

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



FEUP

**Sistemas de armazenamento de energia
eletroquímica residenciais**

João Paulo Fernandes Quintanilha

Dissertação realizada no âmbito do
Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Orientador: Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho

Junho de 2014

Resumo

Nesta dissertação, foram analisados sistemas de armazenamento de energia elétrica para sistemas residenciais. Os sistemas de armazenamento de energia elétrica permitem fazer uma otimização da gestão dos recursos energéticos, o que resulta num menor desperdício de energia e dinheiro, e numa menor emissão de substâncias nocivas para atmosfera. Deste modo, tanto os produtores como os consumidores beneficiam largamente da implementação destes sistemas.

Diversas tecnologias foram analisadas, e verificou-se que, consoante as suas características, podem desempenhar diferentes funções: gestão energética ou qualidade e confiança energética. Para sistemas de pequenas dimensões como os residenciais, destacaram-se as baterias secundárias, nomeadamente as baterias de ácido chumbo, as baterias de iões de lítio e as baterias de caudal.

Assim, foi feita uma análise mais pormenorizada destas três tecnologias. Deste modo, conclui-se que as baterias ácido chumbo continuam a ser a tecnologia que melhor se adequa a sistemas residenciais, devido ao seu baixo custo. No entanto, como o desenvolvimento das baterias de iões de lítio tem sido bastante rápido, é possível que estas venham a ter maior penetração neste mercado, especialmente com a combinação dos elétrodos $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$. Por fim, das baterias de caudal a que mais se destacou foi a bateria de oxidação redução de vanádio, mas a sua implementação fará mais sentido em sistemas de médio e grande porte, pois o seu custo por kW diminui consideravelmente.

Abstract

In this text, there were analyzed of electrical energy storage systems for residential structures. Systems of electrical energy storage enhance the optimization of management of energy resources, resulting in a less wasted energy and money, and a lower emission of harmful substances into the atmosphere. Thus, both producers and consumers greatly benefit from the implementation of these systems.

Various technologies have been studied, and it was found that, depending on their characteristics, may perform different functions: energy management or energy quality and reliability. For small systems such as residential uses, secondary batteries stood out, including lead-acid batteries, the lithium ion and the flow batteries.

Thus, a more detailed analysis of these three technologies was carried out. Therefore, it was concluded that the lead acid battery still remains the best suited technology for residential systems due to their lower cost. However, as the development of lithium-ion battery has been quite fast, it is possible that in due course they will have greater penetration in this market, especially with the combination of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiFePO_4 electrodes. Finally, the flow batteries type that stood out was the vanadium redox battery, but its implementation will make more sense in medium and large systems because considerable decrease of its cost per kW is achieved.

Agradecimentos

Agradeço ao Senhor Professor Carlos Pinho a dedicação, orientação e paciência demonstradas durante a realização deste trabalho, assim como a forma como me incentivou a ser perseverante no estudo de um tema que me era pouco familiar.

Uma palavra de apreço aos meus pais, amigos e colegas por todo o apoio que me transmitiram nesta fase fundamental da minha vida académica.

Bem hajam!

Índice

Resumo.....	ii
Abstract	iv
Agradecimentos	vi
Índice	viii
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xii
Lista de abreviaturas	xiii
1. A problemática	1
1.1. Hábitos dos consumidores	1
1.2. Lado dos fornecedores	Error! Bookmark not defined.
1.3. Penetração das energias renováveis.....	6
1.4. Benefícios e aplicações do armazenamento de energia elétrica.....	7
1.4.1. Geração	7
1.4.2. Transmissão e distribuição	9
1.4.3. Benefícios para os consumidores.....	9
1.4.4. Energias renováveis.....	10
1.4.5. Transportes	10
1.4.6. Conclusão	11
2. Tecnologias de armazenamento de energia	12
2.1. Características das unidades de armazenamento de energia elétrica	12
2.2. Descrição	13
2.2.1. Armazenamento por bombagem de água (ABA)	13
2.2.2. Armazenamento por ar comprimido (AAC)	14
2.2.3. Baterias.....	15
2.2.4. Baterias de caudal	15
2.2.5. Células de combustível.....	16
2.2.6. Volantes de inércia	17
2.2.7. Condensadores e super condensadores	18
2.2.8. Supercondutores magnéticos (SCM).....	18
2.2.9. Armazenamento de energia térmica (AET).....	18
2.3. Comparação das diferentes tecnologias de armazenamento de energia elétrica	19

2.3.1.	Maturidade da tecnologia.....	19
2.3.2.	Índices de potência e tempo de descarga.....	20
2.3.3.	Duração de armazenamento.....	20
2.3.4.	Custo de capital.....	22
2.3.5.	Rendimento do ciclo.....	23
2.3.6.	Densidade energética e de potência.....	24
2.3.7.	Tempo de vida útil e de ciclo.....	24
3.	Armazenamento de energia eletroquímica	26
3.1.	Baterias.....	26
3.2.	Classificação das baterias.....	27
3.3.	Descarga	27
3.4.	Recarga.....	27
3.5.	Características	28
3.5.1.	Voltagem teórica	28
3.5.2.	Capacidade	29
3.5.3.	Energia.....	29
3.5.4.	Potência.....	30
3.5.5.	Energia específica.....	30
3.6.	Fatores que influenciam o desempenho das células	31
3.6.1.	Voltagem	32
3.6.2.	Corrente	33
3.6.3.	Temperatura.....	34
3.7.	Baterias para armazenamento de energia e nível residencial	34
4.	Baterias ácido chumbo.....	37
4.1.	Introdução	37
4.2.	Características da célula.....	37
4.3.	Eléctrodo positivo	38
4.4.	Eléctrodo negativo	39
4.5.	Desempenho e fatores que o afetam	40
4.6.	Aplicações.....	42
5.	Baterias iões de lítio	44
5.1.	Introdução	44
5.2.	Química do processo.....	45

5.3.	Eléctrodo negativo	46
5.4.	Eléctrodo Positivo	48
5.5.	Eletrólito	49
5.6.	Conclusão	50
6.	Baterias de caudal	52
6.1.	Introdução	52
6.2.	Tipos de baterias de caudal	54
6.2.1.	Bateria de caudal ferro crómio	54
6.2.2.	Baterias de caudal de brometo de polissulfureto	55
6.2.3.	Bateria de caudal de brometo de zinco	56
6.2.4.	Bateria de caudal de redução de vanádio	57
6.3.	Comparação das baterias de caudal	58
7.	Comparação dos tipos de baterias secundárias para sistemas residenciais	59
7.1.	Introdução	59
7.2.	Comparação das características técnicas	60
7.3.	Comparação das características económicas	61
7.4.	Conclusões	62
8.	Referências	64

Índice de figuras

Figura 1.1- Curva típica de consumo de um dia de semana (Ter-Gazarian, 2011).	2
Figura 1.2-Contribuição das centrais para a resposta ao consumo num típico dia de inverno (Ter-Gazarian, 2011).	6
Figura 1.3- Cadeia de valores de um sistema elétrico (Zobaa, 2013).	7
Figura 1.4 Situação ideal na qual o armazenamento de energia teria um papel importante na estabilização do consumo (Huggins, 2010).	8
Figura 2.1- Esquema de um sistema ABA (Kousksou et al., 2013).	14
Figura 2.2- Esquema de um sistema AAC (Greenblatt et al., 2007).	15
Figura 2.3- Esquema de uma bateria de caudal (Chen et al., 2009).	16
Figura 2.4- Volante de inércia (Association, 2014).	17
Figura 2.5- Comparação do grau de maturidade das diferentes tecnologias (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).	20
Figura 2.6 -Comparação do rendimento do ciclo das várias tecnologias de armazenamento de energia (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).	24
Figura 3.1- Processo de descarga (na esquerda) e processo de carga (na direita) de uma célula eletroquímica (Reddy e Linden, 2002).	28
Figura 3.2- Energia específica de algumas baterias secundárias (Reddy e Linden, 2002).	31
Figura 3.3-Relação voltagem da célula e corrente (Reddy e Linden, 2002).	32
Figura 3.4- Curvas de descarga (Reddy e Linden, 2002).	33
Figura 3.5- Curvas de descarga para diferentes correntes (Reddy e Linden, 2002).	33
Figura 3.6- Efeito da temperatura durante a descarga (Reddy e Linden, 2002).	34
Figura 4.1-Carcterísticas típicas de voltagem e densidade de uma célula ácido chumbo a uma taxa de carga e descarga constante (Reddy e Linden, 2002).	38
Figura 4.2-Esquema do mecanismo de recombinação do oxigénio numa bateria ACVR (Zobaa, 2013). ..	42
Figura 5.1- Evolução da procura e do preço das baterias de iões de lítio (Reddy e Linden, 2002).	45
Figura 5.2-Esquema do processo eletroquímico numa bateria de iões de lítio (Reddy e Linden, 2002). ..	46
Figura 6.1-Esquema de uma bateria de caudal.	52
Figura 6.2- Esquema de quatro células empilhadas com eléctrodos bipolares (Eckroad e Gyuk, 2003).	53
Figura 6.3-Potencial padrão (vs. o eléctrodo padrão do hidrogénio) dos pares oxidação redução (Haynes, 2012).	54

Índice de tabelas

Tabela 2.1 Classificação das diferentes tecnologias quanto à função.....	12
Tabela 2.2 -Comparação dos índices de potência e tempo de descarga, duração de armazenamento e custo capital das diferentes tecnologias de armazenamento (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).	22
Tabela 2.3-Comparação da densidade energética e de potência, tempo de vida e de ciclo e influência no ambiente das diferentes tecnologias de armazenamento (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).	25
Tabela 3.1- Características típicas de operação de uma bateria para um sistema de micro geração (Reddy e Linden, 2002).	35
Tabela 5.1- Vantagens e desvantagens das baterias de íões de lítio (Reddy e Linden, 2002).....	44
Tabela 5.2- Características gerais dos materiais ácidos usados no elétrodo negativo das baterias de íões de lítio (Winter et al., 1998).	48
Tabela 5.3- Características gerais dos materiais ácidos usados no elétrodo positivo das baterias de íões de lítio (Whittingham, 2004).	49
Tabela 5.4-Combinações demonstradas dos elétrodos negativo e positivo de uma bateria de íões de lítio (Yang et al., 2011).....	50
Tabela 6.1- Comparação técnica das principais baterias de caudal (Yang et al., 2011).	58
Tabela 7.1- Características técnicas e económicas dos tipos de baterias secundárias (Reddy e Linden, 2002, Yang et al., 2011, Hanley et al., 2009, Soloveichik, 2011)	63

Lista de abreviaturas

Lista de abreviaturas

AAC	Armazenamento por ar comprimido
ABA	Armazenamento por bombagem de água
ACVR	Ácido chumbo de válvula reguladora
AEC	Armazenamento de energia de criogénico
AET	Armazenamento de energia térmica
AET-ABT	Armazenamento de energia térmica de aquíferos a baixa temperatura
AET-AT	Armazenamento de energia térmica de alta temperatura
AET-BT	Armazenamento de energia térmica de baixa temperatura
AFI	Arranque faísca e ignição
BBPS	Bateria de brometo de polissulfureto
BBZ	Bateria de brometo de zinco
BFC	Bateria ferro crómio
BORV	Bateria de oxidação redução de vanádio
FVA	Fibra de vidro absorvente
ISE	Interface sólida de eletrólito
SCM	Supercondutores magnéticos

Lista de símbolos

Q_T	Capacidade teórica
i	Corrente
F	Constante de Faraday
ΔG	Energia livre de Gibbs
\mathcal{E}_R	Energia real de uma mole de reação
\mathcal{E}'_R	Energia real de ua descarga completa
\mathcal{E}_T	Energia teórica de uma mole de reação
\mathcal{E}'_T	Energia teórica de ua descarga completa
$E_{célula}$	Força eletromotriz da célula
n	Número de eletrões envolvidos na reação estequiométrica
x	Número teórico de moles envolvidas numa descarga completa
P	Potência
E^o	Potencial de redução da espécie
Ah	Ampere hora
Wh	Watt hora
kg	Quilograma

1. A problemática

O panorama atual dos sistemas de energia elétrica encontra-se numa situação em que os desafios são cada vez maiores. O consumo desmedido de combustíveis fósseis gerou problemas ambientais e de sustentabilidade. Assim, os sistemas de energia elétrica voltaram-se para a produção de energia proveniente de fontes renováveis, de forma a contornar estas questões. Os principais fatores que levaram a esta nova conjuntura são (Zobaa, 2013):

- O crescente consumo de energia em países desenvolvidos e em desenvolvimento;
- A falta de recursos que os vários países desenvolvidos enfrentam para produzir e distribuir energia elétrica;
- A insuficiência de energia produzida por alguns países industrializados;
- A crescente preocupação com questões ambientais, nomeadamente emissão de gases e mudanças climáticas.

1.1. Hábitos dos consumidores

Num sistema elétrico, a procura divide-se em três categorias: doméstica, industrial e comercial (esta inclui iluminação pública). Cada uma destas categorias tem um peso considerável no consumo total de energia, mas cada uma tem as suas peculiaridades (Ter-Gazarian, 2011).

O consumo diário doméstico atinge o seu máximo durante a manhã, anoitecer e fins de semana, e o mínimo durante os restantes períodos do dia e da noite. A iluminação pública só é acionada durante a noite. Por outro lado, o consumo comercial apresenta o seu máximo durante as horas de almoço e final do dia de trabalho. O consumo industrial acaba por ser o mais estável, pois muitas empresas organizam a sua produção por turnos, sendo o consumo mais ou menos constante. No entanto, nem todas funcionam segundo este modelo, sendo o seu consumo máximo durante o dia, com um pequeno decréscimo durante o período do almoço (Ter-Gazarian, 2011).

Nos países ocidentais, que apresentam padrões de vida mais elevados, a procura doméstica e comercial têm um maior peso no consumo geral de energia, como se pode ver na figura 1.1, pelos picos durante a manhã e final do dia. Pelo contrário, nos países em desenvolvimento, tais como Índia e China, o consumo doméstico não é tão significativo, porque há uma menor utilização de aparelhos elétricos, e a maior parte das indústrias funcionam com base em três turnos de produção diária, havendo apenas um dia de folga. Isto resulta num consumo mais estável com menores variações (Ter-Gazarian, 2011).

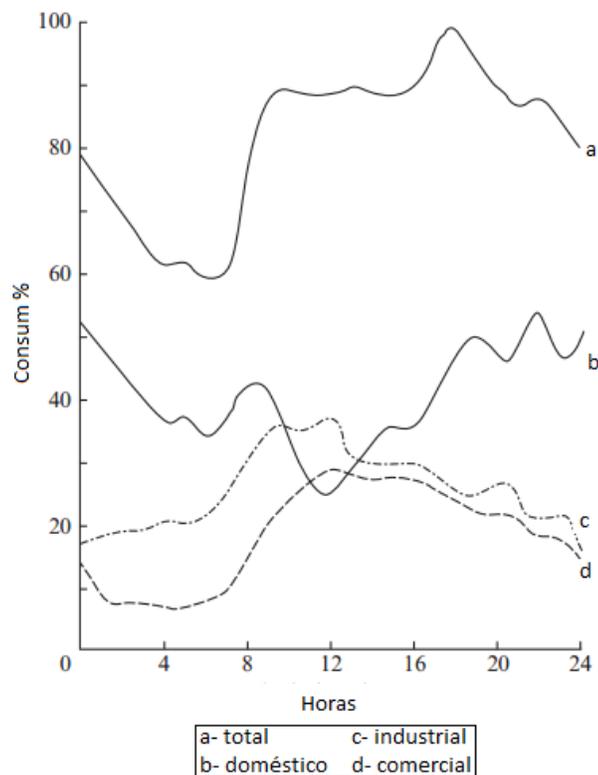


Figura 1.1- Curva típica de consumo de um dia de semana (Ter-Gazarian, 2011).

A forma da curva de consumo diário, semanal e sazonal depende do comportamento dos diferentes grupos de consumidores. O consumo varia conforme foi referido atrás, mas também com as diferentes características climáticas. Zonas que estejam sujeitas a invernos mais rigorosos geram maiores consumos de energia nesta época do ano, para obter aquecimento, ao passo que em países sujeitos a climas mais quentes a maior parte da energia é consumida durante o verão, em arrefecimento. Por outro lado, também os fins de semana podem gerar diferentes padrões na curva da procura de energia, pois os hábitos dos consumidores mudam, em consequência de grande parte da população não trabalhar (Ter-Gazarian, 2011)

As características da curva diária não são fixas; a sua evolução depende fortemente dos hábitos de consumo da população, que está intrinsecamente ligada com o desenvolvimento económico e social (Ter-Gazarian, 2011).

O consumo dos utilizadores varia bastante devido às três categorias referidas atrás (doméstico, comercial e industrial). Existem algumas formas de fazer os consumidores racionalizarem o seu consumo, para que este seja mais estável. Um modo muito comum é a utilização de tarifas bi-horárias que, basicamente, consiste em atribuir dois preços distintos durante a noite e durante o dia. Em países com grande área territorial, tais como a Rússia, aplicam-se outras soluções como introduzir tempos administrativos diferentes para regiões diferentes ou criar uma interconexão remota entre sistemas com horas diferentes devido à longitude dos locais. Por fim, o armazenamento de energia tem-se tornado uma alternativa muito interessante, como se verá mais à frente (Ter-Gazarian, 2011).

A curva de carga é normalmente dividida em três camadas: base, intermédia e pico. De acordo com a definição, a carga base corresponde à parte da curva que não varia ao longo do dia. A carga intermédia é a que varia mais de duas vezes por dia. O resto da curva de carga é considerado o pico. Por norma, o consumo base é o reflexo do consumo industrial pois como foi referido atrás, é o que apresenta maior estabilidade. O consumo intermédio representa o consumo comercial, pois é o que apresenta maior número de oscilações durante o dia. Por fim, temos os picos de consumo que são fundamentalmente dois: um de manhã e outro ao anoitecer, que correspondem respetivamente às horas em que as pessoas saem de casa para ir trabalhar, e chegam a casa após um dia de trabalho. Na figura 1.1 pode-se visualizar o modo como as três categorias variam (Ter-Gazarian, 2011).

1.2. Produtores de energia elétrica

Desde sempre, os produtores de energia elétrica têm tido o problema de conseguir responder às flutuações de consumo, de uma forma económica e com a confiança requerida. Este desafio não é de fácil resolução pois, por um lado, o consumo não é estável, como foi visto atrás e, por outro, a produção de energia está sujeita a paragens, planeadas ou não. Deste modo, é necessário que haja uma gestão otimizada de todas as unidades geradoras, de forma a promover uma distribuição em que os consumidores possam confiar com o menor custo possível (Ter-Gazarian, 2011).

Os sistemas de produção de energia elétrica estão sujeitos a mudanças inesperadas, quer de consumo quer de produção. Se por um lado, o sistema tem de ter uma resposta imediata a um pico de consumo, este também tem que conseguir responder a uma paragem de produção de uma ou mais unidades geradoras. Assim, o sistema deverá ter uma margem de reserva, de modo a responder a qualquer uma das eventualidades referidas. Existem diferentes categorias de capacidade de reserva, são elas:

- Reserva instantânea de potência (*spinning reserve*)
- Reserva não instantânea de potência (*non-spinning reserve*)

A reserva instantânea de potência é a capacidade extra que pode ficar disponível, em apenas alguns segundos, através de uma pequena modificação da operação das turbinas principais. A reserva não instantânea de potência trata-se de uma capacidade suplementar que não está ligada ao sistema, mas que pode ficar após alguns minutos. Por outras palavras, trata-se, por norma, de geradores de arranque rápido que estão prontos a entrar em funcionamento. Estes mecanismos possibilitam uma maior flexibilidade de operação do sistema. No entanto, estão associados a custos mais elevados (Huggins, 2010).

Um sistema de energia elétrica é constituído por um conjunto de diferentes unidades geradoras de energia. Consoante as suas características, estas podem desempenhar diferentes papéis na resposta à demanda energética. De um modo geral, a estrutura de um sistema energético é constituída pelas seguintes instalações de geração de energia (Ter-Gazarian, 2011):

- Centrais hidroelétricas;
- Centrais de turbinas a gás;
- Centrais de energia renovável;
- Centrais termoelétricas convencionais;

- Centrais nucleares.

As centrais hidroelétricas são uma das formas mais antigas de produção de energia elétrica. Devido à sua grande flexibilidade de operação, estas podem responder a qualquer uma das camadas do consumo energético (base, intermédio ou pico), desde que haja água suficiente nos seus reservatórios. As centrais hidroelétricas aproveitam não só a energia cinética que a corrente do rio transporta, para produção de energia elétrica, mas também a energia potencial provocada pela diferença de alturas a montante e a jusante da barragem. Geralmente, estas centrais cobrem a demanda base, pois têm a capacidade de produzir grandes quantidades de energia com um rendimento praticamente constante para todas as gamas de potência de saída. Contudo, também são utilizadas para responder a picos de consumo, pois têm a capacidade de entrar em linha em apenas algumas dezenas de segundos (Ter-Gazarian, 2011).

As centrais de turbinas a gás apresentam, como vantagens, um baixo custo de investimento e um tempo de construção relativamente curto. No entanto, não são apropriadas para trabalhar durante grandes períodos de tempo, devido ao facto de sobreaquecerem com bastante facilidade, e apresentarem rendimentos relativamente baixos. Estas características, aliadas ao facto de entrarem em funcionamento em apenas alguns minutos, tornam as turbinas a gás uma opção viável para responder às variações de consumo mais acentuadas (Ter-Gazarian, 2011).

As fontes renováveis de energia, tais como a solar, das marés ou eólica, têm-se vindo a afirmar como uma alternativa viável às outras formas de produção de energia. O facto de produzirem energia sem emissão de gases nocivos para a atmosfera torna-as bastante atrativas. A principal desvantagem das energias renováveis consiste no facto de estas estarem sujeitas aos fenómenos estocásticos da natureza, o que impede que a produção seja feita de forma contínua. No entanto, várias soluções têm vindo a ser apresentadas para suavizar este problema, nomeadamente unidades de armazenamento de energia. Com o desenvolvimento destas últimas tecnologias é expectável que, no futuro, a energia das marés e a energia eólica venham a responder à solicitação do consumo base e a energia solar venha a participar na resposta ao consumo intermédio (Ter-Gazarian, 2011).

As centrais termoelétricas convencionais apresentam custos fixos muito elevados, mas o combustível é relativamente barato (carvão, petróleo ou gás natural). Estas características tornam-nas propícias para responder ao consumo base e intermédio, pois, para justificar os elevados custos fixos, é conveniente que trabalhem o maior número de horas possível, durante o ano, à carga máxima. As centrais convencionais apresentam muito pouca flexibilidade, visto que demoram bastante tempo a arrancar (por vezes dias), e apresentam quebras significativas de rendimento quando trabalham a carga parcial. A produção de energia passa pela realização de processos de combustão, o que representa preocupações a nível ambiental e de saúde pública, devido aos gases de escape (Ter-Gazarian, 2011).

Por fim, as centrais nucleares que, apesar de serem alvo de grande controvérsia devido aos desastres que aconteceram ao longo dos tempos, segundo (Ter-Gazarian, 2011) são das formas mais rentáveis de produção de energia. De facto, uma parte significativa da produção da energia elétrica produzida no mundo provém de fontes nucleares. Estas apresentam um rendimento satisfatório e conseguem produzir grandes quantidades de energia a partir de uma energia primária relativamente barata. No entanto, se for tomado em consideração os custos de tratamento dos resíduos, as centrais de energia renovável não são assim tão rentáveis, pois não há nenhum tratamento eficaz dos resíduos radioativos produzidos. A única solução conhecida é o seu armazenamento, levantando preocupações a

nível ambiental e de saúde pública, em caso de fuga. Tal como as centrais termoelétricas, as nucleares apresentam custos fixos muito elevados, sendo por isso usadas, essencialmente, para responder à demanda base.

