

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE, UNICENTRO-PR**

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE  
ELETRODOS DE GRAFITE RECOBERTOS COM PbO<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado

**CLAUDIANE DE ABREU DIAS**

**GUARAPUAVA-PR**

**2011**

**CLAUDIANE DE ABREU DIAS**

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE  
ELETRODOS DE GRAFITE RECOBERTOS COM PbO<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual  
do Centro Oeste como parte das exigências do  
programa de Pós Graduação em Química  
Aplicada área de concentração em Físico  
Química para a obtenção do título de Mestre

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes  
Orientador

**GUARAPUAVA-PR**

**2011**

**CLAUDIANE DE ABREU DIAS**

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE  
ELETRODOS DE GRAFITE RECOBERTOS COM PbO<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro Oeste como parte das exigências do programa de Pós Graduação em Química Aplicada área de concentração em Físico Química para a obtenção do título de Mestre

Aprovada em 22 de fevereiro de 2011

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia – UEPG – membro externo

Prof. Dr. Pedro Pablo Gonzalez Borrero- UNICENTRO - membro interno

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2011

Dedico à minha família, e meu namorado Marcelo,  
sem eles nada teria sentido.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e força nos momentos difíceis.

Ao prof. Dr. Mauro Chierici Lopes, pela orientação, motivação e confiança no meu trabalho.

Ao meu namorado Marcelo pelo apoio incondicional.

Ao meu irmão Márcio pelo incentivo à minha qualificação.

À minha irmã Cristiane, por sempre estar pronta a me ajudar.

Aos professores do LIEC: Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, e à professora Dra. Lúcia Mascaro, pela ajuda e respeito.

Aos colegas e amigos: Cristiane Pontes de Oliveira, Janaina Soares Santos, Adriane V. Rosário, Alex Zimer, Mariana Sikora, Murilo Gromboni, Djenaine Sousa, Paola Marreto, Franciele, Zilene Alves, Adriano Rabelo, Emerson Costa Rios, Roberto de Matos, Paulo Dias Mendes, Flavio, Ciro, Carol Sanz, Aline C. De Oliveira, Leandro Pocrifka, Thiago Castain e Marco.

Aos técnicos: Madalena (LIEC), Vitor (DEMA) e Ademir (LIEC) e Miguel (Unicentro).

Aos colegas do laboratório de Eletroquímica da Unicentro: Fabiana, Cristiano, Cristiane, Carla, João, Anne Cristina, Bárbara, Herbert, Hélcio, André e Gilson.

Aos meus pais: Neuton e Jane, por tudo o que me ensinaram.

A todos os professores da UNICENTRO que me auxiliaram com seu valioso tempo e sabedoria.

À coordenação do curso de Zootecnia, da UTFPR, Dois Vizinhos, por terem feito meu horário de forma que fosse possível cumprir os créditos do mestrado.

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Composição típica aproximada da bateria chumbo-ácido.....	19
Tabela 2: Densidade do eletrólito de acordo com sua temperatura.....	29
Tabela 3: Comparação das características principais dos diferentes tipos de baterias.....	33
Tabela 4: Relação molar dos reagentes de partida das resinas.....	58
Tabela 5: Relação entre a temperatura de calcinação e o aspecto da substância formada.....	86
Tabela 6: Ciclagem dos eletrodos recobertos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de diferentes concentrações até aparecimento do comportamento do grafite .....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PIGE	Eletrodo de Grafite Impregnado com Parafina
E	tensão, em volts
I	corrente, em ampéres
T	tempo, em segundos
s	segundo
TEAB	brometo de tetraetilamônio
SDS	dodecil sulfato de sódio
SPT	tartarato de sódio e potássio
Kg	Quilograma
Wh	Watt-hora
C	carbono
cm	centímetro
PVC	cloreto de polivinila
cm <sup>3</sup>	centímetro cúbico
°C	grau célcio
g	grama
L	litro
F	constante de Faraday
CT	capacidade específica teórica
m <sup>3</sup>	metro cúbico
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mercúrio, sulfato mercurioso
mV	milivolt
dm <sup>3</sup>	decímetro cúbico
mm	milímetro
cm <sup>2</sup>	centímetro quadrado
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
CE	contra – eletrodo
mv/s	milivolt por segundo
V	Volt
A	Ampére
mA	miliampére
Å	Ângstron
KV	quilo volt
DRX	Difratograma de Raios - X
β	beta
GP	grafite de pilhas
GA	grafite da Aldrich
μL	microlitro
mol.L <sup>-1</sup>	mol por litro
°	grau
mA cm <sup>-2</sup>	miliampére por centímetro quadrado
K	kelvin
μm	micrômetro
mL	mililitro
Ω.cm <sup>-1</sup>	ohm por centímetro

M massa molar  
MPP Método dos Precursores Poliméricos

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 BATERIAS ATUAIS.....	13
1.2 AS NOVAS ALTERNATIVAS PARA GRADES DE BATERIAS.....	13
1.3 OBJETIVOS.....	16
1.3.1 Objetivo Geral.....	16
1.3.2 Objetivos Específicos.....	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1 BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO.....	17
2.1.1 Histórico.....	17
2.1.2 Definição.....	17
2.1.3 Descrição.....	17
2.1.4 Componentes da bateria.....	19
2.1.5 Características de funcionamento da bateria.....	30
2.2 MÉTODO SOL GEL.....	34
2.2.1 Método de Pechini ou método do complexo polimerizado.....	38
2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	44
2.3.1 Técnicas voltamétricas.....	44
2.3.2 Teoria sobre nucleação.....	49
2.4 O ELETRODO DE $PbO_2$ .....	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 SÍNTESE QUÍMICA.....	55
3.1.1 Preparação do substrato de grafite.....	55
3.1.2 Teste de aderência de resina de titânio sob os eletrodos.....	57
3.1.3 Preparação de resina de Pb.....	57
3.1.4 Tratamento térmico dos eletrodos de C/PbO a 300° C, 400° C e 450° C.....	59
3.1.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos.....	60
3.1.6 Obtenção de PbO através da calcinação da resina pura a 500° C, 600° C ou 700° C.....	61
3.1.7 Obtenção de eletrodos de Ti/PbO a 450° C e 500° C.....	62
3.1.8 Adição de agentes oxidantes.....	63
3.1.9.1 Adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).....	63
3.1.9 Aumento da temperatura de esterificação.....	64
3.1.10 pH básico.....	64
3.1.11 Viscosidade.....	64
3.1.12 Diminuição da temperatura e aumento do tempo de calcinação.....	65
3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA.....	66
3.2.1 Preparo dos substratos.....	66
3.2.2 Estudo voltamétrico da eletrodeposição.....	67
3.2.3 Estudo potencioestático.....	68
3.2.4 Estudo galvanostático.....	68

3.3 COMPORTAMENTO DOS ELETRODOS DE C/PBO <sub>2</sub> EM MEIO DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	69
3.3.1 Estudo voltamétrico.....	69
3.3.2 Estudo galvanostático.....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
4.1 SÍNTESE QUÍMICA.....	71
4.1.1 Resultados da perda de massa dos eletrodos.....	71
4.1.2 Resultado do teste de aderência da resina de Ti sob os eletrodos.....	71
4.1.3 Ajuste dos parâmetros de síntese.....	72
4.1.4 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos.....	73
4.1.5 Caracterização dos óxidos.....	74
4.1.6 Avaliação da massa de óxido depositada sobre os eletrodos.....	80
4.1.7 Variação dos parâmetros de síntese.....	80
4.1.8 Aparência dos óxidos que foram submetidos a recalcinação a 450°C.....	83
4.1.9 Resultados de DRX do óxido obtido da calcinação da resina 6 com pH básico a 400°C.....	83
4.1.10 Resultados de DRX do óxido obtido da calcinação da resina com pH básico a 300°C.....	84
4.1.11 Relação entre a temperatura de calcinação, a viscosidade das resinas e o estado de agregação dos óxidos formados.....	85
4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA.....	87
4.2.1 Estudo voltamétrico da eletrodeposição.....	87
4.2.2 Estudo potencioestático.....	90
4.2.3 Estudo galvanostático.....	99
4.3 COMPORTAMENTO DOS ELETRODOS C/PBO <sub>2</sub> EM MEIO DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	110
4.3.1 Estudo voltamétrico.....	110
4.3.2 Morfologia dos eletrodos que passaram por teste de carga-descarga e ciclagem.....	117
5 CONCLUSÕES.....	121
REFERÊNCIAS.....	118

## RESUMO

Claudiane de Abreu Dias, Produção, Caracterização e Comportamento Eletroquímico de Eletrodos de Grafite Recobertos com PbO<sub>2</sub>

Buscou-se produzir eletrodos de grafite recobertos com PbO<sub>2</sub> para uso como coletores de corrente positivos de baterias chumbo - ácido. Como uma das técnicas de recobrimento usou-se o Método dos Precursores Poliméricos, conhecido como Método de Pechini. Também foram realizadas técnicas eletroquímicas de recobrimento. No método químico, resinas contendo Pb foram pinceladas em substratos de C grafite o qual foi calcinado. As resinas também foram calcinadas em cadinhos a diferentes temperaturas e caracterizadas por difratometria de raios - X. Os difratogramas obtidos referentes aos óxidos formados levaram à alterações de alguns parâmetros de síntese, como: temperatura de calcinação, tempo de calcinação, modificação do pH e incorporação de aditivos (persulfato de amônio e peróxido de hidrogênio). Uma das formas eletroquímicas de recobrimento foi a voltametria cíclica onde eletrodos de C grafite foram recobertos usando-se solução de nitrato de chumbo 0,1 mol.L<sup>-1</sup> + ácido nítrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. Também foi testado o uso dos aditivos: TEAB, sorbitol, SDS e SPT. No recobrimento por saltos potencioestáticos foi estabelecida uma relação entre o uso dos aditivos TEAB e SDS e a velocidade da nucleação. A porosidade dos eletrodos de grafite foi diminuída através da impregnação de parafina no substrato de grafite. A Teoria de Sharifker e Hills foi aplicada para averiguar se a nucleação foi Instantânea ou Progressiva. O estudo galvanostático foi realizado usando-se 1, 2, 4 e 6 mA variando - se o tempo de deposição. Também foram testados os aditivos TEAB, SDS e sorbitol. Ao final, foi realizada voltametria cíclica dos PIGEs com e sem recobrimento em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0 mol.L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol.L<sup>-1</sup> e avaliada sua estabilidade com o aumento de ciclagens.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, PbO<sub>2</sub>, bateria, chumbo-ácido.

## ABSTRACT

Dias, Claudiane de Abreu, Produção, Caracterização e Comportamento Eletroquímico de Eletrodos de Grafite Recobertos com PbO<sub>2</sub>

We attempted to produce graphite electrodes coated with PbO<sub>2</sub> for use as current collectors positive battery lead acid. As one of the techniques use to converging the Polymeric Precursors Method, known as the Pechini Method. We also performed electrochemical coating. In the chemical method, resins containing Pb were painted on substrates of graphite C calcined or simply calcined in crucibles at different temperatures and characterized by X-ray diffraction. The XRD patterns obtained for oxides characterized by X-ray diffraction led to changes in some synthesis parameters, such as calcination temperature, calcination time, modification of pH and incorporation of additives (ammonium persulfate and hydrogen peroxide). One form of coating was electrochemical cyclic voltammetry, where graphite C electrodes were coated using the solution of lead nitrate 0.1 mol.L<sup>-1</sup> + nitric acid 0.05 mol.L<sup>-1</sup>. It was also tested the use of additives : TEAB, sorbitol, SDS and SPT. It was established the relation of the potentiostatic steps in the coating with using additives, TEAB, SDS and the speed of nucleation. The porosity of the graphite electrodes was reduced by impregnation of paraffin in the graphite substrate. The Sharifker and Hills's theory was applied to investigate whether the nucleation was instantaneous or progressive. The galvanostatic study was conducted using 1, 2, 4 e 6 mA range if the deposition time. We also tested the additives TEAB, SDS e sorbitol. Finally, it was performed cyclic voltammetry of PIGEs with and without coating in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0 mol.L<sup>-1</sup> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol.L<sup>-1</sup> and evaluated its stability with increase in cycling.

**Keywords:** Electrodeposition, PbO<sub>2</sub>, battery, lead-acid.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Baterias Atuais

Durante mais de um século, as baterias de chumbo-ácido têm sido as mais utilizadas e comercialmente mais bem sucedidas devido ao fato de serem um tipo estável de bateria, com baixo custo, de rápida disponibilidade e variadas aplicações. Porém, novas tecnologias vão surgindo, devido à demanda por formas de armazenamento de energia melhores.

Uma variedade de baterias químicas está sendo pesquisada como procura de fontes de energia que sejam menores, mais leves, fortes e com vida expandida. Embora novas baterias químicas, incluindo várias baterias de lítio, lítio-íon e níquel metal hidreto, conseguem energias específicas e densidades de energias significativamente superiores às das baterias de chumbo ácido, baterias chumbo-ácido avançadas são ainda uma das opções mais amigáveis economicamente. (JANG, et al, 2006).

Um outro tipo de bateria que está tornando-se popular na Europa são as baterias de chumbo-ácido tipo gel, cujo o eletrólito ao invés de ser líquido é preenchido com um gel, diminuindo a probabilidade de vazamento (US Department of Energy, 2008).

KHAN, (1996) relata que há uma pesquisa muito ampla por uma tecnologia de bateria que possa satisfazer os requerimentos de energia e potência de um sistema de 42 V ou para aplicações dos veículos híbridos e elétricos com significativa redução de peso e tamanho, em comparação com a bateria de chumbo-ácido já que esta possui um peso grande comparado com a energia que fornece.

## 1.2 As novas alternativas para grades de baterias

Nos estudos de hoje procura-se baterias de baixo peso e alta densidade de energia. As chamadas baterias livres de chumbo têm sido amplamente estudadas.

O maior inconveniente das baterias de chumbo ácido é o peso, devido à utilização de chumbo como o material coletor de corrente. As grades de chumbo constituem de 20-30 % do peso da bateria (JANG, et al, 2006). Para reduzir o peso morto das baterias de chumbo ácido, materiais eletronicamente condutores de baixo peso à base de carbono são amplamente

investigados como possíveis substitutos para os coletores de corrente de chumbo (DAS e MONDAL, 1995 e GYENGE, JUNG e MAHATO, 2003).

Uma série de materiais condutores tem sido sugerida como substitutos diretos para os coletores de corrente (grades), como materiais de enchimento para materiais compósitos de plástico, bem como películas protetoras que oferecem proteção contra corrosão aos coletores de corrente feitos de chumbo ou outros metais. Esses materiais incluem carbono, cerâmicas condutoras como, por exemplo, as fases Magnelli de óxido de titânio, óxidos de transição e metaplumbato de bário, e fibras de vidro revestidas com óxido de estanho condutor (COSTA et al, 2007).

O carbono é inerte em ácido sulfúrico e, portanto, poderia ser utilizado como material para grades de baterias chumbo/ácido. Os estudos relatados na literatura têm demonstrado que o grafite é adequado para ser usado como material da grade (CZERWINSKI e ZELAZOWSKA, 1996). Estudos realizados por CZERWINSKI e ZELAZOWSKA, 1997; DAS e MONDAL, 1995; DAS e MONDAL, 2000; GYENGE, JUNG e MAHATO, 2003 e JANG, et al, 2006, tendo varetas de grafite revestidas com chumbo e óxido de chumbo como eletrodos em células de chumbo-ácido, como sistemas de trabalho apresentaram altas taxas de auto-descarga e limitado ciclo de vida. Alguns pesquisadores (GYENGE, JUNG e MAHATO, 2003) têm utilizado carbono vítreo revestido como material para uma grade de célula de chumbo-ácido com bom ciclo de vida, onde o revestimento foi feito mais espesso (cerca de 200-400  $\mu\text{m}$ ) para proteger da corrosão.

Recentemente, a estabilidade eletroquímica de espumas de grafite como coletores de corrente de baterias chumbo-ácido tem sido avaliada por JANG, et al, 2006. Esta é uma proposta atrativa, mas novas melhorias são necessárias para a sua exploração comercial.

Os pesquisadores JANG, et al, 2006 após terem utilizado espumas de grafite como coletores de corrente, concluíram que as mesmas não são eletroquimicamente estáveis para o uso como coletores de corrente positivo, pois as espumas de grafite usadas em seu experimento foram oxidadas a 1,2 V e deveriam ser estáveis a pelo menos 1,3 V. Eles também relataram que isso é verdade para soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  menos concentradas ( $1,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) devido à intercalação do ácido sulfúrico nas espumas de grafite.

Por causa de, por exemplo, excelente estabilidade de carga e descarga, as baterias de chumbo ácido têm sido muito usadas a partir da primeira comercialização, e um grande número de baterias de chumbo-ácido são usadas atualmente. Em comparação com outros sistemas de baterias de armazenamento, no entanto, as baterias de chumbo-ácido têm duas principais desvantagens: a densidade de energia por peso é baixa e, portanto, o peso da própria bateria tem que ser grande. Por esta razão, embora a demanda por baterias de chumbo ácido aumentou como um tipo de fornecimento de energia portátil, a tendência recente para dispositivos sem fio, há um desejo para baterias de chumbo ácido com peso menor, maior potência e maior vida útil do que outros sistemas de baterias. As baterias convencionais de chumbo ácido seladas, geralmente têm a densidade de energia por unidade de peso de cerca de 34-35 Wh/kg. No entanto, um tipo de bateria chumbo ácido com maior densidade de energia de cerca de 40-45 Wh/kg é necessário para aplicações de um veículo elétrico (EV), fontes de alimentação portátil, etc (LOPES, 1996).

Isto faz com que inúmeros pesquisadores tenham sido motivados a construir novas baterias menos pesadas e com maior capacidade de armazenamento de energia.

Este trabalho resulta em elaborar eletrodos de grafite recobertos com  $\text{PbO}_2$  para uso como substitutos dos coletores de corrente positivos de baterias chumbo-ácido. A eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  sobre o grafite se faz necessária devido ao fato de ocorrer oxidação do grafite em solução de ácido sulfúrico em potenciais anódicos.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo Geral**

Estudar a eletroquímica do sistema C/PbO<sub>2</sub>. Através da obtenção de recobrimentos uniformes de PbO<sub>2</sub> sobre grafite espera-se aumentar a estabilidade do grafite em potenciais anódicos, visando a aplicação em baterias de chumbo-ácido que usam espumas de grafite como coletores de corrente.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

Recobrir grafite com PbO<sub>2</sub> produzido pelo método de Pechini e estudar o seu comportamento eletroquímico.

Estudar o efeito da adição de aditivos químicos na eletrodeposição de PbO<sub>2</sub> sobre grafite.

Estudar o comportamento eletroquímico dos depósitos mais uniformes em meio de ácido sulfúrico.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Baterias Chumbo-Ácido**

#### **2.1.1 Histórico**

A bateria chumbo-ácido é descrita como sendo um dos sistemas eletroquímicos de maior sucesso já desenvolvido (DELL e RAND, 2002). Teve seu amadurecimento a partir de um modelo primitivo idealizado em 1854 pelo médico Wilhelm Josef Sinsteden, sendo, porém inventada e desenvolvida por Raymond Gaston Planté em 1860. No método de fabricação de Planté, a bateria consistia de duas tiras longas de folhas de chumbo, intermediadas por camadas de tecido grosso, sendo o conjunto imerso em uma solução de 10 % de ácido sulfúrico. Após os experimentos de Planté, numerosas pesquisas foram realizadas tornando a bateria chumbo-ácido parecida com o modelo atual. Dentre as pesquisas se destacam a aplicação de uma camada de pasta de óxido de chumbo sobre uma grelha expandida pesquisada por Faure em 1881 e a fabricação de grelhas de liga chumbo-antimônio desenvolvida por Sellon em 1881 (MACHADO, 2002).

#### **2.1.2 Definição**

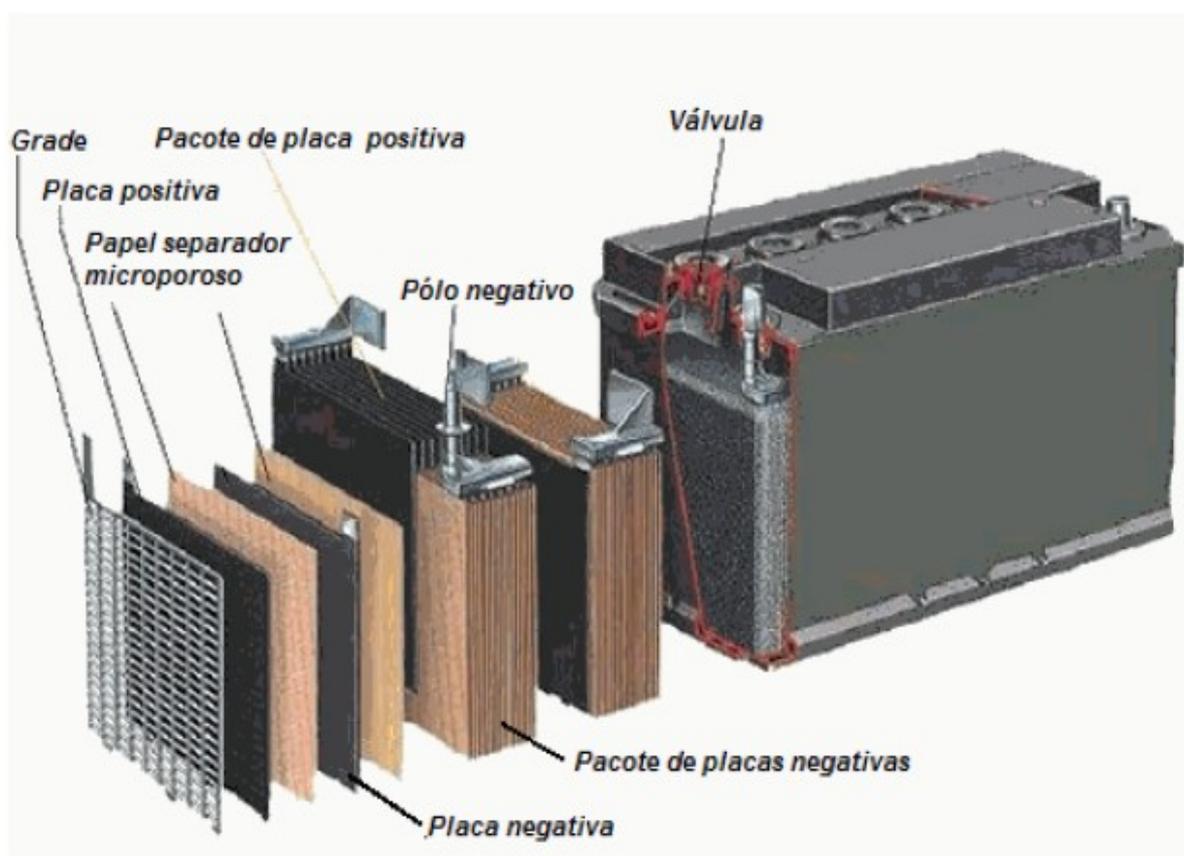
A bateria de chumbo ácido é um conjunto de acumuladores elétricos recarregáveis, interligados convenientemente, construídos e utilizados para receber, liberar e armazenar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo chumbo e ácido sulfúrico (ABINEE, 2010).

Um acumulador elétrico segundo NBR 7039/87, é um dispositivo eletroquímico constituído de um elemento, eletrólito e caixa que armazena sob forma de energia química a energia elétrica que lhe seja fornecida e que a restitui quando ligado a um circuito consumidor.

#### **2.1.3 Descrição**

Uma bateria é composta de várias células, conectadas em série ou em paralelo, ou ambas, dependendo da voltagem e capacidade desejadas. A célula consiste de três

componentes que são o ânodo, o cátodo e o eletrólito (Figura 1). O anodo (1), ou eletrodo negativo é o eletrodo redutor que envia elétrons para o circuito externo e se oxida durante a reação eletroquímica. O cátodo (2), ou eletrodo positivo é o eletrodo oxidante que recebe elétrons do circuito externo e se reduz durante a reação eletroquímica. O eletrólito é um condutor iônico que promove um meio para a transferência de elétrons, através dos íons, dentro da célula, entre o ânodo e o cátodo (3). O eletrólito é tipicamente um líquido, que pode ser constituído de água ou outro solvente que dissolva sais, ácidos ou bases para permitir a condutividade iônica.



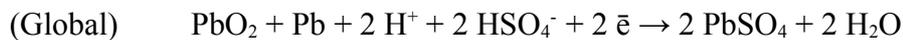
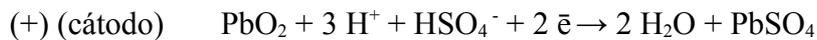
**Figura 1:** Esquema representando os componentes e placas das baterias Fonte: <http://www.kollewin.com/blog/sealed-lead-acid-battery/>

A composição aproximada de uma bateria chumbo-ácido é apresentada na Tabela 1.  
 Fonte: MORACHEVSKII (1996):

Tabela 1: Composição típica aproximada da bateria chumbo-ácido

<i>Constituinte</i>	<i>Material</i>	<i>% em massa</i>
<b>Material ativo</b>	PbO <sub>2</sub> , Pb	33,7
<b>Grade</b>	Pb	24,3
<b>Conexões e terminais</b>	Pb	5,9
<b>Separadores</b>	Polietileno	2,5
<b>Caixa</b>	Polipropileno	5,7
<b>Eletrólito</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27,9

As equações envolvidas no processo são as seguintes (PALMER, 2008):



## 2.1.4 Componentes da bateria

### 2.1.4.1 Grade

Segundo SILVA (2006), a função da grade ou estrutura metálica é permitir a passagem de corrente elétrica e de suportar os materiais ativos. Para ambas, é desejável que a grade permaneça durante toda a sua vida com a mesma forma e dimensões originais. A grade é que suporta mecanicamente a pasta e fornece o contato elétrico entre a pasta e os condutores eletrônicos internos da bateria. Estas grades são feitas de chumbo e podem conter pequenas quantidades de outros metais para formar ligas específicas, as quais diferem-se entre as placas positivas (uma placa é o conjunto formado pela grade mais a pasta) e placas negativas. Outro

fator que determina a composição das grades é o regime de funcionamento ao qual a bateria será submetida (PALMER, 2008).

Para que sejam obtidas as propriedades desejadas, alguns elementos são adicionados na formação da liga de chumbo, pois o chumbo puro forneceria uma grelha sem a resistência mecânica desejada. O processo mais usual de fabricação das grelhas é através da moldagem na forma desejada em prensas, a partir do chumbo no estado líquido (GOMES, 2006).

As ligas utilizadas para produção das grades utilizadas atualmente podem ser divididas em dois tipos: as ligas Pb-Sb e as ligas Pb-Ca, sendo que:

- grelha chumbo/antimônio(usada nas baterias automotivas): provoca um consumo de água significativo.
- grelha chumbo/cálcio: a grande vantagem da grelha chumbo/cálcio é a redução drástica do consumo de água, permitindo assim a construção de baterias seladas (que não requerem água).

De acordo com GOMES (2006), as baterias compostas por este tipo de liga apresentam pouca perda por gaseificação, o que pode ser traduzido em pequena perda de água por evaporação, resultando em baixa manutenção. Ao contrário das baterias com grelhas de Pb-Sb, as baterias com Pb-Ca têm um tempo reduzido de vida quando operadas à altas temperaturas e o teor máximo de cálcio é 0,10 %.

Segundo OSORIO et al, (2008), a adição de Sb nas ligas Pb-Sb afeta a microestrutura, propriedade mecânica e o comportamento eletroquímico do eletrodo.

A maior força dos modernos motores de carro, aliada a uma carroçaria mais compacta e aerodinâmica, resultou em uma temperatura média maior do compartimento do motor. Essas mudanças também afetaram a concepção da bateria de partida. Uma das mudanças mais recentes foi o uso de uma liga de chumbo melhorada para as grades da bateria das placas positivas. As grades não somente contêm menos cálcio e mais estanho, mas também contêm o elemento prata (BOSCH, 2009).

De acordo com SÁ JUNIOR (2004), ligas com prata, cálcio ou selênio, são utilizadas para minimizar o aumento da resistência elétrica provocada pela corrosão do eletrodo positivo. Ainda, a prata é utilizada por ser um excelente condutor, já o cálcio e o selênio minimizam a corrosão.

A tendência no desenvolvimento das ligas livres de antimônio são as ligas ternárias (Pb-Ca-Sn) contendo uma quantidade mínima de Sn por causa do seu custo. Algumas baterias são produzidas a partir de uma liga quaternária - o quarto elemento é o alumínio - que estabiliza a perda do elemento alcalino terroso (Ca ou Sr) da liga fundida (OLIVEIRA, 2004). A Figura 2 mostra uma grade de uma bateria chumbo-ácido. Fonte: <http://www.lindsaybks.com/bks2/lead/index.html>.

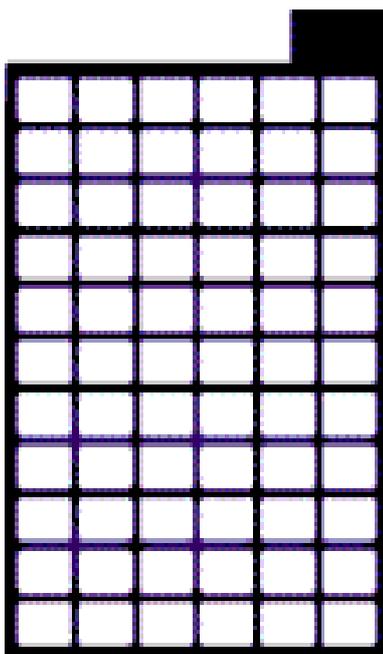


Figura 2: Grade de uma bateria chumbo-ácido

#### 2.1.4.2 Placas

Uma grade empastada com o material ativo torna-se uma “placa”. A Figura 3 mostra uma placa de uma bateria chumbo-ácido. Fonte: KARASINSKI e DIAS, 2003.



Figura 3: Placa Positiva de uma bateria chumbo-ácido.

A ligação íntima da grade e do material ativo é uma operação bastante difícil, mas extremamente importante, já que a vida da bateria depende muito da sua qualidade (BROSSET e BODEREAU, 2010).

CHAGAS (2007) relata que as baterias chumbo-ácido utilizam placas, tanto positivas como negativas, produzidas através do empaste, pelo que são denominadas empastadas. A característica principal das placas empastadas é que são compostas por uma grade de forma retangular, sobre a qual a pasta (uma mistura de óxidos e sulfatos de chumbo) é colocada sob pressão. Denomina-se placa ao conjunto constituído pela grade e materiais ativos. As placas da mesma polaridade são conectadas aos pólos de chumbo. Existem pólos positivos e negativos, pelos quais o acumulador recebe e fornece energia. Entre as placas de polaridade oposta são colocados separadores microporosos.

As placas positivas são “carregadas” com peróxido de chumbo, uma pasta de cor marrom. As placas negativas são carregadas com chumbo esponjoso, de cor cinza (BROSSET e BODEREAU, 2010).

A grade da placa negativa da bateria de média descarga é também de uma liga especial de chumbo antimônio empastada. Essa construção especial possibilita fixação e aderência do material ativo (KARASINSKI e DIAS, 2003).

FULGURIS (1997) afirma que nas placas positivas das baterias de alta descarga a grade é feita com injeção de chumbo antimônio (6 a 11 % Sb) com espigas. O material ativo é acomodado ao redor das espigas, dentro de tubetes de fibras de polietileno e/ou poliéster de alta tenacidade. As placas têm espessura reduzida para aumentar a área de contato entre a massa positiva e eletrólito, bem como reduzir a resistência interna.

Nas baterias de baixa auto - descarga as placas são empastadas, de grande espessura, com grade fundida em chumbo puro, pois o chumbo puro possui menor auto - descarga (KARASINSKI e DIAS, 2003).

#### **2.1.4.3 Elementos ou células**

A menor unidade de uma bateria. É composta por um eletrodo positivo e um eletrodo negativo, um separador e o eletrólito. Ela armazena a energia elétrica e é o elemento básico da bateria quando colocada em uma caixa e equipada com conectores elétricos.

A capacidade de uma célula depende do seu tamanho. A voltagem da célula, porém, depende do sistema eletroquímico do elemento (BOSCH, 2009).

Todas as placas da mesma polaridade são ligadas entre si por um conector que, ligado ao conector da polaridade oposta do elemento vizinho, constituirá afinal um pólo da bateria (ligação em série). Sendo as placas ligadas em paralelo, a tensão de um elemento é 2 V. O que varia em relação ao sistema inicial de duas placas é a capacidade em Ampères, que depende do número de placas dentro do elemento. Uma bateria automotiva, cuja função principal é gerar uma corrente de alta intensidade (amperagem, até 500A) para dar partida ao motor, necessitará muito mais placas por elemento que uma bateria de serviço destinada a gerar algumas dezenas de Ampères. Daí os dois tipos de bateria mais comuns: a *bateria automotiva* e a *bateria de reserva de energia*. (No-breaks) (BROSSET e BODEREAU, 2010).

#### **2.1.4.4 Caixa**

A caixa da bateria, geralmente de polietileno, está dividida em células independentes, cada uma para um elemento de 2V. A tampa evidencia os dois pólos (POS + e NEG -) e os orifícios para completar o nível do eletrólito em cada célula. As baterias seladas não têm esses

orifícios, mas sim uma válvula para a saída ocasional de hidrogênio e vapor de água (BROSSET e BODEREAU, 2010).

De acordo com o manual da Bosch (BOSCH, 2009) as caixas de polipropileno contêm as placas, as conexões e o eletrólito e são divididas em 3 ou 6 seções, ou células, para baterias de 6 ou 12 volts, respectivamente.

No caso das baterias estacionárias, a caixa que contém as placas e o eletrólito é construída, geralmente, de polipropileno transparente. Geralmente os recipientes recebem tampas de material termoplástico. As tampas recebem válvulas retentoras para deixar escapar os gases mas nunca o ácido sulfúrico (CHAGAS, 2007).

As paredes de separação dividem a caixa da bateria em células, que representam o elemento básico de uma bateria. Elas contêm os blocos de células, com as placas positivas e negativas e seus separadores. As células são conectadas em série por meio de conexões de células, que estabelecem a conexão através dos orifícios encontrados nas paredes de divisão. As caixas das baterias de partida modernas não são mais equipadas com nervuras (BOSCH, 2009).

O contato elétrico entre cada compartimento é feito através das divisórias por conectores que são soldados no momento da montagem da bateria. Após a montagem a parte superior da caixa é colada através de uma termoprensa. Baterias não-seladas possuem uma abertura em cada compartimento para reposição do eletrólito e saída dos gases que são fechadas com uma tampa plástica do mesmo material da caixa (LOPES, 1996).

Existe um espaço vazio entre o fundo do recipiente e as placas que evita um curto-circuito entre as mesmas, devido ao acúmulo de matéria ativa depositada pouco a pouco no fundo do recipiente (SILVA, 2006).

No passado, apesar do desenho das baterias de chumbo-ácido ter sido otimizado de várias maneiras diferentes, existem ainda alguns novos desafios enfrentados pelos cientistas e tecnólogos de baterias como fracassos adicionais no modo de execução que têm se tornando evidentes em vários modos de utilização (HARIPRAKASH; GAFFOOR, 2007).

#### **2.1.4.5 Material Ativo**

Denominam-se materiais ativos os compostos cujas reações eletroquímicas fornecem o trabalho elétrico (KUCERA, 2003).

Os materiais ativos da placa positiva são provenientes da oxidação e redução eletroquímica de uma pasta constituída de sulfatos básicos de chumbo (principalmente sulfatos tribásicos em baterias S.L.I. [starting, lighting and ignition], e trióxido de chumbo ( $PbO_3$ )). Na placa positiva forma-se o peróxido de chumbo ( $PbO_2$ ) e na placa negativa o chumbo esponjoso. Este processo permite a obtenção de materiais com alta porosidade e grande área superficial (LOPES, 1996).

O material ativo positivo, no elemento plenamente carregado e em boas condições, tem cor castanho escuro, quase preto, tornando-se castanho claro ou vermelho tijolo quando o elemento é inteiramente descarregado. A cor do material ativo negativo é cinza, cor do chumbo metálico, tornando-se mais claro quando descarregado (CHAGAS, 2007).

A massa ativa é a parte da placa da bateria que se altera quimicamente quando a corrente flui durante os processos de carga e descarga. A massa é porosa e, por isso, possui uma grande área de superfície (BOSCH, 2009).

A massa é o material ativo responsável por armazenar a energia na bateria. Quanto maior a quantidade de massa, maior a quantidade de energia que a bateria pode armazenar. O material ativo da placa positiva é o dióxido de chumbo ( $PbO_2$ ), e da placa negativa é o chumbo puro esponjoso (Pb) (HELIAR, 2010).

#### **2.1.4.6 Aditivos**

Na placa negativa, são adicionados aditivos orgânicos, conhecidos como expansores (agentes ativadores da superfície de reação), sulfato de bário (nucleante de cristais de sulfato de chumbo) e negro-de-fumo (aumenta a condutividade elétrica da placa). Na placa positiva, são adicionadas fibras de vidro e fibras de polímeros orgânicos, visando o aumento da sua resistência mecânica. Os inibidores são usados para suprimir o desprendimento de hidrogênio na placa negativa durante a carga da bateria (GOMES, 2006).

Os inibidores agem bloqueando os sítios ativos para a reação de desprendimento de hidrogênio do eletrodo de chumbo e impedindo a adsorção de metais como antimônio (Sb) e cobre (Cu). A incorporação destes metais ao chumbo diminui o sobrepotencial de desprendimento de hidrogênio (LOPES, 1996).

O selênio e o cobre diminuem a granulometria e o ponto eutético da liga Pb-Sb, ou seja, com isso é possível utilizar-se menos energia para derreter a liga, pois a temperatura de fusão baixa de 327°C para 300°C (KARASINSKI e DIAS, 2003).

A utilização de aditivos na placa positiva é mais limitada. As substâncias orgânicas são facilmente oxidadas pelo PbO<sub>2</sub> enquanto as substâncias inorgânicas em geral exercem pequeno efeito. Por outro lado, a porosidade da massa ativa positiva não pode ser aumentada acima de certos limites sem que a vida útil da bateria seja afetada pela queda de material. Esta limitação faz com que as placas positivas sejam o ponto fraco da bateria chumbo ácido e por este motivo, a ela se tem dedicado a maioria das pesquisas. O principal tipo de aditivo utilizado são fibras de poliéster, polietileno. O polipropileno para aumentar a coesão entre as partículas e diminuir a queda de material (LOPES, 1996).

BALL et al, (2003), utilizou uma pequena quantidade de fibra de carbono (0,25 % em peso) como aditivo na pasta da placa positiva de uma bateria chumbo ácido regulada por válvula. Os resultados sugeriram que a adição de fibra de carbono para a pasta positiva aumenta a capacidade por aproximadamente 20 %. Melhorias significativas no ciclo de vida também foram observadas.

O sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>), um dos expansores usados na placa negativa, provê núcleos para precipitação do PbSO<sub>4</sub>. A estrutura cristalina do BaSO<sub>4</sub> é quase idêntica a do PbSO<sub>4</sub>. Os dois sulfatos têm praticamente o mesmo tamanho de célula unitária. Desta forma, a polarização diminui e a capacidade do material ativo aumenta (OLIVEIRA, 2004).

KARASINSKI e DIAS (2003) relatam que o sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) absorve o sulfato de chumbo e permite que não haja diminuição da área de contato da placa negativa. É utilizado em conjunto com a lignina (lignosulfato de sódio) que permite que o sulfato de bário libere o chumbo para a parte ativa e não para o fundo do acumulador quando ocorre a recarga.

O cálcio serve como endurecedor da placa, facilita a construção, diminui a “ciclagem”, diminui a migração do chumbo da placa positiva para a negativa. A gaseificação do eletrólito na recarga é menor com seu uso, e é possível o carregamento praticamente com tensão de flutuação, pois a resistividade da bateria é menor. Como desvantagem do uso de cálcio, é sabido que provoca má distribuição da densidade dentro do elemento e o crescimento da placa positiva é maior que usando outros tipos de aditivos como o antimônio. A quantidade de cálcio permitida na constituição dos elementos é limitada conforme a aplicação, por exemplo para baterias estacionárias ventiladas é de 0,12 % no máximo (NBR-14197/1998).

Além disso, uma série de materiais têm sido adicionados à pasta positiva como aditivos aumentando a vida útil das baterias, como fibra de grafite (PITTS, et al, 1993) e sulfato de chumbo tetrabásico ( $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), cujo tamanho das partículas foi controlado (HARDY, e KLEIN, 2008).

MCGREGOR (1996), faz uma revisão sobre diversos trabalhos envolvendo aditivos usados em baterias para avaliar sua eficácia no sentido de aumentar o desempenho da mesma.

#### **2.1.4.7 Separadores**

Para impedir o contato entre as placas (conseqüentemente o curto circuito), utiliza-se isolantes finos, chamados de separadores. São microporosos, permitindo livre passagem do eletrólito e ajudando a fixar o material ativo entre as placas (CRESESB, 1999).

De acordo com YODER (1995), o separador é usado para isolar eletricamente os eletrodos positivos e negativos. Se os eletrodos entrarem em contato, a célula forma um curto-circuito e tornar-se inútil, porque os dois eletrodos teriam o mesmo potencial. O tipo de separador usado varia de acordo com tipo de célula. Materiais usados como separadores devem permitir a transferência de íons entre o eletrólito e os eletrodos. Muitos separadores são feitos de materiais plásticos porosos ou de fibra de vidro. Os componentes acima são alojados em um recipiente chamado geralmente um vaso ou recipiente.

O separador exerce uma dupla função. Ao mesmo tempo em que previne o fluxo de corrente entre os eletrodos de polaridade oposta, permite o fluxo de íons. Devido a este fato,

apenas um material não-condutor e poroso pode solucionar essa duplicidade de uso (BÖHNSTEDT, 1996).

Os materiais comumente utilizados, são: polietileno, PVC, borracha, celulose e resinas fenólicas impregnadas com fibra de vidro (GOMES, 2006), vidro, plástico, madeira, amianto, borracha ou fibra de vidro (CRESESB, 1999).

Os separadores mais utilizados são os de polietileno microporoso, que tem as vantagens de impregnação imediata do eletrólito, alta resistência mecânica, baixa resistência elétrica e estabilidade química, além de baixo custo (CHAGAS, 2007).

Hoje, uma folha de polietileno que não oxida e que resiste ao ácido é usada como material separador. Ela vem em forma de bolso e envolve (e separa) as placas negativas e positivas. Ela impede que o material ativo se desprenda das placas e impede os curtos-circuitos na parte inferior e nas bordas laterais das placas. O diâmetro médio dos poros é 10 vezes menor do que aquele dos separadores convencionais, o que é uma medida eficiente para impedir curtos-circuitos através do separador, reduzindo também a resistência elétrica (BOSCH, 2009).

#### **2.1.4.8 Eletrólito**

De acordo com YODER (1995), o eletrólito completa o circuito interno na bateria, fornecendo íons para os eletrodos positivos e negativos. O ácido sulfúrico diluído ( $H_2SO_4$ ) é o eletrólito em baterias de chumbo-ácido. Em uma bateria de chumbo-ácido totalmente carregada, o eletrólito é de aproximadamente 25 % de ácido sulfúrico e 75 % de água. O eletrólito de densidade mais baixa (menor quantidade de ácido) é preferível, pois haverá menos ação local nas placas negativas, bem como vai impor menor carga nas placas positivas, e haverá menor ataque do ácido nos separadores. Já o eletrólito de densidade maior (maior quantidade de ácido) aumenta a capacidade do acumulador e amplia a característica da tensão de descarga, especialmente em descargas mais rápidas (BROSSET e BODEREAU, 2010).

Faz-se necessário que a solução e a água para reposição satisfaçam certos requisitos de pureza. Isto provém do fato que certas impurezas exercem um efeito prejudicial às características de operação da bateria.

Segundo CHAGAS (2007) a densidade específica, em estado de plena carga, varia de 1,21 até 1,30 g/cm<sup>3</sup> a uma temperatura de 25° C, em função da tecnologia de bateria. Nos acumuladores de arranque, esta densidade varia, aproximadamente, de 1,23 até 1,26 g/cm<sup>3</sup>.

GOMES (2006) descreve o eletrólito como sendo o meio condutor no qual a corrente elétrica passa carregando os íons que participam das reações químicas. A concentração da solução de ácido sulfúrico depende de alguns fatores, como a resistividade da solução, a temperatura e as exigências de operação. Estas últimas estão relacionadas com o tipo de bateria.

A Tabela 2 a seguir apresenta a densidade do eletrólito em função da temperatura:

Tabela 2: Densidade do eletrólito de acordo com sua temperatura.

Temperatura [°C]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]
50°	1,190
45°	1,194
40°	1,198
35°	1,202
30°	1,206
25°	1,210
20°	1,214
15°	1,216
10°	1,222
5°	1,226
0°	1,230

Um eletrólito de densidade baixa tem menos ação local nas placas negativas, bem como solicita menos carga nas placas positivas, e ataca menos a solução nos separadores. O eletrólito de densidade maior aumenta a capacidade do acumulador e amplia a característica da tensão de descarga, especialmente em descargas mais rápidas. Uma densidade maior do eletrólito permite uma utilização com menor volume do eletrólito reduzindo peso, volume e custo por elemento (SILVA, 2006).

O ponto de congelamento da solução varia amplamente em função da concentração. Os acumuladores devem ser projetados de tal forma que a solução de ácido sulfúrico do acumulador permaneça sempre acima do ponto de congelamento, considerando a menor

temperatura possível de ser atingida no lugar e condições de instalação (KARASINSKI e DIAS, 2003).

#### **2.1.4.9 Desenho da bateria**

Dependendo do espaço disponível e do layout do equipamento no veículo, baterias com diferentes dimensões e configurações de terminais são exigidas. Esses requisitos podem ser cumpridos através do arranjo apropriado das células (instalação longitudinal ou transversal) e de suas interconexões (BOSCH, 2009).

### **2.1.5 Características de funcionamento da bateria**

#### **2.1.5.1 Densidade Energética**

Significativos esforços de investigação e desenvolvimento estão atualmente em curso para aumentar a energia específica ou densidade energética (HARIPRAKASH; GAFFOOR, 2007), que atualmente continua restrita a apenas cerca de 30-35 Wh/kg a uma taxa de  $C / 5$ , que é principalmente devido à alta densidade da massa do chumbo.

#### **2.1.5.2 Capacidade Nominal X Densidade Energética**

De acordo com García (2004), a capacidade nominal da bateria é o número total de Ampères-hora que pode ser retirado de uma bateria nova, plenamente carregada, para os valores especificados de corrente de descarga, temperatura e tensão de corte. A capacidade tem uma forte dependência do tempo de descarga, diminuindo (em relação à nominal) quando o tempo é muito pequeno, isto é, quando a corrente de descarga é elevada, ou aumentando quando a corrente é pequena, onde, conseqüentemente, o tempo para a descarga é maior. Deste modo, a capacidade das baterias é medida em Ampères-hora e sua magnitude identificada pela unidade Ah. Durante a carga, a tensão limite superior é alcançada na proporção inversa ao tempo empregado para conseguí-la, sendo que a capacidade armazenada, ou corrente que poderá ser extraída posteriormente é menor quanto maior for a corrente de carga.

Considerando que as baterias são em geral usadas em equipamentos móveis ou portáteis, é quase sempre desejável que elas possam ter o máximo de energia no menor volume ou peso. Para fins de comparação, é comum o uso dos parâmetros relativos:

- Energia por volume: usualmente indicada em watts-hora por litro (Wh/L).
- Energia por massa: comumente dada em watts-hora por quilograma (Wh/kg).

Esses parâmetros são denominados densidade energética da bateria (<http://www.dee.ufc.br/~rleao/GTD/Tecnologias%20Emergentes%20para%20Armazenamento%20de%20Energia.pdf>).

Segundo LOPES (1996), um dos parâmetros tecnológicos de maior interesse é a quantidade total de energia por unidade de massa que pode ser extraída da bateria, denominado densidade energética. Para cada eletrodo individualmente, a quantidade total de carga elétrica que pode ser obtida por massa de material ativo (capacidade específica teórica) está fixada pela lei de Faraday, podendo ser expressa por:

$$C_T = \frac{nF}{M} \quad (1.1)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação redox,  $F$  a constante de Faraday (CODATA, 2008) e  $M$  a massa molar do composto. Por exemplo, no caso do eletrodo de  $PbO_2$  das baterias de chumbo-ácido a capacidade específica teórica ( $C_T$ ) é expressa por:

$$C_T (PbO_2) = \frac{2 \cdot (96.490) C.mol^{-1}}{239,2 g.mol^{-1}} \approx 806 Cg^{-1} \approx 0,22 Ahg^{-1} \quad (1.2)$$

A capacidade é dependente de parâmetros como: número e dimensões das placas, corrente de descarga, temperatura, método de carga, profundidade de descarga, densidade do eletrólito, idade da célula eletroquímica, entre outros (SÁ JUNIOR, 2004).

Multiplicando a capacidade nominal da bateria pela sua tensão nominal, obtém-se a energia total (em W/h) que pode ser extraída da bateria. Este número dividido pelo peso total da bateria define a sua densidade energética (Wh/Kg). Em certas aplicações, o volume da

bateria é mais importante que o peso, para as quais define-se a densidade volumétrica da bateria (Wh/L) (LOPES, 1996).

Para poder comparar as baterias de partida entre si, suas capacidades nominais são definidas da seguinte forma:

A capacidade nominal é uma medida para a energia que pode ser armazenada por uma nova bateria. Essa capacidade depende da quantidade do material ativo usado na bateria e da densidade do eletrólito (BOSCH, 2009).

A densidade de energia armazenada em uma bateria de chumbo-ácido é de 30 Wh/kg (HELDWEIN, 2000).

Densidade energética ou energia específica é uma medida da quantidade de energia que pode ser extraída de uma bateria por unidade de peso (Wh/kg) ou volume (Wh/L) (WILLIAMSON et. al., 2005), ou seja, quanto maior a densidade energética da bateria, menor será o seu tamanho ou peso, considerando a mesma energia armazenada (TOGUCHI, 2008).

De acordo com LOPES et al, (2008), outra desvantagem em relação às outras tecnologias é que as baterias chumbo-ácido possuem baixa densidade de energia por massa, 28 a 35 Wh/kg. Para aplicações que requerem muita energia, a quantidade de baterias de chumbo-ácido é muito grande, o que as torna inadequadas para a aplicação .

O cálculo prático do valor da energia específica de uma bateria é afetado por vários fatores que reduzem os valores teóricos. A bateria exige materiais de construção, tais como suportes, coletores, recipientes e mesmo corpo da bateria, o que aumenta o peso, mas não participam da reação de produção de eletricidade. Esses fatores limitam o valor da energia específica de baterias de chumbo-ácido para cerca de 35 Wh/kg quando a máxima teórica é de 170 Wh/kg (Figura 04). (LANDA, RAMOS e SÁNCHEZ, 2010).

SANTAMARTA (2010) descreve as baterias de chumbo-ácido como as mais antigas e ressalta que elas possuem uma baixa relação entre o peso e o volume acumulado de eletricidade. Também relata que elas ocupam muito espaço e pesam muito, porém são de baixo custo, durável e de taxa de reciclagem superior a 90 %. De acordo com o autor, em um

veículo elétrico, para permitir um alcance de 50 km com uma velocidade máxima de 70 km/h, exige-se mais de 400 kg de baterias de chumbo-ácido. O período de recarga pode variar de 8 a 10 horas.

A tabela 3 sistematiza as diferenças entre os principais tipos de baterias. (VALSERANARANJO, et al., 2009).

Tabela 3: Comparação das características principais dos diferentes tipos de baterias.

	Chumbo-ácido	Ni-Cd	NI-MH	Li ion
<b>Custo</b>	Baixo	Médio	Alto	Muito Alto
<b>Energia (wh/kg)</b>	30-50	50-80	40-100	160
<b>Tensão por célula (v)</b>	2	1.25	1.25	3.6
<b>Corrente de carga</b>	Baixa	Muito Baixa	Moderada	Alta
<b>Número de ciclos</b>	200-500	1000	1000	1200
<b>Auto descarga por mês</b>	Baixa (5%)	Moderada (20%)	Alta (30%)	Baixa (10%)
<b>Tempo mínimo de carga (h)</b>	8-16	1 - 1.5	2 - 4	2 - 4
<b>Impacto ambiental</b>	Alto	Alto	Baixo	Alto

Um fator limitante da tecnologia de bateria chumbo-ácido é na aplicação, onde a necessidade de densidade energética e densidade de potência é elevada, impactando no tamanho e no peso da bateria, pois seriam necessárias várias células de 2 volts para atender a potência requerida. Esta aplicação ocorre no uso de fonte primária de energia dos motores elétricos dos veículos híbridos e elétricos, no qual a utilização das baterias de chumbo-ácido não são eficazes, pois para satisfazer as necessidades energéticas de potência do veículo seriam requeridas um conjunto grande de baterias (WILLIAMSON et. al., 2005 e THERMOANALYTICS, 2008).

De acordo com PÉREZ (2010), as baterias são o elemento mais caro, volumoso e pesado de um veículo elétrico. A diferença de autonomia é o resultado de maior densidade de energia que possuem os hidrocarbonetos em comparação com as baterias eletroquímicas, ou

seja, 1 kg de gasolina tem maior densidade de energia que 1 kg de qualquer tipo de bateria. Uma típica bateria de chumbo-ácido tem uma energia específica de 30 Wh/kg, uma bateria de melhor qualidade, por exemplo, de como o sódio-enxofre tem uma energia específica de até 85 Wh/kg. Em comparação, a gasolina acumula cerca de 12 000 Wh/kg (LANDA, RAMOS e SÁNCHEZ, 2010).

### **2.1.5.3 Rendimento dos acumuladores**

O rendimento dos acumuladores tem uma média de 80 % e define-se pela relação existente entre a energia fornecida na descarga, pela energia recebida na carga (MUNDO EDUCACAO, 2010).

O rendimento ( $\eta$ ) direcionado às baterias automotivas é assumido como aproximadamente 0,83 (NOGUEIRA, 2010).

A eficiência energética é calculada sobre a quantidade de energia utilizada a partir da bateria durante a descarga ( $P_{out}$ ), dividida pela quantidade de potência entregue à massa durante o carregamento ( $P_{in}$ ), multiplicado por 100 para se obter o rendimento em porcentagem:  $P_{out} / P_{in} \times 100$ . Uma bateria de chumbo-ácido tem uma eficiência de apenas 75-85 %. A perda de energia aparece como o calor e aquece a bateria. Manter uma taxa de carga baixa, ajuda a manter a bateria fria e melhora sua vida útil. As perdas acima não incluem as perdas do circuito de alimentação que pode ter uma eficiência em torno de 60 % a 80 % - portanto, a eficiência global total é o produto dessas eficiências e acaba sendo de 45 a 68 % (TRANSWIKI, 2010).

## **2.2 Método Sol Gel**

O processo sol-gel é conhecido pelos químicos desde 1845, quando Ebelmen relatou pela primeira vez a obtenção de tetraetóxido de silício, a partir de  $SiCl_4$  e álcool, e a gelificação deste composto quando exposto à atmosfera, formando um sólido transparente (EBELMEN, 1846).

Segundo KAKIHANA (1996), o método em que se emprega um gel polimérico inorgânico baseia-se na dissolução de compostos organometálicos num solvente apropriado,

seguindo-se uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos, basicamente, de duas formas: (a) de alcóxidos metálicos estabilizados num meio orgânico livre de água ou (b) de quelatos metálicos estabilizados mesmo em soluções aquosas.

Pelo emprego do método sol-gel são obtidos géis, baseados tipicamente em alcóxidos, produzidos segundo reações de hidrólise e policondensação em baixa temperatura, convertidos a pó por tratamento térmico em temperatura relativamente baixa (SCHMIDT, 1988).

A rota de sol-gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm num meio líquido para formar um “sol” e esse fluido “sol” é convertido num “gel”. A gelação, nesse caso, é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no sol. Neste método as interações interpartículas são interações físicas (ZANETTI, 2001).

Na temperatura de 140°C ocorre a poliesterificação permitindo a evaporação do excesso de álcool e água. Na faixa de 300°C a 700°C ocorre a saída de matéria orgânica e a fase cristalina cresce com alta homogeneidade química e alta área de superfície (OLIVEIRA et al, 2008).

De acordo com FERRI (2007), o método sol-gel foi utilizado na indústria somente a partir da década de 30, devido a dois descobridores, GEFFCKEN e BERGER, (1939), da Schott Glass Company que, na procura de uma forma economicamente viável para o recobrimento de vidros com filmes de óxidos, notaram que os alcóxidos poderiam ser utilizados para essa finalidade.

Dependendo dos reagentes utilizados, o processo pode ser caro ou barato, portanto, com relação ao custo, depende dos reagentes de partida.

Este processo reduz o consumo de energia decorrente do processo de moagem e permite controle da morfologia dos pós. No entanto é considerado um processo caro devido ao alto custo dos reagentes utilizados (SCHMIDT, 1988).

O alto grau de homogeneidade e pureza, propriedades bem definidas e controladas e principalmente, o baixo custo do método e a simplicidade do processo têm levado vários pesquisadores a estudar filmes finos e dispositivos eletrocromicos obtidos via processo sol-gel como forma alternativa (DOMINGUES, 2007).

Este processo apresenta algumas vantagens para o processamento de materiais tais como, a alta pureza dos precursores, o que leva a obtenção de materiais com alta pureza, a partir do conhecimento e controle dos processos químicos fundamentais é possível a obtenção de materiais com características pré-planejadas. As principais desvantagens ou limitações associadas ao processo sol-gel são o alto custo de alguns precursores, longo tempo de processamento e, algumas vezes, difícil reprodutibilidade (FERRI, 2007).

Além disso, permite a obtenção de produtos com alta pureza e a obtenção de materiais altamente puros e homogêneos, uma vez que a homogeneidade final dos materiais preparados é obtida em escala molecular durante a formação do sol. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade e, portanto, uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em curto tempo. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular quando sóis e géis são formados (FERRI, 2007).

O processo sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica por reações químicas em solução a baixas temperaturas. No início, formam-se pequenas partículas com diâmetro em torno de 10 nm (colóide), tem-se então uma dispersão coloidal ou, simplesmente, sol. Reações químicas entre essas partículas coloidais levam à formação de redes poliméricas, as quais possuem solvente no interior de suas estruturas. Assim, obtém-se um gel, que pode ser uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Daí a expressão sol-gel (HENCH e WEST, 1990).

O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Entre as vantagens desse método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico. As temperaturas requeridas são mais baixas do que no método convencional

de mistura de óxidos, baixo custo e permite a obtenção de pós com alta pureza (COSTA et al, 2007).

O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C causa a degradação do polímero e se obtém um material carbonizado e viscoso com os cátions aprisionados no seu interior. Este material é desagregado e calcinado em temperaturas relativamente baixas para completa eliminação da parte orgânica e oxidação do cátion metálico (VIEIRA, 2007).

Este método baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica e pode ser classificado em duas categorias diferentes (VIEIRA, 2007):

a) Polimerização “in situ”, baseia-se na formação da rede do gel por polimerização de monômeros orgânicos. O objetivo é que os íons metálicos fiquem homoganeamente distribuídos na rede polimérica orgânica. O processo parte da complexação metal-quelato, seguida da formação “in situ” de um polímero orgânico. Esse método é denominado método Pechini do qual foi derivado o método dos precursores poliméricos.

b) Uso de um polímero como precursor, sendo que a solução viscosa se concentra convertendo-se em um gel termoplástico.

Posteriormente ao controle do pH, esta solução é vagarosamente transformada em gel e subsequentemente decomposta em um sólido através da pirólise deste polímero por aquecimento lento, resultando em um pó cerâmico óxido multicomponente com estequiometria homogênea (FERRI, 2007).

O processo sol-gel é um excelente método usado na preparação de pós cerâmicos, peças cerâmicas densas ou porosas, filmes finos. Este processo facilita o controle estequiométrico, controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, que são fatores que influenciam as propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final (VIEIRA, 2007).

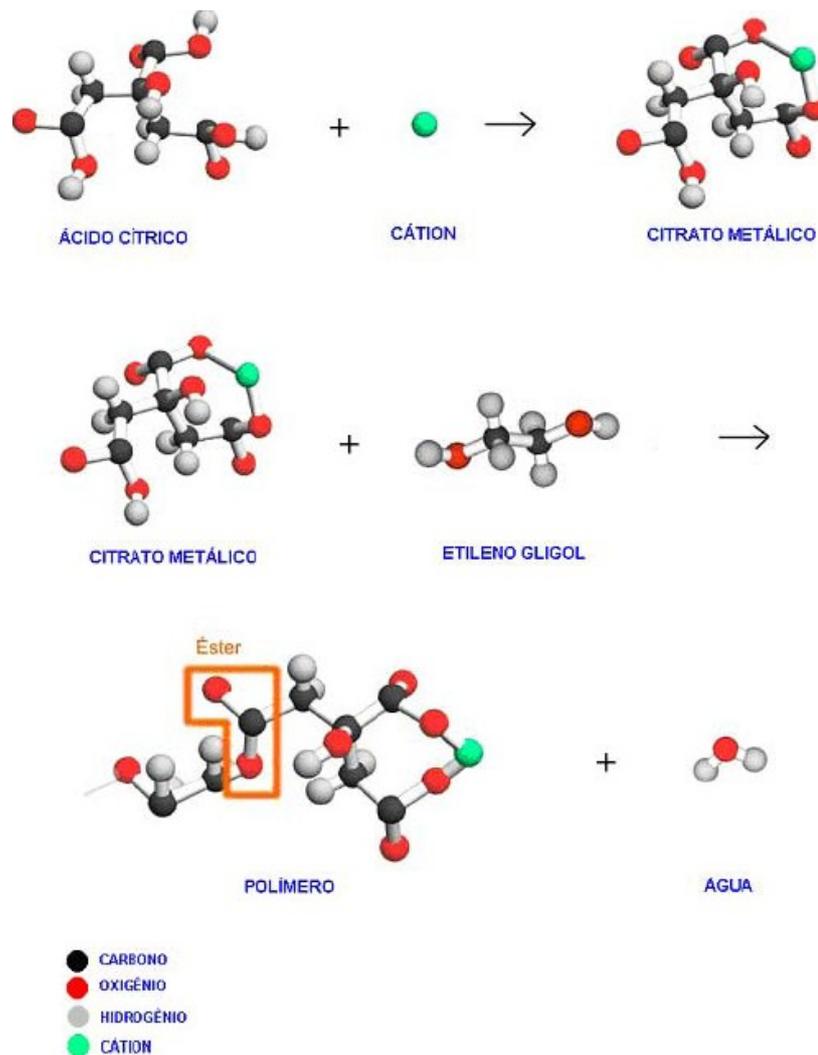
### **2.2.1 Método de Pechini ou método do complexo polimerizado**

De acordo com ZANETTI (2001), o método de onde se obtém um gel polimérico orgânico baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica, que envolve a preparação de uma solução viscosa que é convertida num gel termoplástico com a concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. O autor relata que um exemplo representativo dessa abordagem do método sol-gel é o método Pechini (PECHINI, 1967).

DOMINGUES (2007) relata que este método foi proposto inicialmente, como método de preparação de titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalino - terrosos na forma de cerâmicas densas e filmes finos.

De acordo com VIEIRA (2007), este método se tornou popular por H. Anderson que, originalmente o aplicou para fabricar pós de estrutura perovskita.

O método Pechini (MP) original, representado na Figura 5, consiste na síntese de um poliéster seguindo a reação de condensação de um poliálcool com um ácido carboxílico (CUNHA, 2005).



**Figura 4:** Esquema representando o método Pechini, onde ocorre a síntese de um poliéster seguindo a reação de condensação de um poliálcool com um ácido carboxílico. Fonte : FREITAS, 2008.

O método de PECHINI tem sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos e também na obtenção de filmes finos (PONTES et al, 2000) e (NOBRE et al, 1996).

A reação de condensação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol ocorre por volta de 100°C. Em seguida, a solução é gradualmente aquecida para remover o excesso de solvente, a estrutura do polímero ou resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é dependente do cátion envolvido (TADOKORO e MUCCILO, 2000).

A resina é, então, calcinada para remover o material orgânico, pela calcinação da mistura entre 300-350°C, enquanto os metais inorgânicos que permanecem são combinados quimicamente para formar o composto de estequiometria desejada (VIEIRA, 2007).

Segundo CARREÑO et al (2002), ALVES (2007) e VIEIRA (2007), este método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico). Na seqüência ocorre, uma reação de poliesterificação, a partir do etilenoglicol (reação de polimerização), durante o aquecimento, resultando numa rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado.

De acordo com KAKIHANA & YOSHIMURA (1999) e GOMES (2005), a fonte catiônica pode ser carbonatos e nitratos.

A presença de três grupos carboxila no ácido cítrico leva à formação de polímeros ramificados randomicamente, fazendo com que a resina possua uma elevada viscosidade, impedindo a segregação dos cátions (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

Embora pouco se saiba sobre a química envolvida na rota de PECHINI, a química básica desse processo é a reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool, ou seja, a esterificação (ZANETTI, 2001).

Essa reação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos fracos, como ácido cítrico, láctico, tartárico, para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como: Ti, Zr, Cr, Mn, Pb. Estes quelatos podem ser submetidos à poliesterificação quando aquecidos em álcool polihidróxido, para formar um vidro polimérico que tem uma distribuição uniforme de cátions. Assim, o gel retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas baixas para produzir óxidos de partículas finas que quimicamente podem ser controladas de forma precisa (VIEIRA, 2007).

Quando comparado com a maioria dos ácidos, o ácido cítrico é o mais largamente utilizado na síntese de materiais cerâmicos utilizando precursores orgânicos. O típico complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxila (VIEIRA, 2007).

Além do ácido cítrico, o etilenoglicol também é bastante utilizado, nesse caso, como agente polimerizante. Estas substâncias são muito utilizadas devido a três aspectos fundamentais (KAKIHANA, 1996):

a) Muitos cátions metálicos, exceto os monovalentes, formam estruturas estáveis em complexos quelados com o ácido cítrico;

b) O complexo metal-ácido cítrico pode ser estabilizado em etilenoglicol, já que possui dois grupos hidroxilas com uma grande afinidade de complexação com átomos metálicos;

c) Como o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos e o etilenoglicol duas hidroxilas, reações sucessivas de esterificação ocorrem para formar a resina poliéster.

Essas reações ocorrem em temperaturas entre 90 e 120°C, com a evaporação do excesso de água, favorecendo a formação da resina polimérica, que pode ser usada para preparar tanto filmes finos quanto pós (CIACO et al, (2004); SANTOS (2002); PARIS, (2004), QUINELATO (2001)).

Há duas reações químicas básicas envolvidas no método PECHINI:

1) A primeira etapa é a reação de formação do quelato (KAKIHANA,1996) que ocorre entre o complexo de cátions metálicos e o ácido cítrico. Pode ser utilizado  $\text{HNO}_3$  para solubilizar os sais metálicos em quantidades estequiométricas para posterior mistura em uma solução aquosa de ácido cítrico em proporção ácido cítrico/metal de 1/3, respectivamente.

Em seguida, adiciona-se etileno glicol na razão ácido cítrico/etileno glicol de 60/40, para que ocorra a reação de poliesterificação (LONE-WEN e LESSING, 1992) entre o citrato metálico e o etileno glicol.

Essas reações ocorrem em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo (ZANETTI, 2001).

Este método, no entanto, possui algumas limitações, devido à solubilidade dos cátions metálicos na matriz polimérica e, também, devido à reação de condensação entre AC (ácido carboxílico) e EG (etilenoglicol), que pode ocorrer em qualquer carboxila do AC sendo difícil a previsão de processos como aumento da cadeia polimérica (ALBARICI et al, 2005).

Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a degradação menos pronunciada de vários cátions ocorra durante o tratamento térmico, por causa da baixa mobilidade dos cátions nos polímeros ramificados (SOUZA, 2009).

De acordo com PÔRTO (2004), esta pré-calcinação provoca a quebra parcial do polímero e a sua expansão, pelo aprisionamento dos gases liberados como produto da combustão, dando origem a um material semicarbonizado, frágil, de coloração preta, denominado de precursor polimérico.

Assim, durante uma etapa posterior de aquecimento, em temperaturas acima de 400°C para sua calcinação, todo material orgânico é eliminado na forma de CO<sub>2</sub> e água. Este método de preparação permite a obtenção de eletro - catalisadores na forma de pós ultrafinos e por ser um método químico, permite o controle da estequiometria do pó. (SIMÕES, 2006).

De acordo com CARREÑO et al (2002) e SANTOS (2002), o material obtido após calcinação a 300°C é desagregado, e calcinado novamente, para eliminação do material orgânico residual. Segundo eles, neste estágio o material está pronto para a obtenção da fase e da cristalinidade desejada por intermédio de tratamento térmico. Para SANTOS, (2002), a temperatura do segundo tratamento térmico pode estar entre 300°C a 500°C.

O uso desse método tem suas vantagens e desvantagens. Homogeneidade química dos multicomponentes (FERRI, 2007, LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2005, controle direto e preciso da estequiometria (FERRI, 2007, RANGEL, et al 2000, LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2005) e sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas (FERRI, 2007, RANGEL, et al 2000, LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2005), pós cerâmicos (PÔRTO, 2004) ou filmes (RANGEL, et al 2000) com partículas muito finas que pode ser nanométricos (LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2005) e simplicidade de processamento (RANGEL, et al 2000, PÔRTO, 2004) são algumas de suas vantagens. A principal desvantagem desse método é a grande perda de massa (NASCIMENTO, 2007) associada ao

processo e a formação de agregados durante a calcinação, se a concentração de matéria orgânica não for controlada (LEITE, et al. 1995a) e (LEITE, et al.1995b). Para PÔRTO (2004), a desvantagem do método está na alta quantidade de matéria orgânica que gera uma grande perda de massa. Já para FERRI (2007), suas desvantagens são: longo tempo de processamento e algumas vezes difícil reprodutibilidade.

A calcinação da estrutura polimérica é realizada em atmosfera oxidante, para eliminação de matéria orgânica, obtendo-se, no final, pós cerâmicos de alta qualidade (SOUZA et al., 2005).

Neste método, a obtenção de materiais com altas áreas superficiais está intimamente ligada aos precursores e os parâmetros experimentais utilizados, como temperatura, tempo de calcinação, fluxo de O<sub>2</sub> etc. (SIMÕES, 2006). O controle das razões entre o glicol, o ácido e o precursor metálico, bem como, as condições de calcinação são fatores determinantes das características físicas finais do óxido, como por exemplo, estequiometria, cristalinidade e morfologia (DOMINGUES, 2007).

A forma e o tamanho das partículas dos pós cerâmicos produzidos por esse método são determinados principalmente pela morfologia da resina. Assim, para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados são preferidos precursores que apresentem uma alta porosidade e fragilidade ( MAURERA, 2002).

O método de Pechini modificado é conhecido como Método dos Precursores Poliméricos. FREITAS, et al, 2006 obteve filmes finos de platina depositados sobre um substrato de titânio obtidos através do Método dos Precursores Poliméricos. Ele observou a formação de um filme de platina metálica, o que, segundo ele, não é comum neste procedimento de síntese. O autor relata que no MPP, sais metálicos são dissolvidos em uma mistura de etilenoglicol e ácido cítrico gerando uma rede de poliéster contendo os íons metálicos homogeneamente distribuídos. Ainda segundo FREITAS, a solução polimérica é aplicada sobre o suporte e o filme fino metálico é obtido pela calcinação a uma temperatura adequada.

O método dos precursores poliméricos ou método “Pechini” tem sido usado, com grande sucesso, na síntese de nanopartículas e filmes finos de vários sistemas complexos de

óxidos policatiônicos (PÔRTO, 2004; CIACO et al, 2004; RYU et al, 2005; MAURERA, 2002; GOMES, 2005; SANTOS, 2002; PARIS et al, 1998, citados por MARTINELLI, 2007). OLIVI et al, (1993) relata que o método da decomposição dos precursores poliméricos tem sido utilizado para obtenção de eletro - catalisadores de alta área superficial.

Portanto, através do Método dos Precursores Poliméricos é possível se obter a deposição de óxidos de metais ou do próprio metal sobre diversos tipos de substrato.

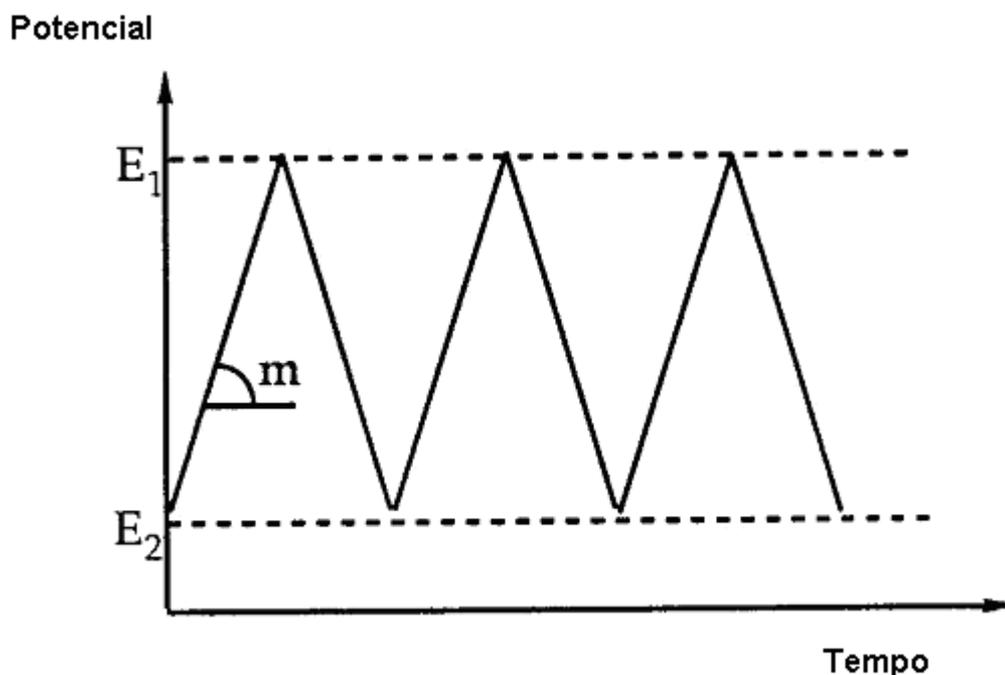
## **2.3 Técnicas eletroquímicas**

### **2.3.1 Técnicas voltamétricas**

Na voltametria são realizadas medidas de corrente elétrica, produto da cinética de reações químicas de óxido-redução onde ocorre a transferência de elétrons da solução para o eletrodo de trabalho (corrente anódica) ou do eletrodo de trabalho para a solução (corrente catódica) em consequência da aplicação de um potencial elétrico sobre o eletrodo, o qual fornecerá energia suficiente para promover a reação de transferência de elétrons (OLIVEIRA, 2008).

#### **2.3.1.1 Voltametria Cíclica**

Também conhecida como "varredura de potencial", é possivelmente a técnica que mais fornece informações sobre o comportamento de um sistema eletroquímico. Consiste em aplicar ao eletrodo uma variação linear de potencial elétrico, na forma de ciclos consecutivos, a partir de um potencial ( $E_1$ ) até outro valor, ( $E_2$ ) com uma velocidade de varredura fixa ( $m$ ), como mostrado na Figura 6, a seguir (ANDREU, 2008).



**Figura 5:** Variação do potencial elétrico aplicado sobre o eletrodo com o tempo em um experimento de voltametria cíclica. Fonte: ANDREU, 2008.

Segundo RIBEIRO, 2009, a voltametria cíclica é uma técnica de varredura reversa de potencial, onde o potencial aplicado ao eletrodo é variado numa velocidade conhecida, e ao atingir o potencial final desejado, a varredura é revertida ao valor inicial, na mesma velocidade. Obtém-se, como resposta a essa perturbação, por exemplo, um par de picos, catódicos e anódicos, cujos parâmetros eletroquímicos mais importantes, são os potenciais de pico catódico e anódico ( $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ ), as correntes de pico catódico e anódico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ), e os potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ), essenciais para caracterizar o processo eletródico ocorrido.

A resposta do sistema é registrada como uma curva de intensidade X potencial, conhecida como curva potenciodinâmica ou voltamograma, do qual a Figura 7 é um exemplo claro (ANDREU, 2008).

A direção do varredura pode ser positiva ou negativa e, em princípio, a velocidade de varredura pode ter qualquer valor. Na maior parte dos casos, os primeiros voltamogramas cíclicos são diferentes entre si e só se obtêm voltamogramas cíclicos idênticos depois de algum tempo, quando o sistema estabiliza, dependendo do eletrodo e da reação em questão (PLAMBECK, 1982).

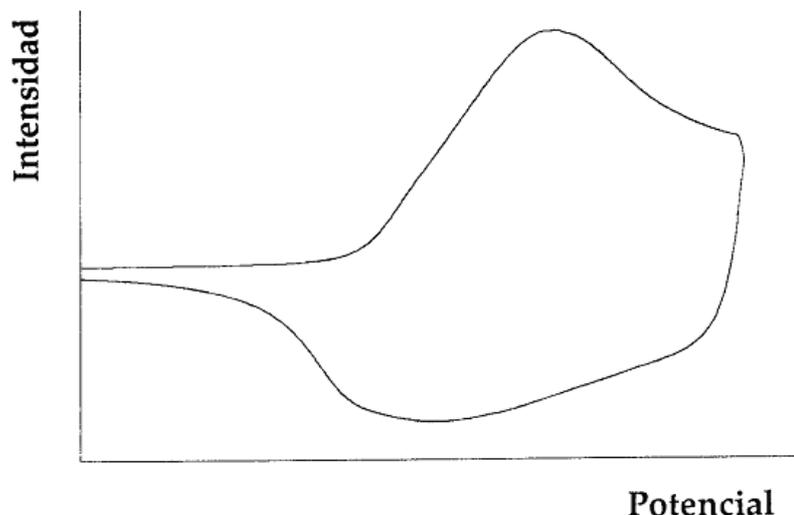


Figura 6: Representação da resposta voltamétrica associada um único processo eletródico.  
 Fonte: ANDREU, 2008.

