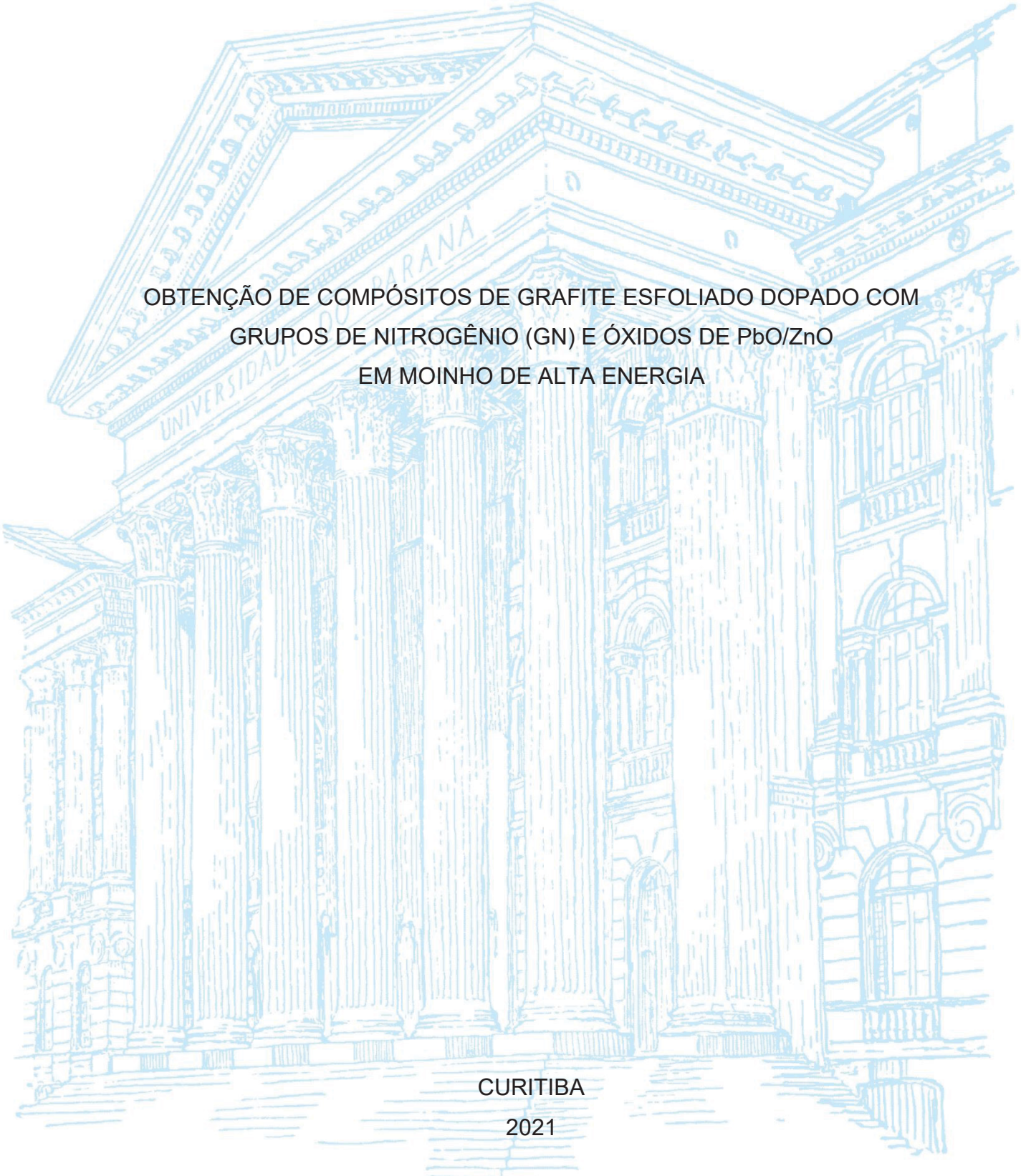
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ESTELA HIROMI YANASE



OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE GRAFITE ESFOLIADO DOPADO COM GRUPOS DE NITROGÊNIO (GN) E ÓXIDOS DE PbO/ZnO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA

CURITIBA

2021

ESTELA HIROMI YANASE

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE GRAFITE ESFOLIADO DOPADO COM GRUPOS DE NITROGÊNIO (GN) E ÓXIDOS DE PbO/ZnO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, na Linha de Pesquisa de Materiais de Engenharia, no Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman

Coorientadora: Dra. Camila Suemi Inagaki Ichikawa

CURITIBA

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

Y21o Yanase, Estela Hiromi

Obtenção de compósitos de grafite esfoliado dopado com grupos de nitrogênio (GN) e óxidos de PbO/ZnO em moinho de alta energia [recurso eletrônico]/ Estela Hiromi Yanase – Curitiba, 2021.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.
Orientadora: Dra. Lucimara Stolz Roman
Coorientadora: Dra. Camila Suemi Inagaki Ichikawa

1. Baterias. 2. Engenharia de materiais. I. Roman, Lucimara Stolz. II. Ichikawa, Camila Suemi Inagaki. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 621.312423

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – 40001016033P9

DECLARAÇÃO DE MUDANÇA DE TÍTULO REGISTRADO NO TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, após rito de defesa de dissertação da mestranda **ESTELA HIROMI YANASE**, orientada pela professora Dra. LUCMARA STOLZ ROMAN, confirmam a sugestão de mudança do título registrado no TERMO DE APROVAÇÃO e ATA Nº 385 (INTERNA):

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE GRAFITE ESFOLIADO DOPADO COM GRUPOS DE NITROGÊNIO E ÓXIDOS DE PbO/ZnO POR ESFOLIAÇÃO MECÂNICA

Para o título:

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE GRAFITE ESFOLIADO DOPADO COM GRUPOS DE NITROGÊNIO (GN) E ÓXIDOS DE PbO/ZnO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA

A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes membros:

LUCIMARA STOLZ ROMAN (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA)

MAIARA DE JESUS BASSI (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - DEPARTAMENTO DE FÍSICA)

E contou com a presença da Coorientadora:

CAMILA SUEMI INAGAKI ICHIKAWA (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Curitiba, 10 de março de 2022.

LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA)

MAIARA DE JESUS BASSI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - DEPARTAMENTO DE FÍSICA)

CAMILA SUEMI INAGAKI ICHIKAWA
Coorientador(a) (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ESTELA HIROMI YANASE** intitulada: **OBTENÇÃO DE COMPÓSITO DE GRAFITE ESFOLIADO DOPADO COM NITROGÊNIO E ÓXIDOS DE PbO/ZnO POR ESFOLIAÇÃO MECÂNICA** , sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.
A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Dezembro de 2021.

Assinatura Eletrônica
16/12/2021 19:51:25.0
LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
16/12/2021 16:11:08.0
CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA)

Assinatura Eletrônica
16/12/2021 16:26:27.0
MAIARA DE JESUS BASSI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - DEPARTAMENTO DE FÍSICA)

Assinatura Eletrônica
27/12/2021 10:02:36.0
CAMILA SUEMI INAGAKI ICHIKAWA
Coorientador(a) (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Dedico essa dissertação aos meus pais, Romeu Yanase e Meri Hirabara Yanase, à minha irmã, Letícia Missae Yanase e à Murilo Stygar, meu parceiro, que construíram meu ambiente familiar e me tornaram grata em aperfeiçoar minha profissão e meus valores.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Professora Dra. Lucimara Stolz Roman, pela sua liderança e experiência. À minha coorientadora, Dra. Camila S. Inagaki Ichikawa, pelas suas opiniões resolutas e parceria.

Ao Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica, cuja colaboração foi fundamental para a realização dessa dissertação. Em especial ao pesquisador chefe Dr. Marcos C. Berton, ao coordenador da equipe de baterias chumbo-ácido, Dr. Heverson Renan de Freitas e ao Dr. Leandro da Conceição, que viabilizaram esse projeto. Aos amigos Eduardo P. M. dos Santos e Júlia C. Pereira pela consideração e ajuda na supervisão dos testes elétricos e análises de falhas, que possibilitaram a continuidade desse trabalho. Aos amigos e equipe que emprestaram suas soluções e tempo, em discussão de ideias ou produção na planta piloto, Dr. Abel E. Chacón Sanhueza, Beatriz Leão, Dr. Cássio M. dos Santos, Celso A. de Almeida, Daniel A. Hack, Diego R. Fukushima, Filipe A. Silva, Gabriella C. C. Miranda, Dr. Glauco M. M. M. Lustosa, Guilherme Panini, Hélio Magalhães Jr., Kimberly Pasqualin, Mateus B. Bespalhok, Miguel I. Valentini, Thiago N. Machado e Victor F. G. Salles.

Às professoras da banca de qualificação, Dra. Camilla K. B. Q. M. de Oliveira e Dra. Claudia E. B. Marino, por suas contribuições valiosas.

Aos membros da banca de defesa, Dra. Carolina F. M. Jauris e Dra. Maiara J. Bassi, que aceitaram o convite e enriqueceram essa dissertação.

À Universidade Federal do Paraná, instituição que à qual devo minha carreira. Aos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, (PIPE) e aos membros do Departamento de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), por seus ensinamentos e sugestões.

À Elo Componentes Eletroquímicos e à Rondopar Energia Acumulada, pelo apoio e suporte na conclusão desse mestrado.

“It may be a weed instead of a fish that, after all my labour, I at last pull up.”

“Pode ser uma erva daninha ao invés de um peixe, que depois de todo meu trabalho, eu finalmente fisguei.”

(Michael Faraday)

RESUMO

O projeto de aditivos de carbono é essencial para melhorar o desempenho elétrico de baterias chumbo-ácido no desenvolvimento de veículos com diferentes graus de hibridização motora. Para essa finalidade, foram obtidos compósitos à base de i) grafite esfoliado dopado com grupos de nitrogênio (GN) a partir de ureia, com incorporação de ii) óxido de zinco (ZnO/GN) e iii) óxido de chumbo (PbO/GN) por esfoliação mecânica em moinho de alta energia em duas etapas. Até o momento, os compósitos PbO/GN e ZnO/GN foram os primeiros produzidos nessa técnica, empregando esses óxidos. Para o preparo de PbO/GN, partículas submicrométricas de α-PbO de tamanho médio de 292 ± 76 nm e alta cristalinidade foram sintetizadas quimicamente. Durante o processo, foram analisadas principalmente as variáveis de material de moagem, tamanho das esferas e tempo e estabeleceram-se as condições ótimas para a obtenção do GN e dos compósitos PbO/GN e ZnO/GN. O GN obtido exibiu teor de funcionalização estimado em 6 % de nitrogênio, baixo grau de defeitos (I_D/I_G = 0,74), área superficial específica de 80 $m^2.g^{-1}$, tamanho <10 μm e excelente dispersão de até 72 h em meio de pH neutro. O ZnO/GN e PbO/GN obtidos consistiram em partículas micrométricas < 3 μm e de área superficial específica 29 $m^2.g^{-1}$ e 15 $m^2.g^{-1}$, mantiveram estágio 1 de defeitos (I_D/I_G = 1,06 e 0,90, respectivamente), homogeneidade e pureza. O efeito dos óxidos na redução da reação de evolução de H_2 (HER) foi expressivo para o PbO/GN, o qual reduziu em 41 % a densidade da corrente no potencial de operação; já o ZnO/GN mostrou efeito na redução da HER apenas a potenciais mais negativos do que o de operação. Finalmente, quanto à aplicação como aditivos no teor de 0,50 % nas pastas negativas de baterias chumbo-ácido, verificou-se alta eficiência de carga durante a formação das células com os aditivos produzidos; nos testes de capacidade ($C_{r,20}$) e reserva de capacidade (RC_r), apenas o PbO/GN mostrou menor capacidade específica, de η = 0,120 $Ah.g^{-1}$. O desempenho na durabilidade das células com adição de GN, PbO/GN e ZnO/GN não superou o de uma célula controle, mas aumentou em comparação ao grafite comercial, em 75 %, 328 % e 752 %, respectivamente. Dessa forma, os aditivos produzidos representam um progresso no aperfeiçoamento de aditivos comerciais. Após a desmontagem das células, a placa negativa foi indicada como a causa predominante de falha e mostraram-se sinais de que os aditivos produzidos proporcionaram uma distribuição mais uniforme e reduziram o tamanho dos cristais de $PbSO_4$.

Palavras-chave: Bateria chumbo-ácido. Estado parcial de carga. Esfoliação mecânica. Moinho de alta energia. Grafite esfoliado. PbO. ZnO. Compósito.

ABSTRACT

The design of carbon additives is essential to improve the electrical efficiency of lead-acid batteries with respect to the development of vehicles with different powertrain hybridization degrees. For this purpose, three additives were synthesized: i) exfoliated graphite doped with nitrogen (GN) from urea, with incorporation of ii) zinc oxide (ZnO/GN) and iii) lead oxide (PbO/GN) by a two-step ball milling mechanical exfoliation. Thus far, PbO/GN and ZnO/GN composites were the first prepared with this technique and these oxides. To prepare PbO/GN, submicron α-PbO particles with an average size of 292 ± 76 nm and high crystallinity were chemically synthesized. The variables of milling container, size of grinding medium and time were mainly analyzed during the process and optimized samples were selected for GN, PbO/GN and ZnO/GN. On the as-obtained GN, N-doping was around 6 % and it exhibited low degree of defects (I_D/I_G = 0.74), specific surface area of 80 $m^2.g^{-1}$, size <10 μm and excellent dispersion of up to 72 h at neutral pH solution. ZnO/GN and PbO/GN composites were comprised of micrometric particles of specific surface area 29 $m^2.g^{-1}$ and 15 $m^2.g^{-1}$, respectively and kept stage 1 of defects (I_D/I_G = 1.06 and 0.90, respectively), sample homogeneity and purity. The effect of oxides in suppressing H_2 evolution reaction (HER) was expressive for PbO/GN, which reduced by 41 % the current density at the working potential; on the other hand, ZnO/GN showed an effect in HER reduction only at potentials more negative than the cathodic working conditions. Finally, regarding the addition of 0.50 % (in respect of leady oxide) in the negative pastes of lead-acid batteries, only PbO/GN had lower specific capacity of η = 0.120 Ah. g^{-1} on capacity ($C_{r,20}$) and reserve capacity (RC_r) tests. Life cycle performances of cells with GN, PbO/GN and ZnO/GN additions did not exceed that of a control cell, but increased when compared to commercial graphite, by 75 %, 328 % and 752 %, respectively. Consequently, the produced additives represent an advancement in the development of commercial additives. After the tear down of the cells, the negative plate was shown to be the major failure cause and it was indicated that the additives produced provided smaller $PbSO_4$ crystals with a more uniform distribution.

Keywords: Lead-acid battery. Partial state of charge. Mechanical exfoliation. High-energy ball milling. Exfoliated graphite. PbO. ZnO. Composite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO. 30
FIGURA 2 – ESQUEMA COMPARATIVO DA OPERAÇÃO DA BATERIA SLI vs. EFB. 34
FIGURA 3 – ESQUEMA DA RECRISTALIZAÇÃO DE $PbSO_4$: SULFATAÇÃO IRREVERSÍVEL NAS PLACAS NEGATIVAS DAS BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO. 38
FIGURA 4 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO MOVIMENTO DE UM MOINHO PLANETÁRIO. 42
FIGURA 5 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DO GN POR ESFOLIAÇÃO COM UREIA NO MOINHO DE ALTA ENERGIA NA PRIMEIRA ETAPA. 45
FIGURA 6 – ILUSTRAÇÃO DOS GRUPOS DE NITROGÊNIO GRAFÍTICO, PIRRÓLICO E PIRIDÍNICO LIGADOS AO GRAFENO. 45
FIGURA 7 – RELAÇÃO GRÁFICA TIPO VOLCANO PARA EVOLUÇÃO DE H_2.....48
FIGURA 8 – FOTOGRAFIA DO MOINHO DE ESFERAS DE ALTA ENERGIA DA RETSCH MODELO PM-100 DO ISI-EQ. 52
FIGURA 9 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS NA SEGUNDA ETAPA DE INCORPORAÇÃO DE ÓXIDOS: PbO/GN E ZnO/GN. 53
FIGURA 10 – FOTOGRAFIAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO GN: A) VASO DE WC CONTENDO ESFERAS DE 5 mm E REAGENTES; B) VISTA LATERAL; C) GN OBTIDO APÓS SECAGEM. 54
FIGURA 11 – FOTOGRAFIAS DO PROCESSO DE SÍNTESE DE α-PbO: A) PRECIPITAÇÃO DE $PbCO_3$; B) $PbCO_3$ E α-PbO. 55
FIGURA 12 – FOTOGRAFIAS DOS VASOS DE A) ZIRCÔNIA; B) ÁGATA REVESTIDA COM TEFLON CONTENDO ESFERAS DE 0,6 mm E REAGENTES. 56
FIGURA 13 – FOTOGRAFIAS A) DO LABORATÓRIO DE PROTIPAGEM DO ISI-EQ; B) PROCESSO DE PRODUÇÃO DA PASTA NEGATIVA DAS CÉLULAS PRODUZIDAS EM EQUIPAMENTO ADAPTADO; C) PASSAGEM PELO ROLO COMPRESSOR; D) ENTRADA NO TÚNEL DE SECAGEM; E) ESTUFA DE CURA. 58
FIGURA 14 – FOTOGRAFIAS DA MONTAGEM DAS CÉLULAS P/N/P: A) CONJUNTO DE 3 PLACAS NEGATIVAS SOLDADAS; B)

INTERCALAÇÃO COM 4 PLACAS POSITIVAS SOLDADAS; C) COMPACTAÇÃO COM ESPAÇADORES; D) ALOJAMENTO NO VASO..... 61
FIGURA 15 – ALGORITMO DE FORMAÇÃO DAS CÉLULAS P/N/P. 68
FIGURA 16 – FOTOGRAFIAS DOS SISTEMAS DE TESTES DE BATERIA A) ARBIN BT-M-25 E B) iDEVICES CYCLER LIFE 7-XEFB DO ISI-EQ.. 70
FIGURA 17 – ESQUEMA DA SEQUÊNCIA DO TESTE DE DURABILIDADE EM CICLOS À 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 %. 71
FIGURA 18 – DIFRATOGRAMAS DO GRAFITE, GRAFITE EXPANDIDO E GN COM COMPARAÇÃO DOS SINAIS DO PLANO EM (002), SINAL EM 26,53° PARA AS PRINCIPAIS ROTAS..... 74
FIGURA 19 – GRÁFICO DE DRX DA INTENSIDADE E ALARGAMENTO DO PICO DO PLANO (002), SINAL EM 26,53° PARA OS GN OBTIDOS E COMERCIAIS. 75
FIGURA 20 – DIFRATOGRAMAS DO AUMENTO DO SINAL DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO (WC) NA AMOSTRA GN5 (45 h) EM COMPARAÇÃO À GN4 (31,5 h). 75
FIGURA 21 – ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DAS PRINCIPAIS REGIÕES DO ESPECTRO PARA AS AMOSTRAS DE GN E GRAFITE COMERCIAL, COM INDICAÇÃO DAS BANDAS D, G, D’ E 2D, OBTIDOS COM LASER 532 nm DE POTÊNCIA 2 mW. 79
FIGURA 22 – DECONVOLUÇÕES LORENTZIANAS DAS BANDAS 2D DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE GN E GRAFITE COMERCIAL, OBTIDAS COM LASER 532 nm DE POTÊNCIA 2 mW. 81
FIGURA 23 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES APÓS ULTRASSONICAÇÃO NA FREQUÊNCIA DE 60 Hz E POTÊNCIA DE 25 mW EM SOLUÇÃO AQUOSA, DURANTE 1 h: A) GN4 NO INÍCIO; B) GN4 APÓS 2 h; C) GRAFITE NO INÍCIO; D) GRAFITE APÓS 2 h..... 83
FIGURA 24 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES APÓS ULTRASSONICAÇÃO NA FREQUÊNCIA DE 60 Hz E POTÊNCIA DE 25 mW EM SOLUÇÃO AQUOSA, DURANTE 1 h: A) GN4 E B) GRAFITE APÓS 72 h..... 84

FIGURA 25 – MICROGRAFIAS DE MEV DO A) GN4 (AUMENTO DE 800X) E B) GN4 (AUMENTO DE 3000X) E DO C) GRAFITE (AUMENTO DE 800X) E D) GRAFITE (AUMENTO DE 3000X) COM TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV.....85
FIGURA 26 – CURVAS DE TGA OBTIDAS EM TAXA DE AQUECIMENTO DE 5° C/MIN, SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO, NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 30° C A 800° C PARA GRAFITE E GN4. 86
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4-1-7 COM IDENTIFICAÇÃO DAS FASES DE GRAFITE E ZnO, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°.....88
FIGURA 28 – ESPECTRO RAMAN DO ZnO PRECURSOR OBTIDO COM LASER 532 NM DE POTÊNCIA 2 mW. 89
FIGURA 29 – ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4-1-7 OBTIDOS COM LASER 532 nm DE POTÊNCIA 2 mW.....90
FIGURA 30 – ESPECTROS RAMAN DA AMOSTRA DE ZnO/GN4-1, OBTIDOS COM LASER 532 nm DE POTÊNCIA 2 mW, COM DESTAQUE PARA A REGIÃO ABAIXO DE 500 cm^{-1}.....90
FIGURA 31 – MICROGRAFIAS DE MEV DO ÓXIDO DE ZINCO PRECURSOR COM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES A) 15000; B) 40700 E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV.....92
FIGURA 32 – MICROGRAFIAS DE MEV DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4: A) ZnO/GN4-1; B) ZnO/GN4-2; C) ZnO/GN4-3; D) ZnO/GN4-4; E) ZnO/GN4-5; F) ZnO/GN4-6; G) ZnO/GN4-7 COM MAGNIFICAÇÕES DE 2500X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV. 93
FIGURA 33 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4: A) ZnO/GN4-1; B) ZnO/GN4-2 E C) ZnO/GN4-3 COM MAGNIFICAÇÃO DE 800X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV 94
FIGURA 34 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4: D) ZnO/GN4-4; E) ZnO/GN4-5; F) ZnO/GN4-6 E G) ZnO/GN4-7 COM MAGNIFICAÇÃO DE 800X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV. 95
FIGURA 35 – DIFRATROGRAMA DO PbO COMERCIAL INDICANDO AS FASES DE LITARGÍRIO, CHUMBO E PLUMBONACRITA, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°.....97

FIGURA 36 – DIFRATROGRAMA DO α-PbO OBTIDO POR SÍNTESE INDICANDO AS FASES DE LITARGÍRIO, SÓDIO E *LEAD OXIDE CARBONATE*, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°. 97
FIGURA 37 – MICROGRAFIAS DE MEV DO A) PbO COMERCIAL E B) α-PbO SINTETIZADO COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000X, OBTIDAS COM TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV. 100
FIGURA 38 – DIFRATROGRAMA DAS AMOSTRAS PbO/GN4-1-5 INDICANDO AS FASES DE LITARGÍRIO, GRAFITE, PLUMBONACRITA E SÓDIO, COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°..... 102
FIGURA 39 – DIFRATOGRAMA DETALHADO REPRESENTATIVO DE PbO/GN4 COM INDICAÇÃO DAS FASES, DESTACANDO FASES POUCO EXPRESSIVAS DE PLUMBONACRITA E SÓDIO, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°. 102
FIGURA 40 – ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE PbO/GN4-1-5 OBTIDOS COM LASER 532 nm DE POTÊNCIA 2 mW. 104
FIGURA 41 – MICROGRAFIAS DE MEV DO A) PbO/GN4-1; B) PbO/GN4-2; C) PbO/GN4-3; D) PbO/GN4-4; E) PbO/GN4-5 COM MAGNIFICAÇÕES DE 2500X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV. 106
FIGURA 42 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DO A) PbO/GN4-1; B) PbO/GN4-2 E C) PbO/GN4- 3; COM AUMENTO DE 800X. 107
FIGURA 43 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DO D) PbO/GN4-4; E) PbO/GN4-5 COM AUMENTO DE 800X. 108
FIGURA 44 – ISOTERMAS DE BET DO GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5 OBTIDAS COM N_2 COMO GÁS DE ANÁLISE. 109
FIGURA 45 – LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE BET DOS GRAFITES NA REGIÃO DE P/P_0 DE 0,05 À 0,30, INDICANDO AS ÁREAS SUPERFICIAIS OBTIDAS. 109
FIGURA 46 – GRÁFICO DAS CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA NA FAIXA DE POTENCIAL DE - 1,3 A 0 V, PARA O 5° CICLO, EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 5 mol. L^{-1} E VELOCIDADE 5 $mV \cdot s^{-1}$ PARA: A) DOS ELETRODOS DE GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5; B) REAÇÕES ELETRODO PbO/GN4-5. 111
FIGURA 47 – GRÁFICO DAS CURVAS DE VLP NA FAIXA DE POTENCIAL DE - 1,6 A -0,2 V, EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 5 mol. L^{-1}, VELOCIDADE 5

mV·s^{-1} E AGITAÇÃO DE 40 RPM PARA OS COMPÓSITOS E O GRAFITE COMERCIAL. 112
FIGURA 48 – GRÁFICO DAS CURVAS DE TAFEL OBTIDAS DAS CURVAS DE VLP NA FAIXA DE POTENCIAL DE - 1,20 A -1,50 V, PARA OS COMPÓSITOS E O GRAFITE COMERCIAL. 113
FIGURA 49 – FOTOGRAFIAS DAS PLACAS NEGATIVAS CURADAS: CONV. E COM ADIÇÃO DE 0,50 % (EM RELAÇÃO AO ÓXIDO DE CHUMBO) DE GN4; GRAFITE; PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5. 117
FIGURA 50 – PERFIL DA TENSÃO E CORRENTE DE FORMAÇÃO, REALIZADA EM 22,2 HORAS COM CORRENTE VARIÁVEL, EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA AS CÉLULAS P/N/P. 119
FIGURA 51 – RENDIMENTO DA MASSA CURADA NO ENSAIO DE CAPACIDADE EM REGIME DE VINTE HORAS PARA AS CÉLULAS DE 2 V CONVENCIONAL E COM 0,50 % DE: GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5. 121
FIGURA 52 – RENDIMENTO DA MASSA CURADA NO ENSAIO DE RESERVA DE CAPACIDADE AS CÉLULAS DE 2 V CONVENCIONAL E COM 0,50 % DE: GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5. 122
FIGURA 53 – GRÁFICO DO PERFIL DA CORRENTE EM UM CICLO DE 85 MICROCICLOS DO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 % PARA UMA CÉLULA CONVENCIONAL DE 12 Ah. 123
FIGURA 54 – GRÁFICO DO PERFIL DE CORRENTE EM UM CICLO DO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 %: DETALHE DOS MICROCICLOS PARA UMA CÉLULA CONVENCIONAL DE 12 Ah 124
FIGURA 55 – GRÁFICO DA TENSÃO AO FINAL DA DESCARGA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 % PARA AS CÉLULAS CONVENCIONAL E COM ADIÇÃO DE 0,50 % (EM RELAÇÃO AO ÓXIDO DE CHUMBO) DE GRAFITE; GN4; PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5, COM INDICAÇÃO DOS MICROCICLOS SUPORTADOS. 124
FIGURA 56 – GRÁFICO DO FATOR DE CARGA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 % COM

DETALHE PARA O FATOR DE CARGA NO MOMENTO DA FALHA PARA AS CÉLULAS COM ADIÇÃO DE 0,50 % (EM RELAÇÃO AO PbO) DE GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5. 126
FIGURA 57 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA CONVENCIONAL APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°..... 131
FIGURA 58 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE GRAFITE APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°..... 132
FIGURA 59 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE GN4 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°..... 132
FIGURA 60 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE PbO/GN4-5 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°..... 133
FIGURA 61 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE ZnO/GN4-5 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°..... 133
FIGURA 62 – DIFRATOGRAMAS COMPARATIVOS DAS INTENSIDADES DOS SINAIS DE $PbSO_4$, Pb E PbO PLACAS NEGATIVAS APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°. 134
FIGURA 63 – MICROGRAFIAS DE MEV DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DAS CÉLULAS APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD (AUMENTO DE 800X). 135
FIGURA 64 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ ACICULARES DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DA CÉLULA COM GRAFITE APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD (AUMENTO DE 1000X). 138
FIGURA 65 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ ACICULARES DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DA CÉLULA COM ADIÇÃO DE GN4 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD (AUMENTO DE 1500X). 139

FIGURA 66 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ ACICULARES DO MATERIAL NEGATIVO DE BATERIAS COM ADIÇÃO DE dCNT APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE EM ESTADO PARCIAL DE CARGA EM ALTA TAXA (HRPSoC): A) NAM CONTROLE; B) NAM COM NANOTUBOS DE CARBONO (AUMENTO DE 500X).....139
FIGURA 67 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ DEPOSITADOS NO CARBONO DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DA CÉLULA COM ADIÇÃO DE PbO/GN4-5 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD (AUMENTO DE 1000X).....140

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PROPRIEDADES E IMAGENS DE DIVERSOS ADITIVOS DE CARBONO. 40
QUADRO 2 – FOTOGRAFIAS E CARACTERÍSTICAS VISUAIS DAS PLACAS POSITIVAS E NEGATIVAS DAS CÉLULAS APÓS DESMONTAGEM (CONTINUA). 127

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PARÂMETROS DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA EM MOINHO PLANETÁRIO. 43
TABELA 2 – FORMULAÇÃO DAS PASTAS NEGATIVAS CONVENCIONAL E COM ADITIVO. 57
TABELA 3 – CRONOGRAMA DE FORMAÇÃO. 68
TABELA 4 – PRINCIPAIS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA OBTENÇÃO DE GN. 73
TABELA 5 – MASSA RESIDUAL E TEOR DE IMPUREZAS OBTIDAS PARA AS ROTAS DE GN. 76
TABELA 6 – QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GN POR FRX. 77
TABELA 7 – DESLOCAMENTOS E RAZÃO I_D/I_G DAS BANDAS G E D DAS AMOSTRAS DE GN. 80
TABELA 8 – DESLOCAMENTOS E RAZÃO I_{2D}/I_G DAS BANDAS G E D DAS AMOSTRAS DE GN. 82
TABELA 9 – PRINCIPAIS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA OBTENÇÃO DE ZnO/GN4. 87
TABELA 10 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO NÃO CRISTALINA DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4 OBTIDOS A PARTIR DOS DIFRATOGRAMAS. 88
TABELA 11 – DESLOCAMENTOS E RAZÕES I_D/I_G E I_{2D}/I_G OBTIDAS DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4 91
TABELA 12 – PARÂMETROS DE DRX DO α-PbO E CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO. 98
TABELA 13 – PARÂMETROS DE DRX DO PbO COMERCIAL E CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO. 98
TABELA 14 – DIÂMETROS MÉDIOS DA PARTÍCULA NA GRANULOMETRIA DO α-PbO. 99
TABELA 15 – PRINCIPAIS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA OBTENÇÃO DE PbO/GN4. 101
TABELA 16 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO NÃO CRISTALINA DAS AMOSTRAS DE PbO/GN4 OBTIDOS A PARTIR DOS DIFRATOGRAMAS. 103
TABELA 17 – DESLOCAMENTOS E RAZÕES I_D/I_G E I_{2D}/I_G AMOSTRAS DE PbO/GN4. 104

TABELA 18 – ÁREAS SUPERFICIAIS DOS ADITIVOS OBTIDAS POR BET MULTIPONTOS. 110
TABELA 19 – PARÂMETROS CINÉTICOS DA HER. 114
TABELA 20 – RESUMO DAS PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5 OTIMIZADOS EM COMPARAÇÃO AO GRAFITE COMERCIAL (CONTINUA). 114
TABELA 21 – TEORES DE UMIDADE DAS PASTAS PRODUZIDAS. 116
TABELA 22 – TEORES DOS COMPOSTOS DAS PLACAS NEGATIVAS PRODUZIDAS. 116
TABELA 23 – MACROPOROSIDADE DAS PLACAS CURADAS NEGATIVAS..... 118
TABELA 24 – ENSAIO DE $C_{r,20}$: PARÂMETROS E RESULTADOS DAS CÉLULAS DE 2V CONVENCIONAL E COM 0,50 % DE: GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5. 120
TABELA 25 – ENSAIO DE RC_r: PARÂMETROS E RESULTADOS. 122
TABELA 26 – ENSAIO DE DURABILIDADE 17,5 % DoD: PARÂMETROS E RESULTADOS MÉDIOS. 125
TABELA 27 – ENSAIO DE DURABILIDADE 17,5 % DoD: FATORES DE CARGA INICIAIS E NO MOMENTO DA FALHA. 127
TABELA 28 – TEOR DE SULFATO DE CHUMBO NO MATERIAL ATIVO NEGATIVO APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, OBTIDO POR ANALISADOR C-S. 134

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3BS	–	Sulfato tribásico de chumbo - $3PbO.PbSO_4.H_2O$;
4BS	–	Sulfato tetrabásico de chumbo - $4PbO.PbSO_4$;
AMCL	–	Camada conectora de massa ativa ou *active mass connecting layer;*
ASE	–	Área superficial específica;
BET	–	Brunauer, Emmett e Taller;
CCA	–	Corrente de Partida à Frio ou *Cold Cranking Amps*;
CR	–	Fator de carga no moinho ou *Charge Ratio*;
Conv.	–	Convencional;
DoD	–	Profundidade de Descarga ou *Depth of Discharge;*
DCD	–	Retirada de carga dinâmica ou *Dynamic Current Draw;*
DRX	–	Difração de Raios X;
GN	–	Grafite esfoliado dopado com grupos N;
HRPSoC	–	Estado parcial de carga de alta taxa ou *High Rate Partial State of Charge;*
HER	–	Reação de evolução de hidrogênio ou *Hydrogen Evolution Reaction;*
ISI-EQ	–	Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica;
ISI-TM	–	Instituto Senai de Inovação em Tecnologia de Minerais;
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura;
NAM	–	Material ativo negativo ou *Negative Active Mass*;
PAM	–	Material ativo positivo ou *Positive Active Mass*;
P/N/P	–	Configuração de placa positiva-negativa-positiva;
PSoC	–	Estado parcial de carga ou *Partial State of Charge;*
RC_r	–	Reserva de capacidade real;
SLI	–	Partida, iluminação e ignição ou *Starting, Lighting, Ignition*;
MET	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
TGA	–	Análise termogravimétrica ou *Thermogravimetric analysis*;
XPS	–	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X ou *X-ray photoelectron microscopy*;

LISTA DE SÍMBOLOS

a	–	Constante de Tafel, coeficiente linear;
b	–	Inclinação de Tafel, coeficiente angular;
C_{20}	–	Capacidade nominal em regime de vinte horas;
$C_{r,20}$	–	Capacidade real em regime de vinte horas;
β	–	$FWHM$ ou largura à meia altura do pico (radianos);
d	–	Tamanho médio do cristalito (nm);
j	–	Densidade de corrente ($A.cm^{-2}$ ou $mA.cm^{-2}$)
i	–	Corrente (A)
K	–	Fator de forma da partícula, adotado como 0,9 (esférica);
λ	–	Comprimento de onda do Raio-X (nm);
η	–	Sobrepotencial (V);
θ	–	Ângulo de Bragg (radianos);
η	–	Capacidade específica ou rendimento do material ativo negativo ($Ah.g^{-1}$);
$E°$	–	Potencial padrão de redução (V);
ΔE	–	Diferença de potencial (V);
I_{20}	–	Corrente nominal em regime de vinte horas;
$I_{r,20}$	–	Corrente real em regime de vinte horas;
V	–	Volume de gás adsorvido na pressão relativa P/P_0 e CNTP – BET.
V_m	–	Massa de adsorbato constituinte de uma monocamada de cobertura de superfície – BET;
P	–	Pressão parcial do adsorvato – BET;
P_0	–	Pressão de vapor saturação do adsorvato – BET;
W	–	Peso da amostra – BET;
N_A	–	Número de Avogadro ($6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}) – BET;
A	–	Área por molécula do gás adsorvido ($16{,}2$ $Å^2.mol^{-1}$) – BET;
M_v	–	Volume de um mol do gás (22,40 L nas CNTP) – BET;
A_s	–	Área superficial – BET;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 30
2.1 BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO 30
2.1.1 Atualidade das baterias de chumbo-ácido 32
2.1.2 Baterias chumbo-ácido automotivas 33
2.1.3 Reações químicas em baterias chumbo-ácido 35
2.1.4 Baterias chumbo-ácido e seus modos de falha 37
2.2 ADITIVOS DE CARBONO APLICADOS EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO 38
2.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA 42
2.3.1 Grafite esfoliada obtida por moagem de alta energia 44
2.4 ADITIVOS DE CARBONO: EFEITOS COLATERAIS 46
2.5 COMPÓSITOS DE CARBONO E METAIS 47
3 OBJETIVOS 50
3.1 OBJETIVOS GERAIS 50
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 50
4 MATERIAIS E MÉTODOS 51
4.1 MATERIAIS 51
4.1.1 Produção e caracterização dos compósitos 51
4.1.2 Produção das células chumbo-ácido P/N/P 51
4.2 PRODUÇÃO DO GN E DOS COMPÓSITOS 52
4.2.1 Obtenção do grafite esfoliado dopado com grupos N (GN) 53
4.2.2 Síntese de partículas submicrométricas de α-PbO 55
4.2.3 Obtenção dos compósitos PbO/GN e ZnO/GN 55
4.3 PRODUÇÃO DAS CÉLULAS CHUMBO-ÁCIDO P/N/P 57
4.3.1 Produção das placas negativas 57
4.3.2 Umidade e densidade da pasta 59
4.3.3 DRX das placas curadas 59
4.3.4 Macroporosidade das placas curadas 59
4.3.5 Chumbo livre das placas curadas 60
4.3.6 Montagem das células P/NP 60
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GN E DOS COMPÓSITOS 62
4.4.1 Difração de Raios X (DRX) 62

4.4.2 Determinação de massa residual por queima em atmosfera oxidante 62
4.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X 63
4.4.4 Espectroscopia Raman 63
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 63
4.4.6 Teste de dispersão do GN em solução aquosa 64
4.4.7 Análise termogravimétrica (TGA) 64
4.4.8 Granulometria a laser do PbO comercial 64
4.4.9 Granulometria por espalhamento dinâmico de luz (DLS) do α-PbO sintetizado 64
4.4.10 Voltametria Cíclica (VC) e Varredura Linear de Potenciais (VLP) 65
4.4.11 Avaliação da área superficial dos carbonos pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) 66
4.5 TESTES ELÉTRICOS EM CÉLULAS P/N/P 67
4.5.1 Formação de células p/n/p chumbo-ácido 67
4.6 ENSAIO DE CAPACIDADE REAL EM REGIME DE VINTE HORAS ($C_{r,20}$) E RESERVA DE CAPACIDADE REAL (RC_r) 69
4.7 TESTE DE DURABILIDADE EM CICLOS 17,5 % DoD 70
4.8 ANÁLISE DE FALHA APÓS DESMONTAGEM (*TEAR DOWN*) DAS CÉLULAS 72
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 73
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GRAFITE ESFOLIADO DOPADO COM GRUPOS N (GN) 73
5.1.1 Determinação da condição ótima de moagem das amostras de GN determinação de fases em Difração de Raios-X (DRX) 73
5.1.2 Análise do teor de contaminantes por determinação da massa residual por queima em atmosfera oxidante e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) das amostras de GN 76
5.1.3 Caracterização estrutural das amostras e avaliação qualitativa da esfoliação de GN por Espectroscopia RAMAN 78
5.1.4 Comparação da dispersão do grafite comercial e do GN4 em solução aquosa 82
5.1.5 Comparação da morfologia do grafite comercial e do GN4 por MEV 85
5.1.6 Estimativa do teor de funcionalização com grupos-N do GN4, por análise termogravimétrica (TGA) 86

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ZnO/GN4 87
5.2.1 Identificação de fases do ZnO/GN4 por Difração de Raios X (DRX) 87
5.2.2 Caracterização estrutural do ZnO/GN4 por Espectroscopia Raman 89
5.2.3 Comparação da morfologia e distribuição das partículas de ZnO nas amostras de ZnO/GN por MEV e EDS 92
5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO α-PbO UTILIZADO NO PbO/GN4 96
5.3.1 Identificação de fases do α-PbO por Difração de Raios X (DRX) 96
5.3.2 Distribuição do tamanho de partículas do PbO comercial e α-PbO sintetizado por granulometria a laser e granulometria por espalhamento dinâmico de luz 99
5.3.3 Comparação da morfologia PbO comercial e α-PbO sintetizado por MEV ... 100
5.4 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PbO/GN4 101
5.4.1 Identificação de fases do PbO/GN4 por Difração de Raios X 101
5.4.2 Caracterização estrutural do PbO/GN4 por Espectroscopia Raman 103
5.4.3 Comparação da morfologia e distribuição das partículas de PbO nas amostras de PbO/GN4 por MEV e EDS 105
5.5 AVALIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL DOS GRAFITES PELO MÉTODO DE BET 108
5.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DOS CARBONOS: VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC) E AVALIAÇÃO DA TAXA DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO (HER) POR VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS (VLP) 111
5.7 PRODUÇÃO DAS CÉLULAS CHUMBO-ÁCIDO P/N/P 115
5.7.1 Umidade e densidade da pasta 115
5.7.2 DRX e teor de Pb livre das placas curadas 116
5.7.3 Macroporosidade da placa curada 118
5.8 FORMAÇÃO DE CÉLULAS P/N/P CHUMBO-ÁCIDO 118
5.9 CAPACIDADE REAL EM REGIME DE VINTE HORAS ($C_{r,20}$) E RESERVA DE CAPACIDADE REAL (RC_r) 120
5.10 TESTE DE DURABILIDADE EM CICLOS 17,5 % DoD 123
5.11 ANÁLISE DE FALHA APÓS DESMONTAGEM (*TEAR DOWN*) DAS CÉLULAS 127
6 CONCLUSÃO 142
7 TRABALHOS FUTUROS 145

REFERÊNCIAS 146
APÊNDICE 1 - EXEMPLO DO A) DIMENSIONAMENTO E B) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO ZnO PRECURSOR A PARTIR DO MEV. 156
APÊNDICE 2 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO PbO COMERCIAL POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (BLUEWAVE MICROTRAC) 157
APÊNDICE 3 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO α-PbO POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (ZETAPALS). 158

PREFÁCIO

Essa dissertação foi elaborada em parceria com o Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (ISI-EQ) onde atuei na pesquisa até fevereiro de 2021 e o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PIPE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), e procedeu com apoio da Elo Componentes Eletroquímicos, onde atuo no momento.

1 INTRODUÇÃO

Baterias chumbo-ácido são empregadas desde 1859 como fontes de energia em muitas aplicações industriais e principalmente, em veículos a combustão. Conforme o Consortium for Battery Innovation (CBI) (2021) a previsão de crescimento de capital de baterias chumbo-ácido automotivas será de U$ 22,35 bilhões para U$ 31,9 bilhões, de 2020 a 2030. Diante de tecnologias concorrentes, as baterias chumbo-ácido têm as vantagens de: alto índice de reciclagem do material utilizado (>99 %) (Battery Council International (BCI), 2017), o que torna a matéria-prima acessível; baixo custo inicial; sistema de reciclagem bem estabelecido (MAHAJAN; BHARJ, R.S.; BHARJ, J, 2017) e manufatura simples. Dessa forma, consiste em uma tecnologia que persistirá na indústria e é frequentemente melhorada para acompanhar a evolução dos sistemas em que operam (TSURUMAKI, 2015). Nesse cenário, as indústrias fabricantes que atuam no mercado de reposição de baterias chumbo-ácido no Brasil são desafiadas a buscar soluções tecnológicas no desenvolvimento de produtos com maior eficiência energética e que contribuam para maior sustentabilidade, acompanhando a evolução dos sistemas automotivos.

A necessidade da redução do número de veículos, nível de emissões de gases poluentes e consumo de combustíveis fósseis impulsionou o desenvolvimento de muitos veículos a combustão com diferentes graus de hibridização de força motora, como o sistema *Start-Stop* e a frenagem regenerativa (TSURUMAKI, 2015). Nesses sistemas, as baterias operam em estado parcial de carga (PSoC). A bateria inundada capaz de operar nesses sistemas foi denominada bateria de chumbo-ácido avançada, também conhecida como bateria EFB (*Enhanced Flooded Battery*). No regime de operação em PSoC, a aceitação de carga da bateria é gravemente prejudicada pelo fenômeno da sulfatação, a formação irreversível de grandes cristais de sulfato de chumbo ($PbSO_4$) no material ativo negativo. Dessa forma, a bateria tem a durabilidade reduzida (WANG et al., 2019). A solução foi a utilização de maiores teores de aditivos de carbono, os quais impedem o crescimento dos cristais de sulfato de chumbo (SHIOMI et al., 1997), além de apresentar o efeito capacitivo e aumento de área superficial, os quais proporcionam melhoria no desempenho elétrico da bateria.

Compostos de carbono podem ser obtidos em diferentes estruturas. Negros de fumo (EBNER et al.,2013), fibras de carbono (YEUNG et al., 2015), negro de acetileno (JAISWAL; CHALASANI, 2015), carvão ativado (PAVLOV; NIKOLOV;

ROGACHEV, 2011), grafite (FERNANDEZ et al., 2010; EXIDE TECHNOLOGIES, 2017), grafeno e nanotubos de carbono (YEUNG et al., 2015; MOLECULAR REBAR DESIGN, 2017) foram explorados como aditivos em baterias chumbo-ácido. A modificação de alótropos de menor custo, como o grafite, é uma estratégia para obtenção de aditivos com as propriedades necessárias potencializadas. Nesse sentido, a esfoliação mecânica do grafite através da moagem de alta energia é uma técnica promissora, devido ao baixo custo (KNIEKE et al., 2010; FAN et al., 2016; TIE et al., 2018;), alto rendimento (KNIEKE et al., 2010) e aplicação em escala industrial.

Nessa técnica, a funcionalização do grafite auxilia na esfoliação, devido à quebra das ligações de *van der Waals* entre as camadas do composto e introdução de heteroátomos. A seleção de um agente diluente e funcionalizante apropriado considera os efeitos do grupo funcional na aplicação desejada.

O efeito desfavorável do uso de aditivos de carbono é aumentar a perda de água da bateria, devido ao aumento da taxa da reação de evolução de hidrogênio (HER) (PAVLOV, 2017). A funcionalização com grupos de nitrogênio pode minimizar essa reação – se comparada a grupos funcionais oxigenados, presentes por exemplo, no óxido de grafeno –, bem como a incorporação de alguns metais nos alótropos de carbono, como óxido de chumbo (PbO) e óxido de zinco (ZnO) (CAI et al., 2018; YANG et al., 2018). Para o caso em que se incorpora PbO, adicionalmente, os reagentes no preparo do material ativo negativo (NAM), como o ácido sulfúrico, podem reagir com a superfície ativa do compósito Pb/PbO-C, originando uma força de ligação com o NAM (YANG et al., 2018). Nesse contexto, o preparo de compósitos de carbono e óxidos metálicos é uma estratégia recentemente estudada para aprimorar essas propriedades e o desempenho das baterias.

Nesse trabalho, propõe-se a obtenção de grafite esfoliado funcionalizado com grupos N (GN) e compósitos de óxidos metálicos (PbO/GN e ZnO/GN) em moinho de alta energia. Após o estudo de caracterização físico-química de cada carbono e compósito obtido, os aditivos serão aplicados em células de baterias chumbo-ácido operando em estado parcial de carga para análise dos seus efeitos. Conforme relatado, a esfoliação mecânica é uma forma eficiente de esfoliação do grafite, com grande aplicabilidade em escala industrial. O grafite consiste em uma mercadoria de abundância no Brasil, o qual é o terceiro maior fornecedor mundial do minério, responsável por 27 % da produção global (BRASIL. Ministério de minas e energia, 2021). Ao mesmo tempo, a demanda por aditivos para as baterias chumbo-ácido será

crescente nos próximos anos, mas seu fornecimento tem dependência da importação. A produção nacional desses aditivos representaria um fortalecimento do mercado brasileiro, onde a bateria EFB é um desenvolvimento recente. Assim, o projeto de compósitos por esfoliação mecânica pode consistir em uma oportunidade de mercado, de forma que o presente estudo terá também valor tecnológico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

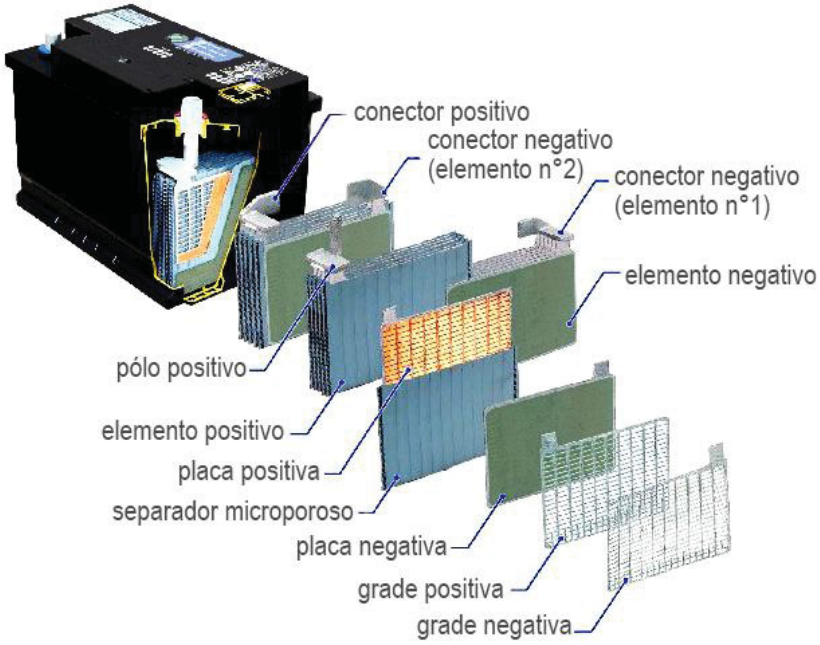
2.1 BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Uma célula eletroquímica ou pilha consiste em um dispositivo capaz de transformar energia química em energia elétrica. A pilha é formada por dois eletrodos de materiais diferentes (cátodo e ânodo) imersas em um eletrólito. A diferença de potencial entre os dois eletrodos gera a força eletromotriz da fonte eletroquímica de energia. Quando os eletrodos são conectados a um condutor com carga, corrente elétrica flui entre eles. Uma bateria, por sua vez, consiste em um conjunto de pilhas conectadas em série ou paralelo (CARNEIRO et al., 2017). Inventada por Gaston Planté em 1859, a bateria chumbo-ácido foi a primeira bateria secundária, ou seja, recarregável (JUNG; ZHANG; J. ZHANG, 2016).

