérmica (PAVLOV, 2011).

Os resultados obtidos a partir desta caracterização indicam que o processo de armazenamento da matéria-prima a partir do recebimento desta foi eficientemente realizado, contando com um armazenamento em baixas temperaturas e em condições de baixa exposição ao ar. Isto manteve a qualidade do LO até a produção das placas negativas.

A Figura 29 e a Tabela 8 mostram os resultados obtidos na análise de granulometria do LO utilizado para a produção das placas negativas. Os resultados de granulometria apresentaram valores referentes aos teores de partículas com tamanho médio entre 5 e 50  $\mu\text{m}$  e aos teores de partículas com diâmetros abaixo de 5  $\mu\text{m}$  e acima de 50  $\mu\text{m}$ . No histograma visualiza-se em verde a representação dos teores existentes de tamanho médio de partícula na amostra de LO dentro da faixa de tamanho analisada, enquanto que em vermelho visualiza-se no gráfico em barras os teores existentes entre cada faixa de medida de tamanho médio de partícula analisada.

Com esta análise é possível se estimar a distribuição do tamanho médio das partículas do LO estudado. Esta é uma caracterização importante pois a uniformidade na distribuição de tamanhos médio das partículas de LO é um fator que reflete diretamente nas propriedades elétricas das células produzidas.

**Figura 29 – Histograma de distribuição de tamanho de partícula do LO analisado**  
**Distribuição de Tamanho de Partícula**



Fonte: O próprio autor

Conforme citado na literatura, a faixa mais adequada de tamanho médio das partículas de amostras LO para a utilização na produção de placas voltadas para baterias chumbo-ácido é de partículas com diâmetros entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ . De acordo com PAVLOV, partículas de LO com grãos muito finos (inferiores a 5  $\mu\text{m}$ ) podem levar à produção de células com alta capacidade inicial, mas com um posterior rápido declínio. As partículas de LO com grãos muito grossos (superiores a 50  $\mu\text{m}$ ) podem levar a produção de células com capacidades iniciais baixas, que atingem um máximo e em seguida caem rapidamente (PAVLOV, 2011).

Observa-se que a maior parte das partículas do LO estudada apresenta diâmetro abaixo de 5  $\mu\text{m}$  (50,46 %), enquanto que uma pequena parte apresenta diâmetro acima de 50  $\mu\text{m}$  (0,66 %). Com isso, tem-se que parâmetros produtivos do LO utilizado deveriam ser modificados para que uma maior quantidade de partículas se apresentasse dentro da faixa ideal de tamanho.

O resultado obtido de tamanho médio de partículas pode influenciar nos resultados dos testes elétricos realizados. Entretanto, como o mesmo LO foi utilizado para a produção de todas as placas negativas, pode-se manter o comparativo dos resultados obtidos, avaliando-se a ação dos diferentes aditivos de carbono aplicados nos diferentes parâmetros avaliados.

**Tabela 8 – Granulometria (fração de partículas,  $f_p$ ) do LO utilizado para a produção das placas negativas**

Faixa de Tamanho de Partículas	$f_p$ / %
Com diâmetro acima de 50 $\mu\text{m}$	0,66
Com diâmetro entre 5 e 50 $\mu\text{m}$	48,88
Com diâmetro abaixo de 5 $\mu\text{m}$	50,46

Fonte: O próprio autor

### 5.3 Caracterização das massas negativas produzidas

As massas negativas devem atender a alguns requisitos em suas propriedades para que os processos subsequentes ocorram de forma correta e para que as placas produzidas possam ser utilizadas na produção de células para testes elétricos de maneira adequada. As propriedades mais importantes que são analisadas na massa logo após sua produção são o teor de umidade e sua densidade.

Os resultados de densidade das massas negativas produzidas são mostrados na Tabela 9, assim como as respectivas faixas de referência citadas na literatura como adequadas para este parâmetro.

**Tabela 9 – Resultados obtidos de densidade ( $\rho$ ) das massas negativas produzidas e faixa de referência ( $\Delta\rho_{ref}$ )**

Massas	$\Delta\rho_{ref}$ / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\rho$ / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Convencional	4,10 – 4,50	4,32
Contendo como aditivo Grafite	4,10 – 4,50	4,46
Contendo como aditivo GrO	4,10 – 4,50	4,40
Contendo como aditivo MEGO	4,10 – 4,50	4,43
Contendo como aditivo $\alpha$ -MEGO	4,10 – 4,50	4,44

Fonte: O próprio autor

A partir do controle da porosidade da massa ativa formada pode-se controlar a superfície ativa, que por sua vez afeta a capacidade final da célula. Como uma mudança na densidade de um material sólido é um indicativo de mudança na sua porosidade, então o controle da densidade da massa produzida se torna primordial para a obtenção de melhores resultados em importantes parâmetros nos testes elétricos de células (PAVLOV, 2011).

Sabendo-se que a faixa referência para as densidades de massas negativas é entre 4,10 e 4,50  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , observa-se que os resultados obtidos mostram que todas as massas negativas produzidas estão com suas densidades dentro da faixa de



referência, estando de acordo para o prosseguimento das etapas de empaste e cura para a fabricação de placas negativas. Portanto, a partir da análise deste parâmetro, avalia-se que as proporções dos componentes adicionados, principalmente de ácido sulfúrico e água, foram adequadas para as proporções de cada um dos materiais de carbono adicionados as massas negativas.

Os resultados de teor de umidade das massas negativas produzidas são mostrados na Tabela 10, assim como as respectivas faixas de referência citadas na literatura como adequada para este parâmetro.

**Tabela 10 – Resultados obtidos de teor de umidade ( $u$ ) das massas negativas produzidas e faixa de referência ( $\Delta u_{ref}$ )**

<b>Massas</b>	<b><math>\Delta u_{ref} / \%</math></b>	<b><math>u / \%</math></b>
<b>Convencional</b>	11,00 – 12,00	12,65
<b>Contendo como aditivo Grafite</b>	11,00 – 12,00	11,47
<b>Contendo como aditivo GrO</b>	11,00 – 12,00	12,37
<b>Contendo como aditivo MEGO</b>	11,00 – 12,00	11,82
<b>Contendo como aditivo <math>\alpha</math>-MEGO</b>	11,00 – 12,00	11,65

**Fonte: O próprio autor**

Os teores de umidade de massas negativas influenciam diretamente na eficiência do processo de cura das placas negativas produzidas. Durante o processo de cura, vários processos importantes ocorrem, como por exemplo, a formação dos cristais que irão compor as placas negativas e os processos de oxidação do chumbo (Pb) ainda presentes nas placas produzidas (PALMER, 2008). Os teores de umidade corretos das massas auxiliam em alguns procedimentos de recristalização que ocorrem no processo de cura, onde pequenas partículas se dissolvem e grandes cristais aumentam de tamanho. Além disso, esses teores, se dentro da faixa de referência, ainda promovem taxas maiores de oxidação do chumbo existente na massa (PAVLOV, 2011).

Sabendo-se que a faixa de referência para os teores de umidade de massas negativas se apresenta entre 11,00 e 12,00 %, observa-se que as massas negativas contendo os aditivos carbônicos grafite, MEGO e  $\alpha$ -MEGO se apresentaram com seus teores de umidade dentro da faixa de referência, enquanto a massa negativa convencional e contendo GrO apresentaram suas umidades levemente acima dos valores de referência citados. Analisa-se assim que uma fração menor de água

poderia ter sido adicionada nas massas negativas que apresentaram suas umidades acima do esperado.

Isto pode ser explicado devido a uma diferença de interação dos materiais carbônicos utilizados com a água. A massa convencional produzida, por não apresentar teores de carbono superiores, apresenta maior teor de umidade. A massa contendo o aditivo GrO apresenta maior teor de umidade comparada as massas contendo outros aditivos de carbono devido a presença de uma maior quantidade de grupos funcionais em sua estrutura, tendo assim uma menor hidrofobicidade, levando a uma melhor dispersão e uma maior interação com a água adicionada à massa. Entretanto, devido a passagem das placas negativas produzidas por um túnel de secagem, os teores de umidade das massas podem ser ajustados devido a retirada da umidade superficial presente nessas. Com isso, analisa-se que as massas negativas produzidas estavam com parâmetros semelhantes aos de referências para a produção de placas negativas, sendo assim possível o prosseguimento do processo produtivo.

#### 5.4 Caracterização das placas negativas curadas

A partir das análises de determinação de chumbo-livre feitas nas amostras de placas negativas curadas foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 11 para as placas negativas convencionais e para as placas contendo os aditivos de grafite, GrO, MEGO e  $\alpha$ -MEGO.