#### 2.3.1.1.1 Voltametria linear – Varredura anódica

A voltametria linear é uma das técnicas eletroquímicas em que se estuda a relação potencial-corrente em uma célula eletrolítica apropriada, submetida a uma varredura de potencial linear (SUAREZ, 2006). Dependendo da natureza da medida, a resposta obtida poderá apresentar o aspecto de uma onda ou pico, e a interpretação do voltamograma pode fornecer informações analíticas sobre a natureza qualitativa e quantitativa do processo eletródico (BENTO, 2004).

#### 2.3.1.1.2 Saltos Potenciostáticos – Cronoamperometria

A cronoamperometria, como o próprio nome sugere, determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante. Esse fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell. Esta equação pode ser vista na equação 01 (FERREIRA, 2008):

$$I_t = \frac{nFAC_0 D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = bt^{-1/2}$$

**Equação 1.3**

Onde:  $I_t$  é a corrente a um tempo  $t$ ,  $n$  é o número de elétrons,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área do eletrodo,  $C$  é a concentração das espécies oxidadas e  $D$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas.

A cronoamperometria a potencial constante é a classe das medidas eletroanalíticas nas quais a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é monitorada em função do tempo, a um potencial fixo, no qual ocorre a reação redox do substrato de interesse (HOFFMANN, 2006).

A resposta corrente é registrada nos diagramas de intensidade X tempo, conhecida como cronoamperograma (ANDREU, 2008). A Figura 8 representa um cronoamperograma.

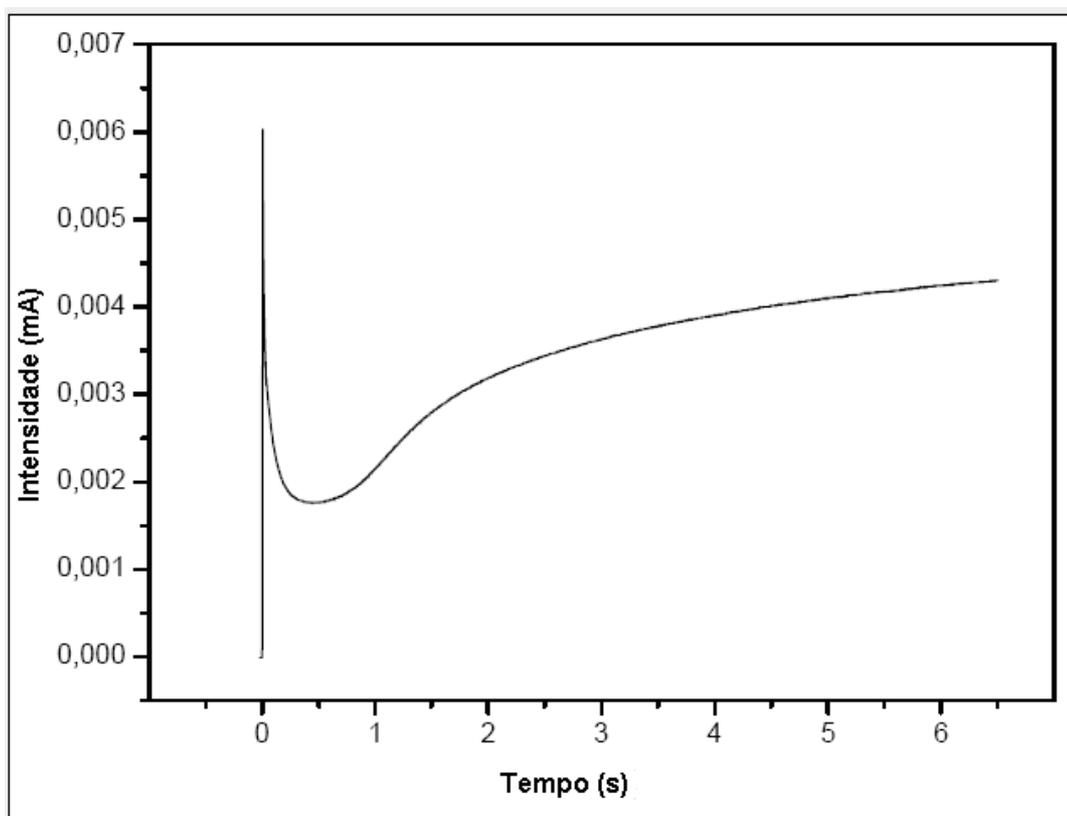


Figura 7: Representação da resposta em corrente, cronoamperograma.

## **Salto Galvanostáticos – Cronopotenciometria**

Os cronométrodos são métodos eletroanalíticos nos quais a magnitude de um sinal elétrico é medida em função do tempo. Os parâmetros elétricos medidos podem ser: corrente (como na caso de cronoamperometria), no qual o processo é iniciado por um pulso de potencial; pode ser o potencial (cronopotenciometria), no qual o processo por sua vez é iniciado por um fluxo de corrente (HOFFMANN, 2006).

Esta técnica consiste na aplicação de uma corrente constante durante um determinado tempo, registrando-se a variação do potencial (GIROTTI PAOLI, 1999).

Os dados de potencial X tempo obtidos podem ser empregados para obter os valores da densidade de corrente limite e do número de transporte dos íons através de membranas íons – seletivas (MARDER, 2007).

O largo espectro de aplicações da cronopotenciometria abrange desde o estudo cinético dos processos do eletrodo, associados ou não a reações químicas e/ou fenômenos de adsorção à superfície dos eletrodos, e a determinação de coeficientes de difusão de espécie em solução, até as diversas utilizações no domínio da Química Analítica, donde destacamos a determinação simultânea e com elevada precisão, da concentração de várias substâncias presentes na mesma solução, sem necessidade de separação prévia, mesmo para teores bastante baixos (da ordem de  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>) (MARTINS e SEQUEIRA, 1988).

A Figura 9 a seguir apresenta um estudo realizado sobre a influência do potencial na eletrodeposição de PbO<sub>2</sub> em eletrodo de carbono vítreo.

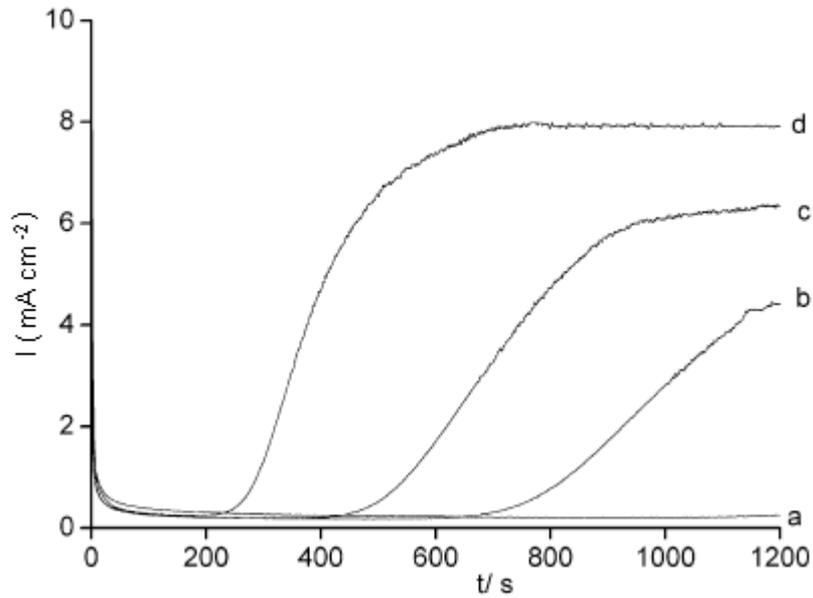


Figura 8: Estudo da influência do potencial na eletrodeposição de  $\text{PbO}_2$  por saltos potencioestáticos em eletrodo de carbono vítreo em solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando os potenciais: a) 1480 mV versus ECS, b) 1510 mV versus ECS, c) 1520 mV versus ECS e d) 1540 mV versus ECS. Diâmetro do eletrodo: 3 mm. Fonte: GONZÁLEZ-GARCÍA, et al 2002.

### 2.3.2 Teoria sobre nucleação

Existem algumas teorias que estudam o processo de nucleação. No modelo de Sharifker e Hills a densidade de corrente  $I(t)$  para cada processo de nucleação tem uma dependência diferente com o tempo. Para a nucleação instantânea a densidade de corrente pode ser escrita como (NECKEL, 2009):

$$I(t) = \frac{zFD^{3/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-N_0\pi Dt(8\pi cV_m)^{1/2}\right) \right] \quad \text{Equação 1.4}$$

e para a nucleação progressiva tem-se que

$$I(t) = \frac{zFD^{3/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2}{3}AN_0\pi Dt^2(8\pi cV_m)^{1/2}\right) \right] \quad \text{Equação 1.5}$$

Onde:

$z$  é a valência dos íons

$F$  é a constante de Faraday

$D$  é o coeficiente de difusão dos íons na solução

$c$  é a concentração da íons no volume da solução

$V_m$  é o volume molar

$N_0$  é a densidade dos núcleos

$AN_0$  é a taxa de formação dos núcleos

De acordo com NECKEL (2009), para se obter a informação sobre o modo de crescimento a partir do transiente de corrente, é necessário analisar o formato da curva dos transientes duplamente normalizados. A partir da análise da corrente máxima para os dois modos no modelo de Sharifker e Hills é possível reescrever as equações acima como:

Nucleação instantânea:

$$\frac{I^2}{I_{m\acute{a}x}^2} = \frac{1,9542}{t/t_{m\acute{a}x}} \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)\right] \right\}^2 \quad \text{Equação 1.6}$$

Nucleação progressiva:

$$\frac{I^2}{I_{m\acute{a}x}^2} = \frac{1,2254}{t/t_{m\acute{a}x}} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2\right] \right\}^2 \quad \text{Equação 1.7}$$

As curvas teóricas obtidas a partir da utilização das equações 04 e 05 descrevem se a nucleação é instantânea e progressiva respectivamente, e são mostradas na figura 10, a seguir. De acordo com NECKEL, 2009, estas curvas podem ser obtidas numa eletrodeposição potencioestática a partir dos transientes de corrente duplamente normalizados, ou seja, é necessário construir um gráfico para avaliar seu perfil final. Este gráfico deverá ser de:

$$\frac{I^2}{I_{m\acute{a}x}^2} \times \frac{t}{t_{m\acute{a}x}}$$

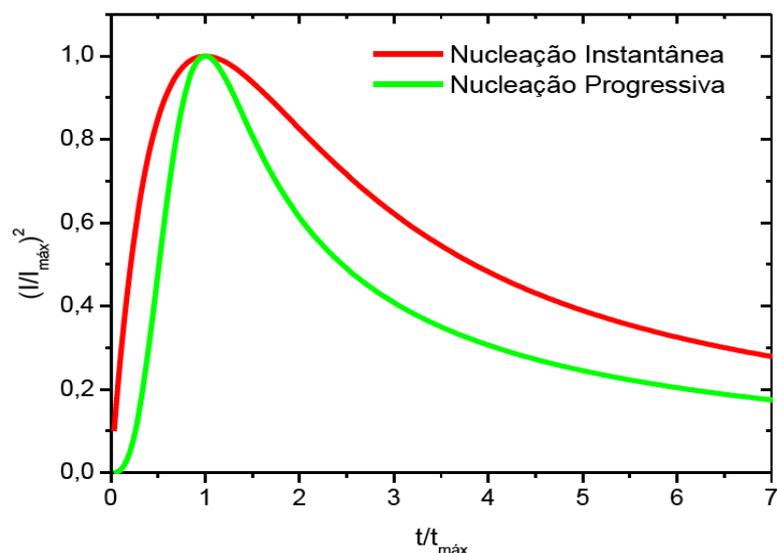


Figura 9: Curvas teóricas seguindo o modelo de Sharifker e Hills para a nucleação instantânea e progressiva. Fonte: NECKEL, 2009.

## 2.4 O eletrodo de PbO<sub>2</sub>

Apesar de o óxido de chumbo não ser um material descoberto recentemente, seu estudo continua sendo de grande interesse. O óxido de chumbo é um material barato que apresenta uma boa condutividade eletrônica e boa estabilidade em meio ácido (MARRERO VERA, 2008).

O PbO<sub>2</sub> é um material atrativo, que tem sido utilizado em uma variedade de aplicações industriais e eletroquímicas, incluindo seu uso como um material ativo positivo em baterias de chumbo - ácido que foi relatado por inúmeros pesquisadores, como: PETERSSON, BERGHULT e AHLBERG (1998), ANDESSON, PETERSSON e AHLBERG (2001), KARAMI, et al (2007), JOHNSON, FENG e HOUK (2000), KAWAGOE e JOHNSON (1994), BOCK e MCDUGALL (1999), AI, et al (2003), DEVILLIERS, et al (2003), HYDE, JACOBS e COMPTON (2004) e AMADELLI, et al (1999); a oxidação de compostos orgânicos nas águas residuais, que foi pesquisada por: JOHNSON, FENG e HOUK (2000), KAWAGOE e JOHNSON (1994) e BOCK e MACDOUGALL (1999); a oxidação de fenol, que foi estudada por AI, et, al (2003); Cr<sup>3+</sup>, estudada por DEVILLIERS, et al (2003); glicose, que foi estudada por HYDE, JACOBS e COMPTON (2004); a evolução de ozônio, estudada por AMADELLI, et al (1999), como eletro - catalisador para o ácido salicílico, que foi

estudado por AI, et al (2005); 2-naftol, estudado por PANIZZA. e CERISOLA (2003) e formação do ácido trans-3, 4-diidroxicinâmico, estudado por AMADELLI, et al (2000).

O eletrodo de dióxido de chumbo, especialmente como o eletrodo positivo (cátodo) nas baterias de chumbo – ácido tem sido considerado sempre cientificamente interessante. Isto decorre, em primeiro lugar, do papel central, que as células chumbo - ácido têm desempenhado no desenvolvimento de fontes de energia elétrica. E no segundo à química complexa e eletroquímica do dióxido de chumbo em si (ELLIS, et al, 1986).

De acordo com RÜETSCHI; OCKERMANN e AMLIE, 1960, o  $PbO_2$  é um óxido não-estequiométrico, possuindo uma composição química que pode ser representada da seguinte forma:  $PbO_{2-\delta}(xH_2O)$ , onde o índice “ $2 - \delta$ ” indica o grau de desvio da estequiometria ideal, e “ $xH_2O$ ” representa a quantidade de água presente na estrutura do óxido.

A composição e morfologia da fase do dióxido de chumbo eletroquimicamente formado depende de vários parâmetros, tais como: tipo de substrato, a técnica eletroquímica utilizada e condições de deposição, incluindo se a solução é ácida ou básica e presença de agentes de formação (GHASEMI; MOUSAVI e SHAMSIPUR, 2007).

Substratos de Pb usualmente proporcionam baixos desempenhos. A deposição eletroquímica de  $PbO_2$  sobre substratos de Ebonex® (óxidos de  $Ti_4O_7$  e  $Ti_5O_9$ ) produz recobrimentos com boa aderência. Por outro lado, metais preciosos são muito caros (MARRERO VERA, 2008). Portanto, o substrato de grafite se faz necessário.

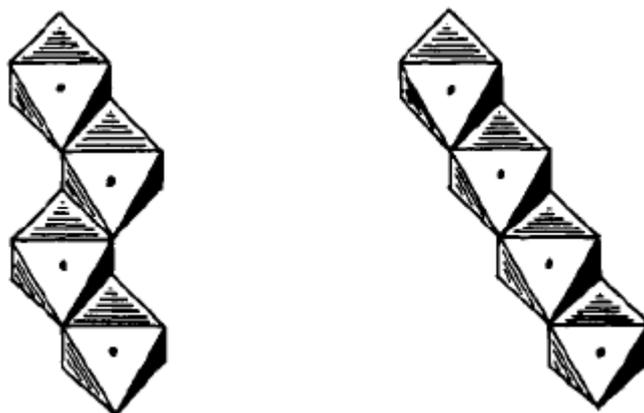
A eletrodeposição de  $PbO_2$  tem sido estudada em uma variedade de substratos, tais como a Platina: VELICHENKO, et al. (2002), CASELLATO, CATTARIN e MUSIANI (2003), SHEN e WEI (2003) e GHASEMI, MOUSAVI e SHAMSIPUR (2007); o Ouro: VELICHENKO, GIRENKO e DANILOV (1996), SHEN e WEI (2003) e LEE, et al (2000); o Titânio: GILROY e STEVENS (1980), UEDA et al. (1995), MOHD e PLETCHER (2006), LEE, et al (2000), AQUINO, et al 2010, SHEN e WEI (2003), GHASEMI, MOUSAVI e SHAMSIPUR (2007) e LAURINDO, BOCCHI e ROCHA-FILHO (2000); o grafite e carbono vítreo: VELAYUTHAM e NOEL (1991); o eletrodo de carbono vítreo: SÁEZ, et al (2004); o Carbono: DAS e MONDAL (2000); a fibra de C: IRIKURA (2008); os materiais cerâmicos compostos da fase Magneli, dos óxidos  $Ti_4O_7$  e  $Ti_5O_9$  (Ebonex®): GRAVES, et al. (1992),

DEVILLIERS, et al (2004); o óxido de estanho: HO e HWANG (1993); o Pb ou ligas de chumbo: DEVILLIERS et al. 2003), PALESKA, et al. (2003), IRIKURA (2008) Ti-Pt: AQUINO, et al (2010); Ti/SnO<sub>2</sub>: VATISTAS e CRISTOFARO (2000); diamante dopado com boro (BDD): HYDE; JACOBS e COMPTON (2004), SATERLAY, et al (2001), SURYANARAYANAN, et al (2006); o aço inoxidável: FENG e JOHNSON (1990), entre outros substratos.

Os filmes de PbO<sub>2</sub> eletrodepositados podem ser obtidos na forma tetragonal β-PbO<sub>2</sub> ou na forma ortorrômbica α-PbO<sub>2</sub>. A primeira forma pode ser obtida a partir de banhos eletrolíticos em meio ácido, enquanto a segunda pode ser obtida a partir de soluções ácidas ou alcalinas (VELICHENKO et al., 2002). Ortorrômbico α-PbO<sub>2</sub> é uma estrutura compacta, com contato fechado entre as partículas, enquanto tetragonal β-PbO<sub>2</sub> é uma estrutura porosa aberta (CARR e HAMPSON, 1972).

A diferença essencial está na maneira com que os octaedros se empacotam. Na forma β-PbO<sub>2</sub> as bordas dos octaedros vizinhos estão com as bordas opostas, o que resulta na formação de cadeias lineares de octaedros. Cada cadeia está relacionada com a próxima, através de partilhamento de arestas (cantos). Na forma α-PbO<sub>2</sub>, as faces dos octaedros de arestas vizinhas não opostas de tal maneira que correntes em zig-zag são formadas. Cada cadeia é conectada por meio de partilhamento de aresta (CARR e HAMPSON, 1972).

A Figura 11, vista a seguir mostra os perfis das duas formas de PbO<sub>2</sub>. Fonte: CARR e HAMPSON (1972) .



α-PbO<sub>2</sub> (estrutura da columbita - ortorrômbico)

β -PbO<sub>2</sub> (estrutura do rutilo - tetragonal).

**Figura 11** – Perfis das estruturas α-PbO<sub>2</sub> e β -PbO<sub>2</sub>.

Do ponto de vista experimental tem-se que a eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  efetuada em meio ácido origina preferencialmente as forma “beta”, enquanto que a forma “alfa” é prevalecte em soluções básicas (POHL e RICKET, 1981, HILL, 1982). Os eletrodos de  $\text{PbO}_2$  obtidos por eletrodeposição são caracterizados por sua forma compacta e de coloração cinza-escuro (POHL e RICKET, 1981).

O filme de  $\beta\text{-PbO}_2$  possui uma estrutura mais porosa, enquanto que o filme de  $\alpha\text{-PbO}_2$  possui uma estrutura mais compacta devido ao melhor contato entre as suas partículas (IRIKURA, 2008).

Devido à sua elevada condutividade, entre  $2,5 \times 10^3$  a  $1,1 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (POHL e RICKET, 1981) dependendo do grau de não estequiometria do óxido hidratado, o  $\text{PbO}_2$  é classificado como sendo um condutor do tipo metálico com elevada densidade eletrônica ( $10^{20}$  a  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ ) (SANTANA, 2005).

WEN, WEI e LIN (1990) observaram que a fase  $\beta$  é a que se forma, principalmente, quando se utiliza uma solução de nitrato de chumbo.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo apresenta os métodos utilizados para obtenção de eletrodos recobertos com  $\text{PbO}_2$  (método químico e eletroquímico), bem como a caracterização dos óxidos e eletrodos obtidos e seu comportamento eletroquímico em meio de ácido sulfúrico.

A parte experimental deste projeto foi desenvolvida em três etapas: a primeira foi realizada na Universidade Federal de São Carlos, no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) e as demais na Universidade Estadual do Centro-Oeste, no LINE (Laboratório de Interfaces e Eletroquímica).

Na primeira etapa buscou-se recobrir substratos de grafite com  $\text{PbO}_2$  obtido pelo método dos precursores poliméricos adaptado (PECHINI, 1967).

Na segunda etapa estudou-se o processo de eletrodeposição de  $\text{PbO}_2$  sobre grafite, analisando o efeito da densidade de corrente, tempo de deposição e aditivos utilizados.

Na terceira etapa estudou-se o comportamento dos eletrodos C/ $\text{PbO}_2$  obtidos por eletrodeposição em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### **3.1 Síntese Química**

##### **3.1.1 Preparação do substrato de grafite**

Para a elaboração dos eletrodos que passaram pela deposição através do método químico, utilizou-se uma placa de grafite da empresa Teadit Brasil com 50 cm de comprimento, 20 cm de largura e 2,5 mm de espessura. A placa foi cortada em retângulos de dimensões de 1,7 cm x 1,0 cm, consistindo assim no eletrodo. A referida placa apresenta no seu interior uma chapa fina de liga de metal, que foi removida através do aquecimento do eletrodo a  $450^\circ\text{C}$  durante meia hora para que a chapa de metal se solte das camadas de grafite. Este processo resulta na formação de quatro lâminas finas de grafite de 0,5 mm de espessura. A Figura 12 mostra a foto de um dos eletrodos de grafite pronto para ser pincelado. Os eletrodos foram lixados e, após esse processo, pincelados com a resina de platina ou chumbo,

cuja elaboração será descrita a seguir. As resinas de platina foram depositadas em eletrodos em alguns testes com a finalidade de aumentar sua área eletro - ativa.



**Figura 12:** Eletrodo antes de ser pincelado.

Para garantir que os eletrodos estivessem livres de impurezas os mesmos foram lixados com lixa 1200 e, posteriormente, em uma folha de papel sulfite até que apresentassem uma superfície lisa e brilhante.

A fim de se avaliar a possibilidade de emprego dos eletrodos como substrato para a deposição de filmes de  $\text{PbO}_2$ , foi realizado um teste de perda de massa. Para isso foi usado um cadinho com massa estável, onde os eletrodos foram colocados e então transferidos à estufa. A temperatura usada foi  $450^\circ\text{C}$  durante 2,5 horas. Através da diferença de massa, foi avaliada a perda de massa. O teste foi realizado em triplicata.

Surgiu a necessidade do desenvolvimento de um suporte para os eletrodos, já que apenas uma das extremidades dos mesmos era pincelada, formando um pequeno quadrado de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$ , em cada face. Para isso, cortou-se uma chapa de aço inoxidável em dois retângulos e colocou-se os dois retângulos um sobre o outro. As chapas foram parafusadas no centro.

Para usar o suporte, colocava-se uma extremidade do eletrodo de grafite entre as duas chapas, deixando mais ou menos  $1\text{ cm}^2$  do eletrodo para fora para ser pincelado. Após isso, parafusava-se o suporte para que os eletrodos ficassem bem firmes. A Figura 13 mostra os eletrodos presos no suporte. Observa-se a extremidade exposta (com área de deposição de aproximadamente  $1,0\text{ cm} \times 1,0\text{ cm} \times 0,5\text{ mm}$ ) onde foi depositado o filme de óxido (cuja constituição química posteriormente foi caracterizada) obtido através do método dos precursores poliméricos.



**Figura 13** - Eletrodos de grafite presos no suporte de aço inoxidável.

### **3.1.2 Teste de aderência de resina de titânio sob os eletrodos**

Antes de se realizar a deposição da resina contendo chumbo sob os eletrodos de grafite, realizou-se um teste de aderência de uma resina contendo titânio, material cujo óxido foi obtido com sucesso por alguns pesquisadores do LIEC. Esta resina foi pincelada na extremidade de três eletrodos e estes foram levados para a estufa a 130°C por 15 minutos e, após, para uma mufla a 250°C, onde permaneceram por 15 minutos e, por último, para outra mufla, a 300°C, onde ficaram por mais 15 minutos. Repetiu-se este processo e observou-se o aspecto da superfície dos eletrodos. A temperatura de calcinação adotada (300°C) objetivou decompor a matéria orgânica totalmente.

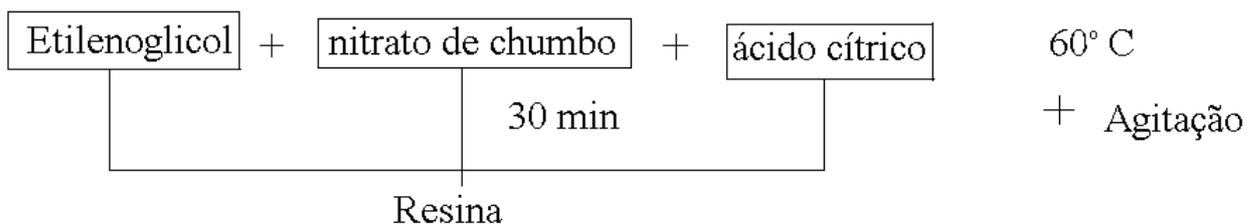
### **3.1.3 Preparação de resina de Pb**

Foram preparadas quatro resinas a partir dos reagentes de partida: nitrato de chumbo (Merck), ácido cítrico (Synth) e etilenoglicol (Merck), todos com grau analítico. Utilizou-se água ultra pura. A Tabela 04 mostra as formulações utilizadas baseando-se nas relações molares dos reagentes de partida:

**Tabela 4:** Relação molar dos reagentes de partida das resinas.

Resina	Metal : ácido cítrico : etilenoglicol
1	1:4:16
2	1:8:32
3	1 : 4 : 32
4	1 : 8 : 64
5	1 : 16 : 128
6	1 : 16 : 256
7	1 : 4 : 64
8	1 : 4 : 128

Na Figura 14 a seguir, é apresentado o fluxograma simplificado do preparo das resinas:



**Figura 14** – Fluxograma representando o preparo das resinas.

Inicialmente, o etilenoglicol foi aquecido a 60°C e o  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  foi adicionado no poliol aquecido a fim de se dissolver. Por último, o ácido cítrico foi acrescentado e essa mistura permaneceu em aquecimento por 30 min, cuidando-se para que a temperatura não ultrapassasse os 60°C. Este processo foi realizado em banho-maria, em um béquer, que continha os reagentes e que ficava dentro de uma placa de Petry com água. Esta placa recebia calor do agitador magnético e o passava para a água, que aquecia o béquer. O controle da temperatura foi feito pelo termostato do agitador magnético e também por um termômetro cuja ponta permanecia encostada na superfície da água, que aquecia o béquer.

A Figura 15 mostra a resina obtida.



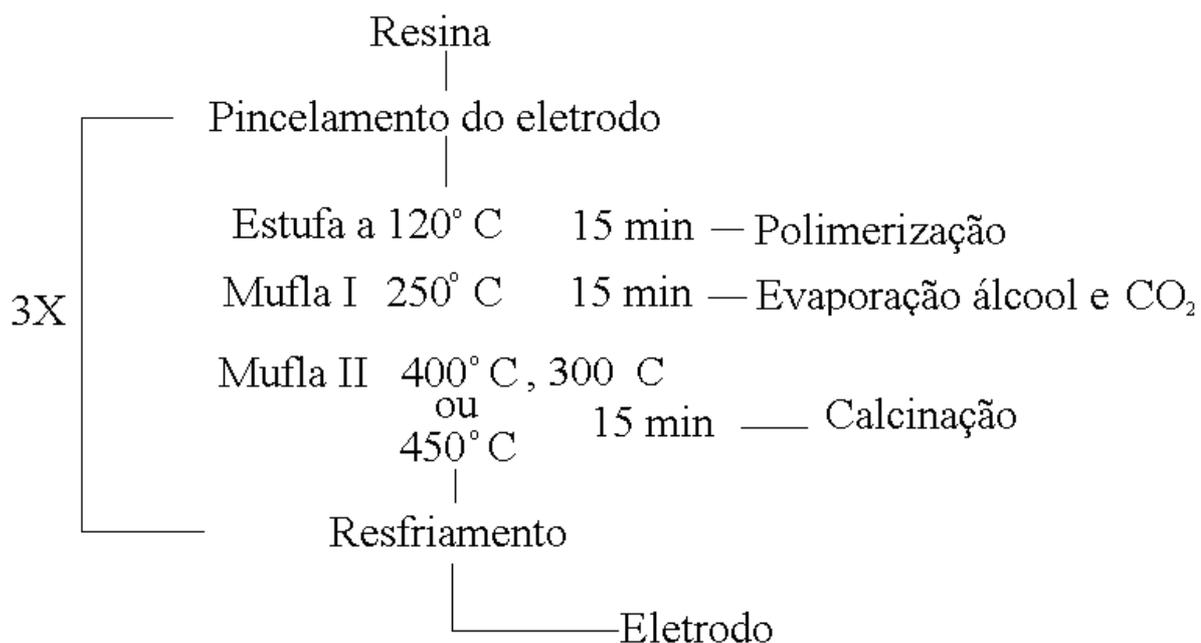
**Figura 15** - Aspecto da resina pronta.

### **3.1.4 Tratamento térmico dos eletrodos de C/PbO a 300°C, 400°C e 450°C**

Cada uma das resinas preparadas foi pincelada sobre as duas faces do substrato de grafite e também nas suas laterais. Em seguida, estes eletrodos foram submetidos a um pré-tratamento térmico em estufa, a 130°C, por 15 minutos e, posteriormente, em outra estufa, a 130°C, por 15 minutos. Após isso, alguns eletrodos foram calcinados a 300°C, outros a 400°C e alguns a 450°C durante 15 minutos. O processo foi realizado em triplicata. Foram realizados experimentos em que o número mínimo de camadas depositadas foi 3 e experimentos em que o número máximo usado foi de 5 camadas. Posteriormente, se realizou voltametria cíclica nestes eletrodos, para verificar se seu o comportamento eletroquímico correspondia ao do grafite ou ao do PbO<sub>2</sub> (este último é o comportamento desejado para estes eletrodos).

Como este capítulo não trata dos resultados e sim da metodologia, nos limitaremos a tratar do óxido obtido em nossa síntese, generalizando-o como PbO, pois, como veremos mais adiante, não se conhecia sua natureza química, apenas desejava-se obter a forma PbO<sub>2</sub>.

A Figura 16 mostra o fluxograma do processo de deposição do óxido de chumbo sobre a superfície do grafite.



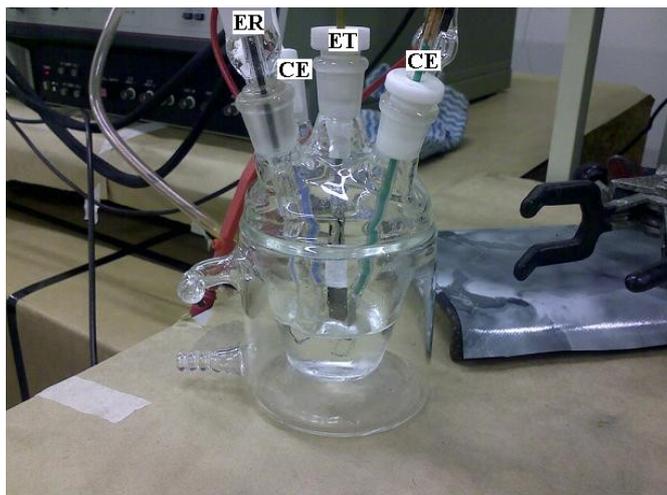
**Figura 16** – Forma de preparo dos eletrodos recobertos com óxido de Pb obtido pelo método dos precursores poliméricos.

### 3.1.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos

#### 3.1.5.1 Voltametria cíclica

Para realizar voltametria cíclica dos eletrodos confeccionados e recobertos com óxido de chumbo, utilizou-se um potenciostato/ galvanostato PAR (Princeton Applied Research), cujo modelo é o 263A, da EG & G Equipamentos. O mesmo estava conectado a um computador PC que usa o programa Echem.

Utilizou-se uma cela eletroquímica convencional de um único compartimento e quatro eletrodos: dois eletrodos auxiliares de platina, eletrodo de trabalho e eletrodo de referência de hidrogênio produzido no momento da realização das medidas. A Figura 17 mostra a célula eletroquímica utilizada nos experimentos voltamétricos dos eletrodos recobertos pela síntese química.



**Figura 17** - Célula eletroquímica utilizada nos experimentos voltamétricos dos eletrodos recobertos pela síntese química.

Utilizou-se como eletrólitos soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de diferentes concentrações:  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . A velocidade de varredura utilizada nos experimentos de voltametria cíclica foi de  $50 \text{ mV/s}$ . O potencial inicial utilizado foi de  $0 \text{ V}$  e o potencial final, de  $2 \text{ V}$ .

Os eletrodos de trabalho utilizados foram os obtidos da deposição usando todas as 8 resinas e se realizou os experimentos em triplicata.

Antes de se iniciar as medidas, realizou-se a desoxigenação da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , através da injeção de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) na solução durante 20 minutos.

### **3.1.6 Obtenção de PbO através da calcinação da resina pura a $500^\circ\text{C}$ , $600^\circ\text{C}$ ou $700^\circ\text{C}$**

A amostra da resina 1 de chumbo foi fracionada em três porções, cada qual com cerca de  $5 \text{ mL}$ . Cada porção passou pelo seguinte procedimento: foi submetida a pré-tratamento térmico em estufa à  $130^\circ\text{C}$  por uma hora para haver a evaporação da água e a seguir foi tratada a  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  ou  $700^\circ\text{C}$ . O tempo de calcinação foi de uma hora. É importante ressaltar que como o objetivo deste experimento foi obter a fase PbO monofásica, se usou mais resina do que quando se preparou o filme e, portanto, o tempo de calcinação foi aumentado. Escolheu-se a resina 1, pois esta possuía uma quantidade maior de chumbo, e

possivelmente resultaria em uma quantidade maior de óxido, sendo possível usar menos resina. Eletrodos que passaram por deposição da resina 2 Todos os eletrodos foram obtidos em atmosfera estática de ar. A finalidade desta calcinação foi aumentar a aderência da camada, eliminar toda a matéria orgânica e obter o filme do óxido.

Os óxidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X. Os dados de DRX foram obtidos pelos difratômetros de raios-X: Rigaku, modelo Geigerflex, equipado com tubo de alvo de cobre. A radiação K- $\alpha$  do Cu possui comprimento de onda de 1,54056 Å, com potência de 40 kV e 25 mA. As fendas no tubo detector possuem 1mm. Outro espectrofotômetro usado foi o Rigaku DMAX 2500PC. As condições experimentais de utilização foram de 40 kV e intensidade máxima de corrente de 150 mA - radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 1.540 56 Å). A varredura variou de 0 a 90° (2-Theta).

Os ângulos dos picos de difração dos difratogramas foram analisados utilizando o software EVA® e o Search/Match e comparados aos padrões disponíveis no banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmores, USA). As fichas cristalográficas utilizadas para isso foram JCPDS 41 -1492 (tetragonal) –  $\beta$  – PbO<sub>2</sub>. Para a fase  $\alpha$  – PbO<sub>2</sub>, as fichas utilizadas foram: 37 - 0517, e 50 -1430 (ortorrômbica). Para o PbO, as fichas utilizadas foram: 05 – 0561 (tetragonal) e 38 -1477 (ortorrômbico). Outras fichas utilizadas, foram: 41-1493, que representa o óxido Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 36-0725, para o Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Eletrodos obtidos com pincelamento da resina 2 obtidos conforme e explicado na Figura 16 e com temperatura final de calcinação de 400°C e 450°C também foram caracterizados. Todos os eletrodos foram obtidos em atmosfera estática de ar. A finalidade desta calcinação foi aumentar a aderência da camada, eliminar toda a matéria orgânica e obter o filme do óxido.

### **3.1.7 Obtenção de eletrodos de Ti/PbO a 450°C e 500°C**

Paralelamente às análises de difração de raios – X foram realizadas deposições em outro tipo de substrato – o de titânio – pois, como o titânio é um material inerte, ele poderia nos indicar se o substrato que se estava usando poderia influenciar na formação do PbO<sub>2</sub>. Sabe-se que o carbono é usado em altos fornos para a redução do ferro e outros compostos,

portanto ele poderia funcionar como agente redutor dos compostos de chumbo. Os eletrodos utilizados foram obtidos a partir de uma placa de titânio (Ti Brasil) e possuíam pureza de 99,7 % de pureza. A área de deposição do filme possuía as dimensões: 10 mm X 5,0 mm X 0,5 mm. Utilizou-se um equipamento próprio para jateamento de areia para realizar um jateamento nos eletrodos de Ti. Posteriormente, os eletrodos foram fervidos em solução de ácido oxálico a 10 % durante meia hora com a finalidade de retirar a camada de óxido que fica na sua superfície. Os eletrodos foram lavados em água deionizada e secos em estufa a 130°C.

Após isso, pincelou-se as resinas: 1, 2, 3 e 4 de Pb sob os eletrodos de titânio. O tratamento térmico foi realizado nos eletrodos, que ficaram em estufa a 130° C durante 15 minutos, em uma mufla, a 250°C por mais 15 minutos e, por último, em outra mufla a 450°C (para algumas amostras) e 500°C (para outras), na qual permaneceram pelo mesmo tempo. Em seguida, eles foram resfriados lentamente, até 250°C. Após isso, transferiu-se os mesmos para temperatura ambiente, onde foram pincelados pela segunda vez e se seguiu o tratamento térmico. O processo de pincelamento, aquecimento e calcinação foi realizado três vezes. Após isso, realizou-se voltametria cíclica para avaliar seu perfil eletroquímico.