As centrais cujo propósito se prende com satisfação da demanda base, tais como nucleares ou térmicas, apresentam desvantagens a nível económico quando não são utilizadas para tal. De facto, estas apresentam custos fixos muito altos e baixos custos de operação. Assim, a pouca utilização deste tipo de centrais significa que estas irão onerar a energia para responderem apenas aos picos de consumo. Por outro lado, as centrais de médio porte (que por norma cobrem o consumo intermédio) teriam que produzir energia para o consumo base, o que se traduz numa grande desvantagem devido a consumirem energia primária mais cara (Ter-Gazarian, 2011).

A composição ótima dos sistemas de produção de energia deve ter em consideração não só a interação entre a estrutura e as características das diferentes centrais, mas também o comportamento dos diferentes consumidores.

Tipicamente, entre 40% a 60% da resposta ao consumo base dos sistemas elétricos é feita por grandes centrais termoelétricas e nucleares que apresentam alto rendimento a partir do consumo de uma energia primária relativamente barata. Grandes centrais hidroelétricas e parques eólicos também desempenham papéis de resposta à carga base. Estas centrais trabalham continuamente durante a maior parte do ano. A resposta ao consumo intermédio é feita principalmente por centrais termoelétricas menos modernas e menos eficientes, por centrais hidroelétricas, se estas estiverem disponíveis, e centrais de turbina a gás, caso seja necessário. Embora, a energia produzida por estas centrais seja mais cara do que a produzida pelas centrais de resposta ao consumo base, acaba por compensar visto que estas só trabalham entre 1500 a 4000 horas por ano. Por fim, o grupo de centrais que respondem aos picos de consumo é constituído por centrais de combustíveis fósseis mais antigas, centrais hidroelétricas, turbinas a gás e geradores a diesel. Estas unidades geradoras produzem energia elétrica durante uma pequena parte do ano, entre algumas centenas e 1500 horas (Ter-Gazarian, 2011).

Esta forma de resposta ao consumo tem-se tornado cada vez menos atrativa, devido ao aumento exponencial do custo dos combustíveis fósseis, penalizando de forma mais evidente as centrais menos eficientes. Para além disto, muitas centrais termoelétricas requerem equipamentos extremamente caros, mas fundamentais a nível de controlo de poluição. Deste modo, conclui-se que é imperativo a integração de novas formas de produção de energia mais sustentáveis, causando paralelamente um menor impacto nos sistemas ambientais, tais como as fontes de energia renovável (Ter-Gazarian, 2011).

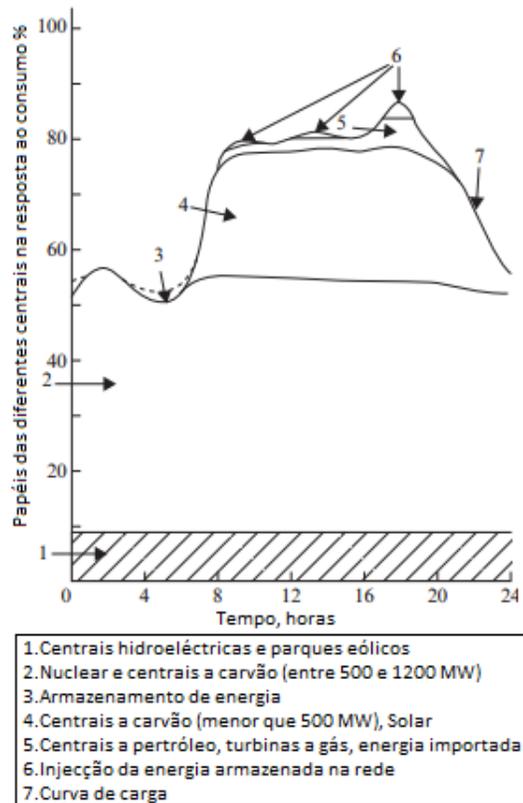


Figura 1.2-Contribuição das centrais para a resposta ao consumo num típico dia de inverno (Ter-Gazarian, 2011).

1.3. Penetração das energias renováveis

As energias renováveis são uma nova forma de produção de energia elétrica que apresenta muitas vantagens do ponto de vista ambiental e económico. Por um lado, são uma forma de energia que não emite substâncias nocivas para a atmosfera; por outro, a sua energia primária não apresenta custos, pois não é alvo de qualquer tipo de processo extração. Contudo, apresentam uma produção descontínua devido a estarem dependentes de fenómenos estocásticos da natureza. Deste modo, não funcionam em função das necessidades dos consumidores, mas sim da disponibilidade da sua energia primária.

A produção de energia, a partir de painéis solares, é afetada durante a noite ou em dias nublados. Num dia sem vento ou com ventos extremos, a produção de energia por uma turbina eólica é igualmente afetada. Esta intermitência das energias renováveis torna-se a principal desvantagem destas unidades geradoras. Por isso, é necessário que haja armazenamento de energia nas horas em que a produção é superior à procura energética, para depois haver energia disponível quando esta é realmente necessária (Barnes e Levine, 2011).

Outra questão que tem de ser tomada em consideração é o facto de as centrais de fontes renováveis serem colocadas em locais remotos, longe dos principais centros de consumo. Apesar de estas centrais demorarem menos de um ano a serem construídas, as linhas de transmissão demoram cerca de sete anos a estarem operacionais. Assim, em alguns casos esta situação pode impedir que a

energia produzida chegue aos consumidores, mas abre portas para alimentar mercados fora da rede nacional – mercados importantes e em crescimento (Zobaa, 2013).

A integração, de uma forma mais económica e sustentável, das energias renováveis está diretamente relacionada com o armazenamento de energia. O armazenamento de energia confere flexibilidade ao sistema. Quanto maior for a penetração das fontes de energia renovável, maior será a necessidade de armazenamento. Deste modo, o armazenamento será potenciado por tais fontes. Por outro lado, com o aumento de infraestruturas de armazenamento, tornar-se-á mais atrativo apostar em fontes de energia renovável. A concretização deste raciocínio tornará a energia mais barata e fará diminuir a emissão de gases para a atmosfera, pois as centrais alimentadas a combustíveis fósseis passarão a ser menos utilizadas na produção de energia elétrica. No entanto, não são só as energias renováveis que beneficiam do armazenamento. Também as centrais convencionais e a própria rede de distribuição terão maior flexibilidade para operar (Barnes e Levine, 2011).

1.4. Benefícios e aplicações do armazenamento de energia elétrica

O armazenamento de energia elétrica refere-se a um processo de conversão desta energia, numa forma de energia que possa ser armazenada, para depois ser reconvertida em energia elétrica quando for necessária (Zobaa, 2013).

Um sistema elétrico convencional apresenta uma cadeia de valores que consiste em cinco pontos: energia primária, geração, transmissão, distribuição e serviço de energia prestado ao consumidor. O armazenamento de energia elétrica tem vindo a tornar-se o sexto ponto, devido ao facto de fornecer energia quando e onde é necessária. A integração do armazenamento de energia elétrica num sistema de energia elétrico permite uma melhor resposta ao mercado e apresenta uma série de benefícios aos pontos referidos atrás. Assim, apresenta-se, em baixo, uma descrição das principais aplicações do armazenamento de energia elétrica.

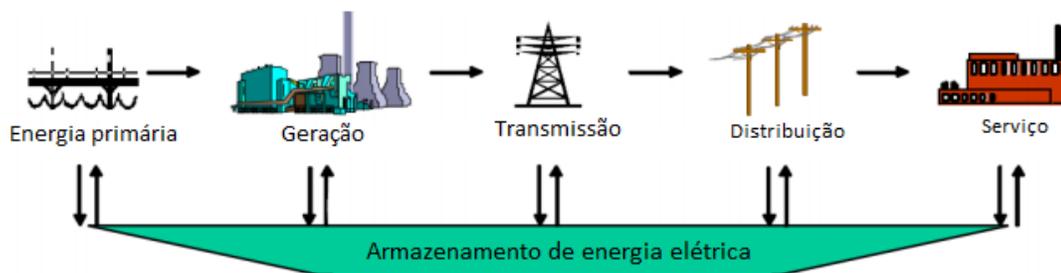


Figura 1.3- Cadeia de valores de um sistema elétrico (Zobaa, 2013).

1.4.1. Geração

Contrariamente ao que se possa pensar, o armazenamento de energia não é fundamental para responder a flutuações do consumo, pois os sistemas de energia elétrica têm capacidade de responder a tais flutuações. No entanto, o armazenamento de energia apresenta-se como uma alternativa viável às unidades de produção de energia de resposta aos consumos intermédios e de pico (Ter-Gazarian, 2011).

Grandes centrais de geração base, tais como nucleares ou térmicas, são dimensionadas para trabalhar à potência máxima. Quando o consumo é inferior à energia produzida por tais centrais, as unidades de armazenamento de energia absorvem esse excedente, para depois o devolverem à rede quando ocorrem picos de consumo. Claramente, esta resposta é bem mais atrativa do que acionar turbinas a gás que funciona com baixo rendimento e representam maiores custos. Deste modo, obtém-se um aproveitamento mais eficaz dos recursos energéticos, que se reflete numa poupança de combustível e menores custos de manutenção. Por outro lado, um maior número de centrais de grande porte serão necessárias para responder ao crescente consumo base que se tem vindo a verificar. Deste modo, a implementação desta lógica acabaria por suprimir parte do consumo intermédio e, assim, faria diminuir a utilização de centrais de resposta a este nível de consumo (centrais convencionais) (Ter-Gazarian, 2011).

Na figura 1.3 apresenta-se um esquema da situação ideal com sistemas de armazenamento de energia.

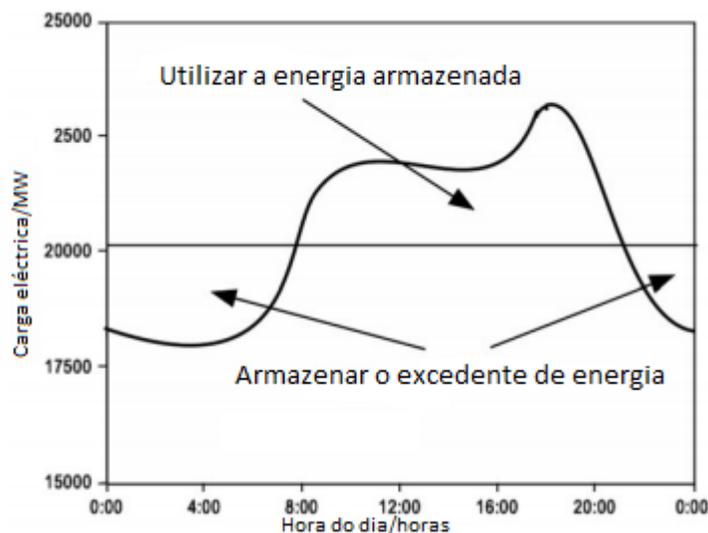


Figura 1.4 Situação ideal na qual o armazenamento de energia teria um papel importante na estabilização do consumo (Huggins, 2010).

A paragem de produção de uma central causa problemas de resposta ao consumo. Os sistemas de energia elétrica apresentam mecanismos de resposta a tais flutuações, a saber: reserva instantânea de potência e reserva instantânea de potência. Para que a margem da reserva instantânea seja garantida é necessário que várias centrais de grande porte reduzam a sua potência de saída em 3-5 %. Isto resulta num decréscimo de rendimento, o que representa um desperdício de energia e dinheiro. Por outro lado, também a reserva não instantânea representa gastos consideráveis, pois as centrais de turbinas a gás apresentam baixo rendimento. Assim, a implementação de unidades de armazenamento de energia pode ser a chave para reduzir estes desperdícios, pois apresentam tempos de resposta rápidos (Ter-Gazarian, 2011).

A frequência da rede deve ser mantida a 50 Hz. No entanto, alterações repentinas de geração ou consumo podem alterar este valor. Os efeitos da alteração do valor da frequência podem representar elevados custos, pois pode danificar equipamentos quer do lado dos consumidores, quer do lado dos

produtores (Zobaa, 2013). Assim, as unidades de armazenamento de energia podem facilmente solucionar esta questão, pois podem desempenhar funções de acerto de frequência.

1.4.2. Transmissão e distribuição

A transmissão e distribuição de energia elétrica são um dos pilares fundamentais de um sistema de energia elétrica. As linhas de transmissão transportam a energia elétrica produzida nas centrais, que por norma se situam longe dos centros de consumo, até às subestações, onde depois é distribuída aos consumidores. No entanto, estas enfrentam vários desafios que podem ser suavizados com unidades de armazenamento de energia. Deste modo, podemos distinguir vários benefícios: estabilidade do sistema, estabilidade angular da rede e quedas de tensão na rede (Zobaa, 2013).

A estabilidade do sistema refere-se à capacidade de sincronizar as suas diferentes componentes, que pode provocar o colapso do mesmo. A estabilidade angular da rede é a capacidade de suavizar as oscilações de potência, devido a eventos de curta duração, através da injeção ou absorção de potência real.

Por fim, existem as quedas de tensão na rede. A tensão é sujeita a quedas devido ao transporte de eletricidade. Deste modo, o armazenamento de energia pode ter a função de trocar energia “real” com energia reativa e, assim, garantir que a tensão que chega aos consumidores é a desejada.

Para além destes benefícios, as unidades de armazenamento de energia adiam ou evitam a construção de novas linhas de transmissão que, por um lado, apresentam grandes custos e demoram alguns anos a estar operacionais, por outro, uma vez construídas seriam subaproveitadas, o que do ponto de vista económico representa uma desvantagem visto que demorariam vários anos a ser amortizadas.

1.4.3. Benefícios para os consumidores

As três classes de consumidores (industrial, comercial e doméstico) também podem beneficiar da adoção de sistemas de armazenamento de energia. O investimento nestes sistemas, por parte dos consumidores, permite-lhes fazer uma gestão energética otimizada, compensar cargas desequilibradas, melhorar a qualidade da energia e garantir alimentação (Zobaa, 2013).

Com a aquisição de unidades de armazenamento de energia, os consumidores conseguem otimizar os seus consumos, ou seja, em vez de consumirem diretamente a energia da rede nas alturas de pico, armazenam-na em alturas fora de pico (por exemplo, noite), para depois a consumirem nas horas de pico. Esta estratégia permite fazer um consumo mais nivelado, o que traz vantagens económicas tanto para o consumidor como para o produtor.

A qualidade da energia refere-se a alterações na magnitude e forma da tensão e corrente. Isto provoca diferentes problemas, tais como harmónicos, fator de potência, etc. Os sistemas de armazenamento de energia podem suavizar estas questões, fornecendo ao consumidor energia sem oscilações secundárias ou perturbações na forma da onda.

Por fim, no caso de uma falha de alimentação, os sistemas de armazenamento garantem que os consumidores possam continuar gastar energia sem interrupções.

1.4.4. Energias renováveis

Como foi visto atrás, as energias renováveis aliadas aos sistemas de armazenamento de energia tornam-se numa excelente forma de responder ao consumo, pois são mais sustentáveis e não criam problemas a nível ambiental. De seguida serão apresentadas as principais vantagens.

A intermitência e variação da produção de energia elétrica, por parte das centrais de energia renovável, devem-se a estas estarem dependentes dos fenómenos estocásticos da natureza. Estes desequilíbrios são, por norma, compensados pela reserva instantânea de potência. O armazenamento de energia apresenta uma resposta rápida a este género de solicitações e não são emitidos gases poluentes para a atmosfera, ao contrário das soluções convencionais (Zobaa, 2013).

As centrais de energia renovável encontram-se, muitas vezes, situadas em locais remotos, que necessitam de longas linhas de transmissão que, por vezes, não têm capacidade de escoar a energia necessária. Assim, o armazenamento de energia permite o descongestionamento das linhas, sem que seja necessário desperdiçar energia (Zobaa, 2013).

O facto das centrais de energia renovável não produzirem energia conforme as solicitações dos consumidores, mas sim em função da disponibilidade da sua energia primária, gera desfasamento entre a produção e o consumo. Assim, as unidades de armazenamento de energia apresentam-se como a chave para conciliar a produção e o consumo, armazenando energia nas horas de baixa demanda, para depois ser injetada na rede quando é necessário. A intermitência das energias renováveis também pode criar problemas de falha de alimentação. Assim, as unidades de armazenamento garantem um contínuo fornecimento de energia. Deste modo, não expõe os consumidores à volatilidade dos preços da energia (Zobaa, 2013).

Por fim, o armazenamento de energia beneficia ainda a estabilidade do sistema suprimindo as variações, absorvendo e injetando energia em curtos espaços de tempo, quando necessário (Zobaa, 2013).

1.4.5. Transportes

A maior parte dos veículos motorizados utilizam a energia química de combustíveis fósseis para se locomoverem, armazenando esta energia nos respetivos depósitos. No entanto, esta situação tem gerado problemas de sustentabilidade, devido às questões ambientais e à crescente escassez destes combustíveis. Deste modo, tem-se vindo a procurar combustíveis alternativos e novas formas de armazenar energia. Para que os sistemas de armazenamento de energia sejam competitivos é necessário que estes sejam minimamente seguros, fáceis de manusear, operar e recarregar, e que apresentem uma densidade energética relativamente alta.

A elevada densidade energética do petróleo e seus derivados torna esta questão num desafio de complexa resolução. De facto, um automóvel com um depósito de 85 litros de combustível armazena cerca de 3×10^9 kJ, o que permite, em média, uma autonomia entre 400 a 600 km (Ter-Gazarian, 2011). O crescente desenvolvimento dos sistemas de armazenamento de energia têm vindo a afirmar-se como uma alternativa. Atualmente, já existem no mercado automóveis 100% elétricos, que utilizam baterias eletroquímicas. Por norma, estes carregam as baterias durante a noite, para depois consumirem a energia armazenada durante o dia, o que de certa forma ajuda a nivelar a curva do consumo energético. As baterias apresentam já de si elevada eficiência, mas, para além disto, estes veículos aproveitam a

energia de travagem das rodas. Deste modo, pode afirmar-se que estes veículos apresentam um maior rendimento energética do que os convencionais. No entanto, a autonomia continua a ser uma grande desvantagem, pois a densidade energética destes sistemas continua a ser inferior à de um depósito de combustível. Daí, terem sido desenvolvidas soluções híbridas. Por outro lado, as baterias são um dispositivo relativamente caro, o que aumenta o custo total do veículo em cerca de 10 %. Assim, pode concluir-se que ainda é necessário mais investigação e investimento nesta área, ao ponto de ser possível a desvinculação aos combustíveis fósseis.

Outras soluções, como veículos alimentados a hidrogénio, não provocam a emissão de substâncias nocivas para a atmosfera, mas apresentam a dificuldade de armazenamento de hidrogénio, o que constitui um sério problema, para além da produção deste gás continuar a ser extremamente cara.

1.4.6. Conclusão

Como se pode ver, a lista de benefícios e aplicações do armazenamento de energia elétrica é bastante extensa. Deste modo, torna-se clara a necessidade de implementação de políticas de aposta em sistemas de armazenamento de energia. Quer a nível económico quer a nível ambiental, todos os sistemas de energia elétrica beneficiarão largamente com o armazenamento de energia. Por um lado, o desperdício de energia será menor, por outro, a emissão de gases nocivos para a atmosfera diminuirá. Em suma, o resultado traduzir-se-á numa melhor gestão dos recursos energéticos, e por consequência, numa melhor qualidade de vida da população.

2. Tecnologias de armazenamento de energia

Neste capítulo serão enunciadas as principais tecnologias de armazenamento de energia. Também será feita uma comparação destas em função da maturidade da tecnologia, índices de potência e tempo de descarga, duração de armazenamento, custo de capital, eficiência do ciclo, densidade de potência e de energia e, por fim, tempo de vida e de ciclo. Assim, as tecnologias apresentadas serão:

- Armazenamento por bombagem de água (ABA);
- Armazenamento por ar comprimido (AAC);
- Baterias;
- Células de combustível;
- Baterias de caudal;
- Supercondutores magnéticos (SCM);
- Volantes de inércia;
- Condensadores e super condensadores;
- Armazenamento de energia térmica (AET);

2.1. Características das unidades de armazenamento de energia elétrica

Fundamentalmente, podem classificar-se as unidades de armazenamento de energia segundo dois critérios: função e forma. No que diz respeito à função existem unidades que são mais indicadas para garantir qualidade e confiança energética, devido a apresentarem elevados índices de potência, mas um teor energético relativamente baixo, e outras que são mais interessantes para desempenhar funções de gestão de energia. Na tabela 2.1 encontram-se agrupadas as diferentes unidades de armazenamento de energia segundo a sua função.

Tabela 2.1 Classificação das diferentes tecnologias quanto à função

Qualidade e confiança energética	Gestão de energia
Super condensadores, supercondutores magnéticos, volantes de inércia, baterias	Armazenamento por bombagem de água, armazenamento por ar comprimido, baterias de grande escala, células de combustível, combustíveis solares, armazenamento de energia térmica

Embora não seja fácil, nem barato, armazenar diretamente energia elétrica, é possível armazenar noutras formas de energia, para mais tarde serem reconvertidas em eletricidade. Deste modo, podem classificar-se quanto à forma de armazenamento:

- Armazenamento de energia elétrica: armazenamento de energia electroestática inclui condensadores e super condensadores; armazenamento de energia magnética inclui supercondutores magnéticos;

- Armazenamento de energia mecânica: armazenamento de energia cinética inclui volantes de inércia; armazenamento de energia potencial inclui armazenamento por bombagem de água e armazenamento de ar comprimido;
- Armazenamento de energia química: armazenamento de energia eletroquímica inclui baterias convencionais, tais como baterias de chumbo-ácido, níquel-hidreto metálico e íões de lítio, e baterias de caudal, tais como de brometo de zinco, e vanádio; armazenamento de energia química inclui células de combustível; armazenamento de energia termoquímica inclui combustíveis solares;
- Armazenamento de energia térmica: armazenamento de energia de baixa temperatura inclui aquíferos de baixa temperatura e armazenamento de energia criogénico; armazenamento de energia de alta temperatura inclui sistemas de calor sensível e sistemas de calor latente.

2.2. Descrição

2.2.1. Armazenamento por bombagem de água (ABA)

O sistema de armazenamento de energia por bombagem de água aproveita a energia potencial provocada pela diferença de alturas entre dois reservatórios de água. Assim, durante as horas de pico, a água no reservatório superior é turbinada, de forma a produzir energia elétrica. Nas horas fora de pico, a água é bombeada para o reservatório superior, onde fica armazenada até que haja uma nova solicitação energética (Zobaa, 2013). Esta tecnologia está, normalmente, associada a grandes barragens, mas também pode ser implementada em reservatórios subterrâneos (Chen et al., 2009).

Este sistema é basicamente constituído por dois reservatórios a cotas diferentes, o motor/gerador e a bomba/turbina. A bombagem de água é um sistema que pode entrar em funcionamento em apenas alguns minutos e a capacidade de energia armazenada está diretamente dependente do tamanho dos reservatórios e da diferença de cotas (Zobaa, 2013).

O sistema de armazenamento de energia por bombagem de água é uma tecnologia que apresenta um elevado grau de maturidade, a capacidade de armazenar energia durante longos períodos de tempo, rendimento elevado e um baixo custo de capital por unidade de energia. De facto, tendo em conta os fenómenos de evaporação e as perdas de conversão, entre 71% a 85% da energia usada na bombagem da água para o reservatório superior pode ser recuperada. Este sistema apresenta um valor de potência de saída da ordem dos 1000 MW, sendo o que consegue disponibilizar maior quantidade de energia por unidade de tempo, em relação aos restantes sistemas de armazenamento de energia. Deste modo, as principais aplicações desta tecnologia são: gestão energética, controlo de frequência e provisão de reserva de energia (Chen et al., 2009).

As principais desvantagens da implementação desta tecnologia de armazenamento de energia prendem-se com a escassez de locais que apresentem as características geográficas necessárias, com o elevado custo (centenas de milhares de milhões de euros) e tempo de construção (tipicamente 10 anos) e ainda os problemas ambientais que provocam: remoção de árvores e vegetação, inundação de grandes áreas(Chen et al., 2009).