**Tabela 11 - Teor de chumbo-livre ( $\tau_{Pb}$ ) presente nas placas negativas produzidas**

<b>Amostras</b>	<b><math>\tau_{Pb}</math> / %</b>
<b>Placa negativa convencional</b>	3,15
<b>Placa negativa contendo o aditivo grafite</b>	3,44
<b>Placa negativa contendo o aditivo GrO</b>	2,76
<b>Placa negativa contendo o aditivo MEGO</b>	3,88
<b>Placa negativa contendo o aditivo óxido <math>\alpha</math>-MEGO</b>	4,40

**Fonte: O próprio autor**

Os processos de oxidação do chumbo-livre existentes em placas curadas dependem de diversos fatores, sendo estes diretamente ligados ao processo de cura realizado. Durante o processo de cura, o chumbo-livre contido na pasta produzida é oxidado em PbO e convertido em PbSO<sub>4</sub>(s), sulfato de chumbo tribásico

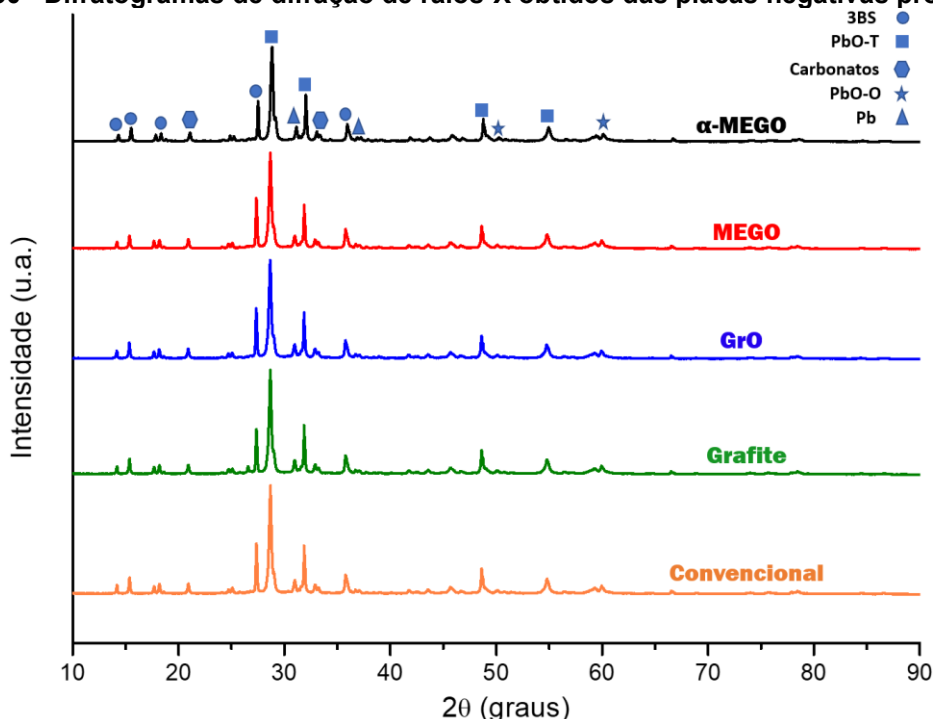
( $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) ou sulfato de chumbo tetrabásico ( $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ). Para que isso ocorra da forma correta, a umidade, temperatura e ventilação da estufa de cura devem ser controladas (RAND, 2002; PAVLOV 2011).

O teor máximo de chumbo-livre em placas negativas após a conclusão do processo de cura não deve passar de 5 %. Em teores acima, o chumbo-livre pode levar a uma descarga automática significativa de baterias totalmente carregadas, além de uma possível falta de adesão da pasta à grade negativa devido a uma insuficiência de água para corrosão da superfície da grade (RAND, 2002; PAVLOV 2011).

Diante dos resultados obtidos, verifica-se que todas as placas negativas produzidas estiveram com teores abaixo dos valores máximos estipulados na literatura. Isto se deve ao processo de cura realizado nas etapas de produção dessas placas, em que os parâmetros de umidade, temperatura e ventilação foram constantemente controlados para que resultassem em placas negativas com pequenos teores de chumbo-livre em sua composição. Como esperado, os diferentes aditivos de carbono utilizados não influenciaram diretamente em grandes variações deste parâmetro.

As análises de difração de raios-X (DRX) foram feitas e os difratogramas podem ser visualizados na Figura 30. As proporções relativas das fases cristalinas obtidas a partir de refinamento de Rietveld podem ser vistas na Tabela 12.

Figura 30 - Difratogramas de difração de raios-X obtidos das placas negativas produzidas



Fonte: O próprio autor

As pastas de sulfato de chumbo tribásicas (majoritariamente 3BS) com baixos teores de chumbo-livre e carbonatos são as mais amplamente usadas e buscadas na indústria de baterias para a produção de placas negativas. Uma das razões para isto é que esta composição para as pastas negativas traz um rápido e fácil processo de formação (nucleação e crescimento) devido a estrutura e ao tamanho apropriado dos cristais de 3BS. O processo conhecido como formação é uma das etapas mais importantes envolvidas na produção de baterias chumbo-ácido, que envolve a transformação dos cristais de sulfato de chumbo tribásico no material ativo das placas negativas (chumbo esponjoso) (PAVLOV, 2011).

Nos resultados de difração de raios-X discute-se a presença de dois tipos diferentes de PbO que se distinguem entre si pela sua geometria molecular. O PbO tetragonal, conhecido como PbO litharge, é mais estável em baixas temperaturas e baixas pressões, por isso aparecendo majoritariamente nas placas estudadas. O PbO ortorrômbico, conhecido como PbO massicot, é obtido a partir de PbO tetragonal em temperaturas entre 486 – 489 °C (PAVLOV, 2011; BARRETTO, 2015).

Analisando-se os resultados obtidos a partir dos difratogramas de difração de raios-X mostrados na Figura 30, observa-se que esses são similares para todas as amostras de placas negativas estudadas, apresentando as fases cristalinas de 3BS, PbO tetragonal e ortogonal, chumbo-livre e carbonatos. Novamente, como esperado, os aditivos de carbono utilizados não causaram modificações nas constituições das placas negativas produzidas.

**Tabela 12 - Proporções relativas (pr) das fases cristalinas presentes nas placas negativas produzidas**

<b>Fase</b>	<b>pr<sub>Convencional</sub> / %</b>	<b>pr<sub>Grafite</sub> / %</b>	<b>pr<sub>GrO</sub> / %</b>	<b>pr<sub>MEGO</sub> / %</b>	<b>pr<sub>α-MEGO</sub> / %</b>
<b>3BS</b>	48,73	48,32	49,92	47,81	47,45
<b>PbO-T</b>	45,89	45,25	42,34	44,30	44,67
<b>Carbonatos</b>	1,72	2,37	1,81	1,53	2,05
<b>PbO-O</b>	0,51	0,62	3,17	2,48	1,43
<b>Pb</b>	3,15	3,44	2,76	3,88	4,40

**Fonte: O próprio autor**

Observando-se os dados apresentados na Tabela 12, tem-se que as proporções relativas entre os componentes formados nas placas negativas estudadas são muito semelhantes, sendo constituídas majoritariamente por 3BS, PbO tetragonal e por pequenos teores de chumbo-livre, carbonatos e PbO ortogonal.

Os resultados obtidos concordam com os dados encontrados na literatura para pastas negativas produzidas com controle da temperatura de preparo da pasta negativa (máximo 60 °C), teor de ácido sulfúrico utilizado em comparação ao chumbo parcialmente oxidado de aproximadamente 4,7 % e processos de cura realizados com temperaturas em torno de 55 °C (PAVLOV, 2011).

Com os resultados obtidos até este momento para as placas negativas fabricadas pode-se confirmar que o método de produção empregado se mostrou com boa reprodutibilidade, mostrando similaridade entre elas. Isto assegura que os resultados de aplicação em protótipos P|N|P mostrem predominantemente a ação dos aditivos de carbono na constituição das placas negativas.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nas amostras de placas negativas produzidas, sendo mostradas na Figura 31 as micrografias das amostras de placas curadas convencionais e contendo como aditivo grafite puro.

De acordo com PAVLOV, no processo de cura das placas, as partículas de óxidos são interligadas em massa porosa, a qual são convertidas eletroquimicamente em material ativo no processo de formação. Como visto nos resultados obtidos de difração de raios-X, as placas negativas curadas costumam ter em sua composição preferencialmente cristais de sulfato tribásico de chumbo (3BS) e partículas de óxido de chumbo (PAVLOV, 2011).

A morfologia dos cristais de 3BS normalmente aparecem na forma prismática levemente arredondadas, podendo apresentar comprimento entre 3 e 30 µm e uma largura entre 0,4 e 5 µm. Estas características das partículas permitem que seja realizada a difusão do eletrólito para o interior da placa, chegando a interface ativa do material. Esses cristais normalmente estão interconectados, sendo que várias partículas podem ser vistas normalmente em micrografias na forma de agregados (PAVLOV, 2011).

O óxido de chumbo (PbO), tanto na sua forma tetragonal como na sua forma ortorrômbica, normalmente aparece em microscopias de placas negativas curadas com um aspecto arenoso em camadas contínuas, onde partículas arredondadas aparecem como camadas contínuas que se apresentam acima dos cristais de sulfatos básicos de chumbo nas amostras estudadas (PAVLOV, 2011).

Além dos cristais citados, ainda observa-se a presença de carbonatos de chumbo, conhecidos como plumbonacrita ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6$ ), e de chumbo-livre. Os

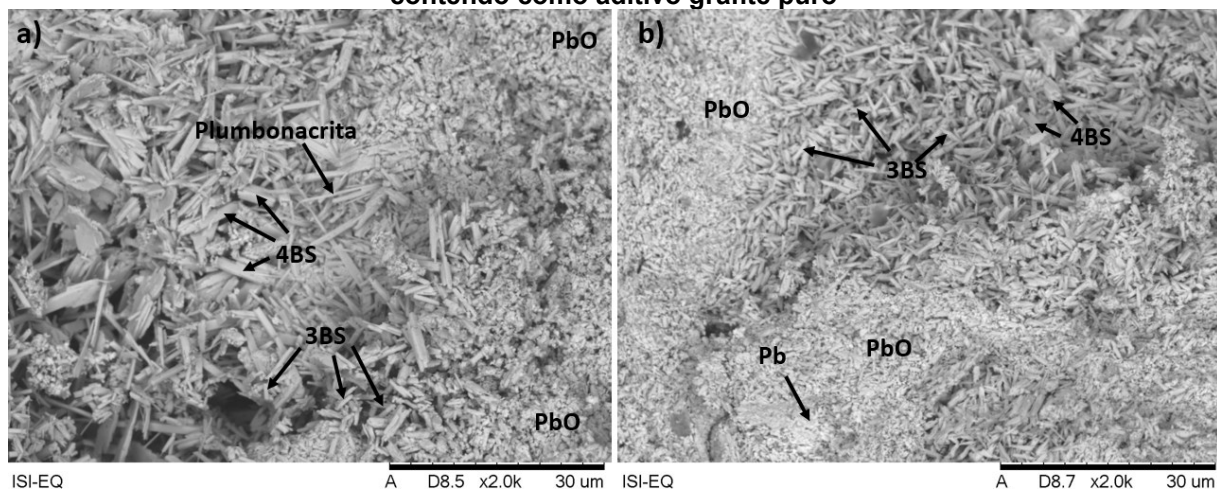
cristais de carbonato são formados como resultado da interação entre  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  da pasta com o  $\text{CO}_2$  do ar durante o processo realizado de cura. A morfologia desses cristais aparece na forma agulhas de pequena espessura. O chumbo-livre aparece nas microscopias de placas negativas curadas normalmente em conjunto com as camadas de  $\text{PbO}$  formadas, sendo caracterizado por parte mais esbranquiçadas que aparecem pelas placas analisadas (PAVLOV, 2011).