### **3.1.8 Adição de agentes oxidantes**

#### **3.1.9.1 Adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Transferiu-se uma fração da resina 6 de chumbo para um cadinho de porcelana e adicionou-se algumas gotas de peróxido de hidrogênio à mesma a fim de se oxidar o chumbo presente na amostra. Após isso, levou-se esta amostra para uma estufa a 130°C, onde permaneceu a esta temperatura durante uma hora. Levou-se a resina para uma mufla com temperatura de 400°C, onde ela permaneceu nesta condição durante uma hora.

#### **3.1.9.2 Adição de persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)**

Preparou-se uma resina de chumbo com a seguinte relação molar: 0,001 mol de nitrato de chumbo, 0,016 mol de ácido cítrico, 256 mol de etilenoglicol, e 0,000125 mol de persulfato de amônio. Esta relação molar foi obtida através de experimentos que avaliaram a quantidade de reagentes que deveriam ser usados para haver total dissolução do persulfato de

amônio. Apesar disto, ainda foi necessário acrescentar hidróxido de amônio após a resina estar pronta para haver a dissolução do precipitado formado. O pH inicial da resina estava ácido (entre 2 e 5). A dissolução foi conseguida em pH próximo de 12. Esta resina foi designada como resina 9. O modo de preparo desta resina foi semelhante as demais, porém, por último, foi adicionado o persulfato de amônio.

A seguir, calcinou-se a resina a 400°C, durante uma hora com um pré-aquecimento de uma hora a temperatura de 130°C. Posteriormente, recalcinou-se os óxidos obtidos nesta etapa usando-se uma temperatura de 450°C durante 3 horas com a finalidade de haver a cristalização da substância formada.

### **3.1.9 Aumento da temperatura de esterificação**

#### **3.1.9.1 Preparo de uma resina com esterificação a 90°C**

Preparou-se uma nova resina, com a mesma relação molar da resina 9, porém, ao invés de realizar a reação de esterificação a 130°C em estufa, ela foi realizada no momento do preparo. Para isso, se confeccionou a resina a 90°C, durante 30 minutos.

#### **3.1.10 pH básico**

Preparou-se uma nova resina 6 de chumbo e, após ela estar pronta, se adicionou hidróxido de amônio até elevação do pH, que ficou próximo a 12. A seguir aqueceu-se essa resina a 130°C durante uma hora. Após isso, ela foi calcinada a 400°C por uma hora. Uma outra parcela dessa resina foi calcinada a 300°C, durante uma hora. A substância obtida por este processo foi retirada do cadinho de porcelana e triturada para haver a desagregação do material semi-carbonizado. Posteriormente, calcinou-se este óxido a 300°C durante mais três horas.

#### **3.1.11 Viscosidade**

Usou-se uma parcela da resina 3 (mais viscosa que a resina 6) para realizar um teste e observar se haveria formação de PbO<sub>2</sub>. Para tal, se acrescentou algumas gotas de hidróxido de amônio em uma parcela dessa resina até elevação do seu pH que ficou em torno de 12.

Posteriormente se realizou um pré-tratamento térmico a 130°C durante uma hora em estufa. Posteriormente calcinou-se esta resina a 300°C durante três horas

### **3.1.12 Diminuição da temperatura e aumento do tempo de calcinação**

#### **3.1.12.1 Obtenção de PbO a 280°C por 10 horas**

Preparou-se uma resina 1 (com mais Pb), polimerizando-a a 72°C por 35 minutos. O pH dessa resina foi aumentado, adicionando-se hidróxido de amônio. Após o pH estar próximo de 12, a resina polimerizada foi tratada a 130°C durante uma hora para que houvesse evaporação do CO<sub>2</sub> e da água restantes. Um último tratamento foi realizado a 280°C por 10 horas a fim de se verificar o comportamento térmico dos óxidos de chumbo.

#### **3.1.12.2 Obtenção de PbO a partir de resina com persulfato de amônio, a 280°C por 10 horas**

Utilizou-se, também, a resina 6, contendo persulfato de amônio e cujo pH foi basificado com a adição de hidróxido de amônio. Ela foi preparada e reservada. Uma semana depois mediu-se seu pH usando-se uma tira de papel indicador universal. O pH indicado foi em torno 5. A seguir, esta resina foi aquecida a 130°C durante uma hora e calcinada a 280°C durante 10 horas. Também foi realizada calcinação da resina 6 por 10 horas a 280°C com pré-aquecimento a 130°C durante uma hora.

#### **3.1.12.3 Obtenção de PbO a 280°C durante 20 e 24 horas**

Duas amostras da resina 6 foram utilizadas para obtenção de PbO. Para isso elas foram polimerizadas em estufa a 130°C durante uma hora e tratadas termicamente em mufla a 280°C. Uma das amostras permaneceu 20 horas e outra parcela foi tratada durante 24 horas.

Praticamente uma amostra de cada eletrodo de grafite recoberto e dos óxidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X para detectar qual(is) a(s) fases cristalinas(s) formada(s).

## **3.2 Síntese Eletroquímica**

A seguir, será descrita a metodologia experimental eletroquímica para a obtenção de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositado sobre grafite.

### **3.2.1 Preparo dos substratos**

Para a eletrodeposição foram utilizados três tipos diferentes de substratos de grafite: obtidos de pilhas (GP), grafite com 99,995 % de pureza obtido da Aldrich (GA) e eletrodo de grafite impregnado com parafina (PIGE). Alguns eletrodos de GP foram embutidos e outros foram utilizados presos por jacaré e envoltos por fita teflon. Em cada experimento será indicado o tipo de eletrodo utilizado.

Os grafites retirados de pilha eram lavados vigorosamente com água e sabão, imersos em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  por pelo menos 24 horas e depois lavados com água destilada em abundância.

Os grafites obtidos da Aldrich foram usados sem nenhum tratamento prévio.

Para se preparar os PIGEs utilizou-se bastões de grafite puros, da Aldrich, os quais foram cortados, resultando em eletrodos com aproximadamente 5 cm de altura x 0,6 cm de diâmetro. O processo de parafinação consistiu em se mergulhar os eletrodos em parafina líquida a aproximadamente  $85^\circ\text{C}$ . Durante este processo se observou o desprendimento de bolhas da superfície do eletrodo, indicando que a parafina preencheu os poros presentes no grafite e diminuiu sua área exposta. Após este processo, se esperou aproximadamente 24 horas para que a parafina ficasse dura e se aderisse bem ao grafite. Feito isso, cortou-se o grafite ao redor do eletrodo e se lixou sua superfície com lixa de granulação 600 para se retirar o excesso de parafina.

Todos os eletrodos eram de formato cilíndrico. Para restringir a área para eletrodeposição, os eletrodos eram embutidos em vidro com cola epóxi ou alternativamente envolvidos por uma fita adesiva, deixando somente a face inferior exposta. A figura 18 apresenta o aspecto de alguns eletrodos de GA embutidos.



**Figura 18** – Foto de alguns dos eletrodos de GA embutidos.

### 3.2.2 Estudo voltamétrico da eletrodeposição

O processo de eletrodeposição a partir de soluções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  foi estudado por voltametria cíclica. O efeito de diversos aditivos como: tartarato de sódio e potássio, sorbitol, brometo de tetrametilamônio e dodecil sulfato de sódio foram estudados.

As soluções utilizadas foram: solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de tartarato de sódio e potássio (SPT) -  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  - de grau analítico P.A. (F Maia), solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de sorbitol -  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  - (Sigma Ultra), solução  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de brometo de tetraetilamônio (TEAB) -  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$  - (Vetec), e dodecil sulfato de sódio P.A, (SDS), -  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$  - (Cromato)  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Como eletrólitos, utilizou-se solução contendo nitrato de chumbo (Quimex)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido nítrico (Biotec)  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e solução contendo apenas nitrato de chumbo, na concentração  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (branco). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura. Usou-se 40 mL de eletrólito e antes do início das medidas se borbulhou gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) durante 15 minutos.

O potencial inicial aplicado foi 0 V e o potencial final foi 1,6 V. O eletrodo de referência foi um eletrodo de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . O número de ciclos empregado foi 5 ciclos. A escala de corrente utilizada foi 50 mA. O contra eletrodo foi um eletrodo cilíndrico de chumbo de aproximadamente  $12,9 \text{ cm}^2$  de área. Realizou-se voltametria com o “branco” e com o eletrólito mais os aditivos acima citados. Para cada aditivo, se adicionou o mesmo ao

eletrólito, partindo-se de 200  $\mu\text{L}$  e, em cada medida, se acrescentou 200  $\mu\text{L}$  até se chegar a 1mL. A velocidade de varredura empregada foi de 50 mV/s.

Também se empregou como eletrólito solução de ácido nítrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup> para se comparar com as voltametrias com solução contendo nitrato de chumbo. Esta medida foi realizada utilizando os mesmos detalhes experimentais das medidas com nitrato de chumbo e das medidas com os aditivos.

Foram utilizados substratos do tipo GP com área exposta de aproximadamente 0,126 cm<sup>2</sup>.

### **3.2.3 Estudo potencioestático**

Como eletrólito, usou-se nitrato de chumbo (0,1 mol.L<sup>-1</sup> + ácido nítrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e os aditivos empregados foram: sorbitol (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), brometo de tetraetilamônio – TEAB - (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) e dodecil sulfato de sódio – SDS – (0,01 mol.L<sup>-1</sup>). A técnica de deposição empregada foi baseada em saltos potencioestáticos a partir de 0 V até diferentes valores de potencial. O contra eletrodo foi um eletrodo de Ti.

Neste estudo foram utilizados substratos do tipo GA e PIGE com área exposta de aproximadamente 0,28 cm<sup>2</sup>.

Para se realizar o tratamento dos dados obtidos através do recobrimento por saltos potencioestáticos foi aplicada a teoria de SHARIFKER e HILLS (SHARIFKER e HILLS, 1983) para saber se a nucleação é instantânea ou progressiva. A morfologia dos depósitos foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

### **3.2.4 Estudo galvanostático**

#### **3.2.4.1 Efeito da densidade de corrente em soluções sem aditivo**

Realizou-se deposições a corrente constante em soluções de deposição sem aditivo, variando a corrente e o tempo de deposição.

As correntes de deposição empregadas foram de 1, 2 e 4 mA. Para cada corrente variou-se tempo de deposição de forma a obter as seguintes cargas de deposição: 5000, 2500, 1000, 500 e 100 mAs.

Em todos os experimentos o salto de corrente foi aplicado a partir do sistema em circuito aberto. O eletrodo de referência foi um eletrodo de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para este estudo foram utilizados substratos do tipo GA.

#### **3.2.4.2 Efeito dos aditivos**

Foram realizadas deposições com correntes de 2 e 6 mA e carga de 2400 mA.s utilizando os aditivos TEAB (0,01 mol.L<sup>-1</sup>), sorbitol (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) e SDS (0,01 mol.L<sup>-1</sup>). O contra-eletrodo foi um eletrodo de Ti, de área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. O eletrodo de referência foi um eletrodo de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A morfologia dos eletrodepósitos foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Também foram realizados deposições galvanostáticas em substratos do tipo PIGE. A solução utilizada foi nitrato de chumbo - Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em meio de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 0,05 mol.L<sup>-1</sup> utilizando os aditivos TEAB ou SDS. Nestes experimentos se utilizou uma corrente de deposição de 2 mA, durante 500 s.

### **3.3 Comportamento dos eletrodos de C/PbO<sub>2</sub> em meio de ácido sulfúrico**

#### **3.3.1 Estudo voltamétrico**

Substratos do tipo PIGE recobertos galvanostaticamente com corrente de deposição de 2 mA durante 500 s foram utilizados para estudo voltamétrico em meio de ácido sulfúrico. Voltametrias cíclicas a 50 mV/s entre os potenciais de 0,6 e 1,6 V foram realizadas em soluções de ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e 2,0 mol.L<sup>-1</sup> e 4,6 mol.L<sup>-1</sup>. Em soluções 4,6 mol.L<sup>-1</sup> o limite superior da varredura foi reduzido para 1,5 V.

Foram testados os efeitos dos aditivos TEAB e SDS. Foram observados os ciclos iniciais com o objetivo de analisar o deslocamento do potencial de desprendimento de

oxigênio e também observado o comportamento do eletrodo sobre ciclagem exaustiva para avaliar a estabilidade do material.

### **3.3.2 Estudo galvanostático**

Foram obtidas curvas de carga e descarga para substratos do tipo PIGE recobertos com corrente de deposição de 2 mA durante 500 s. As curvas de carga e descarga foram obtidas imediatamente após a eletrodeposição do PbO<sub>2</sub> sem tratamento adicional ou após a ciclagem voltamétrica do eletrodo. Durante a carga foram aplicadas as correntes: 8 mA, 6 mA, 4 mA, 2 mA e - 8mA. Durante a descarga foram aplicadas as correntes: 8 mA, 6 mA, 4 mA e 2mA.

A ciclagem foi realizada entre os potenciais de 0,6 V e 1,6 V em solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> na velocidade de varredura de 50 mV/s. O número de ciclos voltamétricos foi variado para diferentes amostras. Foram observadas curvas de carga e descarga com amostras submetidas a 0, 15 e 90 ciclos voltamétricos.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos de deposição de  $\text{PbO}_2$  sobre a superfície de grafite envolvendo o método químico, bem como os resultados da eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  sobre o mesmo substrato, cujo objetivo foi modificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos em meio ácido, especialmente de ácido sulfúrico.

### **4.1 Síntese química**

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com o recobrimento dos eletrodos de grafite pelo método de Pechini modificado.

#### **4.1.1 Resultados da perda de massa dos eletrodos**

Inicialmente foi avaliada a perda de massa do grafite utilizado como substrato para deposição de  $\text{PbO}_2$  pelo método de Pechini adaptado. Aplicando a metodologia descrita no item 3.1.1 obteve-se uma perda de massa, em média, de 0,26 %. Este valor é muito pequeno e pode ser considerado estável. Caso a perda de massa fosse muito maior do que isso o substrato não poderia ser usado devido ao fato de haver formação de  $\text{CO}_2$  em excesso e outros compostos, que prejudicariam a uniformidade de formação do filme do óxido sobre os eletrodos.

#### **4.1.2 Resultado do teste de aderência da resina de Ti sob os eletrodos**

Apesar de a resina de titânio não formar um filme homogêneo de óxido sob a superfície dos eletrodos (o aspecto do filme formado apresentou vários aglomerados de partículas separados uns dos outros), a mesma apresentou boa aderência sob a superfície do grafite. Quando se tocou os eletrodos recobertos com óxido de Ti não caiu nenhuma partícula que estava aderida, nem foi possível ver nenhum tipo de modificação proveniente da queda de óxido. Mais uma vez foi confirmado que o grafite é adequado para uso como substrato para filmes de óxidos, pois apresentou boa aderência para o óxido de Ti.

### 4.1.3 Ajuste dos parâmetros de síntese

Inicialmente foram realizados alguns testes para ajustar os parâmetros de síntese como: temperatura, composição da resina e número de camadas de resinas aplicadas ao substrato.

Os eletrodos de carbono que passaram por calcinação a 300°C resultaram em um material semicarbonizado com aparência de piche (aspecto pastoso) e com umidade que visivelmente apresentava muita matéria orgânica. Isto nos levou a concluir que a temperatura de calcinação estava muito baixa e que seria necessário aumentá-la, passando-se a utilizar temperaturas de calcinação de 400°C e 450°C para que todos estes compostos evaporassem.

Todos os eletrodos que passaram pela deposição de óxido de chumbo com as resinas 1,2,3 e 4 de chumbo apresentaram na sua superfície um óxido escuro, que se desprendia facilmente da superfície do eletrodo. Acreditava-se que isto devia-se ao fato de se estar pincelando camadas muito espessas da resina.

Realizou-se o experimento novamente, mas com pinceladas mais finas da resina sob os eletrodos, porém obteve-se um filme de óxido que durante as primeiras camadas era meio amarelado e que com o aumento de camadas de deposição foi se tornando mais escuro e que também se desprendia do eletrodo. Isto, provavelmente deveu-se ao fato de se estar trabalhando com resinas pouco viscosas, com quantidade grande de chumbo. Como as partículas do complexo polimérico eram grandes demais se comparadas com a superfície do grafite, elas caíam facilmente, até mesmo com o toque.

Para resolver este problema de aderência da resina, resolveu-se refazer as resinas aumentando-se a relação molar dos reagentes em relação ao nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ).

Apenas aumentando a quantidade de etilenoglicol (resina mais viscosa) não foi possível conseguir uma boa aderência, mas quando se aumentou a quantidade de ácido cítrico e de etilenoglicol o óxido ficou bem aderido na superfície dos eletrodos de grafite. nos eletrodos onde utilizou-se a resina 5 e a resina 6 (com menor quantidade de chumbo) não houve desprendimento de óxido da superfície do eletrodo e nos eletrodos onde utilizou-se a resina 7 e a resina 8 houve queda de óxido.

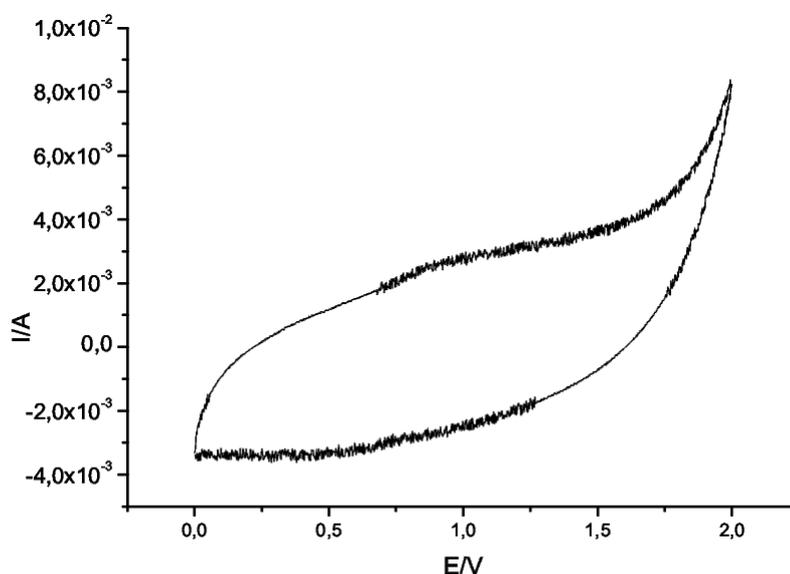
O número de camadas depositadas no eletrodo de grafite foi 5 porque a medida que se aumentava o número de camadas, o eletrodo se tornava enrugado. Isso pode resultar da formação de pequenas bolhas seu interior devido à algum tipo de oxidação que ocorria em seu interior.

#### 4.1.4 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos

##### 4.1.4.1 Voltametria do carbono com óxido de chumbo

O voltamograma da Figura 19 corresponde a um eletrodo de grafite sobre o qual foram depositadas três camadas de resina 06 de chumbo e foi feito o processo de calcinação após a deposição de cada camada.

Constatou-se que os voltamogramas cíclicos não apresentaram picos de redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbSO}_4$  na região catódica, o que indicaria a presença do  $\text{PbO}_2$ . A seguir é apresentado o voltamograma cíclico de um eletrodo que passou pelo processo de deposição esquematizado na Figura 16 com temperatura final de calcinação  $450^\circ\text{C}$  e que foi pincelado com a resina 06.

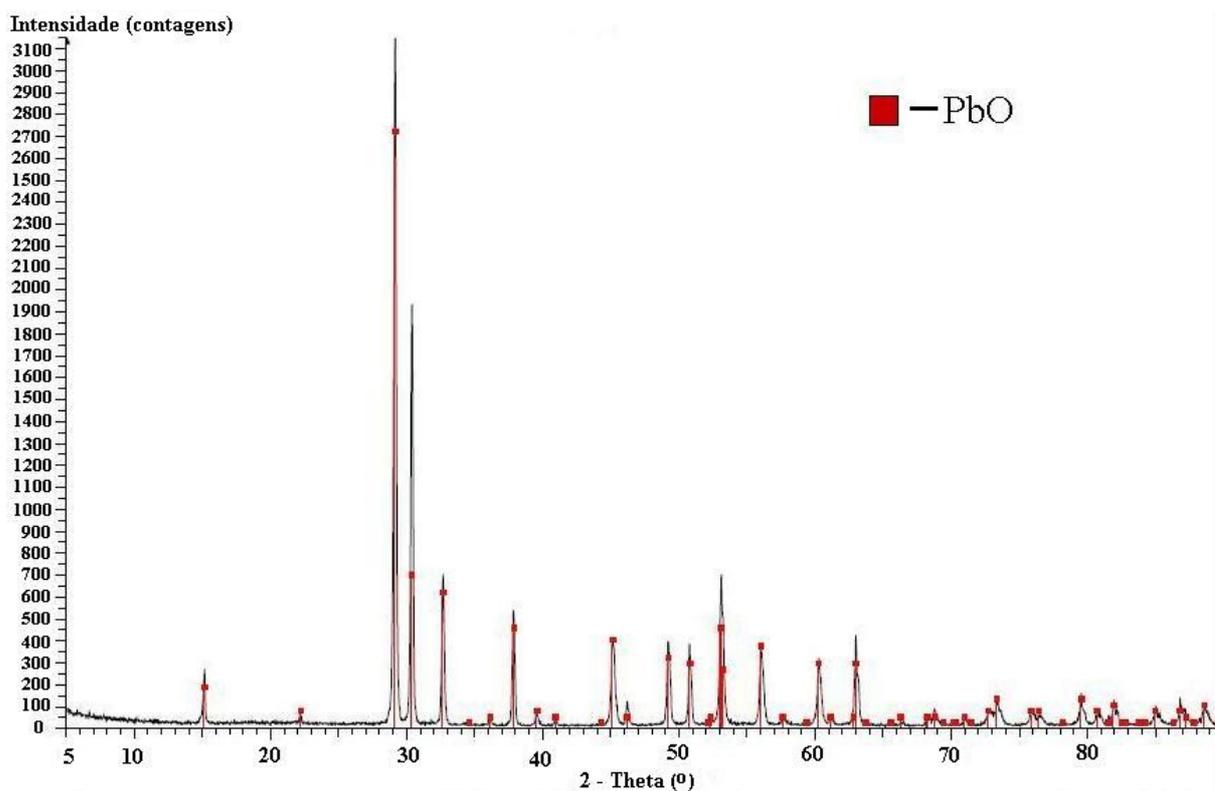


**Figura 19** - Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono recoberto com óxido de chumbo proveniente da calcinação da resina 06 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , com  $E$  inicial =  $0 \text{ V}$ ,  $E$  final =  $2,0 \text{ V}$ , Velocidade de varredura =  $50 \text{ mV/s}$  e eletrodo de referência = Eletrodo Padrão de Hidrogênio. No de ciclos = 2 ciclos.

#### 4.1.5 Caracterização dos óxidos

##### 4.1.5.1.1 Resultados dos difratogramas de raios X referentes ao óxido formado pela calcinação da resina contendo chumbo

Como a técnica eletroquímica mostrou que não havia  $\text{PbO}_2$ , a técnica de raios X caracterizou quais as substâncias presentes nas amostras produzidas pela calcinação das resinas a diferentes temperaturas e mostrou se havia alguma relação entre a temperatura de calcinação e o óxido formado. Os difratogramas que aparecem nas Figuras 20, 21 e 22 referem-se ao óxido da resina 1, cuja amostra foi para a estufa a  $130^\circ\text{C}$  por uma hora e foi calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por uma hora (corresponde ao difratograma da Figura 20),  $600^\circ\text{C}$  por uma hora (difratograma da Figura 21) e  $700^\circ\text{C}$  (difratograma da Figura 22). O difratograma do óxido calcinado a  $500^\circ\text{C}$  durante uma hora mostrou a presença de  $\text{PbO}$  (Figura 20). No difratograma da Figura 21 podemos observar que também houve formação de  $\text{PbO}$  e no da Figura 22 podemos observar que houve formação de chumbo metálico,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}$  e  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .



**Figura 20** - Difratograma de raios X do óxido da resina 1 de chumbo. Esta resina foi calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por uma hora.

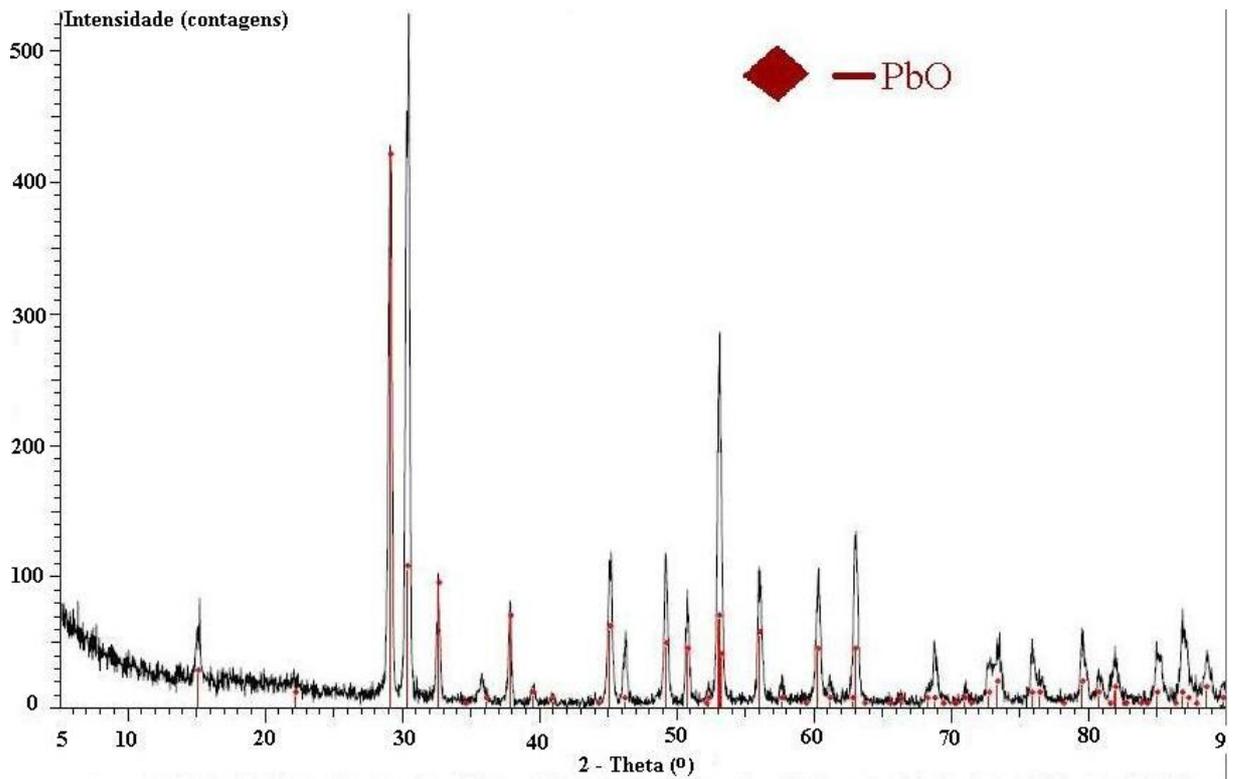


Figura 21 - Difratoograma de raios X do óxido da resina 1, calcinado a 600°C por uma hora.

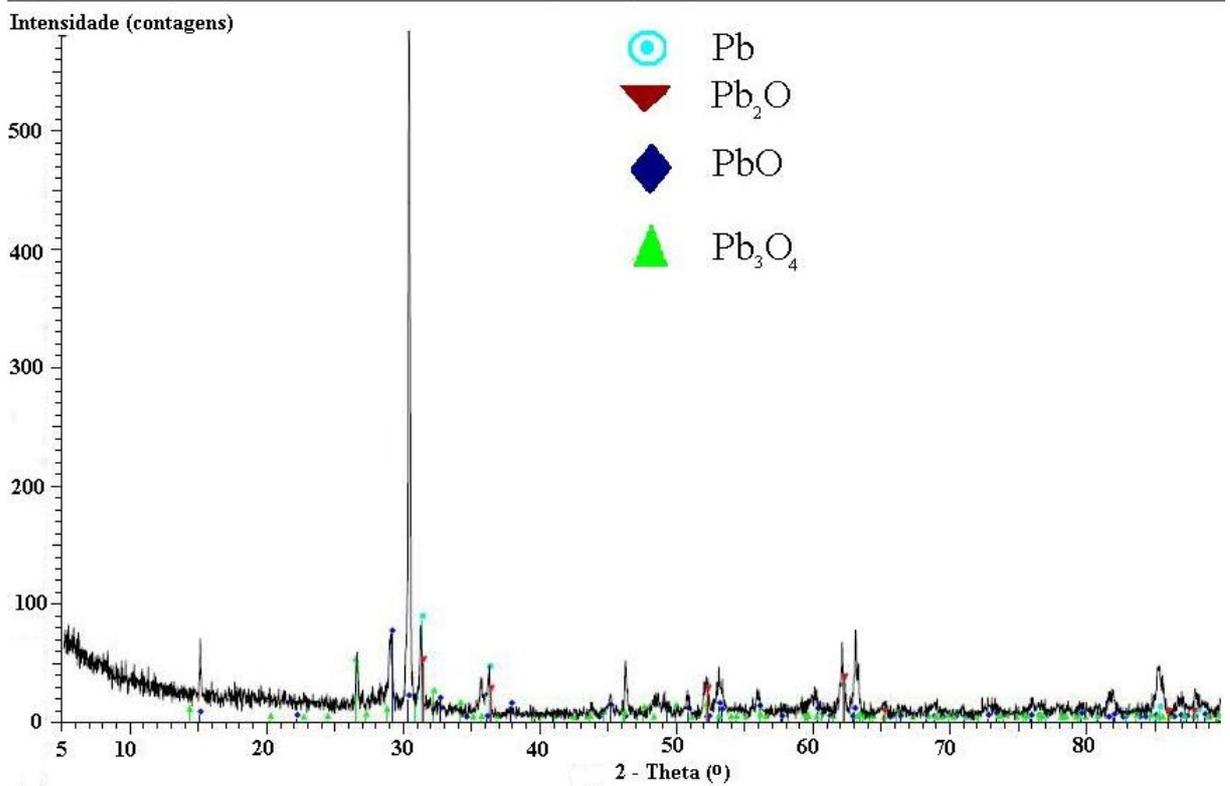


Figura 22 – Difratoograma de raios X do óxido da resina 1, calcinado a 700°C por uma hora.

A Figura 23 mostra a fotografia do óxido proveniente da calcinação da resina a 500°C. Nela é observado o aspecto do material carbonizado obtido. Trata-se de um pó fino, expandido e de coloração amarela. Essas partículas foram desagregadas facilmente e as dimensões deste óxido foram bem pequenas quando observadas a olho nu.



**Figura 23** – Óxido expandido obtido pela calcinação da resina 2 de chumbo a 500°C.

Os resultados indicaram a presença de PbO, ao invés de PbO<sub>2</sub>. O PbO, apesar de possuir inúmeras aplicações, não era o objetivo do nosso estudo.

A Figura 24 mostra uma foto do óxido resultante do processo de calcinação a 600°C, após ser retirado do cadinho onde foi sinterizado. Após a calcinação ele se apresentou expandido e semelhante ao descrito anteriormente. Quando observado a olho nu se visualizou partículas de chumbo puro (pequenos pontos cinza-metálico) e de PbO.



**Figura 24** - Óxido resultante do processo de calcinação da resina 2 a 600°C, após ser retirado do cadinho onde foi sinterizado.

As Figuras 25 a) e 25 b) mostram o aspecto do óxido resultante da resina calcinada a 700°C. A formação de aglomerados cinza - metálicos de Pb foi confirmada pela técnica de DRX. Também se formaram partículas de óxido fino amarelo (PbO) e vermelho-amarelado (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



**Figura 25 a)** - Aparência dos óxidos resultantes da calcinação da resina 2 a 700°C.



**Figura 25 b)** - Aparência dos óxidos resultantes da calcinação da resina 2 a 700°C após raspados do cadinho.

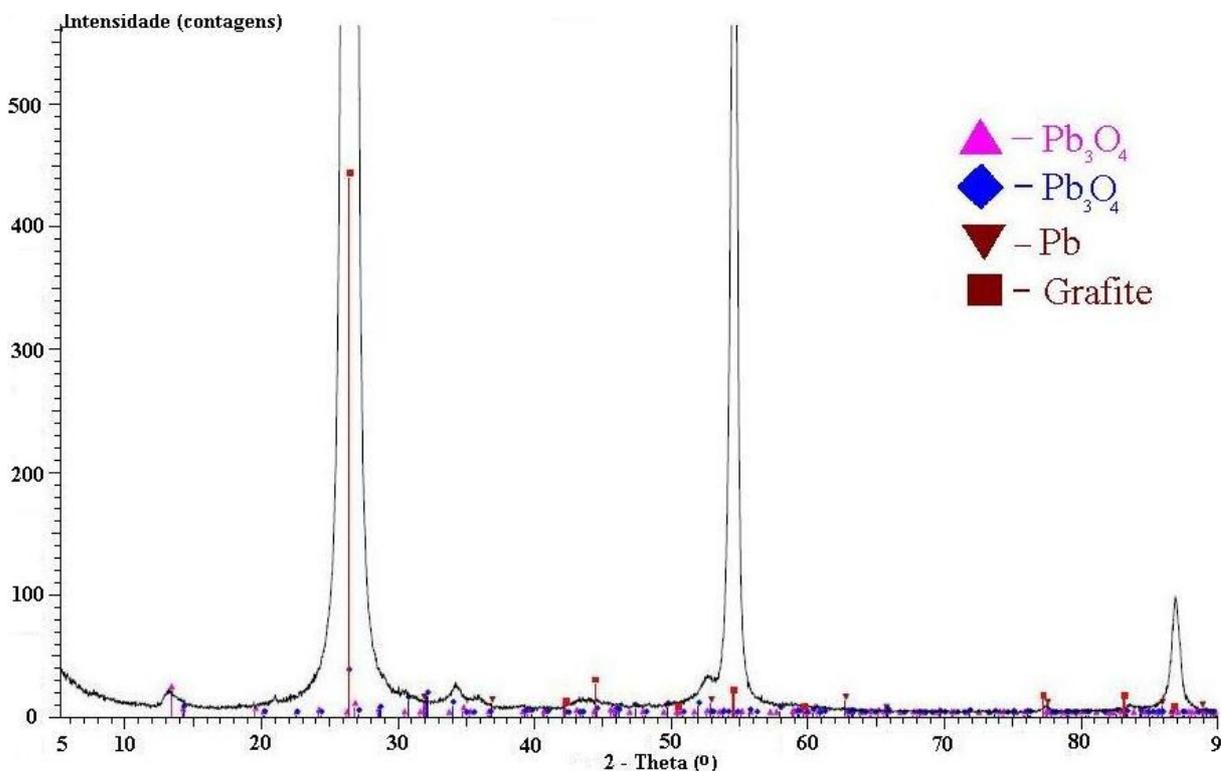
Podemos notar que a 600°C começa a haver formação de pequenos pontinhos de cor cinza brilhante que se tornam maiores a 700°C. Isso pode ser atribuído ao fato de que o chumbo, ao ser aquecido, sofre redução. Quanto maior a temperatura de calcinação, menor o estado de oxidação do chumbo no óxido formado. Já a 500°C, por exemplo, há a formação de um óxido amarelo, que os difratogramas indicaram ser PbO (óxido com chumbo em estado

mais oxidado que a 600°C ou 700°). Isto confirma a relação entre o estado de oxidação do óxido e a temperatura de calcinação.

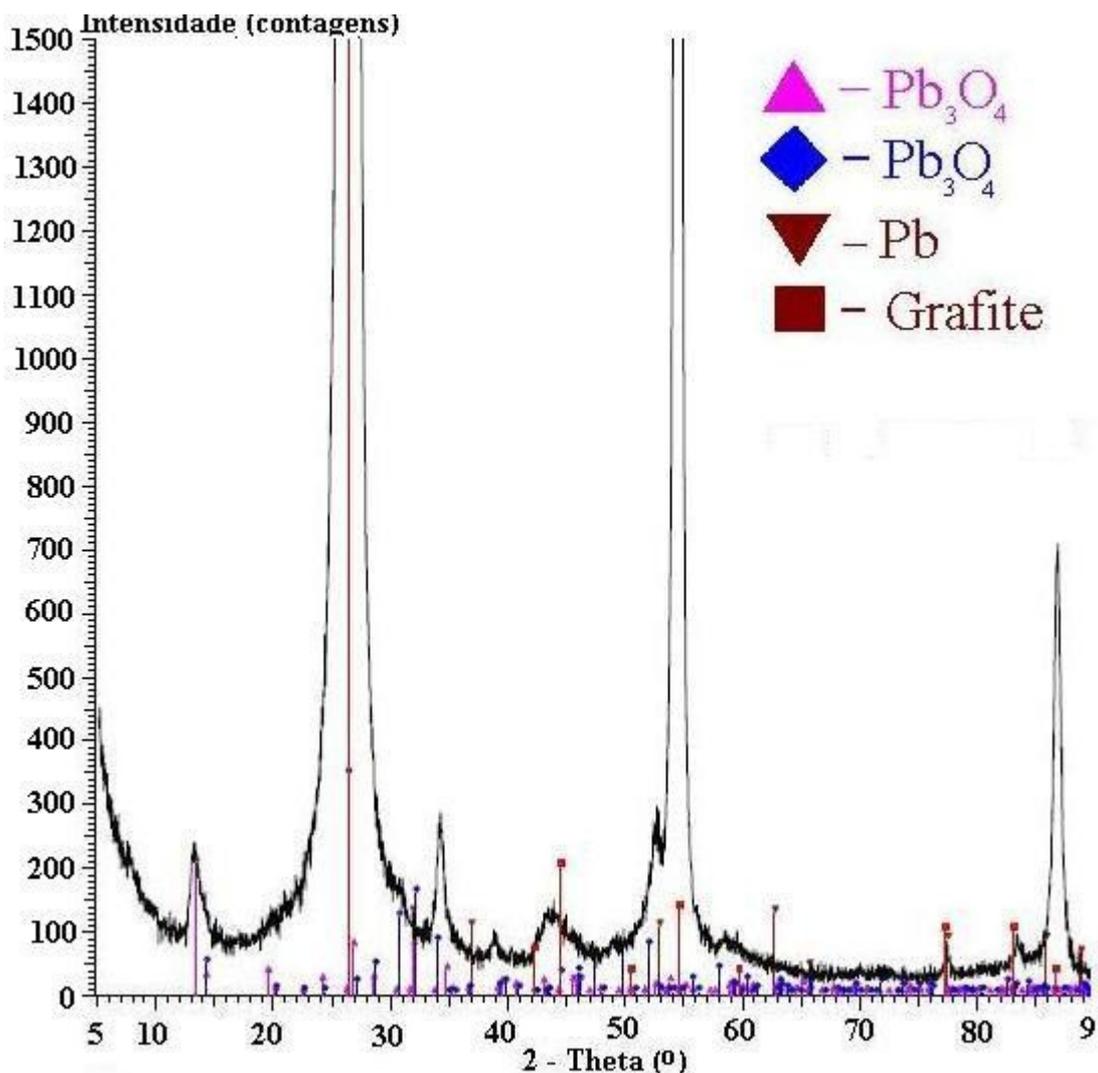
#### 4.1.5.2 Resultados dos difratogramas de raios X referentes aos eletrodos de grafite recobertos com PbO

A figura 26 refere-se ao difratograma do eletrodo de grafite em que foi depositada a resina 2 de chumbo por três vezes através do tratamento em estufa a 130°C por 15 minutos e em mufla a 250°C por 15 minutos, com calcinação a 400°C pelo mesmo tempo. Podemos observar que houve pouca formação de PbO e Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

O difratograma que aparece na figura 27 refere-se ao eletrodo de grafite em que foi depositada a resina 2, e cujo tratamento térmico foi o mesmo descrito acima porém a temperatura de calcinação foi de 450°C. Podemos observar que houve pouca formação de PbO e Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 26** – Difratograma de raios x do eletrodo de grafite em que foi depositada a resina 2, calcinado a 400°C por 15 minutos.