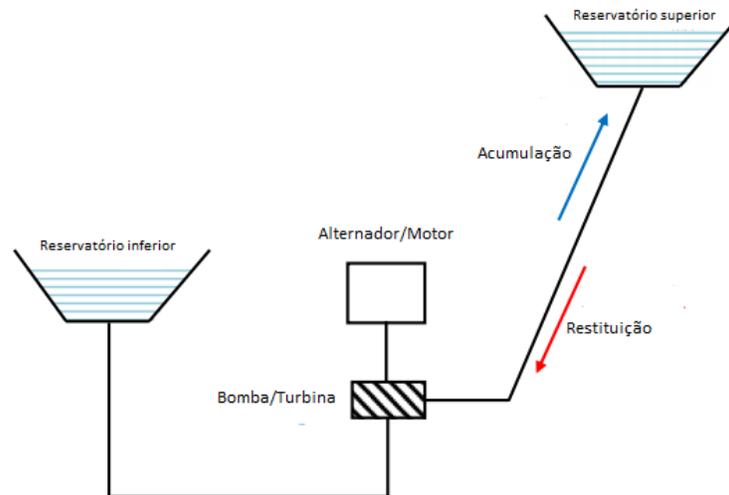


Figura 2.1- Esquema de um sistema ABA (Kousksou et al., 2013).

2.2.2. Armazenamento por ar comprimido (AAC)

Os sistemas de armazenamento de energia por ar comprimido consistem em pressurizar ar em reservatórios subterrâneos (tipicamente minas de sal, de minérios ou aquíferos), que será turbinado quando houver uma solicitação energética. Este sistema é o único que está comercialmente disponível, para além do de bombagem de água, que tem a capacidade de debitar potências superiores a 100 MW (Zobaa, 2013).

Um sistema de armazenamento por ar comprimido funciona com base numa turbina a gás convencional. Em períodos de baixo consumo, o sistema comprime o ar para um reservatório subterrâneo a uma pressão entre 4 a 8 MPa, com o auxílio de compressores e arrefecedores intermédios. Na maior parte dos casos só há uma expansão e por isso o ar que sai do reservatório passa pela câmara de combustão sendo no seu seio injetado combustível que é posteriormente queimado. Então os gases de combustão expandem-se na turbina com a consequente produção de trabalho (ver figura 2.2) (Greenblatt et al., 2007). O calor libertado é em grande parte aproveitado através de recuperadores, antes de ser libertado para a atmosfera (Chen et al., 2009).

O sistema de armazenamento por ar comprimido apresenta a capacidade de armazenar energia durante longos períodos de tempo (superiores a um ano), índices de potência da ordem dos 50- 300 MW, uma eficiência entre 70% a 89% e um custo de capital entre 300 a 600 euros por KW, dependendo das condições de armazenamento subterrâneas (Chen et al., 2009).

O maior obstáculo na implementação destes sistemas é a dificuldade em encontrar locais que apresentem condições favoráveis. Por outro lado, como estão dependentes de centrais de turbinas a gás, libertam gases nocivos para a atmosfera (Chen et al., 2009).

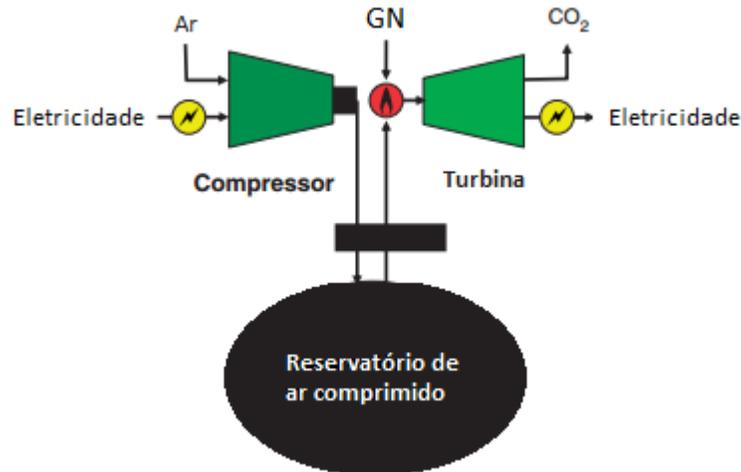


Figura 2.2- Esquema de um sistema AAC (Greenblatt et al., 2007).

2.2.3. Baterias

As baterias recarregáveis (ou baterias secundárias) são das formas mais antigas de armazenamento de energia. Estas armazenam energia sob a forma de energia química. Este tipo de sistema de armazenamento de energia é constituído por dois elétrodos, o ânodo (negativo) e o cátodo (positivo), e um eletrólito, que permite o escoamento de iões. Durante a descarga, ocorrem reações eletroquímicas em ambos os polos. No ânodo ocorre uma reação de oxidação, na qual este liberta iões positivos, através do eletrólito, e eletrões pelo circuito externo. Por outro lado, no cátodo ocorre em simultâneo a reação oposta (redução), consumindo iões a partir do circuito interno e eletrões a partir do circuito externo. O processo oposto ocorre quando a bateria é recarregada (Ter-Gazarian, 2011).

Existe uma grande variedade de baterias eletroquímicas (baterias de ácido de chumbo, níquel-cádmio/NiCd, sulfureto de sódio/NaS, cloreto de sódio-níquel/ZEBRA, níquel-ferro/Ni-Fe, metal-ar, iões de Lítio/iões-Li etc). Estas apresentam inúmeras aplicações, não só conferem flexibilidade e benefícios ambientais, mas também garantem bastantes benefícios aos sistemas de energia elétrica. As baterias têm uma resposta muito rápida às solicitações e garantem a estabilidade do sistema. Normalmente, apresentam poucas perdas e podem ter elevado rendimento energético (60-95%). Contudo, apresentam baixa densidade energética, baixos índices de potência, elevados custos de manutenção e um tempo de vida relativamente curto. Para além disto, algumas são constituídas por materiais tóxicos (Chen et al., 2009).

2.2.4. Baterias de caudal

Uma bateria de caudal é um tipo de bateria secundária recarregável, na qual a energia é armazenada em eletrólitos líquidos. Os eletrólitos contêm espécies electro ativas dissolvidas e ao serem bombeados para o reator, convertem energia química em elétrica (Barnes e Levine, 2011). Os eletrólitos encontram-se em tanques distintos, separados por uma membrana de seleção de iões que faz parte da constituição da célula eletroquímica.

A principal vantagem das baterias de caudal é o facto de os índices de potência e energia serem independentes. A energia armazenada é dependente do tamanho dos tanques onde os eletrólitos se

encontram, ao passo que a potência debitada depende apenas do tamanho dos reatores. Isto permite criar soluções personalizadas. As baterias de caudal podem ser completamente descarregadas, sem que haja qualquer problema para a célula (Kousksou et al., 2013). Por outro lado, como os eletrólitos estão armazenados separadamente, estes acumuladores eletroquímicos apresentam baixas taxas de auto descarga (Zobaa, 2013). Estes sistemas apresentam longo tempo de vida (o tempo de vida é definido pelo tempo de vida da membrana de seleção de iões), flexibilidade de operação, um dimensionamento modular e um custo moderado (Kousksou et al., 2013).

Como principais desvantagens pode enunciar-se a baixa densidade energética, que é limitada pela solubilidade das espécies electro ativas, e a longevidade da membrana, que pode provocar a contaminação da célula (Kousksou et al., 2013).

As principais baterias de fluxo existentes são: Baterias de oxidação redução de vanádio (BORV), baterias de brometo de zinco (BBZ) e as baterias de brometo de polissulfureto (BBPS).

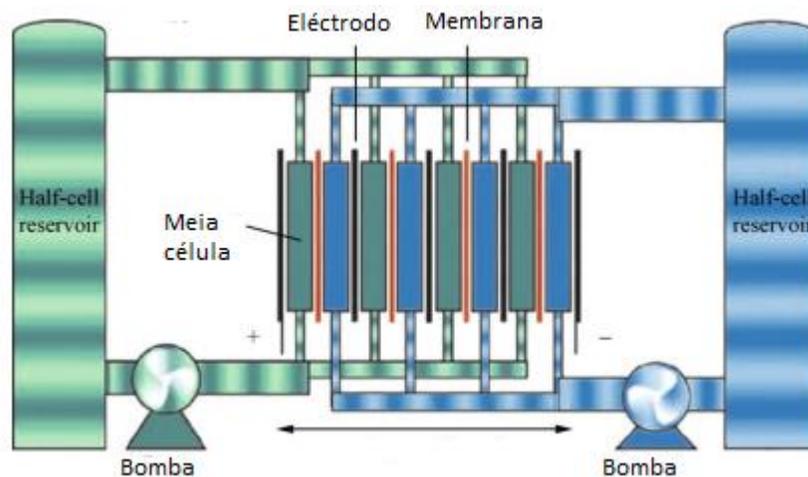


Figura 2.3- Esquema de uma bateria de caudal (Chen et al., 2009).

2.2.5. Células de combustível

Uma célula de combustível é um dispositivo de conversão de energia eletroquímica. A produção de energia é feita através da reação que ocorre entre o combustível e o oxidante. O combustível pode ser hidrogénio, hidrocarbonetos, álcoois e até metais; os oxidantes podem ser ar, cloro ou dióxido de cloro. Existem diversas combinações que podem utilizadas (Chen et al., 2009).

Sistemas de armazenamento de energia que utilizam células de combustível apresentam um subsistema que consome energia fora de pico para processar a eletrólise da água, de modo obter hidrogénio. Assim, quando ocorre uma demanda energética, a célula de combustível consome o hidrogénio armazenado, produzindo energia elétrica (Kousksou et al., 2013).

As células de combustível a hidrogénio apresentam como vantagem a sua elevada densidade energética, capacidade de fazer inúmeras cargas e descargas (cerca de 20 000). Também são bastante moduláveis e simples, daí terem aplicações tanto em pequena como em grande escala. Como características menos positivas pode salientar-se o elevado custo e o baixo rendimento global (20 a 50%) (Kousksou et al., 2013), se bem que em princípio é superior ao motor térmico.

Nesta categoria distinguem-se diferentes células de combustível: células de combustível de membrana de permuta iônica (Proton Exchange Membrane Fuel Cells – PEMFC), células de combustível alcalinas (Alkaline Fuel Cells – ACF), células de combustível de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells – PAFC), células de combustível de metanol direto (DMFC), células de combustível carbonato fundido (MCFC), células de combustível de óxido sólido (SOFC).

2.2.6. Volantes de inércia

Os volantes de inércia são unidades de armazenamento de energia, que aproveitam o momento angular de um corpo em rotação. Um motor transmite energia cinética ao volante de inércia, de modo que este armazene energia. Quando a energia é necessária, o motor passa a funcionar como um gerador e produz eletricidade a partir da energia rotacional do volante de inércia (Chen et al., 2009). O corpo rotativo está apoiado em dois rolamentos magnéticos para diminuir a fricção quando este atinge altas velocidades. Por outro lado, toda a estrutura é alimentada por um sistema de vácuo, para reduzir o atrito do ar. A energia cinética armazenada é proporcional à massa do corpo e ao quadrado da velocidade angular (Kousksou et al., 2013). A potência debitada depende do motor/gerador (Chen et al., 2009).

Existem dois tipos de volantes de inércia: os volantes de inércia convencionais, com rotor em metal e baixa velocidade de rotação (6000 rpm) e os volantes de inércia avançados, que são constituídos por ligas de polímeros e apresentam velocidades de rotação da ordem de $10^4 - 10^6$ rpm. O preço de volante de inércia de baixa velocidade pode ser cinco vezes menor que um de alta velocidade. Este sistema de armazenamento de energia é adequado para responder a solicitações de média e alta potência (kW a MW) em curtos espaços de tempo, apresentando uma elevado rendimento energético (90 a 95%). Para além disto, os volantes de inércia têm capacidade para fazer inúmeros ciclos de carga/descarga, um longo tempo de vida útil (mais de 20 anos) e não representam qualquer ameaça para o meio ambiente (Kousksou et al., 2013).

Como desvantagens deste sistema de armazenamento podemos enunciar a baixa densidade energética e as perdas por espera. Os volantes de inércia apresentam uma auto descarga de 20% por hora. Daí estes sistemas não serem adequados para armazenarem energia durante longos períodos de tempo (Kousksou et al., 2013).

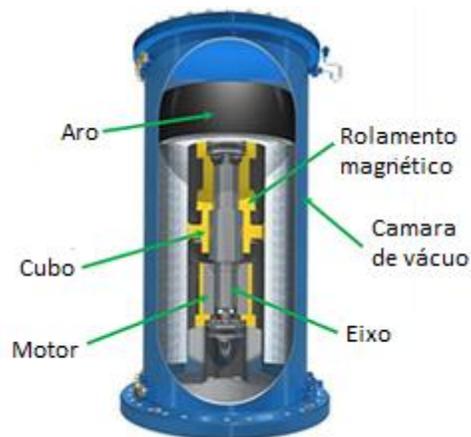


Figura 2.4- Volante de inércia (Association, 2014).

2.2.7. Condensadores e super condensadores

Os condensadores são a forma mais direta de armazenar energia elétrica. Um condensador é constituído por dois pratos metálicos, separados por uma camada não condutora chamada dielétrico. Quando um dos pratos fica sujeito a uma carga devido a uma fonte de corrente contínua, o outro fica induzido com uma carga oposta (Chen et al., 2009). Os fatores que determinam a capacitância são o tamanho dos pratos, a distância entre eles e o tipo de material usado no dielétrico. Para armazenar elevadas quantidades de energia é necessário que a área do dielétrico seja muito grande. Este facto torna-os pouco atrativos (Kousksou et al., 2013).

No entanto, os recentes desenvolvimentos nesta área levaram ao desenvolvimento dos super condensadores. Estes apresentam uma maior capacitância e uma maior densidade energética. O princípio de funcionamento dos super condensadores é o mesmo dos condensadores convencionais, sendo o material isolante constituído por um eletrólito condutor de iões líquidos em vez de um dielétrico sólido convencional. Esta diferença permite obter condensadores com um formato muito mais compacto (Kousksou et al., 2013).

Os super condensadores apresentam a capacidade de debitar muita potência. Os modelos mais recentes apresentam valores da ordem dos 50- 100 KW. O número de cargas e descargas é praticamente ilimitado, mas a taxa de transferência de energia em operação cíclica rápida é limitada. O tempo de vida útil é bastante longo (cerca de 10 anos). No entanto, apresentam um elevado grau de auto descarga, não sendo, por isso, muito apropriados para longos períodos de armazenamento. São ainda um dispositivo extremamente caro (cinco vezes superior a uma bateria ácido de chumbo) (Kousksou et al., 2013).

2.2.8. Supercondutores magnéticos (SCM)

O sistema de armazenamento de energia por supercondutores magnéticos é um sistema que armazena energia num campo magnético. O armazenamento é obtido através da indução de uma bobine por corrente contínua. A bobine é constituída por cabos supercondutores que trabalham a uma temperatura muito baixa (-270 °C), de modo a apresentarem uma resistência praticamente nula (Kousksou et al., 2013).

Este sistema de armazenamento apresenta elevado rendimento, tipicamente 97%, e uma resposta extremamente rápida de apenas alguns milissegundos. Relativamente ao tempo de vida útil, este é considerado relativamente longo. Estas características fazem dos supercondutores magnéticos um sistema de armazenamento adequado para solucionar problemas de qualidade de potência e estabilidade de voltagem (Kousksou et al., 2013).

Como principais desvantagens pode apontar-se o elevado custo (em grande parte devido à elevada sofisticação do sistema de arrefecimento) e a criação fortes campos magnéticos que podem gerar problemas ambientais (Kousksou et al., 2013).

2.2.9. Armazenamento de energia térmica (AET)

O armazenamento de energia térmica consiste na utilização de materiais que têm a capacidade de permanecer a altas ou a baixas temperaturas dentro de recipientes isolados. Estes sistemas

abrangem um vasto espectro de aplicações, incluindo a geração de eletricidade, através da associação de máquinas térmicas (Chen et al., 2009).

O armazenamento de energia térmica está dividido em dois grandes grupos: os de alta (AET-AT) e de baixa temperatura (AET-BT). Nos sistemas AET-BT pode distinguir-se o armazenamento de energia térmica de aquíferos a baixa temperatura (AET-ABT) e o armazenamento de energia de criogénico (AEC).

O sistema consome eletricidade para alimentar uma resistência ou um sistema de refrigeração para aquecer ou arrefecer o material que vai armazenar a energia térmica. O rendimento destes sistemas ronda os 30-60%, mas apresenta vantagens a nível ambiental e pode ser uma mais-valia para edifícios (Zobaa, 2013).

2.3. Comparação das diferentes tecnologias de armazenamento de energia elétrica

2.3.1. Maturidade da tecnologia

A maturidade das tecnologias de armazenamento de energia elétrica pode ser dividida em três categorias: maduras, desenvolvidas e em desenvolvimento(Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

As tecnologias que são usadas há mais de 100 anos são consideradas maduras. Pode distinguir-se, entre outros, armazenamento por bombagem de água e as baterias ácido chumbo (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

As tecnologias desenvolvidas são AAC, NiCd, NaS, ZEBRA, iões-Li, baterias de caudal, supercondutores magnéticos, condensadores, super condensadores, volantes de inércia, AET-AT e AET-ABT. Todas estas tecnologias estão perfeitamente desenvolvidas e encontram-se disponíveis no mercado. No entanto, não são muito comuns, ou até inexistentes, em aplicações de grande escala. Para se tornarem mais competitivas e credíveis necessitam de mais estudos e testes por parte das companhias de eletricidade e dos mercados (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

As tecnologias em desenvolvimento não são completamente viáveis do ponto de vista comercial, mas são tecnicamente possíveis. Neste grupo podem distinguir-se as células de combustível, as baterias metal-ar, combustíveis solares e o AEC. No entanto, estas tecnologias apresentam grande potencial e estão a ser desenvolvidas por inúmeras instituições (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

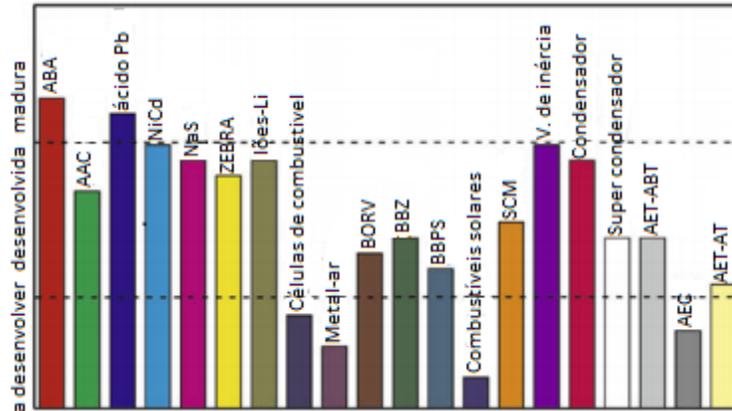


Figura 2.5- Comparação do grau de maturidade das diferentes tecnologias (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

2.3.2. Índices de potência e tempo de descarga

Consoante o índice de potência dos sistemas de armazenamento de energia elétrica, estes podem desempenhar diferentes papéis na resposta às diferentes solicitações. Deste modo, apresenta-se na tabela 2.2 os índices de potência das várias tecnologias (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Tecnologias como ABA ou AAC apresentam índices de potência superiores a 100 MW e são apropriadas para armazenar energia durante horas, dias ou meses. Estas características tornam-nas apropriadas para desempenhar papéis de gestão de energia a grande escala, tais como nivelar a carga, reserva de carga ou de potência e acompanhamento das evoluções de carga. Por outro lado, baterias de grande porte, baterias de caudal e AET são adequadas para gestão energética a média escala, pois apresentam índices de potência da ordem dos 10-100 MW (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Volantes de inércia, algumas baterias, supercondutores magnéticos, condensadores e super condensadores têm uma resposta rápida, da ordem dos milissegundos. Deste modo, são muito utilizadas para garantir a qualidade da potência, respondendo a quedas bruscas de tensão, mitigação de transitórios e fontes ininterruptas de potência (UPS - uninterruptible power supply) de curta duração. Os valores típicos de potência deste género de aplicações são inferiores a 1 MW (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Por fim, baterias, baterias de caudal, células de combustível são utilizadas para trazer potência, devido ao seu tempo de resposta relativamente curto (mais ou menos 1 segundo) e o seu tempo de descarga ser relativamente longo (horas). Estas tecnologias apresentam índices de potência da ordem dos 100 kW-10 MW (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

2.3.3. Duração de armazenamento

Como se pode ver pela tabela 2.2, tecnologias como ABA, AAC, células de combustível, baterias metal-ar, baterias de caudal e combustíveis solares apresentam uma auto descarga muito reduzida, o que as torna adequadas para armazenar energia durante longos períodos de tempo. Baterias ácido chumbo, NiCd e armazenamento de energia térmica apresentam um rácio de auto descarga médio, o que as torna apropriadas para um armazenamento de energia não superior a dez dias (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

NaS, ZEBRA, SCM, condensadores e super condensadores apresentam elevados percentagens de auto descarga (10-40%). Este facto não permite que estes sistemas armazenem energia num período superior a algumas horas. É de salientar que os sistemas NaS e ZEBRA apresentam estes valores devido à necessidade de se auto aquecerem (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Por fim, os volantes de inércia descarregam-se completamente ao fim de um dia. Assim, não deverão armazenar energia por um período superior a dez minutos (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Tabela 2.2 -Comparação dos índices de potência e tempo de descarga, duração de armazenamento e custo capital das diferentes tecnologias de armazenamento (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Sistemas	Índices de potência e tempo de descarga		Duração de armazenamento		Custo capital		
	Índices de potência	Tempo de descarga	Auto descarga/dia	Tempo de armazenamento apropriado	\$/kW	\$/kWh	\$/kWh -por ciclo
ABA	100-5000 MW	1-24h+	Mt pequena	Horas-meses	600-2000	5-100	0,1-1,4
AAC	5-300 MW	1-24h+	Pequena	Horas-meses	400-800	2-50	2-4
Acido chumbo	0-20 MW	Segundos-horas	0,1-0,3%	Minutos-dias	300-600	200-400	20-100
NiCd	0-40MW	Segundos-horas	0,2-0,6%	Minutos-dias	500-1500	800-1500	20-100
NaS	50KW-8MW	Segundos-horas	~20%	Segundo-horas	1000-3000	300-500	8-20
ZEBRA	0-300kW	Segundos-horas	~15%	Segundos-horas	150-300	100-200	5-10
lões-Li	0-100kW	Minutos-horas	-	Minutos-dias	1200-4000	600-2500	15-100
Células de combustível	0-50MW	Segundos-24h+	~0%	Horas-meses	10000+		6000-20000
Metal-ar	0-10kW	Segundos-24h+	Mt pequena	Horas-meses	100-250	10-60	
BORV	30kW-3MW	Segundos-10h	Pequena	Horas-meses	600-1500	150-1000	5-80
BBZ	50kW-2MW	Segundos-10h	Pequena	Horas-meses	700-2500	150-1000	5-80
BBPS	1-15MW	Segundos-10h	Pequena	Horas-meses	700-2500	150-1000	5-80
Combustíveis solares	0-10MW	1-24h+	~0%	Horas-meses	-	-	-
SCM	100KW-10MW	Milissegundos —8s	10-15%	Minutos-horas	200-300	1000-10000	
Volantes de inércia	0-250kW	Milissegundos —15m	100%	Segundos-minutos	250-350	1000-5000	3-25
Condensador	0-50kW	Milissegundos —60m	40%	Segundos-horas	200-400	500-1000	
Super condensador	0-300kW	Milissegundos —60m	20-40%	Segundos-horas	100-300	300-2000	2-20
AET-ABT	0-5MW	1-8h	0,5%	Minutos-dias	-	20-50	
AEC	100KW-300MW	1-8h	0,5-1%	Minutos-dias	200-300	3-30	2-4

2.3.4. Custo de capital

Ainda na tabela 2.2 pode-se ver o custo por kW, kWh e por kWh por ciclo. O custo de um sistema de armazenamento de energia é um dos fatores cruciais na escolha do equipamento. Todos estes custos apresentados na tabela 2.2 foram divididos pela energia útil debitada pela máquina. O custo por ciclo é definido como o custo por unidade de energia dividido pelo ciclo de vida, que é das melhores formas de avaliar o armazenamento de energia em aplicações em que haja constantes cargas e descargas. Por exemplo, apesar das baterias ácido chumbo serem das bastante baratas, estas podem não ser as mais apropriadas para gestão de energia, visto que apresentam um ciclo de vida relativamente baixo (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Os sistemas ABA, baterias metal-ar, AAC e AETs apresentam o menos custo por kWh. As baterias metal-ar podem parecer as mais indicadas, visto que têm uma elevada densidade energética e baixo custo. No entanto, apresentam um ciclo de vida bastante reduzido e a tecnologia encontra-se pouco desenvolvida. De entre as tecnologias desenvolvidas, o AAC é a que apresenta menor custo por kW. O custo de capital das baterias convencionais e baterias de caudal é ligeiramente superior aos sistemas

ABA, no entanto, este desfasamento está a diminuir. Os SCM, volantes de inércia, condensadores e super condensadores são adequados para aplicações de curta duração e elevada potência, visto que são relativamente baratos em termos de potência debitada, mas são caros do ponto de vista de capacidade de armazenamento de energia (Chen et al., 2009, Zobia, 2013).