Uma célula eletroquímica de chumbo-ácido tem como cátodo uma placa de peróxido de chumbo (PbO_2) e como ânodo, uma placa de chumbo (Pb). O eletrólito consiste em ácido sulfúrico (H_2SO_4) de densidade entre 1,26 – 1,28 kg/L. Uma típica bateria chumbo-ácido consiste em 6 vasos conectados em série, cada um alojando um conjunto de placas positivas e negativas intercaladas, de 2 V, totalizando em uma bateria de 12 V (CARNEIRO et al., 2017).

A FIGURA 1 esquematiza sua construção.

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA BATERIA CHUMBO-ÁCIDO.



FONTE: Adaptado de CAR SERV (2020).

Conforme Carneiro et al., (2017), citam-se entre os principais componentes dessa bateria:

a) Grades: São o suporte mecânico do material ativo nas placas. Atuam como coletores e distribuidores de corrente elétrica do material ativo até os terminais. Em baterias livres de manutenção, são comuns grades para placas positivas constituídas de ligas metálicas de chumbo-cálcio e estanho (Pb-Ca-Sn) e grades para placas negativas constituídas de ligas de Pb-Ca-Sn ou apenas chumbo-cálcio (Pb-Ca) (PAVLOV, 2017).

b) Separador: Dentro dos vasos, as placas ficam muito próximas umas às outras. No entanto, as placas não podem entrar em contato, ou ocorrerá curto-circuito. Dessa forma, são utilizados separadores, os quais envelopam a placa (positiva ou negativa). Em baterias livres de manutenção, os separadores são constituídos de materiais de baixa resistência elétrica, como polietileno microporoso.

c) Conectores: Também chamados de *intercells*, são dispositivos que conectam os elementos da bateria em série. Frequentemente são constituídos de ligas metálicas de chumbo-antimônio (Pb-Sb) ou chumbo-estanho (Pb-Sn).

d) Polos: São condutores metálicos de ligas de Pb-Sn, que interligam todas as placas das células de mesma polaridade, possibilitando a passagem de corrente elétrica.

e) Caixa: Aloja todos os elementos e é constituída de polímero sintético inerte ao eletrólito, como copolímero alternado.

f) Tampa: É uma peça injetada em polipropileno com orifícios para preenchimento com eletrólito e para passagem dos polos. Com a fixação por termoselagem, tem a função de isolar os elementos e eletrólito contidos nos vasos da caixa do meio externo.

g) Sobretampa: É uma peça selada na tampa, a qual auxilia no direcionamento dos gases gerados e na qual é inserido o visualizador de carga da bateria.

h) Placa positiva: É constituída do conjunto do material ativo positivo (PbO_2), aderido sobre a grade positiva.

i) Placa negativa: É constituída do conjunto do material ativo negativo (Pb), aderido sobre a grade negativa.

Desde sua invenção, a bateria chumbo-ácido foi desenvolvida para inúmeras aplicações, como bateria automotiva; bateria estacionária: para sistemas de telecomunicação e *nobreaks* e bateria tracionária: para carrinhos de golfe e paleteiras

elétricas, por exemplo. Atualmente, frente à maior participação de mercado de tecnologias emergentes, a ideia da extinção iminente das baterias chumbo-ácido foi difundida (RAIFORD, 2019). No entanto, previsões da duração de tecnologias maduras devem ser realizadas com cautela, dentro do contexto econômico e político.

2.1.1 Atualidade das baterias de chumbo-ácido

Segundo Raiford (2019), considerando as novas tecnologias, cada tipo de bateria terá um papel a desempenhar em diferentes aplicações e o mercado decidirá a mais adequada. O maior risco de mercado da bateria chumbo-ácido seria em dispositivos em que o peso tem grande impacto (como celulares, relógios e *tablets*). Entre as principais vantagens exibidas, no caso da bateria chumbo-ácido, tem-se a fonte de matéria-prima ilimitada, pois o índice de reciclagem é maior do que 99 %. Sua produção requer 150 kWh/ kWh da bateria (em comparação, para uma bateria de lítio esse valor é de 450 kWh/ kWh da bateria). Em questão de segurança, as baterias de chumbo-ácido ainda têm prioridade na escolha. Além disso, até o momento, apenas as baterias de chumbo-ácido atingem o desempenho de partida a frio (CCA) necessário e todo veículo elétrico, por exemplo, terá uma bateria chumbo-ácido, para as funções críticas de desempenho.

A comparação do impacto ambiental de tecnologias concorrentes deve considerar o consumo de energia para produção, citado anteriormente e a reciclagem das baterias, a qual reflete no esgotamento da reserva natural. É inegável a preocupação originada da alta toxicidade do chumbo aos seres vivos. As consequências são dependentes do nível de intoxicação, mas entre as mais graves, citam-se o depósito do metal nos ossos e comprometimento do sistema nervoso central (BRASIL. Ministério da saúde, 2006). A política de descarte bem difundida e a reciclagem superior a 99 % são atenuantes dos impactos dessa tecnologia. Conforme Rapier (2019), a reciclagem da principal tecnologia concorrente, as baterias de lítio, poderia alcançar índices similares e não teria a mesma urgência, pois embora tóxico, o lítio não é um metal pesado; a alta toxicidade estaria em possíveis componentes como o cobalto, manganês e níquel. No entanto, essa reciclagem não foi até o momento estabelecida, o que se reflete no alto índice de esgotamento de recurso do lítio. Dessa forma, as avaliações do ciclo de vida que avaliam a reciclagem das

baterias são escassas. Ressalta-se que a melhoria da eficiência energética dessas baterias visa também melhor aproveitamento de recursos.

Dessa forma, a pesquisa e inovação do setor de baterias chumbo-ácido acontece nesse momento, principalmente para melhoria da aceitação da carga dinâmica e vida útil da bateria, para manter sua vantagem competitiva, principalmente no setor automotivo. Nos últimos 20 anos, a vida útil das baterias chumbo-ácido teve um aumento de 30-35 %, exemplificando a pesquisa aplicada (RAIFORD, 2019).

No Brasil, as baterias chumbo-ácido possuem estabelecido mercado de reposição que busca acompanhar o desenvolvimento de produtos internacionais, a exemplo da veiculação das primeiras baterias EFB nacionais, em 2019. Futuramente, será preciso atender as mudanças previstas nas normas da ABNT, as quais incluirão a descrição de baterias EFB em seu escopo.

2.1.2 Baterias chumbo-ácido automotivas

O aumento da demanda energética devido ao grande número de funções elétricas implementada nos veículos levou à evolução das baterias automotivas com manutenção para baterias com perda d´água reduzida, como as baterias chumbo-ácido reguladas por válvula (VRLA) e baterias inundadas livres de manutenção. Na primeira, há foco nas modificações de composição dos componentes para minimizar a perda d'água da bateria. Na bateria VRLA, a operação se baseia no ciclo de oxigênio fechado, no qual há recombinação do H_2 e O_2 gerados durante a recarga por meio de uma válvula (RAND et al., 2004). Em geral, baterias inundadas possuem menor custo e manifestam menor efeito de gradientes de temperatura do que baterias VRLA (EBNER et al., 2013).

O mais recente advento, conforme Fernandez et al., (2010) refere-se ao desenvolvimento de veículos com diferentes graus de hibridização. Impulsionado pelo uso eficiente de energia e redução de emissão de CO_2, esse acontecimento desafiou o mercado de baterias chumbo-ácido a buscar soluções tecnológicas para adequação do seu desempenho. Nesses sistemas, as baterias chumbo-ácido operam em um regime diferente das baterias automotivas convencionais, conforme mostra a FIGURA 2. A bateria convencional providencia a força motora de um veículo a partir de um motor de combustão interna e é conhecida como bateria SLI (*starting, lighting, igntion*) cujo nome se refere à suas funções básicas de partida, iluminação e ignição. Assim,

a bateria SLI fornece energia para a partida do motor de combustão interna e quando este é desligado, principalmente para iluminação. É recarregada por um alternador conduzido pelo motor (RAND et al., 2004).

FIGURA 2 – ESQUEMA COMPARATIVO DA OPERAÇÃO DA BATERIA SLI vs. EFB.



FONTE: Adaptado de VARTA AUTOMOTIVE (2020).

Essa bateria pode ser descarregada ao estado de carga (SoC) de 80 %; na partida é recarregada a 90 % durante a condução do veículo e as funções elétricas são supridas pelo gerador. Ou seja, sofre apenas descargas curtas.

No fim do século XX, diversos sistemas de hibridização motora foram desenvolvidos, conforme Pavlov (2011), como o sistema *Start Stop*. A bateria inundada operante nesse sistema foi denominada bateria de chumbo-ácido avançada, também conhecida como bateria EFB (*Enhanced Flooded Battery*). A FIGURA 2 representa a operação no veículo. No sistema *Start Stop*, a bateria fornece energia para o arranque, atingindo até 50 % de SoC. É recarregada pelo alternador, mas de forma incompleta (80 %); em alguns sistemas com frenagem regenerativa, deve ser rapidamente recarregada, o que requer maior aceitação de carga. O motor é desligado durante paradas em semáforos e trânsito, para economia de combustível; a bateria é acionada novamente na partida, com operação contínua em estado parcial de carga (PSoC). Nesse regime, portanto, os seguintes requisitos devem ser atendidos (PAVLOV, 2017):

- Aceitar altas correntes de carga durante a frenagem regenerativa, em condição chamada estado parcial de carga de alta taxa (*high rate partial state of charge* - HRPSoC);

- Operar a partir de um estado parcial de carga (PSoC), por exemplo, de 50 %;
- Fornecer altas correntes de descarga durante a aceleração do veículo.

Nessa condição, a bateria livre de manutenção tem sua vida útil reduzida, devido ao fenômeno da sulfatação irreversível na placa negativa, a qual será melhor detalhada adiante.

Esclarecida a construção básica da bateria chumbo-ácido, pode-se discutir sobre seu funcionamento.

2.1.3 Reações químicas em baterias chumbo-ácido

Os principais reagentes utilizados no preparo das massas são o ácido sulfúrico (H_2SO_4), água deionizada e uma mistura de óxido de chumbo e 20 – 30 % de Pb na forma sólida (Pb livre). O óxido de chumbo pode estar presente em duas formas estruturais. O PbO tetragonal ou litargírio (α-PbO ou tet-PbO), é a forma preferenciada devido à maior reatividade; sua temperatura de transição para PbO ortorrômbico ou massicote, (β-PbO ou ort-PbO), é 486-488 °C nas condições normais de temperatura e pressão. Essa forma está presente normalmente em baixos teores na mistura de óxido de chumbo. Fibras poliméricas também são adicionadas à massa para melhorar a consistência da pasta; lignossulfonato de sódio, sulfato de bário ($BaSO_4$) e carbono (teor de 0,15 – 0,25 %), são usados como uma mistura chamada de expansor (para prevenir a formação de uma camada passivante de $PbSO_4$, no caso da massa negativa (PAVLOV, 2017).

De forma simplificada, durante a produção da massa das placas positivas há formação de cristais de sulfato tribásico de chumbo, $3PbO.PbSO_4.H_2O$ (3BS), conforme a equação (1), ou de sulfato tetrabásico de chumbo, $4PbO.PbSO_4$ (4BS), conforme a equação (2), a partir das reações entre ácido sulfúrico e óxido de chumbo. Durante a cura, o esqueleto das placas é construído pela conexão de PbO e cristais de 3BS ou 4BS e tem-se a aderência da massa à grade, pela formação de uma camada de corrosão (*corrosion layer - CL*), devido a oxidação do Pb para PbO e $Pb(OH)_2$ na superfície da grade, e suas interações com as camadas hidratadas dos cristais. A ocorrência de 4BS nas placas positivas só ocorre com a conversão de 3BS, em temperaturas de cura acima de 80 °C. Nas placas negativas, há formação de apenas 3BS, pois o expansor inibe a formação de 4BS (PAVLOV, 2017).

$$4PbO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 3PbO.PbSO_4.H_2O_{(s)} \quad (1)$$

$$2(3PbO.PbSO_4.H_2O)_{(s)} + \alpha - PbO + \beta - PbO \rightarrow 2(4PbO.PbSO)_{4\,(s)} + 2H_2O_{(l)} \quad (2)$$

No processo de *soaking*, o qual tem início logo após o preenchimento com eletrólito, o ácido sulfúrico penetra pelos poros da placa curada e reage com PbO e os cristais de 3BS e 4BS, resultando na sulfatação desses compostos. O processo de *soaking* de pastas de 3BS tem duração de 1 – 2 h. Esse tempo pode sofrer alteração, se a presença de algum aditivo na massa ativa afetar a porosidade (PAVLOV, 2017).

Essas reações são complexas e dependentes da composição da massa estudada e são, por isso, simplificados nesse texto. Com aplicação de corrente elétrica, os cristais básicos e o PbO remanescente da placa curada serão convertidos a Pb na placa negativa e PbO_2 na placa positiva durante a aplicação da primeira carga, no processo de formação da placa. Assim, após a formação das placas o material ativo positivo (PAM) consiste na maior parte em peróxido de chumbo, (PbO_2) e o material ativo negativo (NAM), chumbo esponjoso (Pb).

Durante a descarga, as seguintes reações ocorrem no PAM (ânodo) e NAM (cátodo) da célula chumbo-ácido, conforme as equações (3) e (4) respectivamente. O potencial padrão de redução (E°) acompanha cada semi-reação. Na recarga, ocorrem em sentido inverso (PAVLOV, 2017).

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + {SO_4}^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons^{Descarga}_{Recarga} PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \quad (3)$$

$$E^\circ = +1{,}683\ V$$

$$Pb_{(s)} + {SO_4}^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons^{Descarga}_{Recarga} PbSO_{4(s)} + 2e^- \qquad E^\circ = -0{,}358\ V \quad (4)$$

A reação global na célula durante a carga é representada pela equação (5).

$$Pb_{(s)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(aq)} \rightleftharpoons^{Descarga}_{Recarga} 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta E = 2{,}0V \quad (5)$$

A diferença de potencial resultante (ΔE) é de 2 V e equivale à tensão de um vaso em uma bateria de 12 V. Conhecidos os processos eletroquímicos de operação

da bateria chumbo-ácido, discutem-se, na sequência, os processos que levam à perda do desempenho inicial da bateria.

2.1.4 Baterias chumbo-ácido e seus modos de falha

Os maiores processos degradativos do desempenho de uma bateria chumbo-ácido são (RUESTCHI, 2014):

a) Corrosão anódica (das grades e conectores): ocorre devido às reações entre chumbo da grade e oxigênio que se difundiu pela densa camada de PbO_2, as quais levam à fratura da grade positiva;

b) Degradação do PAM e perda de aderência massa-grade: deve-se à possibilidade da mudança de morfologia na deposição de partículas de PbO_2 após a recarga, a qual mudará a estrutura do PAM, tornando-a mais frágil.

c) Curto-circuito: é uma falha que pode ser causada pela consequência da degradação do PAM, devido à suspensão de partículas no eletrólito que entrarão em contato com a placa negativa. Também pode ser causada pela perfuração do separador, devido à formação de chumbo dendrítico nos poros do separador, ou, ainda, por falhas de soldagem nas placas.

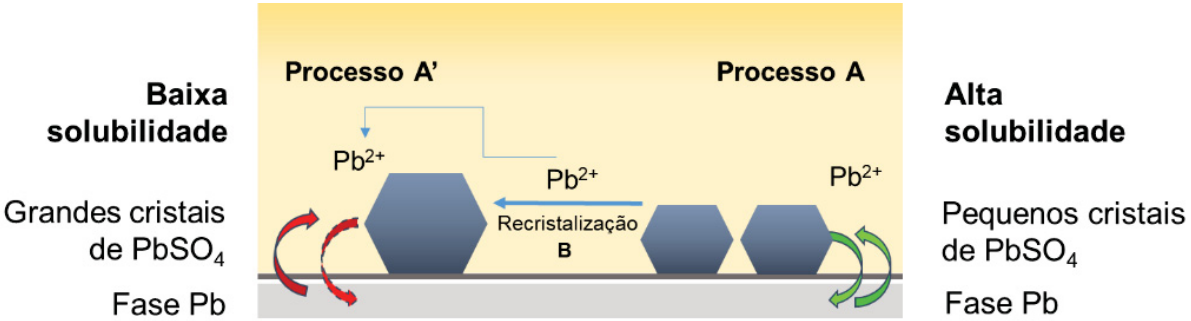
d) Perda d'água: o gaseamento excessivo levará à concentração do eletrólito e aumento do potencial, o que requer maior corrente de carga. Caso não fornecida, levará à sulfatação irreversível.

e) Sulfatação irreversível: formação de cristais de $PbSO_4$ de grande tamanho, que não são revertidos à material ativo (Pb na placa negativa e PbO_2 na placa positiva).

A corrosão da grade positiva é a causa mais frequente de falha em baterias SLI, (operação em estados de carga de 85 a 90 %). Já a sulfatação irreversível da placa negativa é uma reação que provoca a morte prematura da bateria na maior parte dos casos de baterias operando em PSoC de 50 a 70 % (TSURUMAKI, 2015). Dessa forma, será explicada em maior detalhe.

A sulfatação consiste na formação de cristais de sulfato de chumbo ($PbSO_4$) na superfície das placas. As placas negativas estão mais sujeitas à sulfatação (RUESTCHI, 2014). O fenômeno é natural para operação das baterias chumbo-ácido. No entanto, as baterias que operam a partir de um estado parcial de carga (como as baterias de veículos híbridos e micro-híbridos) estão sujeitas aos processos de recristalização do $PbSO_4$, conforme a FIGURA 3.

FIGURA 3 – ESQUEMA DA RECRISTALIZAÇÃO DE $PbSO_4$: SULFATAÇÃO IRREVERSÍVEL NAS PLACAS NEGATIVAS DAS BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO.



FONTE: Adaptado de PAVLOV (2017).

Os cristais de $PbSO_4$ produzidos durante a descarga são pequenos e altamente solúveis (setas em verde). Parte dos íons Pb^{2+} produzidos como resultado da sua dissolução contribuem para os processos de carga (processo A); outra parte dos íons Pb^{2+} auxiliam no crescimento dos grandes cristais de $PbSO_4$ (processo de recristalização B). Esses grandes cristais têm baixa solubilidade (setas em vermelho), e são fracamente envolvidos nos processos de carga (processo A'); dessa forma, causam sulfatação progressiva das placas negativas, diminuindo a capacidade do eletrodo (PAVLOV, 2017). Por essa razão, a recristalização é por vezes chamada de sulfatação irreversível. Eventualmente, o fenômeno levará à falha da bateria.

O estudo da prevenção da sulfatação irreversível pela introdução de maiores teores (acima de 0,25 % em massa) de aditivos de carbono no material ativo negativo (NAM) atua há muito tempo. Nakamura et al. (1996) e Shiomi et al. (1997) avaliaram a adição de maiores teores de carbono em baterias chumbo-ácido reguladas por válvula (VRLA) operando em estado parcial de carga (PSoC). Nesses estudos, observaram o aumento da vida útil da bateria e sugeriram que o efeito do carbono depende da conexão volumétrica das partículas de carbono na constituição de uma rede condutiva entre os cristais de sulfato de chumbo ($PbSO_4$). Além do efeito de inibição do crescimento dos sulfatos irreversíveis, outros benefícios foram estudados, os quais são discutidos a seguir.

2.2 ADITIVOS DE CARBONO APLICADOS EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Para Moseley, Rand e Peters (2015) os principais efeitos do carbono podem ser divididos em três categorias principais:

1) Capacitivo: Em um eletrodo negativo convencional, a capacitância da dupla camada (metal carregado no eletrodo e íons de carga oposta no eletrólito) também está presente. Mas no material ativo negativo (NAM), a função capacitiva apenas será significativa quando há aumento da área superficial, com adição de carbono, por exemplo. O carbono presente age como um capacitor o qual armazena a carga eletrostaticamente e fornece essa energia adicional durante a recarga. Em condições de estado parcial de carga a alta taxa (HRPSoC), a carga durante a frenagem regenerativa, por exemplo, é retomada pela dupla camada (absorção da carga em alta taxa), aumentando a eficiência de carga dinâmica; o tempo para contribuição capacitiva garante que o processo seja completo sem muita dependência da reação Faradaica (reações químicas de transferência de carga na superfície do eletrodo).

2) Aumento da área superficial do eletrodo: os processos eletroquímicos acontecem não apenas na superfície do chumbo, mas também na superfície do carbono, de forma a proporcionar aumento da área de reação química.

3) Efeitos físicos: conforme descrito, há obstrução do crescimento de cristais de $PbSO_4$ irreversíveis. Além disso, o carbono pode proporcionar a manutenção de canais de irrigação de eletrólito ao eletrodo, o que está relacionado à porosidade do tipo de carbono.

Além disso, Pavlov (2017) citou outros efeitos benéficos dos aditivos de carbono, como:

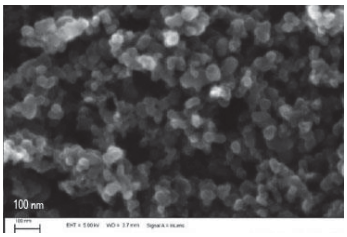
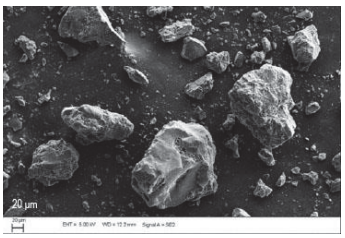
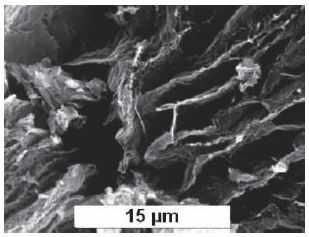
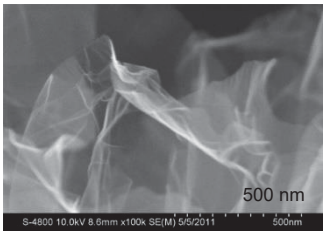
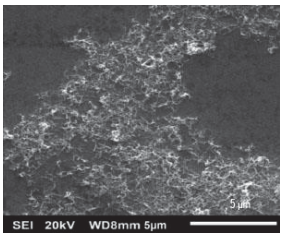
4) Aumento da condutividade geral do NAM: o carbono age como caminho à condução de elétrons em meio ao sulfato irreversível.

5) Inibição da reação de evolução de hidrogênio (HER) devido à presença de impurezas em algumas formas de carbono.

O impacto do aumento do teor desses aditivos na cadeia de reciclagem de baterias chumbo-ácido não é significativo, pois o carbono já está incluído no processo.

Diferentes formas alotrópicas de carbono são aplicadas como aditivos. Conforme Pavlov (2017), esses aditivos podem ser divididos em dois grupos: carbonos e grafite. Os carbonos compreendem carbono ativado, negro de fumo e negro de acetileno por exemplo, enquanto os grafites compreendem flocos de grafite (natural) e grafites expandidos. Atualmente, a frequente comparação dessas formas com nanotubos de carbono e grafeno (YEUNG et al., 2015) incluem os últimos como alótropos relevantes. No QUADRO 1, organizam-se as principais propriedades e imagens de diversos aditivos de carbono.

QUADRO 1 – PROPRIEDADES E IMAGENS DE DIVERSOS ADITIVOS DE CARBONO.

GRUPO	TIPO	MICRORAFIA DE MEV	PROPRIEDADES
Carbonos	Negro de fumo	 FONTE: ENOS et al. (2017)	• ASE: ~235 $m^2.g^{-1}$ (EBNER et al., 2013). • Tamanho (partícula): ~35 nm. (EBNER et al., 2013). • Condutividade elétrica: ~ 4,5 $S.cm^{-1}$ (PANTEA et al., 2003).
	Carbono ativado	 FONTE: ENOS et al. (2017)	• ASE: ~ 1156 $m^2.g^{-1}$ (XIANG et al., 2013) • Tamanho (partícula): ~4 µm. (XIANG et al., 2013) • Condutividade elétrica: ~0,33 $S.cm^{-1}$ (XIANG et al., 2013)
Grafites	Grafite natural (flocos)	 FONTE: ENOS et al. (2017)	• ASE: ~ 7,4 $m^2.g^{-1}$ (XIANG et al., 2013) • Tamanho (partícula): ~ 18,5 µm. (XIANG et al., 2013) • Condutividade elétrica: ~82,33 $S.cm^{-1}$ (XIANG et al., 2013)
	Grafite expandido	 FONTE: STEURER et al. (2009)	• ASE: ~ 24 $m^2.g^{-1}$ (PAVLOV et al., 2017) • Tamanho (partícula): ~ 10 µm. (PAVLOV et al., 2017) • Condutividade elétrica: ~ 82,33 $S.cm^{-1}$ (XIANG et al., 2013)
Grafeno	Monocamada	 FONTE: ANTSLAB (2020).	• ASE: 2630 $m^2.g^{-1}$ (NOVOSELOV et al., 2012). • Espessura: 0,335 nm (NI et al., 2007). • Condutividade elétrica: 10^6 $S.cm^{-1}$ (NOVOSELOV et al., 2012).
Nanotubos de carbono	SWCNTs/ MWCNTs	 FONTE: SWOGGER et al. (2014)	• ASE: 1600 $m^2.g^{-1}$ (CINKE et al., 2012). • Comprimento: poucos µm • Largura: 0,4 – 3 nm. (EATEMADI et al., 2014). • Condutividade elétrica: 5000 $S.cm^{-1}$ (CHEN; DAI, 2013).

FONTE: Adaptado de MAHAJAN; BHARJ, R.S.; BHARJ, J. (2017).

Usualmente, os carbonos compreendem partículas nanométricas e micrométricas de área superficial específica (ASE) de 45 a centenas ou milhares de $m^2.g^{-1}$. Já os aditivos de grafite compreendem partículas micrométricas (10 – 28 μm), com ASE de 9 – 24 $m^2.g^{-1}$ (PAVLOV, 2017). O grafeno tem uma espessura de camada aproximada de 0,335 nm (NI et al., 2007) e pode ter ASE de 2630 $m^2.g^{-1}$ (NOVOSELOV et al., 2012) e os nanotubos de carbono (*single wall carbon nanotubes* – SWCNTs e *multi wall carbon nanotubes* - MWCNTs), diâmetro de 0,4 – 3 nm e comprimento de poucos micrômetros (EATEMADI et. al., 2014) e ASE de 1600 $m^2.g^{-1}$ (CINKE et al., 2002).

Conforme observado, as diferentes estruturas de carbono exibem propriedades de área superficial específica, tamanho e condutividade elétrica dependentes da morfologia. Essas três características têm os maiores impactos nos mecanismos que explicam os efeitos do carbono, e assim, podemos identificar os nanotubos de carbono e o grafeno como os candidatos mais completos. No entanto, nanotubos de carbono tem custo proibitivo de >U$ 100/kg (DOUGLAS et al., 2018) e a difícil dispersão durante o processo de produção da pasta é um obstáculo. O grafeno, por sua vez, possui excelentes propriedades elétricas e comprovado desempenho como aditivo no NAM (YEUNG et al., 2015). Mas embora o grafeno monocamada tenha menor custo do que os SWCNTs e MWCNTs, ainda tem custo elevado para o mercado de baterias, variando de U$ 67-200/kg (IEEE SPECTRUM, 2020). Além disso, na literatura, já foi reportada a falha prematura de uma célula com grafeno, atribuída à formação de um NAM com menores mesoporos. Nesse sentido, uma boa estratégia seria a mistura ou modificação de diferentes tipos de carbonos de menor custo e propriedades intermediárias, para potencializar os efeitos almejados.

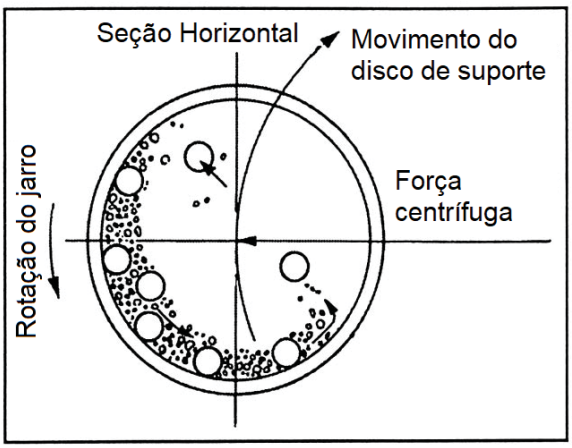
Conforme Fernandez et al. (2010) e Boden et al. (2010), a mistura de grafite e negro de fumo proporcionou os melhores resultados em teste de durabilidade realizado. O grafite tem excelentes propriedades elétricas e é definido como um semimetal. Mas devido à baixa área superficial, tem o efeito capacitivo limitado; além disso, são partículas na ordem de dezenas de micrômetros, de forma que maiores teores são utilizados, de até 2 % (FERNANDEZ et al., 2010). O aumento da área superficial e diminuição do tamanho da partícula do grafite pode ser obtido pela esfoliação mecânica. Esse método consiste na aplicação de forças em direções que permitam a separação das camadas de grafite em folhas de grafeno. O primeiro método de obtenção de grafeno, a clivagem micromecânica, consistiu na utilização de

fita adesiva para separação de uma folha de grafeno do grafite (NOVOSELOV; GEIM, 2007). Já a sonicação trata-se de outro método para esfoliação do grafite em fase líquida, a partir de ondas mecânicas do ultrassom e o emprego de solventes com fortes interações moleculares com o grafite. Finalmente, a esfoliação mecânica do grafite através da moagem de alta energia é um método que passou a ser explorado devido ao baixo custo (KNIEKE et al., 2010; FAN et al., 2016; TIE et al., 2018;) e alto rendimento, de 25 $g.L^{-1}$ em comparação à 0,01 $g.L^{-1}$ obtido por ultrassonicação (KNIEKE et al., 2010) e potencial aplicação em escala industrial. Esta será a técnica abordada nesse estudo para a produção do aditivo a partir do grafite.

2.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia consiste em uma operação ativada pelo trabalho mecânico. No caso de um moinho planetário, parte da potência de um motor elétrico é convertida em trabalho de eixo. Esse trabalho permite a rotação de um disco de suporte no qual está arranjado um jarro, o qual por sua vez rotaciona em torno de seu próprio eixo, em direção contrária à rotação do disco de suporte, conforme o esquema da FIGURA 4.

FIGURA 4 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO MOVIMENTO DE UM MOINHO PLANETÁRIO.



Fonte: SURYANARAYANA, 2001.

O movimento contrário do disco e do jarro faz com que as esferas percorram as paredes internas do jarro, gerando fricção com o material, na moagem por atrito e faz com que as esferas se elevem ou caiam sob as paredes na extremidade oposta, na moagem por impacto. A transmissão de potência do motor para o eixo é controlada

pelo parâmetro da velocidade angular do moinho, dada em rpm (SPANHOLI, 2016). No processo, são induzidas modificações estruturais em materiais e até mesmo reações químicas. Outros parâmetros e suas influências no processo são exibidos na TABELA 1.

TABELA 1 – PARÂMETROS DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA EM MOINHO PLANETÁRIO.

Item	**Parâmetro**	**Influência**
1	Material do jarro e esferas	Esses materiais de confecção devem ser mais duros do que os reagentes, ou ocorrerá o desgaste dos acessórios e contaminação dos reagentes. No caso do emprego de solventes, deve-se avaliar a possibilidade de reação com os materiais de confecção. Materiais do jarro diferentes dos materiais das esferas podem ser empregados para materiais como politetrafluoretileno.
2	Velocidade e tempo de moagem	De forma geral, o aumento desses fatores resulta em maior energia transferida das esferas para o material; se forem muito elevados, provocam desgaste do vaso e esferas (aumenta a contaminação); aumento da temperatura e pode ocasionar a formação de outras fases cristalinas. O controle da velocidade influencia também nos tipos de forças (verticais ou cisalhantes). O aumento da velocidade pode favorecer forças verticais e provocar a fragmentação da amostra e o aumento de defeitos estruturais.
3	Esferas: diâmetros	O tamanho das esferas afeta a eficiência do processo, pois esferas maiores possuem mais energia; esferas menores, por sua vez, podem proporcionar maior índice de ação de fricção.
4	Proporção de peso de esferas e pós ou fator de carga no moinho (*charge ratio* – CR)	Podem variar de 1:1 até 220:1. Como exemplo, quanto maior a CR, menor o tempo para a mesma quantidade de energia requerida para um processo. No entanto, a proporção deve ser equilibrada com a porcentagem de volume ocupado.
5	Porcentagem de volume ocupado	É necessário espaço livre suficiente para que as esferas trabalhem na moagem de impacto, mas o espaço livre não deve ser excessivo ou não haverá rendimento do material produzido.
6	Temperatura de moagem	Afeta as fases cristalinas formadas. Citando como exemplo a metalurgia de pós, a variação da temperatura permite produzir desde soluções sólidas à compostos não cristalinos.
7	Atmosfera de moagem	Para certos reagentes, o emprego de atmosferas de gases inertes, principalmente de argônio, pode reduzir a contaminação com óxidos e a formação de fases não cristalinas. Nesse caso, são requeridos o uso de uma *glove box* ou tampas especiais para alimentação dos gases e retirada dos produtos.

Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, 2001.

Conforme discutido, os parâmetros que controlam o processo de moagem de alta energia em um moinho planetário não são independentes e devem ser analisadas de acordo com a finalidade e os reagentes do sistema.

2.3.1 Grafite esfoliada obtida por moagem de alta energia

Em um moinho de esferas de alta energia, duas forças atuam durante os processos de cominuição e esfoliação. A primeira força tem natureza cisalhante, e atua lateralmente. A segunda se refere ao impacto vertical das esferas, as quais podem fragmentar e até mesmo destruir a estrutura cristalina do material, originando fases não-cristalinas.

Para obtenção de grafeno, por exemplo, tem-se como princípio o enfraquecimento das ligações de *van der Waals* existentes entre os átomos de carbono através das forças cisalhantes provenientes do impacto das esferas sob velocidade controlada; as forças verticais devem ser minimizadas (AZEVEDO, 2016). Dessa forma, as camadas de grafite são esfoliadas em folhas de grafeno com menor grau de defeitos.

O processo pode ser efetuado tanto em meio líquido quanto em meio seco. No primeiro caso, os solventes empregados usualmente proporcionam interações que superam as de *van der Waals*. Com esse intuito, Léon et al. (2014) empregou derivados de triazina e Zhao et al. (2010) aplicou N, N dimetilformamida.

Quando realizada em meio seco, a moagem de pó de grafite com compostos contendo grupos funcionais, como hidroxilas (OH), grupos de nitrogênio (NH_2, NH) e carbonila (C=O), permite a incorporação desses grupos nas extremidades rompidas da estrutura do grafite, bem como a esfoliação. Vários compostos foram testados com essa finalidade, como gelo seco (ZHU et al., 2016); borato de amônia (LIU et al., 2013); hidróxido de potássio (YAN et al., 2012) e ureia (LIU et al., 2017).

Os grupos funcionais introduzidos na estrutura do grafeno podem se comportar de forma benéfica, como:

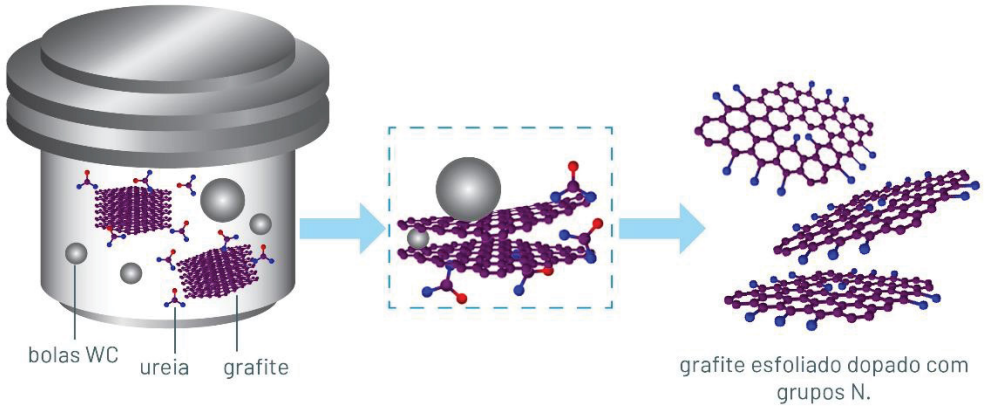
- Espaçadores entre as folhas de grafeno obtidas, de forma a minimizar o seu empilhamento e aumentar a área superficial específica (LEI et al., 2016);

- Promotores de hidrofilicidade (YAN et al., 2012).

Como exemplo, pode-se analisar o processo de moagem de grafite e ureia. As moléculas de ureia são dispersas e adsorvidas na superfície do grafite através de

interações entre NH_2 – e grupos contendo oxigênio no grafite; essas interações reduzem as forças de ligações de *van der Waals* existentes entre as camadas adjacentes de grafeno. O carbono resultante foi descrito como nanocamadas de grafeno dopadas com nitrogênio (NGNS) (LIU et al, 2017). A FIGURA 5 ilustra esse processo.

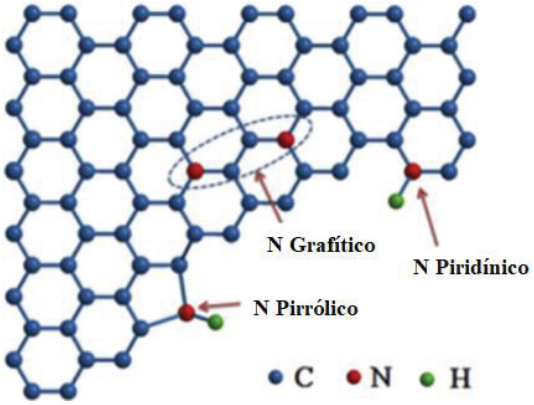
FIGURA 5 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DO GN POR ESFOLIAÇÃO COM UREIA NO MOINHO DE ALTA ENERGIA NA PRIMEIRA ETAPA.



FONTE: Adaptado de LIU et al. (2017).

Ao mesmo tempo, a esfoliação permite a funcionalização com grupos de nitrogênio, como o grafítico, pirrólico e piridínico, representados na FIGURA 6.

FIGURA 6 – ILUSTRAÇÃO DOS GRUPOS DE NITROGÊNIO GRAFÍTICO, PIRRÓLICO E PIRIDÍNICO LIGADOS AO GRAFENO.



FONTE: Adaptado de LIU et al. (2017).

A funcionalização efetiva com nitrogênio nesse método seria próxima de 3,15 %, com domínio de grupos piridínicos e pirrólicos (LIU et al, 2017). Assim, a moagem de alta energia é uma técnica promissora para obtenção de grafite esfoliado funcionalizado.

2.4 ADITIVOS DE CARBONO: EFEITOS COLATERAIS

Independente da estrutura de carbono introduzida, a adição somente de carbono à NAM provoca aumento da taxa de reação de evolução de hidrogênio (HER) e dessa forma, as baterias chumbo-ácido terão maior perda d'água durante a recarga, segundo a equação (6) (MOSELEY et al., 2018).

$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} \quad (6)$$

Um mecanismo proposto para a evolução de hidrogênio em metais em meio ácido consiste em três reações (SAMANTARA; RATHA, 2015):

Volmer: Nesse passo o íon H^+ combina-se com um elétron e se adsorve no sítio livre, segundo a equação (7).

$$H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow H_{ad} \quad (7)$$

Heyrovsky: O hidrogênio adsorvido no passo acima junta-se a um elétron e outro H^+ levando a uma dessorção eletroquímica, segundo a equação (8).

$$H_{ad} + H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow H_{2(g)} \quad (8)$$

Tafel: Dois hidrogênios adsorvidos combinam-se e liberam hidrogênio molecular, conforme a equação (9).

$$2H_{ad} \rightarrow H_{2(g)} \quad (9)$$

Ou seja, a HER tem início com a adsorção de hidrogênio na superfície do metal, segundo a reação de Volmer, seguida da evolução de hidrogênio molecular seja pela reação de Tafel ou Heyrovsky.

O aumento da HER no contexto das baterias chumbo-ácido pode ser proveniente dos principais fatores:

- Aumento no potencial aplicado na bateria;
- Aumento da área superficial do material ativo pela adição do carbono;

- Presença de certas impurezas que diminuam o sobrepotencial para a reação, como por exemplo, ferro (Fe).

Cai et al. (2018) resumiu que a minimização da perda d'água foi alcançada pela alteração dos aditivos de carbono por meio de:

- Incorporação de grupos funcionais que inibiriam a evolução de H_2, como nitrogênio pirrólico;

- Desenvolvimento de materiais compósitos de metais ou óxidos de metais, (Bi, PbO, ZnO, In_2O_3) e carbono que aumentem o potencial da evolução de H_2;

- Combinação dos dois métodos citados.

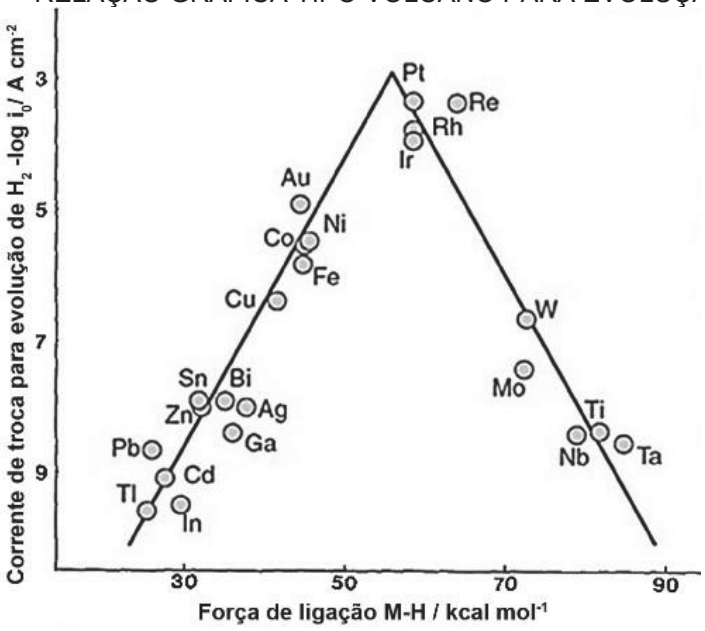
Cai et al. (2018) também mostrou que outros grupos funcionais, como os oxigenados no grafeno, favorecem a perda d'água, principalmente grupos C–O. Com corroboração de Yang et al. (2018), o menor teor de carboxilas (O–C=O) em carbono ativado funcionalizado com nitrogênio mostrou-se significativo para inibição da HER. Nos últimos anos, a obtenção de grafeno funcionalizado com grupos N foi alcançada através da moagem de alta energia de grafite com melamina (XUE et al., 2015) e ureia (LIU et al., 2017). No entanto, em comparação à melamina, a ureia possui menor custo pois é a matéria-prima para a produção da primeira. Na literatura, os estudos mais recentes referentes ao carbono como aditivo do NAM envolvem a funcionalização e o desenvolvimento de compósitos (TONG et al., 2015; YANG et al., 2018; WANG et al., 2019).

2.5 COMPÓSITOS DE CARBONO E METAIS

Segundo Moseley et al. (2018), a incorporação de alguns metais pode minimizar a evolução de H_2 sem afetar os benefícios da adição de carbono. A relação da corrente de evolução de H_2 com a força de ligação de vários metais com o hidrogênio segue uma relação gráfica do tipo Volcano, conforme a FIGURA 7. Segundo o princípio de Sabatier, o melhor catalisador para a reação estudada estaria no topo do Volcano, como a platina (Pt), por exemplo. Ou seja, há um equilíbrio das forças de ligação do metal com o hidrogênio (M – H) e hidrogênio com hidrogênio (H – H). Na extremidade esquerda inferior, os metais adsorvem hidrogênio fracamente e dessa forma, a reação de Volmer, é dificultada. Na extremidade direita, estão metais cuja adsorção de hidrogênio é intensa, de forma que a dissociação pelas reações de

Tafel e Heyrovsky é dificultada. A posição do Ni, Fe e Co no gráfico Volcano varia de acordo com o método experimental (MOSELEY et al., 2018).

FIGURA 7 – RELAÇÃO GRÁFICA TIPO VOLCANO PARA EVOLUÇÃO DE H_2.



FONTE: MOSELEY et al. (2018).

Em baterias chumbo-ácido tem conhecido efeito de aumentar a evolução de H_2 (PAVLOV, 2011). Chumbo (ou óxido de chumbo), zinco ou bismuto são exemplos de metais que aumentam o potencial de evolução do hidrogênio. Entre eles, o zinco consiste em uma boa alternativa devido à acessibilidade de matéria-prima, não toxicidade e baixo custo (DAVIES et al., 2016).

No contexto das baterias chumbo-ácido, a incorporação do chumbo aos aditivos de carbono com o intuito de reduzir a HER atraiu grande interesse, pois já é elemento do sistema eletroquímico e está incluído na cadeia de reciclagem. Adicionalmente, o ácido sulfúrico e o óxido de chumbo, reagentes no preparo do NAM, podem reagir com a superfície ativa do compósito Pb/PbO-C, originando uma força de ligação com o NAM (YANG et al., 2018). Conforme a Universidade de Aeronáutica e Astronáutica de Nanjing (NUUA) (2017), a conexão PbO-C pode facilitar tanto o preparo da pasta negativa quanto proporcionar a formação de um material ativo reticulado que levaria à maior vida útil.

Wang et al. (2019) propôs a utilização de um compósito de PbO e negro de fumo produzido a partir da moagem em meio seco de acetato de chumbo ($Pb(C_2H_3O_2)_2$), hidróxido de sódio (NaOH) e negro de fumo, com o intuito de promover

conexão fortalecida entre PbO e carbono. Depois de sintetizado, o compósito foi utilizado diretamente como NAM. A bateria montada dessa forma teve seu desempenho elétrico comparado com o de uma bateria na qual ocorreu adição direta de negro de fumo durante a mistura na masseira, o reator de produção da massa ativa. Verificou-se significativo aumento na capacidade específica (126,55 $mAh.g^{-1}$ em comparação à 121,45 $mAh.g^{-1}$) e menor taxa de decaimento da vida útil (19,12 % em comparação à 30,14 %), com a utilização do compósito sintetizado. Dessa forma, sugeriu-se que a estabilidade de conexão entre Pb e C foi determinante para o melhor desempenho elétrico atingido.

Esses são os principais conceitos teóricos para a justificativa do trabalho e interpretação da metodologia e dos resultados.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

- Obtenção do grafite esfoliado dopado com grupos N (GN) e dos compósitos de óxidos metálicos de zinco e chumbo e GN (ZnO/GN e PbO/GN) no moinho planetário de alta energia;
- Caracterização físico-química do GN e dos compósitos e aplicação em célula chumbo-ácido produzida, para comparação à uma célula com aditivo comercial e uma célula controle.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolvimento e otimização da metodologia por esfoliação mecânica para a produção do GN e dos novos compósitos de PbO/GN e ZnO/GN.
- Estudar a modificação de propriedades físico-químicas do GN e dos compósitos obtidos em relação ao grafite precursor;
- Analisar os efeitos dos compósitos em relação à reação de evolução de hidrogênio por meio de testes eletroquímicos;
- Produção de placas negativas e montagem de células de baterias chumbo-ácido, com aplicação do compósito na massa ativa negativa;
- Realização de testes de desempenho elétrico da célula com aplicação dos novos aditivos e comparação com as células com aditivo comercial e controle.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Devido à alta toxicidade do chumbo, todos os processos envolvidos no seu manuseio foram realizados com uso de equipamentos de proteção individual especiais (máscara facial completa modelo 3M 6800 com filtro químico 6003 e filtro mecânico 5N11), em laboratório com exaustão e lavagem de gases e foram realizados exames de sangue periódicos. As atividades e equipamentos de proteção foram avaliados pela equipe de Serviços Especializados em Engenharia de Segurança e em Medicina do Trabalho (SESMT). Foi realizado o treinamento da autora para preparo de amostra e operação dos equipamentos em todas as técnicas relatadas do ISI-EQ.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Produção e caracterização dos compósitos

Grafite em pó, da Alfa Aesar (*mesh* 325); nitrato de chumbo II ($Pb(NO_3)_2$ da Dinâmica; carbonato de sódio II (Na_2CO_3) da Reatec; ureia em grânulos, da Vetec; óxido de zinco, da Synth e óleo mineral (nujol) da Sigma-Aldrich, todos com grau de pureza >99 % foram utilizados na obtenção dos compósitos e do GN. Água deionizada; água ultrapura (>18 MΩ·cm); filtro quantitativo C40 da Unifil; resina Epóxi 2004 e Endurecedor 3154 da Redelease; fita térmica de Teflon da Indaco também foram utilizados. Esses reagentes foram fornecidos pelo Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (ISI-EQ). Óxido de chumbo comercial (76 % de PbO e 24 % de Pb) foi fornecido por empresa parceira do ISI-EQ.