**Figura 27** - Difratoograma de raios x do eletrodo de grafite em que foi depositada a resina 2, calcinado a 450°C por 15 minutos.

Os difratogramas de raios X obtido de ambos os eletrodos indicaram a presença de duas fases de chumbo:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  e  $\text{Pb}$  metálico. Os estados de oxidação dos compostos formados foram mais reduzidos do que os dos óxido obtido na forma de pó. Uma das hipóteses para isto ter ocorrido foi o fato de se estar trabalhando com pequena quantidade de resina, portanto menor quantidade de chumbo para calcinar e a outra foi devido ao fato de o C ser um agente redutor, podendo se oxidar durante o processo e doar elétrons às partículas existentes na resina.

#### **4.1.6 Avaliação da massa de óxido depositada sobre os eletrodos**

A massa final de óxido depositado sobre o eletrodo que se obteve foi de 0,0074 g, uma quantidade pequena, uma vez que há evaporação dos compostos orgânicos da resina quando ela é calcinada.

#### **4.1.7 Variação dos parâmetros de síntese**

##### **4.1.7.1 Resultados da calcinação da resina com Pb contendo peróxido de hidrogênio**

O óxido formado na calcinação da resina 6 de chumbo contendo peróxido de hidrogênio apresentou coloração amarela, exatamente igual aos que já haviam sido caracterizados, indicando a presença de PbO.

Isto indica que, uma vez formado o complexo, não é possível mais aumentar o estado de oxidação do metal.

Novos estudos devem ser efetuados, testando a oxidação do chumbo através da adição do peróxido de hidrogênio em diversas fases do preparo da resina a fim de se descobrir se há a formação do Pb<sup>4+</sup> em alguma fase do preparo da resina.

##### **4.1.7.2 Resultados da calcinação da resina contendo persulfato de amônio**

O óxido formado pela calcinação da resina de chumbo contendo persulfato de amônio em pH básico resultou em um óxido preto brilhante, semelhante ao PbO<sub>2</sub>. A Figura 28 mostra a aparência do material semi-carbonizado obtido da calcinação da resina, que tem aparência escura. Nela é possível perceber que houve uma expansão do material durante a calcinação.



**Figura 28** - Aspecto do material semicarbonizado obtido da calcinação da resina contendo persulfato de amônio.

Esta substância foi retirada do cadinho e moída, para haver desagregação das partículas do material polimérico expandido. Através da moagem com bastão de vidro, formaram-se pequenos grãos de óxido, em pequena quantidade, como visto na Figura 29, a seguir:



**Figura 29** - Aspecto do óxido produzido pela calcinação da resina contendo persulfato de amônio.

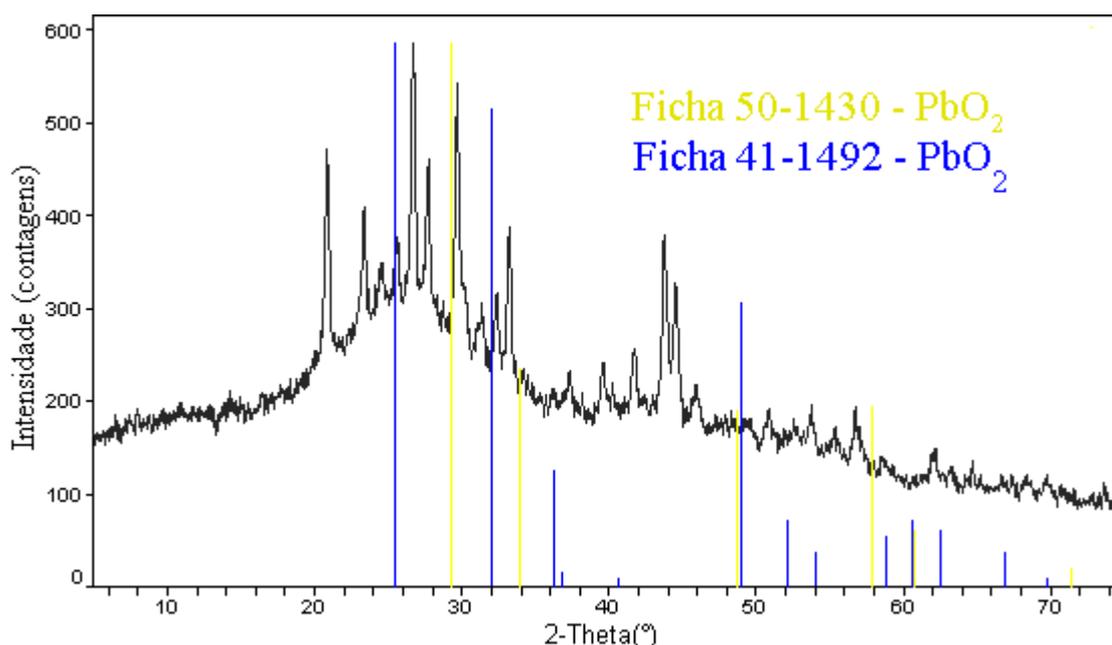
#### **4.1.7.3 Resultados da análise de raios – X**

A Figura 30, mostrada a seguir apresenta o difratograma obtido da resina 6 modificada com a adição de hidróxido de amônio para elevação do pH e também adição de persulfato de amônio. A pesar de a cor da substância formada ser escura, quase preta e brilhante, semelhante ao  $PbO_2$ , os difratogramas de raios X mostraram que houve várias fases formadas.

Os ângulos marcados em amarelo foram oriundos da ficha 50-1430, da fase  $\alpha$  -  $\text{PbO}_2$ . Neste difratograma são observados picos que coincidem com os ângulos 2-Theta: 29.267; 33.928; 48.734; 57.874 e 71.401.

Com relação à ficha 41-1492, correspondente à fase  $\beta$  -  $\text{PbO}_2$ , os ângulos 2-Theta presentes na amostra e que coincidem com os da ficha foram os seguintes: 25.427; 31.971; 36.190; 36.852; 40.662; 49.044; 52.119; 54.089; 58.887; 60.663; 62.463; 66.837; 69.806 e 74.409. Todos esses ângulos foram representados em azul no difratograma.

Porém, há vários picos que não correspondem aos do  $\text{PbO}_2$ , alguns bem pronunciados (próximos aos ângulos 2-Theta: 21; 23; 25; 27; 29; 33; 37; 40; 43; 45; 47; 51; 55; 57; 62; etc). Isso mostra que a incorporação do persulfato de amônio na resina leva à formação de outros compostos, possivelmente contendo enxofre.



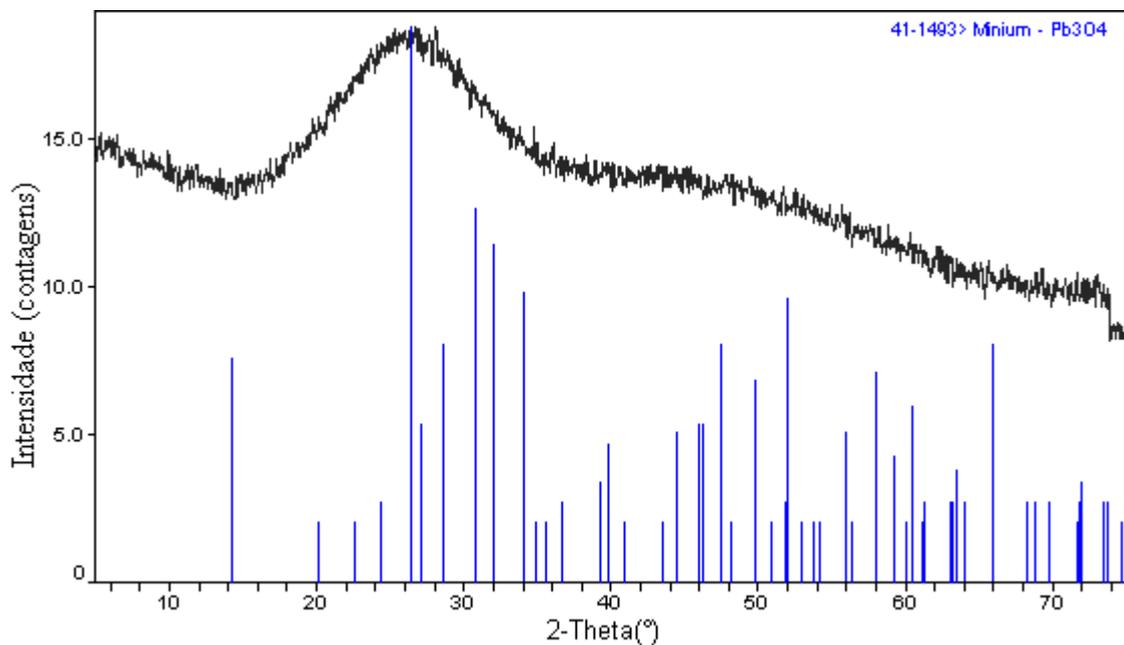
**Figura 30** - Resultado da análise de raios - X da resina 6 modificada com a adição de hidróxido de amônio para elevação do pH e também adição de persulfato de amônio. Os riscos amarelos e azuis estão representando o ângulo theta que é difratado.

#### 4.1.8 Aparência dos óxidos que foram submetidos a recalcinação a 450°C

Observou-se que o óxido formado pela recalcinação dos óxidos obtidos anteriormente (calcinação a 400°C durante uma hora) resultou em um pó de cor laranja. Sabe-se que o óxido resultante era  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , devido à sua coloração.

#### 4.1.9 Resultados de DRX do óxido obtido da calcinação da resina 6 com pH básico a 400°C

O difratograma é apresentado na Figura 31, a seguir:



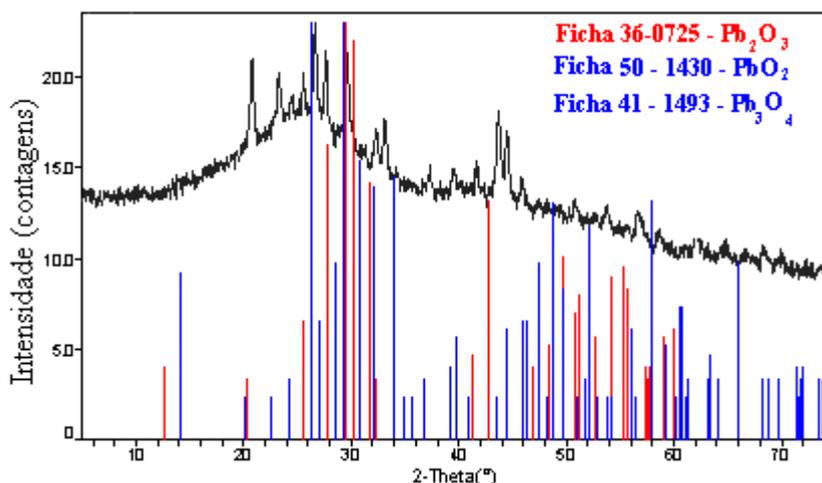
**Figura 31** – Difratograma obtido da análise do óxido formado da sinterização da resina 6 com pH basificado que foi calcinada a 400°C durante uma hora.

Este difratograma mostra que a substância formada encontra-se amorfa, ou seja, não houve total cristalização das substâncias presentes. Isto possivelmente é devido à temperatura de calcinação que não foi suficientemente elevada para favorecer a cristalização dos óxidos.

Não são observados picos nítidos, mas o software usado mostra uma vaga semelhança com a ficha 41-1493, que representa o óxido  $Pb_3O_4$ , ou seja chumbo com estado de oxidação II e chumbo com estado de oxidação IV. Conclui-se que a temperatura usada em combinação com o pH da resina foram responsáveis pelo chumbo com esses dois estados de oxidação, porém só foi detectado este composto ( $2PbO.PbO_2$ ) e não  $PbO_2$ .

#### 4.1.10 Resultados de DRX do óxido obtido da calcinação da resina com pH básico a 300°C

Os resultados mostraram que o óxido formado pela calcinação a 300°C apresentou fase amorfa, conforme pode ser visto na figura 32, mostrada a seguir:



**Figura 32** – Difratograma obtido da análise do óxido formado da sinterização da resina 6 com pH basicificado que foi calcinada a 300°C durante uma hora.

Alguns picos correspondentes a três fases distintas podem ser observados na Figura 32. Aparece a fase  $Pb_2O_3$ , a fase  $PbO_2$  e a fase  $Pb_3O_4$ , as quais foram confrontadas com um banco de dados presente no programa Search/Match.

Nesta amostra, como a temperatura de calcinação foi ainda mais baixa os estados de oxidação do Pb estão mais oxidados. É encontrado  $Pb^{3+}$ ,  $Pb^{4+}$  e  $Pb^{2+}$  e  $4+$  no mesmo composto. Portanto, há uma tendência para formação de compostos mais oxidados de Pb quando a calcinação é realizada em temperaturas menores.

#### **4.1.11 Relação entre a temperatura de calcinação, a viscosidade das resinas e o estado de agregação dos óxidos formados**

A 280°C e tempo curto de calcinação (de uma a três horas) obteve-se espuma macia (hidratada) e a 300°C obteve-se espuma com partículas bastante agregadas, (que não se desprendiam facilmente do cadinho), independentemente do tempo de calcinação. Conclui-se que a espuma com partículas menos agregadas (com pós finos) é resultado da calcinação a baixas temperaturas e menor tempo de calcinação. A viscosidade da resina também pode influenciar o estado de agregação das partículas do óxido formado, porém não tem uma influência tão grande quanto os outros fatores.

Observou-se que quando se calcina a resina a temperaturas baixas durante pouco tempo o óxido formado apresenta partículas menores, bastante semelhantes a um pó, então não é necessário macerar esta substância. Em contrapartida, quando a calcinação é realizada em torno de 300°C, a substância expandida que se forma se torna mais compacta, sendo necessário macerar a mesma para obter um pó mais fino.

Estes fatores deverão se melhor estudados, pois se a substância formada ainda estiver hidratada significa que não houve total cristalização e que talvez seja difícil de identificar os óxidos formados.

A calcinação da resina 6 a temperatura em torno de 280° C durante 10 horas com um pré - aquecimento a 130°C por uma hora, resulta em uma espuma, que, após ser macerada, forma um óxido marrom-escuro, com certo brilho metálico. O interessante é que não se usou hidróxido de amônio, nem persulfato de amônio, apenas realizou-se a calcinação em temperatura mais baixa (280°C) durante um tempo maior. Esta resina apresenta excelente aderência sobre o grafite, porém quantidade limitada de chumbo.

Todos os difratogramas de raios X das substâncias calcinadas a 280°C mostraram que não houve cristalização e que os compostos resultantes não apresentaram forma cristalográfica, portanto não ocorreu a formação do PbO<sub>2</sub> nesta temperatura mesmo se variando: o tempo de calcinação, o pH do composto ou se acrescentando persulfato de amônio. Estes difratogramas foram suprimidos por não fornecerem informações a respeito de quais as fases formadas.

A Tabela 05, apresentada a seguir resume o efeito da temperatura de calcinação:

**Tabela 5:** Relação entre a temperatura de calcinação e o aspecto da substância formada.

Temperatura	Tempo de calcinação	Aspecto da substância formada após calcinação
280°C	1 a 3 horas	Espuma hidratada/pós finos
300°C	Até de 1 hora	Partículas agregadas
280°C	10 horas	Necessário macerar - óxido marrom-escuro e compacto

A resina viscosa apresentou excelente aderência quando calcinada a 280°C, independentemente do tempo de calcinação. A 300°C com resina viscosa e tempos superiores a 1 hora de calcinação ocorreu degradação do eletrodo.

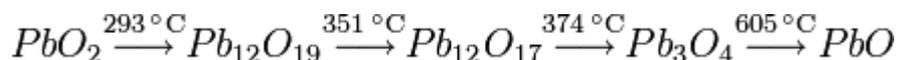
Os resultados dos difratogramas de raios x mostraram que as amostras calcinadas a 300°C resultaram em substâncias amorfas e que as amostras calcinadas a 400°C resultaram em PbO. As amostras sinterizadas a 500 e 600°C, cujo óxido resultante tem cor amarela, apresentaram uma única fase, correspondente a PbO. A 700°C, houve a formação de várias fases cristalinas: PbO, Pb<sub>2</sub>O e Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A presença deste último deu ao composto resultante uma coloração vermelho-amarelada. Também foi constatada a presença de chumbo metálico.

Realizou-se vários testes de sinterização, variando o tempo e usando a temperatura de 300°C e 280°C. Também variou-se a forma de preparo da resina, confeccionando a mesma com a reação de polimerização no momento de preparo da resina e não após o mesmo (após o preparo, a resina era aquecida a 130°C para haver a reação de polimerização). Conseguiu-se a polimerização da resina durante o preparo através da confecção da mesma a 90°C. Também adicionou-se o persulfato de amônio após a resina estar pronta e antes da mesma estar pronta. Realizou-se calcinação de resinas com e sem persulfato de amônio e com o pH básico e ácido. Após todos estes experimentos, conclui-se que estamos próximo de obter o PbO<sub>2</sub> pois foi

possível provar através dos resultados dos difratogramas de raios X que os compostos de chumbo apresentam redução quando aquecidos. Quanto maior a temperatura em que for aquecida a amostra, mais reduzido o estado do chumbo no composto resultante.

A conclusão que se chegou a respeito destes experimentos foi que a temperatura de calcinação da resina é em torno de 300°C. Porém não se conseguiu obter PbO<sub>2</sub> devido à vários fatores, que poderão ser estudados em trabalhos futuros. Por exemplo: pode ser realizado um estudo injetando O<sub>2</sub> na mufla durante a calcinação. Também há muitas adaptações no método de PECHINI que poderão ser feitas para se atingir este objetivo, por exemplo, variar vários fatores ao mesmo tempo e até mesmo usar outros reagentes de partida que já possuam o chumbo em estado de oxidação <sup>4+</sup>.

O esquema apresentado na Figura 33 mostra os compostos de chumbo formados durante o aquecimento. Nele observamos que, quanto maior a temperatura, mais reduzido o estado de oxidação do Pb.



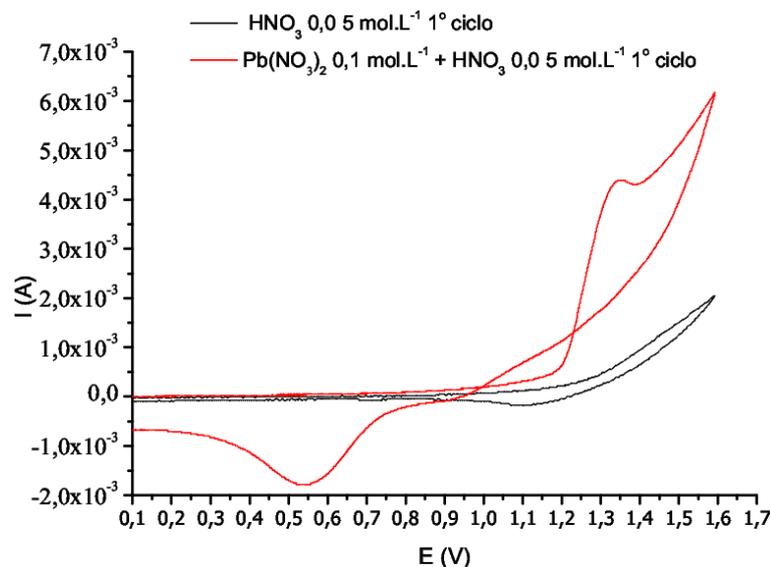
**Figura 33** – Decomposição térmica dos compostos de chumbo. FONTE: GREENWOOD e EARNSHAW, 1997.

## 4.2 Síntese Eletroquímica

Neste item estão apresentados os resultados obtidos com o recobrimento de eletrodos de grafite por eletrodeposição.

### 4.2.1 Estudo voltamétrico da eletrodeposição

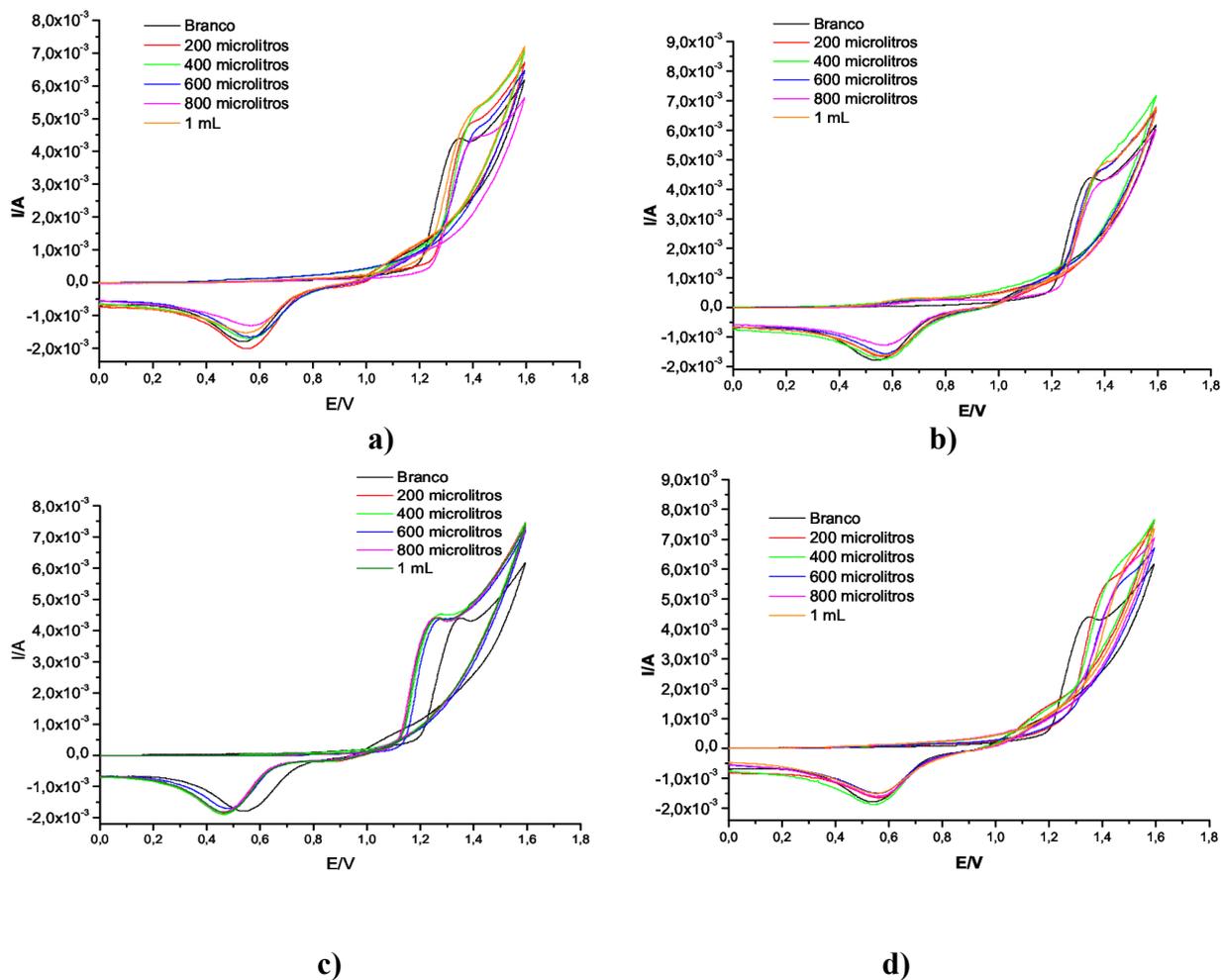
A figura 34 mostra um voltamograma de deposição do PbO<sub>2</sub> sem o uso de aditivo. Um voltamograma em solução sem a presença de íons Pb<sup>2+</sup> é mostrado para comparação.



**Figura 34** – Primeiro ciclo voltamétrico em substrato GP e solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV/s}$ . CE: eletrodo de Pb.

Na solução contendo chumbo, vemos, na região anódica, que aparece o pico de oxidação do  $\text{Pb}^{2+}$  à  $\text{PbO}_2$  sobreposto à reação de desprendimento de oxigênio. O laço de corrente (entre  $1,0 \text{ V}$  e  $1,25 \text{ V}$ ) característico dos processos de nucleação evidencia a nucleação do  $\text{PbO}_2$  sobre o grafite. Na região catódica, a redução do  $\text{PbO}_2$  é observada. A voltametria apenas com ácido nítrico  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  (branco) mostra que na parte anódica aparece apenas a reação de desprendimento de oxigênio enquanto na varredura catódica vê-se um pico de uma possível redução do oxigênio adsorvido sobre o C entre  $1,1 \text{ V}$  e  $1,2 \text{ V}$ .

A figura 35 a), b), c) e d), mostrada a seguir corresponde aos voltamogramas obtidos através de voltametria cíclica idêntica ao experimento anterior porém com a adição de quantidades crescentes de sorbitol (a), TEAB (b), SDS (c) e SPT (d).

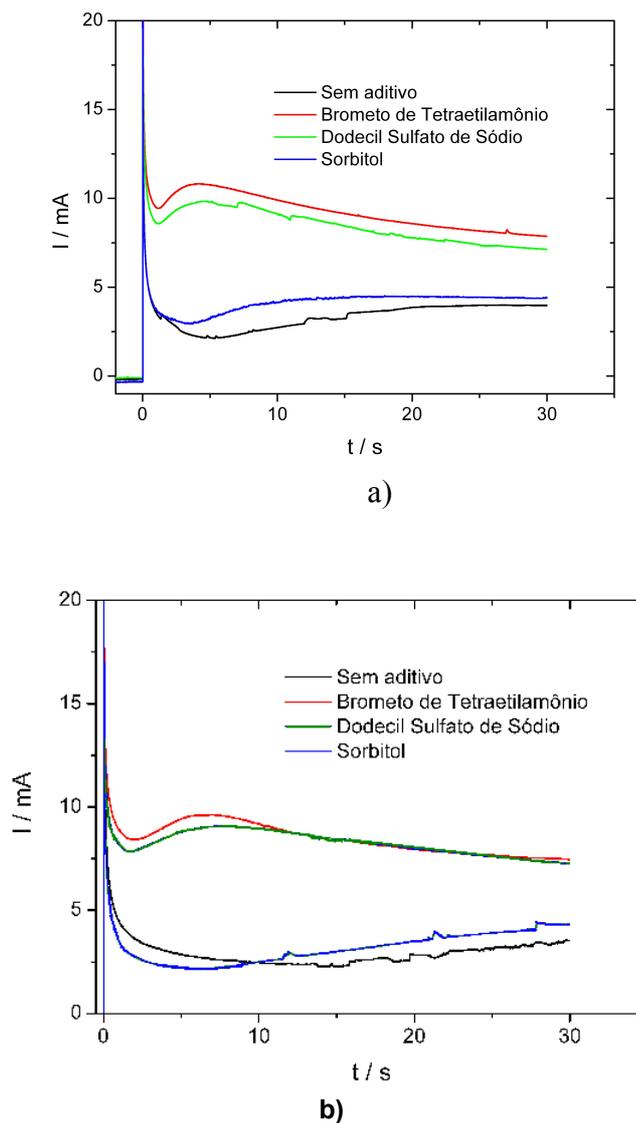


**Figura 35** – Voltametria cíclica em solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . ER:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . E (i):  $0 \text{ V}$ ; E (f):  $1,6 \text{ V}$ . Eletrodo: GP preso por jacaré e envolto por fita teflon. Velocidade varredura:  $50 \text{ mV/s}$ . CE: eletrodo de Pb. Adicionadas quantidades crescentes de: a) Sorbitol. b) TEAB. c) SDS e d) SPT. Mostrado o 1º ciclo.

Podemos observar que ocorre pequeno deslocamento do pico de deposição no sentido anódico para os aditivos sorbitol e TEAB. Para o aditivo SPT o deslocamento no sentido anódico é muito mais pronunciado. A adição de SDS desloca significativamente o pico de deposição no sentido catódico, diminuindo o sobrepotencial de deposição em cerca de  $50 \text{ mV}$ . O efeito da quantidade de aditivo parece ter pouca influência no comportamento voltamétrico.

#### 4.2.2 Estudo potencioestático

Com o objetivo de analisar o mecanismo de eletrodeposição e o efeito dos aditivos neste mecanismo foram realizados saltos potencioestáticos. De acordo com os voltamogramas, foram escolhidos dois potenciais para os saltos: 1,2 V, antes do aparecimento do pico de anódico e 1,4 V, após o aparecimento do pico anódico. A figura 36 mostra os cronoamperogramas obtidos para os dois potenciais utilizados e para os aditivos adicionados.

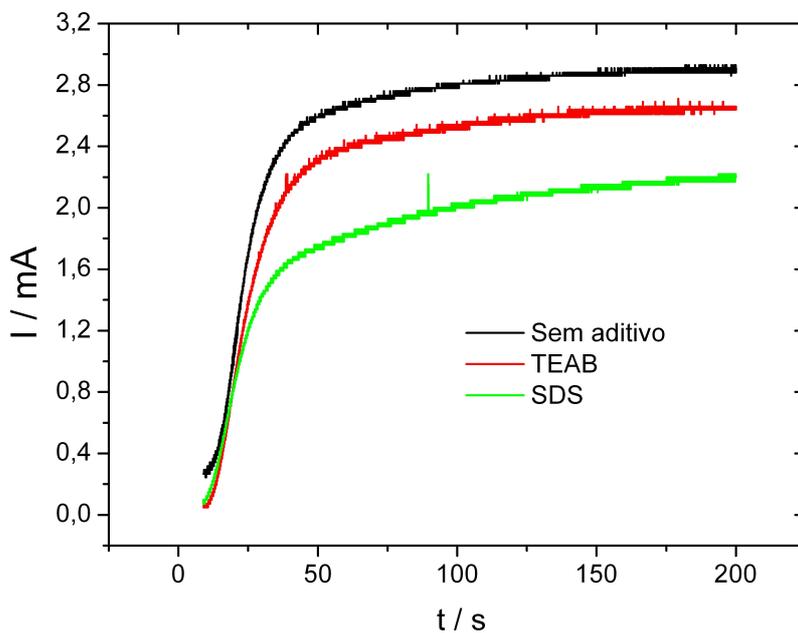


**Figura 36** – Cronoamperogramas obtidos para eletrodos de C/PbO<sub>2</sub> eletrodepositados a partir de solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de PbNO<sub>3</sub> em ácido nítrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup> com os aditivos indicados na legenda da figura utilizando um salto de potencial de 0 V a 1,2 V (a) e 1,4 V (b).

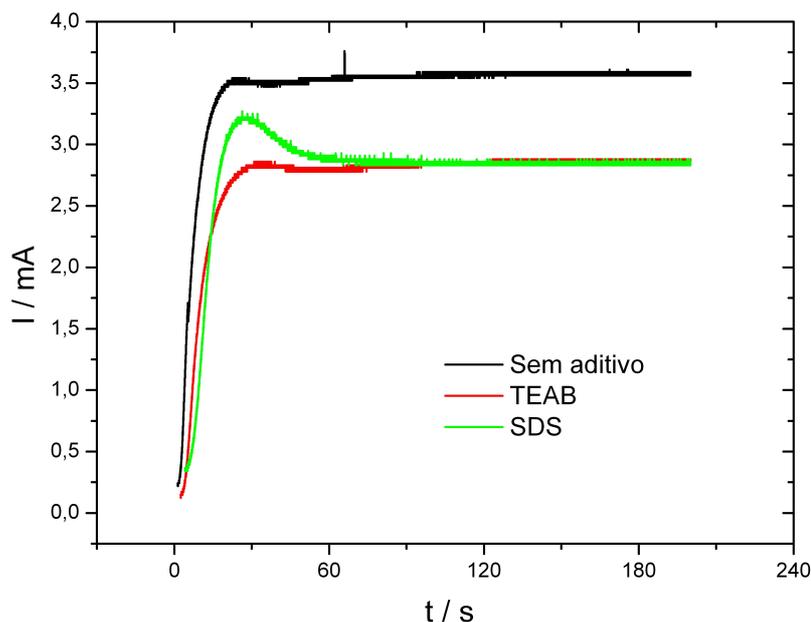
Observa-se nestas figuras comportamentos muito semelhantes para os dois potenciais aplicados. Isto sugere que a velocidade de nucleação não é controlada por ativação e possivelmente seja controlada por difusão. Como o eletrodo de grafite é bastante poroso a penetração de eletrólito no interior dos poros, pode introduzir um sobrepotencial difusional bastante grande para o crescimento dos núcleos. De qualquer forma, observa-se que sem aditivos e com o aditivo sorbitol, o máximo característico dos processos de nucleação e crescimento não aparece no tempo de 30 s, enquanto que com os demais aditivos (TEAB e SDS) os máximos aparecem, sugerindo uma velocidade de nucleação muito maior.

Com o objetivo de avaliar os mecanismos de nucleação e crescimento sem o problema da porosidade dos eletrodos, foram preparados eletrodos de grafite impregnados com parafina (PIGE) de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3.

A figura 37 mostra os cronoamperogramas obtidos para saltos potencioestáticos em 1,2 e 1,25 V e utilizando diferentes aditivos.



a)

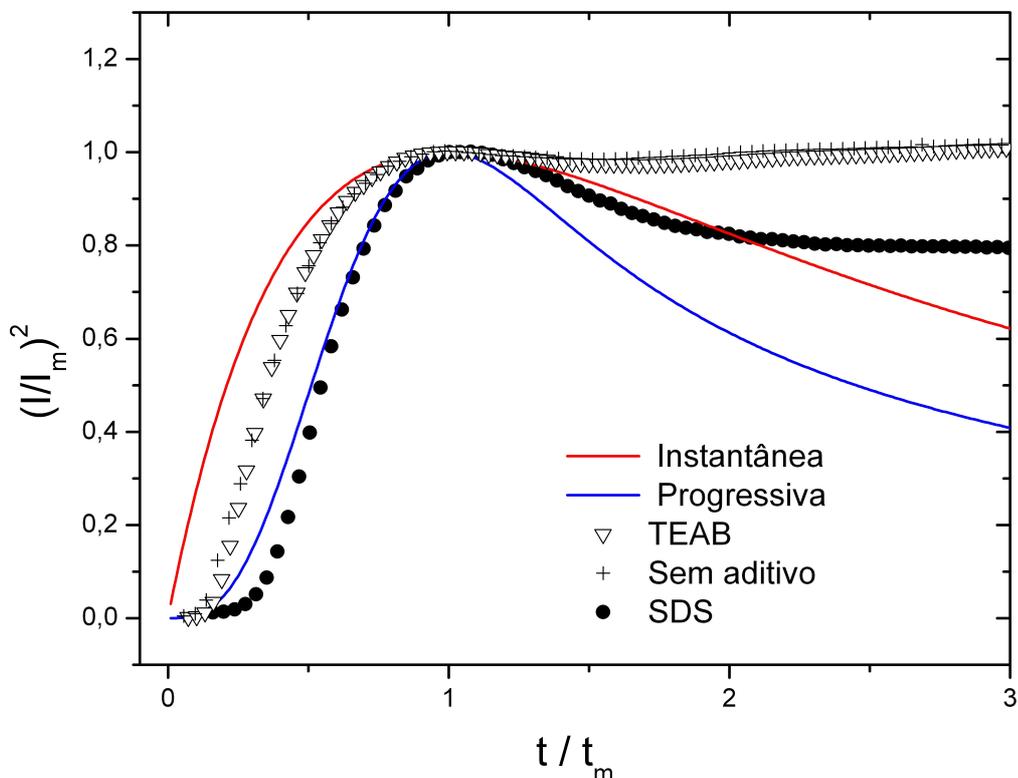


b)

**Figura 37** – Cronoamperogramas obtidos para eletrodos de PIGE/PbO<sub>2</sub> eletrodepositados a partir de solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de PbNO<sub>3</sub> em ácido nítrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup> com os aditivos indicados na legenda da figura utilizando um salto de potencial de 0 V a 1,2 V (a) e 1,25 V (b).

Comparando os resultados da figura 36 com os resultados da figura 37 observam-se claramente dois efeitos. Em primeiro lugar a diminuição da corrente devido a diminuição da área devido a impregnação com parafina. Em segundo, observa-se na figura 37 um efeito marcante do sobrepotencial aplicado. Uma vez que a porosidade desapareceu, o fenômeno de nucleação ocorre apenas na superfície do eletrodo e no início do experimento não há sobrepotencial difusional, permitindo avaliar o efeito do sobrepotencial por ativação. Na figura 37, para tempos elevados, a corrente atinge um valor constante, resultante do processo de desprendimento de oxigênio sobre a superfície do PbO<sub>2</sub>. No caso da figura 37 a), a corrente de desprendimento de O<sub>2</sub> domina o processo antes do aparecimento do pico, indicando que não houve recobrimento dos núcleos, provavelmente devido a uma velocidade de crescimento bastante baixa. Na figura 37 b), pode-se observar o pico característico do processo de crescimento e recobrimento dos núcleos sendo possível aplicar os modelos de Scharifker e Hills ao processo.

A figura 38 mostra as curvas de corrente normalizadas segundo os modelos para crescimento tridimensional.



**Figura 38** – Representação adimensional segundo modelo de Scharifker e Hills para nucleação e crescimento tridimensional limitado por difusão. As curvas teóricas para nucleação instantânea e progressiva foram acrescentadas para comparação.