O custo por kWh por ciclo dos sistemas ABA e AAC são os mais baixo de todos, em contraste com o das baterias que constituem valores bastante mais elevados, que têm vindo a decrescer nos últimos anos. O AEC pode vir a ser uma tecnologia promissora, mas atualmente não existe nenhum dispositivo no mercado. As células de combustível apresentam os valores mais elevados e ainda vai demorar algum tempo até se tornarem competitivos (Chen et al., 2009, Zobia, 2013).

Estes valores aqui apresentados são apenas aproximados e não podem ser interpretados como absolutos.

2.3.5. Rendimento do ciclo

Na figura 2.6 está ilustrado o rendimento de um ciclo carga e descarga para os diferentes sistemas de armazenamento de energia. O rendimento de um ciclo é a razão entre a energia de saída e a de entrada, sem ter em consideração o fenómeno de auto descarga. Assim, pode dividir-se o rendimento do ciclo dos sistemas de armazenamento de energia elétrica em três categorias (Chen et al., 2009, Zobia, 2013):

Rendimento muito elevado: SCM, volantes de inércia, super condensadores e baterias de iões de lítio apresentam uma eficiência superior a 90%.

Rendimento elevado: ABA, AAC, baterias (exceto iões de lítio), baterias de caudal, condensadores convencionais têm rendimentos da ordem dos 60-90%.

Rendimento baixo: Células de combustível, baterias metal-ar, combustíveis solares e AET apresentam um rendimento global inferior a 60%, principalmente devido ao facto de haver muitas perdas associadas à conversão da corrente alternada.

A relação entre o rendimento e o custo é um aspeto a ter em consideração. De facto, tecnologias que apresentam baixo rendimento e baixo custo, podem ser tão competitivas como as de elevado rendimento e elevado custo.

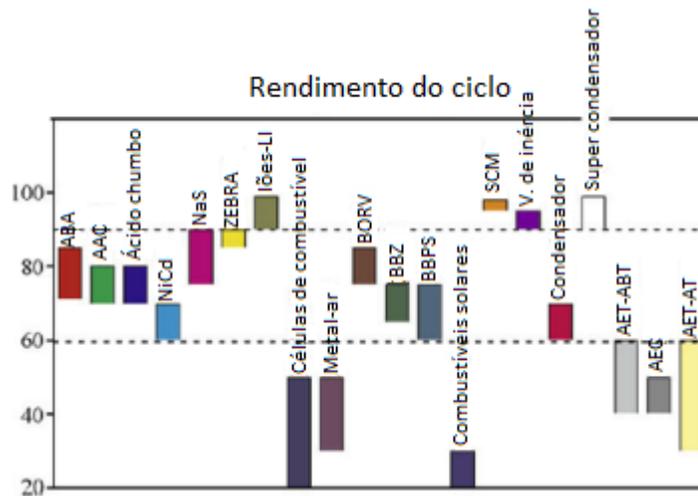


Figura 2.6 - Comparação do rendimento do ciclo das várias tecnologias de armazenamento de energia (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

2.3.6. Densidade energética e de potência

A potência específica (W/kg ou W/L) é a razão entre a potência debitada e o volume ou massa do dispositivo. A energia específica (Wh/kg ou Wh/L) é calculada a partir do quociente entre a energia armazenada e o volume ou massa. O volume do dispositivo de armazenamento de energia engloba todas as partes do sistema de armazenamento de energia elétrica, incluindo o elemento de armazenamento de energia, acessórios e estrutura de suporte e o sistema de inversão. Analisando a tabela 2.3, pode observar-se que as células de combustível, baterias metal-ar e os combustíveis solares apresentam elevada densidade energética, embora a eficiência do ciclo seja bastante baixa. Tecnologias como baterias, AET e AAC têm uma densidade energética média. Já os sistemas ABA, SCM, condensadores, super condensadores e volantes de inércia são considerados os mais baixos, com valores inferiores de 30Wh/kg. Contudo, as densidades de potência dos SCM, condensadores, super condensadores e volantes de inércia são bastante elevadas, o que os torna adequados para aplicações de qualidade de potência. As baterias NaS, ZEBRA e íões-Li têm uma densidade energética superior à maior parte das baterias convencionais, em contraste com as baterias de caudal que apresentam valores um pouco mais baixos. No entanto, deve ser tomado em consideração que, consoante os fabricantes, o valor das densidades de potência e de energia podem variar (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

2.3.7. Tempo de vida útil e de ciclo

Na tabela 2.3 é ainda comparado o tempo de vida útil e de ciclo. Sistemas que consistem em tecnologia elétrica, como SMC, condensadores e super condensadores, têm longos ciclos de vida, normalmente superiores a 20000. Sistemas de armazenamento mecânico e térmico, como ABA, AAC, volantes de inércia e AET também apresentam longos ciclos de vida. O tempo de vida de tecnologias que consistem em sistemas mecânicos convencionais depende principalmente do tempo de vida das suas componentes mecânicas. Em contraste, as baterias, baterias de caudal e células de combustível, por estarem sujeitas à deterioração química, têm um tempo de vida útil mais reduzido. As baterias metal-ar são as que sobrevivem a menos ciclos, apenas algumas centenas, e claramente precisam de mais investigação (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Tabela 2.3-Comparação da densidade energética e de potência, tempo de vida e de ciclo e influência no ambiente das diferentes tecnologias de armazenamento (Chen et al., 2009, Zobaa, 2013).

Sistemas	Densidade energética e de potência				Tempo de vida e de ciclo		Influência no ambiente
	Wh/kg	W/kg	Wh/L	W/L	Tempo de vida [anos]	Tempo de ciclo [ciclos]	Influência
ABA	0,5-1,5		0,5-1,5		40-60		Negativo
AAC	30-60		3-6	0,5-2	20-40		Negativo
Acido chumbo	30-50	75-300	50-80	10-400	5-15	500-1000	Negativo
NiCd	50-75	150-300	60-150		10-20	2000-2500	
NaS	150-240	150-230	150-250		10-15	2500	
ZEBRA	100-120	150-200	150-180	220-300	10-14	2500+	
lões-Li	75-200	150-315	200-500		5-15	1000-10000	
Células de combustível	800-10000	500+	500-3000	500+	5-15	1000+	Negativo
Metal-ar	150-3000		500-10000			100-300	Pequeno
BORV	10-30		16-33		5-10	12000+	Negativo
BBZ	30-50		30-60		5-10	2000+	
BBPS	-	-			10-15		
Combustíveis solares	800-100000		500-10000				Benigno
SCM	0,5-5	500-2000	0,2-2,5	1000-4000	20+	100000+	Negativo
Volantes de inércia	10-30	400-1500	20-80	1000-2000	~15	20000+	Quase nenhuma
Condensador	0,05-5	~100000	2-10	100000+	~5	50000+	Pequena
Super condensador	2,5-15	500-5000	10-30		20+	100000+	Pequena
AET-ABT	80-120		80-120		10-20		Pequena
AEC	150-250	10-30	120-200		20-40		Positiva
AET-AT	80-200		120-500		5-15		Pequena

3. Armazenamento de energia eletroquímica

3.1. Baterias

Uma bateria é um dispositivo que converte diretamente energia química, contida nos seus materiais ativos, em energia elétrica, através de uma reação eletroquímica de oxidação-redução (redox). No caso de baterias recarregáveis (baterias secundárias), estas são recarregáveis pelo processo inverso. Este tipo de reação envolve a transferência de elétrons de um material para o outro através de um circuito elétrico. Em outros géneros de reações não eletroquímicas, tais como oxidação ou combustão, a transferência de elétrons ocorre diretamente e apenas há calor envolvido. Deste modo, as baterias eletroquímicas não estão limitadas pelo rendimento do ciclo de Carnot (segunda lei da termodinâmica), como no caso dos motores de combustão (Vincent e Scrosati, 1997).

A unidade eletroquímica mais básica é denominada por célula. Por norma, uma bateria é constituída por várias células, ligadas em série ou em paralelo, ou ambas, dependendo da voltagem e capacidade requeridas. Assim, uma célula é essencialmente constituída por:

1. O ânodo ou eléctrodo negativo – liberta electrões para o circuito externo e é oxidado durante a reação eletroquímica.
2. O cátodo ou eléctrodo positivo – aceita electrões do circuito externo e é reduzido durante a reação eletroquímica.
3. O eletrólito – é a componente que possibilita a transferência de iões entre o ânodo e o cátodo.

Diversas combinações entre os materiais que constituem o ânodo e o cátodo de uma célula podem ser apresentadas. A conjugação destes materiais devem tornar a célula o mais leve possível e conferir uma elevada voltagem e capacidade. No entanto, nem sempre é prático fazer tais combinações devido aos outros componentes da célula, fenómenos de polarização, dificuldade de manuseamento, custo elevado, e outros problemas (Reddy e Linden, 2002).

A seleção do ânodo deve ter em consideração as seguintes características: eficiência como agente reductor, elevada capacidade de saída (Ah/g), boa condutividade, estabilidade, baixo custo e facilidade na fabricação.

O cátodo deve ser um bom agente oxidante, estável na presença do eletrólito e apresentar uma boa voltagem de funcionamento.

O eletrólito deve apresentar boa condutividade iónica, mas não deve apresentar condutividade elétrica, pois provocaria curto-circuito interno. Não deve reagir com os materiais dos eléctrodos, a temperatura deve ter pouca influência nas suas propriedades, o manuseamento não deve gerar problemas de segurança e deve apresentar um baixo custo.

Numa célula eletroquímica o ânodo e o cátodo estão isolados eletricamente para garantir que não ocorram curto circuitos, mas envolvidos pelo eletrólito. Na prática, as células têm um separador físico que separa o ânodo do cátodo. O separador deve garantir o isolamento elétrico do ânodo e do cátodo, mas deve ser permeável ao eletrólito, de modo a permitir a migração de iões.

A célula pode ser construída em muitas configurações e formas (cilíndrica, prismática, etc.) e os seus componentes devem ser acomodados, de modo a garantir a forma desejada. As células são seladas de várias maneiras, para prevenir derramamentos ou secagem. Algumas células apresentam sistemas de ventilação ou outros meios que permitem o escape de gases acumulados.

3.2. Classificação das baterias

As células eletroquímicas podem ser classificadas como primárias (não recarregáveis) ou secundárias (recarregáveis), consoante a sua capacidade de serem eletricamente recarregáveis.

As baterias primárias não são capazes de ser facilmente ou eficientemente recarregáveis. Deste modo, após serem descarregadas são descartadas. Por norma, as baterias primárias são baratas e leves e são essencialmente usadas em dispositivos elétricos portáteis. As principais vantagens deste género de bateria são a boa capacidade de conservação, elevada energia específica, pouca ou nenhuma manutenção e facilidade na utilização (Reddy e Linden, 2002).

As baterias secundárias podem ser recarregadas, após serem descarregadas, através da passagem de corrente na direção oposta à descarga. Este tipo de bateria é muitas vezes denominada bateria de armazenamento ou simplesmente acumulador. Pode distinguir-se dois tipos de aplicações para as baterias secundárias: aplicações em que as baterias funcionam como um dispositivo de armazenamento de energia, tais como fontes ininterruptas de potência, ou como sistemas de armazenamento de energia para nivelamento da carga; ou então, aplicações em que a bateria é descarregada como uma bateria primária, mas posteriormente é recarregada ao invés de ser descartada, tais como dispositivos eletrónicos portáteis, veículos elétricos, etc. Como principais vantagens (para além de serem recarregáveis) distinguem-se os elevados índices de potência, alta taxa de descarga, curvas de descarga planas e bom desempenho a baixas temperaturas (Reddy e Linden, 2002).

Este texto focar-se-á nas baterias secundárias, apresentando uma comparação entre as diferentes unidades de armazenamento de energia, para fins de sistemas de micro geração.

3.3. Descarga

Quando uma célula está ligada a uma carga exterior, há um fluxo de eletrões do ânodo (que está a ser oxidado) para o cátodo (que está a ser reduzido), através do circuito onde está ligada a carga. O circuito elétrico é completado pela migração de iões positivos (catiões) para o cátodo e de iões negativos (aniões) para o ânodo. Deste modo, dá-se uma reação de oxidação no eletrodo negativo e uma reação de redução no eletrodo positivo.

3.4. Recarga

No caso das baterias recarregáveis, pode alterar-se o sentido da corrente, de modo a recarregar a célula. Assim, quando a célula está descarregada, se se impuser um fluxo de eletrões no sentido contrário ao do funcionamento normal, ocorre o processo inverso ao da descarga. Isto é, o ânodo e o

cátodo trocam de função, no ânodo dá-se uma reação de redução, ao passo que no cátodo dá-se uma reação de oxidação. Para que o circuito fique completo, à imagem do processo de descarga, tem de haver migração de iões através do eletrólito. Assim, haverá migração de aniões do cátodo para o ânodo e migração de catiões do cátodo para o ânodo. Quando a célula voltar à sua composição original esta está pronta para mais um ciclo de descarga.

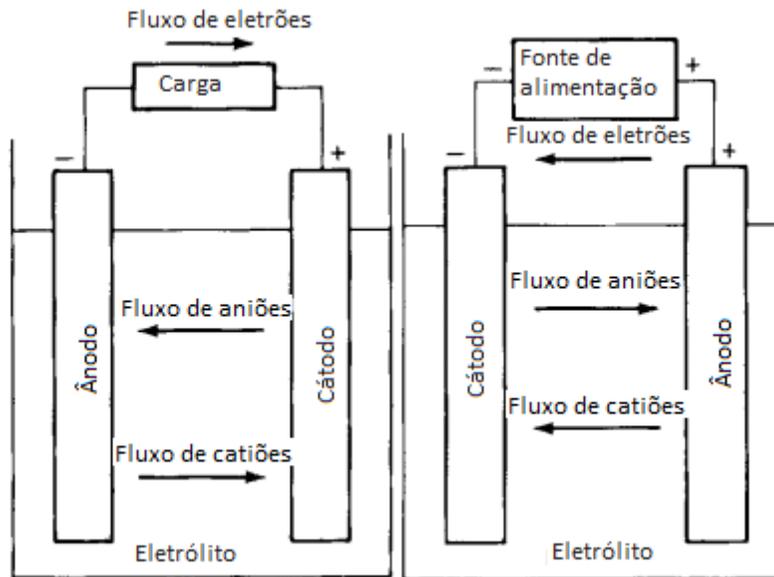


Figura 3.1- Processo de descarga (na esquerda) e processo de carga (na direita) de uma célula eletroquímica (Reddy e Linden, 2002).

3.5. Características

Como foi dito atrás, as células eletroquímicas convertem energia química em energia elétrica. No entanto, não foi explicado quais as forças que originam tal transformação. As forças que originam as reações eletroquímicas são o diferencial da energia livre de Gibbs das espécies intervenientes na reação. Deste modo, sempre que ocorre uma reação há um decréscimo da energia livre do sistema e tal reação pode ser descrita pela seguinte equação (Vincent e Scrosati, 1997):

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (3.1)$$

em que n é o número de eletrões envolvidos na reação estequiométrica, F é a constante de Faraday (96 500 C ou 26,8 Ah), e E^0 é o potencial de redução da espécie.

3.5.1. Voltagem teórica

A força eletromotriz (voltagem) da célula é definida pelo tipo de material ativo que a constitui. Esta pode ser calculada a partir dos valores da energia livre ou medida experimentalmente. O diferencial elétrico gerado pela célula depende de outros fatores como pressão e temperatura (Vincent e Scrosati, 1997).

3.5.2. Capacidade

A capacidade teórica de uma célula é determinada pela quantidade de material ativo na célula. A capacidade representa a energia específica em ampere-hora (Ah) ou em coulombs (C). Esta está diretamente relacionada com a quantidade de energia obtida a partir dos elétrodos. A capacidade teórica de uma célula ou meia célula é dada por:

$$Q_T = x(nF) \quad (3.2)$$

onde x é o número teórico de moles da reação associados à descarga completa da célula. No entanto, a capacidade real é inferior à teórica, devido a algumas reações que ocorrem na célula que consomem parte dos reagentes. Deste modo, é possível calcular o rendimento de coulomb que é a razão entre a capacidade real e a capacidade teórica. Por motivos de comparação, torna-se conveniente calcular a capacidade específica, que é definida como a razão entre a capacidade e a massa ou o volume da célula (Ah/kg ou Ah/cm³) (Vincent e Scrosati, 1997).

3.5.3. Energia

A energia teórica de uma mole de reação é dada por:

$$\mathcal{E}_T = -\Delta G = nFE_{célula} \quad (3.3)$$

onde $E_{célula}$ é a força eletromotriz da célula. Analogamente à capacidade da célula, também a energia real corresponde apenas a uma parcela da energia teórica e pode ser determinada pelo integral:

$$\mathcal{E}_R = \int_0^{nF} E_{célula} dq = \int_0^t (E_{célula} i) dt \quad (3.4)$$

A energia real depende do modo como a célula é descarregada. As unidades vêm, por norma, em watt-hora (Wh). A razão entre a energia real e a teórica origina outro rendimento. Por outro lado, se se quiser calcular a energia em termos de descarga completa, pode utilizar-se as equações

$$\mathcal{E}'_T = x(nFE_{célula}) \quad (3.5)$$

e

$$\mathcal{E}'_R = \int_0^{xnF} E_{célula} dq \quad (3.6)$$

onde x é o número de moles da reação associadas a uma descarga completa. Novamente, para termos de comparação, é muitas vezes apresentado sob forma de energia em função da massa (energia específica) ou em função do volume (Wh/kg ou Wh/dm³) (Vincent e Scrosati, 1997).

3.5.4. Potência

A potência debitada, P , por uma célula eletroquímica é dada pelo produto entre a corrente consumida, i , e a voltagem da célula, E .

$$P = iE_{célula} \quad (3.7)$$

O valor da potência vem, por norma, em watt. Mas, para termos de comparação, apresenta-se os valores da potência específica, que é a razão entre a potência debitada e a massa ou volume (W/kg ou W/dm^3). No entanto, o valor da potência depende fortemente do modo como é descarregada, devido a fenômenos de polarização e à resistência interna da própria célula, como se verá mais adiante (Vincent e Scrosati, 1997).

3.5.5. Energia específica

Numa célula eletroquímica, a máxima energia que pode ser libertada depende do tipo de materiais que constituem os elétrodos (determina a voltagem) e da quantidade de material ativo que é usado (determina a capacidade ampere-hora). Na prática, as baterias apresentam valores de energia específica um pouco abaixo dos teóricos, devido à existência de um eletrólito e outras componentes não reativas (recipiente, separador, etc.), que aumentam o volume e massa da bateria. Por outro lado, a bateria não descarrega à voltagem teórica, mas sim a uma voltagem inferior e não é descarregada completamente, diminuindo por isso os ampere-hora debitados. Para além disto, por norma, os materiais ativos não são estequiometricamente equilibrados, o que reduz a energia específica, devido ao excesso de um dos materiais ativos. Na figura 3.1 apresentam-se os valores de energia específica teóricos e reais de algumas baterias (Reddy e Linden, 2002).

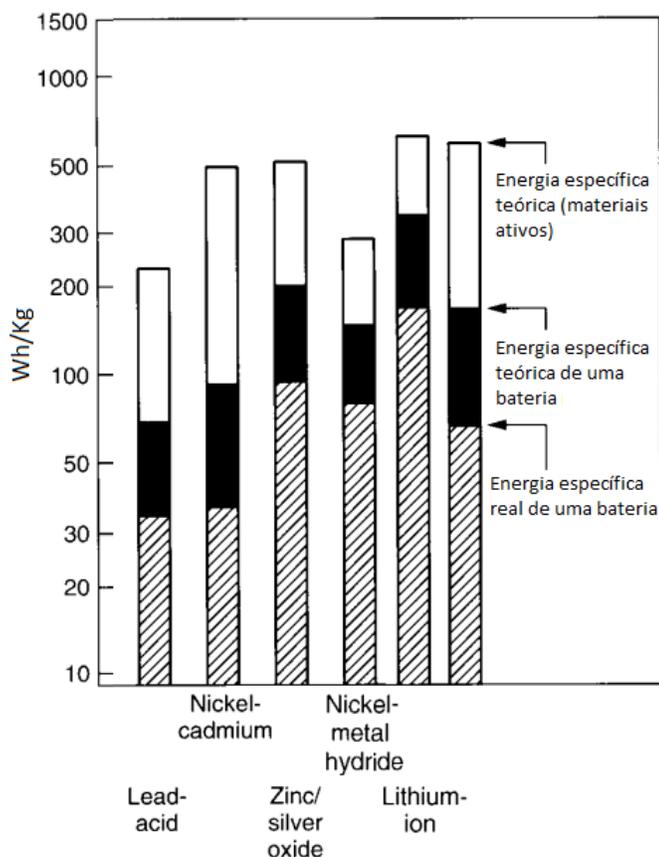


Figura 3.2- Energia específica de algumas baterias secundárias (Reddy e Linden, 2002).

3.6. Fatores que influenciam o desempenho das células

A máxima energia elétrica que pode ser libertada por uma célula eletroquímica depende da energia livre de Gibbs do par eletroquímico. No entanto, nem toda a energia é utilizada devido a perdas por fenômenos de polarização. A polarização consiste numa alteração do potencial da célula ou do eletrodo, relativamente ao seu valor de equilíbrio, devido à passagem de corrente. Deste modo, podem distinguir-se três tipos de polarização: polarização por ativação, polarização por queda ohmica e polarização por transporte de massa (Ticianelli e Gonzalez, 2005).

- Se a concentração do reagente for elevada e/ou a corrente baixa, a reação de transferência de eletrões poderá tornar-se a etapa que determina a velocidade de reação, resultando no aparecimento do fenómeno de polarização por ativação.
- A polarização por transporte de massa ocorre quando a concentração do reagente é pequena e/ou a corrente elevada e, deste modo, o fluxo da corrente poderá levar a um esgotamento da espécie reagente da superfície do eletrodo.
- Por fim, a polarização por queda ohmica ocorre caso a concentração dos iões responsáveis pelo transporte de carga for pequena ou a condutividade do eletrólito for baixa ou se a corrente for muito elevada, o que gera a dificuldade em manter a neutralidade da solução e, por consequência, um retardamento do processo eletroquímico global. Este fenómeno rege-se pela lei de Ohm ($V=IR$) e resulta numa diminuição do potencial eletroquímico da célula.

Na figura 3.2 é visível o modo como a corrente diminui o potencial da célula.