4.1.2 Produção das células chumbo-ácido P/N/P

Para produção das placas negativas, óxido de chumbo comercial (75 % de PbO e 25 % de Pb em massa), fibras acrílicas, expansores (sulfato de bário, lignossulfonato de sódio, negro de fumo), solução de ácido sulfúrico (1,40 $kg \cdot L^{-1}$ ou 7,14 $mol \cdot L^{-1}$) e grades com ligas de chumbo de Pb-Ca-Sn foram fornecidos por empresa parceira do ISI-EQ. Placas positivas foram fornecidas pela Elo Componentes Eletroquímicos.

4.2 PRODUÇÃO DO GN E DOS COMPÓSITOS

O processo de preparo do GN e dos compósitos PbO/GN e ZnO/GN foi realizado em moagem de duas etapas, em moinho de esferas de alta energia, do fabricante Retsch, modelo PM-100, do ISI-EQ mostrado na FIGURA 8. Para produção do PbO/GN, partículas de óxido de chumbo tetragonal (α-PbO) submicrométricas foram obtidas em síntese a partir de $Pb(NO_3)_2$ e Na_2CO_3.

FIGURA 8 – FOTOGRAFIA DO MOINHO DE ESFERAS DE ALTA ENERGIA DA RETSCH MODELO PM-100 DO ISI-EQ.



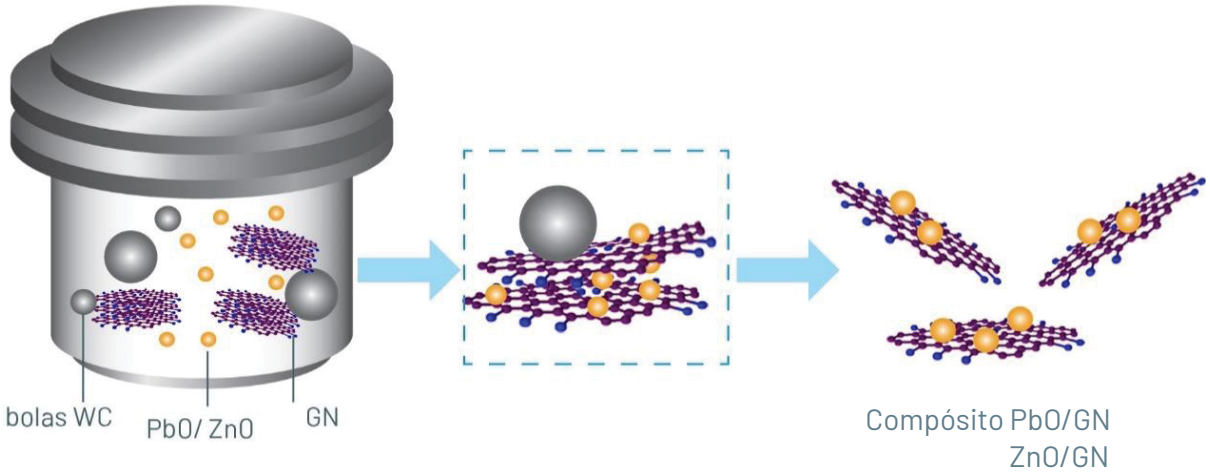
FONTE: A autora (2019).

Na primeira etapa, foi realizada a moagem do grafite na presença de ureia.

A segunda etapa compreende à incorporação de moléculas do óxido metálico ao grafite esfoliado dopado com grupos N (GN) na condição otimizada, conforme a FIGURA 9. Durante a incorporação, há redução do tamanho das partículas do óxido e suas deposições entre as camadas esfoliadas (detalhe da FIGURA 9) induz a minimização do empilhamento, o que proporciona maior grau de esfoliação do GN. Nanocompósitos de sílicio do tipo *core-shell*, nos quais óxido de silício (SiO) de 50 nm

são revestidos de nanocamadas de grafite foram obtidos com esse método (TIE et al., 2018).

FIGURA 9 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS NA SEGUNDA ETAPA DE INCORPORAÇÃO DE ÓXIDOS: PbO/GN E ZnO/GN.



FONTE: Adaptado de TIE et al., 2018; YANASE et al., 2022.

O processo realizado baseado nessa metodologia é descrito a seguir.

4.2.1 Obtenção do grafite esfoliado dopado com grupos N (GN)

No preparo do GN foram pesados 5 g de grafite e 100 g de ureia, em balança analítica da Mettler Toledo, modelo XPE204 do ISI-EQ e transferidas para o vaso. Foram testadas as condições da moagem em vaso de aço inoxidável AISI 304 e carbeto de tungstênio (WC), de 250 mL, com esferas de mesmo material que o vaso, fixando condições de partida retiradas da literatura, como velocidade de rotação do moinho em 290 rpm (LIU C. et al., 2017). As condições testadas serão mostradas na discussão dos resultados.

Na moagem de alta energia, os materiais do vaso e esferas devem ser mais duros do que os reagentes para evitar o desgaste do conjunto e reduzir a contaminação da amostra, conforme esclarecido na revisão bibliográfica. Tanto aço inoxidável quanto WC são meios inertes para os reagentes e possuem durezas – 550 HV e 1250 HV, respectivamente – e fornecem grande eficiência energética, além de resistência à corrosão (RETSCH, 2017). WC destaca-se pela alta resistência à abrasão.

A proporção de esferas:pó partiu da literatura (2,38:1) e é considerada baixa se comparada com a relação mais comumente empregada na moagem, de 10:1. No entanto, verificou-se que seu aumento para 3,81:1 proporcionou baixo volume de espaço vazio. Os tempos mínimos foram definidos pelos indícios visuais de completa dissolução da ureia e formação de um sólido homogêneo com o grafite. Foi adicionado um intervalo de 1 h a cada 4,5 h de moagem, para manter a temperatura do vaso na faixa de 20 – 30 °C. O uso de atmosfera inerte de nitrogênio também foi testado.

Após o processo de moagem, a mistura de sólido e esferas foi transferida para um béquer de 250 mL; adicionou-se água deionizada até a dissolução do GN e utilizou-se uma peneira de aço inoxidável para separar as esferas. Foi efetuada então uma lavagem sob filtração a vácuo em funil de Buchner e filtro quantitativo, até a filtragem de 3 L de água deionizada, para remoção de ureia remanescente. O sólido foi seco em estufa à 60 °C durante 24 h.

Fotografias do vaso com os reagentes e esferas registram-se na FIGURA 10.

FIGURA 10 – FOTOGRAFIAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO GN: A) VASO DE WC CONTENDO ESFERAS DE 5 mm E REAGENTES; B) VISTA LATERAL; C) GN OBTIDO APÓS SECAGEM.



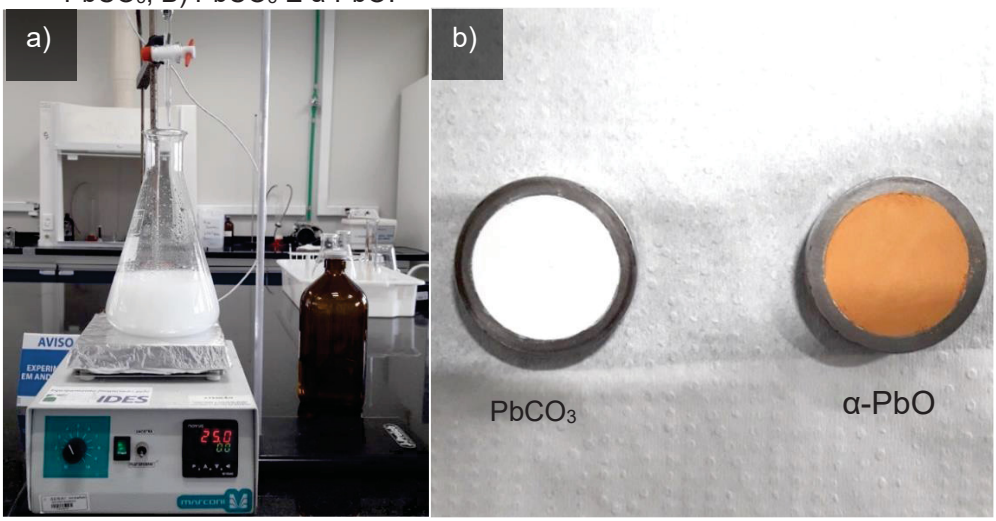
FONTE: A autora (2020).

Depois de seca, foi efetuada uma lavagem com ácido clorídrico para remoção de ferro, níquel e cromo presentes na amostra, provenientes, em sua maioria, dos vasos. Foram realizadas lavagens do material (aproximadamente 105 g) em duas porções de 50 mL de HCl P.A. aquecido a 50° C e depois a amostra foi lavada com água deionizada para remoção de íons de cloro, até atingir o pH neutro (3 L de água), conforme Barranco et al. (2010). Depois a amostra foi seca durante 24 h à 60 °C.

4.2.2 Síntese de partículas submicrométricas de α-PbO

Nesse processo, conforme procedimento de Wang et al. (2001), foram preparadas duas soluções aquosas: a) 500 mL de solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,5 mol·L^{-1} e b) 550 mL de solução de Na_2CO_3 0,5 mol·L^{-1}. A solução de carbonato de sódio II foi então adicionada lentamente (4 mL/min) à um enlermeyer de 2 L contendo a solução de nitrato de chumbo II, com auxílio de uma bureta. A reação prosseguiu sob agitação magnética. A formação de um precipitado branco ($PbCO_3$) foi observada durante a adição de carbonato de sódio, o qual foi lavado em filtragem à vácuo em funil de Buchner e filtro quantitativo para remoção de íons Na^+ e NO_3^-, até a filtragem de 2 L de água deionizada. A FIGURA 11 mostra fotografias desse processo.

FIGURA 11 – FOTOGRAFIAS DO PROCESSO DE SÍNTESE DE α-PbO: A) PRECIPITAÇÃO DE $PbCO_3$; B) $PbCO_3$ E α-PbO.



FONTE: A autora (2020).

O $PbCO_3$ obtido foi secado em estufa a 60 °C, durante 24 h. Depois, foi calcinado à 320 °C durante 4 h em uma mufla JUNG, modelo LF 0092 do ISI-EQ. Após esse processo, obteve-se um pó de coloração alaranjada (α-PbO), conforme as fotografias da FIGURA 11B, amostra da direita.

4.2.3 Obtenção dos compósitos PbO/GN e ZnO/GN

Os compósitos foram produzidos com a condição ótima de obtenção do GN, após as análises de caracterização. A quantidade de material dos compósitos

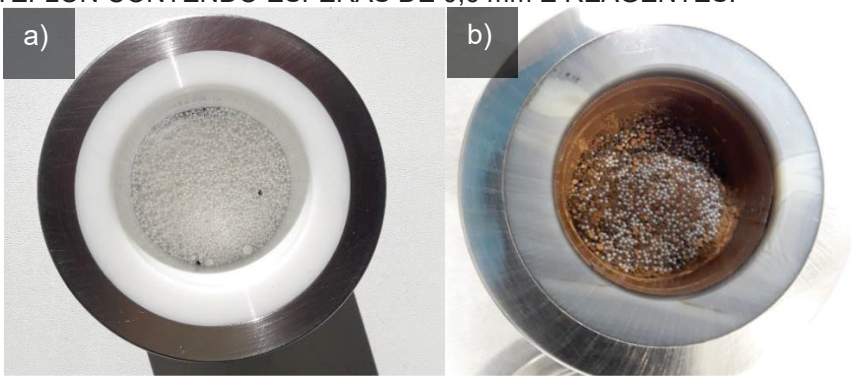
manteve a proporção 1:1 do óxido metálico (PbO/ZnO):GN, de forma a obter um compósito com teor aproximado de 50 % do óxido em massa. Para obtenção das amostras de ZnO/GN, foram variadas rotação, tempo de moagem, proporção em massa de esferas:pó e meio de moagem, baseada em condições da literatura. Um intervalo de 1 h a cada 4 h de moagem foi adicionado ao se verificar o aquecimento do equipamento, que será discutido nos resultados. Nessa etapa, o tempo foi reduzido em relação à produção do GN, pois a ureia utilizada na primeira etapa exibe maior dureza.

Na obtenção das amostras de PbO/GN, novamente foram realizados testes de otimização considerando o meio de moagem, tempo e proporção de esferas. Para evitar a contaminação do vaso de zircônia (cujo uso foi compartilhado com outros projetos), o moinho de ágata foi revestido com fita térmica de Teflon para testar condições com esferas de 0,6 mm. A proporção de esferas foi fixada em 6:1, e a rotação em 400 rpm, após os testes do ZnO/GN.

Novamente, um intervalo de 1 h a cada 8 h de moagem foi adotado.

Na FIGURA 12A e FIGURA 12B são dispostas as imagens dos vasos com os reagentes utilizados no processo, preenchidos nesse caso, com esferas de zircônia de 0,6 mm (600 μm).

FIGURA 12 – FOTOGRAFIAS DOS VASOS DE A) ZIRCÔNIA; B) ÁGATA REVESTIDA COM TEFLON CONTENDO ESFERAS DE 0,6 mm E REAGENTES.



FONTE: A autora (2020).

As condições testadas serão mostradas na discussão dos resultados. Para cada aditivo, foram selecionadas amostras que representaram a condição ótima, as quais foram utilizadas na produção da pasta negativa.

4.3 PRODUÇÃO DAS CÉLULAS CHUMBO-ÁCIDO P/N/P

A configuração positiva/negativa/positiva (P/N/P) foi utilizada para limitar as reações eletroquímicas pela placa negativa, a qual é o objeto da modificação pelo aditivo. As células foram produzidas no laboratório de prototipagem de baterias chumbo-ácido, do ISI-EQ.

4.3.1 Produção das placas negativas

Para produção das placas negativas, foram produzidas 5 bateladas com as formulações: a) convencional (sem aditivo); e com adição de 0,50 % (vs. LO em massa) de: b) grafite; c) de GN; d) de PbO/GN e e) de ZnO/GN. Foi utilizada uma típica formulação de pasta, discutida na introdução, a qual foi otimizada em empresa parceira do ISI-EQ. Os reagentes utilizados são descritos na TABELA 2, cujas proporções são estimadas em uma faixa de acordo com a literatura, devido ao sigilo da empresa.

TABELA 2 – FORMULAÇÃO DAS PASTAS NEGATIVAS CONVENCIONAL E COM ADITIVO.

Componente	**Convencional**	**Com aditivo**
	% vs. LO	**% vs. LO**
Óxido de chumbo comercial (LO)	100,00	100,00
Sol. H_2SO_4 (7,14 mol·L^{-1})	4 – 6	4 – 6
H_2O	10-12	10-12
Fibras de vidro	0,075 – 0,10	0,075 – 0,10
Lignossulfonato de sódio	0,20 – 0,40	0,20 – 0,40
Sulfato de bário	0,30 – 0,80	0,30 – 0,80
Negro de fumo	0,15 – 0,25	0,15 – 0,25
Aditivo (Grafite /GN/ PbO/GN/ ZnO/GN)	-	0,50

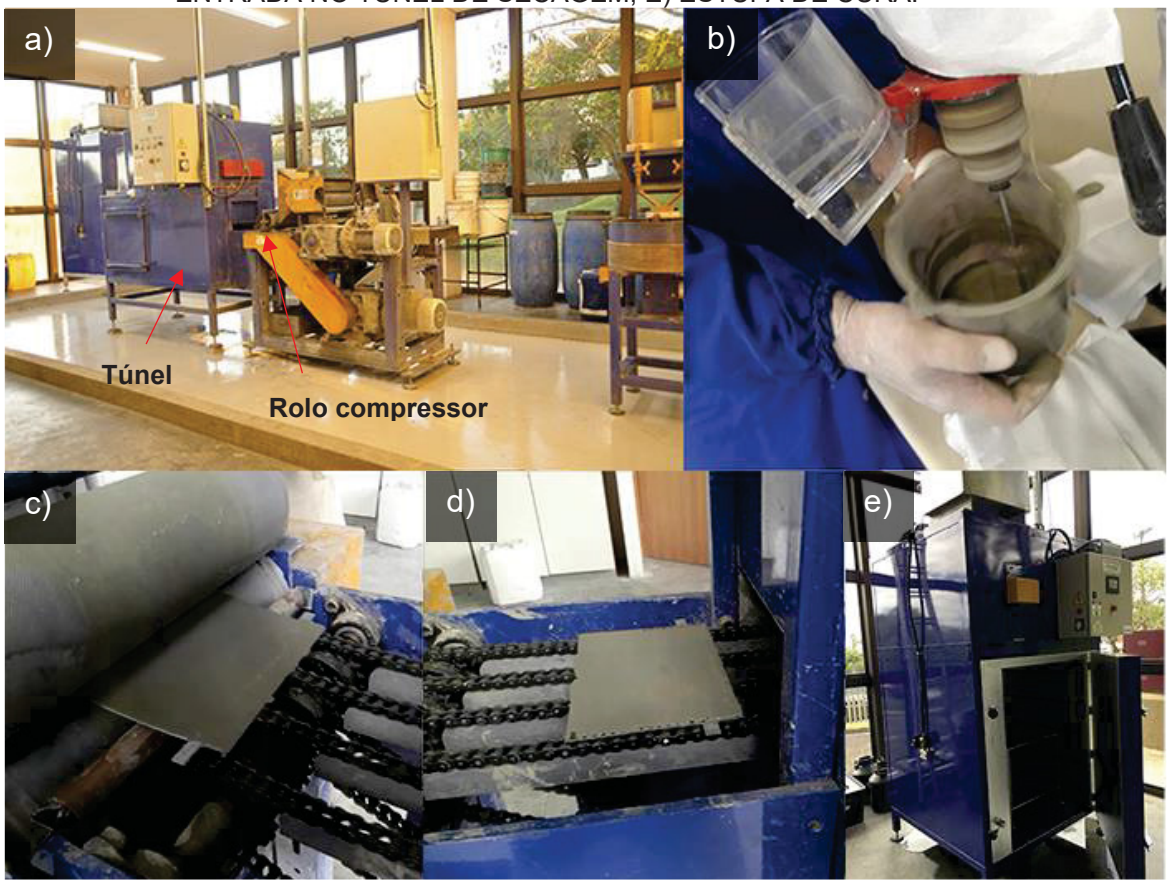
FONTE: Adaptado de PAVLOV (2017).

Na FIGURA 13, são mostradas fotografias do processo de produção. Para a produção da pasta no laboratório de prototipagem de baterias chumbo-ácido do ISI-EQ (FIGURA 13A) foi utilizada uma adaptação em equipamentos (FIGURA 13B) e recebeu-se auxílio de equipe treinada.

Os componentes secos (LO, lignossulfonato de sódio, sulfato de bário, negro de fumo e o aditivo) foram transferidos à um béquer de plástico de 1,5 L. Foram

misturados por 5 minutos; em seguida, metade da água foi adicionada (6 mL) e misturou-se por 2 minutos. O restante da água foi então adicionado (6 mL) e a mistura foi homogeneizada por 3 minutos. O ácido sulfúrico foi adicionado lentamente com auxílio de um dosador, durante aproximadamente 30 minutos, de forma a controlar a temperatura (medida com termômetro infravermelho), no máximo de 55 °C, pois os processos de cristalização e microestrutura da pasta são afetados em temperatura acima de 60 °C. No final do processo, uma amostra da pasta foi coletada para determinação da umidade e densidade. Para as pastas com aditivo, foram adicionados mais 5 mL de água para adequação da plasticidade.

FIGURA 13 – FOTOGRAFIAS A) DO LABORATÓRIO DE PROTIPAGEM DO ISI-EQ; B) PROCESSO DE PRODUÇÃO DA PASTA NEGATIVA DAS CÉLULAS PRODUZIDAS EM EQUIPAMENTO ADAPTADO; C) PASSAGEM PELO ROLO COMPRESSOR; D) ENTRADA NO TÚNEL DE SECAGEM; E) ESTUFA DE CURA.



FONTE: Adaptada de INSTITUTO SENAI DE INOVAÇÃO EM ELETROQUÍMICA (2019).

As pastas prosseguiram para o processo de empaste manual das grades. Depois, a superfície foi nivelada por meio de rolos compressores (FIGURA 13C) e as placas seguiram para o túnel de secagem (FIGURA 13D), na temperatura de 180 °C. Após o túnel, outra placa foi retirada para controle da umidade e densidade. Então

foram curadas conforme procedimento da empresa, em uma etapa úmida e uma etapa seca, durante 48 h, em estufa de cura com controle de umidade (FIGURA 13E).

O controle do processo produtivo foi efetuado por meio da caracterização das a) pastas produzidas, durante o processo, nos testes de umidade e densidade; b) das placas negativas curadas, por meio de DRX, determinação da macroporosidade e chumbo livre, as quais serão detalhadas a seguir. As técnicas envolvem procedimentos utilizados nas fábricas e foram padronizadas no ISI-EQ.

4.3.2 Umidade e densidade da pasta

A umidade da pasta foi determinada com auxílio de um analisador de umidade da NZ Philpolymer, modelo SFY 60, do ISI-EQ, em secagem à 110 °C, com a coleta de cerca 1 g da amostra distribuída uniformemente no fundo de uma placa de petri de 30 x 10 mm. A densidade da pasta foi realizada medindo-se a massa contida em um cilindro de volume conhecido.

4.3.3 DRX das placas curadas

A massa curada foi removida da grade de uma placa e macerada com almofariz e pistilo. Depois, foi cuidadosamente transferida para o porta-amostra, pressionada em uma lâmina de vidro e homogeneizada em toda a circunferência do porta-amostra. O equipamento utilizado foi o modelo D2-Phaser da Bruker AXS, com radiação CuKα (λ=1,5418), ângulo de varredura de 10° a 90°, passo de varredura 0,02°/ 0,8 s e rotação de 15 rotações por minuto, do ISI-EQ. As fases foram identificadas com auxílio do *software* DIFFRAC.EVA-Bruker e utilizou-se o banco de dados do ICDD (2015), do ISI-EQ. A quantificação das fases foi obtida pelo método de Rietveld, com auxílio do DIFFRAC.TOPAS-Bruker.

4.3.4 Macroporosidade das placas curadas

Conforme Palmer (2008), a macroporosidade foi determinada pelo método da absorção de água, em laboratório do ISI-EQ. As placas foram secas em estufa a 50 °C por 1 h e logo em seguida foram pesadas (m_s). Imergiu-se essa placa em um recipiente de acrílico preenchido com água deionizada. Durante 15 minutos sob vácuo,

o ar dentro dos poros da placa é deslocado e os poros são preenchidos por água quando a bomba é desligada. A placa foi retirada do recipiente e suspensa até a retirada do excesso de água. Em seguida, a placa foi pesada (m_u).

$$m_{poros} = V_{poros} = m_u - m_s \quad (10)$$

A massa de poros (m_{poros}) é equivalente ao volume de poros (V_{poros}), diferença de peso entre a placa úmida (m_u) e a placa seca (m_s), conforme a equação (10).

4.3.5 Chumbo livre das placas curadas

O Pb livre da placa curada foi determinado pelo método químico em laboratório do ISI-EQ. Ele se refere a uma quantidade remanescente do LO comercial. A fração de Pb livre foi determinada por meio da dissolução de todos os óxidos, sulfatos e carbonatos presentes na placa curada e preservando o Pb livre, o qual está na forma metálica.

À uma solução de volume v=50 % de ácido acético com água deionizada adicionou-se 10 g de LO (m_{LO}). A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento e 15 minutos após a ebulição foi adicionado hidróxido de amônio até que a solução exibisse alteração de coloração (preto). Depois, o líquido foi lavado com água deionizada e novamente permaneceu em chapa de aquecimento para secagem. O precipitado (m_{Pb}), foi então pesado.

$$Pb_{livre} = \frac{m_{Pb}}{m_{LO}} . 100 \quad (11)$$

O teor de Pb livre (%) foi obtido pela equação (11), representado pela massa do precipitado remanescente no béquer.

4.3.6 Montagem das células P/NP

Foram montados dois tipos de células:

a) 3 PNP: com 3 placas negativas intercaladas a 4 placas positivas.
b) 2 PNP: com 2 placas negativas intercaladas a 3 placas positivas.

As células de 3 PNP foram utilizadas para o teste de $C_{r,20}$, RC_r e durabilidade e as células de 2 PNP foram produzidas para reserva. As placas foram soldadas em laboratório do ISI-EQ, com auxílio de um maçarico a gás, a uma tira de chumbo produzida com auxílio de um pente de ferro fundido utilizado nas fábricas, o qual proporcionou distância controlada entre as placas, de 2,5 mm. As placas positivas dos conjuntos de 2 PNP foram soldadas na Rondopar Energia Acumulada, mantendo a distância das placas soldadas anteriormente. As placas negativas foram envelopadas em separadores de polietileno (FIGURA 14A) e intercaladas com as placas positivas (FIGURA 14B); depois, foram compactadas com espaçadores (FIGURA 14C) dentro de um vaso seccionado de uma caixa de bateria (FIGURA 14D).

FIGURA 14 – FOTOGRAFIAS DA MONTAGEM DAS CÉLULAS P/N/P: A) CONJUNTO DE 3 PLACAS NEGATIVAS SOLDADAS; B) INTERCALAÇÃO COM 4 PLACAS POSITIVAS SOLDADAS; C) COMPACTAÇÃO COM ESPAÇADORES; D) ALOJAMENTO NO VASO.



FONTE: A autora (2021).

Apenas imediatamente antes dos testes as células são preenchidas com ácido sulfúrico de densidade 1,06 $g \cdot cm^{-3}$, conforme descrito no tópico sobre a formação.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GN E DOS COMPÓSITOS

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado novamente o equipamento modelo D2-Phaser da Bruker AXS, com radiação CuKα (λ=1,5418), ângulo de varredura de 10° a 90°, passo de varredura 0,02°/ 0,8 s e rotação de 15 rotações por minuto, do ISI-EQ, bem como o programa DIFFRAC.EVA-Bruker, com banco de dados ICDD (2015), para identificação das fases dos compostos. Para o α-PbO, também foi usado na determinação tamanho médio do cristalito, por meio da fórmula de Scherrer, na equação (12) (WANG et al., 2001):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta Cos\theta} \tag{12}$$

Na qual:

d = tamanho médio do cristalito (nm);

K = fator de forma da partícula, adotado como 0,9 (esférica);

λ = comprimento de onda dos raios X (nm);

β = $FWHM$ ou largura à meia altura do pico (radianos);

θ = ângulo de Bragg (radianos).

A estimativa considerou os três picos de maior intensidade nos difratogramas. Nos compósitos PbO/GN e ZnO/GN, foi determinada a fração amorfa da amostra, por meio do método da separação simples de áreas, com auxílio do DIFFRAC.EVA-Bruker.

4.4.2 Determinação de massa residual por queima em atmosfera oxidante

Para avaliar as impurezas presentes nas amostras de GN, foi realizada a calcinação de 1 g de amostra seca em cadinho de porcelana livre de umidade. O conjunto foi calcinado na mufla, na temperatura de 950 °C, durante 50 minutos. A perda ao fogo (PF) foi determinada pela equação (13) (MERCOSUR, 2004):

$$PF = \frac{m_1 - m_2}{m} x100 \tag{13}$$

Na qual:

m_1 = massa do cadinho e da amostra pesada, em gramas.

m_2 = massa do cadinho e da amostra pesada, após calcinação, em gramas.

m = massa da amostra pesada, em gramas.

Após o processo, remanescem no cadinho apenas as impurezas, de forma que o teor de material orgânico corresponde à PF.

4.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A análise elementar das impurezas nos aditivos foi realizada em equipamento RAY NY SHIMADZU, modelo EDX-720, do ISI-EQ, utilizando filmes de polipropileno nas amostras em pó.

4.4.4 Espectroscopia Raman

As amostras dos aditivos foram analisadas em pó, sob uma lâmina de vidro. As análises foram realizadas em microscópio Raman da Bruker, modelo Senterra II, do ISI-EQ. Os dados foram adquiridos com o auxílio do programa OPUS 7.2. Utilizou-se uma objetiva com ampliação 50X, laser de He-Ne com comprimento de onda 532 nm (verde) e com potência do laser de 2 mW. A faixa de frequência foi de 400 a 3500 cm^{-1} com 2 acumulações e um tempo de aquisição de 45 s por espectro.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento utilizado foi o modelo TM3000-Tabletop da Hitachi, com filamento de tungstênio como fonte de elétrons, acoplado com o detector SwiftED-3000 como analisador elementar por energia dispersiva (EDS), do ISI-EQ. As imagens foram realizadas com tensão de aceleração de 15 kV. Para análise dos aditivos de carbono, as amostras foram depositadas diretamente sob fita de carbono. As amostras de ZnO precursor excepcionalmente foram realizadas em equipamento da Tescan, modelo Vega 3, com tensão de aceleração de 15 kV, no Instituto Senai de Inovação em Tecnologias Minerais (ISI-TM).

4.4.6 Teste de dispersão do GN em solução aquosa

O teste de dispersão foi realizado nas amostras de grafite comercial e GN (condição ótima), em laboratório do ISI-EQ. Foram pesados 0,2 mg das amostras, separadamente, em uma balança analítica da Mettler Toledo, modelo XPE204. Cada material foi transferido para um enlermeyer de 50 mL, aos quais adicionaram-se 20 mL de água deionizada (18,2 MΩ/cm). Os enlermeyers permaneceram durante 1 h em banho de gelo em um ultrassom da Buehler, modelo 70-2002-115, de frequência 60 Hz e potência 25 W. Depois, as dispersões (0,01 mg/mL) foram transferidas para tubos de vidro de 50 mL, os quais foram suspendidos com auxílio de suporte com garras. Foram então registradas fotografias a cada 1 h, durante as primeiras 6 h e depois, em intervalos de 24 h.

4.4.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada nas amostras de grafite e GN em equipamento da Netzsch, modelo STA 449F3, do ISI-TM, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C.

4.4.8 Granulometria a laser do PbO comercial

A granulometria a laser do PbO comercial foi determinada em equipamento da Bluewave Microtrac, modelo S3500, do ISI-EQ. Utilizou-se laser de comprimento de onda λ = 405 nm e ultrassom de potência 40 W do próprio equipamento. Empregou-se a água deionizada de índice de refração de 1,33 para dispersar o PbO, de índice de refração 2,55. O tamanho médio foi representado pela média de três leituras.

4.4.9 Granulometria por espalhamento dinâmico de luz (DLS) do α-PbO sintetizado

A análise foi realizada por espalhamento dinâmico de luz em um analisador de tamanho de partículas e potencial Zeta do ISI-EQ, modelo Nanobrook Zetapals, da Brookhaven Instruments, com laser vermelho de potência 35 mW e λ = 660 nm; as análises foram efetuadas com auxílio do *Zetaplus Software*. Foram diluídos 20 mg de amostra em 45 mL em uma solução de ácido acético de volume v=10 % (GÜNGOR;

ÖZDEMIR; GENÇ, 2017). A viscosidade da solução foi medida como 1,33 cP e o índice de refração foi de 1,37; para o material, foi empregado o índice de refração de 2,55.

4.4.10 Voltametria Cíclica (VC) e Varredura Linear de Potenciais (VLP)

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um sistema de três eletrodos, conectado a um potenciostato/galvanostato PGSTAT, modelo 302N da Metrohm Autolab, do ISI-EQ. O processamento de dados foi realizado com auxílio software NOVA 1.11.2. O eletrodo de trabalho foi preparado a partir de uma pasta de 25 % de óleo mineral da Nujol e 75 % de material seco (55 % de grafite e 20 % do compósito analisado), com área de 0,0707 cm^2. Foram utilizados como eletrólito 50 mL de uma solução de ácido sulfúrico 5 $mol \cdot L^{-1}$, como eletrodo de referência um eletrodo de Hg/Hg_2SO_4 de área 0,2827 cm^2 e como contra eletrodo um eletrodo de platina de área da seção transversal de 0,0804 cm^2 e 5,2 cm de comprimento. A técnica de voltametria cíclica (VC) foi empregada para avaliar o comportamento eletroquímico dos compósitos e do grafite comercial e preparar o eletrodo para a varredura linear de potenciais (VLP), na qual foi analisada a reação de evolução de hidrogênio. Os ensaios foram realizados na faixa de potencial de -1,3 a 0 V e de - 0,2 a -1,6 V, para a VC e VLP, respectivamente, com taxa de varredura de 5 $mV \cdot s^{-1}$. A VLP foi efetuada sob agitação de 40 rpm, a partir da qual não se acumularam bolhas no contra eletrodo, para evitar o favorecimento de polarização por concentração. As análises foram efetuadas no mínimo, em triplicata.

Para auxiliar na quantificação da velocidade de corrosão, foi utilizada a equação de Tafel, a qual é aplicável em altos valores de potencial, por exemplo, potenciais altamente negativos. Nessas condições a relação entre o sobrepotencial η com a densidade de corrente j pode ser simplificada pela equação (14), na qual a é a constante de Tafel e b sua inclinação (SAMANTARA; RATHA, 2015).

$$\eta = a + b.log|j| \tag{14}$$

Essa equação seria aplicável quando o processo anódico contribui menos do que 1 % da corrente, o que implica em um sobrepotencial |η| > 118 mV à 25 °C (BARD; FAULKNER, 2000).

4.4.11 Avaliação da área superficial dos carbonos pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A relação geral entre a quantidade de gás (em volume, V) adsorvida por um sólido sob temperatura constante e em função da pressão do gás (P) permite a obtenção de uma isoterma de adsorção. O modelo de isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET) faz uma modificação do modelo de Langmuir. O último modelo, por sua vez, descreve a adsorção de moléculas de um gás (adsorvato) em um substrato (adsorvente) assumindo principalmente que a cobertura do substrato ocorre em monocamada e considera a existência de sítios específicos de adsorção e interações entre os sítios e as moléculas do gás. Com a modificação do modelo de BET, assume-se que há formação de multicamadas de moléculas de gás adsorvidas sob o substrato e inclui-se o balanceamento das taxas de adsorção e dessorção das várias camadas de moléculas. A equação (15) representa a isoterma de BET (MYERS, 1999).

$$\frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{(C-1)}{V_m.C}.\frac{P}{P_0} \qquad (15)$$

Na qual:

V = volume de gás adsorvido na pressão relativa P/P_0 e CNTP;

V_m = massa de adsorbato constituinte de uma monocamada de cobertura de superfície;

P = pressão parcial do adsorvato;

P_0 = pressão de vapor saturação do adsorvato.

C = constante BET.

No experimento, variando P/P_0, o volume de gás adsorvido, V é obtido. A linearização da curva utilizando a equação (15) permite obter V_m. A partir desse valor, a área superficial, A_s, pode ser avaliada por meio da equação (16) e equação (17) (MYERS, 1999).

$$A_s = \frac{V_m.k}{W} \qquad (16)$$

$$k = \frac{N_A . A}{M_v} \quad (17)$$

Nas quais:

W = peso da amostra;

N_A = número de Avogadro ($6{,}02.10^{23}$ mol^{-1});

A = área por molécula do gás adsorvido (16,2 $Å^2.mol^{-1}$)

M_v = volume de um mol do gás (22,40 L nas CNTP).

Esse modelo teórico produz resultados representativos quando aplicados a pressões P entre 0,05 P_0 e 0,35 P_0 (MYERS, 1999).

As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento utilizado foi o Quantachrome modelo Autosorb 1 e o gás utilizado como adsorbato foi o nitrogênio (N_2).

4.5 TESTES ELÉTRICOS EM CÉLULAS P/N/P

Os testes elétricos foram realizados em sistemas de testes de bateria (cicladores) no ISI-EQ. Foram realizados o processo de formação e os testes de capacidade inicial em regime de vinte horas ($C_{r,20}$) e reserva de capacidade real (RC_r) baseados na norma ABNT NBR:15940 e os testes de ciclos a 17,5 % DoD (profundidade de descarga) em estado parcial de carga, para avaliar a vida útil das células, baseados na norma EN 50342-6 (CENELEC, 2015).

4.5.1 Formação de células p/n/p chumbo-ácido

Durante o processo de formação, a pasta curada nas placas negativas e positivas são convertidas nos materiais eletroquimicamente ativos, chumbo esponjoso (Pb) e dióxido de chumbo (PbO_2), respectivamente.

Adotou-se a formação em *container* em duas etapas: a célula foi inicialmente preenchida com ácido sulfúrico de densidade 1,06 $g.cm^{-3}$. Após o fim da formação, a solução foi substituída por outra de densidade 1,28 $g.cm^{-3}$, processo denominado de tombamento, na indústria.

De acordo com a massa seca da placa determinou-se sua capacidade prática e aplicou-se um fator de carga de 3 (ou 1,94 em relação à capacidade teórica). O algoritmo de formação foi elaborado de forma a controlar a densidade de corrente abaixo de 10 mA/cm², conforme Pavlov (2017) e considerando a área de 277,2 cm^2. O algoritmo empregado na formação encontra-se na TABELA 3 e ilustra-se na FIGURA 15.

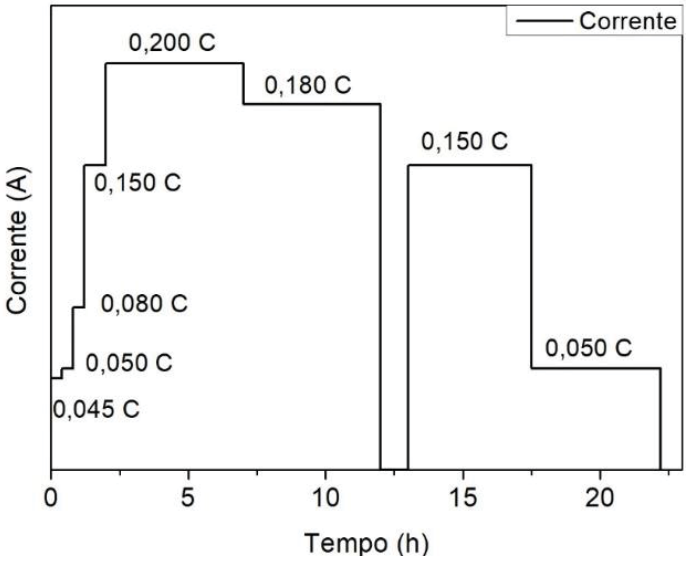
TABELA 3 – CRONOGRAMA DE FORMAÇÃO.

Estágio	Operação	i (A)	Tempo (h)
1	Carga	0,045 C	0,4
2	Carga	0,050 C	0,4
3	Carga	0,080 C	0,4
4	Carga	0,150 C	0,8
5	Carga	0,200 C	5
6	Carga	0,180 C	5
7	Repouso	-	1
8	Carga	0,150 C	4,5
9	Carga	0,050 C	4,7
Total	-	-	22,2

LEGENDA: *C = capacidade em regime de vinte horas.

FONTE: A autora (2021).

FIGURA 15 – ALGORITMO DE FORMAÇÃO DAS CÉLULAS P/N/P.



FONTE: A autora (2021).

A corrente variou de acordo com os processos da formação do material ativo. A corrente inicial adotada foi de 0,045C, na qual C representa a capacidade da célula

(por exemplo, para uma capacidade de 12 Ah, 0,045.12 = 0,54 A), nomenclatura usual no setor. Conforme Rand et al. (2004), no início a corrente deve ser baixa, pois a superfície da grade é pequena e durante o período inicial a camada de corrosão deve ser homogeneamente construída.

Para a formação, utilizou-se o sistema de teste de baterias da Arbin, modelo BT-G (1 mA – 5 A) e BT-M-25 (100 mA – 50 A) para células de 36 Ah. Após a formação, utilizou-se o tempo de descanso de 12 h para estabilização das reações químicas.

4.6 ENSAIO DE CAPACIDADE REAL EM REGIME DE VINTE HORAS ($C_{r,20}$) E RESERVA DE CAPACIDADE REAL (RC_r)

A capacidade da bateria consiste na quantidade de energia armazenada por ela, em ampère-hora (Ah). No setor automotivo, a capacidade nominal (C_{20}) é expressa para o regime de 20 horas. Já a reserva de capacidade (RC) de uma bateria se refere ao tempo que a bateria pode fornecer energia para continuar operando os dispositivos alimentados, em caso de falha elétrica, como no caso de problemas no alternador ou na correia de ventoinha (JUNG; ZHANG; J. ZHANG, 2016). Ambas são especificações padronizadas para os rótulos da bateria e são parâmetros para o consumidor do produto.

A $C_{r,20}$ é o produto do tempo total de descarga, t, em horas (h), pela corrente I_{20}, em ampère (A), segundo a equação (18) (ABNT, 2016). Registrou-se o tempo de descarga com corrente constante I_{20}, até atingir a tensão final de 1,75 V.

$$C_{r,20} = I_{20}.t \tag{18}$$

A corrente I_{20} utilizada foi de foi obtida a partir da capacidade nominal estimada para a célula (C_{20}) conforme a equação (19) (ABNT, 2016).

$$I_{20} = \frac{C_{20}}{20} \tag{19}$$

Finalmente, após a determinação da $C_{r,20}$, realizou-se o procedimento de plena carga sob tensão constante de 2,67 V, com corrente limitada à 5. I_{20} (no caso de uma célula de 12 Ah, I_{20} = 0,6 A e 5. I_{20} = 3 A). Depois dessa recarga, realizou-se

descanso de 12 h. Após descanso de 12 h, realizou-se a 2ª $C_{r,20}$, e novamente a plena carga foi efetuada. Foi então realizada a descarga para determinar a reserva de capacidade real.

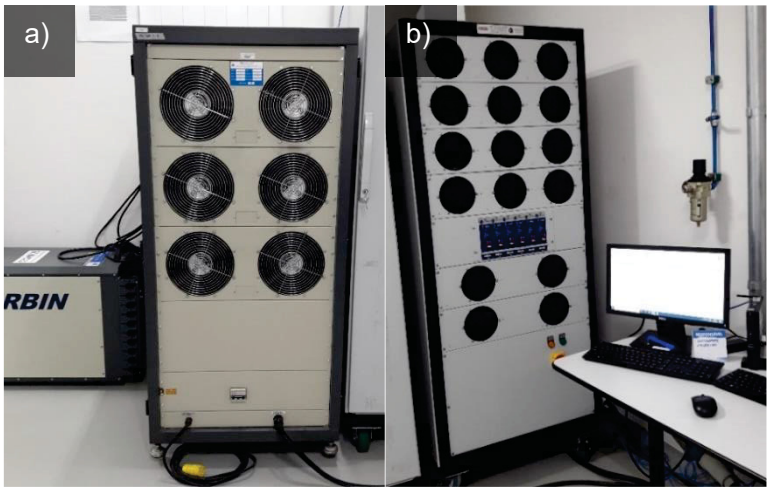
A RC_r é o tempo em minutos (min) que uma bateria permanece em uma descarga de 25 A, até atingir a tensão de 10,5 V, a 25 °C (ABNT, 2016). Para uma célula de 2 V, a tensão final é de 1,75 V e a corrente é dimensionada de acordo com o número de placas negativas. Para determinar a $C_{r,20}$ e RC_r utilizou-se o sistema de teste de baterias da Arbin, modelo BT-G (1 mA – 5 A).

4.7 TESTE DE DURABILIDADE EM CICLOS 17,5 % DoD

A avaliação da durabilidade das células foi realizada por meio do teste de ciclos à 17,5 % de profundidade de descarga (*depth of discharge* - DoD), o qual avalia a habilidade de uma bateria fornecer energia sob condições cíclicas em um estado de carga parcial (CENELEC, 2015). O teste é comumente utilizado para aplicações *Start Stop* (TSURUMAKI, 2015; VALENCIANO et al.,2009; FERNANDEZ, 2020). Além disso, a temperatura de operação de 25 °C, a qual pode ser controlada em sala climatizada e a estabilidade representada para teste de células P/N/P foram outros critérios de escolha.

Dois equipamentos foram utilizados para os testes, de acordo com a disponibilidade: o modelo BT-M-25 (100 mA – 50 A) e o sistema da IDevices, modelo Cycler Life 7-XEFB, retratados na FIGURA 16.

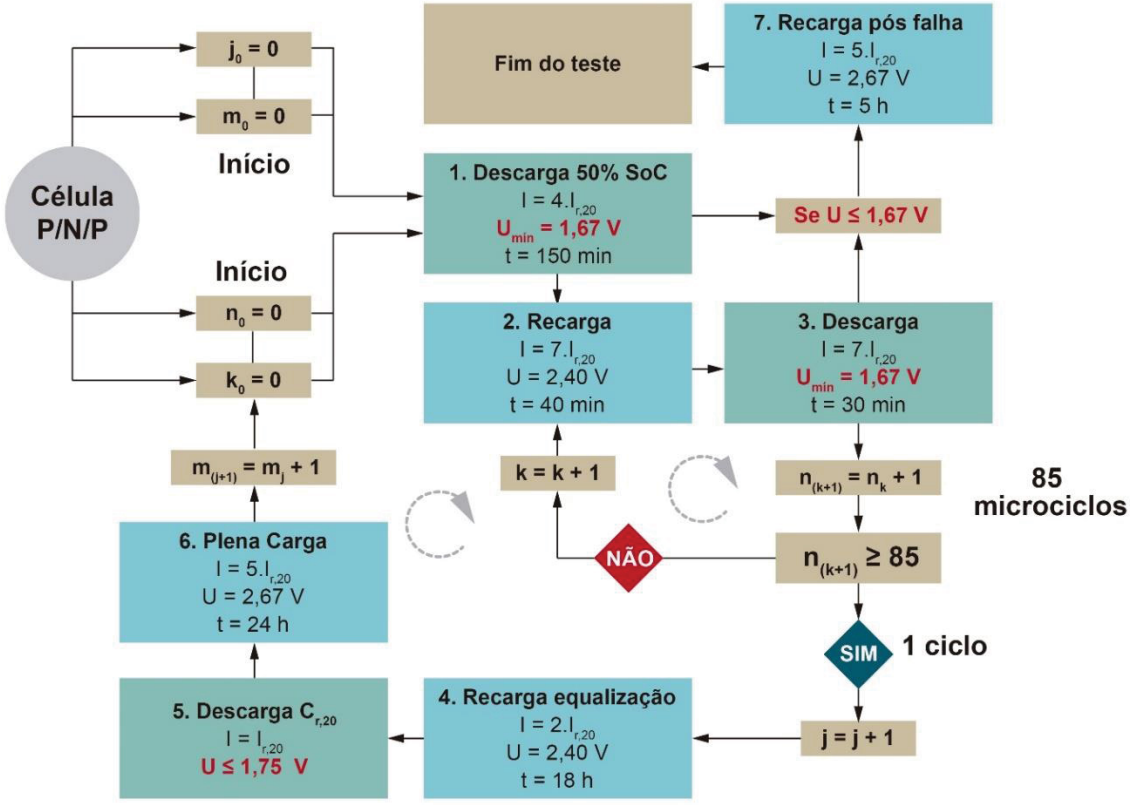
FIGURA 16 – FOTOGRAFIAS DOS SISTEMAS DE TESTES DE BATERIA A) ARBIN BT-M-25 E B) iDEVICES CYCLER LIFE 7-XEFB DO ISI-EQ.



Fonte: A autora (2021).

Durante os testes, as células permaneceram em tanque com água em uma sala com sistema de exaustão e ar-condicionado à 25 °C. O teste de durabilidade à 17,5 % DoD partiu de uma amostra plenamente carregada e é representado na FIGURA 17.

FIGURA 17 – ESQUEMA DA SEQUÊNCIA DO TESTE DE DURABILIDADE EM CICLOS À 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 %.



FONTE: A autora (2021).

A amostra (célula P/N/P) foi submetida aos seguintes ciclos (CENELEC, 2015):

- Ciclos

1) Descarga 50 % SoC: preparo para estado parcial de carga de 50 %, com uma corrente de 4.$I_{r,20}$. A $I_{r,20}$ é a corrente em regime de vinte horas obtida a partir da capacidade real ($C_{r,20}$), conforme a equação (20).

$$I_{r,20} = \frac{C_{r,20}}{20} \tag{20}$$

Essa descarga tem duração de 2,5 h (150 min) e tem tensão limitada ao mínimo de 1,67 V. Se a tensão atingir esse valor, seguirá para o passo 7, de recarga

pós falha. Se completar 2,5 h de descarga, sem atingir a tensão de corte, a amostra segue para a realização de microciclos.

Microciclos:

2) Recarga: realizada sob tensão constante de 2,4 V, com corrente máxima de $7.I_{r,20}$ durante 40 minutos.
3) Descarga à 17,5 % DoD: realizada com corrente de $7.I_{r,20}$ durante 30 minutos e tensão limitada ao mínimo de 1,67 V.

São realizados 85 microciclos de recarga – descarga. Prossegue-se com:

4) Recarga de equalização: realizada sob tensão constante de 2,67 V, com corrente máxima de $2.I_{r,20}$ durante 18 h.
5) Descarga de capacidade controle: realizada com corrente de $I_{r,20}$ até atingir a tensão de 1,75 V.
6) Plena carga: recarga para retornar ao passo 1, realizada sob tensão constante de 2,67 V, com corrente máxima de $5.I_{r,20}$ durante 24 h. Ao retornar ao passo 1, completa-se um ciclo (duração de ≅ 161 h). A amostra foi submetida aos ciclos até atingir os critérios de falha nas etapas 1 ou 3. Ao atingir a tensão mínima de 1,67 V, a célula prosseguiu para a recarga pós falha.
7) Recarga pós falha: realizada sob tensão constante de 2,67 V, com corrente máxima de $5.\ I_{r,20}$ durante 5 h.

As análises efetuadas após a falha das células são descritas abaixo.