A comparação com os modelos teóricos não é possível após o máximo de corrente, uma vez que após o crescimento do  $\text{PbO}_2$  a corrente de desprendimento de oxigênio domina o processo. Entretanto, antes do máximo de corrente, quando a quantidade de  $\text{PbO}_2$  é pequena e consequentemente a corrente de desprendimento de oxigênio também é pequena, pode se observar que o crescimento do óxido ocorre de acordo com o modelo. No caso do uso de SDS como aditivo, a nucleação é claramente progressiva enquanto para o crescimento sem aditivos com TEAB a nucleação parece ocorrer segundo um processo intermediário entre instantânea e progressiva. Vale ressaltar que o modelo de Scharifker e Hills considera a nucleação como um processo de primeira ordem descrito pela equação:

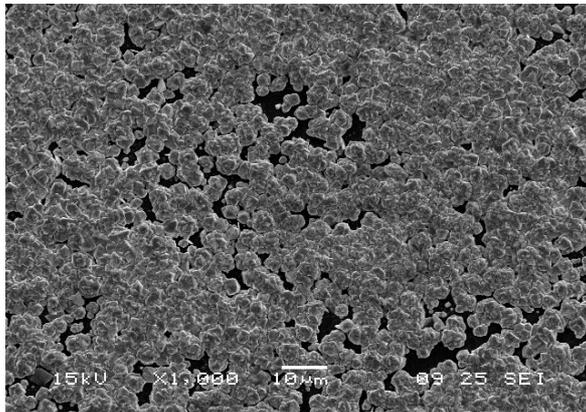
$$N(t) = N_0 * (1 - e^{-A*t})$$

onde  $N(t)$  é o número de núcleos formados no tempo  $t$ ,  $N_0$  é o número de sítios ativos para nucleação e  $A$  a constante de velocidade de nucleação. Os termos nucleação instantânea e progressiva se referem a situações limites nos quais as seguintes aproximações são válidas.

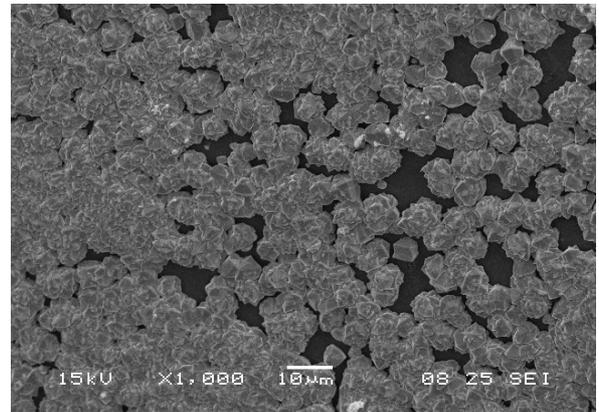
<i>nucleação instantânea</i>	<i>qdo</i>	$A \rightarrow \infty$	$N(t) \rightarrow N_0$
<i>nucleação progressiva</i>	<i>qdo</i>	$A \rightarrow 0$	$N(t) \rightarrow N_0 * A * t$

Analisando as situações acima percebe-se que é possível a existência de uma situação intermediária entre a nucleação progressiva e instantânea.

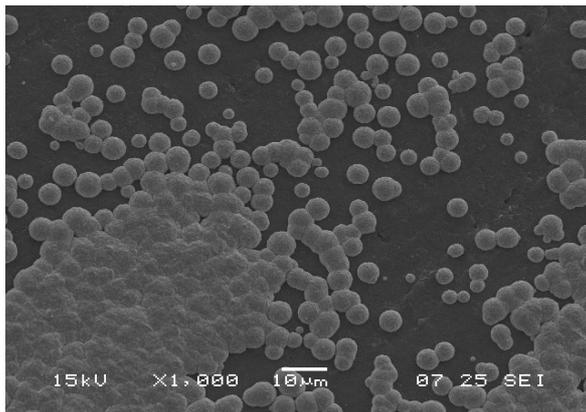
A Figura 39 mostra micrografias com aumento de 1000 X obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos eletrodepósitos obtidos a partir dos saltos potenciostáticos acima descritos.



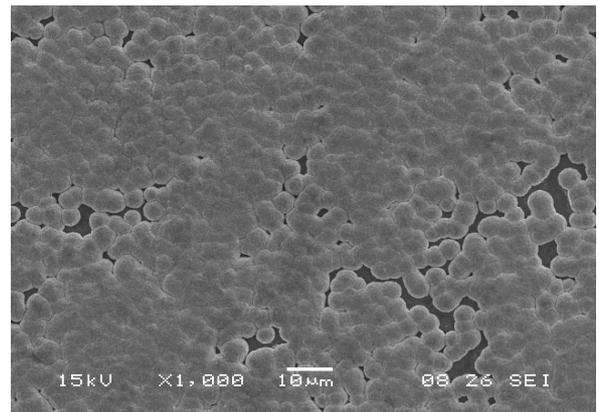
a) E=1,20 V sem aditivo



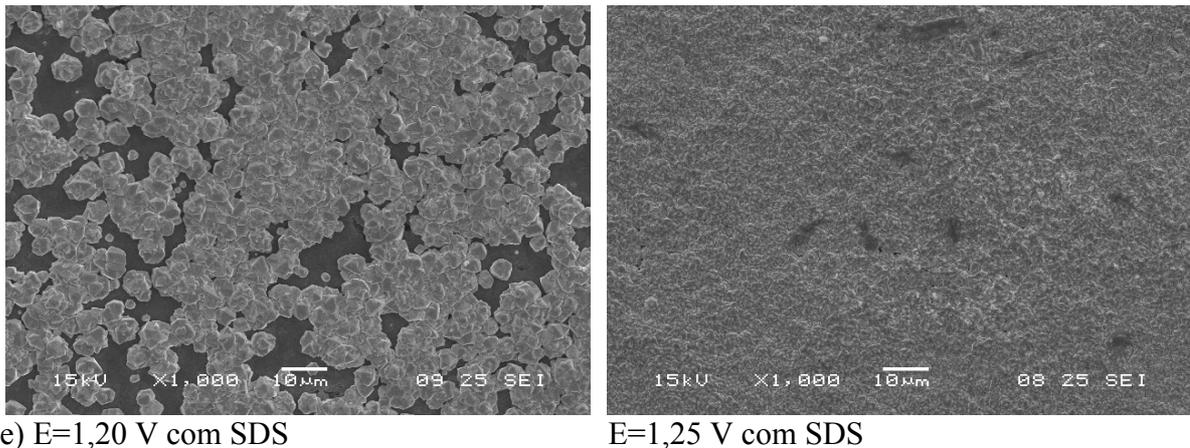
b) E=1,25 V sem aditivo



c) E = 1,20 V com TEAB



d) E = 1,25 V com TEAB



**Figura 39** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos eletrodepósitos produzidos por saltos potenciostáticos descritos nas figuras 35 e 36. Aumento de 1000 X em todas as figuras.

Nas situações em que foi utilizado aditivos, nota-se claramente que o aumento do sobrepotencial aumentou a taxa de nucleação fazendo com que ocorra o recobrimento dos núcleos e a formação de um depósito mais uniforme, com melhor recobrimento do substrato. Este fato está de acordo com o aparecimento do máximo de corrente, somente para o potencial de 1,25 V conforme se observa na figura 37.

Os resultados obtidos para os eletrodos em que se usou 1,25 V sem adição de aditivos e 1,2 V com o aditivo SDS estão de acordo com GHASEMI; MOUSAVI e SHAMSIPUR, (2007), que realizaram eletrodeposição de  $PbO_2$  com solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Pb(NO_3)_2$ , contendo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF, 1 % em peso de PVP e  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $HClO_4$  usando-se  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  no eletrodo de Pt durante 400 s e descreveram a formação de estrutura bem semelhantes, parecidas com flores.

Este resultado também assemelha-se ao obtido por VELICHENKO, et al, (2009), que obteve partículas também em forma de flor quando trabalhou com eletrodeposição usando solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Pb(NO_3)_2$  +  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $HNO_3$  e surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio, através de saltos galvanostáticos em eletrodos de titânio platinado.

GILROY e STEVENS, (1980) afirmaram que estes cristalitos assumem a forma de pirâmides de vários lados, cujo crescimento nos eixos é orientado para o centro da esfera.

Segundo eles, após a sobreposição completa dos núcleos, as pirâmides alinhadas no sentido vertical continuam a crescer preferencialmente orientados perpendicularmente e os depósitos espessos podem, então, assumir uma estrutura colunar.

Conforme LEE, et al, (2000), a forma destas estruturas é devido à hidratação do dióxido de chumbo e é observada em eletrodo de titânio através do método cronoamperométrico.

Com relação à morfologia dos núcleos formados, o efeito do TEAB é mais importante. A figura 39 mostra uma microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000 x indicando claramente os núcleos com formatos perfeitamente hemisféricos.

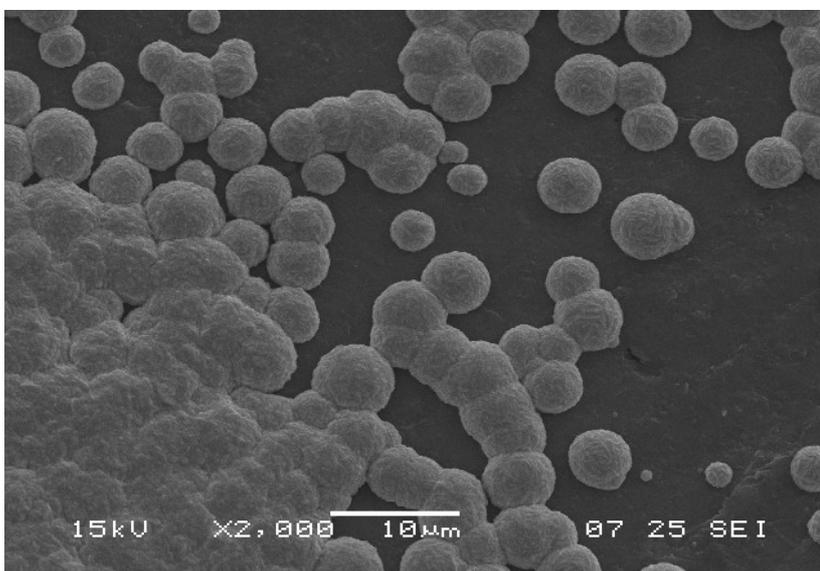
HAZZA; PLETCHER e WILLS, (2004) obtiveram uma camada com estrutura semelhante, porém com recobrimento um pouco melhor quando realizaram deposição por saltos galvanostáticos utilizando uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  por 900 s. O eletrólito foi chumbo (II) ( $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  em solução aquosa de ácido metanossulfônico  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A taxa da rotação empregada foi de 200 rpm e a temperatura usada foi 298 K em eletrodo de carbono vítreo com disco giratório.

GHASEMI; MOUSAVI e SHAMSIPUR, (2007) realizaram eletrodeposição de  $\text{PbO}_2$  preparado a partir de soluções contendo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF e  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ . Eles usaram  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  na superfície de eletrodos de platina e titânio, na presença de PVP (polivinilpirrolideno) a 5 % em peso e obtiveram uma estrutura bem parecida. Eles também descreveram uma estrutura bem definida, constituída por um amostra em forma de esfera unida com limites não distinguíveis. De acordo com eles, cada espécime em forma de esfera é composta de partículas globulares bem alinhadas com dimensões na faixa de 30-70 nm.

GILROY e STEVENS, (1980), obtiveram estruturas esféricas semelhantes e afirmaram que nos estágios iniciais de crescimento, os núcleos estão com aparência esférica, mas na maior ampliação cristalitos individuais podem ser identificados na superfície dos quais estão facetados. Eles afirmaram ainda, que estes cristalitos assumem a forma de pirâmides de vários lados, cujo crescimento nos eixos é orientado para o centro da esfera. Eles eletrodepositaram o  $\text{PbO}_2$  a partir de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  soluções,

contendo adições de NaF até o valor de saturação de  $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . O recobrimento foi realizado por meio de saltos potencioestáticos, variando-se o potencial e o tempo de deposição. Eles obtiveram esferas de dimensões de 3 e 10  $\mu\text{m}$ .

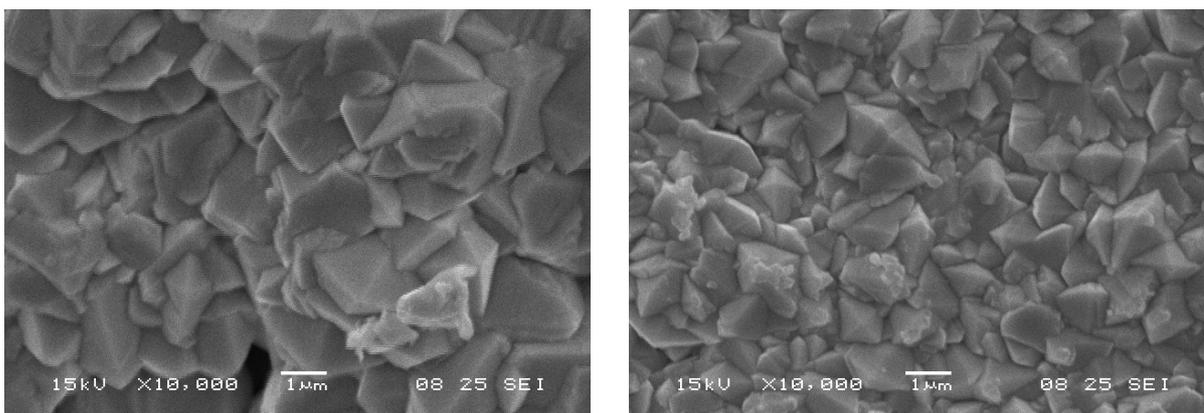
MOHD e PLETCHER, (2006), eletrodepositaram uma camada de  $\text{PbO}_2$  através de solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  com uma densidade de corrente  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  por 30 minutos em substrato de Ti e obtiveram uma camada completa de  $\text{PbO}_2$ . Eles relataram que esta camada parece ser feita de hemisférios grandes sobrepostos muito parecidos com os da Figura 40. Eles afirmaram ainda que cada um dos hemisférios consistiu em estruturas de menor dimensão.



**Figura 40** – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodeposição formado a partir de saltos potencioestáticos a  $E = 1,2 \text{ V}$  e usando o aditivo TEAB.

Pode-se ver uma certa uniformidade no tamanho dos núcleos, característica da nucleação instantânea. Contudo, alguns núcleos muito menores podem também ser observados. É interessante notar que embora comparativamente ao eletrodeposição crescido sem aditivo, o mecanismo de crescimento não tenha sido alterado (as curvas de corrente adimensionais na figura 38 são praticamente superpostas), o formato dos núcleos é completamente diferente.

No caso dos eletrodeposições formados sem aditivo e com o aditivo SDS, formaram-se cristais de faces planas, conforme observa-se na Figura 41.



a) Sem aditivo

b) Com SDS

**Figura 41** – Micrografias de eletrodepósitos crescidos a partir de salto potencioestático a 1,25 V e a) sem uso de aditivo e b) com uso de aditivo SDS.

Percebe-se que a morfologia dos cristais é bastante semelhante, com significativas diferenças no tamanho dos cristais formados. No caso do eletrodepósito crescido sem aditivo, o tamanho dos cristais é maior e bastante uniforme sugerindo nucleação instantânea. No caso do eletrodepósito crescido com o uso de aditivo SDS observa-se uma clara distribuição no tamanho dos cristais, característica da nucleação progressiva.

Este resultado está de acordo com o obtido por GHASEMI; MOUSAVI e SHAMSIPUR, (2007), que realizaram eletrodeposição de  $\text{PbO}_2$  preparado a partir de soluções contendo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ . Eles usaram  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  na superfície de eletrodos de platina e titânio, na presença de PVP (polivinilpirrolideno) a 5 % em peso.

AI, et al (2003), também relatou que obteve uma camada de  $\text{PbO}_2$  através de modificação eletroquímica em soluções de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{II})$  pela ciclagem do potencial entre 1,4 e 1,8 V a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  por 30 ciclos. Ele descreveu os eletrodos obtidos afirmando que todos os filmes de óxido pareceram ser brilhantes e pretos, uniformes e com uma espessura de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  e que os cristalitos de dióxido de chumbo foram bem distribuídos e todos apresentaram a estrutura tetragonal do rutilo. VELICHENKO, et al (2009), também relatou que obteve resultados parecidos.

MOHD e PLETCHER (2006) preparou um depósito de  $\text{PbO}_2$  usando densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  por 1800 s em  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Pb(NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF e a morfologia dessa camada de  $\text{PbO}_2$  assemelhou-se muito com a do eletrodo em que se usou SDS.

LIU, et al (2009), preparando eletrodos de Bi dopados com dióxido de chumbo (Ti/Bi- $\text{PbO}_2$ ) obteve resultados próximos a este e descreveu a morfologia de seus eletrodos como tendo uma estrutura porosa com partículas de cristais de tamanho pequeno e estrutura cristalina muito compacta.

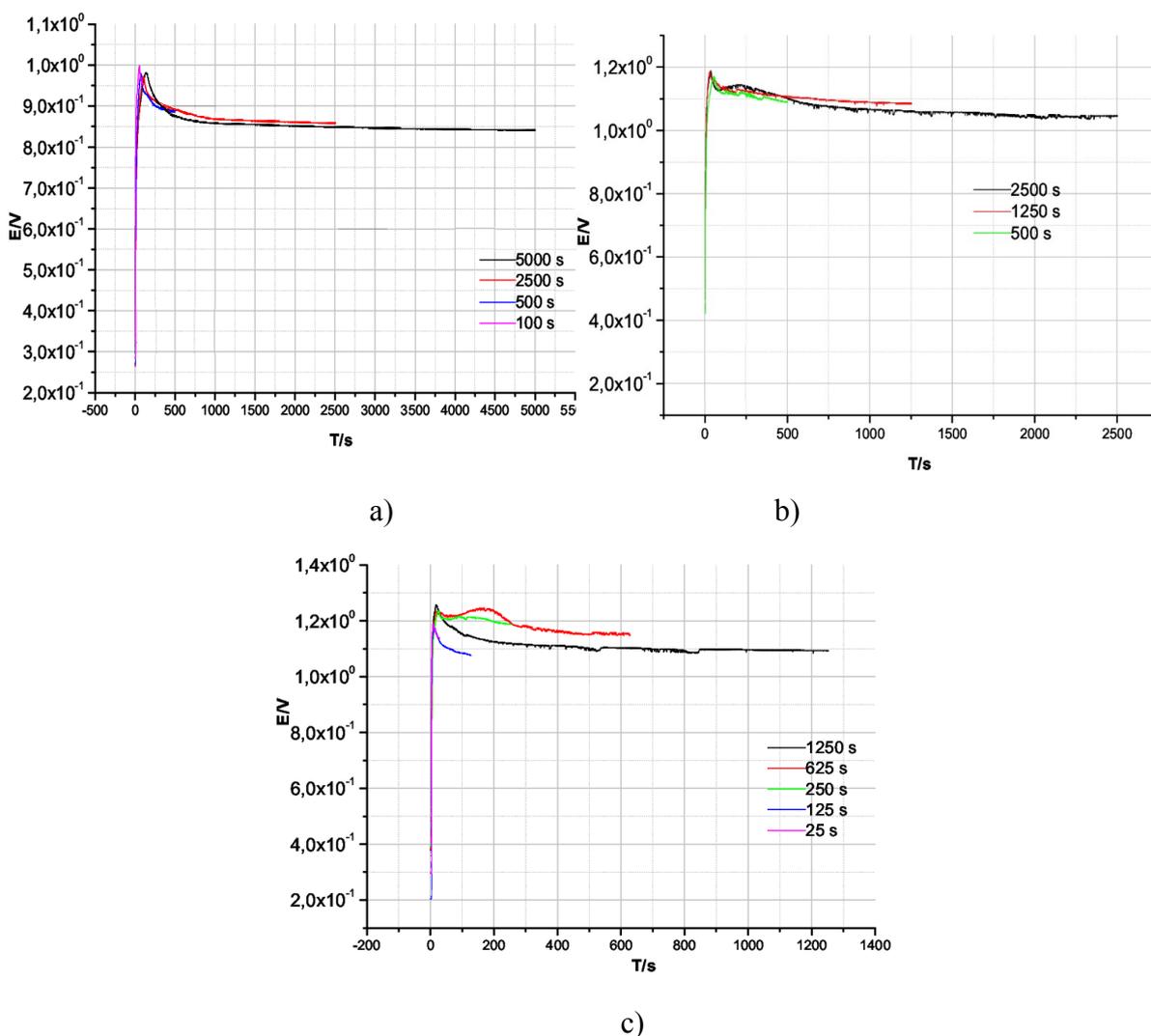
### 4.2.3 Estudo galvanostático

No experimento galvanostático é esperado um aumento inicial de potencial até atingir o valor necessário para a formação dos primeiros núcleos. Após este valor, à medida que o núcleos crescem espera-se um decréscimo do potencial até atingir um valor mínimo seguido de um novo aumento de potencial, correspondente ao recobrimento dos núcleos e à consequente diminuição da área de reação. Em linhas gerais, este comportamento é observado na Figura 41 onde os cronopotenciogramas obtidos com diferentes correntes são mostrados.

Para a corrente de 1 mA (Figura 42 a), não se observa mínimo de corrente sugerindo que não ocorreu recobrimento dos núcleos. O valor máximo de potencial, inferior a 1 V, é consistente com esta ideia uma vez que sugere uma taxa de nucleação bastante baixa de acordo com os resultados da seção anterior.

Para as correntes de 2 mA e 4 mA, observou-se um mínimo de corrente bem definido sugerindo a existência de recobrimento dos núcleos, sendo que no caso da corrente de 4 mA há uma significativa irreprodutibilidade nos resultados. Os potenciais máximos atingidos são de 1,2 V para a corrente de 2 mA e 1,25 V para a corrente de 4 mA, sugerindo taxas de nucleação maiores. Assim espera-se que a corrente tenha um significativo efeito na morfologia dos cristais, tanto pelo efeito das taxas de nucleação quanto pelo controle difusional.

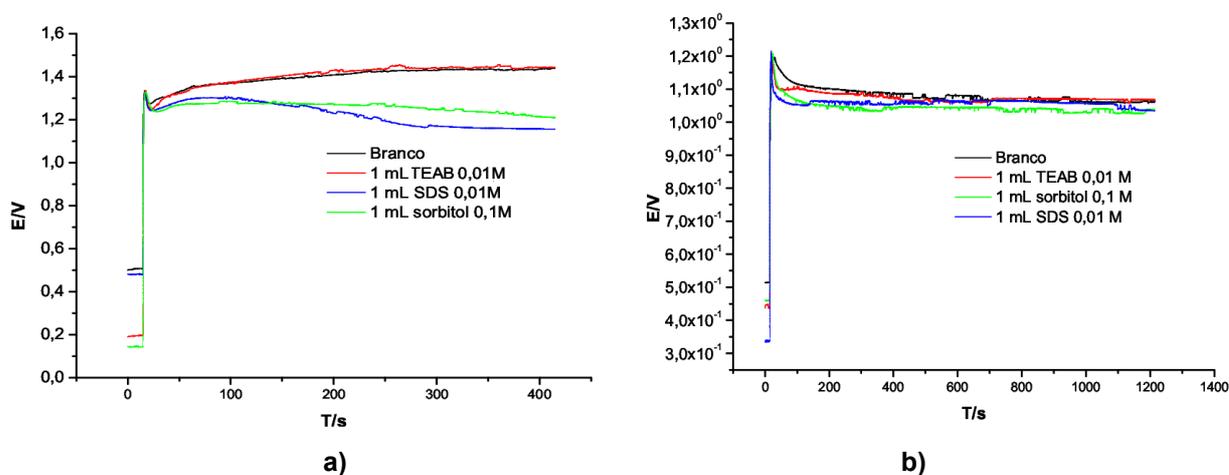
Os dados são complicados pela existência da corrente de  $\text{O}_2$  que funciona como um despolarizador e determina o potencial do eletrodo ao final do recobrimento.



**Figuras 42 a), 42 b) e 42 c)** – Saltos galvanostáticos usando-se solução nitrato de chumbo ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + ácido nítrico  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com intensidade de corrente de 1 mA **(a)**, 2 mA **(b)** e 4 mA **(c)**.

A Figura 43 é referente à deposição de  $\text{PbO}_2$ , utilizando-se saltos galvanostáticos em solução de nitrato de chumbo ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + ácido nítrico  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com aditivos. Novamente, os fenômenos de nucleação e crescimento dominam o início da deposição enquanto que a reação de desprendimento de oxigênio domina o final do processo. O efeito da corrente resulta em elevação do potencial de nucleação e no mínimo de corrente mais bem definido. Observa-se que os aditivos suprimem um pouco a corrente de desprendimento de hidrogênio e modificam significativamente os cronopotenciogramas, à exceção do TEAB que

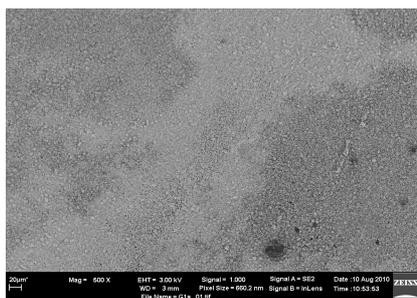
apresenta cronopotenciograma idêntico ao obtido sem o uso de aditivos. É interessante notar que comportamento semelhante foi observado na deposição potenciostática.



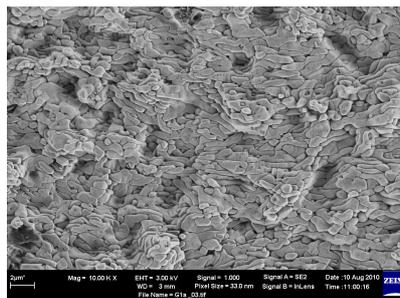
**Figuras 43 a) e 42b)** – Saltos galvanostáticos, usando-se nitrato de chumbo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + ácido nítrico  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e aditivos com intensidade de corrente de **(a)** 6 mA durante 400 segundos e **(b)** 2 mA durante 1200 segundos.

A microscopia eletrônica realizadas no eletrodepósito formado sem aditivo e com corrente de 2 mA é mostrada na figura 44. Nota-se a presença de dois tipos de recobrimento. Um deles apresentou formas alongadas com espaços entre os grãos e fronteiras arredondadas - Fig. 44 b) - . Aparentemente grãos planos com crescimento bidimensional e sem formato definido. Em algumas regiões há a presença de crateras que aparecem suavemente, através da quais é possível visualizar a presença de outras camadas recobertas, mais abaixo, o que sugere a presença de várias camadas de grãos.

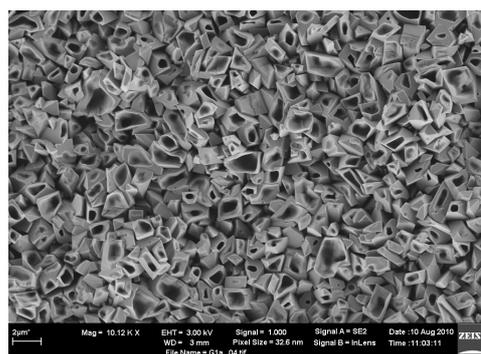
Em outra região, grãos apenas com o contorno definido, com formatos geométricos diversos distribuídos aleatoriamente, mas com total recobrimento do substrato estão presentes no depósito sem aditivo. Estas formas apresentam-se pontiagudas e percebe-se que a maioria não está preenchida no centro, surgindo um buraco no meio delas - Fig. 44 c) -. O crescimento é nitidamente tridimensional.



a)



b)



c)

**Figura 44 – a), b) e c)** – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $2 \text{ mA}$  durante  $1200$  segundos, sem aditivos.

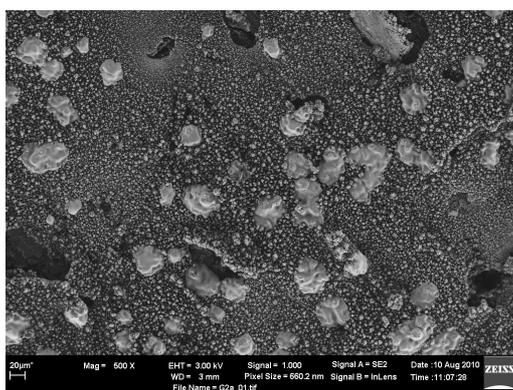
A Figura 45 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de ácido nítrico  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e nitrato de chumbo  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $6 \text{ mA}$  durante  $400$  segundos, sem aditivos.

Analisando-se a figura, observa-se que, aumentando a corrente, a morfologia do depósito mudou completamente, formando aglomerados esféricos e alguns poucos cristais de faces planas com tamanho na ordem de dezenas de micrômetros (conforme mostra a Figura 45 c).

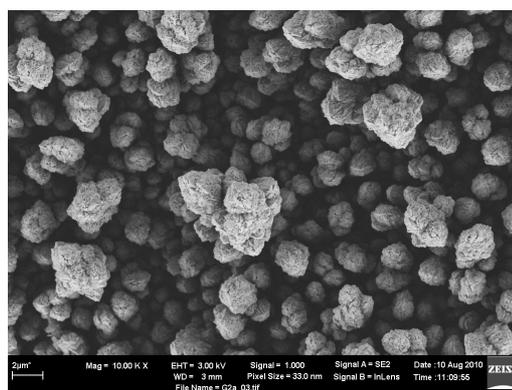
Os aglomerados parecem ser formados pela união de cristalitos nanométricos individuais, dando ao recobrimento o aspecto de couve-flor. Também são observadas crateras, o que evidencia que o recobrimento é altamente poroso - Fig. 45 a) -. SIRÉS, et al, (2010) relata que obteve depósitos com características bem definidas de couve-flor em micro-escala, semelhante a ilhas com uma alta porosidade entre elas. Mais ampliações mostraram que estas

ilhas consistiam de partículas de  $\text{PbO}_2$  em uma faixa muito pequena de alguns nanômetros. Os eletrodos foram obtidos pelo recobrimento com  $\text{PbO}_2$  a partir de uma solução aquosa de ácido metanossulfônico, porém a forma de recobrimento usada foi através de saltos galvanostáticos. GHASEMI, MOUSAVI e SHAMSIPUR, (2007) relataram que obtiveram estruturas similares em meio ácido.

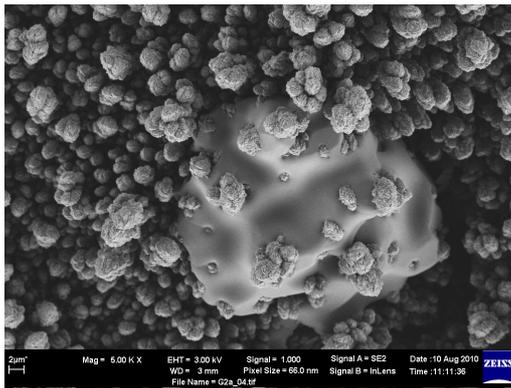
De acordo com SILVA, (2004), as condições empregadas na eletrodeposição do filme de  $\beta\text{-PbO}_2$  exercem uma influência significativa sobre a morfologia do eletrodo, resultando em uma superfície compacta. Estes resultados se assemelham aos obtidos por SHEN e WEI, (2003), que realizaram eletrodeposição de  $\text{PbO}_2$  em superfície de Ti, através de saltos galvanostáticos (corrente constante de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  por 3 min.), voltametria cíclica (pela ciclagem de potencial de  $-0,2 \text{ V}$  a  $1,8 \text{ V}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  durante cinco ciclos) e através de saltos potencioestáticos ( $1,7 \text{ V}$  por 5 min) em uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  /  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  /  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaF contendo 30 % v/v de metanol e 1 % v/v de Nafion 5 %. Segundo eles, a morfologia porosa normalmente é formada em grande corrente ou potencial de polarização. Sob essa condição, as espécies contendo oxigênio produzem rapidamente e aceleram a formação de  $\text{PbO}_2$ . A deposição é favorável para o crescimento externo, devido à grande concentração em altas densidades de corrente ou sobrepotencial da polarização.



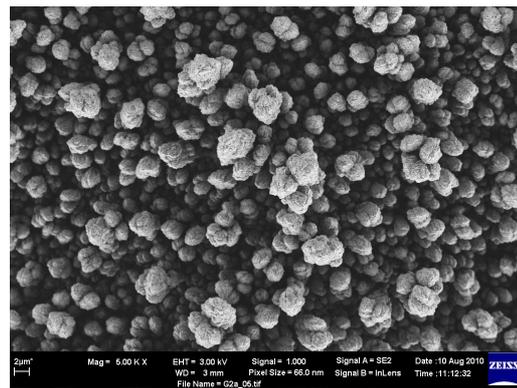
a)



b)



c)

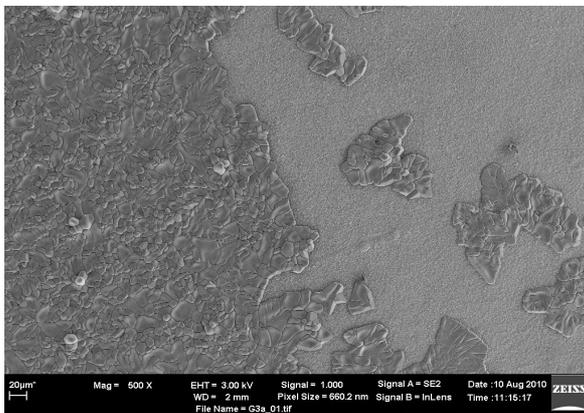


d)

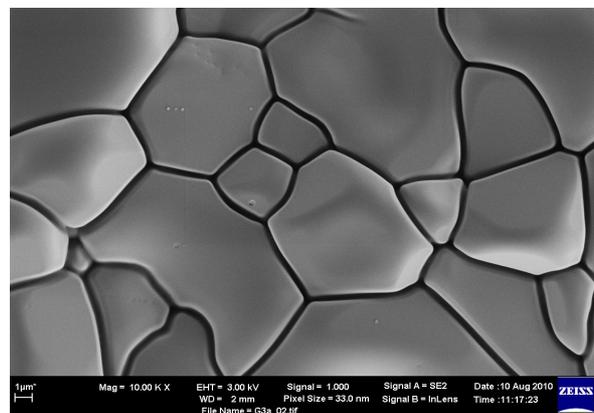
**Figura 45 – a), b), c) e d) –** Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $6 \text{ mA}$  durante  $400$  segundos, sem aditivos.

As micrografias apresentadas na figura 46 revelam a morfologia de duas superfícies diferentes: uma apresentando compostos de nanocristalitos arredondados poligonais com ótima definição, grandes e pequenos grãos interligados por fronteiras descontínuas e praticamente nenhuma diferença de altura - Fig. 65 d) - , constituindo assim uma topografia bastante plana. Os grãos estão unidos, formando um recobrimento bidimensional e uniforme. A segunda região - Fig. 46 d) - apresentou um relevo mais acidentado com cristais de diversas formas e tamanhos, bastante característica do crescimento tridimensional.

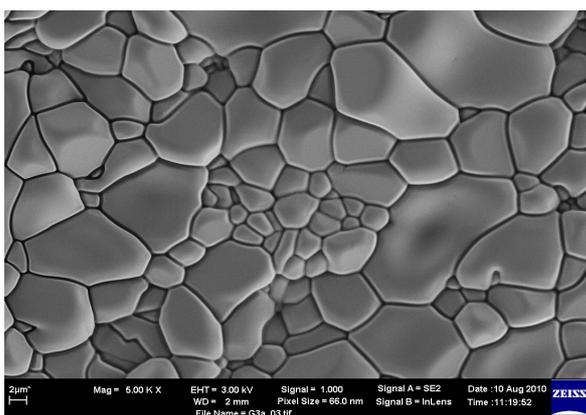
SILVA, (2004), usando baixas densidades de corrente, em um tempo de eletrodeposição constante obteve filmes compactos, enquanto que quando variou o tempo de eletrodeposição a uma corrente de eletrodeposição constante não obteve variações consideráveis na morfologia dos eletrodos menos compactos.



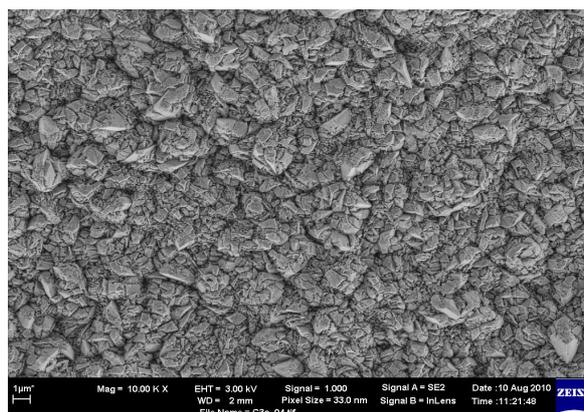
a)



b)



c)



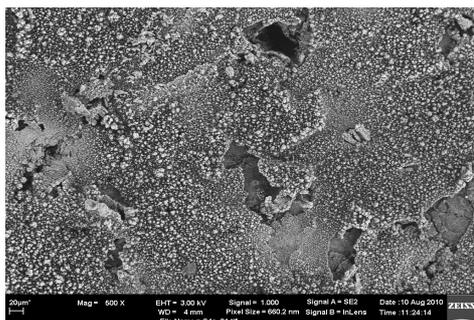
d)

**Figura 46 – a), b), c) e d)** – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $2 \text{ mA}$  durante  $1200 \text{ segundos}$ , com  $1 \text{ mL}$  de  $\text{TEAB}$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

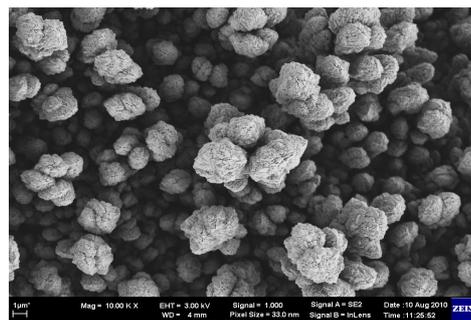
A micrografia apresentada na figura 47 apresenta esferas porosas soltas e unidas, formando aglomerados, dando ao recobrimento um aspecto altamente poroso. O crescimento é tridimensional. Essas estruturas assemelham-se muito às obtidas por SHEN e WEI, (2003).

Tal grau de porosidade é devido à evolução de  $\text{O}_2$  não controlada, típica de muitos depósitos em alta densidade de corrente (SHEN e WEI, 2003; MEHDINIA, MOUSAVI e SHAMSIPUR, 2006; SIRÉS, et al, 2010). Nestas condições, a maioria da corrente aplicada é gasta na evolução de oxigênio, em vez da elaboração de  $\text{PbO}_2$ , estruturas não-uniformes também são obtidas porque os núcleos não podem cobrir a superfície homogeneamente (GHASEMI, MOUSAVI e SHAMSIPUR, 2007; SIRÉS, et al, 2010). O crescimento para fora, em seguida, dá origem a conjuntos como aglomerados que podem crescer verticalmente, mas que não se unem para fazer um depósito uniforme.