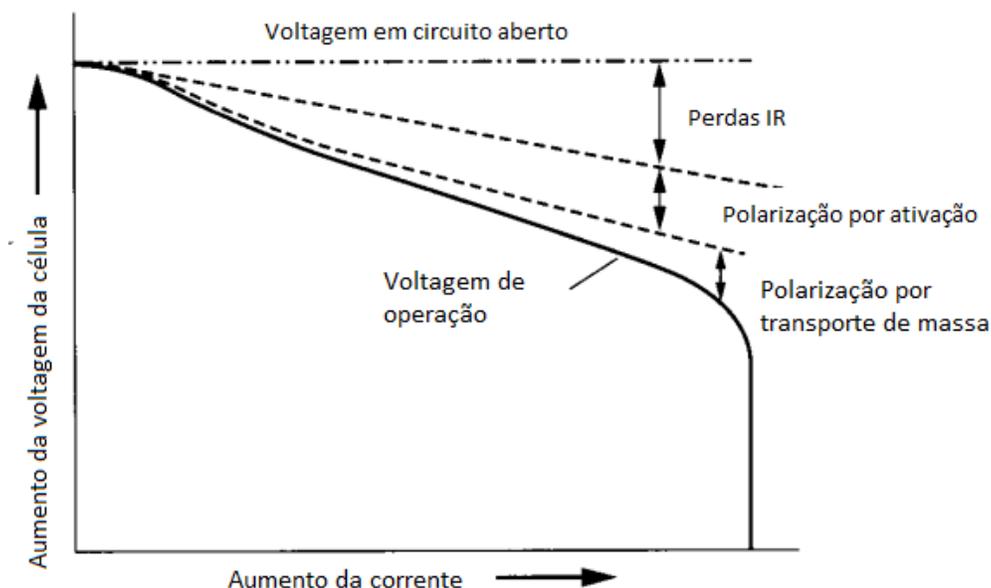


Figura 3.3-Relação voltagem da célula e corrente (Reddy e Linden, 2002).

3.6.1. Voltagem

Quando uma célula ou bateria é descarregada, a sua voltagem é inferior à voltagem teórica. Este facto deve-se a fenómenos de polarização que ocorrem durante a descarga. No caso ideal, a descarga de uma bateria ocorreria à voltagem teórica, até os materiais ativos serem totalmente consumidos, esgotando-se assim a sua capacidade, até a voltagem cair para zero. No entanto, a voltagem inicial de uma célula que está submetida a um processo de descarga, é inferior à voltagem teórica devido à resistência interna da célula, o que resulta numa queda de IR, assim como em fenómenos de polarização em ambos os eléctrodos. A voltagem da célula vai diminuindo durante a descarga, uma vez que a resistência interna vai aumentando, devido à acumulação de produtos de descarga, polarização por ativação e por transporte de massa e outros fatores relacionados. Na figura 3.3 estão representadas três curvas de descarga, uma curva ideal e duas curvas sob condições típicas de descarga. A principal diferença entre a curva 1 e 2, deve-se ao facto de a curva 2 apresentar maior resistência interna ou uma taxa de descarga mais elevada, ou ambas, em comparação com a curva 1. Com o aumento da resistência interna da célula ou com o aumento da corrente de descarga, a voltagem diminui, como se pode ver na curva 2 que apresenta um declive mais acentuado (Reddy e Linden, 2002).

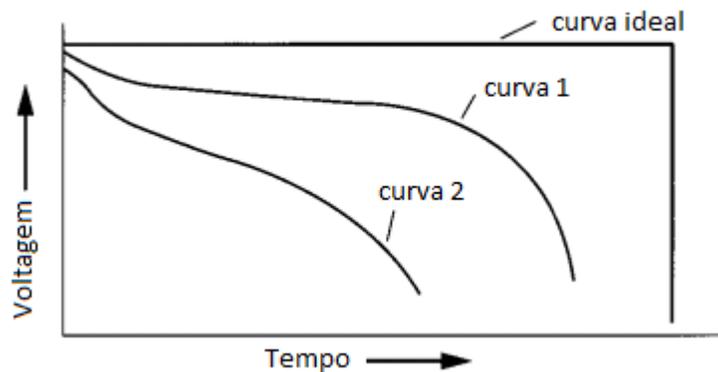


Figura 3.4- Curvas de descarga (Reddy e Linden, 2002).

3.6.2. Corrente

Com o aumento da corrente consumida, os efeitos de polarização também aumentam. Deste modo, a descarga ocorre a uma tensão inferior e o ciclo de descarga diminui. Na figura 3.4 apresentam-se curvas típicas de descarga para diferentes correntes. Para correntes muito baixas (curva 2) a célula pode atingir valores de tensão e capacidade relativamente próximos dos teóricos. No entanto, para longos períodos de descarga, a deterioração química das espécies pode ocorrer, diminuindo a capacidade da célula. Com o aumento da corrente (curvas 3 a 5) a tensão diminui, o declive da curva torna-se mais acentuado, o ciclo de vida diminui, assim como a capacidade da célula (Reddy e Linden, 2002).

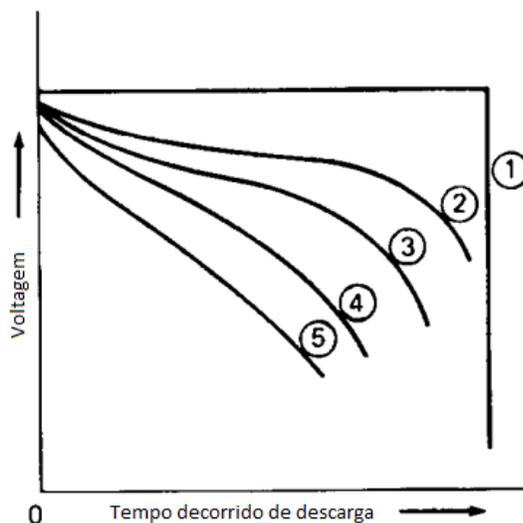


Figura 3.5- Curvas de descarga para diferentes correntes (Reddy e Linden, 2002).

Um método muito comum para caracterizar a taxa de descarga é o C-rate. A taxa 1C significa que a corrente de descarga da bateria vai descarregá-la completamente numa hora. Para uma bateria com a capacidade de 100 Ah, isto equivale a uma corrente de descarga de 100 A. A uma taxa 5C, a bateria vai

descarregar a 500 A, mas em menos de uma hora. Por outro lado, se descarregar a uma taxa 0,2C, significa que a bateria vai descarregar a 20 A, durante cinco horas (Reddy e Linden, 2002).

Outro método utilizado é a taxa horária. Esta indica a corrente à qual a bateria vai descarregar para um número específico de horas.

3.6.3. Temperatura

A temperatura a que uma célula é descarregada tem uma grande influência na capacidade e voltagem da célula. Baixas temperaturas, num processo de descarga de uma célula, diminuem a atividade química e aumentam a resistência interna da célula. Na figura 3.6 observa-se o efeito da temperatura na curva de descarga da célula, sendo T_4 a temperatura normal de uma sala. A diminuição da temperatura de descarga resulta numa redução de capacidade da bateria e num declive mais acentuado na curva de descarga. Para temperaturas mais elevadas, a resistência interna diminui, a voltagem aumenta e, deste modo, a energia libertada pela bateria aumenta. No entanto, o aumento de temperatura favorece a atividade química. Se as reações ocorrerem demasiado depressa, verifica-se uma diminuição da capacidade. Este fenómeno é denominado por auto descarga (Reddy e Linden, 2002).

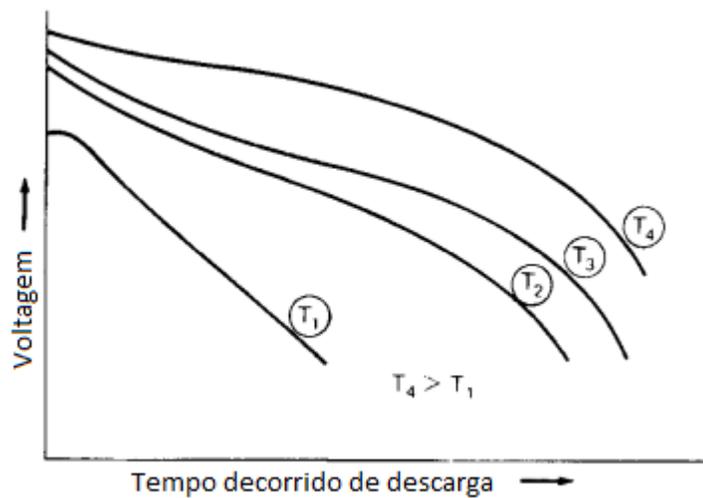


Figura 3.6- Efeito da temperatura durante a descarga (Reddy e Linden, 2002).

3.7. Baterias para armazenamento de energia a nível residencial

Como foi visto atrás, o armazenamento de energia elétrica traz bastantes benefícios aos consumidores domésticos. Os sistemas de armazenamento de energia permitem armazenar energia em horas fora de pico, que depois é consumida nas horas de maior solicitação. Esta gestão energética tem vantagens a nível económico para o consumidor, mas os produtores também beneficiam, pois ficam menos sujeitos a picos de consumo que, por norma, são bastante acentuados. Por outro lado, protege

os dispositivos elétricos que, por vezes, ficam sujeitos a correntes elétricas anômalas que podem provocar estragos irreversíveis. Por fim, garante que há energia elétrica no caso de uma falha de alimentação por parte da rede.

Hoje em dia, a adoção de sistemas de micro geração (mini eólicas ou painéis fotovoltaicos) tem-se tornado uma prática muito comum em residências. Estes sistemas, aliados a sistemas de armazenamento de energia elétrica, possibilitam autonomia energética, o que em habitações remotas, às quais a rede elétrica não chega, proporcionam um aumento significativo de qualidade de vida (Hanley et al., 2009). Por outro lado, mesmo em residências que têm acesso a energia elétrica, o investimento nestes sistemas é rapidamente amortizado ao fim de 4 a 5 anos (Zobaa, 2013).

O sistema de armazenamento de energia elétrica que se adequa mais a estas aplicações de pequena dimensão são as baterias secundárias, pois apresentam bastante versatilidade, podem trabalhar com uma gama alargada de valores, operaram com facilidade e apresentam uma estrutura estática (Alotto et al., 2014). Deste modo, serão aqui analisados os tipos de baterias que melhor se adequam a estes sistemas.

As principais características que uma bateria deve ter para a integração de um sistema deste género são: elevado rendimento energético, taxa de auto descarga reduzida, baixo custo, vários ciclos de vida e uma vida útil prolongada e reduzida manutenção. As características de operação típicas estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Características típicas de operação de uma bateria para um sistema de micro geração (Reddy e Linden, 2002).

Características	Valores
Capacidade de armazenamento do sistema	0,05 a 1000 kWh
Voltagem do sistema	6 a 250 V DC
Capacidade da bateria	30 a 2000+ Ah
Taxa de carga	C/15 a C/500
Taxa de descarga	C/5 a C/300
Profundidade de descarga média diária	40%
Temperatura de operação	-40 a 60°C
Tempo de vida	7 a 10 anos

Existem vários tipos de baterias que apresentam características próprias, vantagens e desvantagens. O modo em que estas operam, a energia que conseguem debitar, a capacidade de armazenamento de energia, as questões de segurança, o tempo de vida e de ciclo, o rendimento, a energia e potência específica, o custo, etc. são fatores que têm de ser tomados em consideração na escolha de uma bateria, para uma determinada aplicação.

Assim, as baterias que mais se destacam para integrar sistemas elétricos com micro geração são as seguintes (Divya e Østergaard, 2009, Hanley et al., 2009, Yang et al., 2011):

- Baterias ácido chumbo;

- Baterias níquel cádmio (Ni-Cd);
- Baterias níquel hidreto de metal (Ni-MH);
- Baterias de íões de lítio;
- Baterias metal-ar;
- Baterias de alta temperatura (sulfureto de sódio e ZEBRA);
- Baterias de caudal (brometo de zinco, redução de vanádio, brometo de polissulfureto).

Contudo, nem todas estas tecnologias de armazenamento de energia apresentam as características ideais para serem integradas num pequeno sistema de armazenamento de energia residencial com micro geração.

As baterias ácido chumbo são as mais comuns neste tipo de aplicação, pois apresentam baixo custo, elevado grau de maturidade e disponibilidade (Zalani et al., 2012). As baterias níquel cádmio e níquel hidreto de metal apesar de terem um elevado ciclo de vida, serem seguras e apresentarem boa capacidade sofrerem abusos, oferecem baixa capacidade de retenção de carga, devido aos elevados índices de auto descarga (maior nas Ni-MH) e sofrem de efeito de memória. Para além disto, o cádmio é uma substância tóxica que requer um complexo processo de reciclagem (Vazquez et al., 2010).

As baterias íões de lítio são uma tecnologia que apresenta excelentes propriedades eletroquímicas, mas um custo elevado. Contudo, é expectável que estas baterias venham a reduzir o seu custo consideravelmente na próxima década (Hanley et al., 2009). Em contraste, as baterias metal-ar apresentam um custo relativamente reduzido, mas apresentam um rendimento bastante baixo e o elétrodo de oxigénio é muito sensível às condições atmosféricas (Reddy e Linden, 2002).

As baterias de alta temperatura apresentam rendimentos bastante elevados. Estas têm de ser mantidas a temperaturas bastante elevadas, mesmo quando não estão em operação. Deste modo, tornam-se baterias pouco atrativas para sistemas residenciais, primeiro por questões de segurança, segundo porque, caso seja necessário armazenar energia durante períodos mais longos, estas irão auto consumir-se para manterem a temperatura requerida (Reddy e Linden, 2002).

Por fim, as baterias de caudal apresentam-se como uma tecnologia bastante promissora, pois podem desempenhar várias funções num sistema elétrico. Diferentes gamas de potência e energia podem ser obtidas consoante a sua construção, sendo que estes dois parâmetros são independentes um do outro. Sistemas de pequena escala já se encontram comercialmente disponíveis (Divya e Østergaard, 2009) e podem vir a ser uma boa aposta para sistemas residenciais.

Deste modo, as tecnologias que vão aqui ser analisadas serão: as baterias ácido chumbo, baterias de íões de lítio e as baterias de caudal (brometo de zinco, redução de vanádio, brometo de polissulfureto).

4. Baterias ácido chumbo

4.1. Introdução

As baterias ácido chumbo são um dispositivo de armazenamento eletroquímico que tem tido sucesso comercial desde há mais de um século. Hoje em dia, as baterias ácido chumbo são produzidas em todos os continentes e em praticamente em todos os países. Cerca de 45% das baterias secundárias vendidas, em todo o Mundo, são ácido chumbo. O grande sucesso destes sistemas deve-se a diversos fatores: baixo custo relativo, abundância dos materiais (chumbo e enxofre) na natureza, fácil produção, longevidade do ciclo de vida e características eletroquímicas favoráveis (Vincent e Scrosati, 1997).

A primeira bateria ácido chumbo foi apresentada ao público em 1959 pelo físico francês Gaston Planté que usou placas de chumbo enroladas separadas por um pano de linho, imersas em ácido sulfúrico. No entanto, as baterias ácido chumbo foram sofrendo alterações e melhoramentos para responder a diferentes necessidades das várias aplicações. O desenvolvimento das baterias ácido chumbo verificou-se, não só no dimensionamento, nos materiais e nas técnicas de produção, mas também numa melhor compreensão do processo mecânico na célula e de outros fatores que têm um peso considerável na degradação do sistema durante o seu ciclo de vida (Vincent e Scrosati, 1997). Estes avanços resultaram num aumento significativo da capacidade específica, energia específica, rendimento do ciclo e redução de manutenção.

Os diferentes processos de construção das baterias permitem obter diferentes características, para diferentes aplicações. Deste modo, pode distinguir-se três tipos de baterias: AFI (arranque, faísca, ignição), tração de descarga profunda e estacionárias.

4.2. Características da célula

As baterias ácido chumbo utilizam dióxido de chumbo como material ativo do elétrodo positivo e chumbo metálico, com estrutura porosa com elevada área de contacto, como material ativo do elétrodo negativo. O eletrólito é uma solução aquosa de ácido sulfúrico que tipicamente apresenta uma densidade de 1,28, sendo cerca de 37% ácido, quando a célula está completamente carregada. A reação geral que ocorre na célula é a seguinte (Reddy e Linden, 2002).



Durante a descarga, ambos os eléttodos são convertidos em sulfato de chumbo, a partir do consumo de ácido sulfúrico e produção de água. Este é um processo que apresenta um mecanismo de dissolução-precipitação. Quando a célula está a ser carregada, o processo inverte (Reddy e Linden, 2002).

Durante a descarga a voltagem da célula vai diminuindo. Isto deve-se ao esgotamento dos materiais ativos, à resistência interna da célula e a fenómenos de polarização. De facto, a voltagem nominal da célula é de 2 V e vai baixando até à voltagem de corte (1,75V), a uma taxa de descarga

moderada. Por outro lado, a densidade do eletrólito também vai diminuindo e é diretamente proporcional à descarga em Ampere-hora. Deste modo, a concentração do eletrólito permite saber o estado de carga (Reddy e Linden, 2002).

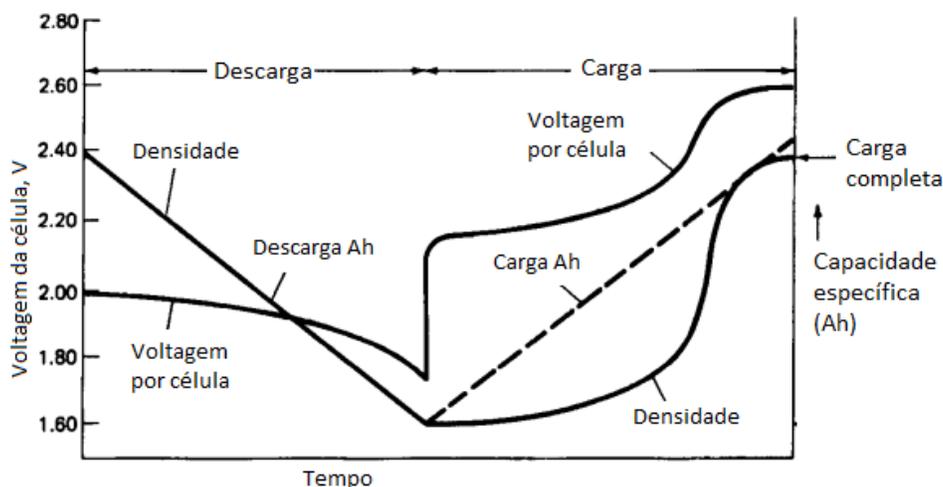


Figura 4.1- Características típicas de voltagem e densidade de uma célula ácido chumbo a uma taxa de carga e descarga constante (Reddy e Linden, 2002).

Quando a célula está a ser carregada, o sulfato de chumbo é reconvertido em chumbo (metálico) e dióxido de chumbo nos eletrodos negativo e positivo, respetivamente. O rendimento energético pode ser elevado, mas depende da taxa de carga e da construção da célula (Reddy e Linden, 2002).

Nas tradicionais células inundadas, o processo de recarga torna-se menos eficiente à medida que atinge um estado de carga de 85 a 90%. Este facto deve-se ao fenómeno de sobrecarga, no qual se verifica produção de oxigénio no eletrodo positivo e hidrogénio no eletrodo negativo, resultando numa perda de água (Vincent e Scrosati, 1997).

As baterias ácido chumbo com válvula reguladora (ACVR) minimizam a perda de água através da recombinação química do oxigénio e do hidrogénio no eletrodo negativo. As ACVR apresentam dois mecanismos de regulação: sílica gel e separador poroso de fibra de vidro. Ambos os mecanismos apresentam uma estrutura fissurada que permite ao oxigénio atravessar do cátodo para o ânodo (Vincent e Scrosati, 1997).

4.3. Eléctrodo positivo

A reacção eletroquímica que ocorre no eléctrodo positivo de uma bateria ácido chumbo é a seguinte:



O eléctrodo positivo é essencialmente apresentado em três formatos: pratos de Planté (raramente usados nos dias de hoje), pratos colados e os pratos tubulares.

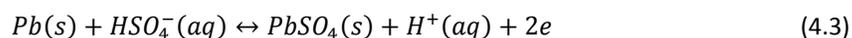
Os pratos de Planté são formados a partir da oxidação eletroquímica da superfície de uma chapa fundida de chumbo puro, formando uma pequena camada de dióxido de chumbo. Normalmente, o prato apresenta uma estrutura sulcada para aumentar a área de contacto. Estes elétrodos têm um tempo de vida útil bastante longo, pois têm grandes quantidades de chumbo. No entanto, são muito pesados, caros e apresentam uma resistência mecânica bastante fraca. Assim, este tipo de prato é essencialmente usado em aplicações estacionárias, onde o tempo de vida é muito importante (Vincent e Scrosati, 1997).

Os pratos colados foram desenvolvidos por Fauré em 1880. Estes consistiam no revestimento das placas de chumbo por uma pasta de dióxido de chumbo e ácido sulfúrico, de forma a promover um aumento da capacidade do sistema. Rapidamente se concluiu que era mais fácil aplicar a pasta a uma grelha de suporte, em vez de uma chapa de chumbo. Ligas de chumbo passaram a ser utilizadas nas grelhas para obter elétrodos com melhores propriedades mecânicas do que o chumbo puro, embora estas originassem outros problemas. As grelhas podem apresentar diferentes formas, consoante o tipo de aplicação da bateria. Por norma, estas são dimensionadas de modo a garantir baixa resistência interna e minimizar o derramamento de material ativo. O derramamento provoca a diminuição da capacidade da célula e o material expelido pode acumular no fundo da bateria, provocando curto-circuito. As ligas de chumbo podem ser constituídas por diferentes materiais. O latão confere melhores propriedades de revestimento, ao passo que o antimônio, o cálcio e o selênio conferem melhores propriedades mecânicas. As ligas de antimônio eram bastante usadas, visto que conferem excelentes propriedades mecânicas aos elétrodos. No entanto, estas também aumentam a resistência elétrica, aceleram a auto descarga e reduzem o rendimento do ciclo. Por outro lado, o antimônio é uma substância venenosa. Deste modo, foram desenvolvidas outras ligas à base de cálcio e outras com reduzidas percentagens de antimônio. Os pratos colados apresentam elevada capacidade e energia específica, mas as suas propriedades mecânicas deixam um pouco a desejar (Vincent e Scrosati, 1997).

Por fim os pratos tubulares, que consistem numa fila de tubos que contêm chumbo e são revestidos por material ativo. Os tubos são, geralmente, constituídos por fibra de vidro e são permeáveis ao eletrólito. Por norma têm uma forma circular, mas também podem ter uma forma retangular ou oval. Estes elétrodos têm a capacidade de aguentar vibração contínua, são resistentes ao derramamento e podem ser sujeitos a descargas profundas sem que haja risco de perda de material ativo (Vincent e Scrosati, 1997).

4.4. Eléttrodo negativo

O eléttrodo negativo é constituído por chumbo metálico esponjoso, não é um elemento tão influente no desempenho da célula como o eléttrodo positivo, mas controla o desempenho da célula a baixas temperaturas (Reddy e Linden, 2002). A reação que ocorre neste eléttrodo está descrita em baixo.



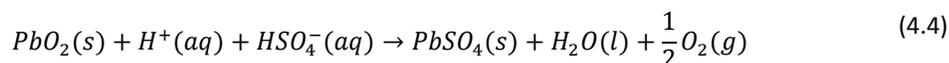
O eléttrodo negativo é, por norma, constituído por pratos colados, sendo utilizada a mesma pasta do eléttrodo positivo. Quando a pasta é reduzida, sob condições cuidadosamente controladas, forma-se uma estrutura extremamente esponjosa de chumbo, com cristais tipo agulha que conferem ao eléttrodo uma boa área de contacto e uma boa circulação do eletrólito. No entanto, quando a bateria é sujeita a

descargas muito profundas, especialmente a taxas de descarga elevadas, a morfologia original tende a mudar, verificando-se uma diminuição da área de contacto. A adição de pequenas quantidades de sulfato de bário promove a formação de uma estrutura porosa (Vincent e Scrosati, 1997).

4.5. Desempenho e fatores que o afetam

As baterias ácido chumbo são dimensionadas para uma vasta gama de aplicações. Deste modo, cada aplicação requer características diferentes da bateria. Pode dividir-se as baterias em três grandes grupos: as baterias AFI, as baterias de tração de descarga profunda e as baterias estacionárias. As baterias AFI estão sujeitas a grandes taxas de descarga, tipicamente 5 C, ao passo que as baterias de tração e estacionárias operam a taxas de descarga mais moderadas, entre 0,1 e 0,2 C. A taxa de descarga influencia a capacidade da bateria (Vincent e Scrosati, 1997).