4.8 ANÁLISE DE FALHA APÓS DESMONTAGEM (*TEAR DOWN*) DAS CÉLULAS

Após a falha no teste de durabilidade, as células foram desmontadas e foram registradas fotografias das placas. As placas negativas foram lavadas com água deionizada durante no mínimo 4 h, até atingir pH na faixa de 5 – 7, em um sistema com circulação da água. Depois, foram secas em estufa à 40 °C durante 24 h. A análise de MEV, DRX e a determinação do teor de sulfatos foi realizada nas porções inferior e superior da placa, mas foram expressas em teor médio. Na análise de MEV, uma porção da massa ativa negativa foi fixada diretamente em fita de carbono. Para análise de DRX, a massa ativa negativa foi macerada para análise em pó. A determinação do teor de sulfatos foi realizada em analisador de carbono e enxofre (C-S) da marca LECO, modelo CS844.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GRAFITE ESFOLIADO DOPADO COM GRUPOS N (GN)

O GN produzido mostrou dissolução completa da ureia, formando um sólido homogêneo e aglomerado. O rendimento foi de 97 % em relação ao carbono alimentado. A pequena perda observada foi proveniente da etapa de lavagem.

As principais condições experimentais encontram-se na TABELA 4.

TABELA 4 – PRINCIPAIS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA OBTENÇÃO DE GN.

Amostras	Vaso /atmosfera	Esferas 10 mm (%)	Esferas 5 mm (%)	Esferas total (g)	Proporção esferas:pó	Tempo da moagem (h)	Tempo com intervalo (h)
GN1	Inox/ Ar	25	75	250	2,38	85	93,5
GN2	Inox/ Ar	0	100	400	3,81	85	93,5
GN3	WC/ Ar	0	100	250	2,38	22,5	27,5
GN4	WC/ Ar	0	100	250	2,38	31,5	38,5
GN5	WC/ Ar	25	75	250	2,38	45	55,0
GN6[a]	WC / Ar	0	100	250	2,38	31,5	38,5
GN7[a]	WC / Ar	0	100	250	2,38	27	33
GN8[a]	WC/ N_2	0	100	250	2,38	27	33

LEGENDA: [a]Produzidas após estabelecer a melhor condição, com mudança de lote da ureia.
FONTE: A autora (2020).

Durante o processo, foi observado o aquecimento do equipamento, o que comumente acontece devido à dissipação da potência em calor que aquece o motor.

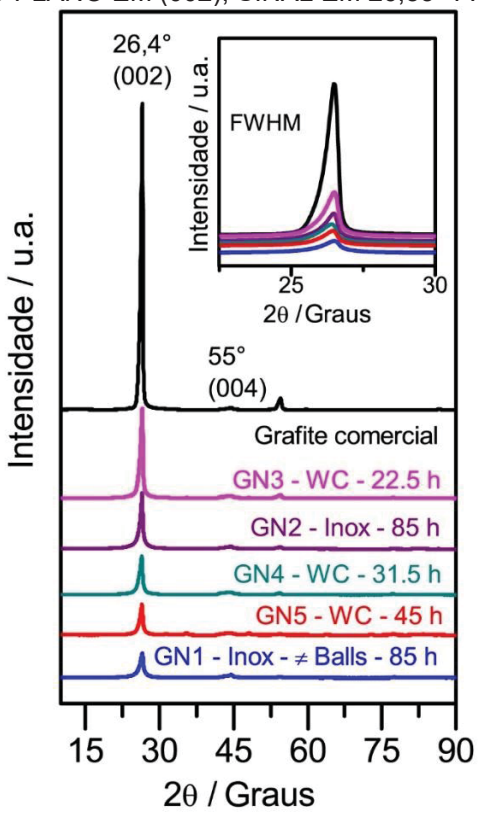
Em seguida, são discorridas as variáveis de seu processo de obtenção, realizado no contexto das análises efetuadas.

5.1.1 Determinação da condição ótima de moagem das amostras de GN e determinação de fases em Difração de Raios-X (DRX)

Na FIGURA 18, comparam-se os difratogramas das principais amostras de GN obtidas com o grafite precursor comercial. O grafite possui sistema cristalino hexagonal e o sinal típico do grafite, nítido e intenso, está presente em torno de 26,4° e corresponde ao plano (002). Esse sinal representa reflexões na direção perpendicular dos planos hexagonais (SALVATORE et al., 2017). Um sinal em torno de 54,60°, correspondente ao plano (004) também é visível para o grafite. Para Li et al. (2007), informações precisas do tamanho e parâmetros de rede não podem ser

obtidas a partir dos difratogramas para grafite após moagem de alta energia devido a efeitos de distorção de rede. Mas a diminuição da intensidade deste sinal do plano (002) reflete a redução da espessura das folhas de grafite e o alargamento de sua largura total na metade do máximo (FWHM) está relacionado a uma redução no tamanho do cristalito no eixo c (Lc) (YUE et al., 2009).

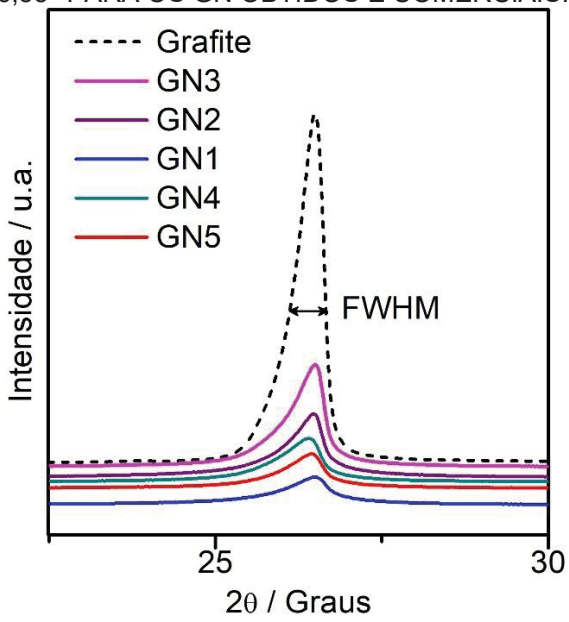
FIGURA 18 – DIFRATOGRAMAS DO GRAFITE, GRAFITE EXPANDIDO E GN COM COMPARAÇÃO DOS SINAIS DO PLANO EM (002), SINAL EM 26,53° PARA AS PRINCIPAIS ROTAS.



FONTE: A autora (2020).

Na FIGURA 19, observa-se claramente a diminuição da intensidade do pico e o aumento da FWHM. Conforme Raccichini et al. (2015), a menor intensidade desse pico é indicativa da diminuição do número das camadas de grafite, critério mais tarde usado por Liu et al. (2017) na determinação do tempo ótimo de moagem. Nesse sentido, observa-se, conforme a FIGURA 18, que o uso do vaso de aço inoxidável demandaria mais tempo e custo energético se comparado com a moagem em vaso de WC, para mesmo grau de esfoliação. Isso pode ser atribuído à menor densidade do aço inoxidável, de 7,8 $g \cdot cm^{-3}$, em comparação à 14,8 $g \cdot cm^{-3}$ do WC (RETSCH, 2017).

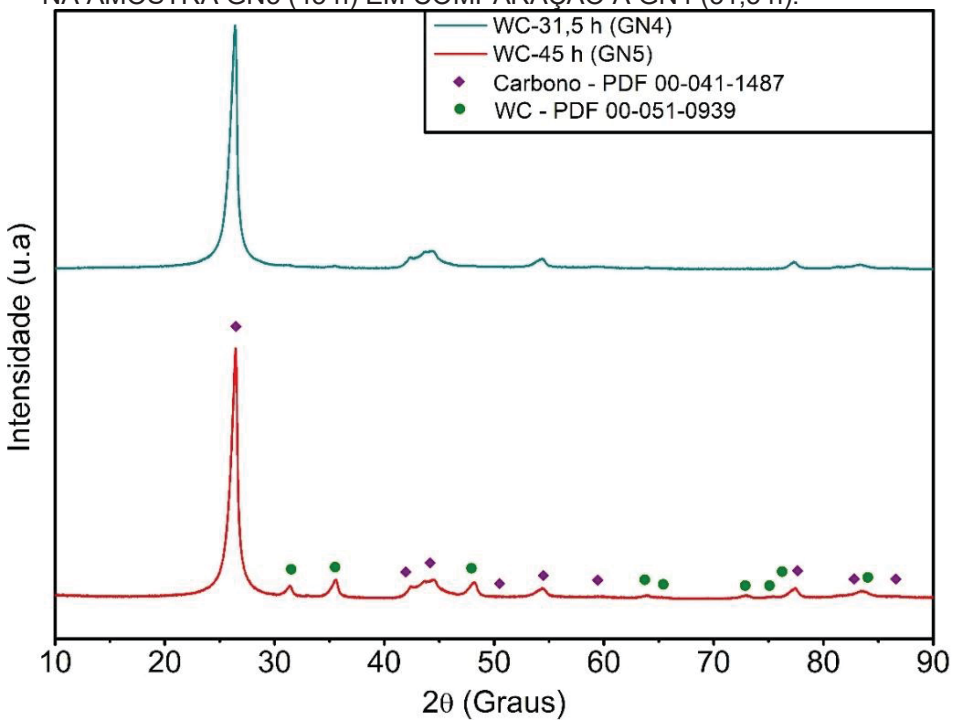
FIGURA 19 – GRÁFICO DE DRX DA INTENSIDADE E ALARGAMENTO DO PICO DO PLANO (002), SINAL EM 26,53° PARA OS GN OBTIDOS E COMERCIAIS.



FONTE: A autora (2020).

Para esse meio, com aumento do tempo de moagem, há diminuição do sinal do plano (002), até um mínimo a partir do qual o aumento do tempo de moagem não ocasiona mais efeitos, além do aumento do sinal de WC na amostra, conforme mostra a FIGURA 20.

FIGURA 20 – DIFRATOGRAMAS DO AUMENTO DO SINAL DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO (WC) NA AMOSTRA GN5 (45 h) EM COMPARAÇÃO À GN4 (31,5 h).



FONTE: A autora (2020).

Para uma análise mais precisa, a contaminação proveniente do vaso foi avaliada por meio da perda ao fogo e FRX.

5.1.2 Análise do teor de contaminantes por determinação da massa residual por queima em atmosfera oxidante e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) das amostras de GN

A determinação da massa residual do aditivo foi realizada com o intuito de avaliar o teor de impurezas remanescentes após a queima do aditivo em atmosfera oxidante. Na TABELA 5, dispõem-se os resultados para as principais amostras de GN. As amostras GN6, GN7 e GN8 foram obtidas após estabelecer-se o tempo ótimo.

TABELA 5 – MASSA RESIDUAL E TEOR DE IMPUREZAS OBTIDAS PARA AS ROTAS DE GN.

Amostra	Perda na queima (%)	Teor de Impurezas (%)
GN1 – Inox – 85 h - Ø 5 e 10 mm	98,77	1,230
GN2 – Inox – 85 h	99,12	0,880
GN3 – WC – 22,5 h	99,30	0,700
GN4 – WC – 31,5 h	99,38	0,620
GN5 – WC – 45 h	95,99	4,010
GN-6 – WC – 31,5 h	85,65	14,35
GN7 – WC – 27 h	98,68	1,320
GN8 – WC – 27 h – N_2	98,21	1,790

FONTE: A autora (2020).

A magnitude do teor de impurezas nos GN obtidos foi avaliado adiante pela correlação com o tipo de contaminante, por meio da análise de FRX. Quatro considerações podem ser feitas a partir dos resultados:

a) Observou-se que nas amostras GN3 e GN4 (22,5 h e 31,5 h), o teor de impurezas foi próximo, 0,70 % e 0,62 % respectivamente. O aumento do tempo de moagem para 45 h (GN5) ocasionou o aumento de impurezas para 4,01 %, resultados coerentes com aqueles obtidos no DRX;

b) Na literatura, o uso de esferas de diferentes tamanhos tem o objetivo de aumentar a uniformidade da esfoliação e evitar acúmulo na superfície das esferas, considerando a variação da granulometria dos materiais. Esse efeito não foi observado de forma significativa. Considerando as amostras GN5 (85 h e esferas de 5 mm) e GN1 (85 h e esferas de 5 e 10 mm), o uso de esferas maiores também pode

ocasionar o aumento de impurezas, possivelmente devido ao impacto das esferas de 10 mm, de maior massa, contra aquelas de menor massa.

c) Com a mudança da ureia para um lote de menor tempo de fabricação (GN6), observou-se grande teor de impurezas na amostra, verificada pela dificuldade na esfoliação do reagente. Dessa forma, na amostra GN7, a ureia foi primeiramente pré-moída em almofariz e verificou-se a necessidade da redução do tempo para 27 h. Assim, o tempo adequado para produção do aditivo seria mais corretamente descrito em uma faixa de 27 – 31,5 h. Com a sucessão de moagens, o teor de impurezas tende a aumentar devido ao desgaste contínuo das esferas e do vaso, mesmo para materiais de alta dureza (1250 HV) como WC.

d) A utilização de atmosfera inerte de N_2 (GN8) não reduziu o teor de contaminantes. Ou seja, eles seriam provenientes da abrasão do vaso, em concordância com os resultados de DRX, pois não foram encontrados óxidos de tungstênio.

Logo, a amostra GN4 representa as condições ótimas considerando a minimização dos contaminantes. A natureza dos contaminantes foi analisada por FRX e seus teores quantificados foram dispostos na TABELA 6.

TABELA 6 – QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GN POR FRX.

Elemento	Teor (%)							
	GN1 Inox-85h Esferas Ø 5 e 10 mm	**GN2 Inox-85h**	**GN3 WC 22,5h**	**GN4 WC 31,5h**	**GN5 WC-45h**	**GN6 WC 31,5h**	**GN7 WC 27h**	**GN8 WC 27h N_2**
Ca	0,025	0,025	0,065	0,026	0,071	1,169	0,118	0,146
Co	-	-	0,017	0,016	0,179	0,314	0,026	0,036
Fe	**0,939**	**0,663**	**0,382**	**0,049**	**0,945**	**3,249**	**0,279**	**0,382**
Ni	0,139	0,081	0,003	0,003	0,017	0,051	0,004	0,005
S	0,020	0,020	0,061	0,078	0,121	1,142	0,098	0,133
Se	-	0,000	0,004	0,013	0,019	0,072	0,007	0,010
Ti	-	0,009	0,017	0,039	0,076	0,345	0,032	0,044
W	**-**	**0,000**	**0,149**	**0,365**	**2,570**	**7,950**	**0,751**	**1,029**
Zr	0,004	0,003	0,003	0,009	0,000	0,031	0,002	0,003
Cu	0,015	-	-	0,004	0,009	0,013	0,001	0,001
Mn	0,000	0,005	-	0,015	-	0,014	0,001	0,001
Cr	0,087	0,052	-	-	-	-	-	-
Si	-	0,024	-	0,003	-	-	-	-
Total	1,230	0,8820	0,7000	0,6200	4,010	14,35	1,320	1,790

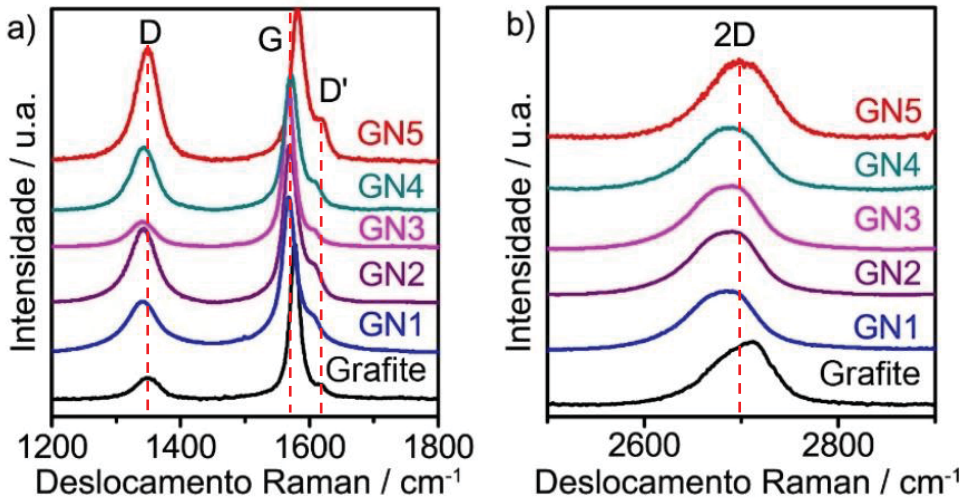
FONTE: A autora (2020).

As impurezas de teor expressivo são ferro (Fe) e tungstênio (W). Observou-se maiores teores de Ni e Cr nas moagens com vaso de aço inoxidável (GN1 e GN2) e Co também está presente no vaso de WC. O grafite precursor pode conter até 1 % de impurezas metálicas, segundo dados do comerciante. Como não há fonte de contaminação de Fe no vaso de WC, a impureza pode ser proveniente do próprio grafite precursor. No entanto, seu teor aumenta com uso do aço inoxidável como material de moagem. Para a amostra de GN4, o teor de impureza predominante foi de 0,365 % de tungstênio (W). A quantidade correspondente na pasta, considerando o uso de 0,50 % do aditivo, seria de 18 ppm. O teor permitido de tungstênio em baterias chumbo-ácido não foi estipulado na literatura. Conhece-se apenas seu uso como eletrodo auxiliar na reação de oxidação de hidrogênio, indicativo de que não seria desfavorável na operação da célula (PAPAZOV et al., 1990). Já o nível de Fe deve ser inferior à 0,001 % na mistura de óxido de chumbo (LO) para produção de pastas devido ao aumento da HER provocado (PAVLOV, 2017). Além disso, íons de ferro (Fe^{2+}) são oxidados no eletrodo positivo e formam íons de ferro trivalentes (Fe^{3+}), os quais são reduzidos no eletrodo negativo, em um ciclo que consumirá energia, aumentando a auto-descarga da bateria (HIOKI, 2020). Considerando que o LO é adicionado no teor próximo de 80 % na pasta, o teor permitido seria próximo de 8 ppm e dessa forma, o teor de Fe na pasta com o uso do aditivo ainda estaria dentro do recomendado (2,45 ppm). Ebner et al. (2013) afirmaram ainda que um baixo nível de impurezas (<100 ppm) no carbono aplicado teria efeito negligenciável na durabilidade da bateria. No caso de teores superiores, os efeitos devem ser analisados na análise de falha das células.

5.1.3 Caracterização estrutural das amostras e avaliação qualitativa da esfoliação de GN por Espectroscopia RAMAN

Após a análise da limitação dos contaminantes, pode ser discutida a análise das características estruturais das amostras de GN obtidas. Foram determinados os espectros Raman de dez pontos de uma região representativa das amostras, após o *mapping* das regiões. Os espectros Raman representativos do grafite e grafites esfoliados obtidos são mostrados na FIGURA 21.

FIGURA 21 – ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DAS PRINCIPAIS REGIÕES DO ESPECTRO PARA AS AMOSTRAS DE GN E GRAFITE COMERCIAL, COM INDICAÇÃO DAS BANDAS D, G, D' E 2D, OBTIDOS COM LASER 532 NM DE POTÊNCIA 2 mW.



FONTE: A autora (2020).

A espectroscopia Raman consiste em uma técnica de espectroscopia vibracional, baseada na análise da frequência da porção da luz espalhada ao incidir sob um material, a qual está relacionada a movimentos de vibração moleculares de um composto.

Observa-se na FIGURA 21 o espectro RAMAN característico dos carbonos, o qual é representado principalmente pelas bandas G e D (FERRARI e BASKO, 2013):

- Banda G: situada em torno de 1560 – 1580 cm^{-1}, é associada ao estiramento da ligação C=C. Essa banda se torna mais intensa com o aumento do número de átomos de carbono que contribuem para esse tipo de vibração. O aumento do deslocamento está relacionado à dopagem química.

- Banda D: situada em torno de 1350 – 1360 cm^{-1}. Relaciona-se aos modos de respiração do anel hexagonal dos átomos hibridizados sp^2. Essa banda só se torna ativa na presença de defeitos estruturais.

A posição das bandas D e G são dispostas na TABELA 7. Conforme Ferrari et al. (2006), deslocamentos para a direita em 3-5 cm^{-1} na posição da banda G em

relação ao grafite podem se relacionar a dopagem química. Nesse caso, a condição GN5 exibe a maior diferença em relação ao grafite.

TABELA 7 – DESLOCAMENTOS E RAZÃO I_D/I_G DAS BANDAS G E D DAS AMOSTRAS DE GN.

Composto	D [cm^{-1}]	G [cm^{-1}]	Razão média I_D/I_G	Desvio padrão I_D/I_G
Grafite precursor	1345-1350	1577-1579	0,32	0,09
GN1 – Inox – 85 h - Ø 5 e 10 mm	1339-1345	1567-1573	0,56	0,30
GN2 – Inox – 85 h	1339-1346	1566-1577	0,85	0,28
GN3 – WC – 22,5 h	1338-1342	1563-1569	0,32	0,09
GN4 – WC – 31,5 h	**1339-1345**	**1569-1578**	**0,74**	**0,16**
GN5 – WC – 45 h	**1346-1349**	**1578-1583**	**1,24**	**0,19**

FONTE: A autora (2020).

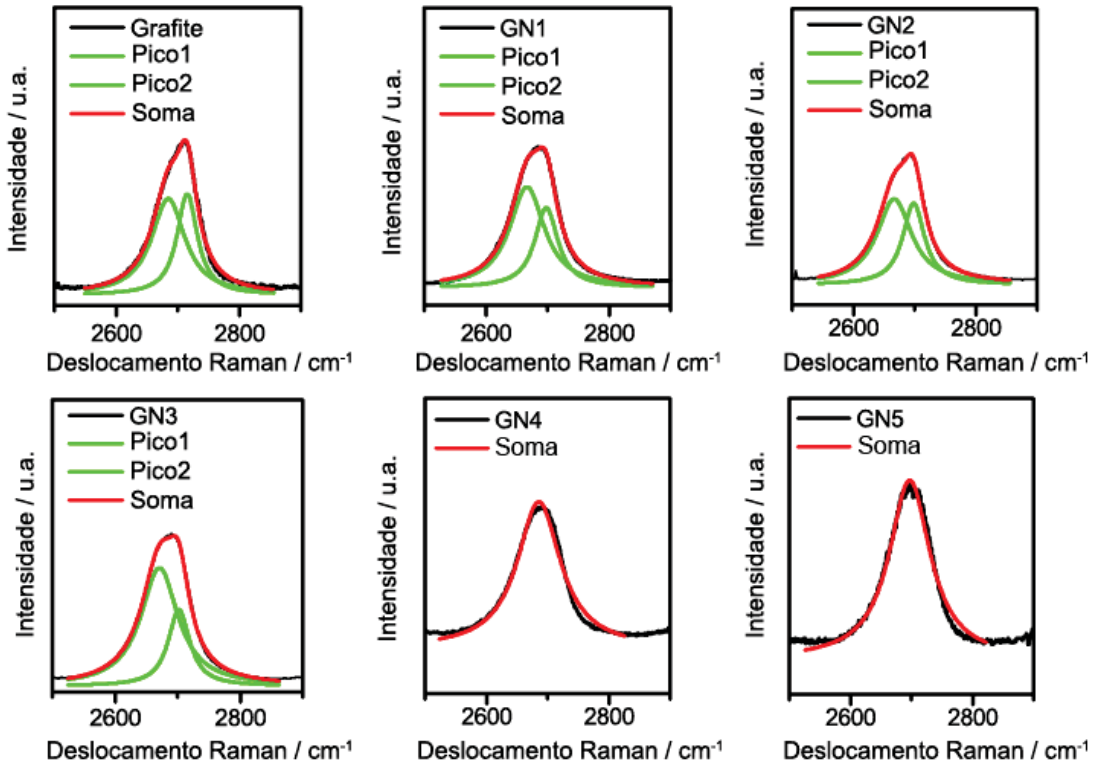
Em todos os espectros a banda 2D, também conhecida como banda G' é visível; essa é uma banda de segunda ordem em aproximadamente 2700 cm^{-1}, relacionada à organização estrutural do grafeno. Por exemplo, em relação à posição, perfil e valores de largura à meia altura (FWHM) da banda 2D, podem-se distinguir as amostras de grafeno entre mono- e multicamadas (LOPES, 2007). Em relação à comparação do espectro de grafite e grafeno, observa-se que no caso do grafeno puro monocamada, a banda 2D é definida, singular e mais intensa do que a G. Além do perfil, conforme Ferrari e Basko (2013), a banda 2D do grafite pode ser deconvoluída em dois picos, $2D_1$ e $2D_2$; no grafeno, a banda 2D é deconvoluída em apenas um pico definido. Observa-se também a presença da banda D', em torno de 1620 cm^{-1}, a qual é proveniente de efeitos de dupla ressonância, também relacionada a defeitos na estrutura (FERRARI e BASKO, 2013). Para Liu et al. (2017), no caso do grafite esfoliado, a presença da banda D' indica a desordem da estrutura por defeitos ou heteroátomos.

Por meio de uma deconvolução de Lorentz das bandas determinou-se as razões das intensidades I_D/I_G e I_{2D}/I_G, representadas também nas TABELA 7 e TABELA 8. Quanto maior a razão I_D/I_G, maior a quantidade de defeitos na estrutura da amostra. Dyakov et al. (2013) relacionou a razão I_{2D}/I_G à quantidade de camadas de grafeno e atribuiu o valor de 2 para grafeno, 0,5 para duas camadas e 0,3 para três camadas; no entanto, essa simplificação não é unânime na literatura, de forma que o aumento da razão de I_{2D}/I_G apenas seria indicativo da desestruturação das camadas e possível diminuição de camadas, quando analisada no contexto da moagem de alta energia.

No caso do GN, o aumento de defeitos foi relacionado à redução do tamanho de grão induzido pela moagem e dopagem com o heteroátomo de nitrogênio (LIU et al. ,2017); dessa forma, estimou-se maior funcionalização com nitrogênio nas amostras com maiores razões I_D/I_G. No entanto, o aumento da razão I_D/I_G também está relacionada a um material de menor qualidade estrutural, de forma que se deve manter um limite superior. Todas as amostras possuem estágio 1 de defeitos, referentes a defeitos estruturais, mas não amorfização, com $I_D/I_G < 3,5$ (POYATO et al., 2020).

A natureza desses defeitos pode estar relacionada à introdução de heteroátomos na estrutura do carbono e a geração de defeitos, como vacância, discordância ou relacionados à mudança de hibridização sp^2 para sp^3 (ECKMANN et al., 2012). Conforme Ferrari e Basko (2013), a banda 2D do grafite pode ser deconvoluída em dois picos, $2D_1$ e $2D_2$; no grafeno, a banda 2D é deconvoluída em apenas um pico definido. Observou-se maior definição da banda 2D nas amostras esfoliadas, mas com exceção das amostras GN4 e GN5, as demais foram deconvoluídas com $R^2>0,99$ apenas em ajuste da banda 2D em dois picos. Na FIGURA 22, são mostradas as deconvoluções da banda 2D para as amostras de GN.

FIGURA 22 – DECONVOLUÇÕES LORENTZIANAS DAS BANDAS 2D DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE GN E GRAFITE COMERCIAL, OBTIDAS COM LASER 532 NM DE POTÊNCIA 2 mW.



FONTE: A autora (2020).

Na TABELA 8 encontram-se os deslocamentos da banda 2D e as razões I_{2D}/I_G obtidas, bem como os valores de FWMH.

TABELA 8 – DESLOCAMENTOS E RAZÃO I_{2D}/I_G DAS BANDAS G E D DAS AMOSTRAS DE GN.

Composto	2D [cm^{-1}]	Razão média I_{2D}/I_G	Desvio padrão I_{2D}/I_G	FWMH 2D [cm^{-1}]
Grafite precursor	2684-2688	0,76	0,15	67,3
GN1 – Inox – 85 h - Ø 5 e 10 mm	2680-2694	0,71	0,10	73,9
GN2 – Inox – 85 h	2683-2698	0,76	0,10	74,9
GN3 – WC – 22,5 h	2676-2693	0,83	0,08	71,4
GN4 – WC – 31,5 h	**2681-2695**	**1,19**	**0,12**	**85,1**
GN5 – WC – 45 h	**2696-2700**	**1,40**	**0,09**	**81,0**

FONTE: A autora (2020).

As razões I_{2D}/I_G das amostras GN4 e GN5 são expressivamente maiores do que a obtida para o grafite comercial, indicativo de grau de esfoliação significativo. Além do perfil definido, Hao et. al. (2013), observaram que a largura à meia altura (FWMH) da banda 2D de amostras de grafeno tem valores em torno de 27,5 ± 3,8 cm^{-1}. Dessa forma, considerando apenas a análise de Raman, observou-se que as amostras devem ser tratadas como grafite esfoliado, pois os valores de FWMH obtidos não se aplicam ao grafeno.

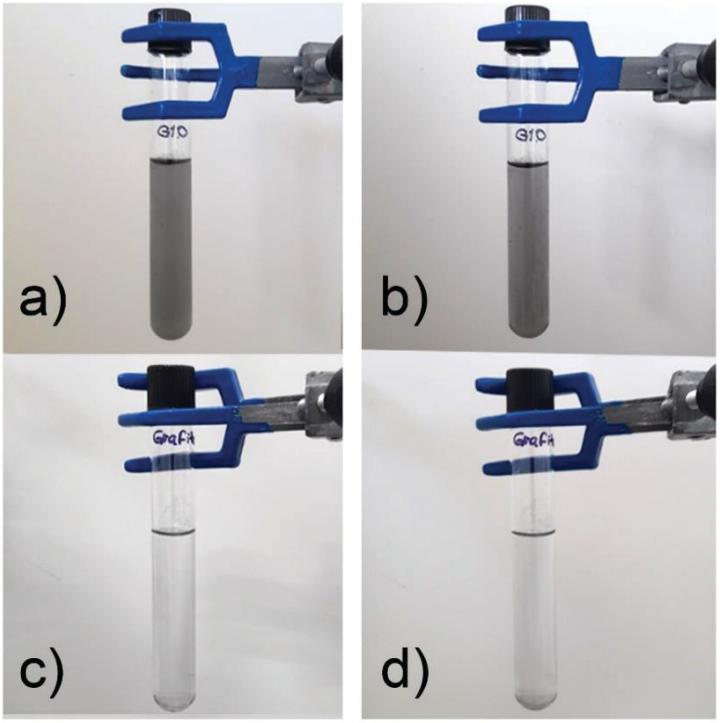
De forma geral, a amostra GN4, realizada com vaso e esferas de 5 mm de WC, tempo de moagem de 31,5 h, pausa de 1 h a cada 4,5 h (total 38,5 h); proporção em peso esferas:pó 2,38:1, velocidade de 290 rpm, revelou as características mais promissoras, considerando menor grau de contaminação, maior indicativo de esfoliação e funcionalização, grau de defeitos controlado e homogeneidade da amostra. Essa condição prosseguiu para o teste de dispersão em solução aquosa para avaliar qualitativamente a dispersão em meio líquido neutro e assim avaliar o grau de esfoliação em relação ao grafite.

5.1.4 Comparação da dispersão do grafite comercial e do GN4 em solução aquosa

Na FIGURA 23, observam-se as fotografias das dispersões de GN4 e grafite no início e após 2 h do processo de ultrasonicação. O processo ocasiona esfoliação adicional e desaglomeração das partículas, facilitando a dispersão do material. A molhabilidade do grafite seria baixa, embora discutida sem consenso, com frequência na literatura. Quando examinado por ângulo de contato estático, foi considerado

hidrofóbico, quando em contato com o ar, devido ao efeito dos hidrocarbonetos apolares em sua superfície (LI et al., 2013). Observou-se que o aditivo GN4 possui melhor dispersão em água se comparado ao grafite comercial, o que era esperado, já que durante o processo há modificação da estrutura e dopagem com grupos funcionais na superfície. Esses grupos podem modificar sua hidrofilicidade. Conforme Gao et al. (2018) grupos de nitrogênio pirrólicos e grafíticos seriam hidrofílicos e a dopagem com esses grupos pode aumentar a molhabilidade para o caso do GN4. Os grupos não foram distinguidos nesse trabalho; a análise simples tem o intuito de mostrar a modificação da superfície visualmente.

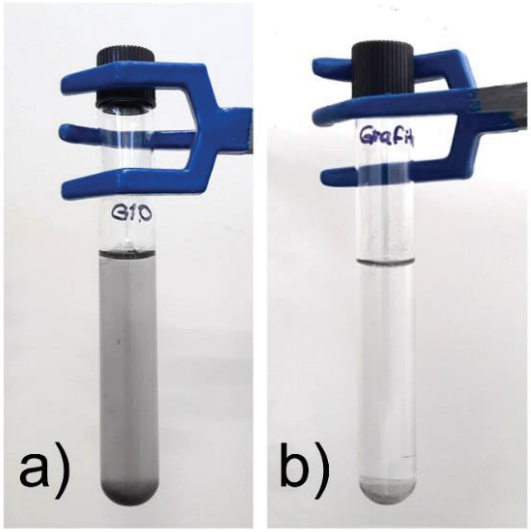
FIGURA 23 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES APÓS ULTRASSONICAÇÃO NA FREQUÊNCIA DE 60 Hz E POTÊNCIA DE 25 mW EM SOLUÇÃO AQUOSA, DURANTE 1 h: A) GN4 NO INÍCIO; B) GN4 APÓS 2 h; C) GRAFITE NO INÍCIO; D) GRAFITE APÓS 2h.



FONTE: A autora (2021).

A diferença nas imagens pode ser verificada pela coloração escura obtida nas imagens de GN4, indicando boa dispersão e a sedimentação do grafite comercial no fundo do tubo logo após 2 h da ultrasonicação. Em comparação, a sedimentação na dispersão de GN4 começa a ocorrer após 72 h do processo, o que pode ser visualizado na FIGURA 24.

FIGURA 24 – FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES APÓS ULTRASSONICAÇÃO NA FREQUÊNCIA DE 60 Hz E POTÊNCIA DE 25 mW EM SOLUÇÃO AQUOSA, DURANTE 1 h: A) GN4 E B) GRAFITE APÓS 72 h.



FONTE: A autora (2021).

Uma dispersão uniforme dos aditivos de carbono durante o preparo da pasta na masseira é essencial para a conectividade dos aditivos com a massa ativa e eficiência das suas propriedades. Ebner et al. (2013), relacionou a aglomeração de negro de fumo (diâmetro médio de 50 nm) no NAM à má distribuição do aditivo e consequente queda na durabilidade da bateria.

Durante o preparo da pasta das placas negativas, a dispersão dos aditivos de carbono é usualmente efetuada após a adição dos materiais secos. Após a homogeneização da mistura seca na masseira, água é adicionada à mistura, formando uma pasta homogênea. Esse processo tem a duração de 20 minutos aproximadamente. Nesse sentido, uma dispersão estável do aditivo em água é uma característica favorável do GN4, mas deve ser avaliada com cautela em relação à distribuição de tamanho das partículas, a qual poderia ser avaliada por imagens de microscopia de varredura de alta resolução e sua área superficial, que por sua vez será examinada por BET adiante. Durante a esfoliação no moinho de esferas, as forças normais também ocasionam a fragmentação das partículas e sua diminuição de tamanho e as partículas podem sofrer aglomeração. A dispersão nesse caso favorece a desaglomeração e permite a avaliação qualitativa da esfoliação.

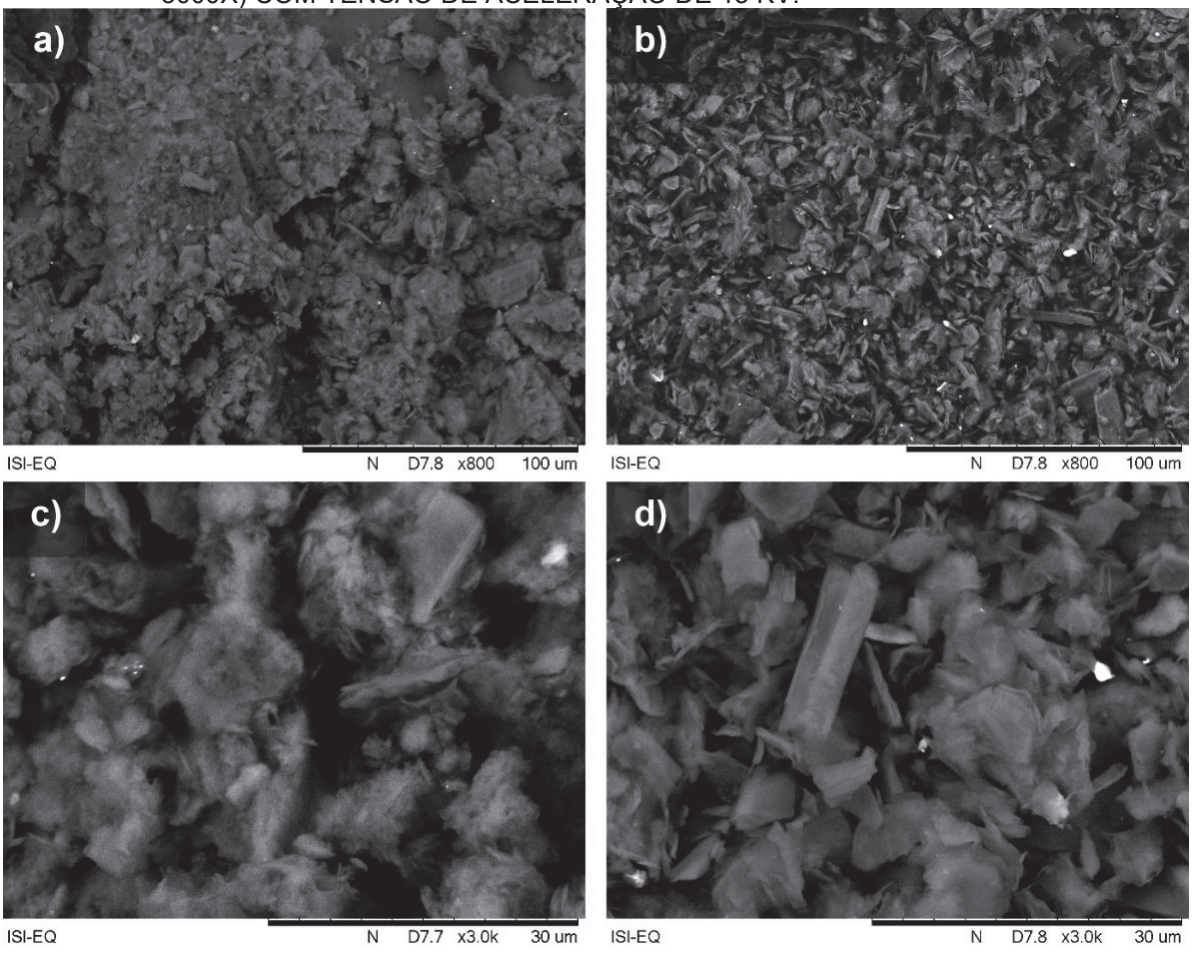
De forma geral, evidenciou-se que a esfoliação do grafite no moinho de esferas gerou um aditivo com maior dispersão em água em relação ao grafite no

intervalo de tempo estudado, o que implica em maior hidrofilicidade. Além disso, mostrou a possibilidade de trabalhar com sua adição como solução líquida.

5.1.5 Comparação da morfologia do grafite comercial e do GN4 por MEV

Na FIGURA 25 são dispostas imagens de MEV do GN4 em comparação ao grafite precursor. Observou-se que no GN4 que as pequenas camadas esfoliadas tendem à aglomeração, ao contrário do grafite, que mostrou partículas mais espessas, bem distribuídas e definidas. Conforme Liu et al. (2017), a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos –NH podem contribuir para essa aglomeração no GN4. De forma geral, a redução do tamanho da partícula média no GN4 pode ser presumida pelos resultados já discutidos, mas a observação não pode ser concluída somente pelo MEV, devido à baixa resolução das imagens em aumentos acima de 3000x.

FIGURA 25 – MICROGRAFIAS DE MEV DO A) GN4 (AUMENTO DE 800X) E B) GN4 (AUMENTO DE 3000X) E DO C) GRAFITE (AUMENTO DE 800X) E D) GRAFITE (AUMENTO DE 3000X) COM TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 KV.



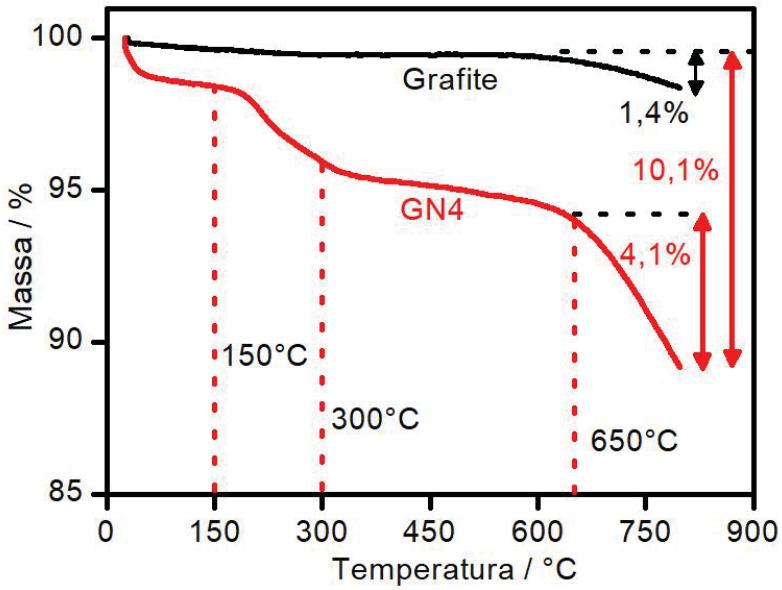
FONTE: A autora (2021).

5.1.6 Estimativa do teor de funcionalização com grupos-N do GN4, por análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um método de análise térmica na qual a massa de um material é medida em função do tempo ou temperatura, conforme ele é aquecido em atmosfera e taxa de aquecimento controlados. Por meio da análise termogravimétrica é possível obter informação de reações de oxidação e decomposição, por exemplo (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

Nesse trabalho, a análise teve como objetivo avaliar qualitativamente qual o teor de funcionalização do GN4, por meio do termograma obtido na FIGURA 26.

FIGURA 26 – CURVAS DE TGA OBTIDAS EM TAXA DE AQUECIMENTO DE 5° C/MIN, SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO, NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 30° C A 800° C PARA GRAFITE E GN4.



FONTE: A autora (2021).

Observou-se que a perda de massa obtida para o grafite precursor durante o aquecimento de 30 a 800 °C sob atmosfera inerte de nitrogênio foi de 1,4 % apenas. Já a perda de massa total para o GN4 foi de 10,1 %.

Essa perda de massa é resultante principalmente da decomposição térmica de grupos contendo nitrogênio, por meio da desaminação. Há um degrau entre 150 e 250° C e após essa temperatura, o GN4 teve perda contínua de massa até 650° C. O comportamento sugere um processo de decomposição térmica mais complexo, o qual

poderia ser atribuído à presença de diferentes graus de força nas interações entre as camadas do grafite (LIU et al.,2017).

A partir de 650° C o GN4 sofreu perda de massa acelerada, até 800° C (4,1 %). Liu H. et al. (2012), atribuiu o evento à formação de compostos oxigenados de nitrogênio (NO_x) provenientes de contato com ar, os quais seriam queimados em alta temperatura. Esses são indicativos da dopagem com nitrogênio, mas estimou-se por meio da análise que o teor de funcionalização seria de 6,0 %, desconsiderando a perda de massa após 650° C por segurança.

Após a produção de bateladas suficientes (30 g) da condição GN4, prosseguiu-se para a produção dos compósitos, cuja caracterização discute-se a seguir.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ZnO/GN4

A partir do GN4, foram testadas as condições da TABELA 9, as quais serão discutidas nos resultados.

TABELA 9 – PRINCIPAIS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA OBTENÇÃO DE ZnO/GN4.

Amostras	Vaso	Esferas Ágata 5 mm (g)	Esferas Zircônia 0,6 mm (g)	Proporção esferas:pó	Tempo da moagem (h)	Tempo com intervalo (h)	Rotação (rpm)
ZnO/GN4-1	Ágata	12	-	6	8	10	250
ZnO/GN4-2	Ágata	12	-	6	16	20	250
ZnO/GN4-3	Ágata	12	-	6	16	20	400
ZnO/GN4-4	Zircônia	-	12	6	16	20	400
ZnO/GN4-5	Zircônia	-	12	6	12	15	400
ZnO/GN4-6	Zircônia	-	12	10	24	30	400
ZnO/GN4-7	Zircônia	-	12	6	24	30	400

FONTE: A autora (2020).

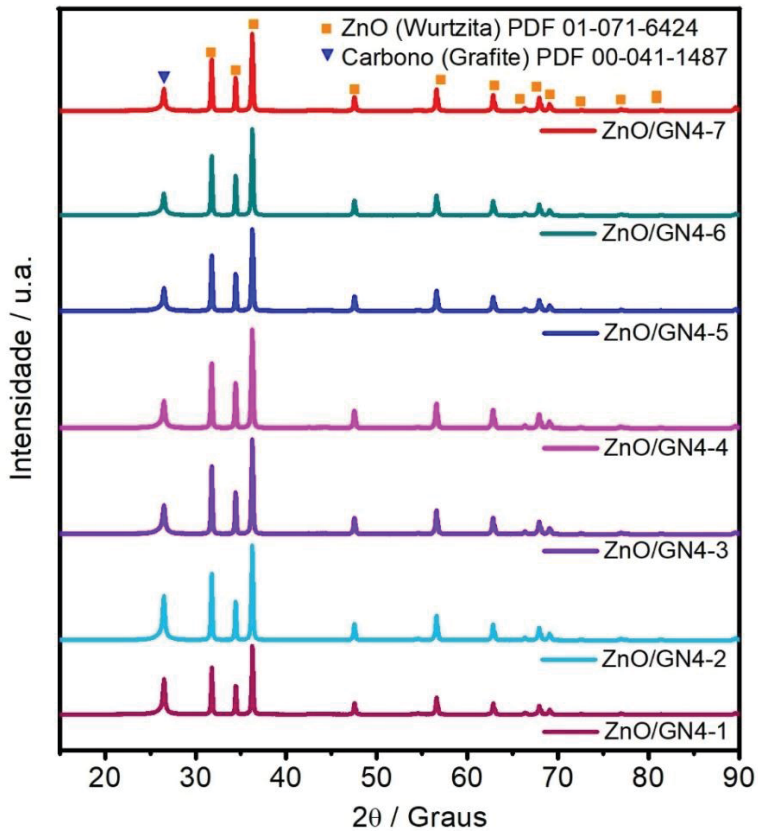
Na produção do ZnO/GN4, foi obtido um rendimento de 96 %.

5.2.1 Identificação de fases do ZnO/GN4 por Difração de Raios X (DRX)

Na FIGURA 27 tem-se as fases identificadas nas amostras de ZnO/GN4. O ZnO presente possui estrutura hexagonal da wurtzita; a ficha catalográfica do grafite foi a melhor correspondência para o carbono do GN4. Os difratogramas não

mostraram impurezas provenientes do meio nessa etapa de moagem, como zircônia ou sílicio.

FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4-1-7 COM IDENTIFICAÇÃO DAS FASES DE GRAFITE E ZnO, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°.



FONTE: A autora (2021).

Ainda por meio dos parâmetros obtidos no difratograma, foram obtidas as frações não cristalinas das amostras, organizadas na TABELA 10.

TABELA 10 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO NÃO CRISTALINA DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4 OBTIDOS A PARTIR DOS DIFRATOGRAMAS.

Amostra	Fração não cristalina (%)	Fração cristalina (%)
ZnO/GN4-1	10,9	89,1
ZnO/GN4-2	11,7	88,3
ZnO/GN4-3	11,9	88,1
ZnO/GN4-4	11,3	88,7
ZnO/GN4-5	11,6	88,4
ZnO/GN4-6	11,8	88,2
ZnO/GN4-7	10,0	90,0

FONTE: A autora (2021).

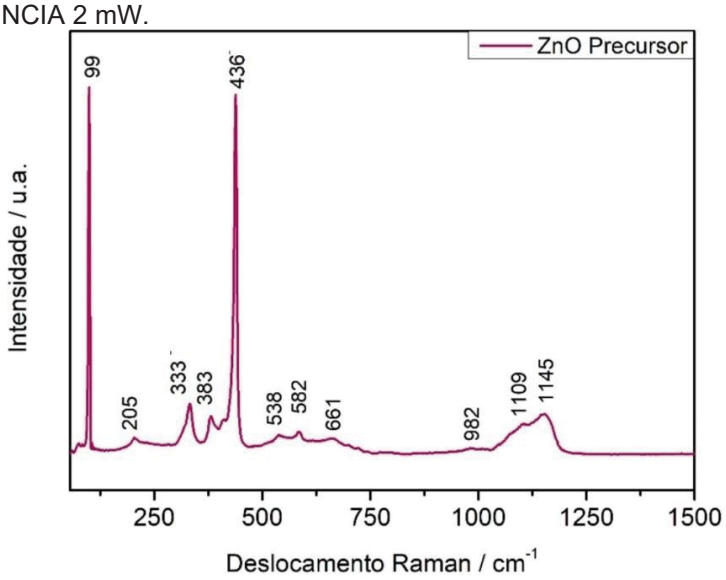
Os átomos dos compostos não cristalinos não possuem ordem de longo alcance (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). Assim, esses compostos podem demonstrar propriedades diferentes das suas estruturas cristalinas correspondentes. O efeito do aumento da fração não cristalina dos óxidos no compósito para a aplicação final não foi analisado. De acordo com Pavlov (2011), não há investigação suficiente das consequências dos compostos amorfos na operação da bateria. Dessa forma, o teor permissível da fração não cristalina de ZnO no compósito não pode ser estabelecido, apenas comparado.

Os valores obtidos para as amostras de ZnO/GN4 obtidas indicam que as variáveis do processo não impactaram de forma significativa na fração não cristalina do compósito, então prosseguiu-se para a análise estrutural.