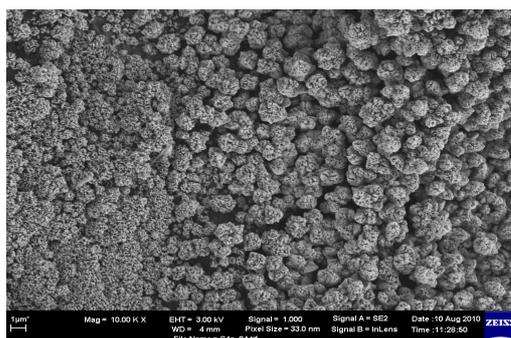
A partir das figuras 46 e 47 pode-se sugerir que o uso do aditivo  $\text{TEAB}$ , tende a induzir a formação de um filme mais compacto com crescimento bidimensional e tamanho de grão maior, entretanto, a altas correntes a morfologia do eletrodeposição é mais determinada por limitações difusionais e pelo alto desprendimento de oxigênio.



a)



b)



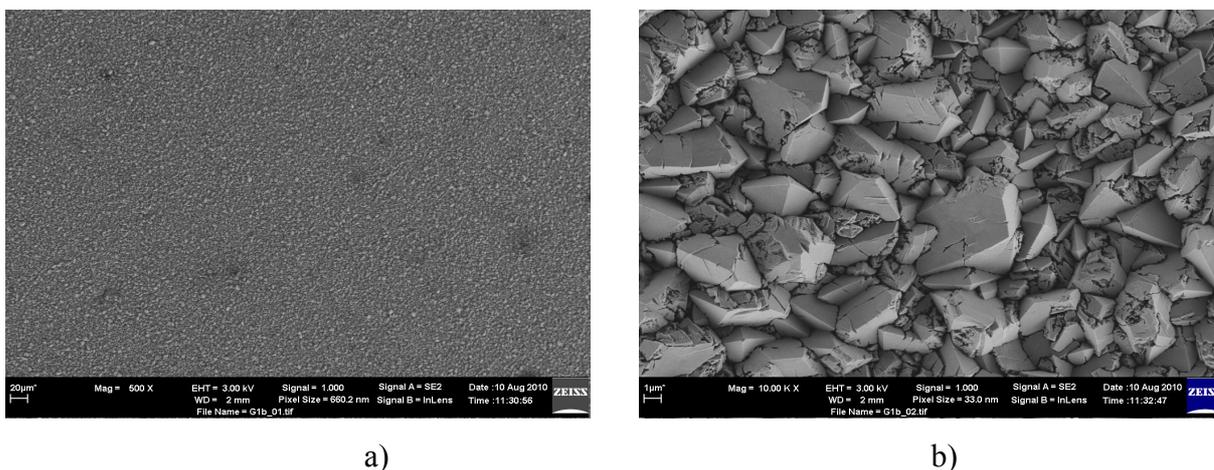
c)

**Figura 47 – a), b) e c)** – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $6 \text{ mA}$  durante  $400 \text{ segundos}$ , com  $1 \text{ mL}$  de  $\text{TEAB}$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Com relação aos eletrodepósitos formados utilizando sorbitol, o recobrimento foi homogêneo com crescimento tridimensional, cristais muito próximos, apresentando rachaduras. Os cristais apresentam diversos tamanhos e parece que uns cresceram sobre os outros - Fig. 48 b) -. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por PLETCHER, (2008), que afirma que uma alta densidade de corrente provoca um estresse maior interno (dentro do depósito) que leva a rachaduras e má aderência. Ainda segundo o autor, alguns buracos também pode ocorrer devido a danos causados por bolha de gás.

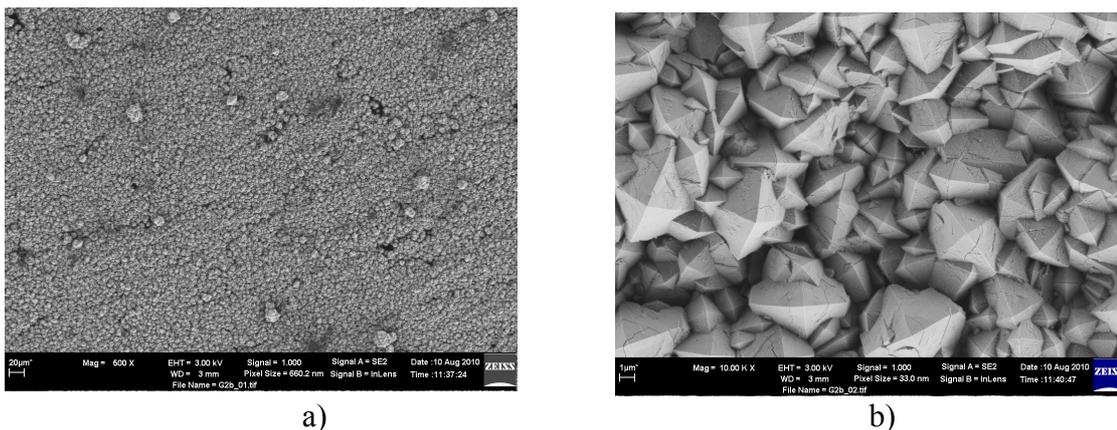
Por outro lado, a comparação desta figura mostra claramente que o eletrodo obtido por eletrodeposição tem uma morfologia de superfície poliédrica, e excelente recobrimento superficial - Fig. 48 a) - que é semelhante à relatada por BEMELMANS et al. (1996) quando realizou eletrodeposição de  $\text{Ti/PbO}_2$ . O autor relatou que a formação desse tipo de recobrimento é devido à adição do aditivo lauril sulfato de sódio à solução de eletrodeposição. Neste experimento o aditivo utilizado foi o sorbitol e apresentou efeito semelhante.

BLOOD, BROWN e SOTIROPOULOS, (2004) obtiveram estruturas piramidais semelhantes a esta em revestimentos de  $\text{PbO}_2$  em substratos de eletrodos de carbono produzidos por eletrodeposição anódica de uma emulsão de elevada fase interna estacionária (HIPE) em um eletrodo de carbono durante 21.600 s, a uma densidade de corrente de  $3,2 \text{ mA cm}^{-2}$ .



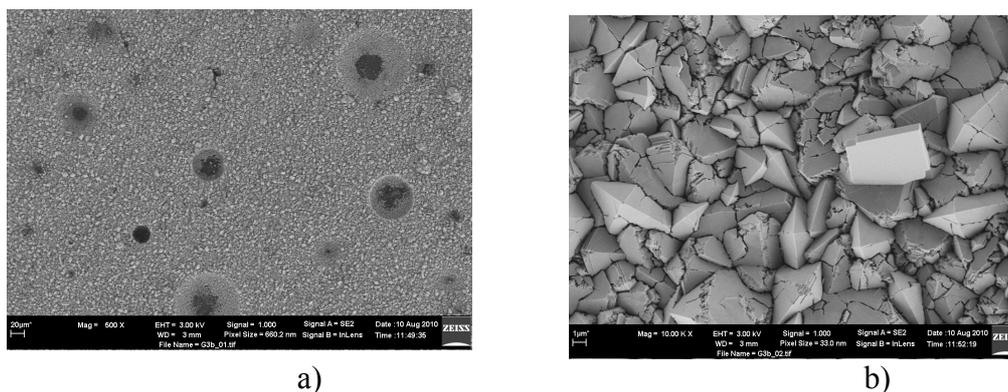
**Figura 48 – a) e b) –** Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $2 \text{ mA}$  durante 1200 segundos, com  $1 \text{ mL}$  de sorbitol  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A Figura 49, a seguir apresenta as micrografias eletrônicas de varredura de um eletrodo recoberto por meio de saltos galvanostáticos usando-se  $6 \text{ mA}$  durante 400 segundos. A micrografia demonstra que o crescimento foi homogêneo, com grãos bem próximos, de formato tetragonal, de diferentes tamanhos. Alguns cristais menores parecem crescer sobre os cristais maiores. Alguns poucos cristais são observados aglomerados, formando esferas. Os filmes de  $\text{PbO}_2$  apresentam-se bem distribuídos sobre a superfície do eletrodo, o que proporciona um bom recobrimento da superfície de carbono grafite.



**Figura 49 – a) e b) –** Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodeposado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $6 \text{ mA}$  durante  $400$  segundos, com  $1 \text{ mL}$  de sorbitol  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A figura 50 mostra micrografias do eletrodeposição obtido com o uso de SDS como aditivo e corrente de  $2 \text{ mA}$



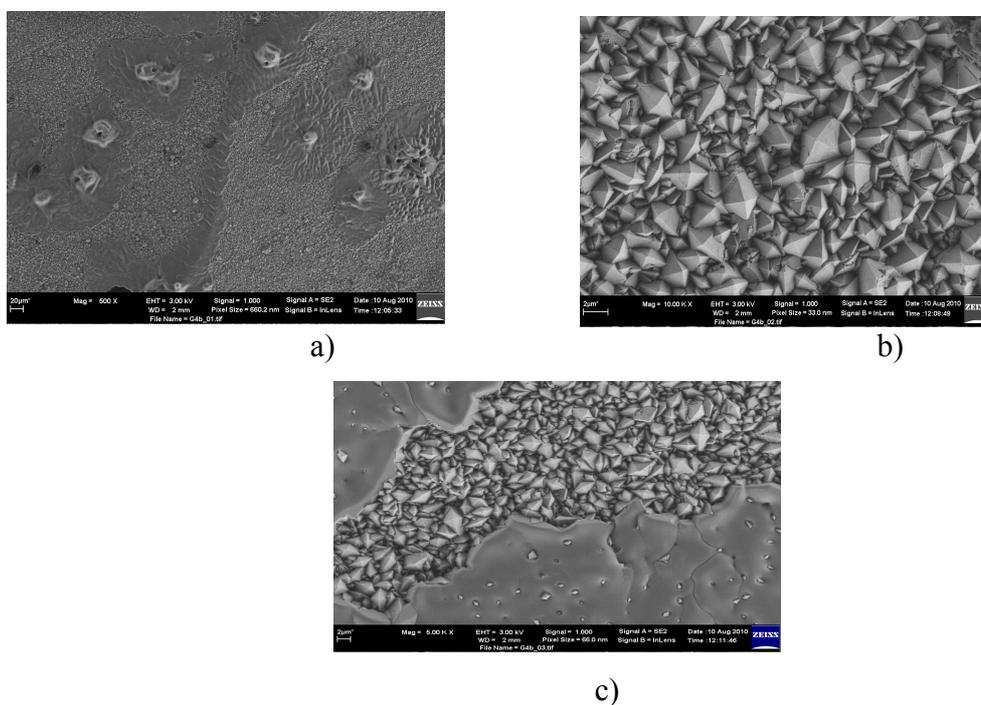
**Figura 50 – a) e b) –** Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodeposado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $2 \text{ mA}$  durante  $1200$  segundos, com  $1 \text{ mL}$  de SDS  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Uma morfologia semelhante ao eletrodeposição obtido com o uso de sorbitol pode ser observada, porém com a presença de algumas crateras provavelmente geradas por bolhas de oxigênio. Também é possível perceber que o sorbitol favorece a formação de grãos mais finos e recobrimento mais uniforme.

Para o eletrodeposição obtido com corrente de  $6 \text{ mA}$  e uso do aditivo SDS foram observadas regiões com morfologias distintas ao longo do eletrodo- Fig. 51 b) - . Em uma

região observa-se crescimento tridimensional com formação de cristais tetraédricos e em outra região é observada a presença de uma camada lisa sobre os cristais, a qual apresenta em alguns pontos uma rachadura. É possível identificar o pico dos grãos imersos nessa camada.

O depósito foi transformado em uma estrutura aparentemente tridimensional, composta por cristais piramidais angulares, muito provavelmente correspondentes a  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  com fronteiras evidentes e uma boa definição. Isto também foi relatado por MUNICHANDRAIAH, (1992); VELICHENKO et al, (2009); THANOS e WABNER, (1985) e SIRÉS, et al, (2010).



**Figura 51 – a), b) e c) –** Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodeposado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $6 \text{ mA}$  durante  $400 \text{ segundos}$ , com  $1 \text{ mL}$  de  $\text{SDS}$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Os experimentos realizados não permitem uma definição clara da influência dos parâmetros de deposição na morfologia dos depósitos, mas as seguintes características podem ser observadas. O início do recobrimento é dominado pelos fenômenos de nucleação e crescimento, favorecendo a formação de cristais tetraédricos no caso do aditivo SDS, superfícies planas no caso do aditivo TEAB e ambas as morfologias no caso do uso de sorbitol e sem o uso de aditivo. O final do recobrimento é dominado pela reação de

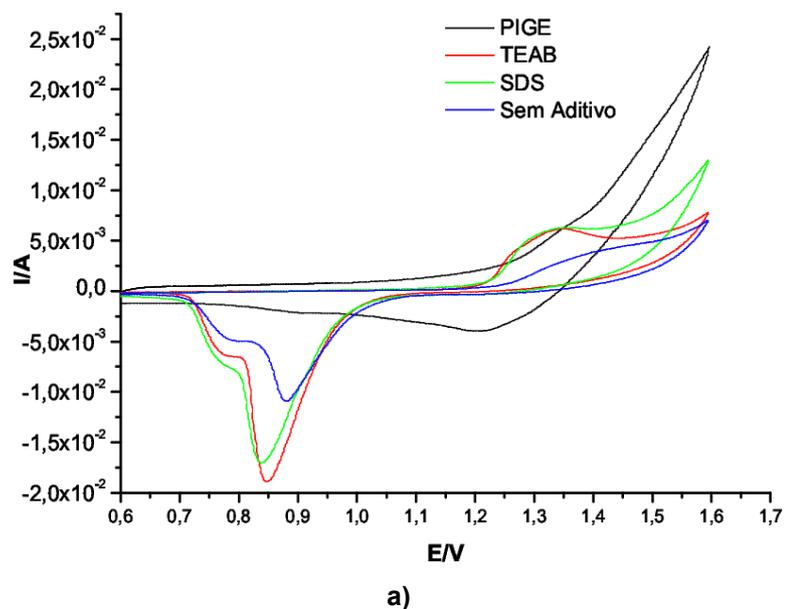
desprendimento de oxigênio, sobretudo para deposições a altas correntes, o que modifica significativamente a morfologia do depósito, levando a formação de aglomerados de partículas nanométricas.

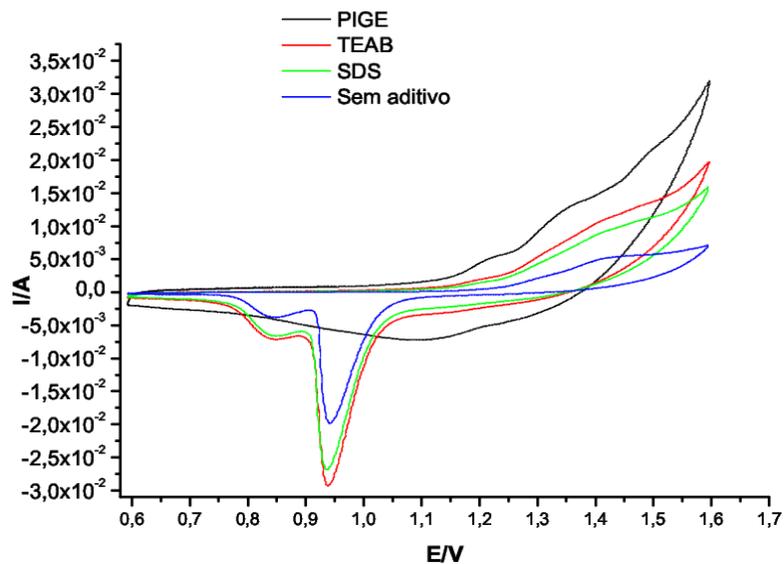
### 4.3 Comportamento dos eletrodos C/PbO<sub>2</sub> em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 4.3.1 Estudo voltamétrico

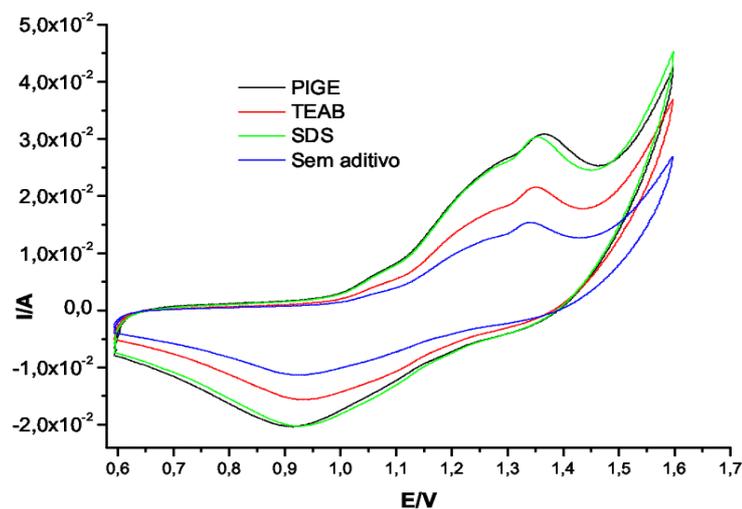
##### 4.3.1.1 Comportamento em meio de ácido sulfúrico de diferentes concentrações

A Figura 52 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de grafite impregnados com parafina sobrepostos aos voltamogramas dos eletrodos recobertos galvanostaticamente com 2 mA por 500 s sem aditivos e com os aditivos TEAB e SDS em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 2,0 mol.L<sup>-1</sup> e 4,6 mol.L<sup>-1</sup>.





b)



**Figura 52** – Voltametria cíclica do PIGE e dos PIGEs recobertos usando-se 2 mA durante 500 segundos e diferentes aditivos. E inicial: 0,6 V, E final: 1,6 V. Velocidade de varredura: 50 mV/s. Escala de corrente: 50 mA. CE: eletrodo de Ti. Eletrodo de referência: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **a)** Solução: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. **b)** Solução: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0 mol.L<sup>-1</sup> **c)** Solução: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,6 mol.L<sup>-1</sup> **a)** e **b)** Mostrados os 5<sup>os</sup> ciclos. **c)** Mostrados os 4<sup>os</sup> ciclos.

Na concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> observa-se claramente as diferenças entre os eletrodos recobertos com PbO<sub>2</sub> e o substrato sem recobrimento. No primeiro caso, os picos de formação do PbO<sub>2</sub> (anódico) e de PbSO<sub>4</sub> (catódico) estão claramente definidos e não aparece o pico de

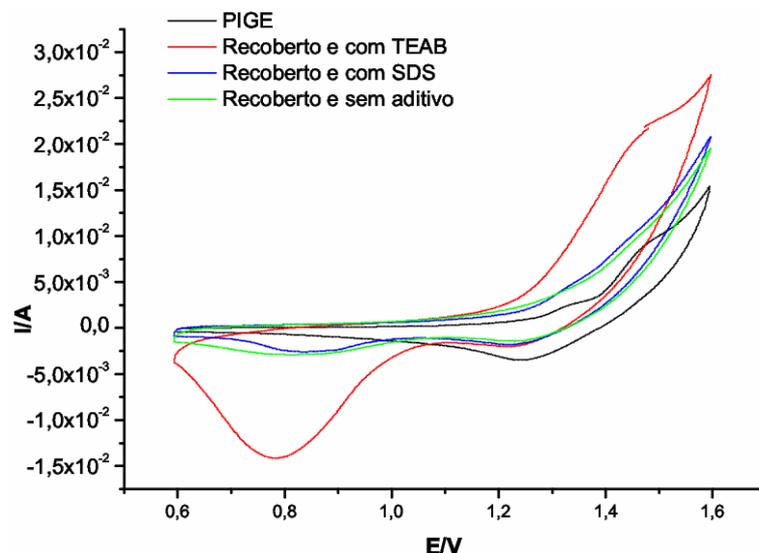
redução de oxigênio observado para o substrato sem recobrimento. Este comportamento evidencia que o recobrimento do substrato foi bastante satisfatório, dando ao eletrodo as características do  $\text{PbO}_2$  e não do grafite.

Na concentração de  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  o pico de redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbSO}_4$  é perfeitamente distinguido, entretanto o pico anódico correspondente a oxidação do  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{PbO}_2$  aparece muito menos pronunciado, sugerindo que ocorre desprendimento do eletrodepósito após a sua redução a  $\text{PbSO}_4$ . Na concentração de  $4,6 \text{ mol.L}^{-1}$  os voltamogramas dos eletrodos recobertos assemelham-se ao voltamograma do grafite puro, indicando que o material já se despreendeu completamente.

De maneira geral, os eletrodepósitos formados com aditivos SDS ou TEAB, picos de oxidação e redução com maiores correntes evidenciando a maior área superficial do eletrodepósito formado.

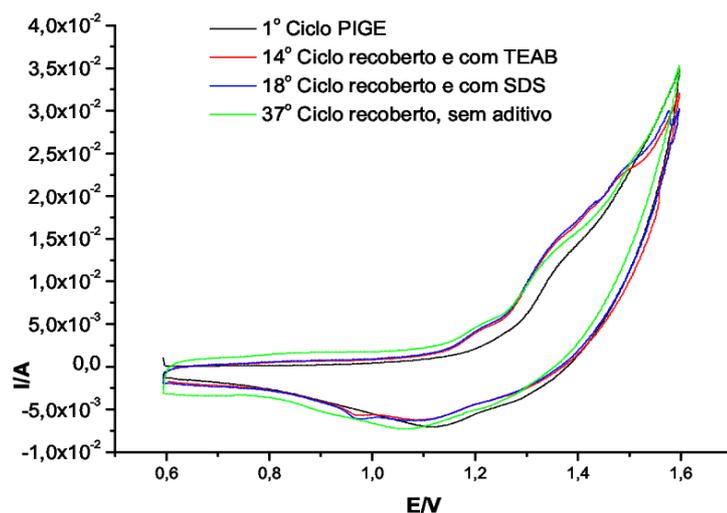
#### **4.3.1.2 Ciclagem dos eletrodos recobertos em $\text{H}_2\text{SO}_4$ de diferentes concentrações**

A Figura 53 representa um ciclo de voltametria do carbono grafite e de eletrodos recobertos com  $\text{PbO}_2$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Nos eletrodos recobertos é mostrado o ciclo em que começa a aparecer o comportamento do grafite. Observa-se, para esta concentração de ácido que os eletrodos se apresentaram mais estáveis quando ciclados, sendo que para o eletrodo em que se realizou recobrimento sem aditivo o comportamento do  $\text{PbO}_2$  se manteve aproximadamente até o 126º ciclo. Já para os eletrodos em que se utilizou TEAB e SDS, este comportamento é observado a partir do 99º e 75º ciclos, respectivamente. Isto permite concluirmos que o recobrimento usando aditivos diminui a estabilidade em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



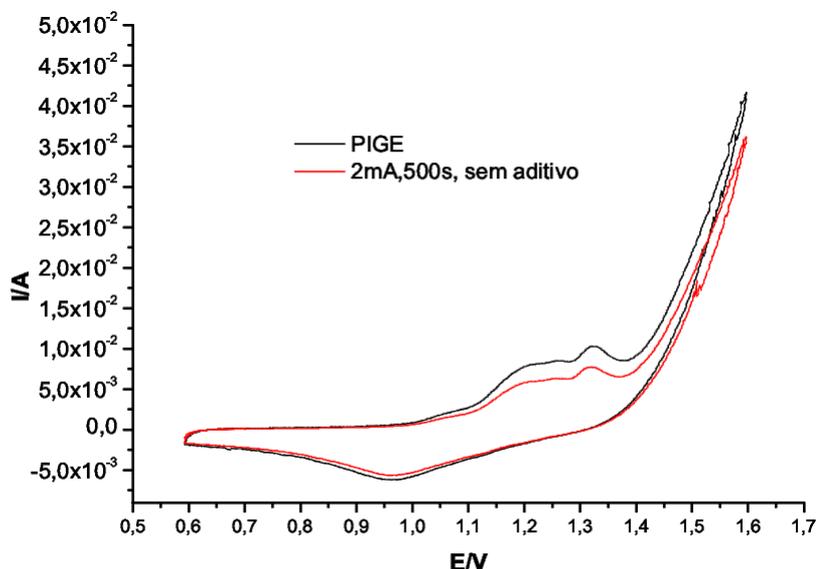
**Figura 53** – Voltamograma cíclico representando o grafite puro (2º ciclo) e grafite recoberto com e sem aditivos. E inicial: 0,6 V, E final: 1,6 V. Velocidade de varredura: 50 mV/s. Escala de corrente: 50 mA. CE: eletrodo de Ti. Solução:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Eletrodo de referência: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tipo de eletrodo: PIGE.

A Figura 54 mostrada a seguir é o ciclo da voltametria cíclica onde o comportamento do PbO<sub>2</sub> começa a desaparecer e aparece o comportamento do grafite para as ciclagens em solução 2,0 mol.L<sup>-1</sup>. Para efeito de comparação se utilizou uma voltametria do grafite puro. Voltamogramas de eletrodos recobertos com PbO<sub>2</sub> com e sem aditivos são apresentados.



**Figura 54** – Voltamograma cíclico representando o grafite puro (1º ciclo) e grafite recoberto com e sem aditivos. E inicial: 0,6 V, E final: 1,6 V. Velocidade de varredura: 50 mV/s. Escala de corrente: 50 mA. CE: eletrodo de Ti. Solução:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 mol.L<sup>-1</sup>. Eletrodo de referência: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tipo de eletrodo: PIGE.

Na Figura 55 é visto o segundo ciclo correspondente à ciclagem de eletrodos recobertos com e sem aditivos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentração  $4,6 \text{ mol.L}^{-1}$ . A partir deste ciclo aparece o comportamento do grafite evidenciando a rápida queda do material.



**Figura 55** – Voltamograma cíclico representando o 2º ciclo do grafite puro (PIGE) e do PIGE recoberto (usando-se corrente = 2 mA durante 500 s, sem aditivos). E inicial: 0,6 V, E final: 1,6 V. Velocidade de varredura = 5 mV/s. Escala de corrente: 50 mA. CE: eletrodo de Ti. Solução:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4,6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrodo de referência:  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ . Número de ciclos: 2 ciclos.

De uma forma geral pode-se afirmar que o uso de aditivos proporciona eletrodepósitos mais porosos e menos aderentes ao substrato.

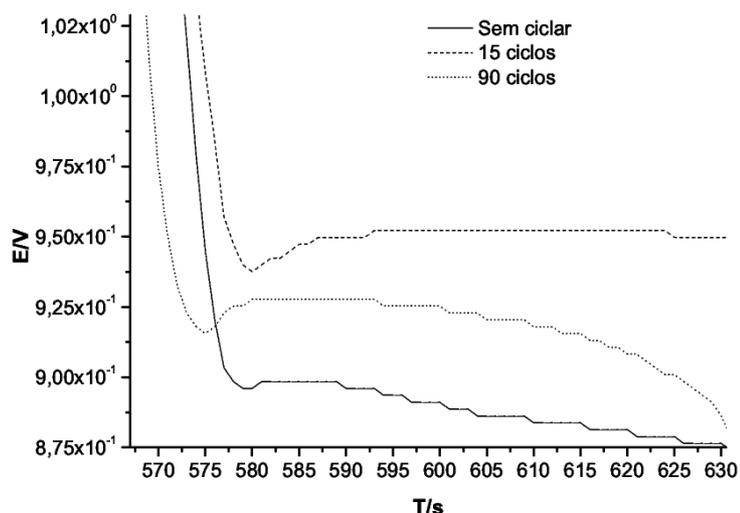
A Tabela 06, vista a seguir resume os ciclos em que começa a aparecer o comportamento do C grafite, de acordo com a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usada.

Tabela 6: Ciclagem dos eletrodos recobertos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de diferentes concentrações até aparecimento do comportamento do grafite .

Aditivo	Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ciclo em que aparece o comportamento do C
TEAB	0,5 mol L <sup>-1</sup>	99°
SDS	0,5 mol L <sup>-1</sup>	75°
Sem aditivo	0,5 mol L <sup>-1</sup>	126°
TEAB	2,0 mol L <sup>-1</sup>	14°
SDS	2,0 mol L <sup>-1</sup>	18°
Sem aditivo	2,0 mol L <sup>-1</sup>	37°
TEAB	4,6 mol L <sup>-1</sup>	2°
SDS	4,6 mol L <sup>-1</sup>	2°
Sem aditivo	4,6 mol L <sup>-1</sup>	2°

#### 4.3.1.3 Ciclagem galvanostática

A Figura 56, a seguir, apresenta a curva de descarga dos eletrodos que foram eletrodepositados por saltos galvanostáticos usando-se 2 mA, durante 500 s, sem aditivos. Um eletrodo foi ciclizado por 15 ciclos, outro foi ciclizado por 90 ciclos e um foi deixado sem ciclar.



**Figura 56** - Detalhe do Coup de Fouet que aparece na curva galvanostática dos eletrodos recobertos, ciclados e sem ciclar. Corrente usada na carga: 1 mA e na descarga: 1 mA. Solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . A ciclagem foi em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , partindo de 0,6 V até 1,6 V. Velocidade de varredura = 50 mV/s, Eletrodo de referência:  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ , CE = placa de Ti.

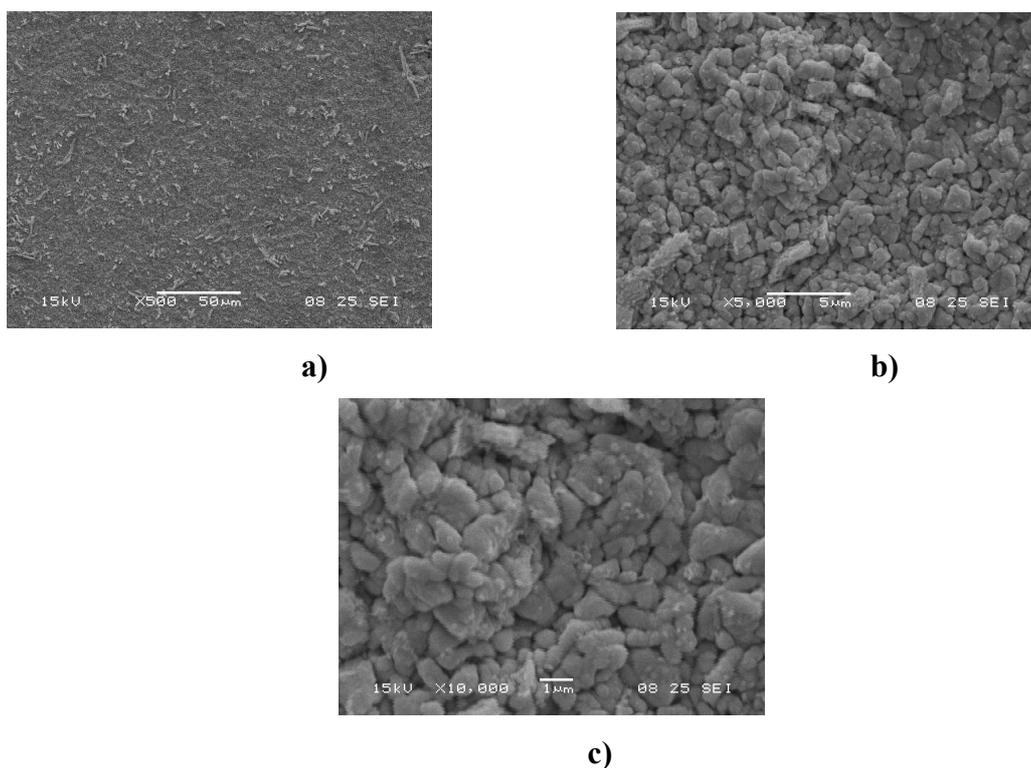
Observa-se que os eletrodos que passaram pela ciclagem voltamétrica apresentam o pico do Coup de Fouet, o qual tem seu tamanho diminuído com o aumento da ciclagem.

O “coup de fouet” pode ser definido como uma pequena queda de potencial até um valor mínimo seguida pelo aumento de potencial até atingir o patamar correspondente à redução do  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbSO}_4$ , formando um vale na curva de potencial em função do tempo. Ele aparece durante a descarga das placas positivas das baterias chumbo-ácido e na prática resulta em um aumento da porosidade após o  $\text{PbSO}_4$  se transformar novamente em  $\text{PbO}_2$ .

O aparecimento do Coup de Fouet nos eletrodos ciclados pode estar relacionado ao aumento da porosidade destes eletrodos quando submetidos à ciclagem voltamétrica. Isto implica em uma relação entre a porosidade e a capacidade de descarga dos eletrodos. Possivelmente o aumento da porosidade é responsável por uma descarga menor dos eletrodos.

### 4.3.2 Morfologia dos eletrodos que passaram por teste de carga-descarga e ciclagem

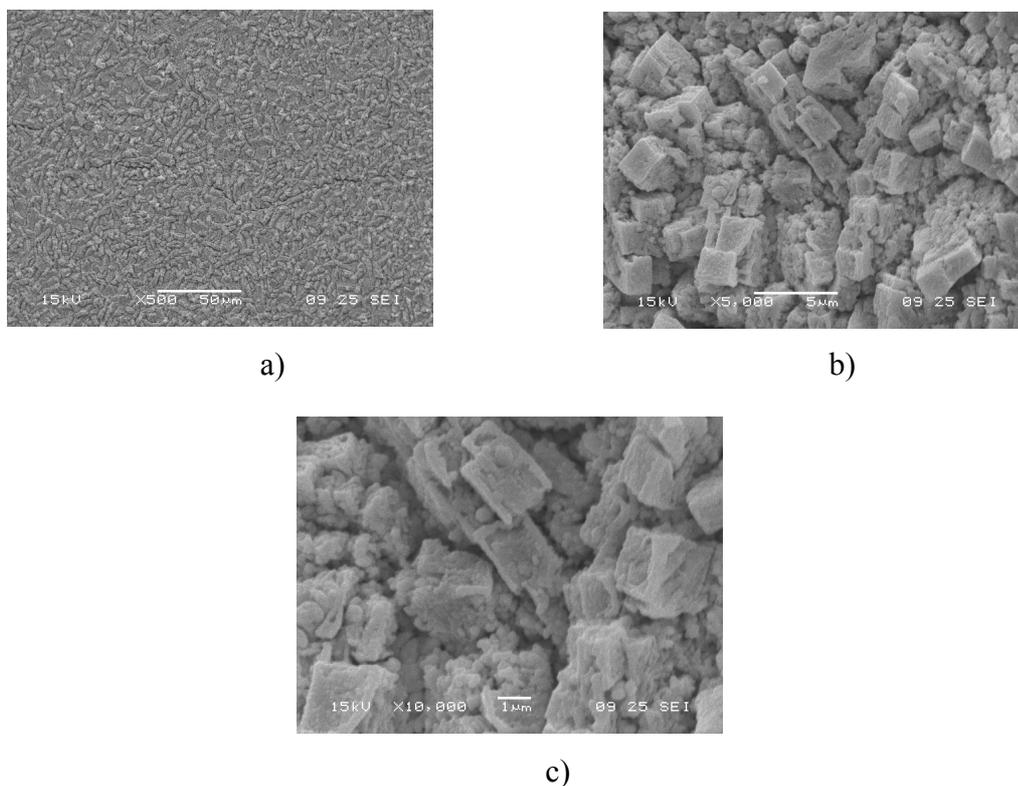
A figura 57 a), b), c) e d) corresponde a uma imagem de microscopia eletrônica de varredura e foi obtida do eletrodo que passou por teste de descarga sem ser ciclado voltametricamente antes deste teste .



**Figura 57 – a); b) e c) –** Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  , usando-se 2 mA durante 500 segundos. Após a eletrodeposição este eletrodo passou por um teste de carga-descarga cujas correntes aplicadas durante a carga foram: 2 mA, 4 mA, 6 mA e -8 mA. Na descarga se usou: 8 mA, 6 mA, 4 mA e 2 mA.

A Figura 58 a), b) e c), vista a seguir apresenta a microscopia eletrônica de varredura do eletrodo obtido por saltos galvanostáticos e que foi ciclado (15 ciclos) antes de passar por teste de carga-descarga. Observa-se claramente o aumento da porosidade do material, resultante da variação de volume molar entre o  $\text{PbSO}_4$  e o  $\text{PbO}_2$ .

Durante o processo de carga-descarga ocorreu desagregação de parte do recobrimento. Esse material desagregado apresentou o formato de placas que foram analisadas separadamente dos eletrodos onde foram eletrodepositadas.



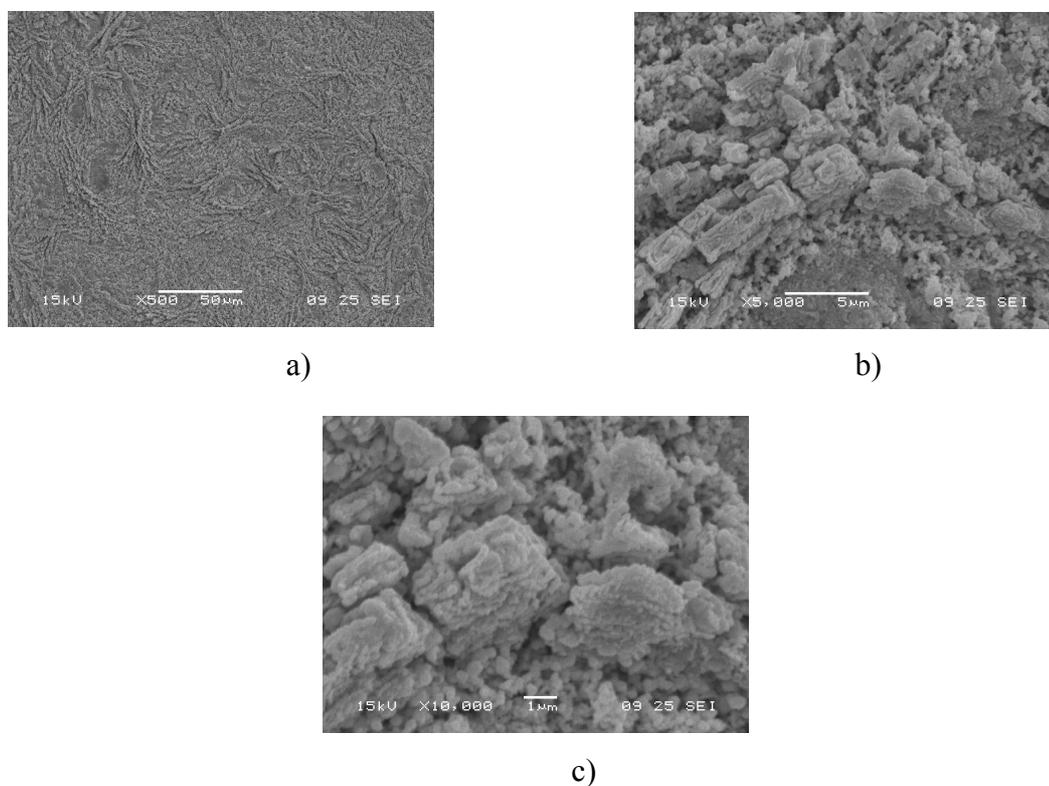
**Figura 58 – a), b) e c) –** Microscopia eletrônica de varredura da placa desprendida do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se  $2 \text{ mA}$  durante  $500$  segundos. A varredura de potencial partiu de  $0,6 \text{ V}$  e foi até  $1,6 \text{ V}$ , durante  $15$  ciclos. Após a voltametria este eletrodo passou por um teste de carga-descarga cujas correntes aplicadas durante a carga foram:  $2 \text{ mA}$ ,  $4 \text{ mA}$ ,  $6 \text{ mA}$  e  $-8 \text{ mA}$ . Na descarga se usou:  $8 \text{ mA}$ ,  $6 \text{ mA}$ ,  $4 \text{ mA}$  e  $2 \text{ mA}$ .

A Figura 59 a), b) e c), apresenta a microscopia eletrônica de varredura do eletrodo obtido por saltos galvanostáticos e que foi ciclado por  $90$  ciclos antes de passar por teste de carga-descarga.