A capacidade real de uma bateria depende do modo de descarga, mas também é influenciada por outros fatores como temperatura. Abaixo dos 0 °C verifica-se uma redução bastante significativa do rendimento. Outro parâmetro a ter em conta é a auto descarga, em que um dos principais fatores é a evolução de oxigénio e hidrogénio no eléctrodo positivo e negativo respetivamente (Vincent e Scrosati, 1997).



Este processo depende da temperatura, do volume, da concentração do eletrólito e, acima de tudo, da quantidade de impurezas. O antimônio é um catalisador deste processo. A utilização de ligas com baixo teor em antimônio faz diminuir o fenómeno de auto descarga. Para compensar a auto descarga da bateria, é comum colocar a bateria sob carga de manutenção (trata-se de carregar a bateria a muito baixa corrente, tipicamente 0,01 C) (Vincent e Scrosati, 1997). Por outro lado, as consequências da perda de água podem ser catastróficas para a bateria. Deste modo, nas baterias inundadas é necessário repor água destilada, para evitar que a concentração de ácido sulfúrico fique demasiado forte. Em contraste, as baterias ACVR não necessitam de manutenção, pois minimizam este efeito através de um mecanismo de recombinação de oxigénio.

A corrosão da grelha do eléctrodo positivo pode ocorrer quando se dá o processo de carga ou sobrecarga, especialmente quando esta entra em contacto com o eletrólito. Isto resulta num enfraquecimento do eléctrodo e aumenta a resistência interna (Vincent e Scrosati, 1997).

Se a bateria ficar descarregada durante longos períodos de tempo, operar a temperaturas muito elevadas ou com concentrações muito elevadas de ácido sulfúrico, dá-se um fenómeno de recristalização, durante o qual o sulfato de chumbo se transforma em grandes cristais. Este processo é denominado sulfatação e leva à inutilização dos eléctrodos (Vincent e Scrosati, 1997).

Variações de volume da massa ativa dos eléctrodos ocorrem durante os fenómenos de carga e descarga. O sulfato de chumbo apresenta um volume bastante superior do que o dióxido de chumbo ou o chumbo metálico (Huggins, 2010). A progressiva expansão do eléctrodo positivo pode provocar a fratura da massa ativa. Deste modo, a massa desconecta-se da grelha e provoca uma diminuição da

capacidade da célula (Zobaa, 2013). Por outro lado, muitas vezes este material cai para o fundo da célula, provocando curto-circuitos (Huggins, 2010).

A estratificação do ácido sulfúrico é um processo que pode ocorrer quando a bateria não é devidamente carregada. Deste modo, a concentração do eletrólito é temporariamente inferior na parte superior da célula. Esta variação vertical pode gerar uma não uniformização da massa ativa dos eletrodos e, conseqüentemente, fazer diminuir o ciclo de vida devido à formação irreversível de sulfato de chumbo (Zobaa, 2013).

Assim, para que uma bateria ácido chumbo tenha um longo tempo de vida útil, os procedimentos de manutenção são absolutamente cruciais (nas baterias inundadas) e as condições ótimas de funcionamento devem ser asseguradas.

Baterias ácido chumbo de válvula reguladora (ACVR)

Algumas baterias ácido chumbo são denominadas seladas ou livres de manutenção. Esta designação refere-se a baterias em que não há possibilidade ou necessidade de substituir o eletrólito. Contudo, não existe nenhuma bateria que seja verdadeiramente hermeticamente fechada, sendo que estas apresentam uma válvula que controla a entrada ou saída de gases da célula. Por outro lado, a maioria das baterias ácido chumbo apresentam um recipiente de plástico que é permeável ao hidrogénio. Estas baterias são designadas baterias ácido chumbo de válvula reguladora (ACVR) (Reddy e Linden, 2002).

A principal diferença entre uma bateria ACVR e uma bateria inundada convencional consiste no facto de esta conter apenas uma quantidade limitada de eletrólito absorvida num separador ou imobilizado num gel (Reddy e Linden, 2002).

As baterias ACVR de eletrólito absorvido, também denominadas FVA (fibra de vidro absorvente), foram desenvolvidas por Gates Energy Products nos EUA. Estas apresentam um tapete de fibra de vidro extremamente poroso e absorvente que armazena o eletrólito e funciona como separador. Deste modo, se o tapete não estiver completamente preenchido pela solução aquosa de ácido sulfúrico, o oxigénio formado no eletrodo negativo consegue atravessar o eletrólito e recombinar-se com o hidrogénio, formando água (Huggins, 2010).

As baterias ACVR de gel foram desenvolvidas por Sonnenschein, na Alemanha. Esta tecnologia consiste na adição ácido silícico pirogénico ao eletrólito, o que lhe confere uma textura mais espessa semelhante à de um gel. Nas cargas subseqüentes perde-se alguma água, secando o gel até que se abram fissuras entre o ânodo e o cátodo. Deste modo, a abertura criada providencia um caminho para a reação de recombinação do oxigénio (Huggins, 2010). Na figura 4.2 está apresentado um esquema de uma bateria ACVR.

Estes sistemas permitem às baterias operar em qualquer posição, sem que haja risco de derramamento. No entanto, as baterias ACVR apresentam algumas desvantagens em comparação com as baterias inundadas. Apresentam menor capacidade de resistência a certos abusos e maior propensão a gerar instabilidade térmica, especialmente a temperaturas mais elevadas (Reddy e Linden, 2002).

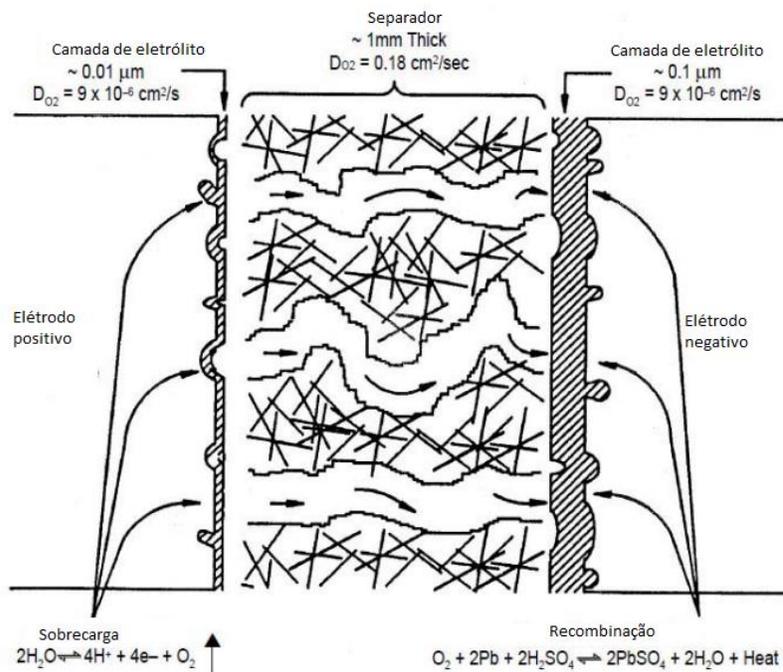


Figura 4.2-Esquema do mecanismo de recombinação do oxigênio numa bateria ACVR (Zobaa, 2013).

4.6. Aplicações

As baterias AFI são utilizadas para acionar motores de combustão interna (automóveis, barcos de recreio, motas, etc.), e alimentam dispositivos elétricos do veículo quando o motor não está em funcionamento. São sujeitas a elevadas taxas de descarga, tipicamente 5 C. Deste modo, utilizam pratos colados bastante finos para minimizar a resistência interna. As baterias AFI presentes no mercado costumam apresentar energia específica entre 30-40 Wh/kg (60-75 Wh/dm³) e um tempo de vida entre 2 a 5 anos, dependendo do uso (Vincent e Scrosati, 1997).

As baterias de tração são utilizadas em empilhadoras, carros de golf, veículos varredores, etc.. Estas são sujeitas a taxas de descarga menos intensas que as AFI, mas estão sujeitas a descargas profundas, cerca de 80%. Os elétrodos positivos são, por norma, pratos colados ou tubulares. Os elétrodos tubulares minimizam a corrosão da grelha e derramamento. Estes têm maior ciclo de vida, mas apresentam um maior custo inicial. O desempenho de ambos os tipos de elétrodo é semelhante, embora os tubulares apresentem menos perdas por polarização. O elétrodo negativo costuma ser de pasta colada. Normalmente, as baterias de tração apresentam uma energia específica um pouco inferior às AFI, 20-30 Wh/kg (55-77 Wh/dm³), mas existem alguma que ultrapassam 60 Wh/kg (Vincent e Scrosati, 1997).

As baterias estacionárias são, por norma, de grandes dimensões e são utilizadas para desempenhar dois tipos de funções: sistemas de uso intermitente ou sistemas de nivelamento de carga. Os elétrodos de Planté são, por vezes, utilizados neste género de baterias, assim como os tubulares, pois têm maior tempo de vida. Os pratos colados também são bastante utilizados, mas, por norma, não apresentam grelha com antimônio, pois esta substância promove a auto descarga (Reddy e Linden, 2002).

Como se pode ver, as baterias ácido chumbo apresentam uma vasta gama de aplicações, com diferentes características. Para sistemas de armazenamento de energia a nível residencial com conexão a sistemas de microgeração, as baterias mais indicadas serão um meio-termo entre as baterias estacionárias e as de tração. As baterias de tração usadas nos carros de golf apresentam-se como uma boa escolha, pois apresentam uma taxa de auto descarga inferior a 5% por mês, carregam em menos de 8 horas, aguentam cerca de 1000 a 2000 ciclos a uma descarga de 80% e são relativamente baratas (Reddy e Linden, 2002). Por outro lado, as baterias podem ser ACVR ou inundadas, sendo que as baterias ACVR não necessitam de manutenção mas apresentam a desvantagem de serem mais caras e terem um menor ciclo de vida. Deste modo, consoante as especificações do sistema, podem ser feitas ligações em série e em paralelo, de modo a otimizar as necessidades do consumidor. No entanto, como o mercado do armazenamento de energia residencial tem crescido bastante nos últimos tempos, muitos fabricantes de baterias começam a apresentar modelos de baterias de tração orientadas para este tipo de sistemas.

5. Baterias iões de lítio

5.1. Introdução

A razão pela qual foram desenvolvidas baterias à base de lítio metálico, deve-se ao facto do lítio ser o elemento que apresenta maior potencial elétrico (-3,01 V) e por ser muito pouco denso ($0,53 \text{ g/cm}^3$), apresentando uma impressionante capacidade específica teórica de 3,86 Ah/g. No entanto, a produção de baterias secundárias à base de lítio metálico levantam algumas questões de segurança, devido à elevada instabilidade do metal, principalmente durante o carregamento. Deste modo, as atenções viraram-se para baterias não metálicas, usando iões de lítio. Embora, a densidade energética seja ligeiramente inferior, os problemas a nível de segurança diminuíram consideravelmente. Assim, após comprovada a segurança das baterias de iões de lítio, a Sony lançou para o mercado a primeira bateria de iões de lítio em 1991. Durante a carga e descarga, os iões de lítio, intercalados na estrutura dos elétrodos, atravessam o eletrólito, não aquoso, enquanto se dá uma migração de eletrões no circuito externo. Diversos materiais foram propostos para serem utilizados como ânodo e cátodo, como se poderá ver mais à frente. Na tabela 5.1 estão apresentadas as principais vantagens e desvantagens das baterias de iões de lítio.

Tabela 5.1- Vantagens e desvantagens das baterias de iões de lítio (Reddy e Linden, 2002).

Vantagens	Desvantagens
Célula seladas: não necessitam de manutenção	Custo elevado
Longo ciclo de vida	Degrada-se a temperaturas muito altas
Ampla gama de temperaturas de operação	Necessita de circuito de proteção
Longo tempo de vida útil	Perda de capacidade ou descontrolo térmico quando é sobrecarrega
Baixa taxa de auto descarga	
Capacidade de recarregar rapidamente	
Capacidade de descarregar a elevadas taxas e elevada potência	
Elevado rendimento energético e de coulomb	
Elevada energia específica e densidade energética	
Ausência de efeito de memória	

As baterias de iões de lítio apresentam elevados índices de energia específica, bom desempenho e não sofrem de efeito de memória. Estas características, aliadas ao facto de serem uma tecnologia que conseguiu contornar os problemas de segurança (relativamente às baterias de lítio metálico), levaram a uma impressionante procura, resultando numa diminuição do preço médio ao longo dos últimos anos, como se pode ver na figura 5.1. No entanto, esta tecnologia continua a ser consideravelmente mais dispendiosa do que as baterias convencionais.

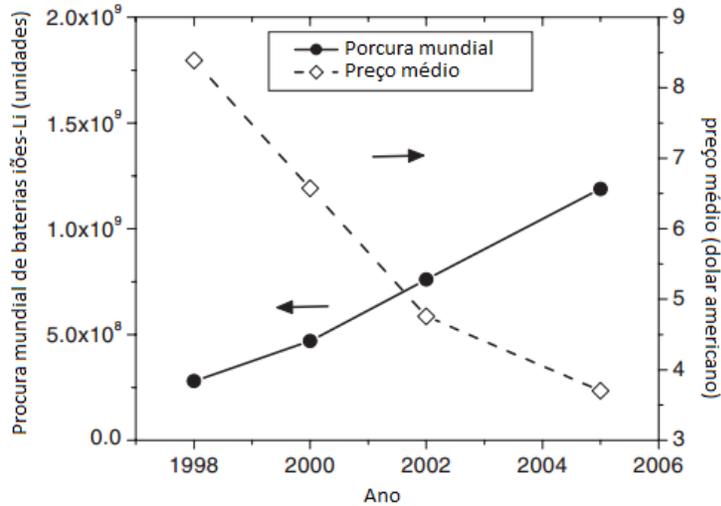


Figura 5.1- Evolução da procura e do preço das baterias de íons de lítio (Reddy e Linden, 2002).

Hoje em dia, as baterias de íons de lítio estão presentes numa panóplia de dispositivos elétricos, tais como computadores, telemóveis, etc., assim como veículos elétricos e até satélites. O crescente desenvolvimento desta tecnologia tem resultado numa diminuição do custo destas unidades de armazenamento de energia. Deste modo, é plausível afirmar que esta tecnologia irá atingir mercados como os sistemas de armazenamento de energia elétrica industriais.

5.2. Química do processo

As baterias de íons de lítio armazenam energia nos elétrodos, que apresentam uma estrutura de camadas ou túnel, nas quais estão intercalados íons de lítio. Durante a carga e a descarga, os íons de lítio migram de uma estrutura hospedeira para a outra, com respetiva reação de oxidação e redução em cada elétrodo. O eletrólito pode ser um líquido, um gel ou um polímero sólido, sendo que na maior parte das baterias é usado um eletrólito líquido que contém um sal de lítio (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiBC_4O_8 e $\text{Li}[\text{PF}_3-(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$), que dissolve numa mistura orgânica de solventes alcalino carbonosos (etileno, dimetil, dietil e etil metil). Além disto, uma variedade de aditivos tem sido introduzida para estabilizar a interface eletrólito/elétrodo (Yang et al., 2011). Na figura 5.2 está representado um esquema de operação duma célula de uma bateria de íons de lítio.

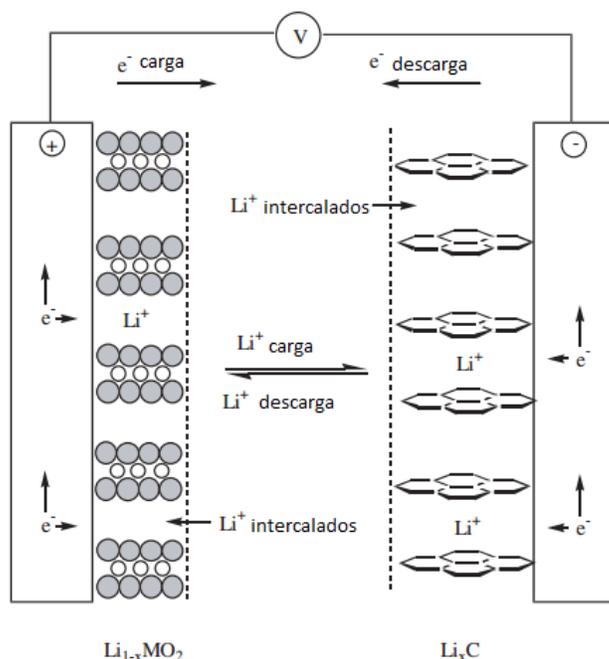


Figura 5.2-Esquema do processo eletroquímico numa bateria de íões de lítio (Reddy e Linden, 2002).

As excelentes características eletroquímicas desta bateria tornaram-na num grande sucesso a nível mundial, para dispositivos portáteis. No entanto, esta bateria continuava a ter desvantagens a nível de segurança (menor que as baterias de lítio metálico) e de custo. Como o elétrodo de grafite opera a um potencial aproximado do lítio metálico, quando as precauções necessárias não são tomadas, pode observar-se a formação de dendrites e possivelmente curto-circuito. Este facto, aliado à presença de eletrólitos inflamáveis, pode provocar a destruição da bateria. Por outro lado, embora o elevado custo não seja um fator crítico em aplicações de pequenas dimensões, em aplicações de maior porte este fator torna-se crucial.

5.3. Elétrodo negativo

O lítio é o material mais atraente para uso como ânodo para baterias recarregáveis, devido a apresentar um elevado potencial de redução e capacidade. No entanto, quando o lítio é electroquimicamente depositado no ânodo de lítio metálico, durante o carregamento, verifica-se a formação de uma estrutura mais porosa que o metal original. Este fenómeno provoca problemas de corrosão e formação de dendritos (com conseqüente perda de contacto elétrico, o que faz diminuir a capacidade da célula). Por outro lado, os dendritos podem formar filamentos que podem levar ao curto-circuito local da célula. Deste modo, devido ao baixo ponto de fusão do lítio, um sobreaquecimento local pode conduzir a uma elevada instabilidade térmica e, conseqüentemente, à destruição do dispositivo. Assim, os elétrodos de lítio metálico foram substituídos por materiais com a capacidade de armazenar íões de lítio (Varela et al., 2002, Pesquero et al., 2008)

O material mais usado como ânodo nas baterias de íões de lítio é a grafite. A grafite apresenta uma capacidade teórica de 372 Ah/kg, sendo que a capacidade observada ronda os 280-330 Ah/kg, dependendo do tipo de grafite (Yang et al., 2011). Na teoria, a intercalação dos íões de lítio na estrutura

de grafite é totalmente reversível mas, na prática, a carga consumida no primeiro ciclo excede a capacidade específica teórica e, na extração de íões subsequente, apenas entre 80-95% da sua capacidade é recuperada. Nos ciclos seguintes verifica-se um rendimento perto de 100%. Este excesso de carga consumida no primeiro ciclo deve-se à formação da interface sólida de eletrólito (ISE). Assim, como o lítio metálico, os compostos de intercalados de carbono e lítio são termicamente instáveis nos eletrólitos conhecidos. Deste modo, as faces expostas ao eletrólito têm de ser protegidas cineticamente pelas camadas de ISE (Damen, 2011). Esta camada deve ser permeável aos íões de lítio mas eletricamente isolante, de modo a prevenir uma decomposição adicional do eletrólito (Pesquero et al., 2008). O potencial de redução em relação ao Li/Li^+ da grafite é muito próximo de zero. Isto implica que a voltagem em circuito aberto da bateria é completamente dependente do potencial de redução do elétrodo positivo. Infelizmente, isto pode levar à deposição de lítio na superfície do elétrodo negativo, especialmente durante carregamentos rápidos e a baixas temperaturas, na ausência de controlo apropriado. Este processo provoca degradação no desempenho da bateria e pode conduzir a instabilidade térmica (Yang et al., 2011).

No entanto, devido aos elétrodos de carbono apresentarem um potencial muito próximo do lítio metálico e, conseqüentemente, levantarem questões de segurança, diferentes compostos foram explorados. Elétrodos negativos à base de óxidos de titânio são uma boa alternativa, pois apresentam vantagens e nível de segurança, custo e toxicidade. Dois materiais foram bastante investigados: TiO_2 e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Apesar destes apresentarem uma capacidade específica um pouco inferior à dos elétrodos de carbono, tem-se um ganho a nível de segurança (Damen, 2011). Como principais vantagens destes tipos de ânodos, pode distinguir-se: a baixa alteração de volume da estrutura cristalina durante os sucessivos processos de carga e descarga, não se verifica decomposição do eletrólito (não apresenta a formação da ISE), capacidade de operar em condições cíclicas que exigem elevada taxa de corrente e baixa temperatura, elevada estabilidade térmica, tanto na carga como na descarga (Rosolem et al., 2012).

Por fim, várias ligas foram alvo de estudos intensivos que apresentavam um potencial de redução relativamente baixo, mas uma grande capacidade de armazenar carga (superior ao da grafite). Deste modo, podem distinguir-se ligas à base de silício e estanho que apresentam uma capacidade específica teórica máxima da ordem de 4000 mAh/g e 1000 mAh/g, respetivamente. Contudo, apresentam, por norma, um curto ciclo de vida como resultado de problemas de estabilidade estrutural e grande expansão de volume. Este facto faz com que estes materiais não sejam competitivos com os elétrodos de grafite (La Mantia, 2008).

Na tabela 5.2 apresenta-se alguns valores comparativos de diferentes materiais para o elétrodo negativo de uma bateria de íões de lítio.

Tabela 5.2- Características gerais dos materiais áticos usados no elétrodo negativo das baterias de iões de lítio (Winter et al., 1998).

Forma reduzida	Forma oxidada	$E_{eq} (Li/Li^+) /V$	$Q_{max}/mAh/g$
Li	Li^+	0	3861
LiC_6	Grafite	0,1	372
LiAl	Al	0,35	993
$Li_{22}Sn_5$	Sn	0,42-0,66	994
Li_3Sb	Sb	0,9	660
$Li_{21}Si_5$	Si	0,3	4000
Li_xTiO_2	TiO_2	1,8	170
$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$	$Li_4Ti_5O_{12}$	1,5	160

5.4. Elétrodo Positivo

Por norma, os elétrodos positivos são compostos por metais de transição que podem libertar iões de lítio da sua estrutura através da sua oxidação (La Mantia, 2008). Assim, serão de seguida apresentados os principais materiais usados como cátodo.

O $LiCoO_2$ foi o primeiro material ativo para o elétrodo positivo comercializado em grande escala. Embora este elétrodo apresente a desvantagem do alto custo relacionado com o cobalto, o alto desempenho e as propriedades eletroquímicas favoráveis levaram ao seu grande sucesso (Pesquero et al., 2008). Contudo, a extração de mais de 50% de iões de lítio corresponde a um aumento de irreversibilidades. Por este motivo, embora este material apresente uma capacidade específica teórica de 274 mAh/g, na prática a sua capacidade específica não ultrapassa os 135 mAh/g. Por outro lado, o $LiCoO_2$ apresenta graves desvantagens relacionadas com a segurança da bateria, poluição e saúde pública (La Mantia, 2008).

Assim como o óxido de cobalto, também $LiNiO_2$ pertence aos materiais de primeira geração. Este apresenta como principal vantagem, em relação ao óxido de cobalto, um custo mais reduzido (La Mantia, 2008). No entanto, este material apresenta uma estrutura deveras desordenada, o que provoca reações de carga e descarga menos eficientes (Rosolem et al., 2012). Além disto, este tipo de elétrodo levanta algumas questões a nível de segurança. Várias modificações foram apresentadas, de modo a reduzir a desordem da estrutura cristalina (La Mantia, 2008).

O $LiMn_2O_4$, de estrutura espinélio, é um material que apresenta vantagens como baixa toxicidade, baixo custo e maior facilidade de processamento. Contudo, verifica-se perda de capacidade durante processos de carga e descarga consecutivos, devido principalmente, às distorções de Jahn–

Teller do manganês (Pesquero et al., 2008). Além disso, verifica-se uma perda considerável de capacidade acima dos 50 °C (Varela et al., 2002).

O $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, também designado por composto NMC, apresenta uma estrutura de camadas. Os metais Co, Ni e Mn podem apresentar diferentes configurações, sendo que as mais estudadas são as com $x=y$, em particular as com $x=y=z=1/3$ (sendo que $x+y+z=1$). Este tipo de composto apresenta um bom desempenho, com um baixo nível de desordem e boa estabilidade térmica (La Mantia, 2008).