5.2.2 Caracterização estrutural do ZnO/GN4 por Espectroscopia Raman

Na FIGURA 28 tem-se o espectro de ZnO puro, consistente com a literatura, do ZnO precursor.

FIGURA 28 – ESPECTRO RAMAN DO ZnO PRECURSOR OBTIDO COM LASER 532 NM DE POTÊNCIA 2 mW.



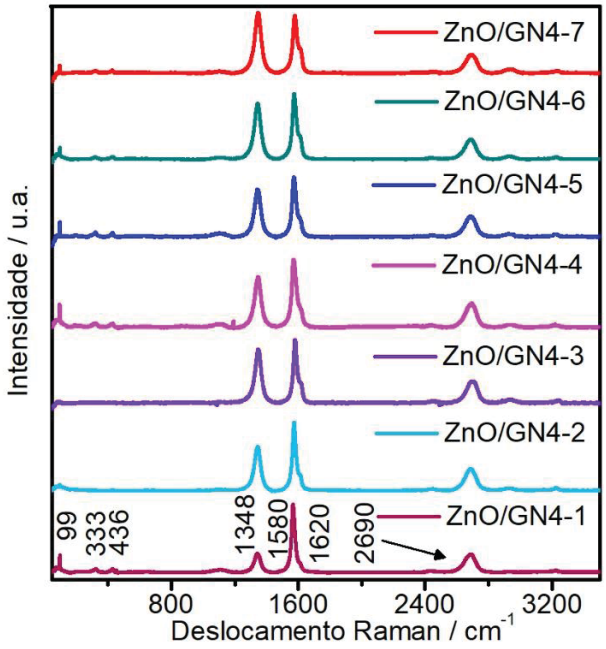
FONTE: A autora (2021).

Discutindo-se os principais sinais, tanto o sinal em 99 cm^{-1},333 cm^{-1} e 436 cm^{-1} correspondem a modos normais de vibração. A presença da banda definida em 436 cm^{-1} e a banda de segunda ordem em 333 cm^{-1} indica alta cristalinidade da amostra

e o pico em 582 cm^{-1} relaciona-se à defeitos na estrutura, como zinco intersticial ou vacâncias de oxigênio (HUANG; LIU, 2013).

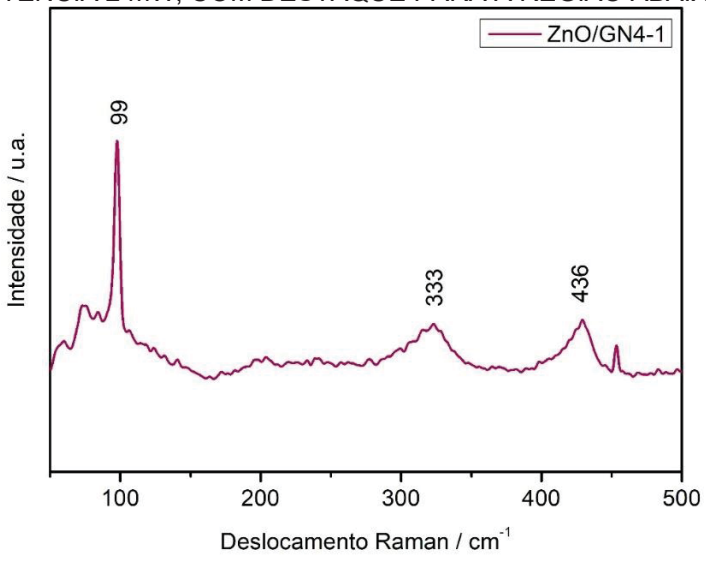
Observando-se em seguida os espectros das amostras de ZnO/GN4 na FIGURA 29, identificam-se as bandas de maior intensidade do zinco nos espectros (99 cm^{-1}, 333 cm^{-1} e 436 cm^{-1}), visualizadas em detalhe pelo espectro representativo do ZnO/GN4-1 na FIGURA 30.

FIGURA 29 – ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4-1-7 OBTIDOS COM LASER 532 nm DE POTÊNCIA 2 mW.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 30 – ESPECTROS RAMAN DA AMOSTRA DE ZnO/GN4-1, OBTIDOS COM LASER 532 nm DE POTÊNCIA 2 mW, COM DESTAQUE PARA A REGIÃO ABAIXO DE 500 cm^{-1}.



FONTE: A autora (2021).

As modificações da estrutura do grafite resultantes da incorporação do zinco podem ser relacionadas por meio das razões das intensidades das bandas, apresentadas na TABELA 11.

TABELA 11 – DESLOCAMENTOS E RAZÕES I_D/I_G E I_{2D}/I_G OBTIDAS DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4.

Composto	**D [cm^{-1}]**	**G [cm^{-1}]**	**2D [cm^{-1}]**	**Razão média I_D/I_G**	**Razão média I_{2D}/I_G**	**Desvio padrão I_D/ I_G**	**Desvio padrão I_{2D}/ I_G**
ZnO/GN4-1	1339-1345	1565-1569	2679-2692	0,50	1,09	0,20	0,15
ZnO/GN4-2	1341-1345	1572-1577	2681-2688	1,00	1,00	0,12	0,12
ZnO/GN4-3	1344-1345	1573-1580	2687-2692	1,20	0,84	0,22	0,16
ZnO/GN4-4	1340-1345	1566-1576	2681-2686	0,94	0,89	0,29	0,15
ZnO/GN4-5	**1342-1345**	**1571-1575**	**2682-2687**	**1,06**	**0,91**	**0,21**	**0,10**
ZnO/GN4-6	1340-1345	1568-1575	2680-2691	0,98	0,98	0,39	0,16
ZnO/GN4-7	1343-1345	1575-1580	2684-2688	1,25	0,76	0,17	0,09

FONTE: A autora (2021).

Observou-se o aumento dos defeitos para todas as amostras, exceto a ZnO/GN4-1, representado pela maior razão I_D/I_G, em comparação com o GN4, cuja relação foi de 0,74. A maior desordem do material era esperada, pois há geração de mais defeitos durante a posterior etapa de esfoliação. Conforme Tie et al. (2018), o aumento da razão I_D/I_G nessa etapa de esfoliação é consequência da produção de nanocamadas de grafeno com incorporação do óxido metálico.

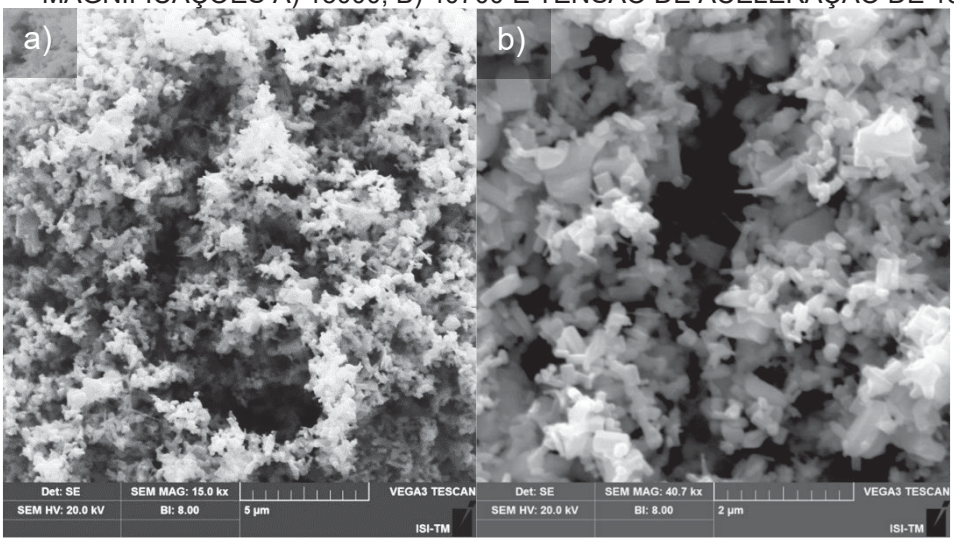
Dessa forma, quanto às observações referentes ao processo, com base nos espectros Raman analisados para as amostras produzidas com 250 rpm, com esferas de ágata de 5 mm, o tempo de 8 h não foi suficiente para produzir defeitos na amostra (ZnO/GN4-1). O aumento do tempo para 16 h produziu uma amostra mais homogênea, mas não foram observadas as bandas referentes ao ZnO (ZnO/GN4-2). No mesmo meio, aumentando a velocidade para 400 rpm (ZnO/GN4-3), há aumento do grau de defeitos, mas ainda ausência das bandas referentes ao ZnO. Nessas mesmas condições, utilizando esferas de zircônia de 600 μm (ZnO/GN4-4) há mais intensidade das bandas referentes ao ZnO, indicativo de que as nanopartículas do óxido no GN4

estejam mais bem distribuídas e cominuídas (TIE et al., 2018). Reduzindo o tempo para 12 h (ZnO/GN4-5) não foi observada alteração significativa em relação à amostra ZnO/GN4-4. Já a alteração da proporção de esferas e material para 10:1 (em relação à 6:1) apenas aumentou a heterogeneidade da amostra (ZnO/GN4-6). O aumento do tempo para 24 h (ZnO/GN4-7), ocasionou aumento dos defeitos de forma uniforme, mas diminuição da relação I_{2D}/I_G, o que pode ser indicativo do aumento do empilhamento. Finalmente, a amostra ZnO/GN4-5 foi considerada a rota ótima em termos do tempo de produção (12 h) e indícios de incorporação de ZnO ao GN, indícios que foram investigados por MEV.

5.2.3 Comparação da morfologia e distribuição das partículas de ZnO nas amostras de ZnO/GN por MEV e EDS

Na FIGURA 31, é possível visualizar as partículas do óxido de zinco precursor, as quais mostram morfologias variadas, entre esféricas e poliédricas.

FIGURA 31 – MICROGRAFIAS DE MEV DO ÓXIDO DE ZINCO PRECURSOR COM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES A) 15000; B) 40700 E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV.

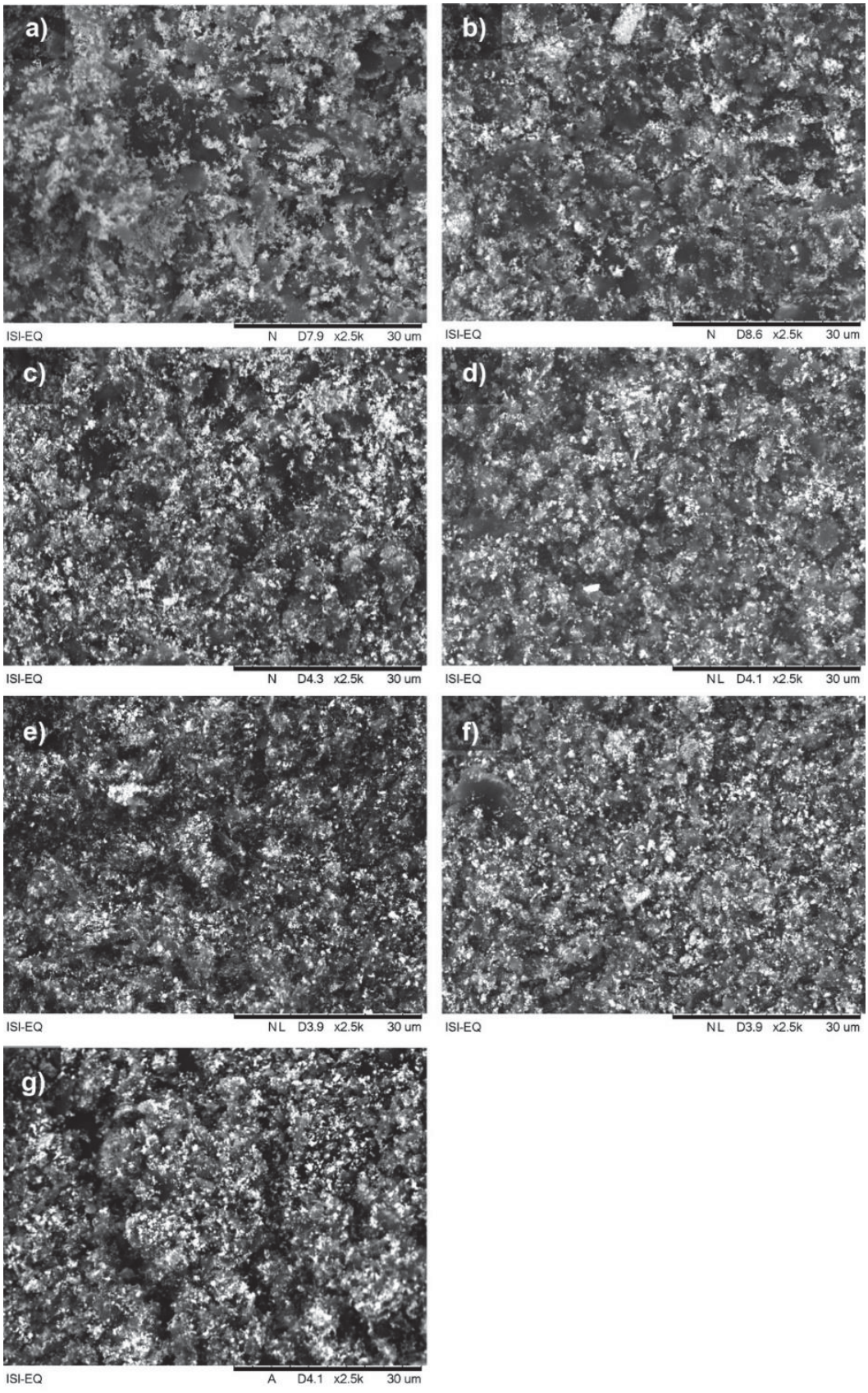


FONTE: A autora (2021).

Dados de granulometria não são controlados pelo fabricante. Dessa forma, o tamanho médio foi determinado pela contagem de 550 partículas, conforme o APÊNDICE 1. Em geral, todas as partículas são submicrométricas, com tamanho médio de (250 ± 5) nm e foram diretamente utilizadas na segunda etapa de moagem.

As micrografias das amostras de ZnO/GN4 são mostradas na FIGURA 32.

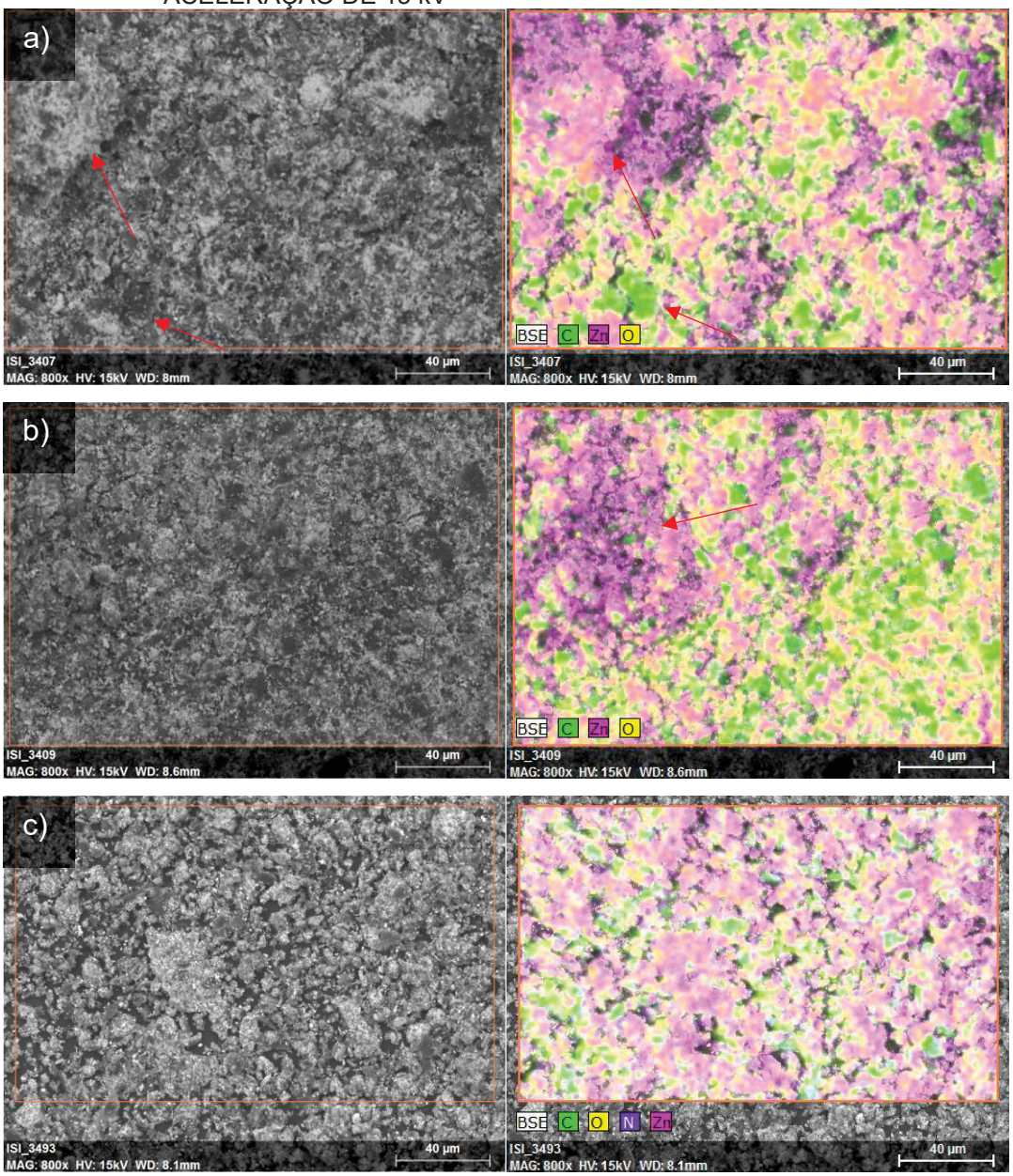
FIGURA 32 – MICROGRAFIAS DE MEV DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4: A) ZnO/GN4-1; B) ZnO/GN4-2; C) ZnO/GN4-3; D) ZnO/GN4-4; E) ZnO/GN4-5; F) ZnO/GN4-6; G) ZnO/GN4-7 COM MAGNIFICAÇÕES DE 2500X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV.



FONTE: A autora (2021).

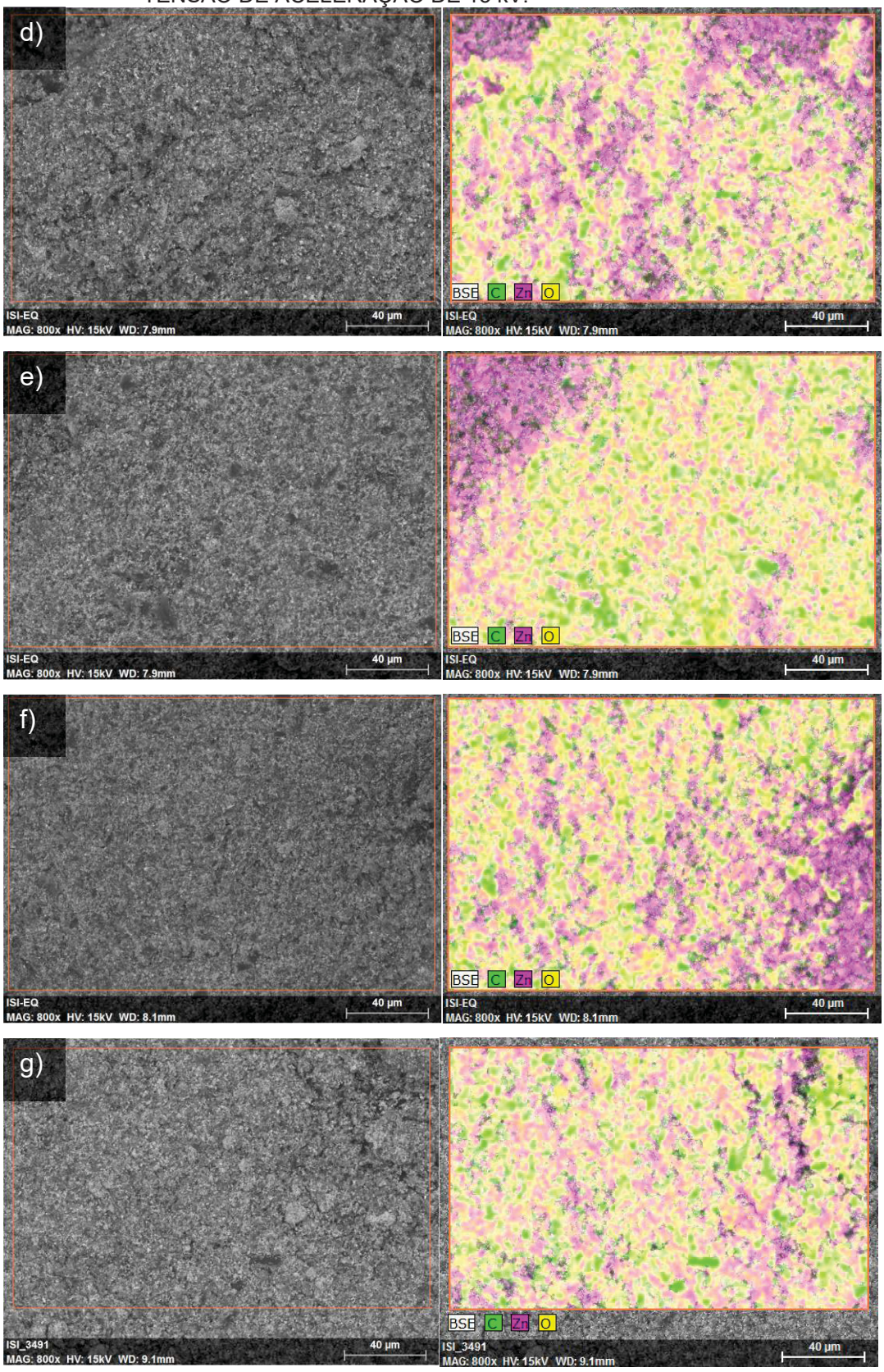
Em relação às moagens em vaso e esferas de ágata de 5 mm, observou-se a presença de partículas de GN de maior volume recobertas de ZnO (ZnO/GN4-1) e partículas com aglomeração e acúmulo de ZnO (ZnO/GN4-2) o que pode ser observado com mais clareza nas FIGURA 33 e FIGURA 34, que consistem nas imagens de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras, em menor magnificação de 800x.

FIGURA 33 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4: A) ZnO/GN4-1; B) ZnO/GN4-2 E C) ZnO/GN4-3 COM MAGNIFICAÇÃO DE 800X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 34 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DAS AMOSTRAS DE ZnO/GN4: D) ZnO/GN4-4; E) ZnO/GN4-5; F) ZnO/GN4-6 E G) ZnO/GN4-7 COM MAGNIFICAÇÃO DE 800X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV.



FONTE: A autora (2021).

Comparando as imagens, nota-se que as partículas do óxido (área em rosa) se encontram mais dispersas entre as partículas de carbono (áreas em verde) nas imagens da FIGURA 34. Constata-se que a substituição por vaso e esferas de 600 µm a partir de ZnO/GN4-4 proporcionou maior esfoliação e cominuição do compósito, conforme observado nas FIGURA 32D à G com distribuição mais uniforme das partículas de ZnO, o que se confirma nas imagens de EDS.

Por meio das imagens de MEV, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras ZnO/GN4-3 à ZnO/GN4-7, de forma que as observações realizadas nas análises de DRX e Raman prevaleceram na definição da amostra ZnO/GN4-5, realizada com vaso e esferas de 0,6 mm de zircônia, tempo de moagem de 12 h, pausa de 1 h a cada 4 h (total 15 h); CR 6:1, velocidade de 400 rpm, como rota ótima, em termos de distribuição uniforme das partículas de óxido e redução do tamanho de partícula. Embora não tenha possibilitado o dimensionamento do tamanho da partícula, a própria limitação de resolução do MEV indicou uma redução no tamanho da partícula, e pode-se estimar uma magnitude < 3 µm. Fernandez et al. (2010), indicou uma melhor eficiência no desempenho em estado parcial de carga de alta taxa (HRPSoC) com o uso de grafites de menores tamanhos de partícula, comparando grafites expandidos de 10 - 45 µm com a consideração de que possuíam áreas superficiais similares (18 – 24 $m^2.g^{-1}$). A partir dessas condições, partiu-se para o processo de obtenção PbO/GN4, cuja caracterização prosseguiu de forma similar. Como o α-PbO utilizado foi produzido no laboratório, primeiramente discute-se sobre as caracterizações do α-PbO.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO α-PbO UTILIZADO NO PbO/GN4

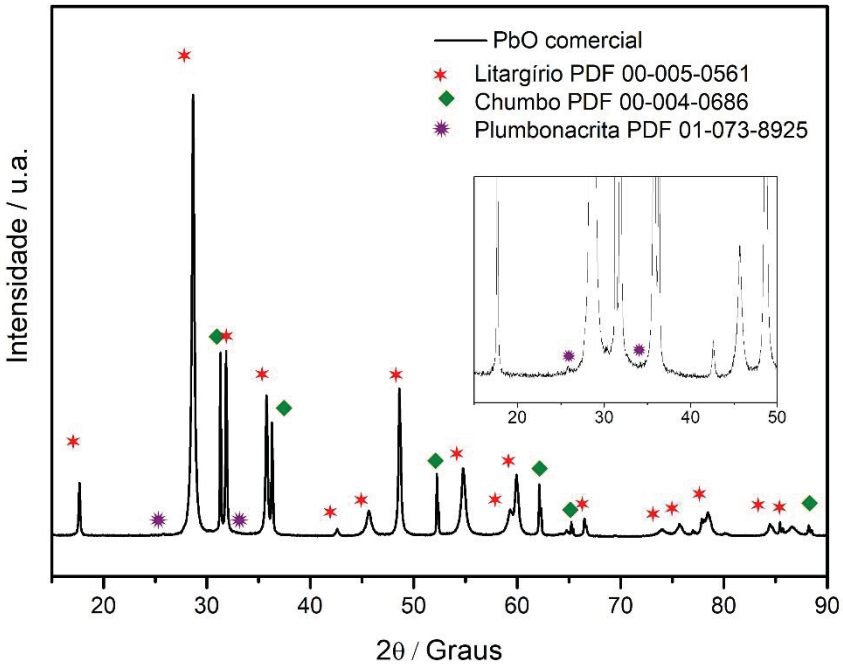
5.3.1 Identificação de fases do α-PbO por Difração de Raios X (DRX)

O difratrograma do óxido de chumbo comercial (LO) mostrado na FIGURA 35 pode ser comparado com o α-PbO sintetizado na FIGURA 36.

Conforme descrito, o LO pode conter PbO em duas esruturas, α-PbO (tetragonal) e β-PbO (ortorrômbico), o qual é comum apenas em LO produzido por Barton pot; além de Pb livre. Nesse LO, proveniente de moinho de esferas, confirmou-se a presença de α-PbO, a estrutura preferenciada devido à alta reatividade e Pb livre

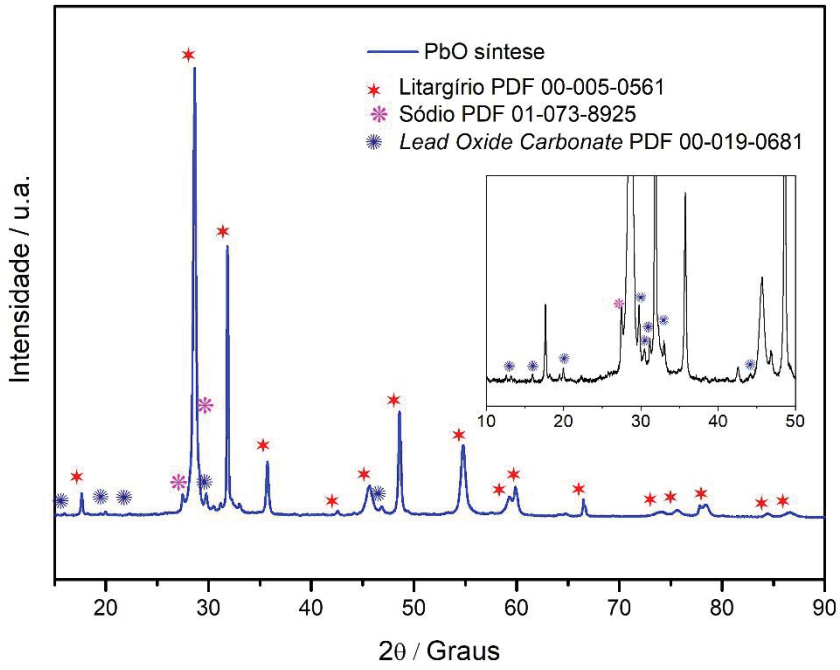
apenas. Observou-se uma fração muito pequena de carbonatos presente no LO, como a plumbonacrita ($Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$).

FIGURA 35 – DIFRATROGRAMA DO PbO COMERCIAL INDICANDO AS FASES DE LITARGÍRIO, CHUMBO E PLUMBONACRITA, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 36 – DIFRATROGRAMA DO α-PbO OBTIDO POR SÍNTESE INDICANDO AS FASES DE LITARGÍRIO, SÓDIO E *LEAD OXIDE CARBONATE*, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°.



FONTE: A autora (2021).

No α-PbO sintetizado, não há presença de β-PbO (ortorrômbico) ou Pb livre. Há apenas α-PbO e impurezas provenientes da síntese não removidas na lavagem ou na calcinação, como o sódio (Na) e outro tipo de carbonato, o *lead oxide carbonate* ($Pb_3O_2CO_3$), em fração pouco expressiva.

O tamanho do médio dos cristalitos foram calculados com base nos parâmetros obtidos dos difratrogramas.

Os resultados dispõem-se na TABELA 12 e TABELA 13.

TABELA 12 – PARÂMETROS DE DRX DO α-PbO E CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO.

K	λ (Å)	2θ (Graus)	θ (Graus)	FWHM	β (radianos)	Cosθ (radianos)	d (nm)
0,9000	1,542	28,65	14,33	0,3000	0,005236	0,9689	27,35
0,9000	1,542	31,80	15,90	0,1423	0,002484	0,9617	58,08
0,9000	1,542	48,61	24,31	0,2389	0,004169	0,9114	36,53
Tamanho médio do cristalito							40,65

FONTE: A autora (2021).

No caso do PbO comercial, também foram incluídos os três picos mais intensos do Pb livre, o qual está presente em teor relevante (~25%), conforme determinado em análise química.

TABELA 13 – PARÂMETROS DE DRX DO PbO COMERCIAL E CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO.

K	λ (Å)	2θ (Graus)	θ (Graus)	FWHM	β (radianos)	Cosθ (radianos)	d (nm)
0,9000	1,542	28,66	14,33	0,2781	0,004854	0,9689	29,51
0,9000	1,542	31,87	15,93	0,1465	0,002557	0,9616	56,43
0,9000	1,542	48,64	24,32	0,2510	0,004380	0,9113	34,77
0,9000	1,542	31,30	15,65	0,0736	0,001285	0,9629	112,18
0,9000	1,542	36,29	18,15	0,0923	0,001611	0,9503	90,66
0,9000	1,542	52,24	26,12	0,0804	0,001403	0,8979	110,15
Tamanho médio do cristalito							72,28

FONTE: A autora (2021).

O tamanho do médio do cristalito do α-PbO sintetizado foi calculado como 41 nm; o tamanho do cristalito do LO comercial, obtido no moinho de esferas na fábrica foi 76% maior (72 nm). Na literatura, cristalitos de 200 nm foram atribuídos a partículas de 7 μm; cristalitos na ordem de 23 nm foram atribuídos a partículas submicrométricas de 0,53 μm (WANG et al., 2001). Ressalta-se que o PbO comercial apresenta Pb livre. O cristalito de Pb tem maior tamanho e por isso contribui para o aumento do tamanho

do cristalito médio; dessa forma, sua presença no óxido não é desejada para a finalidade de incorporação no compósito. Para essa verificação quanto ao α-PbO sintetizado, foi determinada a granulometria das partículas.

5.3.2 Distribuição do tamanho de partículas do PbO comercial e α-PbO sintetizado por granulometria a laser e granulometria por espalhamento dinâmico de luz

Para o PbO comercial foi obtido o tamanho médio de partícula de 17,6 ± 15 μm; a técnica empregada representa a média de três determinações. A distribuição granulométrica apresenta-se no APÊNDICE 2. Nesse equipamento (Bluewave Microtrac) resultados incoerentes foram obtidos para o α-PbO, o que indicou aglomeração das partículas.

Dessa forma, a granulometria do α-PbO foi obtida no equipamento Brookhaven Zetapals. Os resultados representativos da determinação do tamanho da partícula de α-PbO apresentam-se na TABELA 14. A distribuição granulométrica apresenta-se no APÊNDICE 3.

TABELA 14 – DIÂMETROS MÉDIOS DA PARTÍCULA NA GRANULOMETRIA DO α-PbO.

Medida	Tamanho (nm)
1	279
2	279
3	387
4	332
5	181
Média ± desvio padrão	292 ± 76

FONTE: A autora (2021).

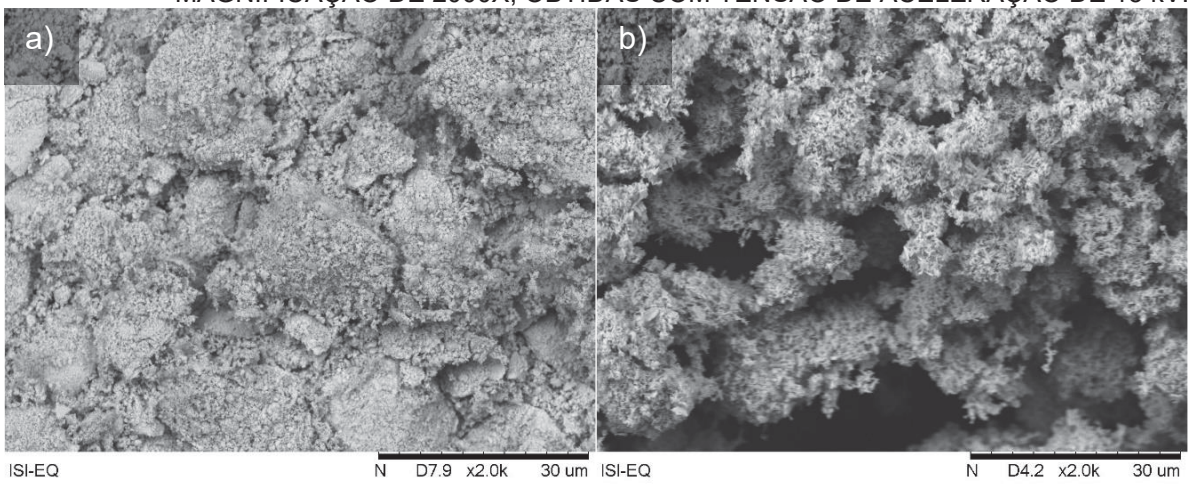
O tamanho médio da partícula foi de 292 ± 76 nm, em concordância com aquele obtido na síntese da literatura, de 100-500 nm (WANG et al., 2001). Grande variação entre as medidas foi observada, o que é indicativo de que as partículas tendem a se aglomerar ou decantar no solvente. No entanto, ainda é possível constatar que o óxido precursor do compósito PbO/GN4 teria granulometria submicrométrica e poderia ser aplicado na metodologia proposta: tamanhos de partícula de óxido de 120 – 1000 nm foram utilizados (TIE et al., 2017; QIAN et al., 2017) na produção de compósitos de SiO@C em duas etapas, de forma que os

menores tamanhos de partícula favoreceram a distribuição delas entre as camadas do grafite.

5.3.3 Comparação da morfologia PbO comercial e α-PbO sintetizado por MEV

Na FIGURA 37, são mostradas micrografias do PbO comercial em comparação com o α-PbO obtido por precipitação. As partículas de PbO comercial têm grande variação de tamanho e morfologia esférica; já as partículas precipitadas possuem distribuição de tamanho uniforme e morfologia de plaqueta (VALADEZ et al., 2001). As imagens de MEV são coerentes com a granulometria, a qual indicou maior homogeneidade de tamanho (diâmetro médio 292 ± 76 nm) e segundo a análise de DRX, as partículas sintetizadas exibiram também maior grau de pureza (sem a presença de chumbo na forma metálica, o qual seria oxidado no processo de moagem).

FIGURA 37 – MICROGRAFIAS DE MEV DO A) PbO COMERCIAL E B) α-PbO SINTETIZADO COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000X, OBTIDAS COM TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV.



FONTE: A autora (2021).

Assim, de forma geral, as caracterizações sinalizam que a aplicação do α-PbO no compósito teria maior potencial do que o PbO comercial. Essas partículas de α-PbO sintetizadas foram então empregadas na produção de PbO/GN4, que será caracterizado no tópico seguinte.

5.4 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PbO/GN4

As principais condições de teste na produção do PbO/GN4 são visualizadas na TABELA 15. Conforme mencionado na metodologia, a velocidade de rotação foi fixada em 400 rpm, após os testes com o ZnO/GN4.

TABELA 15 – PRINCIPAIS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA OBTENÇÃO DE PbO/GN4.

Amostras	Vaso	Esferas Ágata 5 mm (g)	Esferas Zircônia 0,6 mm (g)	Proporção esferas:pó	Tempo da moagem (h)	Tempo com intervalo (h)
PbO/GN4-1	Ágata	12	-	6	8	8
PbO/GN4-2	Ágata	12	-	6	16	18
PbO/GN4-3	Ágata/Teflon	0	12	6	16	18
PbO/GN4-4	Ágata/Teflon	0	12	6	12	14
PbO/GN4-5	Ágata/Teflon	0	12	6	8	8

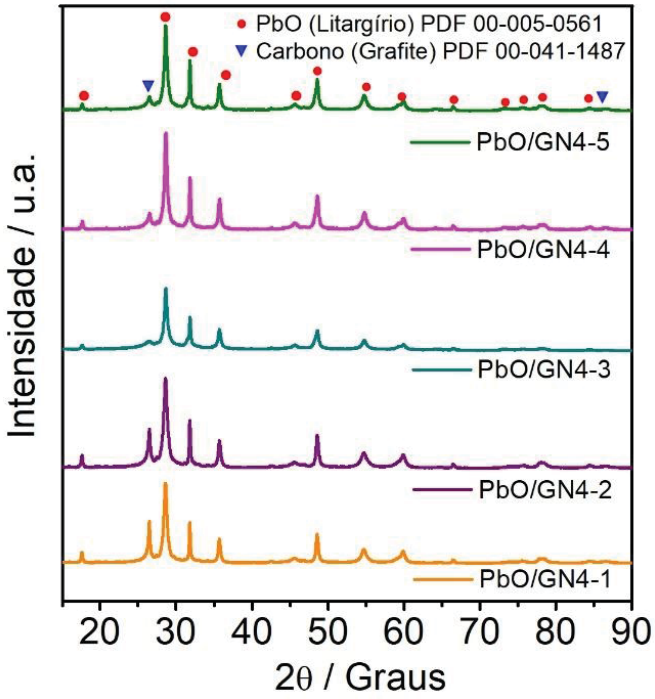
FONTE: A autora (2020).

De forma geral, foi obtido um rendimento de 80 % na produção, menor do que o rendimento obtido para as amostras de ZnO/GN4 (96 %). Verificou-se que adaptações do tempo de moagem são necessárias devido à diferença das durezas dos óxidos a serem incorporados. A escala Mohs é uma escala qualitativa de dureza comumente empregada para minerais, na qual a escala máxima de 10 corresponde ao diamante e a mínima, de 1, ao talco (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). O PbO, de dureza Mohs 2 requer diminuição do tempo, se comparado ao ZnO, de dureza Mohs 4 (MATWEB, 2021). As amostras obtidas nessas condições são discutidas nas análises de caracterização.

5.4.1 Identificação de fases do PbO/GN4 por Difração de Raios X

A FIGURA 38 mostra os difratogramas e as fases cristalinas identificadas nas amostras de PbO/GN4. Plumbonacrita ($Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$), sódio e litargírio (α-PbO) são provenientes do α-PbO sintetizado e a ficha catalográfica correspondente ao carbono foi adotada como a do grafite.

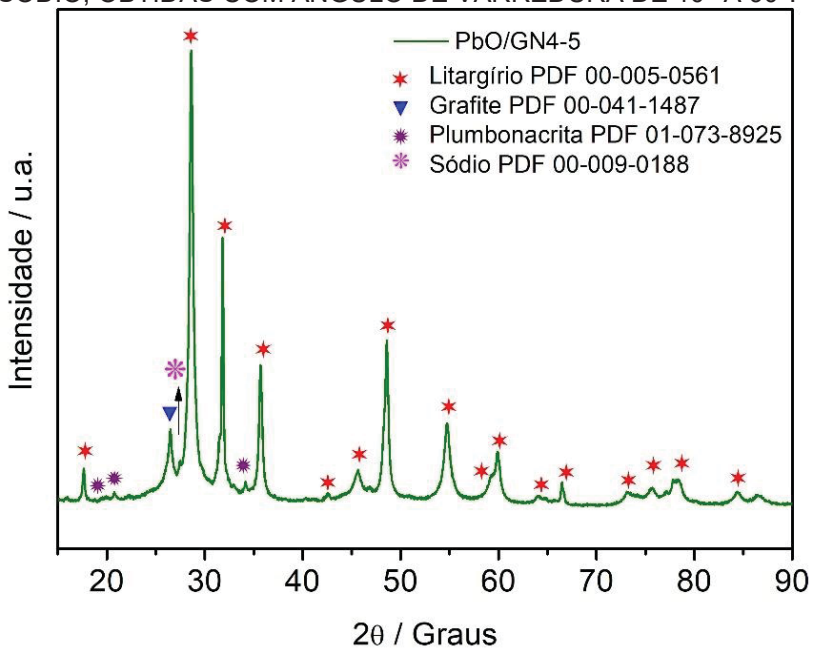
FIGURA 38 – DIFRATROGRAMA DAS AMOSTRAS PbO/GN4-1-5 INDICANDO AS FASES DE LITARGÍRIO, GRAFITE, PLUMBONACRITA E SÓDIO, COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°.



FONTE: A autora (2021).

As intensidades referentes aos planos da plumbonacrita e sódio são pouco expressivas e podem ser visualizadas mais claramente na FIGURA 39.

FIGURA 39 – DIFRATOGRAMA DETALHADO REPRESENTATIVO DE PbO/GN4 COM INDICAÇÃO DAS FASES, DESTACANDO FASES POUCO EXPRESSIVAS DE PLUMBONACRITA E SÓDIO, OBTIDAS COM ÂNGULO DE VARREDURA DE 10° A 90°.



FONTE: A autora (2021).

Diferente das amostras de ZnO/GN4, as amostras possuem maior variação nas frações não cristalinas (amorfas), como mostra a TABELA 16.

TABELA 16 – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO NÃO CRISTALINA DAS AMOSTRAS DE PbO/GN4 OBTIDOS A PARTIR DOS DIFRATOGRAMAS.

Amostra	Fração não cristalina (%)	Fração cristalina (%)
PbO/GN4-1	41,9	58,1
PbO/GN4-2	40,9	59,1
PbO/GN4-3	46,2	53,8
PbO/GN4-4	32,6	67,4
PbO/GN4-5	30,6	69,4

FONTE: A autora (2021).

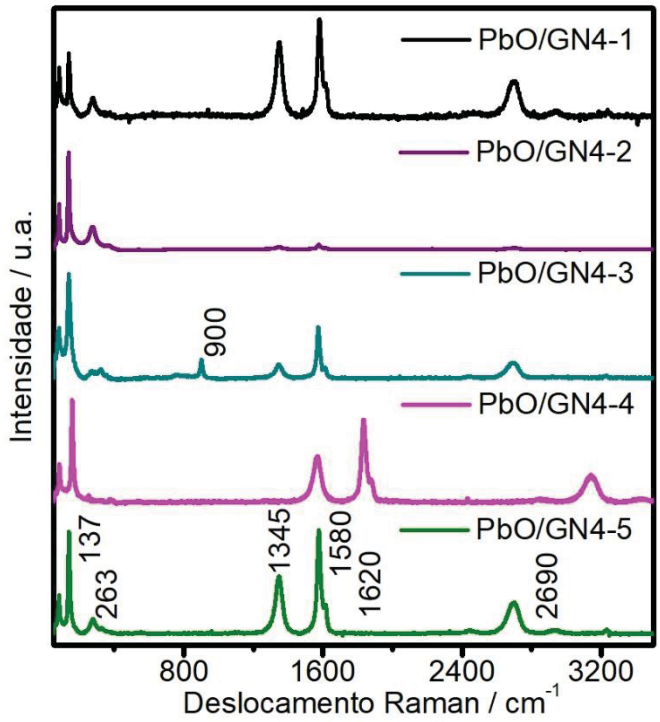
Em comparação aos compósitos ZnO/GN4, ocorreu maior grau de amorfização para os compósitos de PbO/GN4 (11,9 % para o ZnO/GN4-3 e 46,2 % para o PbO/GN4-3). Para os compósitos produzidos no mesmo meio, há maior transição de fase cristalina para não cristalina com o aumento do tempo de moagem, o que pode prejudicar a incorporação do óxido e a estrutura do material. O PbO/GN4-3 tem a maior fração não cristalina, de 46,2 %, com o tempo de 16 h e a fração não cristalina de PbO/GN4-5, produzido em 8 h, de 30,6 %, foi levemente inferior em relação ao PbO/GN4-4, de 32,6 %.

Conforme Pavlov (2011), hidróxidos ($Pb(OH)_2$) e hidrocarbonatos ($PbO.6PbCO_3.3Pb(OH)_2$) amorfos de Pb poderiam auxiliar como ligantes entre os cristais de 3BS e melhorar a estrutura mecânica da placa curada, controlados no teor de 10-15 %, quando originados do processo de cura. No entanto, conforme mencionado para o caso do ZnO/GN4, não se conhece o efeito desses componentes no compósito, de forma que se optou pela condição com menor teor de compostos amorfos (PbO/GN4-5) nessa análise.

5.4.2 Caracterização estrutural do PbO/GN4 por Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman das amostras de PbO/GN4 encontram-se na FIGURA 40. Foram identificadas em todas as amostras as bandas referentes ao α-PbO, em 83 cm^{-1}, 137 cm^{-1} e 263 cm^{-1}, modos de vibração normais do α-PbO (VALADEZ et al., 2013).

FIGURA 40 – ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE PbO/GN4-1-5 OBTIDOS COM LASER 532 NM DE POTÊNCIA 2 mW.



FONTE: A autora (2021).

Além disso, estão presentes as principais bandas referentes ao GN4 (D, em ~1345 cm^{-1}; G, em ~1580 cm^{-1} e 2D, em ~2690 cm^{-1}). Na TABELA 17, foram organizadas as relações I_D/I_G e I_{2D}/I_G para as amostras.

TABELA 17 – DESLOCAMENTOS E RAZÕES I_D/I_G E I_{2D}/I_G AMOSTRAS DE PbO/GN4.

Composto	D [cm^{-1}]	G [cm^{-1}]	2D [cm^{-1}]	Razão média I_D/I_G	Razão média I_{2D}/I_G	Desvio padrão I_D/I_G	Desvio padrão I_{2D}/I_G
PbO/GN4-1	1346-1349	1576-1585	2692-2698	1,01	1,09	0,24	0,09
PbO/GN4-2	1346-1348	1574-1583	2692-2698	0,92	1,09	0,26	0,22
PbO/GN4-3	1344-1346	1572-1575	2689-2691	0,50	1,22	0,05	0,08
PbO/GN4-4	1346-1348	1573-1582	2688-2696	0,82	0,97	0,10	0,15
PbO/GN4-5	**1345-1348**	**1575-1580**	**2692-2699**	**0,90**	**0,94**	**0,10**	**0,07**

FONTE: A autora (2021).

Realizando análise semelhante ao compósito ZnO/GN4, observou-se que as moagens realizadas em vaso de ágata, com esferas de 5 mm (PbO/GN4-1 e PbO/GN4-2) proporcionaram compósitos com maiores variações nas razões I_D/I_G.