Apesar de não aparecerem normalmente em grandes quantidades em placas negativas curadas, os cristais de sulfato tetrabásico de chumbo (4BS) também precisam ser citados. A morfologia desses cristais se apresenta como prismática grosseira, normalmente apresentando comprimento entre 20 e 80  $\mu\text{m}$  e largura entre 8 e 15  $\mu\text{m}$  (PAVLOV, 2011).

Observando-se a micrografia de uma placa convencional produzida, visualiza-se a presença de camadas arenosas características de cristais de  $\text{PbO}$  e a presença de cristais de 3BS em grande quantidade. Além disso, visualiza-se a presença de cristais de plumbonacrita isolados pela placa. Apesar de não ter sido identificado a partir da técnica de difração de raios-X devido aos baixos teores na composição das placas produzidas, observa-se a presença de alguns cristais de 4BS nas micrografias analisadas.

Analisando a micrografia de uma placa contendo como aditivo carbônico grafite puro, observa-se novamente a presença de camadas arenosas características de cristais de  $\text{PbO}$ . Entretanto, nesta placa visualiza-se um local esbranquiçado em conjunto com as camadas de  $\text{PbO}$  formadas, sendo esta típica da presença de chumbo-livre na placa analisada. Além disso, observa-se a presença de ilhas de cristais de 3BS, que aparecem agregados pela placa abaixo das camadas de  $\text{PbO}$  formadas. Observa-se novamente a presença de cristais de 4BS em sua morfologia prismática, estando esses em pequenos teores na placa estudada.

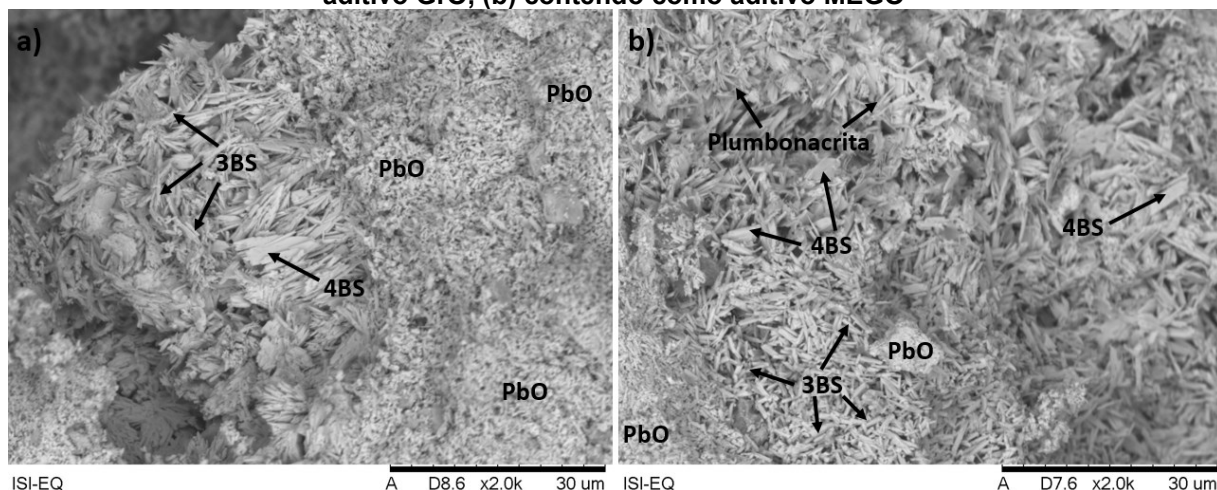
**Figura 31 - Micrografias das amostras de placas curadas, mostrando (a) convencional, (b) contendo como aditivo grafite puro**



Fonte: O próprio autor

As micrografias mostradas na Figura 32 representam as análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas nas placas contendo os aditivos carbônicos GrO e MEGO. Nestas placas novamente é possível a visualização de camadas arenosas caracterizadas por cristais de óxido de chumbo, assim como cristais de sulfato tribásico de chumbo (em maiores teores) e cristais de sulfato tetrabásico de chumbo (em menores teores). Os cristais de plumbonacrita puderam ser visualizados apenas na placa contendo MEGO, enquanto que o chumbo-livre não pode ser visualizado nessas micrografias. Isto decorre devido aos pequenos teores presentes destas fases, sendo isto evidenciado a partir dos resultados de difração de raios-X obtidos.

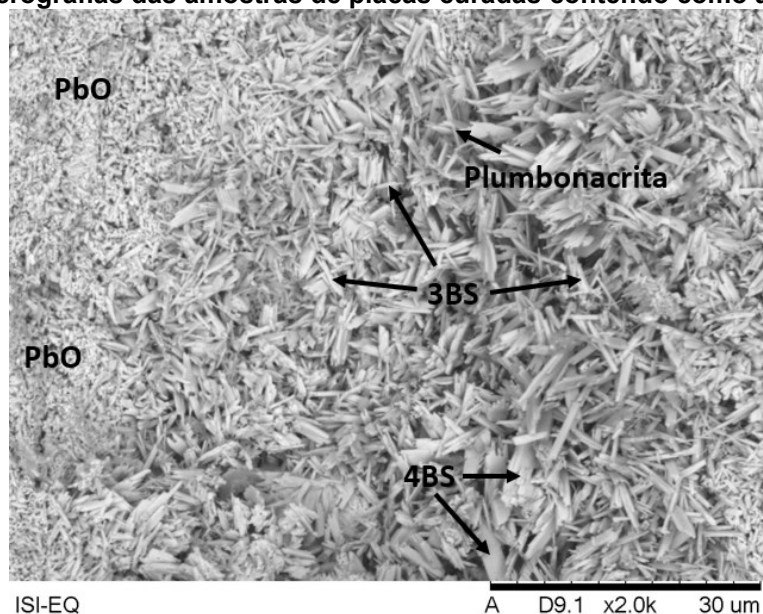
**Figura 32 - Micrografias das amostras de placas curadas, mostrando (a) contendo como aditivo GrO, (b) contendo como aditivo MEGO**



Fonte: O próprio autor

A micrografia mostrada na Figura 33 representa a análise de microscopia eletrônica de varredura realizada na placa contendo o aditivo carbônico  $\alpha$ -MEGO. Nesta é vista novamente camadas arenosas e compostas de partículas arredondadas de PbO, sendo localizadas acima dos outros cristais que compõem esta placa. Além disto, observa-se grandes ilhas de cristais de 3BS agregados. Os cristais de plumbonacrita e 4BS também podem ser visualizados nesta placa, mas entre os cristais de 3BS e em teores inferiores.

**Figura 33 - Micrografias das amostras de placas curadas contendo como aditivo  $\alpha$ -MEGO**



**Fonte: O próprio autor**

Os resultados obtidos com a análise de microscopia eletrônica de varredura confirmam os resultados obtidos de difração de raios-X, mostrando a presença dos cristais identificados na caracterização anterior. Além disso, mostram que as placas produzidas apresentam realmente composições semelhantes, mostrando que as adições dos diferentes tipos de aditivos carbônicos não influenciam diretamente em quais cristais são formados nas placas negativas produzidas e também nos seus teores. Por não terem sido identificados na caracterização de difração de raios-X, analisa-se que os cristais de 4BS aparecem nessas placas em teores baixos e inferiores aos demais identificados por esta técnica.

Por fim, análises de porosidade (PA) das placas negativas convencionais e com os diferentes aditivos de carbono foram realizadas, onde os resultados obtidos são mostrados na Tabela 13.



**Tabela 13 - Resultados obtidos de porosidade (PA) nas placas negativas produzidas**

<b>Amostras</b>	<b>PA / %</b>
<b>Placa negativa convencional</b>	45,27
<b>Placa negativa contendo o aditivo grafite</b>	44,39
<b>Placa negativa contendo o aditivo GrO</b>	44,71
<b>Placa negativa contendo o aditivo MEGO</b>	46,61
<b>Placa negativa contendo o aditivo óxido <math>\alpha</math>-MEGO</b>	46,81

**Fonte: O próprio autor**

Durante o processo de cura, um sistema poroso é criado e quanto maiores são os cristais formados, maiores são os poros. Poros grandes resultam em área ativa menor, portanto menor é a superfície que entra em contato com o eletrólito, assim as zonas reacionais da placa ficam mais restritas. Sendo assim, a porosidade está intimamente ligada a quais cristais são formados em uma placa curada, os seus tamanhos e os seus teores. Para modificar a porosidade, alguns parâmetros no processo produtivo das placas devem ser alterados, como as condições de cura, a proporção de  $H_2SO_4$  utilizada no preparo das pastas, densidade da pasta e composição da massa (PAVLOV, 2011). De acordo com a literatura, a porosidade das placas curadas utilizadas na produção de baterias chumbo-ácido pode variar entre 40 % e 60 % (FERG, LOYSON, RUST, 2005).

