



# UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

AMANDA BARRETO SOARES

AVALIAÇÃO DO USO DO  $V_2O_5$  PRODUZIDO  
PELA VANÁDIO DE MARACÁS (BAHIA) PARA  
PRODUÇÃO DE ELETRÓLITOS PARA BATERIA  
REDOX DE VANÁDIO





**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL – PEI**

**AMANDA BARRETO SOARES**

**AVALIAÇÃO DO USO DO  $V_2O_5$  PRODUZIDO PELA VANÁDIO DE  
MARACÁS (BAHIA) PARA PRODUÇÃO DE ELETRÓLITOS  
PARA BATERIA REDOX DE VANÁDIO**

Salvador

2021

**AMANDA BARRETO SOARES**

**AVALIAÇÃO DO USO DO  $V_2O_5$  PRODUZIDO PELA VANÁDIO DE  
MARACÁS (BAHIA) PARA PRODUÇÃO DE ELETRÓLITOS  
PARA BATERIA REDOX DE VANÁDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial – PEI, da Escola Politécnica, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Salvador

2021

---

Soares, Amanda Barreto

Avaliação do uso do  $V_2O_5$  produzido pela Vanádio de Maracás (Bahia) para produção de eletrólitos para bateria redox de vanádio.

122f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Dissertação (Mestrado – Mestrado em Engenharia Industrial) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2020.

1. Bateria Redox de Vanádio. 2. Pentóxido de Vanádio. 3. Eletrólitos. 4. Desempenho Eletroquímico. I. de Andrade Lima, Luiz Rogério Pinho. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

---

**AVALIAÇÃO DO USO DO V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PRODUZIDO PELA VANÁDIO DE  
MARACÁS (BAHIA) PARA PRODUÇÃO DE ELETRÓLITOS PARA BATERIA  
REDOX DE VANÁDIO**

**AMANDA BARRETO SOARES**

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima - Orientador \_\_\_\_\_  
Ph.D Engenharia Metalúrgica, Université Laval, Quebec, Canadá, 2000.  
Universidade Federal da Bahia

Luís Gonzaga Santos Sobral \_\_\_\_\_  
Doutor em Hidrometalurgia pela Imperial College of Science and Medicine, IC,  
Inglaterra, 1993.  
Centro de Tecnologia Mineral

Luís Alberto Dantas Barbosa \_\_\_\_\_  
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.  
Instituto Federal da Bahia

Salvador, BA - BRASIL  
Março/2021

Aos meus pais que sempre me ensinaram que não existe dificuldade que não possa ser superada. “Depois da meia noite é sempre um novo dia.”

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu orientador Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima por cada ensinamento passado, pela paciência e por exercer o papel mentor durante toda minha jornada acadêmica. Me sinto extremamente honrada por ser guiada por você.

Agradeço aos professores e funcionários do programa de Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, que mostraram o seu apoio durante o período de execução do programa. Além disso, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001. Logo, expresso aqui meu agradecimento pelo auxílio financeiro.

Deixo aqui também o meu agradecimento aos funcionários da Vanádio de Maracás por ter incentivado essa pesquisa e por ter dado suporte para que os trabalhos fossem executados.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos meus pais e amigos que sempre me apoiaram e me deram suporte para que eu passasse por mais essa etapa da minha vida.

## RESUMO

O vanádio é um elemento químico, normalmente encontrado na natureza associado a 65 minerais e depósitos de petróleo. É bastante utilizado na indústria metalúrgica na produção de aços de alta resistência e como catalisador em reações químicas. A sua forma comercial mais comum é o pentóxido de vanádio, que, por sua vez, é uma das principais matérias primas na produção de eletrólitos de vanádio utilizados em sistemas de bateria redox de vanádio para armazenamento de energia. O objetivo deste trabalho é avaliar o uso do pentóxido de vanádio, produzido na usina da Vanádio de Maracás S.A., como matéria-prima na fabricação de eletrólitos de vanádio. Para isso foram realizados testes de espectrometria de absorção atômica e de desempenho eletroquímico, como voltametria cíclica e carga-descarga. A partir do pentóxido de vanádio, da Vanádio de Maracás, foram produzidos eletrólitos contendo  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio e 3 M de ácido sulfúrico, com potencial de célula de 1,14 V. Os testes de voltametria cíclica mostraram que no eletrólito negativo as reações de oxirredução entre o par  $V^{2+}$  e  $V^{3+}$  possuem características de um sistema quase-reversível, e no eletrólito positivo as reações entre  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  possuem características de um sistema reversível. Foi observado, também, que quando adicionado sulfato de sódio e sulfato de magnésio em soluções de 5 M de ácido sulfúrico, ocorre a precipitação do pentóxido de vanádio. Nos testes de carga e descarga a bateria alcançou até 90% de eficiência coulômbica, 98% de eficiência de tensão e 88% de eficiência energética, comparando-se a outros sistemas de armazenamento de energia desenvolvidos. Após alguns testes de carga e descarga, foi observado forte desgaste nos eletrodos de grafite presentes no interior da célula, comprometendo, assim, a sua eficiência energética.