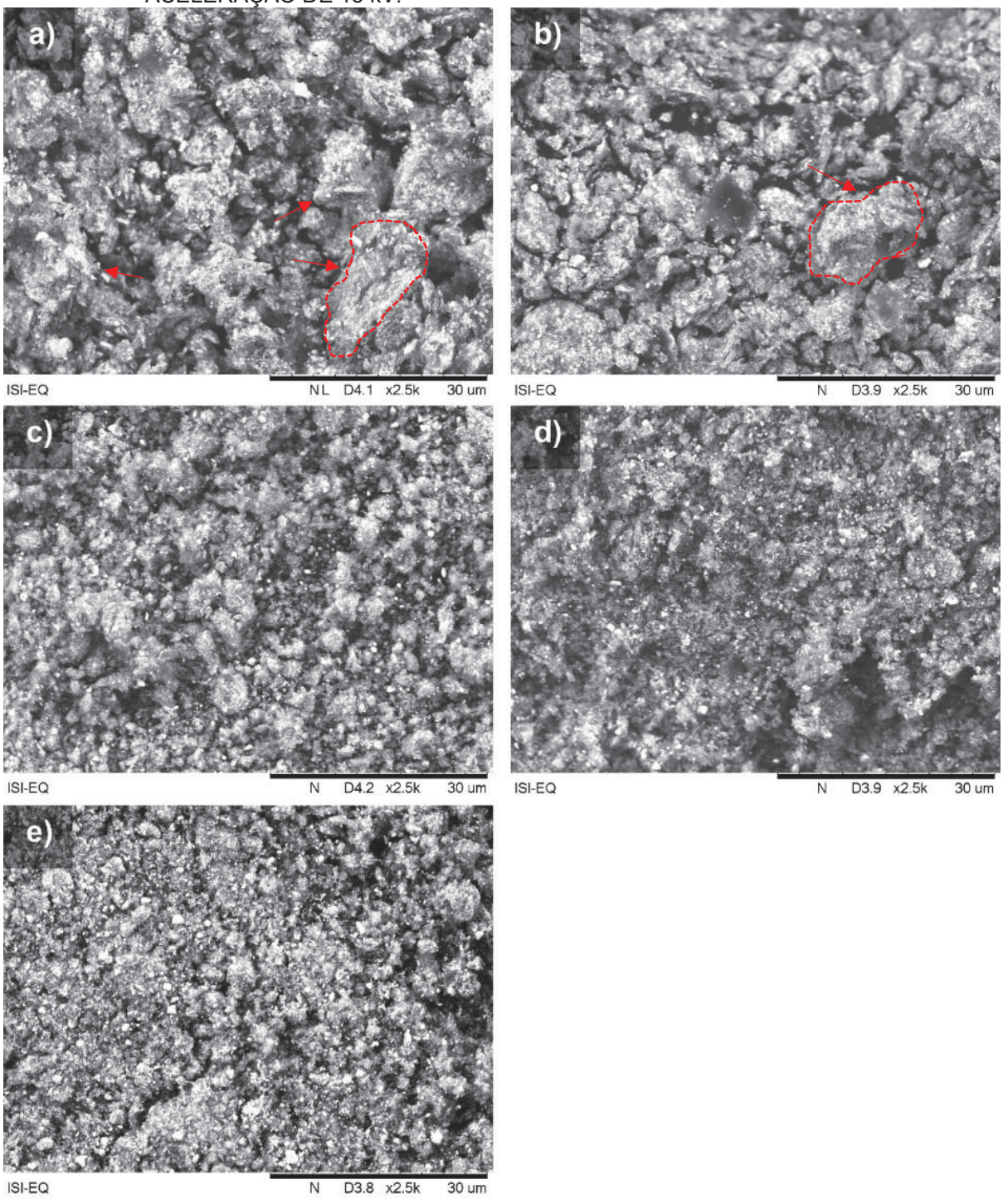
Além disso, o compósito PbO/GN4-2 há um alargamento das bandas D e G, acompanhada da suavização da banda 2D, sinais de amorfização do carbono (FERRARI; BASKO, 2013). Ao utilizar esferas de zircônia de 600 μm, com 16 h de moagem (PbO/GN4-3) obteve-se uma baixa relação I_D/I_G. No entanto, maior grau defeitos eram esperados com a posterior esfoliação na segunda etapa, o que pode indicar que o tempo foi prolongado e o sobreaquecimento levou à formação de carbonato ou amorfização da amostra, o que é coerente com os dados do DRX. A banda em 900 cm^{-1}, foi atribuída por Liu et al. (2011) à presença de uma fase nanocristalina de grafite. Com redução do tempo para 12 h (PbO/GN4-4) há maior grau de defeitos (I_D/I_G = 0,82). A amostra PbO/GN4-5, produzida em 8 h tem características semelhantes ao PbO/GN4-4: introdução de defeitos, presença apenas das bandas referentes ao α-PbO e GN4 e baixos desvios padrões. Dessa forma, foi considerada a rota ótima entre as amostras pela análise de Raman.

5.4.3 Comparação da morfologia e distribuição das partículas de PbO nas amostras de PbO/GN4 por MEV e EDS

Na FIGURA 41 são observadas as micrografias das amostras de PbO/GN4 com magnificação de 2500X. Os compósitos obtidos nas moagens com esferas de ágata de 5 mm, FIGURA 41A e FIGURA 41B, correspondentes ao PbO/GN4-1 e PbO/GN4-2, mostraram grandes aglomerados de partículas revestidos com PbO. Para o mesmo meio, mesmo com o tempo de moagem dobrado para 16 h (PbO/GN4-2), as partículas permanecem agregadas. De forma semelhante ao observado para as nanopartículas de ZnO/GN4, a substituição das esferas por esferas de zircônia de 600 μm proporcionou a maior esfoliação e distribuição das partículas de α-PbO, conforme observado nas FIGURA 41C, D e E.

Por meio dos resultados de MEV, o tempo de moagem de 8 h (PbO/GN4-5), na FIGURA 41E produz resultados similares para distribuição uniforme das partículas do óxido, e desaglomeração das partículas de GN4, se comparada às moagens de 12 h e 16 h (PbO/GN4-3 e PbO/GN4-4), resultados coerentes com as observações do DRX e MEV.

FIGURA 41 – MICROGRAFIAS DE MEV DO A) PbO/GN4-1; B) PbO/GN4-2; C) PbO/GN4-3; D) PbO/GN4-4; E) PbO/GN4-5 COM MAGNIFICAÇÕES DE 2500X E TENSÃO DE ACELERAÇÃO DE 15 kV.

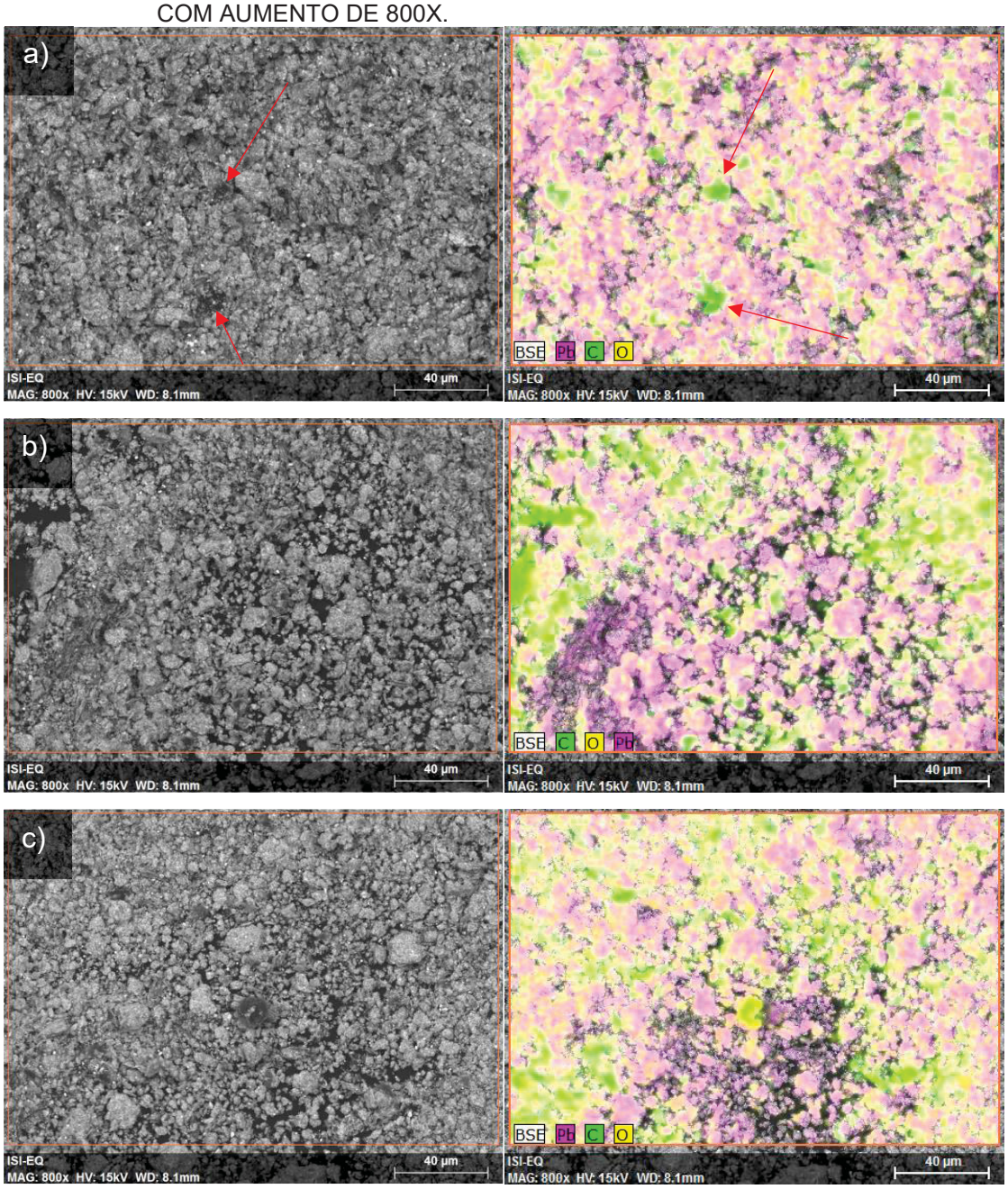


FONTE: A autora (2021).

Essas observações também podem ser confirmadas pelas imagens de EDS nas FIGURA 42 e FIGURA 43. Determinou-se então que a condição PbO/GN4-5, realizada com vaso e esferas de 0,6 mm de zircônia em vaso de ágata protegido com teflon, tempo de moagem de 8 h, CR 6:1 e velocidade de 400 rpm seria a condição

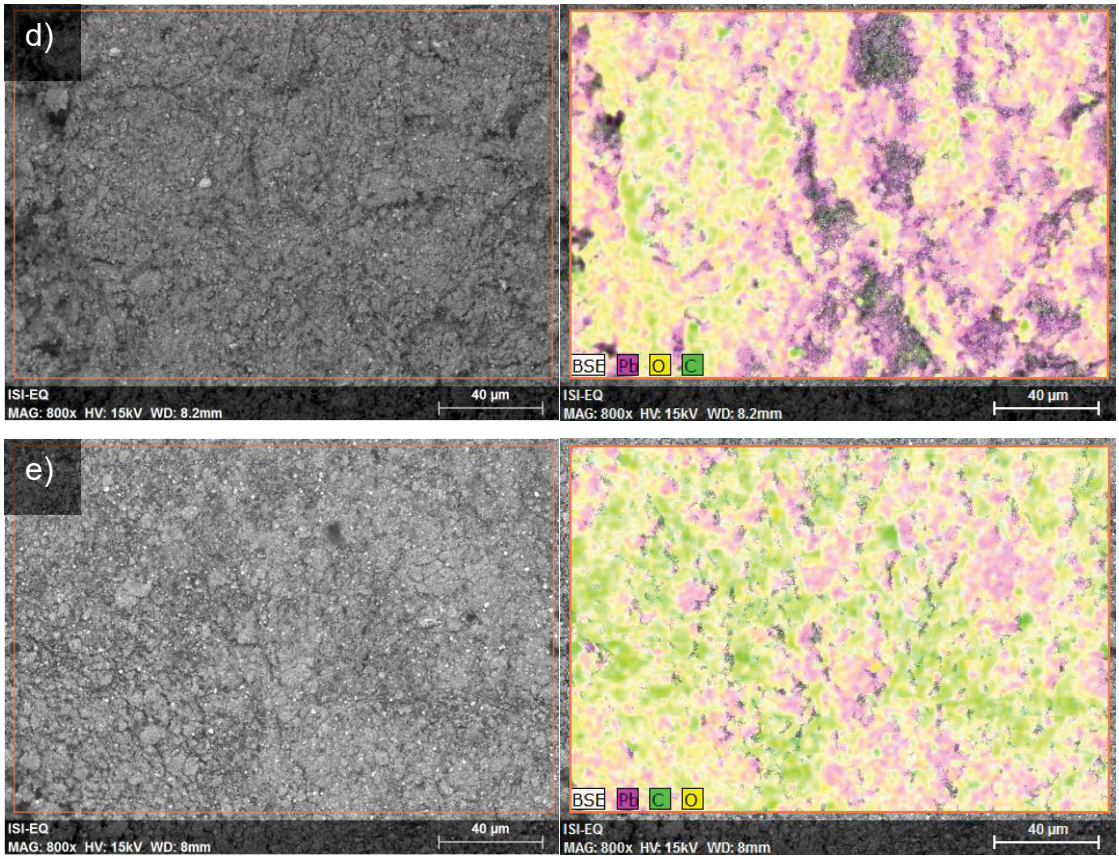
ótima em termos do equilíbrio do tempo de produção, distribuição uniforme dos óxidos, indícios de esfoliação e redução do tamanho da partícula, bem como menor teor de compostos amorfos. Novamente, o dimensionamento do tamanho da partícula não foi possível, mas a própria limitação de resolução do MEV indicou uma redução no tamanho da partícula, e pode-se estimar uma magnitude < 3 µm, de forma similar ao ZnO/GN4-5.

FIGURA 42 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DO A) PbO/GN4-1; B) PbO/GN4-2 E C) PbO/GN4- 3; COM AUMENTO DE 800X.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 43 – MICROGRAFIAS DE MEV-EDS DO D) PbO/GN4-4; E) PbO/GN4-5 COM AUMENTO DE 800X.



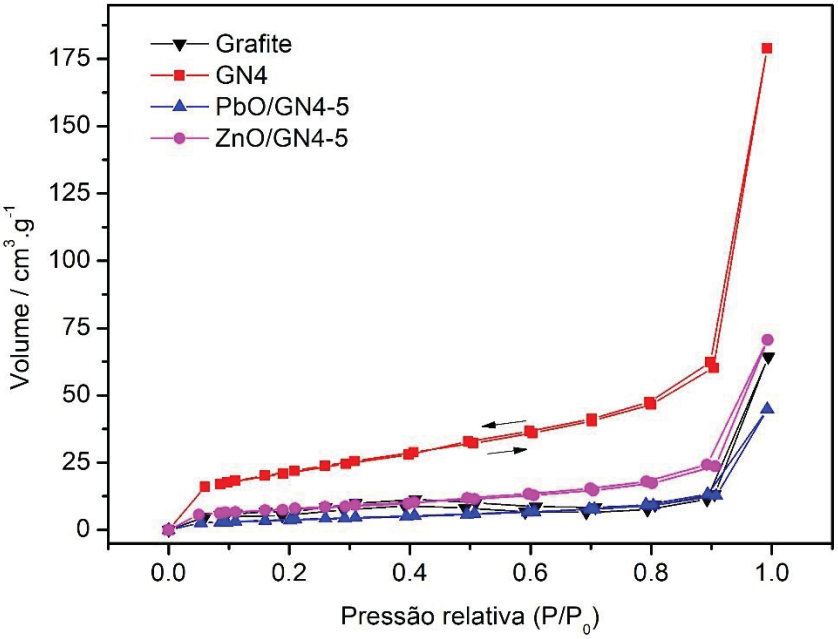
FONTE: A autora (2021).

Para a finalidade de esfoliação do GN4 e incorporação de óxidos, constatou-se que a substituição por esferas de 0,6 mm (600 µm), a qual aumentou o índice de fricção, foi decisório para os dois casos e a energia que seria proveniente de esferas maiores foi balanceada pelo aumento da velocidade para 400 rpm, ação necessária para a esfoliação, mas a qual foi acompanhada de fragmentação dos materiais.

5.5 AVALIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL DOS GRAFITES PELO MÉTODO DE BET

Os compósitos selecionados da caracterização discutida nas seções anteriores (ZnO/GN4-5 e PbO/GN4-5), bem como o grafite comercial e o GN4 prosseguiram para análise da área superficial pelo método de BET. As isotermas de BET obtidas podem ser visualizadas na FIGURA 44.

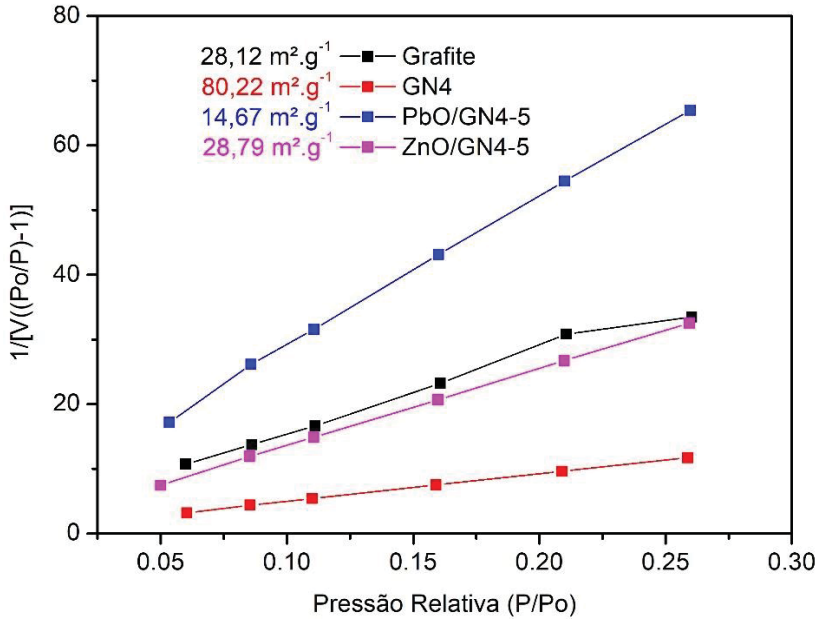
FIGURA 44 – ISOTERMAS DE BET DO GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5 OBTIDAS COM N_2 COMO GÁS DE ANÁLISE.



FONTE: A autora (2021).

Os perfis obtidos são similares à isotermas do tipo II, segundo a classificação IUPAC e indica a predominância de macroporos (> 50 nm) na estrutura (GOUDARZI; HASHEMI, 2019). As áreas superficiais foram determinadas a partir das isotermas BET pela técnica de multipontos, representada na FIGURA 45 e seus valores foram organizados na TABELA 18.

FIGURA 45 – LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE BET DOS GRAFITES NA REGIÃO DE P/P_0 DE 0,05 À 0,30, INDICANDO AS ÁREAS SUPERFICIAIS OBTIDAS.



FONTE: a autora (2021).

Primeiramente, observou-se que a área superficial obtida para o grafite comercial (marca Alfa Aesar) foi de 28,12 $m^2.g^{-1}$, valores mais próximos da referência para grafite expandido dispostos no QUADRO 1, de 24 $m^2.g^{-1}$ (dados da ASE não foram fornecidos pelo fabricante, o produto foi rotulado como grafite em pó). A esfoliação do grafite na primeira etapa conferiu aumento de 85 % na área superficial para o GN (80,22 $m^2.g^{-1}$). A área superficial do PbO/GN4-5 foi reduzida para 14,67 $m^2.g^{-1}$ e do ZnO/GN4-5, para 28,79 $m^2.g^{-1}$ com a incorporação dos óxidos ao GN4. Conforme Lin et al. (2020), as partículas do óxido depositam-se sobre a superfície do carbono e podem cobrir seus poros e assim há diminuição da área superficial em relação ao GN4. Para o caso do PbO/GN4-5, a área superficial resultante foi menor também relação ao grafite de partida.

TABELA 18 – ÁREAS SUPERFICIAIS DOS ADITIVOS OBTIDAS POR BET MULTIPONTOS.

Carbono	**Área Superficial ($m^2.g^{-1}$)**
Grafite	28,12
GN4	80,22
PbO/GN4-5	14,67
ZnO/GN4-5	28,79

FONTE: A autora (2021).

As áreas superficiais obtidas são coerentes com os valores discutidos na literatura para aditivos a base de grafite, próximos às exibidas por grafites expandidos, na ordem de 18 – 24 $m^2.g^{-1}$ (FERNANDEZ et al., 2010). A análise efetuada indica que a quantidade de PbO (50 % em massa) utilizada na etapa de incorporação dos óxidos pode ser reduzida para preservar a área superficial do GN, de grande impacto no efeito capacitivo do aditivo.

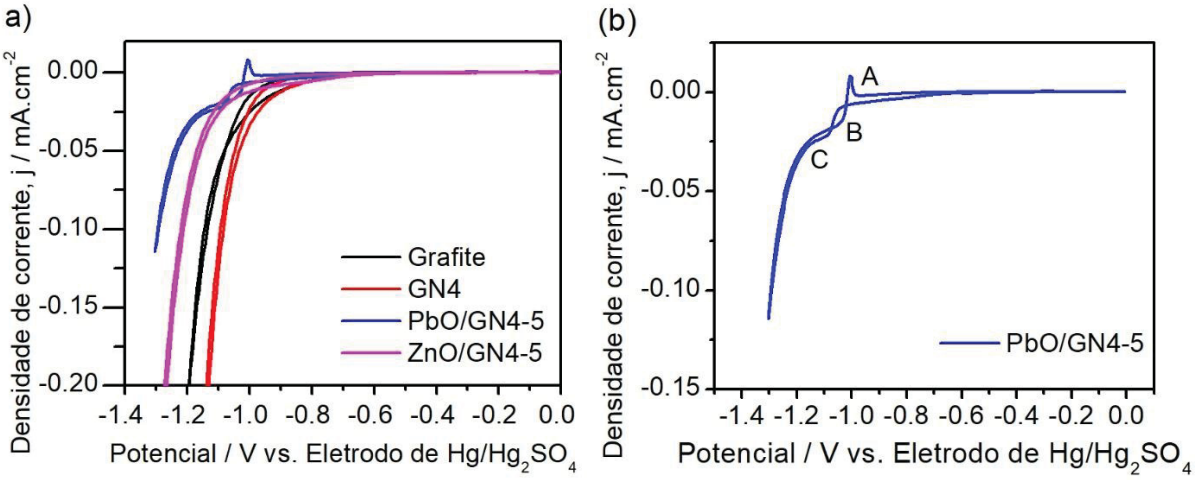
De forma geral, a análise de BET confirmou que no método de moagem em duas etapas foi possível esfoliar o grafite com ureia na primeira etapa e na segunda etapa, incorporar os óxidos nos poros da sua estrutura, a custo da diminuição da área superficial. Os carbonos foram então analisados quanto efeito na reação de evolução de hidrogênio.

5.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DOS CARBONOS: VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC) E AVALIAÇÃO DA TAXA DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO (HER) POR VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS (VLP)

Na FIGURA 46A mostram-se os voltamogramas do 5° ciclo do grafite precursor (a partir da qual verificou-se a estabilidade dos eletrodos pela superposição das curvas), para o GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5. Exceto para a amostra de PbO/GN4-5, em todas as outras amostras não há reações além da evolução de H_2, mostrada anteriormente na equação (6), a qual representa uma reação paralela cuja consequência é a perda de água da bateria.

Considerando que as reações no NAM ocorrem em potenciais de -0,86 à -1,36 V vs. Hg/Hg_2SO_4 (HONG et al., 2014), os eletrodos mostraram-se eletroquimicamente estáveis no potencial de operação.

FIGURA 46 – GRÁFICO DAS CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA NA FAIXA DE POTENCIAL DE - 1,3 A 0 V, PARA O 5° CICLO, EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 5 mol. L^{-1} E VELOCIDADE 5 $mV{\cdot}s^{-1}$ PARA: A) DOS ELETRODOS DE GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5; B) REAÇÕES ELETRODO PbO/GN4-5.



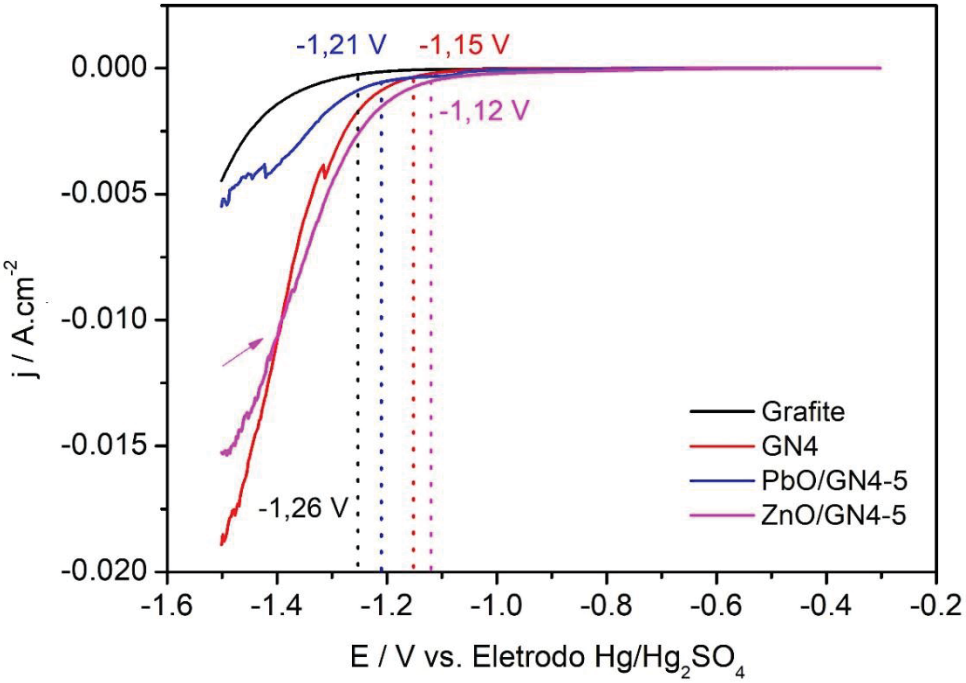
FONTE: A autora (2021).

No caso do PbO/GN4-5, de acordo com Pavlov (2017), as reações no eletrodo refletem as reações faradaicas de oxidação de Pb para $PbSO_4$ (A) e a redução subsequente de $PbSO_4$ para Pb (B), além da reação de evolução de H_2 (C), conforme mostra a FIGURA 46B. Essas são reações comuns de operação que ocorrem no NAM. Assim, foram conhecidas as reações de oxidação-redução no potencial de operação.

Adicionalmente, curvas de VLP comparativas de eletrodos com adição de apenas grafite e com adição dos diferentes compósitos foram obtidas para investigar

o comportamento dos carbonos na reação de evolução de hidrogênio (HER), na FIGURA 47.

FIGURA 47 – GRÁFICO DAS CURVAS DE VLP NA FAIXA DE POTENCIAL DE - 1,6 A -0,2 V, EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 5 mol. L^{-1}, VELOCIDADE 5 $mV \cdot s^{-1}$ E AGITAÇÃO DE 40 RPM PARA OS COMPÓSITOS E O GRAFITE COMERCIAL.



FONTE: A autora (2021).

A polarização por ativação pode ser interpretada como uma barreira energética para a reação de transferência de cargas (GENTIL, 1996). Quando a espécie química se torna anódica em relação ao hidrogênio presente na solução, haverá desprendimento de H_2 no cátodo. Isso foi confirmado visualmente, pois no contra eletrodo foi observada a formação de bolhas de gás. Na curva de VLP, o potencial de início da HER é representado pelo início do decaimento da curva.

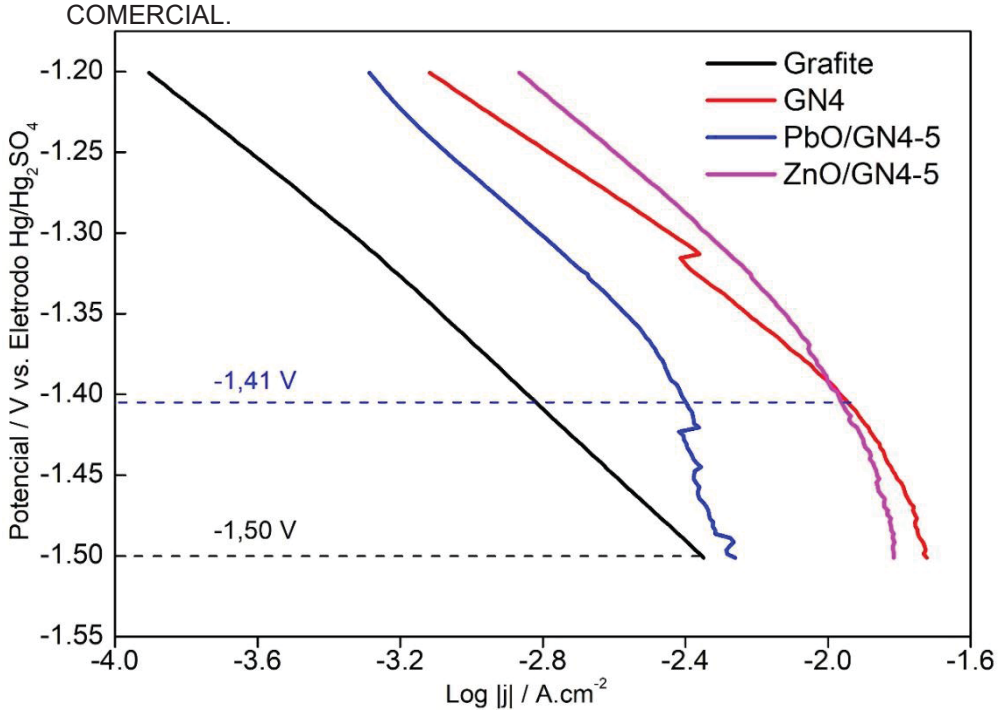
Primeiramente, dois grupos distintos de curvas foram observados na FIGURA 47. A polarização por ativação do grafite e PbO/GN4-5 é mais lenta do que a observada para o GN4 e ZnO/GN4-5. Em comparação com o grafite comercial, o início da HER para o GN4 ocorre antes (em potenciais mais positivos), de -1,15 V vs. Hg/Hg_2SO_4 em relação à -1,26 V, para o grafite. Esse comportamento era esperado, visto que o GN4 exibiu maior área superficial (80,22 $m^2.g^{-1}$) do que o grafite (28,12 $m^2.g^{-1}$) conforme resultados anteriormente discutidos pelo método de BET. Dessa forma, há maior número de sítios para adsorção do hidrogênio, que podem corresponder ao maior número de camadas de grafite esfoliado (GAO et al., 2018) e

a presença de mais defeitos na estrutura do carbono do GN4. O eletrodo com compósito ZnO/GN4-5 apenas diminuiu a taxa da HER (em relação ao GN4) em potenciais abaixo de -1,4 V vs. Hg/Hg_2SO_4 (-0,763 V *vs.* NHE). Esse potencial corresponde ao potencial de redução dos íons de zinco Zn^{2+}, que será acompanhada da oxidação do hidrogênio gasoso (diminuição da HER), conforme a reação da equação (21).

$$Zn^{2+}{}_{(aq)} + H_{2(g)} \rightarrow Zn_{(s)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \quad (21)$$

Já o aditivo PbO/GN4-5 melhorou a repressão da HER em relação ao GN4, se aproximando do grafite comercial. Em termos apenas do efeito do sobrepotencial (vs. eletrodo normal de hidrogênio), mais eficácia do zinco seria esperada, pois o zinco tem o valor mais negativo, -0,77 V, em comparação à - 0,71 V para o Pb (MOSELEY et al., 2018). No entanto, conforme a análise de BET, o ZnO/GN4-5 possui uma área superficial de 28,79 $m^2.g^{-1}$, em comparação à 14,67 $m^2.g^{-1}$ para o PbO/GN4-5. Assim, maior número de sítios de adsorção de hidrogênio e prosseguimento da evolução de H_2 estão disponíveis no ZnO/GN4-5.

FIGURA 48 – GRÁFICO DAS CURVAS DE TAFEL OBTIDAS DAS CURVAS DE VLP NA FAIXA DE POTENCIAL DE - 1,20 A -1,50 V, PARA OS COMPÓSITOS E O GRAFITE COMERCIAL.



FONTE: A autora (2021).

A região de maiores densidades de corrente foi selecionada para quantificar as observações por meio da regressão linear da porção linear nas curvas de Tafel da FIGURA 48 (TANG et al.,2019). As curvas foram obtidas sob agitação e verificou-se instabilidade em potenciais abaixo de -1,4 V nessas condições.

Os parâmetros cinéticos e a região de linearização para cada curva foram ordenados na TABELA 19, relacionados à equação (14). A constante a está relacionada ao tipo de material, rugosidade da superfície e temperatura e a constante b está relacionada à sua velocidade (PAVLOV, 2017). Mostrou-se na FIGURA 48 que todos os compósitos aumentaram a HER se comparados ao grafite.

TABELA 19 – PARÂMETROS CINÉTICOS DA HER.

Eletrodo	Linearização	a (V)	b (V)	R	$j_{-1,36V}$ (mA·cm^{-2})
Grafite	-1,2 a -1,50 V	-1,956	-0,1951	0,9987	0,8866
GN4	-1,2 a -1,41 V	-1,738	-0,1751	0,9921	6,911
PbO/GN4-5	-1,2 a -1,41 V	-1,907	-0,2148	0,9933	2,838
ZnO/GN4-5	-1,2 a -1,41 V	-1,770	-0,1999	0,9972	8,851

FONTE: A autora (2021).

Pelo exame da TABELA 19, apenas a adição de PbO ao GN4 proporcionou decréscimo na densidade de corrente no potencial de -1,36 V (vs. Hg/Hg_2SO_4 em solução de H_2SO_4 5 mol·L^{-1}) no qual se referenciou o potencial no eletrodo negativo da célula chumbo-ácido durante a recarga (HONG et al., 2014). A densidade de corrente j com a incorporação de PbO ao compósito reduziu em 41% em relação ao GN. Assim, os testes eletroquímicos comprovaram a alta eficiência do PbO/GN4-5 produzido na redução da HER.

A TABELA 20 reúne as principais propriedades e características determinadas (ou estimadas) para os carbonos produzidos em comparação ao grafite de partida. Verificou-se que o GN4 produzido mostrou aumento da área superficial (80 m^2.g^{-1}) e estimada redução de tamanho da partícula (< 10 μm), conforme proposto.

TABELA 20 – RESUMO DAS PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5 OTIMIZADOS EM COMPARAÇÃO AO GRAFITE COMERCIAL (CONTINUA).

Análise	Característica / Propriedade	Grafite	GN	PbO/GN	ZnO/GN
DRX	Fases	Grafite	WC, Grafite	PbO Grafite	ZnO Grafite
	Teor não cristalino [%]	-	-	30,6	11,6

TABELA 20 – RESUMO DAS PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO GN, PbO/GN E ZnO/GN OTIMIZADO EM COMPARAÇÃO AO GRAFITE COMERCIAL (CONCLUSÃO).

Análise	**Característica / Propriedade**	**Grafite**	**GN4**	**PbO/GN4-5**	**ZnO/GN4-5**
QUEIMA E FRX	Teor de impurezas [%]	<1%	0,62	-	-
	Principais impurezas	-	Fe, WC	-	-
TGA	Funcionalização com nitrogênio [%]	-	~6	-	-
RAMAN	Razão média I_D/I_G	0,32	0,74	0,90	1,06
	Desvio padrão I_D/I_G	0,09	0,16	0,10	0,21
	Razão média I_{2D}/I_G	0,76	1,19	0,94	0,91
	Desvio padrão I_{2D}/I_G	0,15	0,12	0,07	0,10
MEV	Tamanho da partícula [µm]	~10	< 10	< 3	< 3
BET	Área superficial específica [$m^2.g^{-1}$]	28	80	15	29
CV	Produtos de reações no eletrodo	H_2	H_2	H_2, $PbSO_4$, Pb	H_2
VLP	Potencial de início de HER vs. Hg/Hg_2SO_4 [V]	-1,26	-1,15	-1,21	-1,12
	Densidade de corrente [$mA.cm^{-2}$] a -1,36 V	0,8866	6,911	2,838	8,851

FONTE: A autora (2021).

Após a incorporação dos óxidos, o efeito de redução da ASE era esperado, mas a área superficial do PbO/GN4-5 sofreu grande redução para 15 $m^2.g^{-1}$ e apenas o ZnO/GN4-5 manteve a ASE similar ao grafite de partida, de 29 $m^2.g^{-1}$. No entanto, ambos tiveram diminuição dos tamanhos de partícula, as quais nesse trabalho pode apenas ser estimada em < 3 µm. O GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 caracterizados prosseguiram para a aplicação proposta, nas placas negativas de células chumbo-ácido

5.7 PRODUÇÃO DAS CÉLULAS CHUMBO-ÁCIDO P/N/P

5.7.1 Umidade e densidade da pasta

O teor de umidade antes do processo de cura afeta a taxa de oxidação do chumbo livre: a quantidade de água nos poros da pasta deve diminuir para que o oxigênio tenha acesso ao Pb livre e a oxidação ocorra (PAVLOV, 2017). A TABELA 21 contém os teores de umidade das pastas negativas produzidas.

TABELA 21 – TEORES DE UMIDADE DAS PASTAS PRODUZIDAS.

Parâmetro	Amostra				
	Conv.	Grafite	GN4	PbO/GN4-5	ZnO/GN4-5
Umidade pasta (%)	10,89	11,42	11,53	11,74	12,12
Umidade antes do túnel (%)	9,93	9,35	10,48	9,76	9,65
Umidade após túnel (%)	7,57	9,09	10,37	9,22	8,17
Densidade da pasta (g.cm^{-3})	4,39	4,18	4,19	4,20	4,20

FONTE: A autora (2021).

Conforme Pavlov (2017), o teor de umidade adequado da pasta seria de 11 – 12 % para que o processo de cura seja eficiente; a consistência e densidade da massa também são diretamente afetadas pelo teor. Nas formulações com 0,50 % de aditivo de carbono verificou-se a necessidade de adicionar mais água (máx. de 10 mL) durante a produção da pasta. Após o empaste, o teor também foi controlado para ajuste da temperatura do túnel; o teor adequado de umidade após o túnel de secagem é de 9,5 – 10 % (para 100 % de umidade relativa na câmara de cura) para que as forças de adesão (entre os cristais da massa curada) e coesão (entre a massa e a grade) sejam otimizadas; no entanto, o nível mínimo recomendado é de 6 % (PAVLOV, 2017). A umidade da placa convencional foi a menor obtida devido ao ajuste inicial da temperatura do túnel (primeira batelada produzida), a qual foi reajustada. Já a densidade das pastas negativas usualmente está entre 4,10 – 4,50 g·cm^{-3}, conforme Pavlov (2017) e, portanto, todas as pastas estão em conformidade. Uma baixa variação dos parâmetros foi observada entre as pastas, o que pode ser atribuído ao efeito do aditivo, mas todas se mantêm próximas ao recomendado na literatura.

5.7.2 DRX e teor de Pb livre das placas curadas

As principais fases identificadas e os teores correspondentes nas placas curadas negativas obtidos pelo método de Rietveld são indicados na TABELA 22.

TABELA 22 – TEORES DOS COMPOSTOS DAS PLACAS NEGATIVAS PRODUZIDAS.

Composto	Conv.	Grafite	GN4	PbO/GN4-5	ZnO/GN4-5
3PbO.PbSO$_4$.H$_2$O, 3BS (%)	48,9	46,1	49,8	47,3	49,7
α-PbO (%)	49,6	48,2	46,7	48,1	45,1
β-PbO (%)	-	-	0,130	0,110	-
Pb Livre (%)	4,10	2,35	3,10	4,10	3,20
Pb$_{10}$ (CO$_3$)$_6$ (OH)$_6$, Plumbonacrita (%)	0,570	1,11	0,330	0,440	1,63

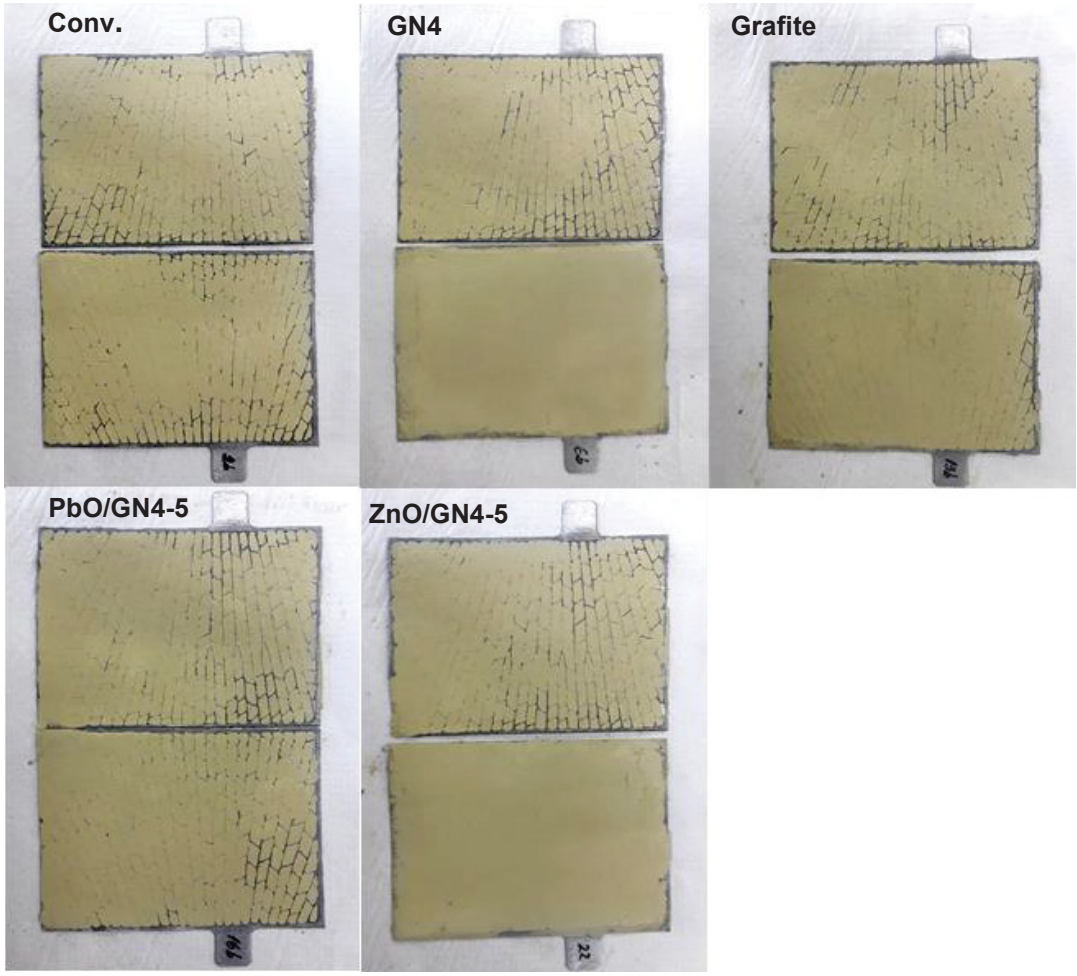
FONTE: A autora (2021).

Como esperado, todas as placas têm como componentes majoritários os cristais de sulfato tribásico de chumbo ou 3BS ($3PbO.PbSO_4.H_2O$) e o monóxido de chumbo tetragonal, o litargírio (α-PbO). O teor de Pb livre das placas foi determinado pelo método químico e manteve-se dentro do recomendado pela literatura, menor do que 5%. Um dos tipos de carbonatos hidratados de chumbo, a plumbonacrita ($Pb_{10}(CO_3)_6(OH)_6$), também é um componente comum, resultante da reação de $Pb(OH)_2$ da pasta com o CO_2 do ar durante o processo de cura, além de monóxido de chumbo ortorrômbico, o massicote, (β-PbO) ambos obtidos em frações insignificantes.

As composições de fases não sofrem variações significativas entre as placas produzidas e são coerentes com as composições de fases de placas do mercado.

Na FIGURA 49, as placas negativas após a cura são mostradas. Todas exibiram qualidade, em termos de aderência da massa à grade.

FIGURA 49 – FOTOGRAFIAS DAS PLACAS NEGATIVAS CURADAS: CONV. E COM ADIÇÃO DE 0,50 % (EM RELAÇÃO AO ÓXIDO DE CHUMBO) DE GN4; GRAFITE; PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5.



FONTE: A autora (2021).

5.7.3 Macroporosidade da placa curada

O sistema poroso, constituido pelos macroporos (0,05 a 5 μm) e microporos (2 nm) da placa curada controlam a difusão da solução eletrolítica e representam a área geométrica disponível para esse fluxo de ácido até os sítios ativos internos da placa. Uma placa com excesso de poros é quebradiça e não possui resistência mecânica; já as placas com poucos poros não permitem o fluxo adequado do ácido, o que resulta em baixa capacidade. Os resultados de macroporosidade das placas curadas encontram-se na TABELA 23.

TABELA 23 – MACROPOROSIDADE DAS PLACAS CURADAS NEGATIVAS.

Placa negativa	Macroporosidade (%)
Convencional	44,77
Grafite	44,79
GN4	44,95
PbO/GN4-5	43,41
ZnO/GN4-5	44,65

FONTE: A autora (2021).

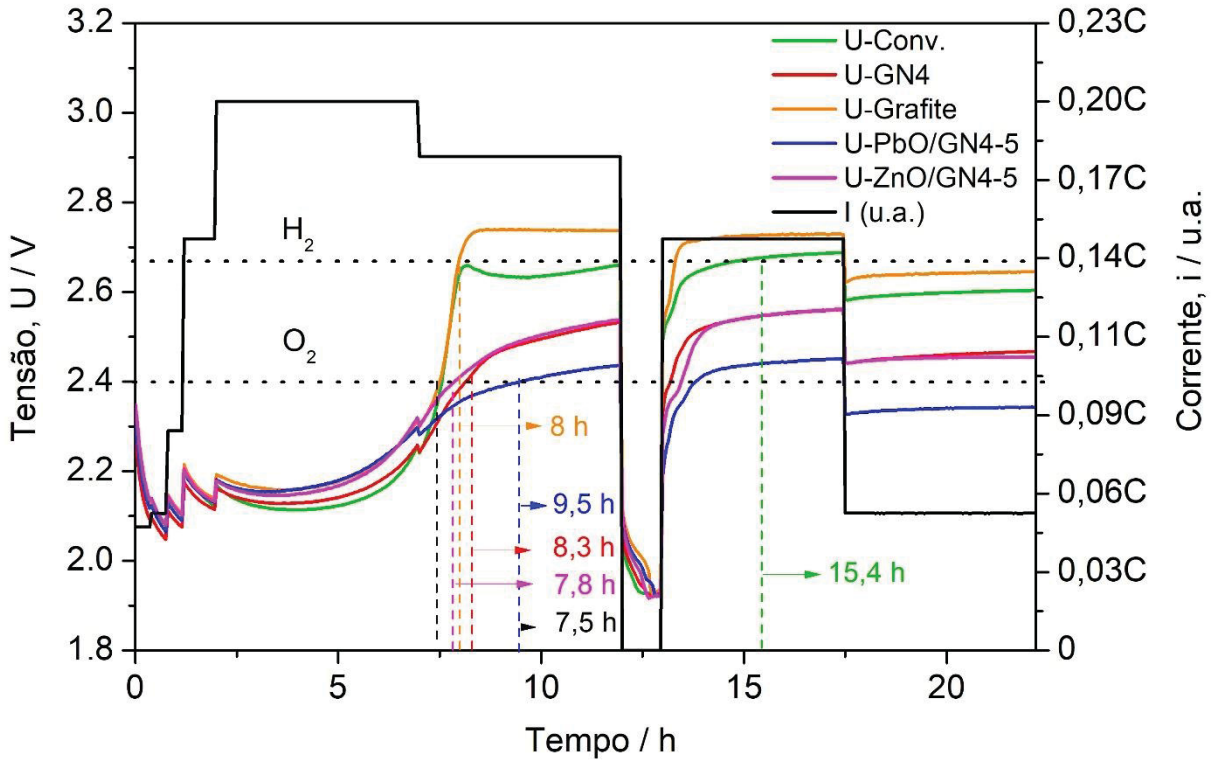
Geralmente essa fração volumétrica de macroporos corresponde de 40 a 60% do volume da placa (FERG; LOYSON; RUST, 2005). As frações de macroporosidade são coerentes com a literatura sem variações relevantes entre as bateladas.

O objetivo dos ensaios durante a produção das placas foi controlar a qualidade e assim verificar a reprodução de placas com as mesmas características de placas do mercado. Verificou-se assim que o processo de produção foi eficiente e que as placas são adequadas para avaliação dos aditivos produzidos.

5.8 FORMAÇÃO DE CÉLULAS P/N/P CHUMBO-ÁCIDO

Na FIGURA 50 dispõe-se o perfil comparativo representativo médio das células: convencionais; e células com 0,50 % (em relação ao óxido de chumbo) de grafite; GN4; PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 durante a formação. Durante a primeira carga, a energia fornecida deve ser utilizada na conversão dos cristais de $PbSO_4$, PbO e 3BS em Pb esponjoso e o aumento da tensão pode provocar perdas energéticas. Observa-se que as células com aditivos GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 atingem menores tensões após 7 h de formação em comparação a células com grafite e convencionais.

FIGURA 50 – PERFIL DA TENSÃO E CORRENTE DE FORMAÇÃO, REALIZADA EM 22,2 HORAS COM CORRENTE VARIÁVEL, EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA AS CÉLULAS P/N/P.



FONTE: A autora (2021).

De acordo com Swogger et al. (2014), isso indica uma estrutura menos resistiva, a qual carregará mais facilmente. Em torno de 7,5 h de formação, a célula convencional e a célula com grafite atingem o potencial de evolução de O_2 (≈2,4 V). No caso da célula com aditivos de ZnO/GN4-5, GN4 e PbO/GN4-5 esse potencial é atingido após 7,8 h, 8,3 h e 9,5 h, respectivamente. Nas placas positivas, a geração de O_2 tem efeito destrutivo na massa ativa positiva comprometendo a eficiência de carga; isso significa que as células com esses aditivos permanecem mais tempo em um estado de alta eficiência de carga.

Em relação ao potencial para evolução de H_2, em ≈ 2,67 V, atingiu-se o valor na célula com grafite logo após 8 h de formação e na célula convencional após ≈15,4 h de formação. Já as células com aditivos GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 não atingiram esse potencial até o fim da formação. De forma similar, isso pode indicar que a placa negativa permanece mais tempo em bom estado de saúde, sem sobreaquecimento e desprendimento de H_2 e assim, aumenta-se a eficiência de carga. Isso pode indicar a absorção de hidrogênio e armazenamento na superfície do aditivo (SWOGGER et al., 2014). A análise do processo de formação das placas indicou que

os três aditivos produzidos, GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 provocaram mudanças na microestrutura do material ativo negativo, de forma a aumentar a eficiência do processo de formação, pois requerem menor tensão para aceitar a mesma corrente e assim, já conferem uma propriedade favorável ao material ativo. Essa análise foi correlacionada aos resultados seguintes, na qual se verificou a tensão em circuito aberto atingida após a formação e 12 h de repouso e os rendimentos dos materiais ativos.