Por fim, o LiFePO_4 , que apresenta uma estrutura olivina, pode intercalar iões de lítio reversivelmente a uma voltagem de 3,45 V e apresenta uma capacidade da ordem dos 170 mAh/g. Este tipo de cátodo tem como principal vantagem ser constituído por substâncias muito abundantes, de baixo custo e ambientalmente benignas. Para além disto, a sua estrutura molecular é bastante estável e permite vários ciclos de inserção e extração de iões. Por outro lado, as fortes ligações entre o ferro e o oxigénio previnem a libertação de oxigénio, que poderia levar ao descontrolo térmico. No entanto, a condutividade do LiFePO_4 é relativamente baixa, mas o revestimento à base de carbono melhora o desempenho (Yang et al., 2011).

Diferentes tipos de compostos podem ser utilizados nas baterias de iões de lítio. Na tabela 5.3 estão sintetizadas as características dos diferentes materiais.

Tabela 5.3- Características gerais dos materiais áticos usados no eléctrodo positivo das baterias de iões de lítio (Whittingham, 2004).

Forma reduzida	Forma oxidada	$E_{eq} (\text{Li}/\text{Li}^+) / \text{V}$	$Q_{max} / \text{mAh/g}$
LiCoO_2	Li_xCoO_2	3,5-4,2	274
LiNiO_2	Li_xNiO_2	3,5-4,2	274
LiMn_2O_4	Li_xMnO_4	3-4	213
$\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	$\text{Li}_x(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	3-4,5	274
LiFePO_4	FePO_4	3,4	170

5.5. Eletrólito

Num sistema eletroquímico, o eletrólito tem a função de providenciar a ligação iónica entre os eléctrodos e prevenir a condutividade eléctrica. Normalmente, o eletrólito é composto por um ou mais solventes líquidos e um ou mais sais que dissociam e providenciam os iões. Os solventes utilizados não são aquosos. O eletrólito tem de ser compatível com todas as componentes de uma bateria de iões de lítio e estável em contacto com as superfícies dos eléctrodos altamente oxidadas/reduzidas. Esta última condição é normalmente obtida através da formação da camada de interface sólida do eletrólito, ISE. A ISE depende da presença e natureza dos aditivos, impurezas, solventes e solutos (La Mantia, 2008).

A formulação do eletrólito mais utilizado nas baterias comerciais disponíveis de iões de lítio é uma combinação de carbonatos, como solventes, com aditivos e LiPF_6 como soluto do eletrólito. O etileno (EC) e o dimetilo (DMC) são dos carbonatos mais utilizados, sendo muito comum a sua mistura.

Por exemplo, a solução de LiPF_6 com EC e DMC apresenta uma boa condutividade para um eletrólito não aquoso, (10,7 mS/cm) e aguenta uma gama de temperaturas de operação entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ e $50\text{ }^\circ\text{C}$. Outros solutos como LiClO_4 e LiAsF_6 foram alvo de estudos, mas nunca chegaram a sair de um ambiente de laboratório (La Mantia, 2008).

Eletrólitos à base de polímeros também podem ser apresentados. Nesta categoria, pode distinguir-se o eletrólito seco e o eletrólito gel. O primeiro é constituído por uma matriz polimérica que pode ser o polióxido de etileno misturado com um sal de lítio, LiPF_6 . No entanto, estas membranas só apresentam boa condutividade iónica a partir de temperaturas superiores a 70°C , o que as torna pouco atrativas. Por outro lado, os eletrólitos de gel apresentam boa condutividade, semelhante à dos eletrólitos líquidos orgânicos, com vantagem de apresentarem maior estabilidade. Esta característica melhora a segurança da bateria e diminui a auto descarga. Além disto, como são processados em forma de lâminas flexíveis, conferem, à bateria, excelentes propriedades mecânicas e menor energia específica. Estas baterias são normalmente designadas baterias lítio polímero (Rosolem et al., 2012).

5.6. Conclusão

As baterias de iões de lítio podem apresentar diferentes configurações. Diferentes conjuntos ânodo/cátodo podem ser adotados consoante o tipo de aplicação. Na tabela 5.4 estão apresentadas as características de algumas combinações de eléctrodos para baterias de iões de lítio.

Tabela 5.4-Combinações demonstradas dos eléctrodos negativo e positivo de uma bateria de iões de lítio (Yang et al., 2011).

Ânodo/cátodo	$Q_{\text{observado}}$ (mAh/g)	$E_{\text{eq}} (\text{Li}/\text{Li}^+)$ (V)	$E_{\text{circuito aberto}}$ (V)
$\text{LiC}_6/$ LiCoO_2	<300 +160	0,1 3,9	3,9
$\text{LiC}_6/$ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	<300 180	0,1 3,6	3,6
$\text{LiC}_6/$ LiMn_2O_4	<300 ~120	0,1 3,8	3,8
$\text{LiC}_6/$ LiFePO_4	<300 160	0,1 3,3	3,3
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/$ LiMn_2O_4	~170 ~120	1,5 3,8	2,4

Devido aos elevados rendimentos, elevada energia específica, longo ciclo de vida, etc., as baterias de iões de lítio apresentam-se como uma excelente unidade de armazenamento de energia eléctrica. De facto, estas abrangem uma vasta gama de aplicações, sendo que os dispositivos portáteis e os veículos eléctricos são as áreas em que este tipo de baterias mais se destacou. No entanto, estas características chamaram a atenção de outras áreas. A aplicação das baterias de iões de lítio em sistemas estacionários (que requerem maior ciclo de vida) tem-se vindo a tornar uma realidade, com inúmeras entidades a

desenvolver sistemas deste género. Contudo, estas enfrentam alguns desafios. Em primeiro lugar, o custo das baterias de iões de lítio tem sido o principal entrave ao desenvolvimento destes sistemas. O elevado custo é essencialmente atribuído ao custo dos materiais, sendo que o cátodo representa entre 40 a 50% e o ânodo e o eletrólito cerca de 20 a 40%. Por outro lado, as questões de segurança e fiabilidade levantam algumas preocupações. O calor gerado nos processos de carga e descarga deve ser dissipado rapidamente, para garantir a longevidade do sistema. A gestão térmica depende fortemente da razão entre potência e energia. Um sistema que necessite de elevada potência está sujeito a mais fenómenos de polarização que conduzem à geração de calor, que deve ser dissipado para prevenir a ocorrência de instabilidade térmica. Ao passo que sistemas que armazenem grandes quantidades de energia que requerem baterias de maiores dimensões, enfrentam maiores dificuldades na gestão térmica. De facto, a razão entre área de superfície e o volume das baterias diminui com o aumento do tamanho da bateria, resultando numa taxa de transferência de calor inferior por unidade de taxa de geração de calor. Assim, enquanto a taxa de geração irreversível de calor proveniente da resistência interna da bateria pode ser minimizada através da adoção de um eletrólito apropriado, a taxa de geração reversível de calor é uma propriedade inerente dos materiais. Deste modo, a escolha dos elétrodos é o fator chave para melhorar o ciclo de vida da bateria (Yang et al., 2011).

O caso particular da combinação do cátodo LiFePO_4 com o ânodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LiTiO_2 apresenta menor geração reversível de calor, pois ambos os materiais de elétrodos sofrem muito pequenas alterações na sua estrutura durante a inserção ou a extração de iões de lítio. Para além disto, os potenciais de redução estão dentro da janela dos eletrólitos convencionais, onde a formação da camada ISE e dendrites são prevenidas. Este facto garante a fiabilidade e longevidade que um sistema estacionário requer. Contudo, este tipo de sistemas apresenta uma energia específica um pouco inferior, em comparação com uma bateria convencional de iões de lítio, sendo que a voltagem de operação ronda 1,58 V, para ânodo LiTiO_2 , e 1,8 V, para o ânodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ambas as células apresentam uma capacidade específica da ordem dos 120 mAh/g para uma taxa de descarga 1 C. Estas apresentam um rendimento de coulomb perto dos 100% e não se verifica redução da capacidade após várias cargas e descargas (Yang et al., 2011).

Relativamente ao eletrólito, a utilização de polímeros gel pode ser uma boa alternativa aos eletrólitos líquidos orgânicos, pois são potencialmente mais seguras, visto que conferem maior estabilidade térmica e apresentam maior energia específica.

Embora estes tipos de baterias de iões de lítio sacrifiquem um pouco a energia específica, apresentam vantagens a nível de segurança, longevidade e custo. Estas características fazem com que estas encaixem no perfil de um sistema de armazenamento de energia residencial com micro geração.

6. Baterias de caudal

6.1. Introdução

Dos vários sistemas de armazenamento de energia eletroquímica, as baterias de caudal representam uma das mais recentes e promissoras tecnologias para sistemas estacionários (Alotto et al., 2014). Esta tecnologia diferencia-se dos outros tipos de baterias pelo modo como armazenam energia. Enquanto nas baterias convencionais a energia é armazenada nos elétrodos, nas baterias de caudal a energia é armazenada nos seus eletrólitos (Ponce de Leon et al., 2006).

As baterias de caudal são um dispositivo de armazenamento de energia elétrica que converte energia química em energia elétrica. Por norma, armazenam a energia química em dois pares oxidação/redução, que estão dissolvidos em eletrólitos. Os eletrólitos são armazenados em dois tanques exteriores à célula, que são dimensionados consoante as necessidades da aplicação. Na figura 6.1 está representado um esquema de um sistema deste género. A conversão da energia química em elétrica ocorre à medida que os eletrólitos líquidos são bombeados dos tanques para os elétrodos, que apresentam uma estrutura porosa (Wang et al., 2013). Deste modo, dão-se as respetivas reações de oxidação e redução e gera-se um fluxo de eletrões pelo circuito externo (Weber et al., 2011). Entre os elétrodos existe uma membrana condutora de iões ou um separador, que impede que os eletrólitos se misturem, mas que permite o transporte de espécies não reativas que mantêm a neutralidade elétrica e o balanço do eletrólito (Wang et al., 2013).

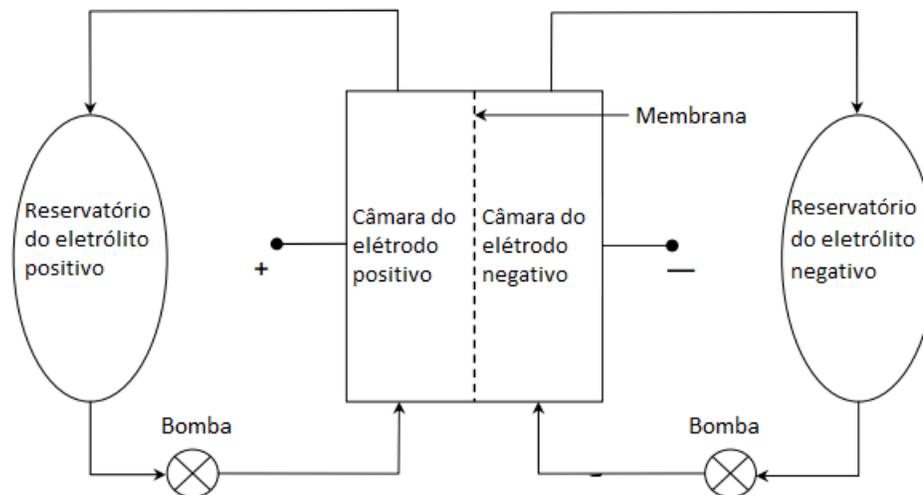


Figura 6.1-Esquema de uma bateria de caudal.

Na figura apenas está representada uma célula mas, na verdade, esta pode ser multiplicada, apresentando-se dezenas ou centenas de células empilhadas graças ao uso de elétrodos bipolares (Ponce de Leon et al., 2006). Na figura 6.2 mostra-se um esquema de quatro células empilhadas com elétrodos bipolares.

Uma das características mais favoráveis das baterias de caudal é o facto de a energia armazenada e a potência dependerem de propriedades distintas do dispositivo. Enquanto a potência do sistema é limitada pelo número de células empilhadas e pelo tamanho dos eléctrodos, a energia armazenada é determinada pela concentração e volume do eletrólito (Ponce de Leon et al., 2006). Deste modo, as baterias de caudal tanto podem desempenhar funções de qualidade de potência como de gestão de energia (Alotto et al., 2014).

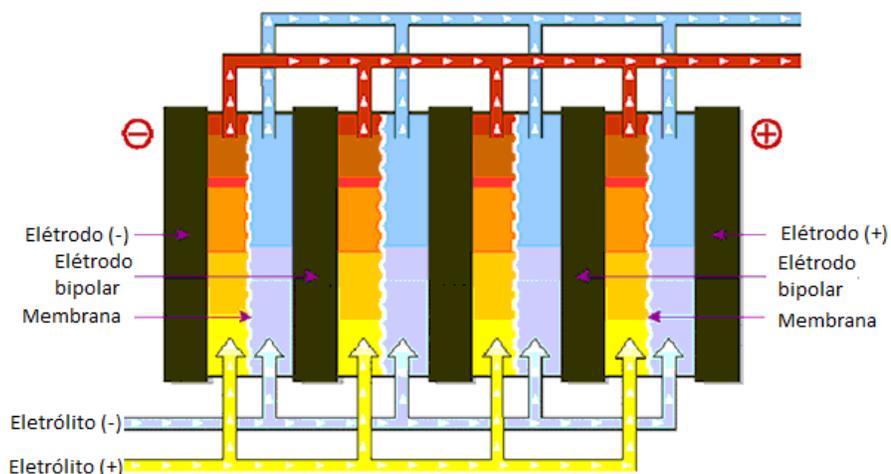


Figura 6.2- Esquema de quatro células empilhadas com eléctrodos bipolares (Eckroad e Gyuk, 2003).

Por outro lado, teoricamente, não se verifica auto descarga, porque os eletrólitos encontram-se em tanque separados e a bateria pode ser totalmente descarregada e ficar nesse estado durante longos períodos sem que haja repercussões negativas. Para além disso, as baterias de caudal aguentam ligeiras sobrecargas e não requerem grande manutenção (Alotto et al., 2014).

A simplicidade do sistema aliada ao facto de não se verificarem grandes alterações estruturais nos eléctrodos confere longo tempo de vida útil às baterias de caudal. Para além disto, estas apresentam vantagens a nível de segurança e gestão térmica das células, visto que o fluxo dos eletrólitos impede que haja concentração de calor na célula.

O estado de carga de uma bateria de caudal pode ser determinado pela voltagem do dispositivo (Alotto et al., 2014), pois, ao passarem pela célula, os eletrólitos voltam aos reservatórios de armazenamento, o que resulta numa menor concentração do eletrólito e, conseqüentemente, numa menor voltagem. Um sistema alternativo consiste em usar dois tanques: um antes e outro depois da célula (Ponce de Leon et al., 2006). Deste modo, o potencial da célula seria mais constante e o estado de carga podia ser medido pelo volume de eletrólito nos tanques. Contudo, resultaria numa menor densidade energética do sistema.

As baterias de caudal são um sistema relativamente dispendioso, sendo que os materiais ativos dissolvidos no eletrólito e os separadores são os componentes que mais contribuem para este facto (Wang et al., 2013).

Por vezes, verifica-se um desvio de corrente nas baterias de caudal que resulta da condutividade do eletrólito. Deste modo, o rendimento do sistema diminui. Contudo, este efeito pode ser minimizado através do aumento da resistência iónica que pode ser obtido através do aumento do caminho

percorrido pelo eletrólito ou pela diminuição da secção das tubagens. No entanto, estas soluções geram maiores perdas de carga no escoamento, o que resulta numa maior gasto de energia na bombagem. Assim, deve obter-se um compromisso entre o desvio de corrente e a energia gasta na bombagem, de modo a obter o máximo rendimento do dispositivo (Ponce de Leon et al., 2006, Weber et al., 2011).

A energia específica das baterias de caudal é bastante reduzida. Este facto relaciona-se com a solubilidade das substâncias ativas presentes no eletrólito, sendo que o limite máximo de concentração é definido pela espécie menos solúvel. A precipitação dos reagentes ou dos produtos nos elétrodos pode ser bastante desastroso para a célula. Por outro lado, a solubilidade é função da temperatura. Deste modo a célula deve operar numa gama de temperaturas entre 10-40 °C (Weber et al., 2011).

6.2. Tipos de baterias de caudal

Na figura 6.2 estão representados vários pares oxidação-redução, com os respetivos potenciais de redução, que podem ser combinados de modo a contruir uma bateria de caudal. No entanto, as diferentes combinações que apresentam uma boa voltagem são limitadas pela evolução de hidrogénio e oxigénio no sistema aquoso (Yang et al., 2011).

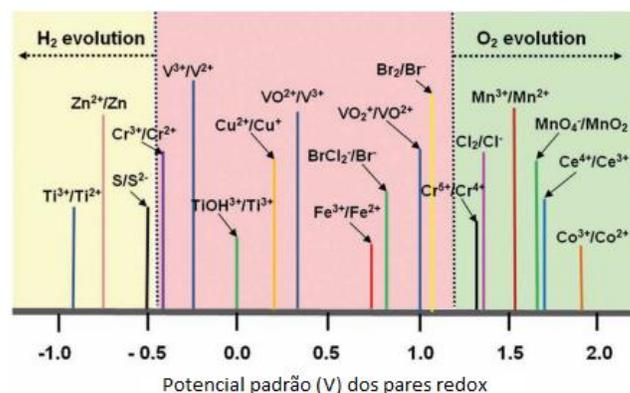


Figura 6.3-Potencial padrão (vs. o eletrodo padrão do hidrogênio) dos pares oxidação-redução (Haynes, 2012).

Várias combinações foram estudadas. No entanto, as que suscitaram maior atenção foram as baterias de oxidação-redução de vanádio (BORV), as baterias de brometo de polissulfureto (BBPS), as baterias ferro-crómio (BFC) e as baterias brometo de zinco (BBZ). Estas baterias de caudal foram demonstradas em sistemas de algumas centenas de kW, e até vários MW (Wang et al., 2013, Yang et al., 2011). Deste modo, de seguida serão descritas estes sistemas de armazenamento de energia elétrica.

6.2.1. Bateria de caudal ferro-crómio

As baterias de caudal ferro-crómio, BFC, foram das primeiras a ser estudadas, após a NASA, em 1970, apresentar o primeiro sistema de 1 kW/13kWh para um sistema de painéis fotovoltaicos (Alotto et al., 2014). A BFC emprega os pares oxidação-redução $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ numa solução ácida (tipicamente ácido clorídrico), como eletrólito positivo e negativo respetivamente. Esta apresenta um separador/membrana de troca de catiões ou aniões e pode utilizar fibra de carbono, feltro de carbono ou grafite como elétrodos (Wang et al., 2013). A célula apresenta uma voltagem de 1,18 V e as reações

de carga e descarga envolvem apenas a transferência de um eletrão, como se pode ver nas equações abaixo apresentadas.

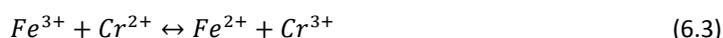
Ânodo:



Cátodo:



Reação geral:



O par Fe^{2+}/Fe^{3+} apresenta elevada reversibilidade e uma cinética acelerada nos elétrodos carbonosos. Em contraste, o par Cr^{2+}/Cr^{3+} apresenta uma atividade eletroquímica baixa e, por isso, necessita de catalisadores. Assim, foram estudadas substâncias como ouro, chumbo, bismuto e tálio para serem usadas como catalisadores no elétrodo negativo, sendo que os elétrodos chumbo e o bismuto não só melhoram a taxa de reação, mas também diminuem a evolução de hidrogénio (Yang et al., 2011). De facto, os iões de crómio apresentam um potencial de redução muito próximo da evolução do gás hidrogénio (ver figura 6.1) e este fenómeno verifica-se no final de carga no ânodo. Assim, a capacidade da bateria diminui devido à diferença do estado de carga dos dois eletrólitos (Shigematsu, 2011). Por outro lado, existe a possibilidade dos iões de ferro e crómio atravessarem a membrana, principalmente com o envelhecimento desta, o que também faz diminuir a capacidade da bateria. No entanto, uma redução significativa deste fenómeno foi conseguida através da utilização de eletrólitos misturados, tanto no ânodo como no cátodo (Wang et al., 2013). Isto permitiu o uso de separadores microporosos mais baratos, que levaram a uma diminuição da resistência interna da célula. O rendimento da BFC ronda os 70-80%, sendo que os valores mais altos correspondem a temperaturas mais elevadas (~ 65 °C) (Yang et al., 2011).

6.2.2. Baterias de caudal de brometo de polissulfureto

A bateria de caudal de brometo de polissulfureto foi patenteada por Remick, tendo sido posteriormente exaustivamente estudada pela Regenesys Technology (Weber et al., 2011). Este tipo de bateria apresenta brometo de sódio no eletrólito positivo e polissulfureto de sódio no eletrólito negativo. Durante a carga, os iões de brometo são oxidados, transformando-se em iões de tribrometo no elétrodo positivo, enquanto no ânodo, os iões de polissulfureto são reduzidos, originando iões de sulfureto (Ponce de Leon et al., 2006). No processo de descarga, a reação inverte como se pode ver na equação representada em baixo.

Ânodo:



Cátodo:



Reação geral:



A principal vantagem destas baterias é o facto das espécies químicas serem abundantes, relativamente baratas e extremamente solúveis em meios aquosos. Como todas as espécies eletroquímicas são aniões, as BBPS utilizam uma membrana de troca de catiões para garantir que os iões de enxofre não reagem diretamente com os iões de brómio. O balanço elétrico é obtido através do transporte de iões de sódio (Shigematsu, 2011). De facto, a possível contaminação dos eletrólitos é a principal desvantagem deste tipo de dispositivos, sendo que este fenómeno pode levar à precipitação de enxofre e à formação H_2S e Br_2 (Wang et al., 2013). Membranas de Nafion foram usadas e os elétrodos podem ser de grafite, níquel esponjoso ou até sulfureto de níquel (Yang et al., 2011). Contudo, o desenvolvimento desta tecnologia cessou em 2004 e, em 2006, foi comprada pela VRB Power Systems (Ponce de Leon et al., 2006).

6.2.3. Bateria de caudal de brometo de zinco

O conceito de uma bateria com o par zinco/brómio foi patenteado há mais de 100 anos atrás, mas a sua comercialização demorou devido a dois fatores: a tendência do zinco formar dendrites e a elevada solubilidade do brómio no eletrólito aquoso de brometo de zinco. A formação de dendrites de zinco facilmente origina curto circuitos na célula e a elevada solubilidade do brómio permite a difusão e a reação direta com o elétrodo de zinco, resultando na auto descarga da célula. No entanto, entre os meados dos anos 70 e o início da década de 80, estes obstáculos foram ultrapassados e permitiram o desenvolvimento desta tecnologia (Reddy e Linden, 2002). As baterias de caudal de brometo de zinco apresentam uma voltagem de 1,8 V e convertem a energia armazenada em energia elétrica segundo as seguintes reações.

Ânodo:



Cátodo:



Reação geral:



Durante a carga, zinco metálico é depositado (reduzido) no elétrodo negativo, formando uma camada grossa na sua superfície, enquanto os iões de brometo são oxidados, formando bromo. Durante a descarga, o zinco, galvanizado no elétrodo negativo, é oxidado formando iões Zn^{2+} que se dissolvem no eletrólito negativo. Dois eletrões são libertados para o circuito externo. No cátodo, o bromo é reduzido originando iões de brometo (Association, 2014). Um separador microporoso impede a difusão

do bromo no depósito de zinco e, deste modo, evita a auto descarga da célula. Como se pode constatar, as BBZ não são verdadeiramente uma bateria de caudal, pois, quando a bateria está a 100% de carga, o zinco não está dissolvido no eletrólito, mas sim depositado no elétrodo. Este facto confere maior energia específica às baterias de brometo de zinco em relação a outras baterias de caudal (Alotto et al., 2014). Por outro lado, a relação energia/potência é menos independente (Yang et al., 2011). Portanto, como principais vantagens pode distinguir-se: boa energia específica, boa reversibilidade, elevada voltagem e abundância e baixo custo dos reagentes. No entanto, as BBZ não só têm propensão a que ocorram curto circuitos (devido às dendrites formadas pelo zinco) e fenómenos de auto descarga, mas também apresentam um rendimento e um ciclo de vida relativamente baixos (Ponce de Leon et al., 2006). Para além disto, a evolução de bromo levanta questões de saúde pública, mas a adição de certas espécies contorna esta questão (Yang et al., 2011).