**Palavras-chave:** pentóxido de vanádio; bateria redox de vanádio; desempenho eletroquímico.

## ABSTRACT

Vanadium is a chemical element, and in vanadium compounds occur naturally in about 65 minerals and in fossil fuel deposits. It is usually marketed as vanadium pentoxide, which in turn is one of the main raw materials in the production of vanadium electrolytes used in vanadium redox battery systems for energy storage. Among the chemical compounds of vanadium sold, vanadium pentoxide has the lowest production cost, thus becoming the favourite in the manufacturing of vanadium electrolytes. This paper aims at assessing the use of vanadium pentoxide, produced at the Vanádio de Maracás S.A. (VMSA) plant, as a raw material in the manufacture of vanadium electrolytes. Atomic absorption spectrometry and electrochemical performance tests were carried out in the laboratory, along with analysis of electrolytes by cyclic voltammetry and loading-discharge tests. Electrolytes containing  $0.114 \text{ mol.L}^{-1}$  vanadium and  $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , and cell potential of  $1.14 \text{ V}$ , were produced from VMSA vanadium pentoxide. The results of cyclic voltammetry showed that in the  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  electrolyte the oxy-reduction reactions between the pair  $\text{V}^{2+}$  and  $\text{V}^{3+}$  have characteristics of a quasi-reversible system, and in the  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  electrolyte the reactions between the pair  $\text{V}^{4+}$  and  $\text{V}^{5+}$  have characteristics of a reversible system. It was also observed that when adding sodium and magnesium sulphate in  $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solutions, there is the precipitation of vanadium pentoxide. In charge-discharge tests with the electrolyte containing  $0.114 \text{ mol.L}^{-1}$  vanadium and  $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  in solution, the battery showed 90% coulombic efficiency, 98% voltage efficiency and 88% energy efficiency, compared to other developed energy storage systems. After some charge-discharge tests, strong wear was observed on graphite electrodes, severely compromising the energy efficiency of the cell.