Considerando essa faixa de referência, observa-se que os resultados obtidos para as placas negativas produzidas se encontram dentro dessa faixa. Sabe-se que a adição de diferentes aditivos de carbono altera a estrutura da pasta ativa, podendo afetar diretamente a porosidade. Os materiais de carbono podem se acumular em grandes poros da pasta ativa negativa ou até mesmo modificar a porosidade de toda a pasta, limitando o crescimento de grandes cristais (LACH, et al, 2019).

A adição de certos aditivos de carbono no material ativo negativo aumenta a porosidade do eletrodo negativo, fornecendo um esqueleto estrutural adicional que facilita a difusão da solução de eletrólito da superfície para o interior da placa. Como resultado, é fornecido ácido sulfúrico suficiente para acompanhar a reação do eletrodo durante os testes elétricos realizados (MOSELEY, et al, 2018).

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que as placas contendo os aditivos com grafite e óxido de grafite (GrO) apresentaram porosidade similares com as placas convencionais. Entretanto, as placas contendo os aditivos MEGO e  $\alpha$ -MEGO apresentaram porosidade ligeiramente superiores as placas convencionais. Isto pode ser explicado pois materiais esfoliados, com características semelhantes ao

grafeno, tem a capacidade de criar volumes de poros maiores dentro das placas negativas e, portanto, o movimento do ácido sulfúrico também é aprimorado. Nessas circunstâncias, a interface grade/material ativo é bastante melhorada e, conseqüentemente, o transporte de elétrons entre a grade e o material. Isso ajuda a catalisar a reação no eletrodo negativo com eficiência e aumentar a velocidade de reação, isto é, os cristais de  $PbSO_4(s)$  são convertidos mais facilmente em chumbo esponjoso (LOGESHKUMAR, MANOHARAN, 2014; ZHU, et al, 2016).

### 5.5 Caracterizações – testes elétricos

Na Tabela 14 são apresentados os resultados obtidos no teste elétrico de capacidade real das células no regime de 20 horas ( $C_{r,20}$ ), em que as células são nomeadas como “Convencional” (sem a adição de aditivos de carbono na placa negativa), “Grafite”, “GrO”, “MEGO” e “ $\alpha$ -MEGO” (aditivos de carbono sintetizados e aplicados).

A partir da análise dos dados, observa-se que existe uma variação de 0,62 A·h entre o melhor resultado obtido para este parâmetro (célula contendo o aditivo GrO) com relação ao resultado mais inferior obtido (célula contendo o aditivo MEGO).

Os resultados obtidos de  $C_{r,20}$  mostrados na Tabela 14 foram relacionados com as massas das placas negativas de cada um dos diferentes tipos de células P|N|P testadas, sendo esses dados mostrados na Figura 34. Este gráfico mostra que, quando se faz a razão entre as capacidades reais pelas massas das placas negativas ( $C_{r,20}/m$ ), os valores alcançados são praticamente idênticos para todos os diferentes sistemas analisados, sendo isto destacado pela proximidade entre todas as colunas e a linha vermelha traçada neste gráfico, que representa o valor máximo obtido dos resultados desta razão ( $0,119 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Tabela 14 – Resultados obtidos com as células nos testes de  $C_{r,20}$**

<b>Células</b>	<b>1ª <math>C_{r,20} / \text{A}\cdot\text{h}</math></b>	<b>2ª <math>C_{r,20} / \text{A}\cdot\text{h}</math></b>	<b>Média <math>C_{r,20} / \text{A}\cdot\text{h}</math></b>
<b>Convencional</b>	12,48	12,49	12,48
<b>Grafite</b>	12,54	12,43	12,48
<b>GrO</b>	12,64	12,47	12,56
<b>MEGO</b>	12,07	11,82	11,94
<b><math>\alpha</math>-MEGO</b>	12,11	11,96	12,03

**Fonte: O próprio autor**

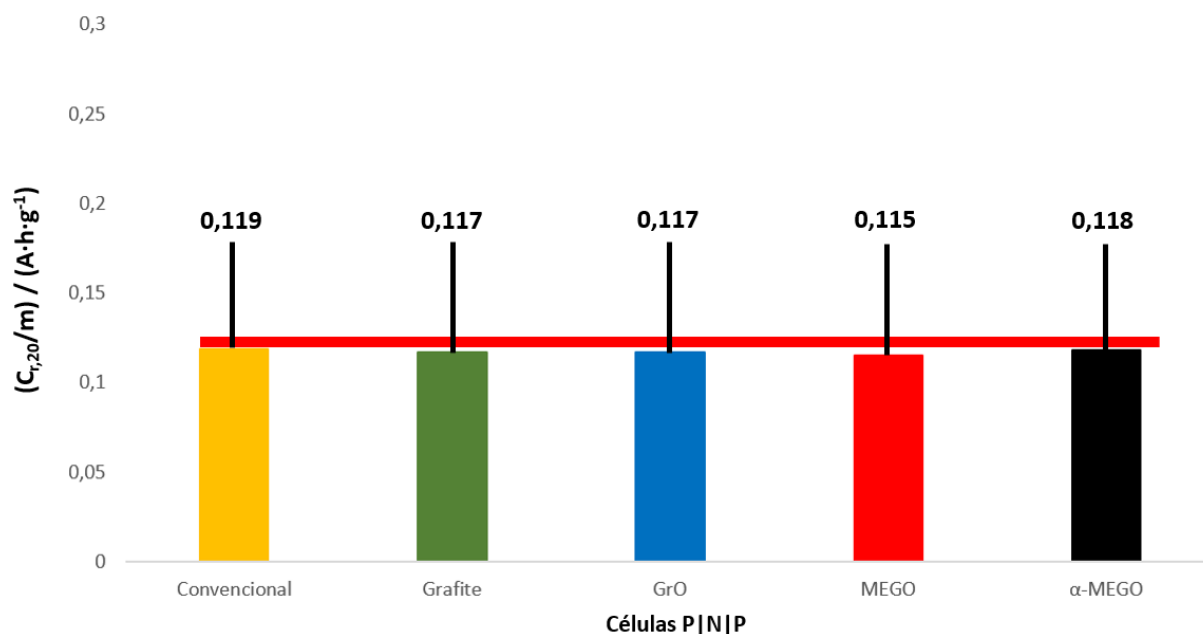
Esses resultados mostram que os diferentes aditivos de carbono adicionados às massas ativas negativas não influenciaram diretamente nos resultados de  $C_{r,20}$ . O principal parâmetro que influencia nos resultados deste parâmetro elétrico é a massa de material presente em cada uma das placas negativas estudadas.

De acordo com o que é reportado na literatura, sabe-se que os fatores que influenciam diretamente nos valores obtidos de  $C_{r,20}$  são (OGAWA, 2011):

- Massa de material presente nas placas negativas utilizadas;
- Corrente elétrica de descarga e processo de descarga em função do tempo;
- Densidade, temperatura e nível de estratificação do eletrólito;
- Idade da célula/bateria.

Com os pontos citados acima, esperava-se que os aditivos de carbono realmente não apresentassem influência direta nos valores obtidos de  $C_{r,20}$  nas células P|N|P estudadas, sendo isto comprovado por meio dos resultados obtidos e mostrados nesta seção.

**Figura 34 - Resultados obtidos de  $C_{r,20}/m$  para as diferentes placas negativas aplicadas em células P|N|P. A linha vermelha representa o valor máximo obtido para essa razão ( $0,119 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )**



**Fonte: O próprio autor**

Na Tabela 15 são mostrados os resultados obtidos no teste elétrico de reserva de capacidade ( $R_{cr}$ ) das diferentes células estudadas. A partir dos valores obtidos e da análise dos dados, observa-se que existe uma variação de 8 min entre o melhor

resultado obtido para este parâmetro (célula contendo o aditivo Grafite) com relação ao resultado mais inferior obtido (célula contendo o aditivo MEGO).

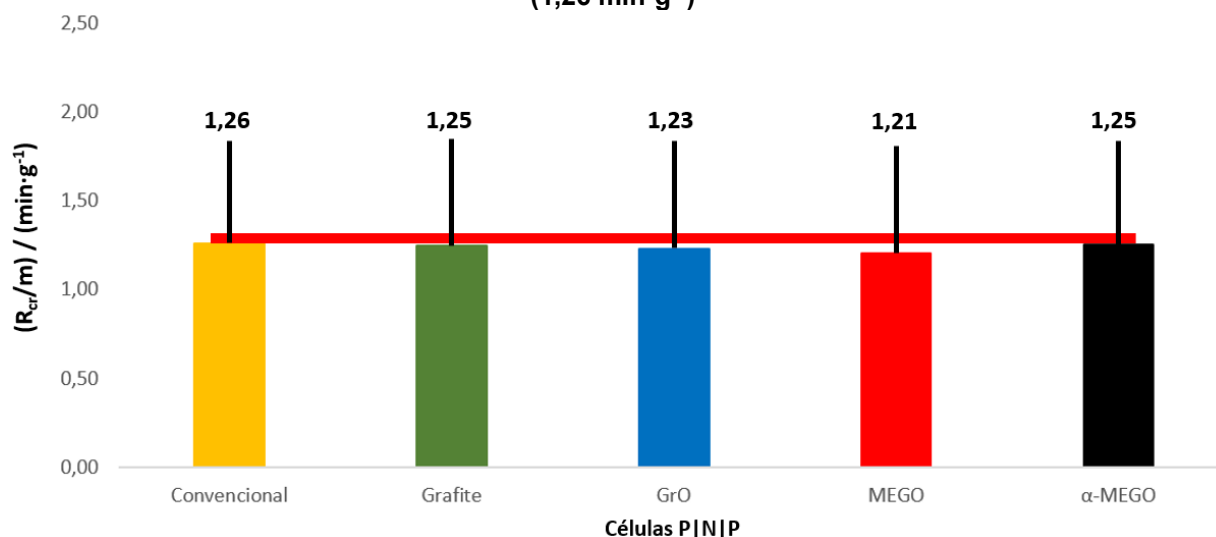
**Tabela 15 – Resultados obtidos com as células nos testes de  $R_{cr}$**