5.9 CAPACIDADE REAL EM REGIME DE VINTE HORAS ($C_{r,20}$) E RESERVA DE CAPACIDADE REAL (RC_r)

Na TABELA 24, encontram-se os valores médios de $C_{r,20}$, obtidos a partir da triplicata. O rendimento do material ativo (ou capacidade específica), η, também foi obtido para a placa negativa (estimada pela massa da placa curada).

TABELA 24 – ENSAIO DE $C_{r,20}$: PARÂMETROS E RESULTADOS DAS CÉLULAS DE 2V CONVENCIONAL E COM 0,50 % DE: GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5.

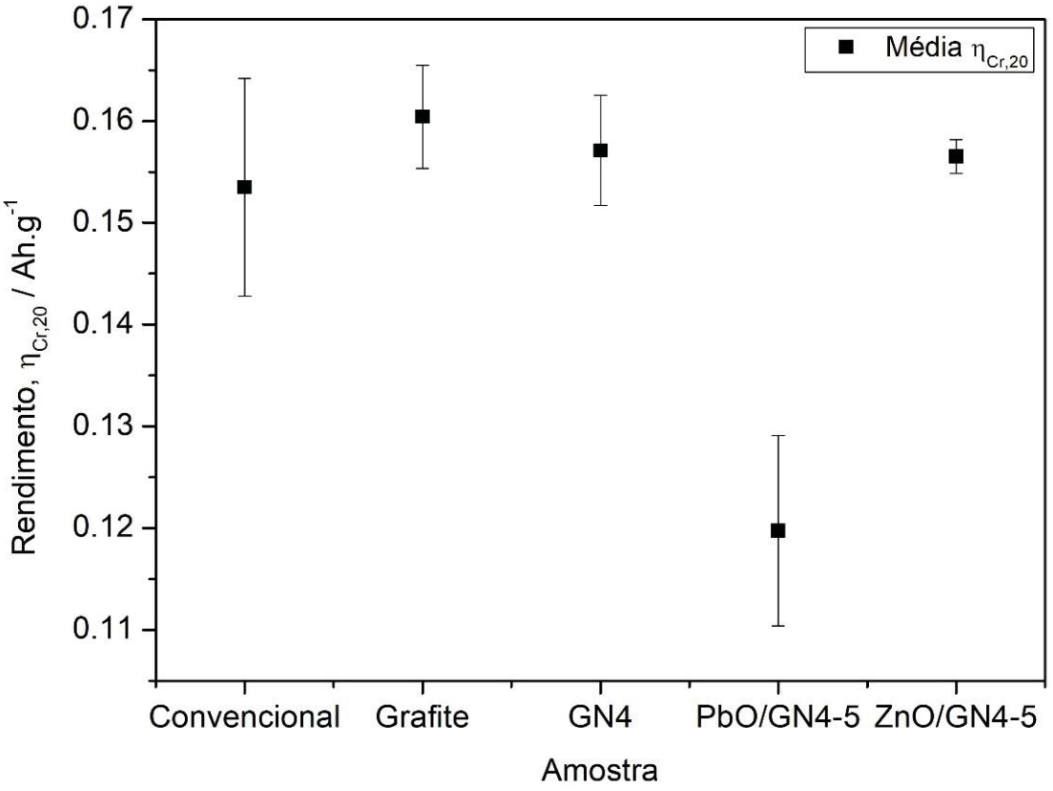
Parâmetro	**Célula**				
	Convencional	**Grafite**	**GN4**	**PbO/GN4-5**	**ZnO/GN4-5**
$U_{inicial}$ (V)	2,12	2,15	2,12	2,13	2,13
$\overline{C}_{r,20}$(Ah)	12,57 ± 1,10	12,27 ± 0,16	12,54 ± 0,81	9,26 ± 0,48	12,15 ± 0,62
$\overline{\eta}$ (Ah.g^{-1})	0,153 ± 0,011	0,160 ± 0,005	0,157 ± 0,005	0,120 ± 0,009	0,156 ± 0,002

FONTE: A autora (2021).

As tensões iniciais (U_{nicial}) após repouso de 12 h mostram que as células se encontravam plenamente carregadas (tensão igual ou superior à 2,12 V) antes das medidas de $C_{r,20}$. A perda de massa de algumas placas provocada durante o manuseio na soldagem pode afetar a magnitude dos desvios padrões. De forma geral, as células com adição de grafite, GN4 e ZnO/GN4-5 atingiram rendimentos do material ativo próximos, dentro da variação da média da célula convencional: 0,160 ± 0,005 Ah.g^{-1}, 0,157 ± 0,005 Ah.g^{-1} e 0,156 ± 0,002 Ah.g^{-1} em comparação à 0,153 ± 0,011 Ah.g^{-1} para a célula convencional, respectivamente. No entanto, a célula com adição de PbO/GN4-5 revelou rendimento do material ativo menor, de 0,120 ± 0,009 Ah.g^{-1} em relação à todas as formulações.

Na FIGURA 51, é possível visualizar os valores médios do rendimento nesse teste e seus desvios padrões.

FIGURA 51 – RENDIMENTO DA MASSA CURADA NO ENSAIO DE CAPACIDADE EM REGIME DE VINTE HORAS PARA AS CÉLULAS DE 2 V CONVENCIONAL E COM 0,50 % DE: GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5.



FONTE: A autora (2021).

Assim, pode-se concluir que a adição de GN4 e ZnO/GN4-5 não afeta a capacidade da bateria, mas o aditivo PbO/GN4-5 provoca uma redução significativa da $C_{r,20}$. Os resultados de reserva de capacidade real são dispostos na TABELA 25. Em algumas amostras (Convencional, GN4 e PbO/GN4-5) foi verificado o curto interrompido nas alças (orelhas) soldadas ao travessão da célula. Nessa condição, a célula pode fornecer energia normalmente durante descargas lentas, como a $C_{r,20}$, mas a maior densidade de corrente exigida pela RC_r pode agravar o problema. De forma a preservar a qualidade das placas para o teste de durabilidade, o teste não foi repetido na mesma célula e as placas com solda frágil foram eliminadas do conjunto de três amostras.

Conforme os valores de rendimento, novamente as amostras com aditivos grafite, GN4 e ZnO/GN4-5 exibiram desempenhos similares no teste de reserva de capacidade real, dentro da variação da amostra convencional, conforme a FIGURA

52. No entanto, para a amostra de PbO/GN4-5, η = 0,095 ± 0,006 Ah.g^{-1} e portanto esse aditivo tem efeitos de redução da reserva de capacidade real.

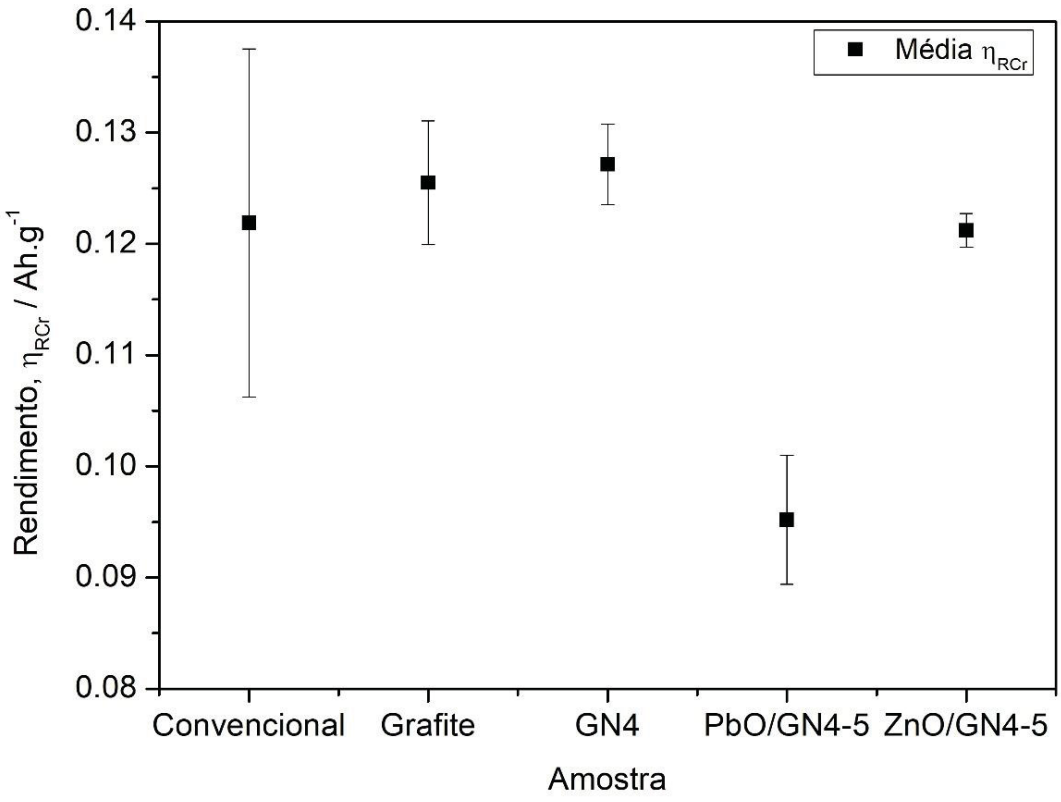
TABELA 25 – ENSAIO DE RC_r: PARÂMETROS E RESULTADOS.

Parâmetro	**Célula**				
	Convencional	**Grafite**	**GN4**	**PbO/GN4-5**	**ZnO/GN4-5**
$U_{inicial}$ (V)	2,12	2,13	2,12	2,13	2,13
$\overline{RC_r}$ (min)	122 ± 16	115 ± 9	122 ± 7	89 ± 12	116 ± 6
$\overline{\eta}$ (Ah.g^{-1})	0,122 ± 0,016	0,126 ± 0,006	0,127 ± 0,004	0,095 ± 0,006	0,121 ± 0,002

FONTE: A autora (2021).

Novamente, os altos desvios padrões observados podem ser atribuídos a possíveis perdas de material durante o manuseio na soldagem das placas.

FIGURA 52 – RENDIMENTO DA MASSA CURADA NO ENSAIO DE RESERVA DE CAPACIDADE AS CÉLULAS DE 2 V CONVENCIONAL E COM 0,50 % DE: GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5.



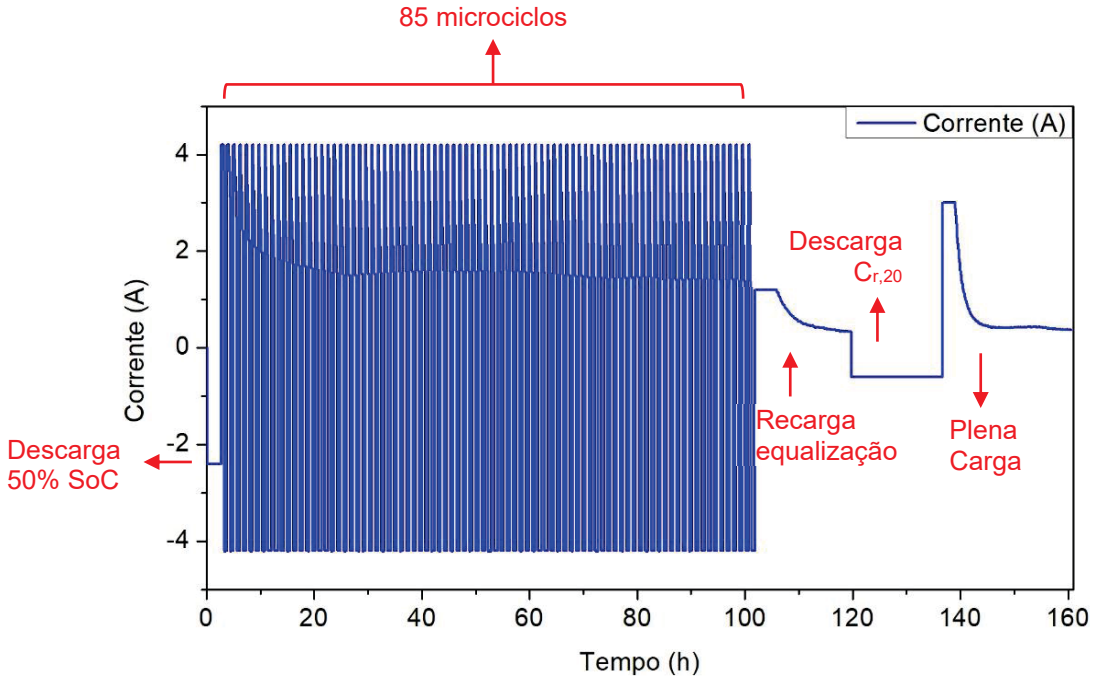
FONTE: A autora (2021).

Em resumo, nessa avaliação, o grafite, GN4 e ZnO/GN4-5 não afetaram a $C_{r,20}$ e RC_r da célula, mas o PbO/GN4-5 conferiu redução no desempenho nesses testes.

5.10 TESTE DE DURABILIDADE EM CICLOS 17,5 % DoD

No caso das amostras Convencional e GN4, apenas duas placas de cada formulação prosseguiram para o teste de durabilidade após o ajuste da solda. Na FIGURA 53, representa-se o algoritmo de um ciclo do teste para uma célula P/N/P representativa (12 Ah), indicando suas etapas.

FIGURA 53 – GRÁFICO DO PERFIL DA CORRENTE EM UM CICLO DE 85 MICROCICLOS DO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 % PARA UMA CÉLULA CONVENCIONAL DE 12 Ah.

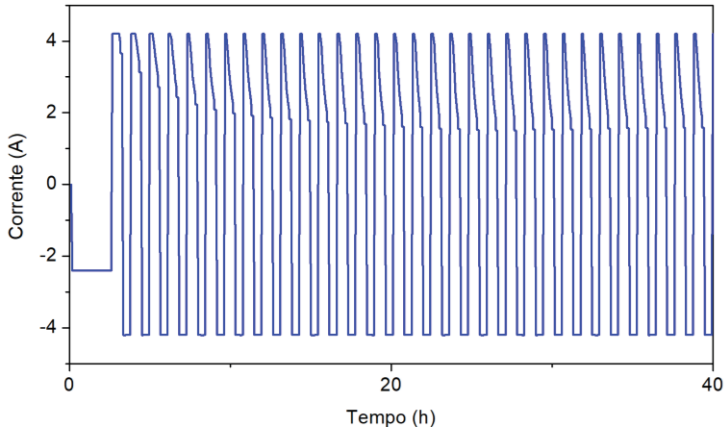


FONTE: A autora (2021).

Conforme observado, a célula em estado de plena carga foi preparada para estado parcial de carga de 50 %. Nesse caso, a corrente utilizada foi de $4.I_{r,20}$ (Por exemplo, 4.0,6 A = 2,4 A), durante 2,5 h, ou seja, retiraram-se 6 Ah. No estado parcial, a célula foi submetida aos 85 microciclos, visualizados na FIGURA 54: carga de 40 minutos com 2,4 V (com corrente limitada à $7.I_{r,20}$ = 4,2 A), com reposição de carga variável conforme os microciclos, de até 23 % seguida de descarga de 30 minutos com corrente de $7.I_{r,20}$, na qual se descarrega 17,5 % da energia inicial. Ou seja, durante o teste as células tiveram oscilação do estado descarregado de no máximo 55,5 % para o estado recarregado de no máximo 73 %, conforme o funcionamento que se pretende simular de um veículo operando em estado parcial de carga. A principal resposta desse teste de durabilidade é a queda de tensão sofrida ao final da

descarga de 17,5 % DoD, ao decorrer dos 85 microciclos (FERNANDEZ, 2020). Nesse processo, com sucessivas recargas incompletas durante os microciclos, há tendência para a formação de cristais de sulfato irreversíveis. Os aditivos de carbono têm o efeito esperado de retardar o processo, aumentando a durabilidade da célula, conforme relatado. No entanto, os resultados não foram positivos para todas as formulações.

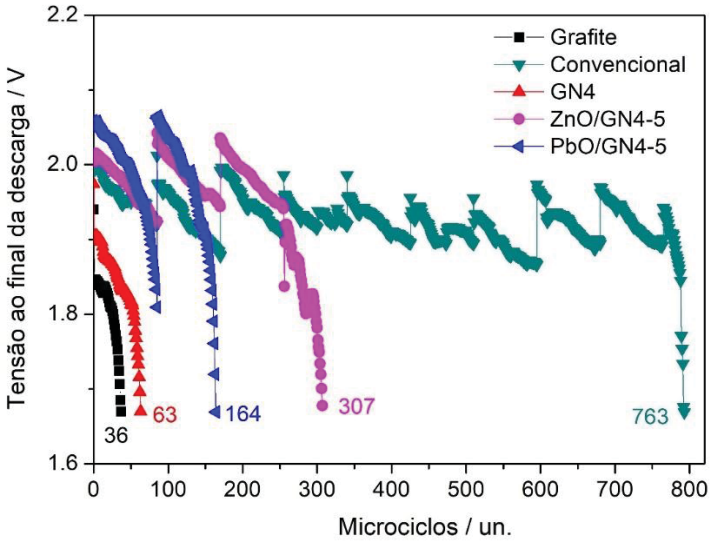
FIGURA 54 – GRÁFICO DO PERFIL DE CORRENTE EM UM CICLO DO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 %: DETALHE DOS MICROCICLOS PARA UMA CÉLULA CONVENCIONAL DE 12 Ah.



FONTE: A autora (2021).

Na FIGURA 55, podem ser visualizadas as tensões ao final das descargas, para as células mais representativas de cada triplicata (resultado médio excluindo-se falhas de solda).

FIGURA 55 – GRÁFICO DA TENSÃO AO FINAL DA DESCARGA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 % PARA AS CÉLULAS CONVENCIONAL E COM ADIÇÃO DE 0,50 % (EM RELAÇÃO AO ÓXIDO DE CHUMBO) DE GRAFITE; GN4; PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5, COM INDICAÇÃO DOS MICROCICLOS SUPORTADOS.



FONTE: A autora (2021).

Na TABELA 26, são dispostos a tensão inicial, os microciclos e ciclos atingidos para cada formulação testada.

TABELA 26 – ENSAIO DE DURABILIDADE 17,5 % DoD: PARÂMETROS E RESULTADOS MÉDIOS.

Parâmetro	**Célula**				
	Convencional	**Grafite**	**GN4**	**PbO/GN4-5**	**ZnO/GN4-5**
Tensão inicial (V)	2,15	2,15	2,14	2,14	2,22
Microciclos máx. (un).	793	36	63	164	307
Ciclos máx. (un.)	9	-	-	1	3

FONTE: A autora (2021).

A célula convencional, a qual contém apenas 0,15 – 0,25 % de negro de fumo do expansor atingiu 9 ciclos completos. O desempenho inferior das células aditivadas em relação à célula convencional indicou a ocorrência de um efeito prejudicial dos aditivos testados à durabilidade da célula. Boden et al. (2010) já reportaram menor durabilidade em relação a células controle para misturas de carbono ativado (1 % em relação ao óxido de chumbo) e grafite (1 % em relação ao óxido de chumbo) e mencionaram a dificuldade de determinar as concentrações ótimas de forma sistemática. Ou seja, a combinação e os teores do negro de fumo do expansor e dos aditivos produzidos a partir do mesmo precursor comercial pode ter prejudicado a comparação. No entanto, resultados positivos em relação à durabilidade das células foram obtidos para os aditivos produzidos em relação ao grafite comercial.

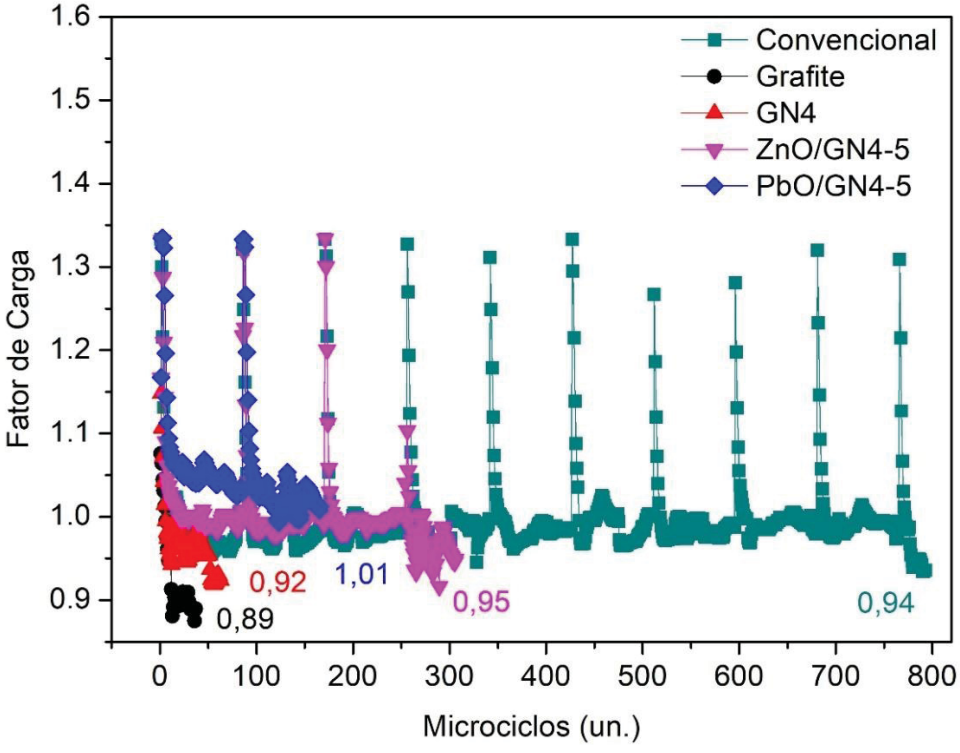
A célula com adição de 0,50 % de grafite (em relação ao LO) atingiu apenas 36 microciclos exibindo o mesmo perfil de queda acelerada de tensão do que a célula com aditivo GN4, a qual durou no máximo, 63 microciclos, ou seja, ambas não completaram um ciclo inteiro. No entanto, ainda ocorreu aumento de 75 % na durabilidade para a célula de GN4 em relação ao aditivo comercial. As células com adição de PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 mostraram desempenho superior às células com grafite comercial, com duração de 164 e 307 microciclos, resultando em um aumento de 328 % e 752 % na durabilidade em relação ao grafite comercial. Esses resultados comprovam as modificações realizadas no aditivo comercial, as quais proporcionaram melhoria na durabilidade das células.

A avaliação do fator de carga durante os microciclos também foi realizada para comparar a aceitação de carga das células no momento da falha (BOUABIDI;

ABID; DRISS, 2015). O fator de carga é obtido dividindo-se a energia carregada pela energia descarregada em um microciclo, na análise resultante na FIGURA 56.

Na FIGURA 56 observa-se que o fator de carga para as células convencionais, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 a cada ciclo inicia-se em torno de 1,3 e se estabiliza em torno de 1,0. No momento da falha, a célula de PbO/GN4-5 ainda mantinha FC de 1,01, enquanto a célula convencional atingiu 0,94 e a célula de ZnO/GN4-5, 0,95, o que pode indicar que a célula PbO/GN4-5 ainda aceitava carga no momento da falha. No caso das células contendo os aditivos grafite e GN4, os fatores de carga já têm início abaixo de 1,2, o que indica que essas formulações já tiveram redução da aceitação de carga desde o início do teste. Depois, mostraram uma queda para 0,89 e 0,92, respectivamente. Nessa análise, contatou-se que a faixa de 0,89 – 0,95 de FC que pode indicar que a aceitação de carga foi prejudicada; essa faixa foi muito ampla, o que pode indicar ação de fenômenos de falhas diferentes. Esses valores são altos em comparação à literatura, a qual mostra falhas ao atingir FC abaixo de 0,8 (BOUABIDI; ABID; DRISS, 2015). Na TABELA 27, os fatores de carga são comparados.

FIGURA 56 – GRÁFICO DO FATOR DE CARGA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD EM ESTADO PARCIAL DE CARGA DE 50 % COM DETALHE PARA O FATOR DE CARGA NO MOMENTO DA FALHA PARA AS CÉLULAS COM ADIÇÃO DE 0,50 % (EM RELAÇÃO AO PbO) DE GRAFITE, GN4, PbO/GN4-5 E ZnO/GN4-5.



FONTE: A autora (2021).

TABELA 27 – ENSAIO DE DURABILIDADE 17,5 % DoD: FATORES DE CARGA INICIAIS E NO MOMENTO DA FALHA.

Parâmetro	**Célula**				
	Convencional	**Grafite**	**GN4**	**PbO/GN4-5**	**ZnO/GN4-5**
Fator de carga inicial	1,33	1,07	1,15	1,33	1,32
Fator de carga na falha	0,94	0,89	0,92	1,01	0,95

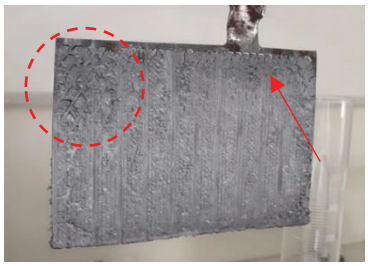
FONTE: A autora (2021).

Adicionalmente, o estudo da causa de falha das células foi posteriormente realizado para esclarecimento dos efeitos de cada aditivo testado na placa negativa da célula chumbo-ácido e para suportar as observações realizadas quanto ao fator de carga discutidas nessa seção.

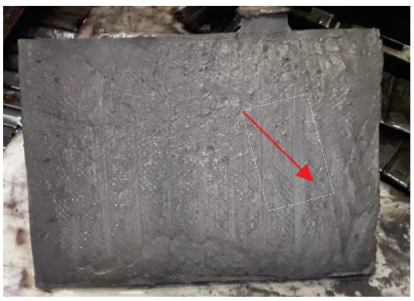
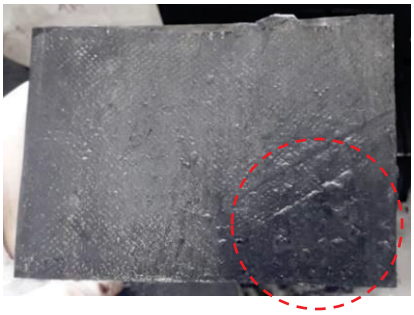
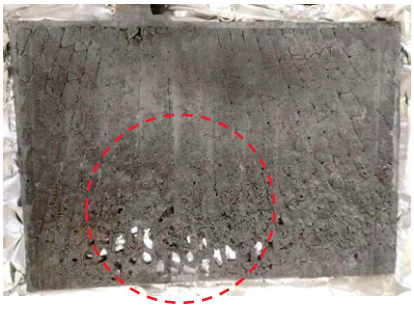
5.11 ANÁLISE DE FALHA APÓS DESMONTAGEM (*TEAR DOWN*) DAS CÉLULAS

No QUADRO 2 são mostradas as imagens e as observações dos aspectos visuais destacados das placas positivas e negativas após a morte das células testadas e posterior desmontagem no ensaio de durabilidade em ciclos 17,5 % DoD.

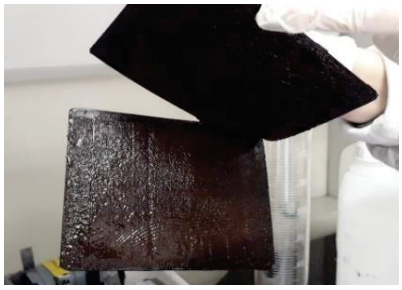
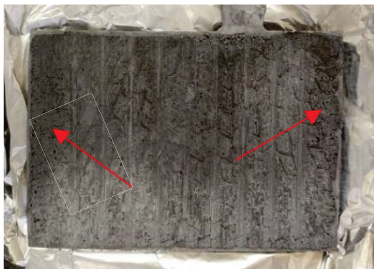
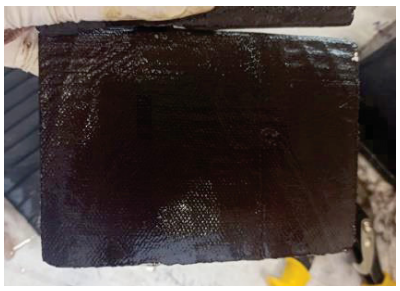
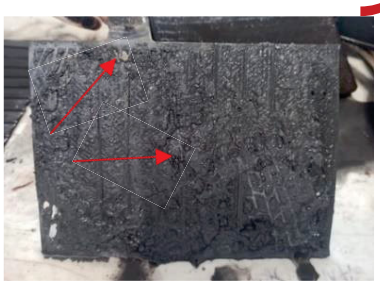
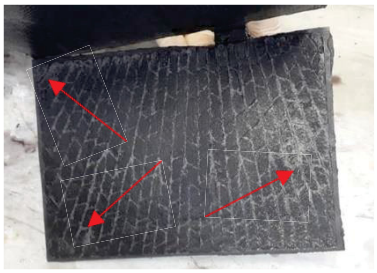
QUADRO 2 – FOTOGRAFIAS E CARACTERÍSTICAS VISUAIS DAS PLACAS POSITIVAS E NEGATIVAS DAS CÉLULAS APÓS DESMONTAGEM (CONTINUA).

Célula	Placa Positiva	Placa Negativa
Conv. - 1	 Observado o início de desprendimento de material ativo, mas sem corrosão da grade positiva ou turbidez do ácido.	 Presença de trincas na parte superior da placa (*shrinkage*), leve desprendimento do material ativo negativo.
Conv. - 2	 Aparente início de amolecimento do material ativo positivo.	 Identificadas trincas no material ativo (*shrinkage*) na parte inferior da placa.

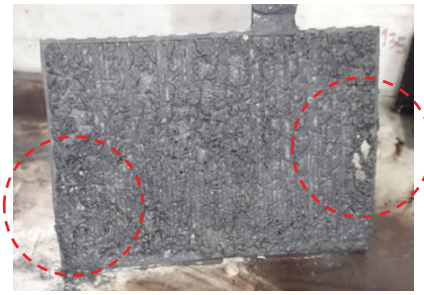
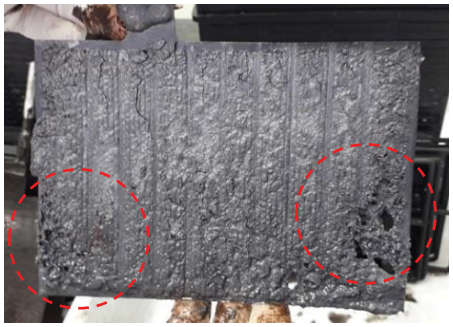
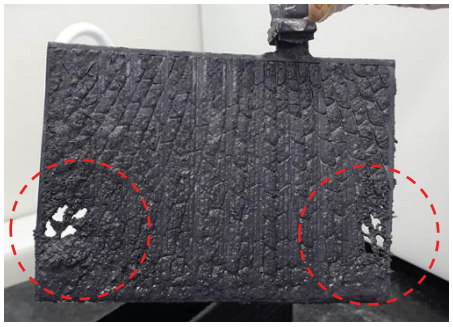
QUADRO 2 – FOTOGRAFIAS E CARACTERÍSTICAS VISUAIS DAS PLACAS POSITIVAS E NEGATIVAS DAS CÉLULAS APÓS DESMONTAGEM (CONTINUAÇÃO).

Célula	Placa Positiva	Placa Negativa
Grafite 1		 Observado o início da desintegração do material ativo.
Grafite 2		 Presença de material ativo negativo saliente.
Grafite 3		 Identificação de bolhas na parte inferior direita da placa.
GN4 1		 Identificados o desprendimento e desintegração do material ativo na parte inferior da placa.

QUADRO 2 – FOTOGRAFIAS E CARACTERÍSTICAS VISUAIS DAS PLACAS POSITIVAS E NEGATIVAS DAS CÉLULAS APÓS DESMONTAGEM (CONTINUAÇÃO).

Célula	Placa Positiva	Placa Negativa
GN4 2		 Observada a desintegração do material ativo nas bordas da placa.
PbO/GN4-5 1		  Foi observado o material ativo saliente e desintegrado.
PbO/GN4-5 2		 Contorno visível das grades, o que pode indicar problemas de formação. Nessa placa ocorreu curto-circuito.
PbO/GN4-5 3		 Observado o desprendimento e desintegração do material ativo nas bordas da placa.

QUADRO 2 – FOTOGRAFIAS E CARACTERÍSTICAS VISUAIS DAS PLACAS POSITIVAS E NEGATIVAS DAS CÉLULAS APÓS DESMONTAGEM (CONCLUSÃO).

Célula	Placa Positiva	Placa Negativa
ZnO/GN4-5 1		 Identificados o desprendimento e desintegração do material ativo principalmente nas bordas da placa.
ZnO/GN4-5 2		 Novamente foram observados o desprendimento e desintegração do material ativo principalmente nas bordas da placa.
ZnO/GN4-5 3		 Mesmo padrão de desprendimento e desintegração do material ativo principalmente nas bordas da placa.

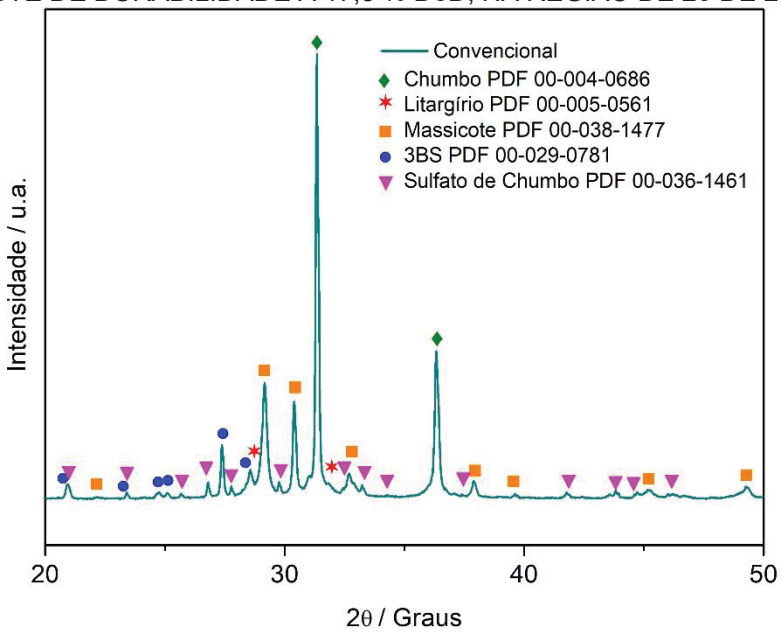
FONTE: A autora (2021).

Por meio do QUADRO 2, constatou-se que não houve destruição dos filetes das grades positivas, indícios de corrosão agravada nas placas positivas. Com exceção da placa Convencional - 1 (Conv. - 1), todas as placas positivas encontraram-se íntegras, sem desprendimento do material ativo positivo. Essa formulação atingiu o maior número de ciclos, o que confirmou que a placa negativa convencional exibiu

maior desempenho, a ponto de prejudicar a placa positiva em excesso, antes de falhar. De forma geral, as fotografias indicam que possivelmente a placa negativa foi a limitante nesse teste, conforme projetado. Os indícios visuais de falha foram agravados nas bordas e parte inferior das placas. Os elétrons fluem a partir dos filetes coletores da grade e distribuem-se pela superfície da placa, direcionados à alça (orelha) ou a partir dela; o caminho da corrente para as extremidades opostas à alça da placa é maior e foi dificultado conforme a ciclagem se procedeu. Além disso, o ácido se concentra no fundo do vaso (estratificação do ácido) e agrava a precipitação de $PbSO_4$ na parte inferior da placa.

Após o procedimento de lavagem das placas, realizou-se a identificação de fases das placas negativas por DRX, na qual obteve-se o difratograma representativo para cada material ativo negativo após a falha.

FIGURA 57 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA CONVENCIONAL APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°.

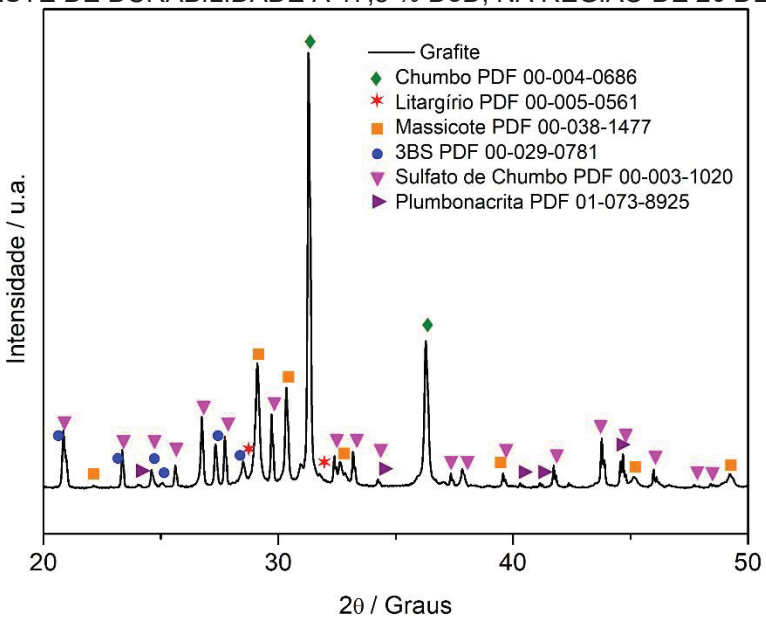


FONTE: A autora (2021).

As placas negativas após a formação consistem em 92-94 % de Pb esponjoso. Quando descarregada, a placa contém cristais de sulfato de chumbo ($PbSO_4$). Em todas as placas, identificou-se a presença também de β-PbO (massicote) e de $3PbO.PbSO_4.H_2O$ (3BS, sulfato tribásico de chumbo). Nas placas convencionais, placas com adição de grafite e placas com adição de GN4 também foi identificado o α-PbO (litargírio), em frações pouco expressivas, conforme a FIGURA 57, FIGURA 58

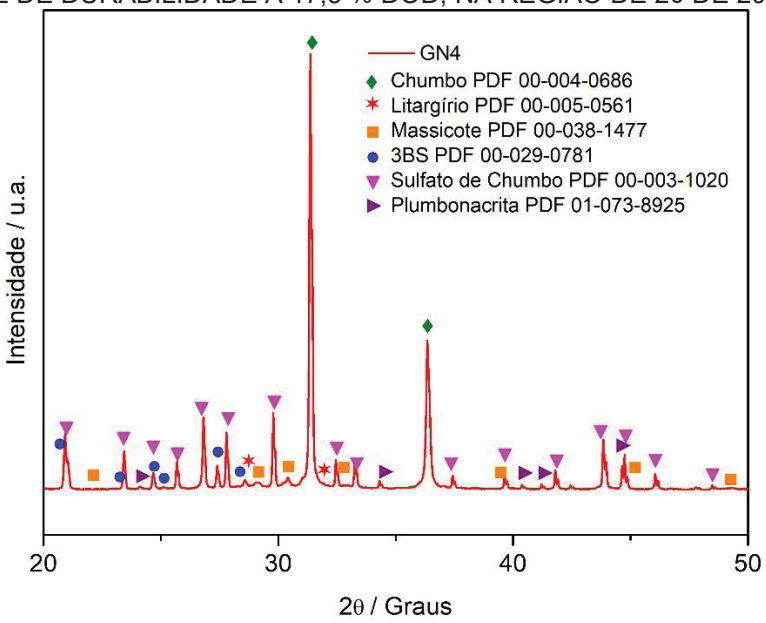
e FIGURA 59. Essas fases se formam apenas em soluções de pH alcalino. A presença de β-PbO (massicote) pode ser atribuída à oxidação do Pb durante o procedimento de lavagem e secagem das placas, ou conforme discutido a seguir, durante os processos de falha. Traços de plumbonacrita presentes no NAM das placas de grafite, GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 nas FIGURA 58, FIGURA 59, FIGURA 60 e FIGURA 61 podem ser atribuídos a reações com CO_2 durante mesmo procedimento.

FIGURA 58 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE GRAFITE APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°.



FONTE: A autora (2021).

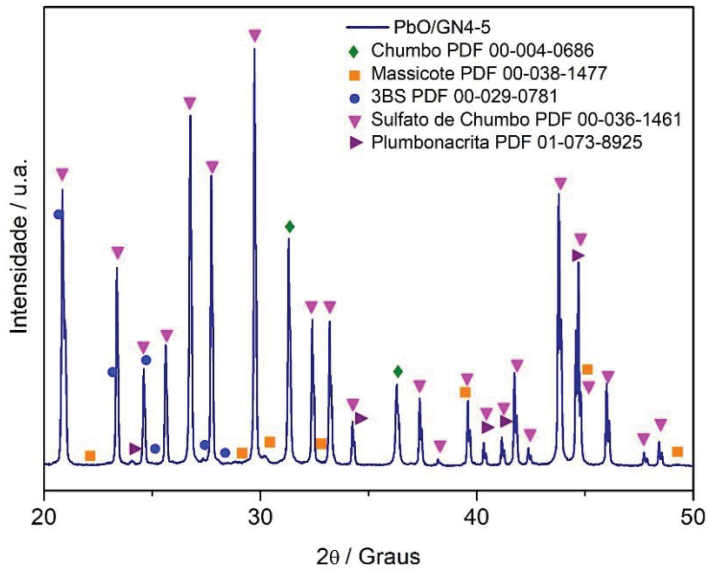
FIGURA 59 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE GN4 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°.



FONTE: A autora (2021).

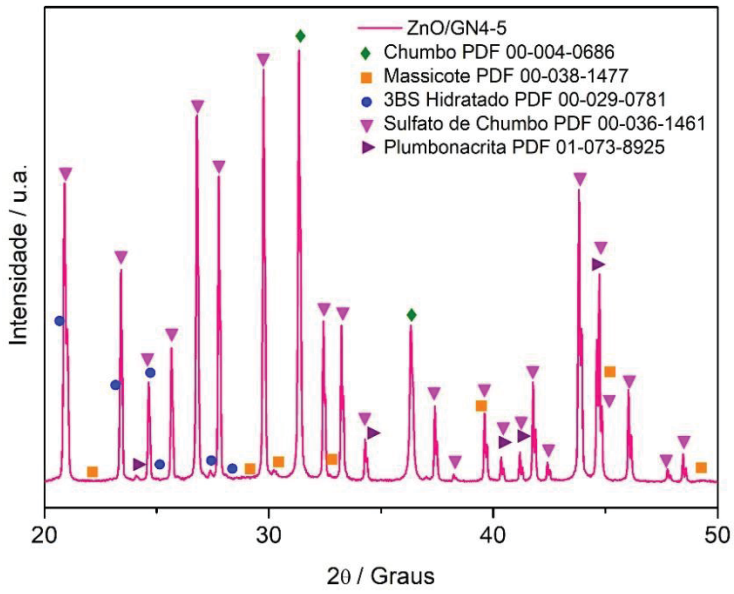
Na placa negativa de PbO/GN4-5 as intensidades relativas da fase de sulfato de chumbo (FIGURA 60) são maiores do que a de chumbo. A placa de ZnO/GN4-5 também revelou intensidades equiparáveis do $PbSO_4$ e Pb (FIGURA 61).

FIGURA 60 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE PbO/GN4-5 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 61 – DIFRATOGRAMA DA PLACA NEGATIVA COM 0,50 % DE ZnO/GN4-5 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°.



FONTE: A autora (2021).

A quantificação de $PbSO_4$ realizada com analisador de carbono e enxofre por combustão mostra que as placas com adição de GN4 exibiram maior teor médio de

$PbSO_4$ em relação à placa convencional, de 32,7 %, em comparação à 4,12 %, respectivamente (TABELA 28). Como referência, na literatura, placas negativas sem aditivo exibiram teor de sulfatos de 4 – 5 % na condição em que aceitaria carga e 42,8 % após 680 microciclos e falha (TSURUMAKI, 2015). Assim, em termos da sulfatação, a placa convencional teria a condição de uma placa nova e não teria falhado devido ao teor de sulfatos. Essas análises só puderam ser concluídas para as primeiras células testadas. Mas permite uma comparação com as intensidades dos sinais referentes ao $PbSO_4$ obtidas no DRX (HU et al., 2018).

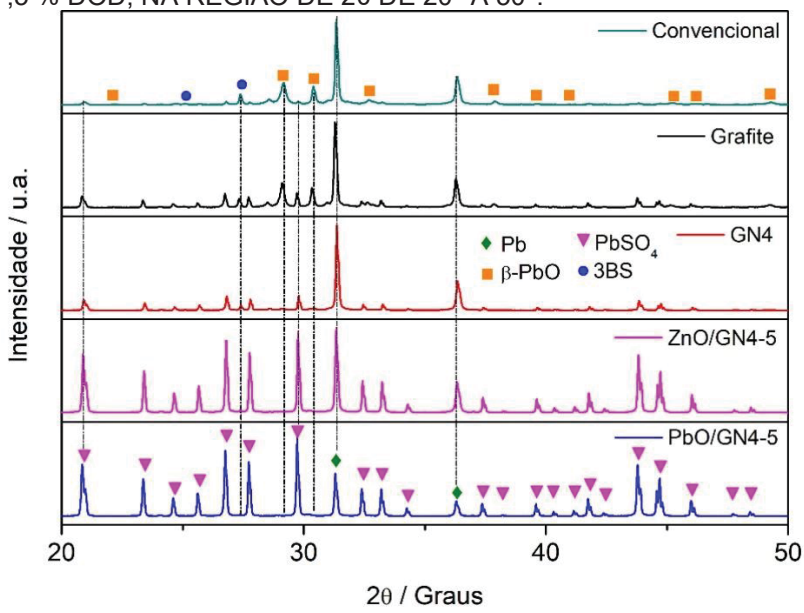
TABELA 28 – TEOR DE SULFATO DE CHUMBO NO MATERIAL ATIVO NEGATIVO APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD, OBTIDO POR ANALISADOR C-S.

	Teor médio de $PbSO_4$ no NAM [%]
Convencional	4,12
GN4	32,7

FONTE: A autora (2021).

Assim, a quantidade de sulfato de chumbo nas placas negativas estaria na ordem de Convencional < Grafite < GN4 < ZnO/GN4-5 < PbO/GN4-5, conforme comparação na FIGURA 62. Nas placas convencionais e com grafite, destacou-se a maior intensidade relativa do β-PbO e dos cristais de 3BS.

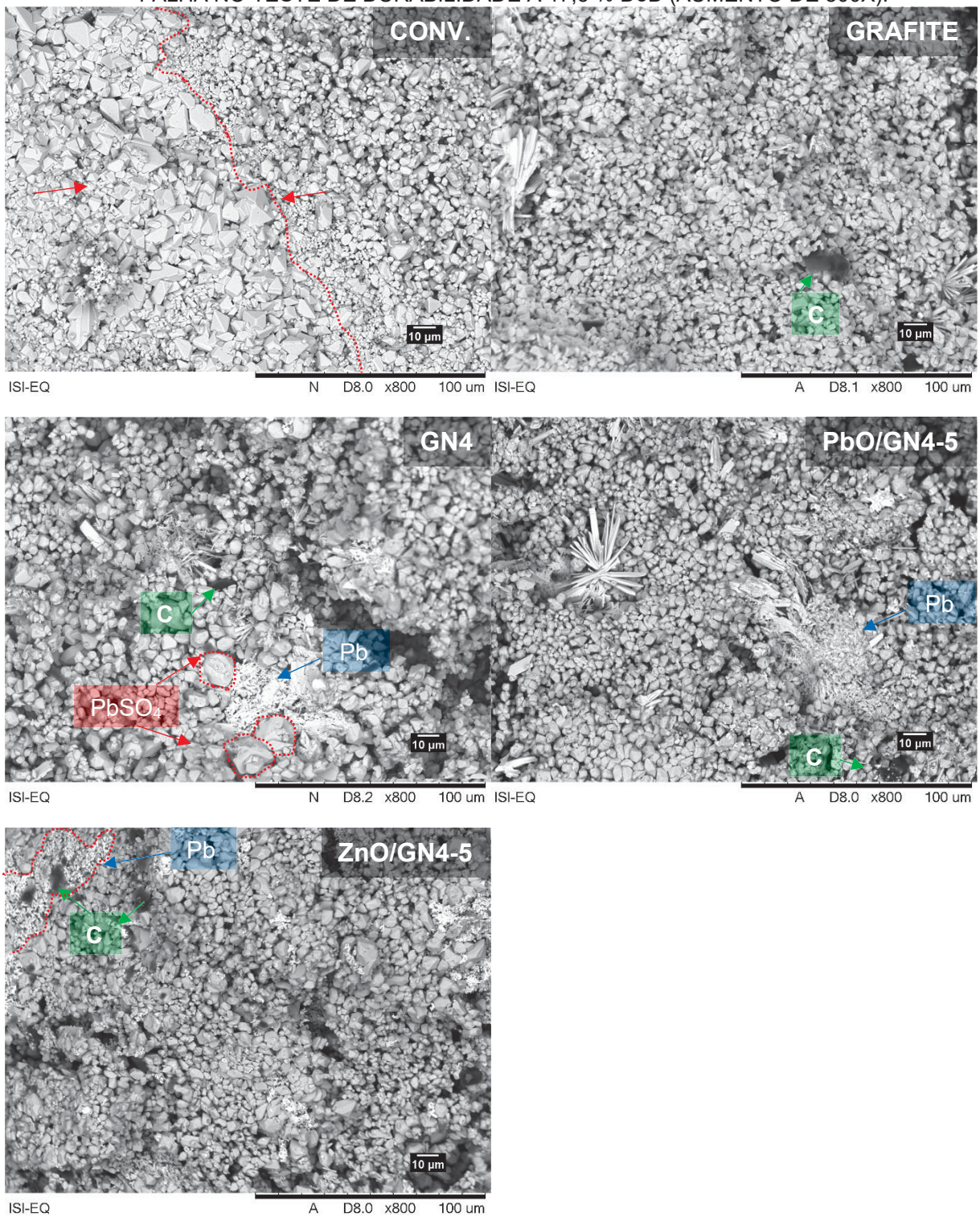
FIGURA 62 – DIFRATOGRAMAS COMPARATIVOS DAS INTENSIDADES DOS SINAIS DE $PbSO_4$, Pb E PbO PLACAS NEGATIVAS APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD, NA REGIÃO DE 2θ DE 20° A 50°.