**Keywords:** vanadium pentoxide; vanadium redox battery; electrochemical performance.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 1.1  | Representação esquemática de uma bateria redox de vanádio .....  | 4  |
| Figura 1.2  | Média histórica do preço do $V_2O_5$ a 98% no mercado chinês .....   | 9  |
| Figura 1.3  | Diagrama metodológico .....  | 11 |
| Figura 2.1  | Fluxograma do processo de produção de $V_2O_5$ da VMSA .....   | 12 |
| Figura 3.1  | Representação de uma célula eletroquímica para testes de voltametria<br>cíclica .....  | 22 |
| Figura 3.2  | Representação de um voltamograma cíclico .....   | 23 |
| Figura 4.1  | Fluxograma de processo de rotas não-siderúrgicas para<br>aproveitamento de vanádio .....   | 32 |
| Figura 4.2  | Diagrama de Pourbaix do sistema V- $H_2O$ a $25^\circ C$ .....   | 36 |
| Figura 4.3  | Diagrama de Pourbaix do sistema V- $H_2O$ a $60^\circ C$ .....   | 36 |
| Figura 4.4  | Diagrama de Pourbaix do sistema V- $H_2O$ a $100^\circ C$ .....  | 37 |
| Figura 4.5  | Rotas de produção de eletrólitos de vanádio .....  | 41 |
| Figura 4.6  | O efeito da concentração total de sulfato/bissulfato na estabilidade de<br>uma solução de 3 M de $V^{5+}$ após 1000 h em diferentes temperaturas . | 42 |
| Figura 4.7  | Gráfico de concentração de íons de vanádio em função da<br>temperatura para concentrações de 2, 3, 4 e 5 M de $H_2SO_4$ .....                      | 44 |
| Figura 4.8  | Efeito do polimento da superfície do eletrodo em voltamograma<br>usando eletrodo de carbono vítreo em anólito de vanádio .....                     | 49 |
| Figura 4.9  | Efeito do tempo no comportamento do eletrodo de carbono vítreo .....   | 50 |
| Figura 4.10 | Efeito da adição de $Na_2SO_4$ em voltamograma usando eletrodo de<br>carbono vítreo em eletrólito em anólito de vanádio .....                      | 51 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 4.11 | Voltamograma em diferentes taxas de varredura do eletrólito contendo $V^{2+}$ e $V^{3+}$ .....  | 52 |
| Figura 4.12 | Voltamograma em diferentes taxas de varredura do eletrólito contendo $V^{4+}$ e $V^{5+}$ .....  | 54 |
| Figura 4.13 | Voltametria cíclica em eletrólitos contendo $V^{3+}$ e $V^{4+}$ como espécies ativas em soluções de $H_2SO_4$ e $HCl$ .....                               | 55 |
| Figura 4.14 | Curvas de carga-descarga da célula redox utilizando 1,5M de $VOSO_4$ e 2M de $H_2SO_4$ .....  | 57 |
| Figura 4.15 | Curva de carga-descarga da célula redox utilizando 2M de $VOSO_4$ e 2M de $H_2SO_4$ a $35^\circ C$ .....  | 58 |
| Figura 4.16 | Curva de corrente de densidade por tensão do período de carga e descarga da célula redox utilizando 2M de $VOSO_4$ e 2M de $H_2SO_4$ a $23^\circ C$ ..... | 59 |
| Figura 4.17 | Teste de desempenho da bateria redox de vanádio .....   | 61 |
| Figura 4.18 | Análise dos eletrodos de fibra de carbono por espectrometria Raman  | 63 |
| Figura 4.19 | Mapeamento Raman confocal de intensidade de defeito estrutural .....  | 64 |
| Figura 5.1  | Pentóxido de vanádio produzido pela Vanádio de Maracás .....  | 65 |
| Figura 5.2  | Processo de eletrólise para a obtenção de eletrólito de vanádio .....   | 66 |
| Figura 5.3  | Ensaio de voltametria cíclica da amostra $V(III)-0,6M H_2SO_4$ .....  | 69 |
| Figura 5.4  | Potenciostato-Galvanostato modelo 273 da EG&G Princeton Applied Research .....  | 70 |
| Figura 5.5  | Bateria redox de vanádio de célula única .....  | 71 |
| Figura 5.6  | Representação esquemática do circuito .....   | 72 |
| Figura 5.7  | Componentes da célula da bateria de fluxo redox .....   | 73 |
| Figura 5.8  | Coletor de corrente e eletrodo de grafite .....   | 73 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 5.9  | Imagem do tecido de carbono obtido por microscópio biológico .....  | 74 |