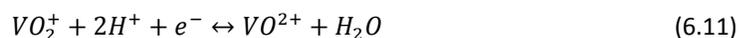
6.2.4. Bateria de caudal de redução de vanádio

Uma das principais preocupações nas baterias de caudal é a contaminação dos eletrólitos. O cruzamento das espécies ativas dos eletrólitos pode gerar irreversibilidades que comprometem não só o rendimento do ciclo, mas também a capacidade e o desempenho de todo o sistema. Por outro lado, a separação dos eletrólitos e a recuperação dos reagentes pode representar custos significativos. Deste modo, as baterias de caudal evoluíram no sentido de solucionar as irreversibilidades provocadas pela contaminação dos eletrólitos. Assim, surgiu a bateria de caudal de oxidação redução de vanádio que utiliza o mesmo material ativo no eletrólito positivo e negativo, mas em diferentes estados de oxidação. De facto, as BORV utilizam os pares oxidação-redução V(II)/V(III) e V(IV)/V(V) no eletrólito negativo e positivo, respetivamente (Alotto et al., 2014). No entanto, é importante salientar que a mistura dos eletrólitos (provocada, por exemplo, pela danificação da membrana) aumenta a taxa de auto descarga, mas não ocorre nenhuma reação irreversível, sendo possível regenerar o eletrólito (Fabjan et al., 2001). Deste modo, não há diminuição da capacidade da bateria, o que se reflete num maior tempo de vida útil (Weber et al., 2011). As reações que ocorrem no elétrodo negativo e positivo são as seguintes:

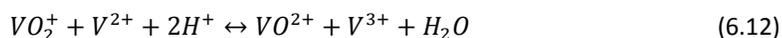
Ânodo:



Cátodo:



Reação geral:



O solvente das substâncias ativas é uma solução aquosa de ácido sulfúrico e a célula apresenta uma voltagem de 1,4 V (em circuito aberto). O balanço eletroquímico é obtido através da difusão de iões de hidrogénio através da membrana (Alotto et al., 2014). As células das BORV apresentam uma cinética de reação bastante rápida e bons rendimentos, tanto de energia como de coulomb. Por outro lado, as BORV podem ser alvos de vários abusos, sem que haja danos permanentes tais como flutuações de potência, serem completamente descarregadas de forma cíclica e serem carregadas e descarregadas

a taxas elevadas. Para além disto, os níveis de carga e descarga máxima podem ser ligeiramente ultrapassados (Ponce de Leon et al., 2006). Como aspetos menos positivos, pode salientar-se a elevada reatividade do V(V) que degrada a membrana de troca de iões, que é das componentes mais caras da bateria, e a baixa energia específica. De facto, a energia específica é dependente da solubilidade dos iões de vanádio, mas também depende da temperatura, sendo que as células devem trabalhar numa gama limitada de temperatura (entre 10-40 °C). Por vezes, pode ser necessário adquirir sistemas de controlo de temperatura, o que diminui o rendimento energético do dispositivo (Wang et al., 2013).

6.3. Comparação das baterias de caudal

Na tabela 6.1 estão os principais tipos de baterias de caudal. Do ponto de vista técnico, as BORV são as que apresentam melhores características. Embora a voltagem e a energia específica sejam relativamente reduzidas, o ciclo de vida é bastante elevado e o bom rendimento, aliado a uma baixa taxa de auto descarga, confere uma boa capacidade de retenção de carga. A energia específica depende da solubilidade do vanádio. Esta substância apresenta excelentes propriedades eletroquímicas, pois existe em vários estados de oxidação e apresenta boa reversibilidade. No entanto, a sua elevada reatividade, especialmente do V(V), degrada a membrana de troca de iões, que é uma das componentes que tem maior peso no custo das baterias de oxidação redução de vanádio. Por outro lado, o vanádio é um mineral bastante caro (Yang et al., 2011). Estes dois fatores são os principais responsáveis pelo elevado custo deste dispositivo, o que dificulta a penetração no mercado.

Tabela 6.1- Comparação técnica das principais baterias de caudal (Yang et al., 2011).

Tipo	Voltagem em circuito aberto (V)	Energia específica (Wh/kg)	Tempo característico de descarga (h)	Auto descarga por mês a 20 °C (%)	Ciclo de vida (ciclos)	Rendimento energético (%)
BORV	1,4	15	4-12	5-10	5000	70-80
BBPS	1,5	20	4-12	5-10	2000	60-70
BFC	1,18	<10	4-12	-	2000	70-80
BBZ	1,8	65	2-5	12-15	2000	65-75

Os outros tipos de baterias de caudal aqui referidos (BBPS, BFC e BBZ) apresentam como principal vantagem, em relação às BORV, o facto de utilizarem materiais e componentes relativamente mais baratos. No entanto, o desempenho, a fiabilidade e a durabilidade são fatores menos atrativos. No caso das baterias de caudal ferro crómio, estas necessitam de melhores catalisadores para melhorar a atividade eletroquímica do par Cr^{2+}/Cr^{3+} . Por outro lado, o facto de as BFC necessitarem de operar a temperaturas da ordem dos 65 °C, para obterem o máximo rendimento, torna-as pouco atrativas para sistemas residenciais. As BBZ, apesar de apresentarem uma energia específica e voltagem superiores, são dispositivos cujo desenvolvimento foi prejudicado por aspetos como a formação de dendrites e a elevada solubilidade do bromo na eletrólito aquoso de brometo de zinco, que reduzem o desempenho e

a vida das células. Por último, as BBPS, que apresentam materiais ativos bastante abundantes e de custo reduzido mas um rendimento bastante baixo, não apresentaram evolução depois de 2004. Para além disto, tanto as BBZ como as BBPS levantam questões ambientais e de saúde pública, devido à possível evolução do bromo.

Em suma, embora as BBPS, BFC e BBZ apresentem custos relativamente mais reduzidos, o desempenho e fiabilidade destes sistemas também são mais reduzidos, em comparação com as BORV. De todas as tecnologias de baterias de caudal, as BORV são claramente as mais promissoras e que, por isso, têm tipo maior atenção por parte da comunidade científica. Como esta tecnologia apresenta um grau de maturidade médio, a margem de progressão ainda é bastante grande. Assim, é expectável que os desempenhos venham a melhorar e que os custos venham a diminuir.

7. Comparação dos tipos de baterias secundárias para sistemas residenciais

7.1. Introdução

Na tabela 7.1 estão representadas algumas das características técnicas e económicas de alguns dos dispositivos discutidos atrás. Nos capítulos 4, 5 e 6 foram discutidas as baterias ácido chumbo, baterias de iões de lítio e baterias de caudal respetivamente. Deste modo, conclui-se que as baterias ácido chumbo apresentam como principal vantagem o seu custo, em contraste com as baterias de iões de lítio e baterias de caudal que apresentam custos bem mais elevados. No entanto, as baterias de iões de lítio e de caudal, que são tecnologias que ainda estão em desenvolvimento, apresentam desempenhos bastante satisfatórios. As baterias de iões de lítio podem apresentar diferentes materiais para hospedarem os iões de lítio, sendo que os que apresentam melhores características técnicas levantam questões de segurança. Relativamente às baterias de caudal, estas praticamente não levantam questões de segurança, mas o seu desempenho é inferior às baterias de iões de lítio. Tanto as baterias de iões de lítio como as baterias de caudal podem apresentar-se com diferentes componentes (elétrodo positivo e negativo, eletrólitos) que lhes conferem diferentes propriedades. Deste modo, conclui-se que o tipo de baterias de iões de lítio que melhores características apresenta, para sistemas de armazenamento de energia elétrica residenciais, são as que utilizam $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como ânodo e LiFePO_4 como cátodo. No entanto, na gama das baterias de caudal, a bateria de oxidação redução de vanádio é a que apresenta melhores propriedades sistemas de armazenamento de energia elétrica tanto de pequena como de grande escala. Assim, na tabela 7.1 estão representadas algumas características das baterias: ácido chumbo, $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$, BORV e BBZ.

Neste capítulo serão analisadas as baterias ácido chumbo, as $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ e as baterias de oxidação redução de vanádio (BORV), para sistemas de armazenamento de energia elétrica residenciais. As baterias $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$ e as baterias de brometo de zinco (BZZ) estão presentes na tabela apenas por motivos de comparação.

Para sistemas de armazenamento de energia elétrica residenciais, é importante lembrar que as propriedades mais importantes são: elevado rendimento energético, taxa de auto descarga reduzida, baixo custo, vários ciclos de vida e uma vida útil prolongada e reduzida manutenção.

7.2. Comparação das características técnicas

Do ponto de vista técnico, as baterias de íões de lítio são as que apresentam melhores características, pois apresentam maior energia específica, menor auto descarga, uma gama de temperaturas de operação bastante ampla e, acima de tudo, excelente rendimento. No entanto, as baterias $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ não apresentam uma voltagem e energia específica tão elevadas como as tradicionais baterias de íões de lítio $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$. Isto deve-se ao facto de os eléctrodos de carbono e de cobalto serem bem mais reativos. Contudo, a conjugação dos eléctrodos $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ dá mais garantias de segurança, pois há menor propensão a serem gerados fenómenos de instabilidade térmica e desgaste das componentes do sistema. De facto, o ciclo de vida das baterias $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ é 4 vezes superior às baterias tradicionais de íões de lítio (Yang et al., 2011).

As baterias de oxidação redução de vanádio apresentam boas características pois aguentam diversos abusos sem que se verifique danos permanentes e apresentam elevado ciclo de vida. Por outro lado, não levantam questões de segurança, pois não libertam gases nocivos nem se verifica instabilidade térmica. A solubilidade das espécies ativas é a principal desvantagem das baterias de caudal, pois limita a voltagem das células, a gama de temperaturas de operação e a energia específica. No entanto, o facto de as estruturas morfológica dos eléctrodos não serem alteradas com os processos de carga e descarga promove o ciclo de vida da célula. Como se pode ver na tabela 7.1, as baterias de oxidação redução de vanádio apresentam um ciclo de vida bastante superior às baterias de brometo de zinco, que são sistemas híbridos, pois os electrões de zinco depositam-se no eléctrodo negativo durante o processo de carga. Para além disto, como as BORV utilizam a mesma substância ativa no electrólito positivo e negativo, o risco de contaminação não gera fenómenos irreversíveis na célula como nas outras baterias de caudal. Outro aspeto interessante, que se pode ver na tabela, é modo como a energia específica é influenciada pelo facto dos materiais ativos estarem depositados nos eléctrodos ou dissolvidos nos electrólitos. De facto, as BBZ apresentam uma energia específica bastante superior em relação às BORV.

Relativamente às baterias ácido chumbo, estas apresentam características bastante satisfatórias. De facto, dos sistemas que foram selecionados como mais apropriados para sistemas de armazenamento de energia elétrica residenciais, as baterias de ácido chumbo são as que apresentam células com maior voltagem. A energia específica é superior à das baterias de oxidação redução de vanádio, mas o ciclo de vida é bastante inferior aos dos outros dois tipos. Como se pode ver na tabela 7.1, a taxa de auto descarga abrange uma gama bastante larga. Para que a auto descarga seja mínima, é importante fazer uma utilização correta da bateria, como não a deixar descarregar completamente, não fazer carregamentos parciais, ter atenção à temperatura, etc.. Para além disto, no caso das baterias inundadas é importante fazer uma manutenção periódica, que consiste em adicionar água ao electrólito, pois é necessário compensar os fenómenos de evolução de oxigénio e hidrogénio. Em contraste, as baterias ácido chumbo de válvula reguladora são seladas, não necessitando, por isso, de manutenção. No entanto, o ciclo de vida é bem mais reduzido do que as baterias inundadas. Portanto, desde que seja feita uma boa utilização das baterias ácido chumbo, estas apresentam uma taxa de auto descarga bastante reduzida, da ordem dos 5% (Reddy e Linden, 2002). Relativamente à gama de temperaturas de operação, as baterias ácido chumbo abrangem uma vasta gama.

7.3. Comparação das características económicas

O custo é um dos fatores mais importantes na escolha de um sistema de armazenamento de energia elétrica residencial. Deste modo, é comparado o custo atual, por kWh, dos sistemas em análise, mas também é feita uma previsão a 10 anos. Para além disto é apresentado o custo por ciclo, que tem em conta o ciclo de vida e o rendimento do sistema (os valores utilizados para este cálculo consideram que a bateria opera em as condições ótimas de funcionamento).

De todos os sistemas representados na tabela, atualmente, as baterias ácido chumbo são claramente as que apresentam menor custo. Este facto deve-se a estes sistemas utilizarem materiais abundantes e relativamente baratos, mas também por ser uma tecnologia com elevado grau de maturidade, cujos processos de construção já estão bastante otimizados. Como se pode ver na tabela, não há grande margem para que as baterias venham a diminuir o seu preço no futuro.

Relativamente às baterias de iões de lítio estas apresentam um elevado custo. A componente que mais contribui para o elevado custo das baterias é o eletrodo positivo. De facto, o cátodo representa cerca de 50% do custo, enquanto o eletrólito e o ânodo correspondem a valores entre 20% a 40%. Na tabela estão apresentados os valores de custo das baterias iões de lítio em geral, não havendo diferenciação entre as baterias $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ e as $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$. No entanto, segundo Howard e Spotnitz a relação entre o eletrodo de fosfato de ferro e o de dióxido de cobalto é de 0,213 para 0,751, respetivamente. Contudo, este valor pode ser enganador porque o eletrodo de cobalto promove uma força eletromotriz superior. Mesmo assim, a relação entre custo e energia continua a ser inferior. As perspectivas para o futuro são muito otimistas, como se pode ver na tabela 7.1. Espera-se que o custo venha a atingir o valor das baterias ácido chumbo, tendo em conta o desenvolvimento de novos materiais, bem como processos de produção mais expeditos. Deste modo, as perspectivas apontam para um futuro em que as baterias de iões de lítio venham a abranger novas áreas de sistemas de armazenamento de energia elétrica.

As baterias de caudal apresentam um elevado custo principalmente devido às espécies ativas utilizadas, mas as membranas de troca de iões têm um peso considerável. Por outro lado, é visível na tabela 7.1 que o tamanho do dispositivo influencia bastante o custo por kWh. Para sistemas de grande porte o custo é aproximadamente metade do custo dos sistemas de poucos kWh. As membranas apresentam um custo bastante elevado, portanto, se se optar por tanques de armazenamento de maiores dimensões (maior energia) rentabiliza-se mais o investimento das membranas. Assim, facilmente se conclui que, de uma perspectiva económica, é mais vantajoso adotar baterias de caudal em sistemas que requerem maior “fundo de maneio” de energia. No entanto, as baterias de caudal são um dispositivo em desenvolvimento e espera-se que o seu custo ainda venha a reduzir.

Outro aspeto considerado na tabela é o custo tendo em conta o ciclo de vida e o rendimento dos sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. Como se pode ver, as baterias ácido chumbo apresentam um valor bastante baixo, pois o custo é bastante reduzido. No entanto, as BORV apresentam um valor inferior às baterias de ácido chumbo. Este facto deve-se ao elevado ciclo de vida que as BORV apresentam. Por último, as baterias de iões de lítio têm custos por ciclo bastante elevados. No entanto, as baterias $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ apresentam um custo por ciclo satisfatório devido ao longo ciclo de vida e elevado rendimento.

7.4. Conclusões

Os sistemas de armazenamento de energia elétrica são o futuro para um mundo mais sustentável. Estes sistemas diminuem a emissão de gases nocivos para a atmosfera e reduzem o consumo dos recursos do planeta, pois é possível fazer uma melhor gestão dos recursos energéticos, o que se traduz num menor desperdício de energia.

Para pequenos sistemas de armazenamento de energia elétrica a nível residencial, conclui-se que as baterias secundárias são uma excelente opção, com principal destaque para as baterias ácido chumbo, baterias de iões de lítio e baterias de caudal.

Do ponto de vista técnico, as baterias $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ são as que apresentam as melhores características, pois apresentam elevada energia específica, excelente rendimento, uma taxa de auto descarga muito reduzida e elevado ciclo de vida. As baterias de oxidação redução de vanádio apresentam um ciclo de vida um pouco superior às $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$, mas a energia específica é bem mais reduzida. No entanto, nos sistemas estacionários, a energia específica não é um fator tão importante como em aplicações móveis. Por outro lado, é preciso ter atenção à temperatura para garantir que não ocorre precipitação dos materiais ativos dissolvidos nos eletrólitos. As baterias ácido chumbo também são uma boa opção desde que estejam sob o olhar atento dos consumidores.

Relativamente aos custos, as baterias ácido chumbo são claramente as mais atrativas, pois são bem mais baratas que as baterias $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ e as baterias de oxidação redução de vanádio. Contudo, é preciso levar em conta o grau de maturidade das tecnologias. As baterias ácido chumbo são baratas porque utilizam materiais relativamente pouco dispendiosos, mas também porque são uma tecnologia que já foi bastante explorada, o que levou a uma otimização do seu processo de construção. Por outro lado, as baterias de iões de lítio e as baterias de caudal são tecnologias que ainda estão em desenvolvimento, o que gera expectativas relativamente à redução dos custos. No entanto, as baterias de iões de lítio têm tido um desenvolvimento muito mais rápido que as baterias de caudal. As baterias de oxidação redução de vanádio apresentam dois preços distintos, consoante a quantidade de energia a ser armazenada. Deste modo, conclui-se que estas são mais apropriadas para sistemas de maior dimensão.

Em suma, as baterias ácido chumbo continuam a ser as mais apropriadas para sistemas de armazenamento de energia elétrica residenciais, pois são as que apresentam menor custo e propriedades satisfatórias. No entanto, as baterias de iões de lítio têm vindo a evoluir bastante, tanto a nível de características como de custo. A este ritmo, é possível que estas venham a substituir as baterias ácido chumbo neste género de sistemas. Por fim, as baterias de caudal, apesar de apresentarem boas características, não são tão apelativas para este género de sistemas. No entanto, para escalas maiores, estes sistemas podem ser uma alternativa bastante viável.

Tabela 7.1- Características técnicas e económicas dos tipos de baterias secundárias (Reddy e Linden, 2002, Yang et al., 2011, Hanley et al., 2009, Soloveichik, 2011)

Características técnicas								Características económicas		
Tipo de bateria	Voltagem em circuito aberto (V)	Energia específica (Wh/kg)	Temperatura de operação (°C)	Tempo de descarga (horas)	Auto descarga por mês @20°C	Ciclo de vida* (ciclos)	Rendimento energético CC (%)	Custos atual (\$/kWh)	Previsão do custo a 10 anos (\$/kWh)	Custo por ciclo (\$/kWh/η/Ciclo)
Baterias ácido chumbo										
Inundadas	2,1	25-40	-40-60	Mais de 8	4-50	1000	50-75	150	150	0,20
ACVR	2,1	30-50	-40-60	Mais de 8	4-50	500	50-75	200	200	0,53
Baterias de íões de lítio										
LiC ₆ /LiCoO ₂	3,9	155	-25-40	Mais de 4	2	1000	94-99	1300	150	1,31
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /LiFePO ₄	1,7	50-70	-25-40	Mais de 4	2	4000	94-99			0,33
Baterias de caudal										
BORV	1,4	15	10-40	4-12	5-10	5000	70-80	20kWh=\$1800/kWh	25kWh=\$1200/kWh	0,45
								100kWh=\$600/kWh	100kWh=\$500/kWh	0,15
BBZ	1,8	65	10-40	2-5	12-15	2000	65-75	30kWh=\$500/kWh	250	0,33
								2MWh=\$300/kWh		0,20

*Descargas profundas, tipicamente 80%.

8. Referências

- Alotto, P., Guarnieri, M. e Moro, F. 2014. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 325-335.
- ASSOCIATION, E. S. 2014. <http://energystorage.org/> [Online].
- Barnes, F. S. e Levine, J. G. 2011. *Large Energy Storage Systems Handbook*, Florida, EUA, CRC Press.
- Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y. e Ding, Y. 2009. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Elsevier*.
- Damen, L. 2011. Advanced lithium and lithium-ion rechargeable batteries for automotive applications.
- Divya, K. e Østergaard, J. 2009. Battery energy storage technology for power systems—An overview. *Electric Power Systems Research*, 79, 511-520.
- Eckroad, S. e Gyunk, I. 2003. EPRI-DOE handbook of energy storage for transmission e distribution applications. *Electric Power Research Institute, Inc.*
- Fanjan C., Garchie, J., Harrer, B., Jorissen, L., Kolbeck, C., Philippi, F., Tomazic, G. e Wagner, F. 2001. The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems. *Electrochimica Acta*, 47, 825-831.
- Greenblatt, J. B., Succar, S., Denkenberger, D. C., Williams, R. H. e Socolow, R. H. 2007. Baseload wind energy: modeling the competition between gas turbines and compressed air energy storage for supplemental generation. *Energy Policy*, 35, 1474-1492.
- Hanley, C., Peek, G., Boyes, J., Klise, G., Stein, J., Ton, D. e Duong, T. Technology development needs for integrated grid-connected PV systems and electric energy storage. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE, 2009. IEEE, 001832-001837.
- Haynes, W. M. 2012. *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press.
- Howard, W. F. e Spotnitz, R. M. 2007. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 165, 887-891.
- Huggins, R. A. 2010. Energy Storage.
- Kousksou, T., Bruel, P., Jamil, A., Rhafiki, T. E. e Zeraouli, Y. 2013. Energy storage: Applications and challenges. *Elsevier*.
- La Mantia, F. 2008. *Characterization of electrodes for lithium-ion batteries through electrochemical impedance spectroscopy and mass spectrometry*. Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 17848.
- Pesquero, N., Bueno, P., Varela, J. e Longo, E. 2008. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. *Cerâmica*, 54, 233-244.

- Ponce de Leon, C., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. e Walsh, F. C. 2006. Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*, 160, 716-732.
- Reddy, T. B. e Linden, D. 2002. *Handbook of batteries*, Nova York, EUA, McGraw-Hill Pub.
- Rosolem, M. D. F. N., Santos, R. F. D., Arioli, G. R. e Torquato, V. 2012. Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades. *Cad. CPqD Tecnologia*, 8, 59-72.
- Shigematsu, T. 2011. Redox flow battery for Energy Storage. *SEI Technical Review*, 73, 1-10.
- Soloveichik, G. L. 2011. Battery technologies for large-scale stationary energy storage. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 2, 503-527.
- Ter-Gazarian, A. 2011. *Energy storage for power systems*, Londres, RU, The Institution of Engineering and Technology.
- Ticianelli, E. A. e Gonzalez, E. R. 2005. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17*, Edusp.
- Varela, H., Huguenin, F., Malta, M. e Torresi, R. M. 2002. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. *Química Nova*, 25, 287-299.
- Vazquez, S., Lukic, S. M., Galvan, E., Franquelo, L. G. e Carrasco, J. M. 2010. Energy storage systems for transport and grid applications. *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, 57, 3881-3895.
- Vincent, C. e Scrosati, B. 1997. *Modern Batteries*, London, RU, Arnold.
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L. e Yang, Z. 2013. Recent progress in redox flow battery research and development. *Advanced Functional Materials*, 23, 970-986.
- Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T. e Liu, Q. 2011. Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 1137-1164.
- Whittingam, M. S. 2004. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, 104, 4271-4302.
- Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E. e Novak, P. 1998. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced materials*, 10, 725-763.
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P. e Liu, J. 2011. Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical Reviews*, 111, 3577-3613.
- Zalani, M., Mohamed, D., Hannan, A. e Abdul, M. 2012. A review of the integration of Energy Storage Systems (ESS) for utility grid support.
- Zobaa, A. F. 2013 *Energy Storage – Technologies and Applications*, Rijeka, Croatia, InTech.