As micrografias da região onde havia recobrimento mostram uma estrutura altamente porosa, com formas indefinidas. A ampliação da micrografia com aumento de 10.000 vezes mostra que partículas bem pequenas, com formato que lembra pequenas esferas que estão unidas formando agregados sem formato definido com poros entre elas.

Observa-se que a ciclagem é responsável pelo aumento muito grande da porosidade do recobrimento dos eletrodos comparados ao eletrodo que passou pela ciclagem com 15 ciclos.

MATTHEWS et al. (1981) conclui que ocorre aumento da porosidade com a ciclagem que também acarreta em um aumento inicial da capacidade de descarga.



**Figura 59 – a); b) e c) –** Microscopia eletrônica de varredura da placa desprendida do eletrodo eletrodepositado através de saltos galvanostáticos, em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando-se 2 mA durante 500 segundos. A varredura de potencial partiu de 0,6 V e foi até 1,6 V, durante 90 ciclos. Após a voltametria este eletrodo passou por um teste de carga-descarga cujas correntes aplicadas durante a carga foram: 2 mA, 4 mA, 6 mA e -8 mA. Na descarga se usou: 8 mA, 6 mA, 4 mA e 2 mA .

O aumento da porosidade está relacionado com a queda do  $\text{PbO}_2$  da superfície do grafite após o  $\text{PbSO}_4$  transformar-se em  $\text{PbO}_2$ . A consequência disto é a exposição do grafite com o aumento das ciclagens, e conseqüentemente instabilidade dos PIGES em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,6 mol.L<sup>-1</sup>.

## 5 CONCLUSÕES

O objetivo inicial de estabilizar o grafite em meio ácido não foi obtido pelo método de Pechini, pois o mesmo quando adaptado para a síntese de  $\text{PbO}_2$  não forneceu recobrimento com a fase desejada. Novos estudos minuciosos são necessários mudando-se a temperatura de calcinação. Também pode-se realizar novos experimentos variando-se diversos parâmetros ao mesmo tempo. Além disso, há a possibilidade de se usar como reagente de partida compostos contendo  $\text{Pb}^{4+}$  ou se oxidar a fonte de Pb antes do preparo da resina já que após a reação de polimerização ocorrer, não foi mais possível oxidar o composto de Pb que se formava.

Durante o trabalho constatou-se que o objetivo inicial de estabilizar o grafite usando-se técnicas eletroquímicas de recobrimentos não foi possível, pois um filme não poroso eletrodepositado de  $\text{PbO}_2$  sobre grafite deveria manter-se estável em potenciais anódicos em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Entretanto verificou-se que o grafite manteve-se estável somente no primeiro ciclo.

Uma vez formado o  $\text{PbSO}_4$ , quando este volta a se transformar em  $\text{PbO}_2$  o filme resultante apresenta poros que expõem o grafite novamente. Desta forma as aplicações que se utilizam de placas de grafite e espuma de grafite como eletrodo positivo deverão efetuar o recobrimento com chumbo novamente e isto é inviável.

Porém, as técnicas eletroquímicas poderão ser utilizadas para obtenção de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositado para diversas aplicações.

A deposição de  $\text{PbO}_2$  por voltametria cíclica foi evidenciada através do laço característico da nucleação o que indica que ocorreu a nucleação do  $\text{PbO}_2$  nos eletrodos de grafite retirados de pilhas. Isto foi confirmado pelo pico característico que aparece na região anódica e é proveniente da oxidação do  $\text{Pb}^{2+}$  à  $\text{PbO}_2$ . Outra confirmação foi a redução do  $\text{PbO}_2$  na região catódica.

Quando se realizou deposição por saltos potencioestáticos se observou que o máximo característico dos processos de nucleação e crescimento apareceu para o tempo de 30 s para os aditivos TEAB e SDS. Isto significa que estes aditivos favoreceram a velocidade da nucleação.

No recobrimento por saltos potencioestáticos se observou que os aditivos TEAB e SDS favoreceram a velocidade da nucleação. Estes aditivos, juntamente com o sorbitol

aumentaram o sobrepotencial e conseqüentemente a taxa de nucleação fazendo com que ocorresse o recobrimento dos núcleos e formação de um depósito mais uniforme, com melhor recobrimento do substrato. A porosidade dos eletrodos de grafite foi diminuída através da parafinação do eletrodo de grafite.

Desta maneira o objetivo inicial de tentar resolver o problema da bateria ficou frustrado. Porém este trabalho enriqueceu grandemente o que se conhecia até hoje sobre eletrodeposição de  $\text{PbO}_2$ . Nos recobrimentos por meio de saltos galvanostáticos o uso do aditivo TEAB favoreceu a formação de um filme mais compacto com crescimento bidimensional e tamanho de grão maior, o que era desejado para recobrir os eletrodos. Foram identificadas características científicas e tecnológicas muito relevantes quando da utilização do TEAB e que não constam em literatura como, por exemplo, o fato de os óxidos apresentarem superfície extremamente plana, com um recobrimento uniforme da superfície do grafite, o que para um óxido é extremamente difícil de ser obtido. Este processo de deposição apresenta alta reprodutibilidade e poderá ser utilizado em meio industrial quando se desejar obter recobrimentos de  $\text{PbO}_2$  para outros fins.

## REFERÊNCIAS

- . ABINEE – **Reciclagem de chumbo e plástico**. Disponível em [www.abinee.org.br/programas/pro07c.htm](http://www.abinee.org.br/programas/pro07c.htm). Acesso, 10 de maio de 2010.
- ABNT. **Acumulador chumbo-ácido ventilado, Especificação**. NBR-14197. Rio de Janeiro. 1998.
- . AI, SHIYUN; GAO, MENGNAN; ZHANG, WEN; SUN, ZHENG DONG e JIN, LITONG. **Preparation of Fluorine-Doped Lead Dioxide Modified Electrodes for Electroanalytical Applications**. *Electroanalysis* 2003, 15, No. 17.
- . AI, S.; GAO, M.; ZHANG, W. e SUN, Z.L. JIN, LITONG, **Electroanalysis** **12** (2003) 1403.
- . AI, S; WANG, Q; LI, H. e JIN, L. **J. Electroanal. Chem.** **578** (2005) 223.
- . ALBARICI, V. C.; ESCOTE, M. T.; ORHAN, E.; LIMA, R. C.; VARELA, J. A.; LONGO E. e LEITE, E. R. **Influência do método de síntese na obtenção de pós de Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>**. *Cerâmica*, v.51, pp.289-295, 2005.
- . ALVES, Mary Cristina Ferreira. **Síntese e Caracterização do Sistema Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub>**. João Pessoa: 2007, 77 p. Dissertação de mestrado – Universidade Federal da Paraíba.
- . AMADELLI, R.; ARMELAO, L.; VELICHENKO, A. B.; NIKOLENKO, N.V.; GRIENKO, D.V.; KOVALYOV, S.V. e DANILOV., F. I. **Electrochim. Acta** **45** (1999) 713.
- . AMADELLI, R.; BATTISTI, A. De; GIRENKO, D.V.; KOVALYOV, S.V. e VELICHENKO, A.B. **Electrochim. Acta** **46** (2000) 341.
- . ANDESSON, H.; PETERSSON, I. e AHLBERG, E. **J. Appl. Electrochem.** **31** (2001) 1.
- . ANDREU, MARTÍN RAMÍREZ. **Intercambio iónico durante el proceso redox en el sistema polipirrol perclorato de litio. Estudio mediante técnicas experimentales y de simulación de Dinámica Molecular**. Universidad Politécnica de Cartagena. 88 páginas. Junho de 2008).
- . AQUINO, JOSÉ M., IRIKURA, KALLYNI, ROCHA-FILHO, ROMEU C., BOCCHI, NERILSO e BIAGGIO, SONIA R. **A comparison of electrodeposited Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Anodes in the electrochemical degradation of the direct yellow 86 dye**. *Química Nova*. Setembro de 2010.
- . BALL, R. J.; EVANS, R. ; THACKER, E. L. e STEVENS, R. **Effect of valve regulated lead/acid battery positive paste carbon fibre additive**. *Journal of Materials Science* **38** (2003) 3013 – 3017.

- . BEMELMANS, C.; O'KEEFE, T.; COLIE, E. **Bull. Electrochem.** 1996, 12, 591.
- . BENTO, FABIO RICARDO. **Utilização de Técnicas Eletroquímicas para a Determinação de Cu, Cr e As, em Madeira de Eucalipto Preservada com Produtos Hidrossolúveis.** Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, 2004.
- . BLOOD, P.J.; BROWN, I.J. e SOTIROPOULOS, S. **Electrodeposition of lead dioxide on carbon substrates from a high internal phase emulsion (HIPE).** Journal of Applied Electrochemistry 34: 1–7, 2004.
- . BOCK, C. e MACDOUGALL, B. **J. Electrochem. Soc.** 146 (1999) 2925.
- . BÖHNSTEDT, W. **Automotive Lead Acid Battery Separators: a Global Overview.** Journal of Power Sources, v. 59, n. 1, p. 45-50, 1996.
- . BOSCH. **Manual de Baterias Bosch.** Disponível em: Disponível em: [http://www.bosch.com.br/br/autopecas/produtos/baterias/downloads/manual\\_nova\\_bateria.pdf](http://www.bosch.com.br/br/autopecas/produtos/baterias/downloads/manual_nova_bateria.pdf). Acesso em: 09/02/2009.
- . BROSSET, Michel G. E. e BODEREAU, Ghislaine C. **Conhecendo as Baterias -** Disponível em: <http://www.marine.com.br/tem/Batelco/carregadores/images/Conhecendo-as-baterias.pdf>. Acesso em: 17/11/2010.
- . CASELLATO, U. CATTARIN, S. e MUSIANI, M. **Electrochim. Acta** 48 (2003) 3991).
- . CARR, J.P. e HAMPSON N.A. **The Lead Dioxide Electrode.** Chemical Reviews, 72 (1972) 679.
- . CARREÑO, N. L. V., VALENTINI, A., MACIEL, A. P., WEBER, I. T., LEITE, E. R., PROBST, L. F. D.; LONGO, E. **Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos.** Cerâmica 48 (307) Jul/Ago/Set 2002.
- . CHAGAS, MARCOS WILSON PEREIRA. **Novas Tecnologias para Avaliação de Baterias.** LACTEC, Curitiba, 2007. Dissertação de mestrado. 86 páginas.
- . CIACO, F.R.C.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LEITE, E.R.; LAZARRO, R.S.; VARELA, J.A.; PASKOCIMAS, C.A.; SOUZA, A.G.; LONGO, E. **Cerâmica**, 50, p. 43-49, 2004.
- . CODATA. **Faraday constant.** Disponível em: [http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?fsearch\\_for=Faraday](http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?fsearch_for=Faraday). Acesso em: 7 abr. 2008.
- . COSTA, A.C.F.M.; RAMALHO, M.A.F.; NEIVA, L.S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. **Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2.3, p. 14-19, 2007.

- . CRESESEB. **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**. Organizado pelo Grupo de Trabalho de Energia Solar. Rio de Janeiro, 1999.
- . CUNHA, J. D. et al., **Ceramic Pigment Obtained by Polimeric Precursors**, *Dyes and Pigments*, v. 65, n.1, pp. 11-14, abril de 2005.
- . CZERWINSKI, A.; ZELAZOWSKA, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **Electrochemical behavior of lead deposited on reticulated vitreous carbon**. Volume 410, 1996, p. 55.
- . CZERWINSKI, A.; ZELAZOWSKA, M. **Electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon (RVC)**. *Journal of Power Sources*. Volume 64, Janeiro de 1997, p. 29.
- . DAS, K.; MONDAL, A. **Discharge behaviour of electrodeposited lead and lead dioxide electrodes on carbon in aqueous sulfuric acid**. *Journal of Power Sources*. Volume 55, junho de 1995, p. 251.
- . DAS, K.; MONDAL, A. A. **Studies on a lead-acid cell with electrodeposited lead and lead dioxide electrodes on carbon**. *Journal of Power Sources*, Volume 89, número 1, julho de 2000, p. 112 a116.
- . DELL, RONALD M.; RAND, DAVID A. J. **Understanding Batteries**, *Royal Society of Chemistry, Cambridge*, Reino Unido. 2002 , 254 p.
- . DEVILLIERS, D.; DINH-THI, M.T.; MAHÉ, E.; DAURIAC, V. e LEQUEUX, N. J. **Electroanal. Chem.** **573** (2004) 227.
- . DEVILLIERS, D.; DINH THI, M.; MAHE, E. e LE XUAN, Q. **Electrochim. Acta** **48** (2003) 4301.
- . DOMINGUES, Sergio H. **Estudo dos Materiais Eletrocrômicos: Poli(3-octiltiofeno e óxido de tungstênio)**. Curitiba: 2007, 77 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal do Paraná.
- . EBELMEN, J.J. *Ann.*, 57, 331, 1846.
- . ELLIS, S.R.; HAMPSON, N.A; BALL,M. C. e WILKINSON, F. **The lead dioxide electrode**. *Journal of Applied Electrochemistry* 16 (1986) 159-167.
- . FENG, J. e JOHNSON, D.C. **Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions : alpha-lead dioxide electrodeposited on stainless steel substrates**. *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 20 (1), p. 116-124, 1990.

- . FERRI, Elidia Aparecida Vetter. **Óxidos Magnetoelétricos de Bi<sup>3+</sup> E Fe<sup>3+</sup> Preparados Pelo Método sol-Gel**. Maringá: 2007, 775 p. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Maringá.
- . FERREIRA, RAFAEL DE QUEIROZ; AVACA, Luis Alberto. **Determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de sucos de frutas industrializados usando o CRAC assay**. Quím. Nova vol. 31 no.8. São Paulo 2008.
- . FREITAS, R. G; SANTOS, MAURO COELHO DOS; OLIVEIRA, R. T. S; BULHÕES, L. O. S; PEREIRA, E. C. **Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method**. Electrochemistry Communications; v. 158, n. 1, p. 164-168, Julho de 2006.
- . FREITAS, R. G. **Preparação e Caracterização de filmes de platina metálica preparados utilizando o método dos precursores poliméricos**. Dissertação de mestrado. São Carlos, UFSCar, 2008. 122 p.
- . FREITAS, R.G.; SANTOS, M.C.; OLIVEIRA, R.T.S.; BULHÕES, L.O.S. e PEREIRA, E.C. **Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method**. Journal of Power Sources 158 (2006) 164–168.
- . FULGURIS. **Manual de Operação e Manutenção de Bateria Chumbo-Ácidas**. 2º revisão.1997.
- . GARCÍA, F. H., **Análise Experimental e Simulação de Sistemas Híbridos Eólico-Fotovoltaicos**. Porto Alegre, 2004.185 p. Tese (doutorado em Engenharia). UFRGS.
- . GEFFCKEN, W., BERGER, E. **German Patent, 736 411** (1939).
- . GHASEMI, SHAHRAM; MOUSAVI, MIR FAZLLOLAH e SHAMSIPUR, MOJTABA. **Electrochemical deposition of lead dioxide in the presence of polyvinylpyrrolidone A morphological study**. Electrochimica Acta 53 (2007) 459–467.
- . GILROY, D. e STEVENS, R. **The electrodeposition of lead dioxide on titanium**. Journal of Applied Electrochemistry 10 (1980) 511-525.
- . GIROTTO, Emerson M.; PAOLI, Marco-A. De. **Transporte de Massa em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Importância, Técnicas e Modelos Teóricos**. Química Nova, vol.22 n.3 São Paulo May/Jun. 1999.
- . GOMES, GABRIEL MENEGHETTI FAÉ. **Redução do Impacto Ambiental da Escória de Obtenção de Chumbo por Via Secundária**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006. Dissertação de mestrado.

. GOMES, D.K.S.; **Efeito da substituição do Ni pelo Mn nas propriedades térmicas e estruturais da perovisquita  $\text{LaMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$**  (  $0 < x < 1$ ). Dissertação de mestrado. Natal, UFRN, 2005.

. GONZÁLEZ-GARCÍA, JOSÉ; SÁEZ VERÔNICA; INIESTA, JESÚS; MONTIEL, VICENTE e ALDAZ, ANTONIO. **Electrodeposition of  $\text{PbO}_2$  on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound power**. *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 370–373.

. GRAVES, J.E.; PLETCHER, D.; CLARKE R.L. e WALSH, F.C. **J. Appl. Electrochem.** 22 (1992) 200.

. GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. **Chemistry of Elements**, 2a edição, Editora Butterworth-Heinemann, 1997.

. GYENGE, E. JUNG, J.; MAHATO, B. **Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead-acid batteries: Opportunities and challenges**. *Journal of Power Sources*, volume 113. 21 de Janeiro de 2003, p. 388.

. GYENGE E., JUNG, J.; MAHATO, B. **Electroplated Reticulated Vitreous Carbon Current Collectors for Lead-Acid Batteries: Opportunities and Challenges**. *Journal of Power Sources*, volume 113, número 2. 27 de Janeiro de 2003, p. 388 a 395.

. HARDY, David e KLEIN, Ian. **TBLS<sup>®</sup> - Tetra Basic Lead Sulphate – A Successful and Maturing Technology**. PENOX GmbH. LABAT, maio de 2008.

. HARIPRAKASH, B.; GAFFOOR, S. **Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible-graphite grids**. *J Power Sources* 173 (2007), p. 565 a 569.

. HAZZA, AHMED; PLETCHER, DEREK e WILLS, RICHARD. **A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) Part I**. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 1773–1778.

. HELDWEIN, Marcelo L. **Conversor Forward**. Relatório interno, INEP, UFSC. Março de 2000.

. HELIAR. Material de apoio Heliar 250809. **Treinamento Técnico em Baterias Automotivas**. Johnsons Controls. Disponível em: <http://www.oficinabrasil.com.br/hotsites/rta/material-de-apoio/material-de-apoio-heliar-250809.pdf>. Acesso em 23/11/2010.

. HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Chem. Rev.**, 90 (1990) 33.

. HO, C.N. e HWANG, B. **J. Electrochim. Acta** 38 (1993) 2749.

. HYDE, M.E.; JACOBS, R.M.J. e COMPTON, R.G. **J. Phys. Chem. B** 108 (2004) 6381.

- . IRIKURA, KALLYNI. **Preparação e caracterização de filmes de PbO<sub>2</sub> sobre diferentes substratos e MnO<sub>2</sub> sobre fibra de carbono para aplicação no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. São Carlos: 2008, 81 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos.
- . HOFFMANN, ANDREA ANILDA, **Imobilização de Corantes no Material Híbrido Acetato de Celulose-Óxido de Titânio: algumas aplicações eletroanalíticas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Dissertação de mestrado.
- . JANG, Y.; DUDNEY, N. J.; TIEGS, T. N.; KLETT, J. W. **Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries**. Journal of Power Sources, 27 de outubro de 2006, volume 161, número 2, p. 1392 a 1399.
- . JOHNSON, D.C.; FENG J. e HOUK, L.L. **Electrochim. Acta** **46** (2000) 323.
- . JUNIOR, Edilson Mineiro Sá, **Sistema Fotovoltaico para Iluminação Pública em Horário de Ponta**. Universidade Federal do Ceará. Dissertação submetida à Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica. Fortaleza, 2004. 110p.
- . KAKIHANA, M. **Sol-gel Preparation of High Temperature Super Conducting Oxides**. Journal of Sol-Gel Science Technology, 6: 7, 55, 1996.
- . KAKIHANA, M. e YOSHIMURA, M. **Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method**. Boletim da Chemistry Society of Japan, 72: 1427, 1999.
- . KARAMI, H.; SHAMSIPUR, M.; GHASEMI, S. e MOUSAVI, M. F. **J. Power Sources** **164** (2007) 896.
- . KARASINSKI, Carlos Alberto e DIAS, Edson da Silva. **Guia para Aplicação e Manutenção de Banco de Baterias**. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Projeto Final de Graduação, Curitiba, 2003, 181 páginas.
- . KAWAGOE, K.T. e JOHNSON, D.C. **J. Electrochem. Soc.** **141** (1994) 3404.
- . KHAN, I.A. \_\_\_\_ **Power Electronics in Automotive Electrical Systems**. Power Electronics in Transportation, IEEE, p. 29-38, 24-25 outubro 1996. \_\_\_\_ **Emerging Technologies in Automobiles**. 2nd International Conference on Emerging Technologies, 2006. ICET '06, Peshawar, Pakistan. p. 368-377, 13-14 novembro 2006.
- . KUCERA, S. S. **Estudo do Processo de Formação das Placas Positivas**. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

. LANDA, Rodolfo; RAMOS, Rogelio Covarrubias e SÁNCHEZ, Itha. **Panorama del estado actual de los vehículos eléctricos**. Disponível em: <http://www.iie.org.mx/publica/bolmj97/tenmj97.htm>. Acesso em: 24/11/2010.

. LAURINDO, EDISON A., BOCCHI, NERILSO e ROCHA-FILHO, ROMEU C. **Production and Characterization of Ti/PbO<sub>2</sub> Electrodes by a Thermal-Electrochemical Method**. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 11, No. 4, 429-433, 2000.

. LEE, JAEYOUNG; VARELA, HAMILTON; UHM, SUNGHYUN e TAK, YONGSUG. **Electrodeposition of PbO<sub>2</sub> onto Au and Ti substrates**. Electrochemistry Communications 2 (2000) 646–652.

. LEITE, E. R., et al. **Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition**. Ceramics International, 21: 143, 1995a.

. LEITE, E. R., et al. **Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part II. Particle and Agglomerate Morphologies**. Ceramics International, 21: 153, 1995b.

. LINDSAY, T J. **Secrets of Lead Acid Batteries**. Disponível em: <http://www.lindsaybks.com/bks2/lead/index.html>. Acesso em: 22/11/2010.

. LIU, YUAN; LIU, HUILING; MA, JUN e WANG, XI. **Environmental Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead dioxide electrode : Effect of the molecular structure**. Applied Catalysis B: Environmental 91 (2009) 284–299.

. LONE-WEN, T., LESSING, P. J. **Mater. Sci**, 7 (1992) 502.

. LOPES, Daniel Gabriel; SILVA, Ennio Peres da; APOLINÁRIO, Fernando Rezende; ANDRÉ LUIS FURLAN; DAVI GABRIEL LOPES; MARIA EUGENIA VIEIRA DA SILVA; ROCHA, Paulo Alexandre Costa e NETO, Alcides Codeceira. **Análise Preliminar para Implementação de um Sistema Híbrido Solar-Eólico com Armazenamento da Energia Elétrica Gerada Através de Hidrogênio Eletrolítico e Célula a Combustível**. Anais, Unicamp, 2008.

. LOPES, M. C. **Estudo do Processo de Descarga de Placas positivas empastadas da Bateria de Chumbo**. São Carlos: 1996, 120 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos.

. LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; S. LÁZARO.; A. G. SOUZA. e SANTOS, I. M. G. **Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural** Cerâmica 50: 138-144, 2004.

- . MACHADO, IRACI PEREIRA, **Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo**. Campinas: 2002, 144p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica). - Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica.
- . MARDER, LUCIANO. **Estudo do Transporte de Íons Metálicos Através de uma Membrana de Íon-Seletiva Catiônica a partir da Cronopotenciometria**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007, 159 paginas. Dissertação de mestrado.
- . MARRERO VERA, YSRAEL. **Simulação da Degradação de Atrazina com Ozônio Gerado Eletroquimicamente in situ para Remediação de Águas Subterrâneas**. Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, 2008, 126p.
- . MARTINELLI, DANIELE DE MACEDO HENRIQUE. **Síntese e caracterização de catalizadores de  $\text{LaNiO}_3$  não suportados e suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  para a reforma a vapor do metano**. Dissertação de mestrado. Natal, UFRN, 2007. 92 p.
- . MARTINS, M.A.G.; SEQUEIRA, C.A.C. **Aspectos Relevantes de Cronopotenciometria**. Química Nova volume 11, número 4, 1988.
- . MATTHEWS, D.B.; HABIB, M. A. e BADWAL, S. P. S. **Aust. J. Chem.** **34** (1981) 247.
- . MAURERA, M.A.; **Preparação de tungstatos cerâmicos tipo chelita com propriedades luminescentes**. Tese de doutorado. Natal, UFRN, 2002.
- . MCGREGOR, K. **Active-material additives for high-rate lead/acid batteries: have there been any positive advances?** Journal of Power Sources 59 (1996) 31—43.
- . MOHD, YUSAIRIE e PLETCHER, DEREK. **The fabrication of lead dioxide layers on a titanium substrate**. Electrochimica Acta 52 (2006) 786–793.
- . MEHDINIA, A.; MOUSAVI, M.F. e SHAMSIPUR, M. **J. Chromatogr. A** 1134 (2006) 24.
- . MORACHEVSKII, A.G. **New Lines in Lead Battery Scrap Recycling**. Russian, Journal of Applied Chemistry. v. 70, n 1, p. 1-12, 1996.
- . MUNDO EDUCACAO. **Acumuladores de Chumbo**. Disponível em: <http://www.mundoeducacao.com.br/fisica/acumuladores-chumbo.htm>. Acesso em: 24/11/2010.
- . MUNICHANDRAIAH, N. **J. Appl. Electrochem.** 22 (1992) 825.
- . NASCIMENTO, Marcelo Rodrigues do. **Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$** . Universidade Federal da Paraíba. Tese apresentada para obtenção do Título de Doutor em Química. João Pessoa – PB, 2007).

- NECKEL, ITAMAR TOMIO - **Crescimento e Morfologia de Ligas de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$  Eletrodepositadas Sobre Si(111) Tipo-n**. UFPR, Curitiba, 2009, dissertação de mestrado.
- . NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & VARELA, J. A. **Synthesis and sintering of ultra fine  $\text{NaNbO}_3$  powder by use of polymeric precursors**. Mat. Lett., 28:215, 1996.
- . NOGUEIRA, Carlos Alexandre dos Santos. **Energização Solar Fotovoltaica na Região do Alto Rio Solimões no estado do Amazonas**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. Disponível em: [http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022000000100027&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000100027&lng=en&nrm=abn). Acesso em: 24/11/2010.
- . OLIVEIRA, Cristiane Pontes de. **Estudo do “Coup de DE Fouet” em Descargas Galvanostáticas de Eletrodos Positivos de Baterias de Chumbo-ácido**. Universidade Estadual do Centro Oeste. Monografia para obtenção do grau de bacharelado em Química. Guarapuava, PR. 2004, 121 páginas.
- . OLIVEIRA, C. P. de; LOPES, M.C. **Journal of Power Sources** **138** (2004) 294–300.
- . OLIVEIRA, Juliana carvalho de; GINO, Marcelo de castro e BEZERRA, Charlon Teles. **Tecnologias emergentes para o armazenamento de energia**. Disponível em: <http://www.dee.ufc.br/~rleao/GTD/Tecnologias%20Emergentes%20para%20Armazenamento%20de%20Energia.pdf>. Acesso em 23/11/2010.
- . OLIVEIRA, S. D. S. de; ANDRADE, I. M. DE; PESSOA, R.C.; NASAR, M.C.e NASAR, R. S. **A Estabilização da Zircônia com a Adição dos Dopantes Cério e Neodímio**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECi, 2008.
- . OLIVEIRA, FERNANDO CASTRO MOTA DE. **Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de Bismuto**. Universidade de São Paulo Instituto de Química, dissertação de mestrado. São Paulo, 2008).
- . OLIVI, P. ; PEREIRA, E. C. ; LONGO, E. ; BULHÕES, L. O. S. ; VARELA, J. A. **Preparation and characterization of a dip-coated tin dioxide film for transparent electrodes for transmissive electrochromic devices**. Journal of the Electrochemical Society, Estados Unidos, v. 140, p. 8L1-L82, 1993.
- . OSORIO, W.R.; ROSA, D.M. e GARCIA, A. **A influência da microestrutura da liga  $\text{Pb-0,85}\%\text{Sb}$  em seu comportamento eletroquímico** Revista Matéria, v. 13, n. 2, pp. 246 – 257, 2008.

- . PALESKA, I.; DRACHAL, R. PRUSZKOWSKA; KOTOWSKI, J.; DZIUDZI, A.; MILEWSKI, J. D.; KOPOCZYK, M. e CZERWÍNSKI, A. **J. Power Sources** **113** (2003) 308).
- . PALMER, Rodrigo Venzke. **Estudo da Sulfatação Durante a Formação das Placas Positivas Empastadas de Bateria de Chumbo Ácido**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008. Dissertação de mestrado. 96 páginas.
- . PANIZZA, M. e CERISOLA, C. **Electrochim. Acta** **48** (2003) 3491.
- . PARIS, ELAINE CRISTINA. **Estudo de pós cerâmicos de PbTiO<sub>3</sub> utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos**. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química. São Carlos, UFSCar, 2004. 90 p.
- . PARIS, E.C.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; **Materials Letter** **37**, p. 1-5, 1998.
- . PECHINI, M. P, **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, U.S. n. 3,330,697, July 11, 1967.
- . PETERSSON, I.; BERGHULT, B. e AHLBERG, E. **J. Power Sources** **74** (1998) 68.
- . PITTS, RUDOLPH V.; WILLIAMSON, JOHN B.; GOUGH, MICHAEL J. e BOLNER, THOMAS E. **Lead-acid battery with dimensionally isotropic graphite additive in active material**, US Patent: 5223352.1993. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/5223352.html>. Acesso em: 25/11/2010.
- . PLAMBECK, J. **Electro-Analytical Chemistry. Basic Principles and Applications**. J. Wiley & Sons, Nova York, 1982.
- . PLETCHER, D.; ZHOU, H.; KEAR, G.; LOW, C.T.J.; WALSH, F.C. e WILLS, R.G.A. **J. Power Sources** **180** (2008) 630.
- . POHL, J.P.; RICKET, H.; **Electrodes of Conductive Metallic Oxides**; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Cap. 4.
- . PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R. ; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAÚJO, E.B. & EIRAS, J. A. **Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO<sub>3</sub> thin films prepared by the polymeric precursor method**. Thin Solid Films, 00:1, 2000.
- . PÔRTO, S.L., **Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>WO<sub>4</sub>**. Dissertação de mestrado. João Pessoa, UFPB, 2004.

. Resolução N° 257, de 30 de junho de 1999. Disponível em [http://www.ufpa.br/numa/legislacao\\_brasil/res\\_257\\_br.htm](http://www.ufpa.br/numa/legislacao_brasil/res_257_br.htm). Acesso em 22/11/2010.

. QUINELATO, A. L. et al., **Synthesis and Sintering of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Powder by use of Polymeric Precursor Based on Pechini Process**, Journal of Materials Science, v. 26, n. 15, pp. 3825-3830, 2001.

. RANGEL, J. H. G., et al. **Filmes Finos de Titanato de Chumbo e Lantânio-PLT: Influência do pH**. Cerâmica, 46: 181, 2000.

. RIBEIRO, WILLIAME FARIAS, **Análise de Traços do Pesticida Carbendazim por Voltametria de Onda Quadrada com Eletrodo de Carbono Vítreo Modificado com Nanotubos de Carbono**, Universidade Federal da Paraíba, Dissertação de mestrado, João Pessoa, Pernambuco, 2009).

. RÜETSCHI, P.; OCKERMANN, J.B. e AMLIE, R. **J. Electrochem. Soc.** 107, 1960, 325.

. RYU, J.H.; YOON, J.W.; LIM, C.S.; OH, W.C.; SHIM, K.B.; **Cerâmica I31**, p. 883-888, 2005.

. SÁEZ, V.; GARCÍA, J. GONZÁLEZ; INIESTA, J.; FRÍAS-FERRER, A. e ALDAZ, A. **Electrochem. Commun.** 6 (2004) 757.

. SANTAMARTA, José. **Baterias recargables para vehículos eléctricos**. Disponível em: [http://www.evwind.com/noticias.php?id\\_not=2571](http://www.evwind.com/noticias.php?id_not=2571). Acesso em: 24/11/2010.

. SANTANA, MÁRIO HENRIQUE PALIS. **Produção Eletroquímica de Ozônio: investigação de aspectos fundamentais e práticos**. Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química. Ribeirão Preto, SP, 2005, 139p.

. SANTOS, L.P.S.; **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO<sub>3</sub> nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. Dissertação de mestrado. São Paulo, USP, 2002.

. SATERLAY, A.J.; WILKINS, S.J.; HOLT, K.B.; FOORD, J.S.; COMPTON, R.G. e MARKEN, F. **J. Electrochem. Soc.** 148 (2001) 66.

. SCHMIDT, H., **Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process**, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, n. 1-3, pp. 51-64, 1988.

. SCHARIFKER, B., HILLS, G.; **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. Electrochimica Acta**, v.28, p.879-889, 1983.

. **Sealed Lead Acid Battery** . Disponível em <http://www.kollewin.com/blog/sealed-lead-acid-battery/> . Acesso em: 22/11/2010.

- . SHEN, PEI KANG e WEI, XIAO LAN. **Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide**. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1743-1747.
- . SILVA, LEONARDO MORAIS da. **Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais aplicados**. Tese apresentada À faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química. Ribeirão Preto, SP, 2004, 177 p.
- . SILVA, Margareth Nunes. **Avaliação Metrológica de Procedimentos de Qualificação e Acetação de Baterias para Sistemas Fotovoltaicos**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC- Rio. Rio de Janeiro, 2006. Dissertação de mestrado. 159 páginas.
- . SIMÕES, FERNANDO CAMONA. **Atividade eletrocatalítica de pós ultrafinos de  $Pt_{(1-y)}Sn_yO_z$  preparados pelo processo Pechini para oxidação de etanol**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2006. 73 p.
- . SIRÉS, I.; LOW, C.T.J.; C.; LEÓN, PONCE DE, E WALSH, F.C. **Caracterização de eletrodos de revestidos com  $PbO_2$  preparado a partir de solução aquosa de ácido metanossulfônico sob condições de deposição controlada**. *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 2163–2172.
- . SOUZA, S. C.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, M. R. S.; SANTOS, C. M. R.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; LIMA, S. J. G. e LONGO, E. **Influence Of pH On Iron Doped  $Zn_2TiO_4$  Pigments**. *J. Therm. Anal. Cal.*, 79: 451, 2005.
- . SOUZA, S. C.; SOUZA, M. A. F.; LIMA, S. J. G.; SANTOS, M. R. C.; FERNANDES, V. J.; SOLEDADE., L. E. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G. e SANTOS, I M. G. **The effects of Co, Ni and Mn on the thermal processing of  $Zn_2TiO_4$  pigments**. *J. Therm. Anal. Cal.* 79: 455, 2005.
- . SOUZA, S. C. **Estrutura e Fotoluminescência do Sistema  $SrSnO_3: Nd^{3+}$** . Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009. Tese de Doutorado, 148 p.
- . SUAREZ, WILLIAN TOITO. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de N-acetilcisteína em produtos farmacêuticos**. Dissertação de mestrado. São Carlos : UFSCar, 2006,102 p.
- . SURYANARAYANAN, V.; NAKAZAWA, I.; YOSHIHARA, S. e SHIRAKASHI, T. **J. Electroanal. Chem.** 592 (2006) 175).
- . TADOKORO, S. K. e MUCCILO, E. N. S., **Zircônia Tetragonal Policristalina. Parte 1: Síntese e Caracterização**. *Cerâmica*, 46: 230, 2000.

- . THANOS, J.C.G. e WABNER, D.W., **J. Electroanal. Chem.** 182 (1985) 25.
- . THERMOANALYTICS Inc. **Battery Types and Characteristics**. Disponível em: <http://www.thermoanalytics.com/support/publications/batterytypesdoc.html>. Acesso em: 04 mar. 2008.
- . TOGUCHI, DENY TAKEHIRO. **A aplicação da metodologia do valor na avaliação tecnológica de um sistema automotivo**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2008. Dissertação de mestrado.
- . TRANSWIKI. **Energy Density**. Disponível em: [http://wiki.xtronics.com/index.php/Energy\\_density#Batteries](http://wiki.xtronics.com/index.php/Energy_density#Batteries). Acesso em: 24/11/2010.
- . UEDA, M.; WATANABE, A.; KAMEYAMA, T.; MATSUMOTO, Y.; SEKIMOTO, M.; SHIMAMUNE, T. **Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode**. *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 25(9), p. 817-822, 1995.
- . U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Energy efficiency and renewable energy. \_\_\_\_\_ Vehicle technologies program. **Energy storage**. Disponível em: [http://www.eere.energy.gov/de/energy\\_storage.html](http://www.eere.energy.gov/de/energy_storage.html). Acesso em: 01 de março de 2008.
- . VALSERA-NARANJO, E., et al. **Electrical vehicles: State of art and issues for their connection to the network**, em *Electrical Power Quality and Utilisation*, 2009. EPQU 2009. 10ª Conferência Interna em 2009, pp. 1-3.
- . VATISTAS, N. e CRISTOFARO, S. **Electrochem. Commun.** 2 (2000) 334)
- . VELAYUTHAM, D.; NOEL, M. **The influence of electrolyte media on the deposition-dissolution behaviour of lead dioxide on glassy carbon electrode**. *Electrochimica Acta*, V. 36 (13), p. 2031-2035, 1991.
- VELICHENKO, A.B., AMADELLI, R., BENEDETTI, A., GIRENKO, D.V., KOVALYOV, S.V. e DANILOV, F. I. **Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO<sub>2</sub> Films**. *Journal of the Electrochemical Society*, V. 149, C445-C449, 2002.
- . VELICHENKO, A. B.; AMADELLI, R.; GRUZDEVA, E.V.; T.V., LUK'YANENKO e DANILOV, F.I. **J. Power Sources** 191 (2009) 103.
- . VELICHENKO, A.B.; GIRENKO, D.V. e DANILOV, F.I. *J. Electroanal. Chem.* 405 (1996) 127).
- . VELICHENKO, A B; KNYSH, V A; LUK, T V; DANILOV, F I e DEVILLIERS, D. **Electrodeposition of Composite Materials PbO<sub>2</sub> – Ti and Their Physicochemical Properties**. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, Vol. 45, No. 7, pp. 778–782.

- . VIEIRA, Fagner Ticiano Gomes. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de  $\text{TiO}_2$ : Cr.** João Pessoa: 2007, 87 p. Dissertação de mestrado – Universidade Federal da Paraíba.
- . ZANETTI, Sônia Maria. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  e  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Obtidos por Método Químico.** Tese defendida para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Físico-Química. Universidade Federal de São Carlos. São carlos, 2001.
- . YODER, John A. **Lead-Acid Storage Batteries.** U. S. Department of Energy Germantown Road Germantown, DOE-Handbook. Washington, D.C.,1995.
- . WEN, T.C.; WEI, M.G.; e LIN, K.L. **Electrocrystallization of  $\text{PbO}_2$  deposits in the presence of additive.** Journal of the Electrochemical Society, v. 137(9), p. 2700-2702, 1990.
- . WILLIAMSON, S.S.; et. al. **Impact of energy storage device selection on the overall drive train efficiency and performance of heavy-duty hybrid vehicles.** Vehicle Power and Propulsion, 2005 IEEE Conference, Chicago, USA. p. 381-390, 7 -9 setembro 2005.