| Figura 6.1  | Curva de concentração de vanádio em função da absorbância .....   | 76 |
| Figura 6.2  | Comportamento do potencial da célula para diferentes concentrações de vanádio .....                                     | 78 |
| Figura 6.3  | Eletrólitos de vanádio .....  | 79 |
| Figura 6.4  | Voltametria cíclica da amostra $V^{2+}/V^{3+}$ -3M $H_2SO_4$ em diferentes taxas de varredura .....                     | 80 |
| Figura 6.5  | Voltametria cíclica do eletrólito $V^{2+}/V^{3+}$ -3M $H_2SO_4$ a taxa de varredura de $20mVs^{-1}$ .....               | 81 |
| Figura 6.6  | Voltametria cíclica do eletrólito $VO^{2+}/VO_2^+$ -3M $H_2SO_4$ em diferentes taxas de varredura .....                 | 83 |
| Figura 6.7  | Voltametria cíclica dos eletrólitos $V^{2+}/V^{3+}$ -3M $H_2SO_4$ e $VO^{2+}/VO_2^+$ -3M $H_2SO_4$ a $20mVs^{-1}$ ..... | 85 |
| Figura 6.8  | Voltametria cíclica do eletrólito $VO^{2+}/VO_2^+$ com adição de magnésio e sódio .....                                 | 86 |
| Figura 6.9  | $V_2O_5$ precipitado em eletrólito $VO^{2+}/VO_2^+$ com 5M de $H_2SO_4$ e 2M de $Na_2SO_4$ .....                        | 87 |
| Figura 6.10 | Eletrólito V(III)-0,6M $H_2SO_4$ .....  | 88 |
| Figura 6.11 | Voltametria cíclica da amostra $V^{3+}$ -0,6M $H_2SO_4$ em diferentes taxas de varredura .....                          | 90 |
| Figura 6.12 | Voltametria cíclica do eletrólito $V^{3+}$ -0,6M $H_2SO_4$ a taxa de varredura de $20mvs^{-1}$ .....                    | 91 |
| Figura 6.13 | Circuito elétrico do sistema testado .....  | 93 |
| Figura 6.14 | Curva característica I-V da bateria com eletrólitos de $0,114 molL^{-1}$ de vanádio e 3 M de ácido sulfúrico .....      | 94 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figura 6.15 | Perfil de carga-descarga utilizando eletrólitos de $0,114 \text{ molL}^{-1}$ de vanádio e $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ de ácido sulfúrico .....                                  | 96  |
| Figura 6.16 | Teste da bateria com eletrólitos de $0,114 \text{ molL}^{-1}$ de vanádio e $3 \text{ M}$ de ácido sulfúrico .....  | 97  |
| Figura 6.17 | Curva característica I-V da bateria com eletrólitos de $3 \text{ M}$ de ácido sulfúrico e concentração de vanádio desconhecida .....   | 98  |
| Figura 6.18 | Perfil de carga-descarga de bateria utilizando eletrólitos de $3 \text{ M}$ de ácido sulfúrico e concentração de vanádio total desconhecida .....                                | 99  |
| Figura 6.19 | Teste da bateria contendo eletrólitos com $3 \text{ M}$ de ácido sulfúrico e concentração de vanádio desconhecida .....  | 100 |
| Figura 6.20 | Curvas de tensão para bateria operando em circuito aberto com eletrólitos de $3 \text{ M}$ de ácido sulfúrico e $0,114 \text{ molL}^{-1}$ de vanádio .....                       | 103 |
| Figura 6.21 | Teste da bateria operando em circuito aberto com eletrólito de $3 \text{ M}$ de ácido sulfúrico e $0,114 \text{ molL}^{-1}$ de vanádio .....                                     | 104 |
| Figura 6.22 | Curvas de tensão da bateria operando em circuito aberto com eletrólitos de $3 \text{ M}$ ácido sulfúrico, $0,114 \text{ molL}^{-1}$ de vanádio e $5\%$ de sódio e magnésio ..... | 106 |
| Figura 6.23 | Teste da bateria operando em circuito aberto com eletrólito de $3 \text{ M}$ de ácido sulfúrico, $0,114 \text{ molL}^{-1}$ de vanádio e $5\%$ de sódio e magnésio .....          | 107 |
| Figura 6.24 | Deterioração dos eletrodos após vários ciclos de carga e descarga .....  | 110 |
| Figura 6.25 | Eletrólito $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ após deterioração dos eletrodos .....  | 110 |
| Figura 6.26 | Desgaste na superfície do coletor de corrente .....  | 111 |
| Figura 6.27 | Perfil de tensão durante a limpeza da célula .....   | 112 |