Células	$R_{cr} / \text{min}$
Convencional	132
Grafite	133
GrO	131
MEGO	125
$\alpha$ -MEGO	128

Fonte: O próprio autor

Os resultados da razão entre a reserva de capacidade e a massa da placa ( $R_{cr}/m$ ) para as diferentes células P|N|P são mostrados no gráfico da Figura 35. O gráfico mostra que os valores obtidos se apresentaram novamente muito semelhantes entre si, sendo isto destacado pela proximidade entre as colunas mostradas e a linha vermelha traçada representando o valor máximo obtido dos resultados desta razão ( $1,26 \text{ min}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Figura 35 - Resultados obtidos de  $R_{cr}/m$  para as diferentes placas negativas aplicadas em células P|N|P. A linha vermelha representa o valor máximo obtido para essa razão ( $1,26 \text{ min}\cdot\text{g}^{-1}$ )**



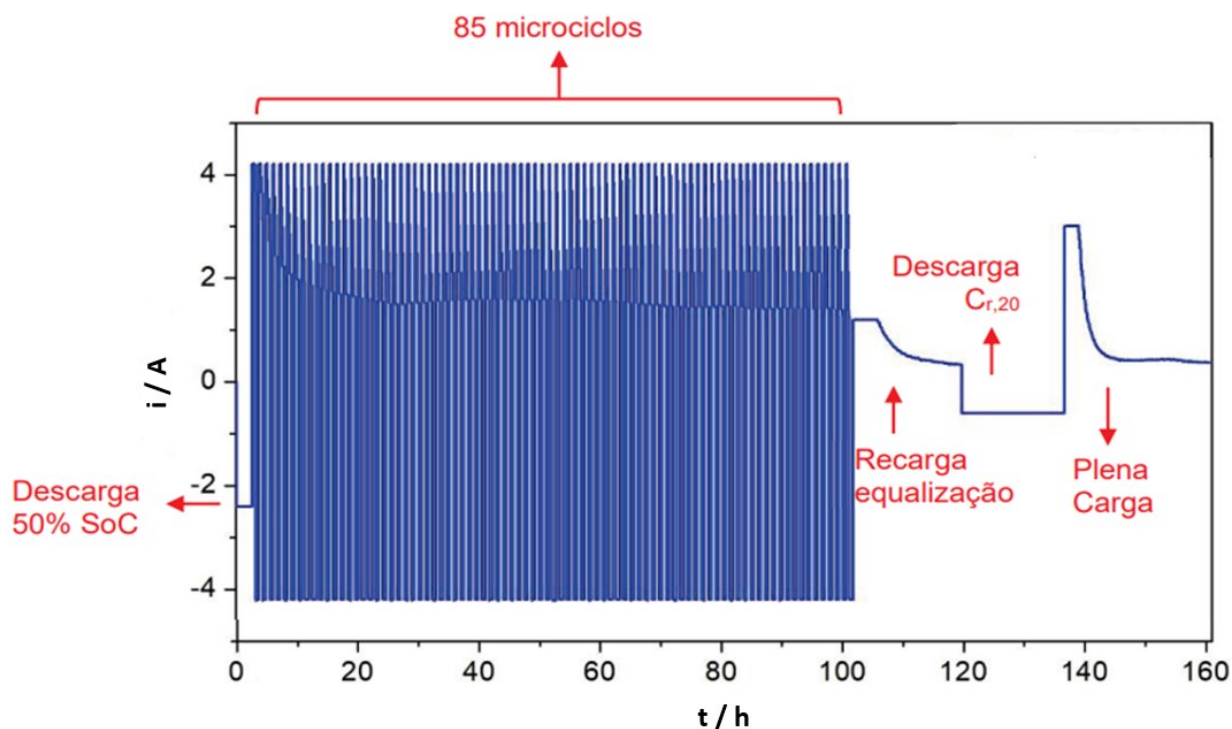
Fonte: O próprio autor

Esses resultados mostram que novamente os diferentes aditivos de carbono adicionados às massas ativas negativas não influenciaram diretamente nos resultados de  $R_{cr}$ . O principal parâmetro que influencia nos resultados deste parâmetro elétrico é também a massa presente em cada uma das placas negativas estudadas.

As células estudadas também passaram por testes de durabilidade em ciclos de 17,5 % de profundidade de descarga. Para um melhor entendimento do teste elétrico realizado, na Figura 36 é mostrado um gráfico de um ciclo completo realizado de acordo com o teste de durabilidade com 17,5 % de DoD da norma da Volkswagen voltada para baterias SLI com aplicação em sistemas elétricos de 12 V (VW, 2017).

Observa-se que as células iniciaram o teste em um estado de carga de 50 % após passarem por uma descarga de  $4 \cdot I_{r,20}$ , sendo esta corrente definida a partir da capacidade real obtida da célula. São realizados séries consecutivas de 85 ciclos com cargas e descargas ocorrendo com corrente de  $7 \cdot I_{r,20}$  e profundidade de descarga de 17,5 %. Após cada série de 85 ciclos, é realizada uma recarga de equalização e uma  $C_{r,20}$ , seguida de uma recarga completa (FERNANDEZ, 2020).

**Figura 36 - Perfil de variação da corrente em função do tempo do teste elétrico de durabilidade com 17,5 % de profundidade de descarga realizado**



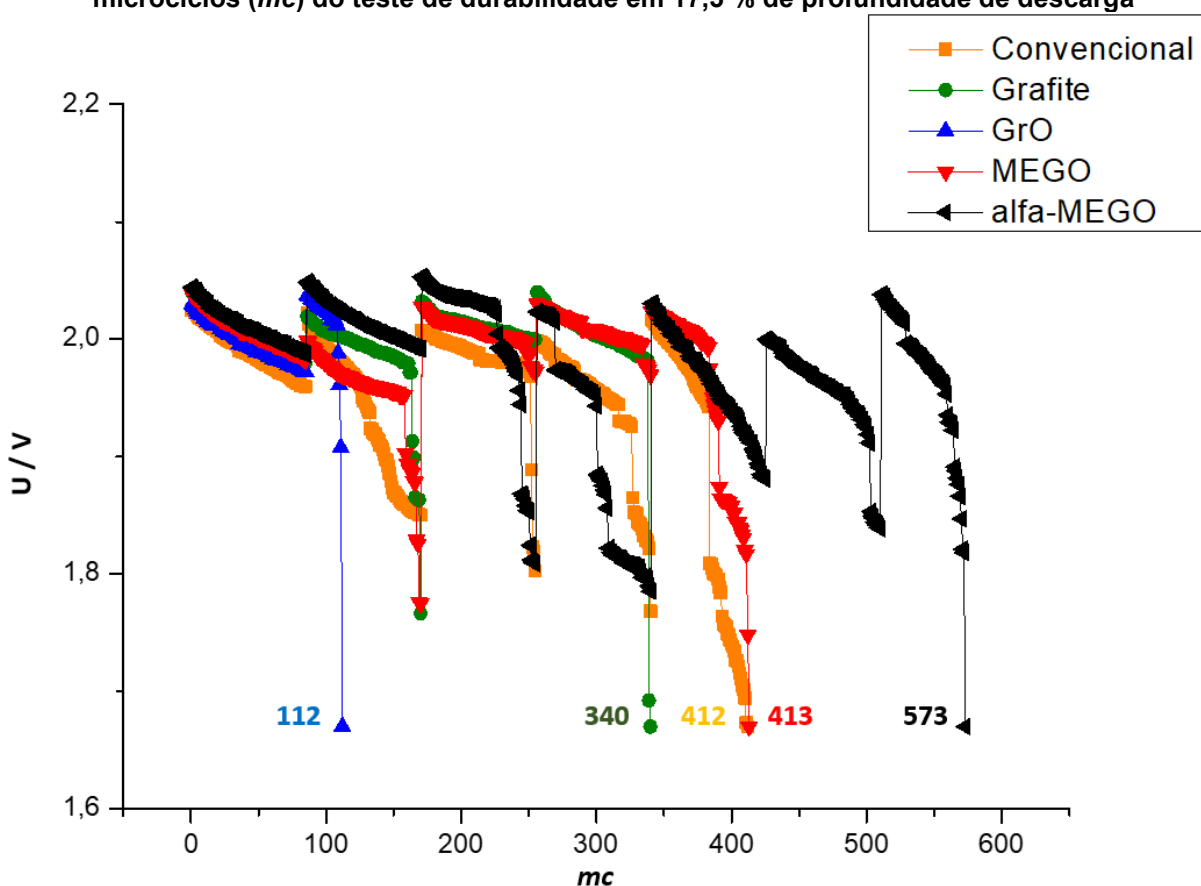
Fonte: Adaptado de YANASE, E. H. Obtenção de compósitos de grafite esfoliado dopado com grupos de nitrogênio (GN) e óxidos de PbO/ZnO em moinho de alta energia. 2021. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

A partir deste teste elétrico de durabilidade foi possível a observação de como as células se apresentam em ciclos que pretendem simular um veículo operando em um estado parcial de carga. Na Figura 37 são mostrados os resultados de microciclos

totais das células P|N|P testadas, apresentando a durabilidade das células convencionais e contendo os diferentes tipos de aditivos carbônicos analisados.

Observa-se que a célula contendo a placa negativa com o aditivo carbônico  $\alpha$ -MEGO apresentou o melhor resultado de durabilidade dentre os sistemas analisados (573 microciclos), enquanto que a célula contendo a placa negativa com o aditivo carbônico GrO apresentou o resultado inferior dentro do teste elétrico realizado (112 microciclos).