FONTE: A autora (2021).

Na FIGURA 63, são comparadas as micrografias de MEV do material ativo negativo (NAM) após a falha no teste de durabilidade a 17,5 % DoD de todas as células.

FIGURA 63 – MICROGRAFIAS DE MEV DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DAS CÉLULAS APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD (AUMENTO DE 800X).



FONTE: A autora (2021).

O MEV comprovou que todas as placas negativas continham cristais de sulfato de chumbo ($PbSO_4$) na sua superfície no final da sua vida útil. Sob alta taxa de descarga, a utilização do NAM é baixa e a densidade do ácido ainda é alta ao final da descarga, dificultando a dissolução dos cristais de $PbSO_4$ (LAM et al., 2004).

Esses cristais acumulados agem como uma camada de passivação e impedem a difusão dos íons SO_4^{2-} e HSO_4^- para o interior da placa (LAM et al., 2004), o que pode ter gerado áreas alcalinas que possibilitaram a formação de PbO e 3BS em todas as placas (MAHAJAN; BHARJ; BHARJ, J., 2019). A presença dessas fases também pode ser proveniente da intercalação dos íons H^+ e HSO_4^- entre as camadas do aditivo, impedindo a interação do NAM com o ácido sulfúrico, de forma semelhante à proposta para um efeito manifestado pela adição de grafeno à NAM (KUMAR; AMBALAVANAN; MAYAVAN, 2014).

Yeung et al. (2015) observou que placas negativas sem adição de carbono mostraram cristais de até 8 μm após a falha, enquanto placas aditivadas de maior durabilidade exibiram cristais de até 2 μm. No NAM convencional, regiões com concentração de cristais de tamanhos ≥ 10 μm foram distinguidas na FIGURA 63. Nas placas com adição de carbono extra (maior do que 0,15 – 0,25 % de negro de fumo do expansor), destacam-se os aditivos de carbono (C), distribuídos entre cristais menores de $PbSO_4$. De forma geral, é possível constatar que há maior uniformidade e distribuição de tamanho dos cristais arredondados de sulfato de chumbo formados nas áreas rodeadas pelos aditivos e que a presença de cristais ≥ 10 μm é discreta. Assim, não há contradição quanto ao efeito na redução do tamanho dos cristais de sulfatos irreversíveis pela adição de maiores teores de carbono no NAM.

No entanto, diante da curta duração das células aditivadas em comparação à célula convencional, as possíveis causas de falha devem ser discutidas.

1) Falha: Convencionais *vs*. 0,50 % de aditivos (extra)

Nas células convencionais destacaram-se regiões com grandes cristais de $PbSO_4$ ≥ 10 μm; no entanto, a quantidade de sulfatos foi menor do que a examinada para as placas com aditivos e similar a placas no início da ciclagem, na literatura, conforme mostrou a análise de sulfatos e DRX. Sua estrutura após a falha foi visivelmente mais íntegra, conforme o QUADRO 2. Isso sugere a presença de algumas regiões com concentração de crescimento de cristais na superfície da placa,

mas a maior parte dela teria mantido a reversibilidade das reações e dessa forma a célula teria suportado mais ciclos. A presença de trincas e pontos sem material ativo na fotografia da célula convencional 1 do QUADRO 2 pode ser resultante de grandes espaços vazios formados ao redor dos grandes cristais de $PbSO_4$ (DAXING, 2003). Esse evento também pode ser resultante da degradação dos componentes do expansor. Devido ao aspecto conferido à placa, o fenômeno ficou conhecido como encolhimento do material ativo (*shrinkage*). O maior teor relativo de β-PbO e dos cristais de 3BS nesse caso pode ter origem nas áreas alcalinas nas quais a densa sulfatação limitou a difusão do ácido. Nas células aditivadas, o MEV mostrou o detrimento do crescimento dos cristais nas áreas em que o aditivo se distribuiu; mas a extensão da placa em que a redução de seu tamanho teve efeito não é conhecida, pois o MEV é uma técnica de superfície. Progressivamente, o acúmulo dos cristais de $PbSO_4$ resultaria na desintegração do NAM (GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5). No caso do grafite, a presença de saliência e bolhas no NAM pode ser ocorrer devido a altas densidades de corrente agindo localmente (EBNER et al., 2013).

A quantidade utilizada de 0,50 % (em relação ao LO) de aditivos é moderada em relação à encontrada na literatura, de 1,5% para grafite expandido (FERNANDEZ et al., 2010) e 2 % para carbono ativado (ASE = 29 $m^2.g^{-1}$ e tamanho de 150 nm) (EBNER et al., 2013); em termos do teor, apenas a adição excessiva dos aditivos teria ocasionado efeitos prejudiciais na aderência do NAM. Dessa forma, em relação à formulação convencional, seria possível que o aumento da evolução de H_2 provocado pelo carbono adicionado e a consequente concentração do ácido sulfúrico tivesse agravado a sulfatação nas células aditivadas; mas nesse caso, a densidade do eletrólito ao final dos ciclos teria aumentado, o que não foi verificado. Assim, é mais provável que a combinação dos dois aditivos tenha comprometido a distribuição deles no NAM e prejudicado a comparação com a célula convencional.

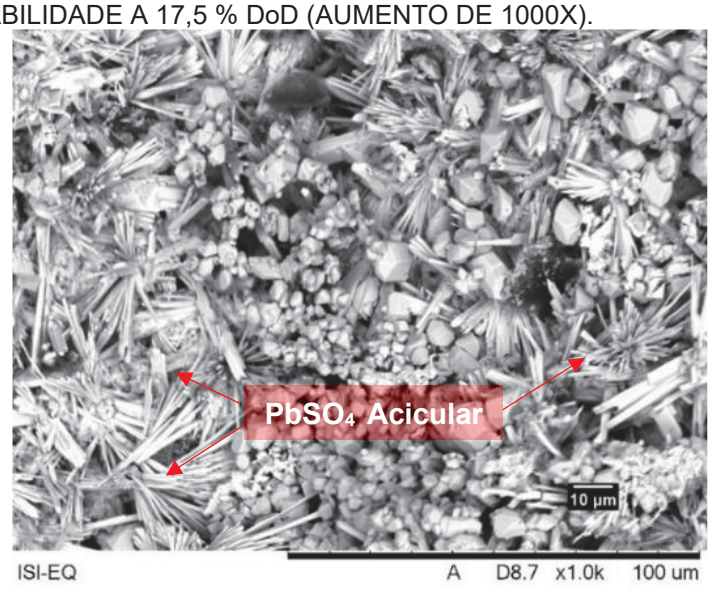
2) Falhas: comparação entre as formulações com 0,50 % de aditivos (extra)

O grafite comercial utilizado, de área superficial 28 $m^2.g^{-1}$ e tamanho próximo a 10 μm pode ser menos eficiente na redução da sulfatação irreversível na superfície da placa, em contraste com as partículas de GN4, as quais exibiram ASE de 80 $m^2.g^{-1}$ e tem tamanho de partícula <10 μm, devido ao efeito combinado da maior área superficial, que proporcionou maior aceitação de carga devido ao possível aumento

do efeito capacitivo e a diminuição do tamanho, que pode ter ocasionado aumento da área superficial do eletrodo. Partículas nanométricas de negro de fumo (20 – 30 nm) com áreas superficiais de 70 – 80 $m^2.g^{-1}$ seriam mais eficazes na distribuição de cristais de $PbSO_4$ uniformes, em comparação a carbono ativado de tamanho >20 µm e ASE> 2000 $m^2.g^{-1}$, segundo Enos, Ferreira e Shane (2011), ilustrando o efeito do tamanho da partícula na uniformização dos cristais.

Cristais de $PbSO_4$ de morfologia acicular (SUGURAMAN et al., 2015) também foram encontrados nas NAM de todas as células, cobrindo os cristais arrendondados de $PbSO_4$, principalmente na parte superior da placa. Na FIGURA 64, o NAM da célula de grafite representa esses cristais.

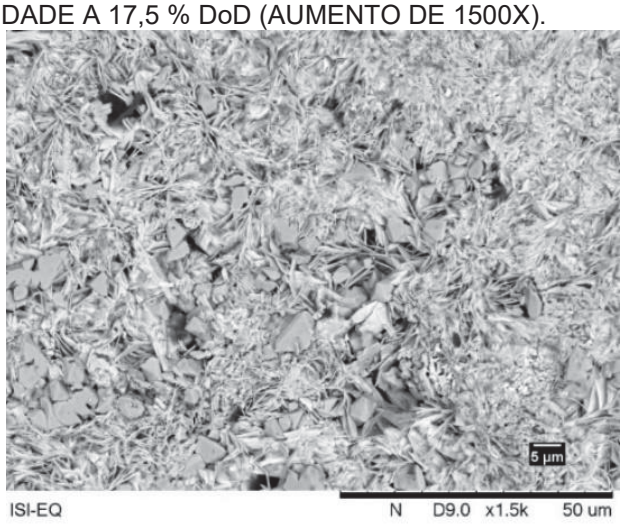
FIGURA 64 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ ACICULARES DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DA CÉLULA COM GRAFITE APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD (AUMENTO DE 1000X).



FONTE: A autora (2021).

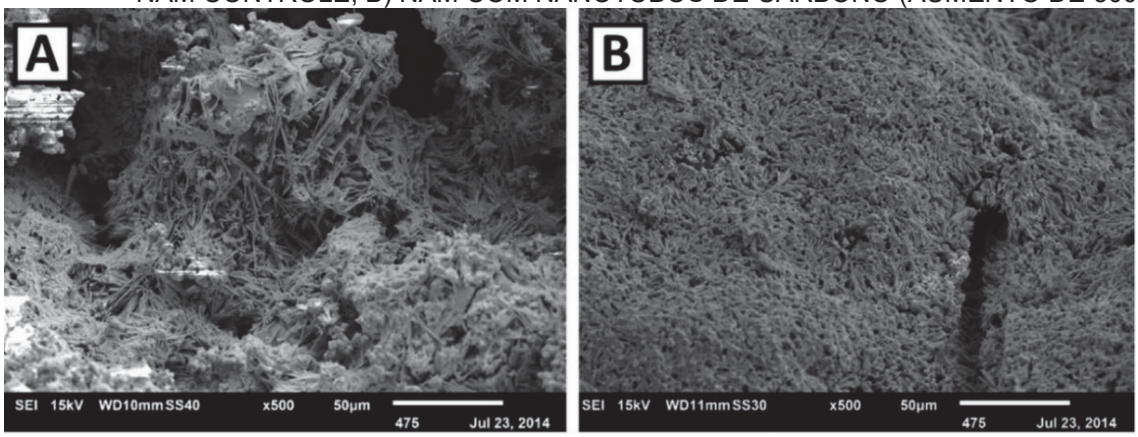
No NAM da placa com adição de GN4 (FIGURA 65) os cristais aciculares formaram um arranjo mais compacto e estruturado. Conforme Sugumaran et al. (2015), a estrutura mais compacta e estruturada sugere que o aditivo afeta a nucleação do $PbSO_4$, comprovando seu efeito na redução do tamanho dos cristais, conforme micrografias mostradas na FIGURA 66 para comparação, nas quais nanotubos de carbono discretos (dCNT) foram aplicados no NAM. A redução do tamanho desse tipo de cristal no GN pode ser responsável pelo desempenho superior em relação ao grafite.

FIGURA 65 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ ACICULARES DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DA CÉLULA COM ADIÇÃO DE GN4 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DoD (AUMENTO DE 1500X).



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 66 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ ACICULARES DO MATERIAL NEGATIVO DE BATERIAS COM ADIÇÃO DE dCNT APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE EM ESTADO PARCIAL DE CARGA EM ALTA TAXA (HRPSoC): A) NAM CONTROLE; B) NAM COM NANOTUBOS DE CARBONO (AUMENTO DE 500X).



FONTE: SUGUMARAN et al. (2015).

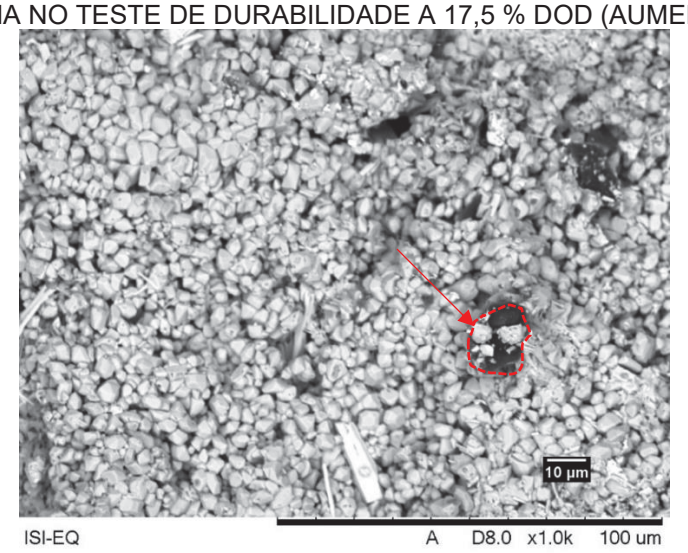
No entanto, tanto as fotografias do QUADRO 2 quanto a FIGURA 63 mostram que o GN4 ainda possibilitou o crescimento e a deposição de cristais de $PbSO_4$ em algumas regiões sobre o Pb do NAM.

Para o caso do PbO/GN4-5, que mostrou baixo desempenho na $C_{r,20}$ e RC_r, não foram observadas nas micrografias diferenças significativas no tamanho dos cristais de $PbSO_4$ do NAM após a falha, em relação aos demais aditivos; na análise do fator de carga, as células de PbO/GN ainda exibiam valores acima das demais. No entanto, a análise de DRX mostrou que a intensidade relativa dos picos de $PbSO_4$ foram maiores que a de Pb, o que indica maior teor de $PbSO_4$ na amostra. A

micrografia da FIGURA 67 pode indicar o fenômeno que proporcionou baixos rendimentos para a massa ativa.

Cristais de $PbSO_4$ depositaram-se na superfície do PbO/GN4-5, possivelmente indicando que o PbO incorporado ao carbono, os quais ocupam seus poros e superfície (como indicado pelos resultados de BET) favoreceu o acúmulo de Pb^{2+} e a consequente recristalização de $PbSO_4$ sobre o aditivo.

FIGURA 67 – MICROGRAFIAS DE MEV DE CRISTAIS DE $PbSO_4$ DEPOSITADOS NO CARBONO DO MATERIAL ATIVO NEGATIVO DA CÉLULA COM ADIÇÃO DE PbO/GN4-5 APÓS A FALHA NO TESTE DE DURABILIDADE A 17,5 % DOD (AUMENTO DE 1000X).



FONTE: A autora (2021).

Pelo exame do NAM de ZnO/GN4-5 da FIGURA 63 constata-se que o compósito efetivamente inibiu o crescimento dos cristais de $PbSO_4$ nas áreas em que se encontrava distribuído, integrando-se ao NAM condutivo e possibilitou a reversibilidade a cristais de Pb na carga. A área superficial de 29 $m^2.g^{-1}$ do compósito e o menor tamanho de partícula (em relação ao grafite e GN4) podem ter contribuído para melhor distribuição do aditivo no NAM, o que conferiu maior duração das células com adição de 0,50 % de ZnO/GN4-5 em relação aos demais carbonos. No entanto, o difratograma indicou alto teor de $PbSO_4$, o que teria comprometido a estrutura da NAM, de forma que ocorreu desprendimento do material ativo.

Em síntese, as possíveis causas de falha foram discutidas, mas a determinação do fator inicial que culminou na sulfatação irreversível não foi esclarecida. Conforme Ruetschi (2014), as causas de falha são interdependentes e a sulfatação irreversível será consequência de outros fenômenos limitantes na bateria.

Essa complexidade do sistema interno da bateria/célula expõe as numerosas técnicas e conhecimentos necessários no desenvolvimento dos aditivos.

Ressalta-se que a literatura existente para comparação de resultados de testes elétricos normatizados tem foco na avaliação de carbonos comerciais em relação a células isentas de carbono, de forma que nesse trabalho destacou-se o nível de aplicabilidade explorado, ao produzir e avaliar aditivos modificados.

Concluiu-se que a compreensão da sinergia do tamanho da partícula e sua área superficial, que determinarão a distribuição do aditivo no NAM e a área superficial resultante da última seria o processo inicial para a seleção e projeto do aditivo de carbono e a otimização dessas propriedades não foi completamente descrita na pesquisa existente, o que já mostra as possibilidades de extensão desse estudo.

6 CONCLUSÃO

Até o momento, os compósitos obtidos a partir de GN: PbO/GN e ZnO/GN foram os primeiros na literatura utilizando a esfoliação em moinho de alta energia, em duas etapas. De forma resumida, concluiu-se que a esfoliação em moinho de alta energia é um processo prático e dimensionável industrialmente para a produção de compósitos de carbonos funcionalizados e óxidos metálicos, devido ao fácil aumento da produção, mas a contaminação onera o processo.

O GN e compósitos PbO/GN (PbO/GN4-5) e ZnO/GN (ZnO/GN4-5) exibiram características que indicaram a esfoliação eficiente do método e foram obtidos com altos rendimentos, de 97 % (em relação ao carbono alimentado), 80 % e 96 %, respectivamente. As condições ótimas foram obtidas e o GN4 foi dopado com nitrogênio no teor estimado de 6 %, indicou baixo grau de defeitos (I_D/I_G = 0,74), exibiu aumento da ASE para 80 $m^2.g^{-1}$ e mostrou ótima dispersão em meio de pH neutro, com duração de até 72 h, indicativo de esfoliação eficiente. O ZnO/GN4-5 e PbO/GN4-5 obtidos expressaram distribuição homogênea das partículas de óxido e a esfoliação na segunda etapa proporcionou a redução dos seus tamanhos de partícula, ainda preservando os compósitos com baixo grau de defeitos. Mas o ZnO/GN4-5 manteve a ASE de 29 $m^2.g^{-1}$ do grafite de partida e o PbO/GN4-5 sofreu redução da ASE para 15 $m^2.g^{-1}$. Dessa forma, as condições iniciais para obtenção dos compósitos foram otimizadas dentro dos parâmetros fixados para viabilidade do projeto, mas a proporção de óxidos:GN que permitam minimizar a redução da ASE na segunda etapa pode ser efetuada em trabalhos futuros.

A variedade de materiais estudados permitiu compreensão considerável do processo de moagem de alta energia nesse trabalho, em finalidade diversa da aplicação em metalurgia do pó. Grafite, ureia, PbO e ZnO foram investigados em meios de moagens diferentes. Verificou-se que as variáveis de processo, como tempo, velocidade, proporção de esferas e materiais, diâmetro das esferas, intervalo de moagem e fração do volume vazio do vaso não são isoladamente responsivas. O tempo estabelecido para produção do GN sofre grande aumento com a diminuição de densidade do meio de moagem utilizado. Para atingir os mesmos resultados, vasos feitos de aço inoxidável 304 (d= 7,8 g/cm^3) requerem tempo 270 % maior para esfoliar o grafite com a ureia, do que vasos de WC (d = 14,8 g/cm^3). Foi possível concluir que a moagem com materiais rígidos como a ureia, mesmo realizados com vasos de alta

dureza como o WC pode introduzir contaminação no processo após sucessivas moagens, o que foi observado pela presença de 0,62 – 1,1 % de impurezas. O emprego de vasos inteiramente fabricados em teflon e com pré-tratamento da ureia alimentada seria uma alternativa para eliminar a contaminação. Além disso, durante a obtenção dos compósitos, confirmou-se a necessidade do uso de esferas micrométricas (600 µm), para a esfoliação na segunda etapa.

A caracterização em testes eletroquímicos mostrou que os aditivos nas condições ótimas GN4 e ZnO/GN4-5 não exibiram reações além da evolução de H_2 e foram estáveis no potencial de operação. O PbO/GN4-5 expôs adicionalmente as reações típicas para o eletrodo negativo da bateria, as quais não afetam a operação da célula. Em comparação ao grafite, todos os aditivos aumentaram a reação de evolução de hidrogênio (HER), devido ao maior número de sítios ativos eletroquímicos gerados na esfoliação. Apenas a incorporação de PbO ao GN4 proporcionou diminuição da HER (em relação ao GN4) no potencial de operação do eletrodo negativo. A adição de ZnO ao GN4 proporcionou redução da HER apenas em potenciais mais negativos do que -1,4 V (vs. eletrodo de Hg/Hg_2SO_4) nessa formulação. De qualquer forma, comprovou-se que a inserção desses compostos pode reduzir a perda de água. A interdependência do comportamento eletroquímico com a ASE e tamanho da partícula, além das diferentes espécies químicas examinadas revelaram a complexidade do sistema analisado, mas a caracterização permitiu a comparação entre os aditivos produzidos, objetivo inicial da aplicação.

Finalmente, na análise da aplicação dos aditivos na massa ativa negativa de baterias chumbo-ácido, há indícios de que a adição de carbono à NAM produziu os efeitos esperados na redução do tamanho dos cristais que causam a sulfatação irreversível, por meio da análise do NAM das placas negativas *post-mortem*. O desempenho das células com os aditivos produzidos foi ótimo na formação da célula em comparação à convencional e ao grafite, indício de maior aceitação de carga provocada pelo aditivo. Nos testes de caracterização de $C_{r,20}$ e RC_r, a célula de PbO/GN4-5 mostrou baixa capacidade específica. No teste de durabilidade em estado parcial de carga de 50 % em ciclos a 17,5 % DoD todas as células exibiram menor desempenho em comparação a uma célula com menor teor de carbono (convencional). Apesar disso, foi possível comparar os aditivos de carbono com a amostra comercial. As células montadas com 0,50 % (vs. LO) de GN4, PbO/GN4-5 e ZnO/GN4-5 superaram a durabilidade de uma célula com adição de 0,50 % (vs. LO) de grafite, em

75 %, 328 % e 752 %, respectivamente. Dessa forma, embora o compósito de ZnO/GN não tenha exibido a eficiência na redução na HER como o PbO/GN, revelou desempenho superior nos testes elétricos. Essa é uma grande vantagem considerando a redução da toxicidade no processo de preparo do aditivo. Ressaltou-se que a causa de falha das células pode apenas ser proposta, pois os mecanismos de falhas são correlatos e culminarão na sulfatação irreversível do NAM. Nessa pesquisa, há direções para o aprimoramento desses aditivos.

As análises realizadas embasam a discussão sobre a técnica de esfoliação mecânica do grafite, sua funcionalização e obtenção de compósitos no moinho de alta energia. A pesquisa realizada estimula a inovação incremental no desenvolvimento de novos materiais para baterias chumbo-ácido e ao mesmo tempo expõe os obstáculos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais com tratamento de superfície direcionado a propriedades específicas.

7 TRABALHOS FUTUROS

Na etapa de produção dos compósitos por moagem de alta energia, a otimização da proporção dos óxidos:carbono e a relação com as suas áreas superficiais e tamanhos de partícula pode potencializar as possíveis aplicações para os produtos gerados.

Quanto à caracterização do GN4 e dos compósitos PbO/GN4 e ZnO/GN4, maiores informações poderiam ser obtidas empregando algumas técnicas impossibilitadas ao momento nesse trabalho, como detalhes da morfologia nas duas etapas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A técnica possibilitaria definir o compósito quanto à incorporação das partículas de óxidos nas camadas de GN4 (se seriam do tipo *core-shell*) após a segunda etapa de esfoliação e permitiria também dimensionar as partículas. A técnica de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS) permitiria a obtenção de informações quanto às ligações químicas presentes e quantificação dos elementos, confirmando o caráter dos grupos funcionais de nitrogênio presentes.

Para compreensão aprofundada quanto aos efeitos dos carbonos produzidos na aplicação testada uma investigação das placas negativas formadas antes do teste de durabilidade a 17,5 % DoD e após o *tear down* utilizando porosimetria de mercúrio seria ideal. Esses resultados poderiam embasar a elaboração das causas de falha, pois possibilitaria determinar a microporosidade da massa ativa negativa formada e oferecer uma direção se a sulfatação irreversível desencadeou a formação de 3BS e PbO no NAM ou se foi consequência dela.

Ainda referente à aplicação em baterias chumbo-ácido, testes de desempenho elétrico específicos para avaliar a aceitação de carga de cada aditivo podem ser realizados, para mais informações dos efeitos dos aditivos. O estudo da variação da granulometria, em combinação à área superficial do aditivo e o seu teor adicionado no NAM podem proporcionar um estudo mais detalhado para compreensão dos fenômenos que conduzem à falha.

Por fim, nesse trabalho, novas perspectivas de pesquisa foram direcionadas, como o estudo do aumento do teor de dopagem de nitrogênio no grafite; técnicas de adição desses compostos na pasta na presença de surfactantes e a possibilidade de aplicação do GN e compósitos em regimes de operação de baterias chumbo-ácido tracionárias, estacionárias e para sistemas fotovoltaicos.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 15940:** Baterias de chumbo-ácido para uso em veículos automotores de quatro ou mais rodas – Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2016.

ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. MERCOSUR. **NM 18:2004**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. São Paulo, 2004.

AZEVEDO, C.C. **A moagem e a produção de derivados de grafite a partir de elétrodos, para aplicações em Engenharia Mecânica**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, Coimbra,2016.

BARRANCO, V. et al. Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Nanofibers as Supercapacitor Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**., v. 114, n. 22, p. 10302-10307, mai. 2010.

BARD, A.J.; FAULKNER, L. **Eletrochemical Methods**: Fundamentals and Applications. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2010.

BCI (BATTERY COUNCIL INTERNATIONAL). Study Finds Lead Batteries Are Most Recycled Consumer Product. Disponível em: <https://batterycouncil.org/blogpost/1190989/289655/Study-Finds-Lead-Batteries-Are-Most-Recycled-Consumer-Product?hhSearchTerms=%22recycling%22&terms=>. Acesso em 03 mar 2020.

BOUABIDI, A.; ABID, M.; DRISS, Z. Cycling Performances and Failure Modes for AGM and Standard Flooded Lead Acid Batteries under Partial State of Charge Mode. **Journal of Energy Engineering**, v. 142, n. 3, p.1-7, jul. 2015.

BODEN, D.P. et al. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate-partial-state-of-charge operation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 14, p.4470-4493, jul. 2010.

BRASIL. Ministério de minas e energia. **Potencial da grafita no Brasil abre caminho para produção expressiva de grafeno.** Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/potencial-da-grafita-no-brasil-abre-caminho-para-producao-expressiva-de-grafeno>. Acesso em: 30 ago. 2021.

BRASIL. Ministério da saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. **Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao chumbo metálico.** Brasília, 2006.

CAI, W. 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, n.1, p.414-420, ago. 2018.

CALLISTER, W.D. JR.; RETHWISCH, D.G. **Materials Science and Engineering**: an introduction. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

CARNEIRO, R. L. et al. Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípio Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.3, p.889-911, jun. 2017.

CAR SERV. Disponível em: <carserv.co.th>. Acesso em: 16 mar. 2020.

CONSORTIUM FOR BATTERY INNOVATION (CBI). Lead acid battery market data. Disponível em: < https://batteryinnovation.org/resources/lead-battery-market-data/>. Acesso em: 09 set. 2021.

CINKE, M. et al. Pore structure of raw and purified HiPco single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 365, n. 1, p. 69-74, set. 2002.

CORTEZ-VALADEZ, M. et al. Additional active Raman modes in α-PbO nanoplates. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 53, n. 1, p. 146-149, set. 2013.

DAVIES, G. et al. Utilization of Hyper-Dendritic Zinc during High-Rate Discharge in Alkaline Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 7, p. 1340-1347, abr., 2016.

DAXING, M. **Paste composition for lead acid battery**. US0106205A1, Jun. 12, 2003.

DOUGLAS, A. et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. **Applied Materials & Interfaces**, v.10, n. 22, p. 19010-19018, mai. 2018.

DYAKOV, S. A. et al. Influence of the buffer layer properties on the intensity of Raman scattering of graphene. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.44, n. 6, p. 803-809, abr. 2013.

EATEMADI, A. et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. **Nanoscale Research Letters**, v.9, n. 363, p. 1-13, ago. 2014.

EDWARDS, R.S.; COLEMAN, K.S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale,** v.5, n.1, p. 38-51, jan. 2013.

ENOS, D.G.; FERREIRA, S.R.; SHANE, R. Understanding the function and performance of carbon enhanced lead-acid batteries, 2014. Disponível em: <https://www.sandia.gov/ess-ssl/publications/SAND2014-0186.pdf>. Acesso em: 5 set. 2021

EUROPEAN COMMITTEE FOR ELECTROTECHNICAL STANDARDIZATION. (CENELEC). **EN 50342-6**: Lead-acid starter batteries – Part 6: Batteries for Micro-Cycle Applications. Brussels, 2015.

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, n. 1, p. 483-489, out. 2013.

EXIDE TECHNOLOGIES. JAGANNATHAN, S. et al. **Advanced graphite additive for enhanced cycle-life of deep discharge lead-acid batteries**. EP 3 196 964 A1, 25 jan. 2017, 26 jul. 2017.

FAN, X. et al. Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 11, n.1, p. 52-58, fev. 2016.

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

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.

FERRARI, A.C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n.18, p. 187401, nov. 2006.

FERRARI, A.C.; BASKO, D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n.4, p. 235-246, abr. 2013.

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.

GAO, M. et al. Electrochemical Properties of the Graphite Electrode after Electrochemical Exfoliation and its Application as a Substrate for Hydrogen Evolution Reaction. **Chemistry Select**, v. 3, n. 35, p. 10077-10084, set. 2018.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GOUDARZI, R.; HASHEMI, G. M. The effect of graphite intercalated compound particle size and exfoliation temperature on porosity and macromolecular diffusion in expanded graphite. **Heliyon**, v. 5, n. 10, e02595, out. 2019. DOI. 10.1016/j.heliyon.2019.e02595. Disponível em: <https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440(19)36255-3?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2405844019362553%3Fshowall%3Dtrue>. Acesso em: 30 ago. 2021.

GÜNGÖR, A.; GENÇ, R.; ÖZDEMIR, T. Facile Synthesis of Semiconducting Nanosized 0D and 2D Lead Oxides Using a Modified Co-Precipitation Method. **Journal of the Turkish Chemical Society**, v. 4, n.3, p. 1017-1030, set. 2017.

HAO, Y. et al. Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. **Small**, v. 6, n.2, p. 195-200, jan. 2010.

HIOKI. **Lead-acid Battery Handbook**: Facilitating Accurate Measurement of Lead-acid Batteries. 2020. Disponível em: < https://hiokiusa.com/wp-content/uploads/2017/07/A_UG_BT0002E01.pdf>. Acesso em 29 ago. 2021.

HONG, B. et al. Hydrogen evolution inhibition witth diethylenetriamine modification of activated carbon for a lead-acid battery. **RSC Advances**, v. 4, n.63, p. 33574-33577, jul. 2014.

HU, Y. et al. Synthesis of Nanostructured PbO@C Composite Derived from Spent Lead-Acid Battery for Next-Generation Lead-Carbon Battery. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n.9, p. 1705294, jan. 2018.

HUANG, Q.; LIU, J. Facile and Clean Solution Synthesis of Large-Scale ZnO Nanorods Assisted with Aliquat 336. **Journal of Chemistry**, v. 2013, n.12, p. 1-6, ago. 2013.

INAGAKI, C.S. **Filmes finos e transparentes de nanocompósitos entre politiofeno, nanopartículas de ouro e nanoestruturas de carbono: preparação, caracterização e aplicação.** 145 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

INSTITUTO SENAI DE INOVAÇÃO EM ELETROQUÍMICA (ISI-EQ). **Arquivo de imagens de vídeo para o 3º Seminário Internacional de Inovação Industrial em Eletroquímica (III S3IE).** 3 fotografias, color., várias dimensões.

JAISWAL, A.; CHALASANI, S. The role of carbon in the negative plate of the lead-acid battery. **Journal of Energy Storage**, v. 1, n. 1, p. 15-21, jun. 2015.

JEONG, H.M. et al. Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 11, n.6, p. 2472-2477, mai. 2011.

JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **Lead-Acid Batteries Technology**: Fundamentals, Materials and Applications. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

KNIEKE, C. et al. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination. **Carbon**, v.48, n.11, p. 3196-3204, set. 2010.

KUMAR, S.M.; AMBALAVANAN, S.; MAYAVAN, S. Effect of graphene and carbon nanoturbes 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.

LAM, L.T. et al. Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation. **Journal of Power Sources**, v. 133, n. 1, p. 126-134, mai. 2004.

LEI, Z. et al. Funcionalization of chemically derived graphene for improving its electrocapacitive energy storage properties. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 6, p. 1891-1930, abr. 2016.

LÉON, V. et al. Exfoliation of Graphite with Triazine Derivatives under Ball-Milling Conditions: Preparation of Few-Layer Graphene via Selective Noncovalent Interactions. **ACS Nano**, v. 8, n.1, p. 563-571, dez. 2014

LI, Z. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon,** v. 45, n. 8, p. 1686-1695, jul. 2007.

LI, Z. et al. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite. **Nature Materials,** v. 12, p. 925-931, jul. 2013.

LIN, Z. et al. Significance of PbO deposition ratio in activated carbon-based lead carbon composites for lead-carbon battery under high-rate partialstate-of-charge operation. **Electrochimica Acta**, v. 338, n. 1, p. 135868, abr. 2020.

LIU, L. et al. Production of high quality single- or few-layered graphene by solid exfoliation of graphite in the presence of ammonia borane. **Chemical Communications**, v. 49, n. 72, p. 7890-7892, jul. 2013.

LIU, C. et al. Nitrogen-doped graphene by all-solid-state ball-milling graphite with urea as a high-power lithium-ion battery anode. **Journal of Power Sources**, v. 342, n. 28, p. 157-164, fev. 2017.

LIU, H. et al. Thermal and chemical durability of nitrogen-doped carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 1016, p. 1-8, jul. 2012.

LIU, W. et al. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4122-4130, nov. 2011.

MAHAJAN, V.; BHARJ, R.S.; BHARJ, J. Role of nano-carbon additives in lead-acid batteries: a review. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 21, p. 1-12, jan. 2019.

MATWEB. Disponível em: </www.matweb.com/>. Acesso em: 10 jan. 2021.

MOLECULAR REBAR DESIGN. BOSNYAK, C.; SWOGGER, K.W. **Lead - acid battery formulations containing discrete carbon nanotubes.** US009806343B2, 26 mar. 2015, 31 out. 2017.

MOSELEY, P. T.; NELSON, R. F.; HOLLENKAMP, A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 3-10, jun. 2006.

MOSELEY, P.T. et al. Understanding the functions of carbon in the negative active mass. **Journal of Energy Storage**, v.19, n.1, p. 272-290, out. 2018

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids**. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1999.

NAKAMURA, K. et al. Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 59, n. 1-2, p. 153-157, mar. /abr. 1996.

NI, Z.H. et al. Graphene thickness determination using reflection and constrast spectroscopy. **Nano letters**, v.7, n. 9, p. 2758-2763, mai. 2007.

NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n.3, p. 183-191, mar. 2007.

PALMER, R.V. **Estudo da sulfatação durante a formação de placas positivas empastadas de bateria de chumbo-ácido**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

PAPAZOV, G. et al. Sealed Lead/Acid Battery with auxiliary tungsten carbide electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 31, n.1-4, p. 79-88, mai. /jun. 1990.

PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGACHEV, T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 5155-5167, jun. 2011.

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

PAVLOV, D. Lead-Carbon electrodes. In: PAVLOV, D. **Lead-Acid Batteries**: Science and Technology. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2017. p. 621-662.

POYATO, R. et al. Electrochemically exfoliated graphene-like nanosheets for use in ceramic nanocomposites. **Materials**, v. 13, n. 11, p. 1-13, jun. 2020.

QIAN, L. et al. Two-step ball-milling synthesis of a Si/SiOx/C composite electrode for lithium-ion batteries with excellent long-term cycling stability. **RSC Advances**, v. 7, n. 58, p. 36697-36704, jul. 2017.

RACCICHINI, R. et al. Enhanced low-temperature lithium storage performance of multilayer graphene made through an improved ionic liquid-assisted synthesis. **Journal of Power Sources**, v. 281, n. 1, p. 318-325, mai. 2015.

RAND, D.A.J. et al. **Valve-regulated Lead-Acid Batteries**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2004.

RAIFORD, M. The Lead-Acid Battery's Demise Has Been Greatly Exaggerated. **Forbes** (Energy), out. 2019. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/rrapier/2019/10/27/the-lead-acid-batterys-demise-has-been-greatly-exaggerated/?sh=2b3f75054016>. Acesso em: 03 jul. 2021. Entrevista concedida a Robert Rapier.

RAPIER, R. Environmental Implications of Lead-Acid And Lithium-Ion Batteries **Forbes** (Energy), jan. 2020. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/rrapier/2020/01/19/environmental-implications-of-lead-acid-and-lithium-ion-batteries/?sh=7f351d097bf5>. Acesso em: 20 ago. 2021.

RETSCH. **The art of milling.** 1. ed. Haan: Verder Scientific, 2017.

SAMANTARA, A.K.; RATHA, S. **Metal Oxides/Chalcogenides and Composites:** Emerging Materials for Electrochemical Water Splitting. 1. ed. Switzerland: Springer, 2019.

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, n. 1-2, p. 147-152, jan./fev. 1997.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. Ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2007.

SPANHOLI, A. P. **Projeto de um moinho de alta energia.** 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

SUGUMARAN, N. et al. Lead acid battery performance and cycle life increased through addition of discrete carbon nanotubes to both electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 279, 9th International Conference on Lead-Acid Batteries – LABAT 2014, p. 281-293, abr. 2015.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, jan. 2001.

TANG, L. et al. The electrochemical performances of a novel lead-sodium binary grid alloy for lead acid-acid batteries. **Electrochimica Acta**, v.56, n.12, p. 4566-4570, abr. 2011.

TIE, X. et al. Si@SiOx/Graphene Nanosheets Composite: Ball Milling Synthesis and Enhanced Lithium Storage Performance. **Frontiers in Materials**, v.4, p. 47, jan. 2018.

TONG, P. et al. Characterization of lead (II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead-acid battery cycle life for high-rate partial-state-of-charge operation. **Journal of Power Sources**, v.286, n. 15, p.91-102, jul. 2015.

TSURUMAKI, M. **Carbonos no material ativo de baterias chumbo-ácido**. 116 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

UNIVERSIDADE DE AERONÁUTICA E ASTRONÁUTICA DE NANJING (NUUA). **Preparation method for lead-carbon composite material of lead acid battery and composite negative plate**. CN104393250A, 22 out. 2014, 04 mar. 2015.

VALADEZ, M.C. et al. Additional active Raman modes in α-PbO nanoplates. **Physica E:** Low-dimensional Systems and Nanosctructures, v.53, n. 1, p.146-149, set. 2013.

VARTA AUTOMOTIVE. Disponível em: <batteryworld.varta-automotive.com/en-be/why-special-battery-start-stop>. Acesso em: 10 mar. 2020.

VOLKSWAGEN. **VW75073:** SLI Batteries for 12 V Electric Systems. Berlim, 2017.

WANG, J. et al. Mechano-chemical synthesis of high-stable PbO@C composite for enhanced performance of lead-carbon battery. **Electrochimica Acta**, v. 299, n.10, p. 682-691, mar. 2019.

WANG, J. et al. Electrochemical performance of nanocrystalline lead oxide in VRLA Batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 327, n.1-2, p. 682-691, mar. 2019.

WARNER, J.H. et al. **Graphene**: Fundamentals and emergent applications. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2013.

YAN, L. et al. Electroactive and biocompatible hydroxyl- functionalized graphene by ball milling. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n.17, p. 8367-8371, fev. 2012.

YANASE, E.H. et al. High-energy ball milling synthesis of N-doped graphite /PbO and ZnO composites for lead-acid battery application. **Bulletin of Materials Science**. DOI.10.1007/s12034-022-02683-8. Aceito para publicação, jan. 2022.

YANG, H. et al. Lead Oxide Enveloped in N-Doped Graphene Oxide Composites for Enhanced High-Rate Partial-State-of-Charge Performance of Lead-Acid Battery. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v.6, n.9, p.11408-11413, jul. 2018.

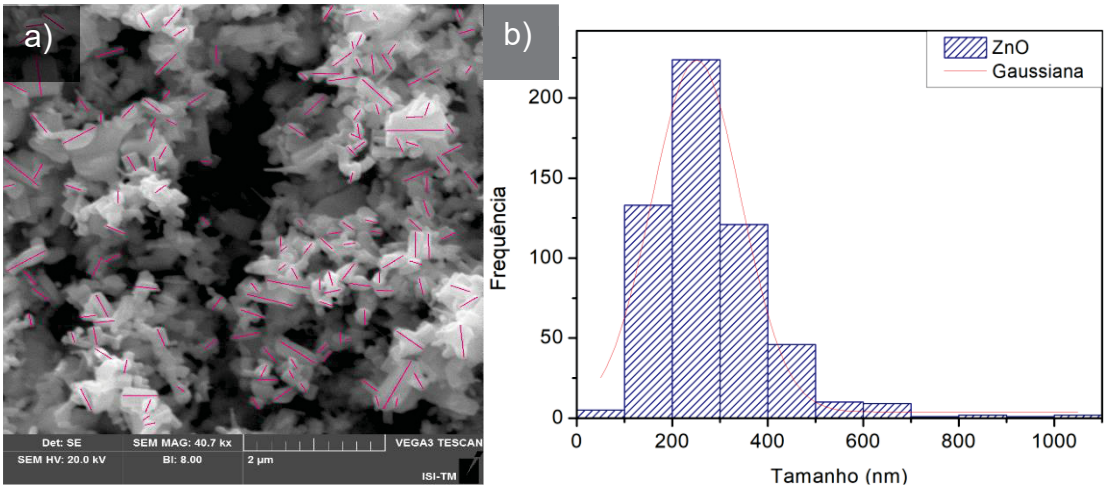
YEUNG, K.K. et al. Enhanced cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active material. **RSC Advances**, v. 5, n. 87, p. 71314-71321, ago. 2015.

YUE, X. et al. Effect of expansion temperature of expandable graphite on microstructure evolution of expanded graphite during high-energy ball-milling. **Materials Characterization**, v. 60, n. 2, p. 1541-1544, dez. 2019.

ZHAO, W. et al. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. **Journal of Materials Chemistry**, v.20, n.18, p. 5817-5819, jun. 2010.

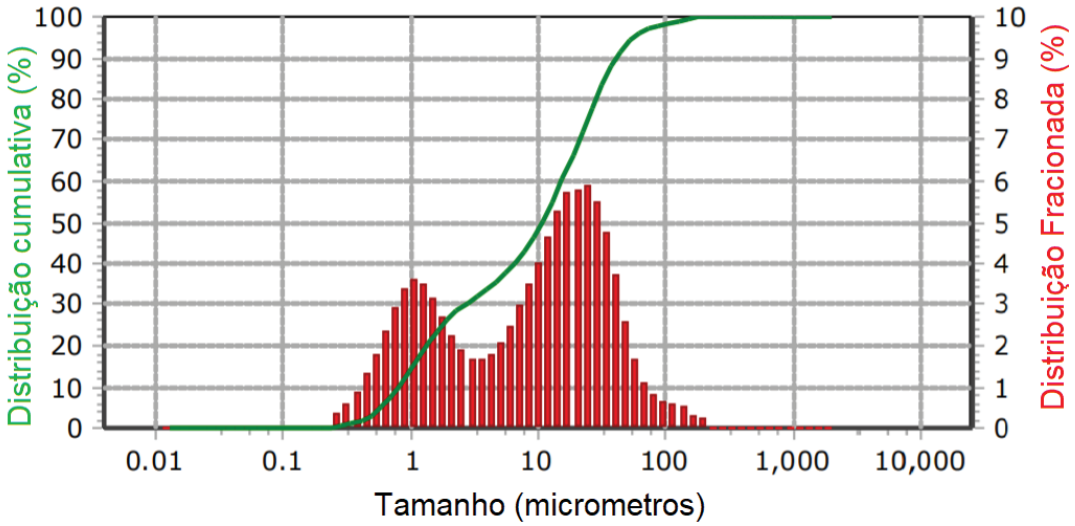
ZHU, H. et al. One-step preparation of graphene nanosheets via ball milling of graphite and the application in lithium-ion batteries. **Journal of Materials Science**, v.51, n.8, p.3675-3683, abr. 2016.

APÊNDICE 1 - EXEMPLO DO A) DIMENSIONAMENTO E B) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO ZNO PRECURSOR A PARTIR DO MEV.



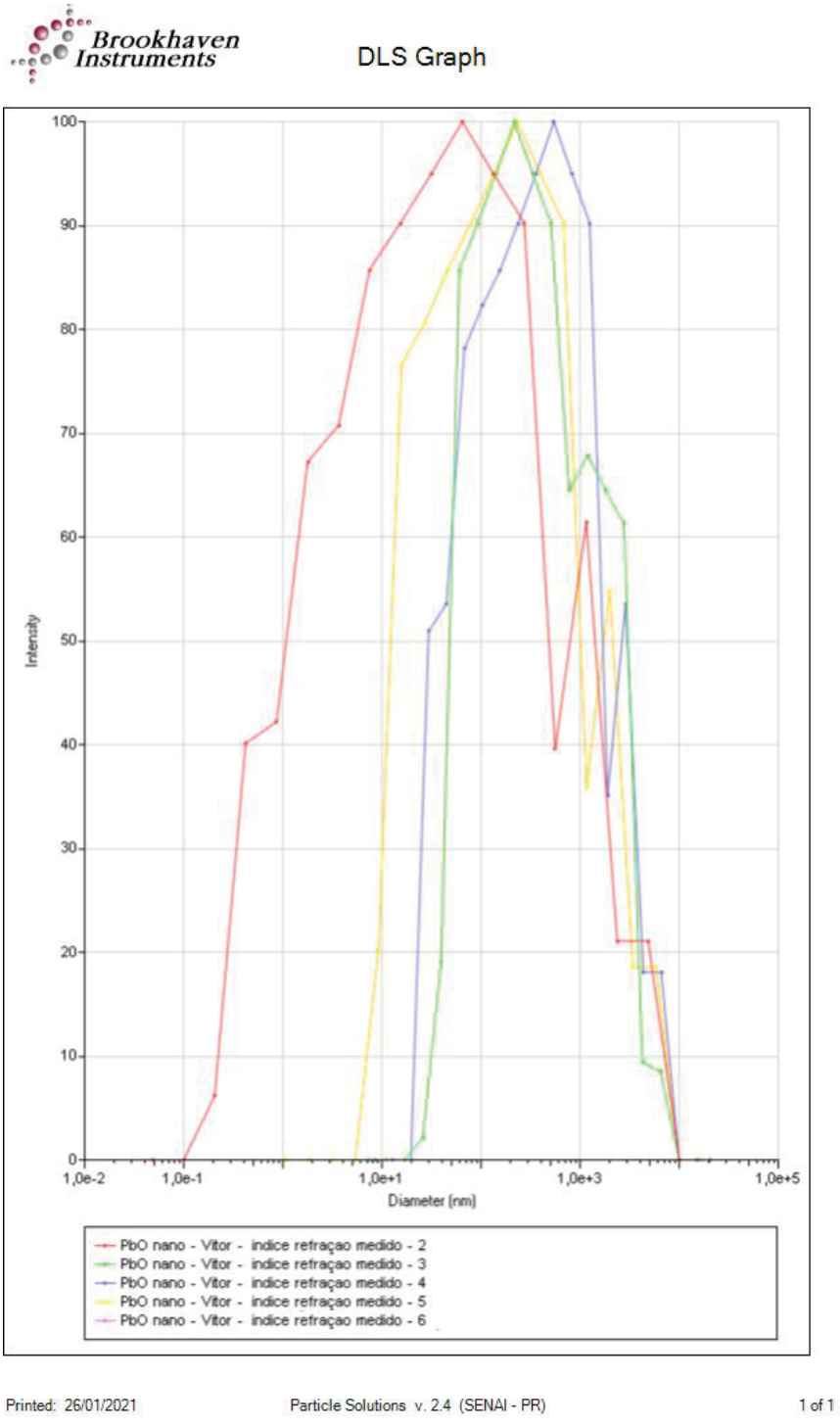
O dimensionamento das partículas de ZnO foi possível devido à maior resolução do equipamento de MEV do ISI-TM. A imagem à esquerda exemplifica o processo de dimensionamento das partículas com alta definição, realizada com auxílio do *software* Image J. A partir da contagem de 500 partículas, foi efetuada a distribuição gaussiana para obtenção do tamanho médio (INAGAKI, 2018). Esse seria o processo empregado no dimensionamento dos carbonos obtidos nas moagens (GN, PbO/GN e ZnO/GN), após a obtenção de micrografias de TEM, pois o método para determinação do tamanho desses carbonos por granulometria a *laser* não foi concluído para a produção de resultados precisos.

APÊNDICE 2 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO PbO COMERCIAL POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (BLUEWAVE MICROTRAC)



A distribuição do tamanho de partícula de PbO comercial genérico foi cedida pelo ISI-EQ, e mostra a distribuição cumulativa e fracionada gerada com auxílio do *software* do equipamento Bluewave Microtrac.

APÊNDICE 3 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO α-PbO POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (ZETAPALS).



A distribuição do tamanho de partícula de α-PbO mostra a intensidade em função do tamanho da partícula após 5 determinações e foi gerada no *software* do equipamento *Zetapals*.