**Figura 37 - Tensão (U) ao final da descarga das células P|N|P analisadas dentro dos microciclos (mc) do teste de durabilidade em 17,5 % de profundidade de descarga**



Fonte: O próprio autor

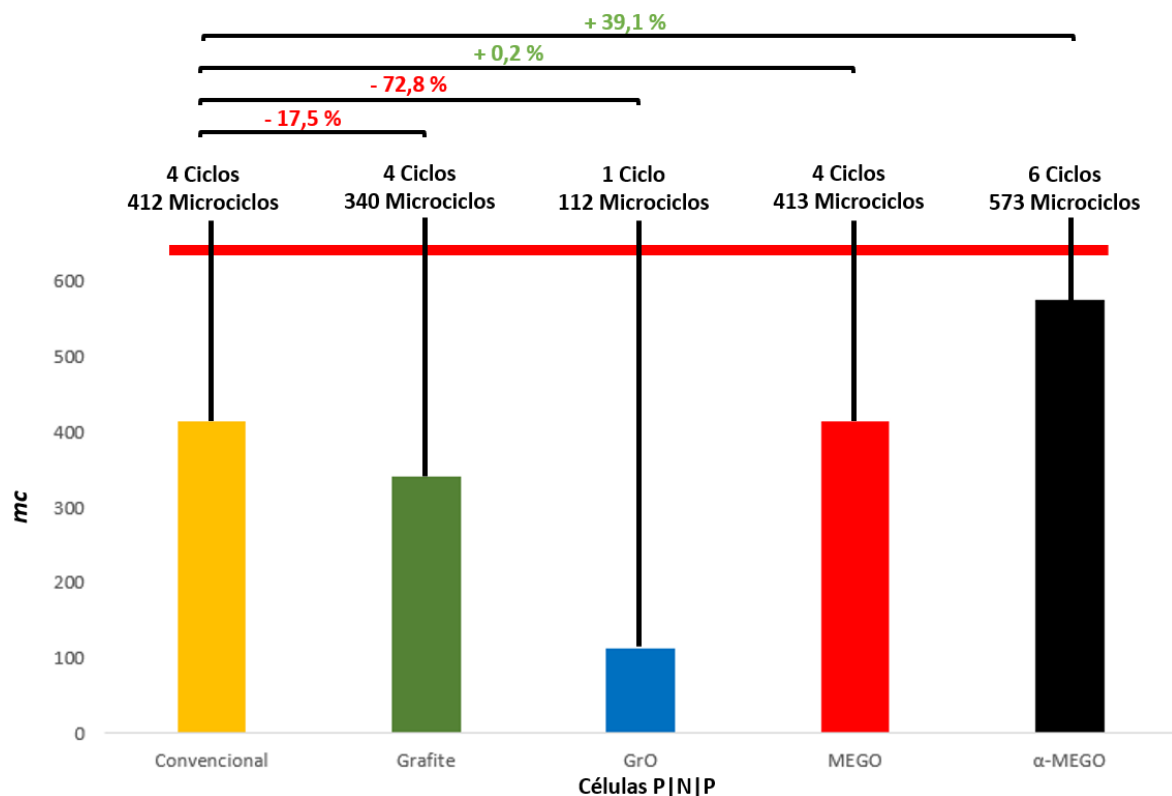
O gráfico mostrado na Figura 38 apresenta os resultados obtidos no teste de durabilidade e as variações existentes entre os valores obtidos para as células contendo placas negativas com aditivos carbônicos com relação as células contendo placas negativas convencionais. A partir disto, observa-se que a célula convencional apresentou uma durabilidade de 412 microciclos na análise realizada (4 ciclos completos).

Portanto, em comparação com a célula convencional, as células contendo os aditivos Grafite e GrO tiveram os piores resultados, obtendo-se valores inferiores aos obtidos com a célula sem aditivos de carbono, sendo 17,5 % e 72,8 %, respectivamente. Os valores obtidos são de 4 ciclos completos para as células contendo grafite e 1 ciclo completo para a célula contendo GrO. Conclui-se assim que sob condições de estado parcial de carga, os aditivos Grafite e GrO não tiveram um efeito benéfico para as respectivas células, apresentando resultados inferiores de durabilidade.

Com relação a célula contendo o aditivo MEGO, observou-se que este apresentou um resultado semelhante a célula convencional, obtendo-se valores finais 0,2 % superiores aos obtidos com a célula sem aditivos de carbono. Este valor é de 4 ciclos completos para a célula contendo MEGO. Sendo assim, observa-se que os rendimentos de células contendo MEGO e sem a adição de carbono se apresentam semelhantes quando submetidas a regimes de estado parcial de carga vistos normalmente em veículos híbridos e elétricos.

Os melhores resultados foram obtidos com a célula contendo o aditivo  $\alpha$ -MEGO, em que se observou valores finais 39,1 % superiores com relação aos obtidos com a célula sem aditivos de carbono. Este valor é de 6 ciclos completos para a célula contendo  $\alpha$ -MEGO. Conclui-se desta forma que este aditivo carbônico apresentou um efeito benéfico para as células sob condições de estado parcial de carga, apresentando resultados superiores de durabilidade com relação a todos os outros sistemas analisados.

**Figura 38 - Resultados obtidos de durabilidade das células P|N|P estudadas e as variações existentes entre as células contendo placas negativas com aditivos carbônicos em relação as células contendo placas negativas convencionais**



Fonte: O próprio autor

Em regimes de HRPSoC (alta taxa de estado parcial de carga), sendo esses processos de sucessivas descargas e recargas incompletas durante os microciclos, existe uma grande probabilidade de células perderem rapidamente sua capacidade devido a um aumento do acúmulo de cristais de sulfato de chumbo ( $PbSO_4(s)$ ) nas placas negativas, fazendo com que exista um problema de aceitação de carga dessas placas e uma morte prematura das células testadas nestes regimes. Observa-se que os aditivos de carbono adicionados as placas negativas têm o efeito esperado de suprimir problemas de sulfatação irreversível, fazendo com que as células normalmente tenham maior durabilidade. As principais hipóteses da atuação dos aditivos de carbono nas massas ativas negativas são (TSURUMAKI, 2015; YANASE, 2021):

- Aumento da condutividade eletrônica, além de melhora da condutividade iônica atuando como facilitador para a difusão do ácido para o interior da massa ativa negativa;
- Suprimir o fenômeno de sulfatação irreversível, facilitando a formação de partículas de  $PbSO_4(s)$  isoladas e pequenas que facilitam a



transformação deste para o material ativo negativo (chumbo esponjoso);

- Presença de impurezas que impedem a evolução de  $H_2(g)$  e melhoram a aceitação de carga;
- Efeito supercapacitivo devido à grande área específica de uma vasta gama de aditivos de carbono, melhorando a aceitação de carga e auxiliando nos processos faradaicos;

Entretanto, para que os aditivos de carbono tragam estes benefícios para as células de baterias chumbo-ácido, estes devem ter determinadas propriedades específicas que auxiliam em uma melhora de rendimento dos parâmetros elétricos analisados. Entre esses, estão sua área específica, sua interação com a solução eletrolítica (a água e o eletrólito) no momento de produção das placas negativas, a afinidade do aditivo de carbono ao chumbo, condutividade eletrônica, grupos funcionais de superfície, entre outros (MOSELEY, 2018).

Sabendo-se disto, analisa-se que os materiais carbônicos estudados como aditivos para placas negativas neste trabalho apresentam propriedades totalmente distintas entre si, influenciando diretamente nos resultados obtidos de durabilidade mostrados anteriormente. Conclui-se assim que as propriedades intrínsecas ao grafite e ao GrO levaram a durabilidades inferiores das células que tinham estes presentes como aditivos nas placas negativas.

Dentre os aditivos de carbono adicionados em massas negativas, existe um grande destaque na literatura para materiais com maior grau de esfoliação, como por exemplo os óxidos de grafeno reduzidos e o grafeno. A adição desses pode levar a um aumento do volume total de poros na massa ativa e da sua área ativa, levando a um conseqüente aumento da área real de reação, fornecendo locais extras de nucleação para os cristais de  $PbSO_4(s)$  e suprimindo mortes prematuras devido ao fenômeno de sulfatação irreversível (YANG, QIU, GUO, 2016).

Os materiais com maiores graus de esfoliação estudados neste trabalho (MEGO e  $\alpha$ -MEGO), levaram a uma modificação da porosidade da massa estudada, tendo uma maior macroporosidade com relação as outras massas negativas produzidas. Além disso, esses também apresentaram uma maior área específica que os outros aditivos de carbono estudados. Essas propriedades podem ser indicativas dos motivos da melhor durabilidade vista das células contendo os aditivos MEGO e  $\alpha$ -MEGO do que com os outros materiais de carbono analisados.

Com relação ao aditivo  $\alpha$ -MEGO, este foi o que apresentou as melhores propriedades que levaram aos melhores resultados de durabilidade nas células que continham este aditivo carbônico. Isto possivelmente ocorreu devido a diversos benefícios que este aditivo trouxe a massa ativa negativa durante os ciclos de carga e descarga realizados, como por exemplo, o aprimoramento na transferência de elétrons, auxílio nos processos de carga, supressão do crescimento de cristais de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  irreversíveis, melhora da utilização dos materiais eletroativos e aprimoramento da porosidade das placas negativas produzidas (YANG, QIU, GUO, 2016; YEUNG, et al., 2015; LONG, et al., 2017).

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, observou-se que a adição de derivados de carbono na massa negativa de baterias chumbo-ácido pode trazer benefícios diretos no prolongamento da durabilidade de células em ciclos de carga e descarga em regimes de estado parcial de carga. Salienta-se que a quantificação exata dos benefícios trazidos por esses aditivos de carbono apenas poderia ser confirmada a partir da produção de placas negativas em maior escala e a produção de baterias em escala piloto.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas as sínteses de três diferentes derivados de carbono a partir do precursor grafite, sendo esses o óxido de grafite (GrO), o óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas (MEGO) e o óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas ( $\alpha$ -MEGO).

A partir das caracterizações realizadas com esses materiais, identificou-se que o óxido de grafite teve sua síntese bem sucedida, havendo a oxidação e a formação de defeitos na cadeia carbônica do grafite a partir do método de Hummers modificado. Como esperado, o GrO apresentou um aumento de sua área ativa e uma melhora de estabilidade da sua dispersão em água se comparado ao grafite.

Se tratando do óxido de grafeno esfoliado por micro-ondas, identificou-se que sua síntese também se apresentou bem-sucedida, obtendo-se um material parcialmente reduzido ainda com grupamentos oxigenados em sua estrutura. Como previsto, o MEGO também apresentou um aumento de sua área ativa devido a reorganização da cadeia carbônica após processo de redução por micro-ondas, porém esse apresentou uma inferior estabilidade da sua dispersão em água se comparado ao GrO devido a retirada de grupamentos oxigenados no processo de redução.

Com relação ao óxido de grafeno funcionalizado esfoliado por micro-ondas, identificou-se que o método de síntese realizado não resultou na ligação de grupamentos oxigenados a sua estrutura. Ao invés disso, observou-se um processo superior de redução térmica da amostra estudada, resultando em um material com características parecidas com óxidos de grafeno reduzidos (rGO). Com isso, o  $\alpha$ -MEGO apresentou um aumento de sua área ativa e uma inferior estabilidade da sua dispersão em água se comparado ao MEGO.

As caracterizações realizadas no “*Leady Oxide*” (LO), matéria-prima na produção de placas para baterias chumbo-ácido, mostraram que o LO apresentou teor de chumbo-livre dentro da faixa otimizada citada na literatura para este parâmetro. Entretanto, o tamanho médio das partículas do LO analisado apresentou um maior teor de partículas fora do tamanho recomendado citado na literatura. Como a produção das placas negativas foi realizada utilizando o mesmo LO, foi possível manter um comparativo dos resultados obtidos posteriormente com as células P|N|P

analisadas, avaliando a ação dos diferentes aditivos de carbono nas massas ativas negativas.

Com relação as massas negativas produzidas, observou-se que as caracterizações de densidade realizadas apresentaram valores dentro da faixa de referência, estando de acordo para o prosseguimento das etapas de empaste e cura das placas negativas. Entretanto, as caracterizações de umidade apresentaram resultados superiores a faixa de referência para as massas convencional e contendo o aditivo GrO. Isso pode ser explicado pela diferente interação do GrO em água com relação aos outros aditivos carbônicos, isto porque este aditivo apresenta um caráter de menor hidrofobicidade, levando a uma melhor dispersão e uma maior interação com a água adicionada a massa. Se tratando da massa convencional, esta apresenta um maior teor de umidade devido justamente a um menor teor composicional de aditivo de carbono.

Devido a passagem das placas negativas produzidas por um túnel de secagem, os teores de umidade das massas puderam ser ajustados pela retirada da umidade superficial, finalizando o processo com parâmetros semelhantes aos de referência para a produção das placas negativas, sendo assim possível o prosseguimento do processo produtivo.

Os materiais sintetizados foram utilizados como aditivos em materiais ativos negativos de baterias chumbo-ácido, resultando em placas negativas com características composicionais e morfológicas semelhantes devido ao controle de parâmetros nas etapas de preparo da pasta e de cura. Em termos de macroporosidade, observou-se que as placas negativas contendo os aditivos MEGO e  $\alpha$ -MEGO apresentaram resultados superiores com relação as outras formulações propostas. Isto pode ser explicado pois aditivos carbônicos esfoliados, com características similares ao grafeno, tem a capacidade de criar volume de poros maiores dentro das placas negativas.

A respeito dos testes elétricos realizados, observou-se nas análises de capacidade real no regime de vinte horas e reserva de capacidade que os resultados obtidos foram semelhantes para todos os sistemas testados, principalmente quando os valores foram normalizados em função das massas das placas negativas. Esses resultados mostram que os diferentes aditivos de carbono adicionados às massas ativas negativas não influenciaram diretamente nos valores obtidos para esses

parâmetros. O principal fator que influencia nestes resultados é a massa presente em cada uma das placas negativas utilizadas.

A partir dos resultados obtidos dos testes elétricos de durabilidade em ciclos de 17,5 % de profundidade de descarga, observou-se que as células contendo grafite e GrO apresentaram valores inferiores de durabilidade em comparação com as células convencionais, obtendo-se valores finais 17,5 % e 72,8 % inferiores aos alcançados com a célula sem aditivos de carbono, respectivamente. Entretanto, verificou-se que as células contendo MEGO e  $\alpha$ -MEGO apresentaram valores superiores de durabilidade em comparação com as células convencionais, obtendo-se valores finais 0,2 % e 39,1 % superiores aos alcançados com a célula sem aditivos de carbono, respectivamente.

Com isso, conclui-se que os materiais carbônicos estudados como aditivos carbônicos para placas negativas neste trabalho apresentam propriedades totalmente distintas entre si, influenciando diretamente nos resultados finais de durabilidade. Observa-se que os materiais com as maiores áreas ativas (MEGO e  $\alpha$ -MEGO) levaram a placas negativas com valores superiores de macroporosidade. Esses são indicativos que esses parâmetros estudados podem ter ligação com os resultados obtidos de durabilidade. Esses aditivos, quando adicionados as massas ativas negativas, podem levar a melhores desempenhos das células em regimes de estado parcial de carga, sendo esses normalmente vistos em veículos híbridos e elétricos.

Para realizar a confirmação e um estudo completo com os aditivos carbônicos estudados, salienta-se a importância da produção de placas negativas em escala piloto, assim como a produção de protótipos de baterias para testes em escala real. Entretanto, os benefícios dos aditivos analisados, principalmente do  $\alpha$ -MEGO, mostraram que adições de teores superiores de aditivos de carbono nas placas negativas podem suprimir problemas de sulfatação irreversível normalmente visíveis em placas negativas convencionais quando submetidas a regimes de estado parcial de carga, levando a resultados superiores de durabilidade das células estudadas. A partir de uma rota alternativa com um relativo baixo custo agregado se comparado por exemplo com as rotas de alto custo do grafeno, o aditivo  $\alpha$ -MEGO sintetizado apresenta-se com grande potencial para aplicação em baterias chumbo-ácido voltadas a sistemas avançados.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15940**: baterias chumbo-ácido para uso em veículos rodoviários automotores de quatro ou mais rodas – especificação de métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- ANAKLI, D.; AKSOY, C. Synthesis of graphene oxide through ultrasonic assisted electrochemical exfoliation. **Open Chemistry**, v. 17, n. 1, p.581-586, ago. 2019.
- AURBACH, D. et al. Single-Wall carbon nanotubes doping in lead-acid batteries: A new horizon. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 4, p.3634-3643, jan. 2017.
- BACH, L. G. et al. The preparation and characterization of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-decorated expanded graphite of removal of heavy oils from water. **Materials**, v. 12, n. 12, p.1-9, jun. 2019.
- BRACAMONTE, M. V. et al. On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 118, p.15455-15459, jun. 2014.
- BARRETTO, T. C. M. **Estudos teóricos de propriedades eletrônicas e estruturais de PbO e PbO<sub>2</sub>**. 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.
- BOUKHOUBZA, I. et al. X-ray diffraction investigations of nanostructured ZnO coated with reduced graphene oxide. **Journal of Physics Conference Series**, v. 1292, p.1-8, ago. 2019.
- CHEN, P. et al. Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. **Results in Physics**, v. 7, p.2281-2288, jul. 2017.
- DAI, G. P. et al. Enhanced performance of E-bike motive power lead-acid batteries with graphene as an additive to the active mass. **ACS Omega**, v. 3, n. 6, p.7096-7105, jun. 2018.
- DAI, G. P. et al. Enhancing the performance of motive power lead-acid batteries by high surface área carbon black additives. **Applied Sciences**, v. 9, n. 1, p.1-13, jan. 2019.
- DIAS, G. D. C. et al. A caracterização morfológica de óxido de grafeno preparados pelo método de hummers modificado. **Revista Tecnológica**, v. 29, n. 1, p.199-216, jan. 2020.
- DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- DONG, L. et al. Acid-treated multi-walled carbon nanotubes as additives for negative active materials to improve high-rate-partial-state-of-charge cycle-life of lead-acid batteries. **RSC Advances**, v. 11, n. 25, p.15273-15283, abr. 2021.

DORRANIAN, D.; VAGHRI, E. Effects of green laser fluence on the characteristics of graphene nanosheets synthesized by laser ablation method in liquid nitrogen medium. **Optical and Quantum Electronics**, v. 50, n. 2, p.1-11, fev. 2018.

EBNER, E. et al. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications. **Journal of Power Sources**, v. 239, p.483-489, out. 2013.

EL-SHALL, M. S. et al. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 3832-3837. maio. 2009.

ENOS, D. G. et al. Understanding function and performance of carbon additives in lead-acid batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p.A3276-A3284, out. 2017.

FERG, E. E.; LOYSON, P.; RUST, N. Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 2, p.316-325, mar. 2005.

FERNÁNDEZ, M. et al. The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 14, p.4458-4469, jul. 2010.

FERNÁNDEZ, M. Carbon and graphite in the negative formulation lead-acid batteries: part II. **Magazine Pb-S.America**, v. 9, n. 36, p.60-69, dez. 2020.

FILHO, G. J. L. **Previsão da autonomia de baterias de chumbo-ácido aplicadas a sistemas híbridos de geração de energia utilizando o método KiBaM**. 2017. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

GARCHE, J. et al. **Encyclopedia of electrochemical power sources**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

GIBSON, I. K.; PETERS, K. Sulphation in discharged lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, p.143-157. 1982.

HAYYAN, M. et al. Functionalization of graphene using deep eutectic solvents. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p.1-26, ago. 2015.

HIDAYAH, N. M. S. et al. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: synthesis and characterization. **AIP Conference Proceedings**, v. 1892, p.150002(1-8), out. 2017.

HUANG, H.H. et al. Structural evolution of hydrothermally derived reduced graphene oxide. **Scientific Reports**, v. 8, p.1-9, maio. 2018.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p.1339, mar. 1958.

JOSHI, R.; YAP, J. E.; JAKHAR, R. Microwave reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 170, p.277-293, dez. 2020.

JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2015.

KARTICK, B.; SRIVASTAVA, S. K. Simple facile route for the preparation of graphite oxide and graphene. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p.8586-8592, out. 2011.

KYMAKIS, E. et al. Dispersion behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p.108-112, set. 2014.

LACH, J. et al. Applications of carbon in lead-acid batteries: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 2, p.693-705, jan. 2019.

LEE, J. H. et al. 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane-assisted one-step electrochemical exfoliation of graphite and its performance as an electrode material. **Nanoscale**, v. 6, p.4864-4873, mar. 2014.

LI, X. et al. Graphene nanosheets as backbones to build a 3D conductive network for negative active materials of lead-acid batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 47, n. 2, p.619-630, mar. 2017.

LIM, H. N. et al. Microwave exfoliation graphene-based materials for flexible solid-state supercapacitor. **Journal of Molecular Structure**, v. 1220, p.1-9, nov. 2020.

LINDFORS, T. et al. Reduced graphene oxide as a water, carbon dioxide and oxygen barrier in plasticized poly(vinyl chloride) films. **RSC Advances**, v. 8, n. 32, p.17645-17655, maio. 2018.

LOGESHKUMAR, S.; MANOHARAN, R. Influence of some nanostructured materials additives on the performance of lead acid battery negative electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 144, p.147-153, out. 2014.

LONG, Q. 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.

LÓPEZ-RAMON, M. V. et al. Hydrothermal synthesis of rGO-TiO<sub>2</sub> composites as high-performance UV photocatalysts for ethylparaben degradation. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p.1-25, maio. 2020.

MA, G. 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.



MATOS, C. F. D. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades**. 2015. 143 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

MAYAVAN, S.; AMBALAVANAN, S.; KUMAR, S. M. Effect of graphene and carbon nanotubes on the negative active materials of lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge operation. **RSC Advances**, v. 4, n. 69, p.36517-36521, ago. 2014.

MONTAGNA, L. S. et al. Synthesis of Poly(propylene)/Graphite nanocomposites by in situ polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 299, p.48-56, jan. 2011.

MOREIRA, C. C. C. **Avaliação do efeito de parâmetros reacionais sobre o comportamento fototérmico do óxido de grafeno**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

MOSELEY, P. T. et al. **Lead-acid batteries for future automobiles**. Amsterdam: Elsevier, 2017.

MOSELEY, P. T. et al. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead-acid battery: A review of progress. **Journal of Energy Storage**, v. 19, p. 272-290, out. 2018.

NAKAMURA, K. et al. Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 59, p. 153-157, mar-abr. 1996.

NOGUEIRA, H. P. **Compósitos baseados em grafite/grafite reconstituído e elastômeros SBS**. 2012. 60 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

OGAWA, V. G. C. **Proposta de identificação dos parâmetros do modelo de bateria para uso na modelagem de sistemas de partida de veículos automotivos**. 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia e Automação Elétricas), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PALMER, R. V. **Estudo da sulfatação durante a formação de placas positivas, empastadas de bateria de chumbo-ácido**. 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

PAVLOV, D. **Lead-acid batteries: science and technology**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2011.

PEREIRA, A. C. et al. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. **Journal of Materials Science**, v. 53, p.12005-12015, maio. 2018.

PEREIRA, A. C. et al. Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia raman e espectroscopia de infravermelho. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 3, p. 866-877, fev. 2019.

POPOVA, A. N. Crystallographic analysis of graphite by x-ray diffraction. **Coke and Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 361-365, set. 2017.

QIU, J. et al. The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p.3267-3273, ago. 2012.

QIU, Y. et al. Effect of graphene oxide with different oxygenated groups on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries. **Journal of Energy Storage**, v. 18, p.414-420, ago. 2018.

RAND, D. A. J. et al. Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 107, n. 2, p.280-300, abr. 2002.

RAND, D. A. J. et al. **Valve-Regulated Lead-Acid Batteries**. Amsterdam: Elsevier, 2004.

RAO, C. N. R. et al. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 42, p.7752-7777. out. 2009.

REDDY, M. J. K.; RYU, S. H.; SHANMUGHARAJ, A. M. Synthesis of SnO<sub>2</sub> pillared carbon using long chain alkylamine grafted graphene oxide: An efficient anode material for lithium ion batteries. **Nanoscale**, v. 8, n. 1, p.471-482, jan. 2016.

RUOFF, R. S. et al. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. **Carbon**, v. 48, n. 1, p.2118-2122, jun. 2010.

RUOFF, R. S. et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. **Science**, v. 332, p.1537-1541, jun. 2011.

RUOFF, R. S. et al. Preparation of activated graphene and effect of activation parameters on electrochemical capacitance. **Carbon**, v. 50, n. 10, p.3482-3485. ago. 2012.

SARAVANAN, M. et al. Multi-walled carbon nanotubes percolation network enhanced the performance of negative electrode for lead-acid battery. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 1, p.A70-A76, jan. 2013.

SEGUNDO, J. E. D. V; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p.54-67, jan. 2016.

SETTELEIN, J.; LORRMANN, H., SEXTL, G. Evaluating the lead affinity of graphite additives in lead-acid batteries by electrochemical deposition. **Electrochimica Acta**, v. 233, p.173-180, abr. 2017.

SHALABY, A. et al. Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 47, n. 1, p.291-295, jan. 2015.

SHEN, Z. et al. Microwave-assisted production of giant graphene sheets for high performance energy storage applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 31, p.12166-12170. mai. 2014.

SHIOMI, M. et al. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 64, p. 147-152. jan-fev. 1997.

SHRUTHI, B.; MADHU, B. J. Dielectric, AC conductivity and electromagnetic interference shielding behavior of graphite oxide/polyvinylpyrrolidone composites. **SN Applied Sciences**, v. 2, p.1-5, abril. 2020.

SHULGA, Y. M., SHULGA, N. Y., PARKHOMENKO, Y. N. Carbon nanostructures reduced from graphite oxide as electrode materials for supercapacitors. **Modern Electronic Materials**, v. 1, n. 1, p.1-9, mar. 2015.

SILVA, A. S. **Síntese, caracterização e aplicação do alfa-hidróxido de níquel associado a óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como sensor voltamétrico**. 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

SUN, L.; FUGETSU, B. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. **Materials Letters**, v. 109, p. 207-210. out. 2013.

SWOGER, S. W. et al. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance. **Journal of Power Sources**, v. 261, p.55-63, set. 2014.

TANG, J. G. et al. Synthesis of graphene oxide/polyacrylamide composite membranes for organic dyes/water separation in water purification. **Journal of Materials Science**, v. 54, p.252-264, ago. 2018.

TRUONG, V. M. et al. Improving performance of lead-acid batteries through carbon lead hybrid electrodes. **Journal of Sustainability Science and Management**, v. 16, n. 3, p.91-102, abr. 2021.

TSURUMAKI, M. **Carbonos no material ativo de baterias chumbo-ácido**. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

VIEIRA, M. A. et al. Estudo através de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursors grafiticos. **Química Nova**, v. 40, n. 10, p.1164-1171, out. 2017.

VOLKSWAGEN. **VW 75073: 2017-08: SLI Batteries for 12 V Electric Systems – General Test Conditions**. Alemanha: VW, 2017.

WANG, B.; HU, C.; DAI, L. Functionalized carbon nanotubes and graphene-based materials for energy storage. **Chemical Communications**, v. 52, p. 14350-14360. out. 2016.

WANG, J.; KASKEL, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 45, p.23710-23725, out. 2012.

WEI, D.; LIU, Y. Controllable synthesis of graphene and its applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 30, p.3225-3241. jun. 2010.

XIANG, X. et al. Study of microwave reduction of graphene oxide suspension: structure and functional groups. **Journal of Materials Science**, v. 57, p.3280-3294, jan. 2022.

XIE, X.; ZHOU, Y.; HUANG, K. Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 355, p.1-11, jun. 2019.

YANASE, E. H. **Obtenção de compósitos de grafite esfoliado dopado com grupos de nitrogênio (GN) e óxidos de PbO/ZnO em moinho de alta energia**. 2021. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

YANG, H., QIU, Y., GUO, X. 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.

YEUNG, K. K. et al. Enhanced cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active material. **RSC Advances**, v. 5, n. 87, p.71314-71321, ago. 2015.

ZHANG, J. et al. Significantly improved high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries induced by trace amount of graphene oxide nanosheets. **Journal of Energy Storage**, v. 29, p.1-9, jun. 2020.

ZHENG, W. et al. Analysis of oxidation degree of graphite oxide and chemical structure of corresponding reduced graphite oxide by selecting different-sized original graphite. **RSC Advances**, v. 8, n. 31, p.17209-17217, maio. 2018.

ZHU, J. et al. Study of graphene as a negative additive for valve-regulated lead-acid batteries working under high-rate partial-state-of-charge conditions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p.700-709, nov. 2016.

ZOU, X. et al. An intermittent microwave-exfoliated non-expansive graphite oxide process for highly-efficient production of high-quality graphene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 565, p.288-294. abr. 2020.