**LISTA DE TABELAS**

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Tabela I.1  | Parâmetros técnicos de diferentes sistemas de baterias .....                      | 3   |
| Tabela IV.1 | Resultados dos testes de precipitação .....                                       | 38  |
| Tabela V.1  | Composição química das substâncias empregadas nos eletrólitos<br>de vanádio ..... | 66  |
| Tabela V.2  | Amostras de eletrólito de vanádio .....   | 68  |
| Tabela VI.1 | Espectrometria de absorção dos eletrólitos .....                                  | 76  |
| Tabela VI.2 | Potenciais calculados da célula para diferentes concentrações de<br>vanádio ..... | 78  |
| Tabela VI.3 | Parâmetros da bateria de vanádio .....  | 102 |
| Tabela VI.4 | Parâmetros da bateria de vanádio operando em circuito aberto .....                | 109 |

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| <b>RESUMO</b>  | vii  |
| <b>ABSTRACT</b>  | viii |
| <b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b>  | ix   |
| <b>LISTA DE TABELAS</b>  | xiii |
| <br>   |      |
| <b>CAPÍTULO 1</b>  |      |
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 1    |
| 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA .....   | 10   |
| 1.2 OBJETIVO .....   | 10   |
| 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....   | 11   |
| <br>   |      |
| <b>CAPÍTULO 2</b>  |      |
| <b>PRODUÇÃO DE V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DA VANÁDIO DE MARACÁS S.A.</b> ..... | 12   |
| 2.1 BRITAGEM E PENEIRAMENTO .....  | 13   |
| 2.2 MOAGEM E SEPARAÇÃO MAGNÉTICA .....   | 13   |
| 2.3 USTULAÇÃO SALINA .....   | 14   |
| 2.4 LIXIVIAÇÃO .....   | 16   |
| 2.5 REMOÇÃO DE SÍLICA .....  | 17   |
| 2.6 PRECIPITAÇÃO .....   | 18   |
| 2.7 SECAGEM .....  | 19   |
| 2.8 REMOÇÃO DE AMÔNIO E PRODUÇÃO DE V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....        | 19   |

**CAPÍTULO 3**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>           | <b>21</b> |
| 3.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA .....                | 21        |
| 3.2 DESEMPENHO DE SISTEMAS DE BATERIAS ..... | 25        |

**CAPÍTULO 4**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                    | <b>31</b> |
| 4.1 PROCESSAMENTO DE MINÉRIO DE VANÁDIO .....                         | 31        |
| 4.2 A QUÍMICA DO VANÁDIO .....  | 35        |
| 4.3 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO DE VANÁDIO .....                         | 38        |
| 4.4 SOLUBILIDADE E ESTABILIDADE DA BATERIA DE VANÁDIO .....           | 42        |
| 4.5 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ELETRÓLITOS DE<br>VANÁDIO .....      | 47        |
| <b>4.5.1 Voltametria cíclica dos eletrólitos de vanádio .....</b>     | <b>48</b> |
| <b>4.5.2 Desempenho de baterias de fluxo redox de vanádio .....</b>   | <b>56</b> |
| <b>4.5.3 Desgaste dos componentes em bateria redox de vanádio ...</b> | <b>60</b> |

**CAPÍTULO 5**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>             | <b>65</b> |
| 5.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS .....         | 65        |
| 5.2 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO ..... | 69        |
| 5.3 ENSAIOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA .....     | 69        |
| 5.4 BATERIA REDOX DE VANÁDIO .....           | 71        |

## CAPÍTULO 6

|   |            |
|---|------------|
| <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>75</b>  |
| 6.1 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO .....  | 75         |
| 6.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRÓLITOS .....  | 79         |
| 6.2.1 Eletrólitos $V^{2+}/V^{3+}$ -3M $H_2SO_4$ e $VO^{2+}/VO_2^+$ -3M $H_2SO_4$ .....        | 79         |
| 6.2.2 Eletrólitos $VO^{2+}/VO_2^+$ -0,05M $MgSO_4$ e $VO^{2+}/VO_2^+$ -0,05M $Na_2SO_4$ ..... | 85         |
| 6.2.3 Eletrólito $V^{3+}$ -0,6M $H_2SO_4$ .....   | 88         |
| 6.3 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DA VRB .....   | 92         |
| 6.3.1 Testes de desempenho da bateria com soluções<br>concentradas .....                      | 92         |
| 6.3.2 Testes de desempenho da bateria em circuito aberto .....                                | 102        |
| 6.3.3 Desgastes dos componentes da bateria .....  | 109        |
| 6.3.4 Limpeza da bateria redox de vanádio .....   | 112        |
| <br>  |            |
| <b>CAPÍTULO 7</b>   |            |
| <b>CONCLUSÕES .....</b>   | <b>113</b> |
| <br>  |            |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>120</b> |

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

O vanádio é um metal encontrado na natureza, normalmente associado a minérios, concentrados, escórias metalúrgicas e resíduos de petróleo. Embora seja encontrado em mais de 50 minerais diferentes, o vanádio nunca é encontrado em seu estado puro, mas ocorre em combinação com minerais como carnotita, roscoelita, vanadinita, motramita e patronita. No Brasil, os depósitos de vanádio são associados a hematita e magnetita-titaníferas. Os compostos de vanádio mais comumente comercializados são os  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$  e  $VOSO_4$ . Dentre eles, o sulfato de vanadil é o que possui maior solubilidade; porém, pentóxido de vanádio é o que possui menor valor comercial, sendo esse o motivo do pentóxido de vanádio ser o óxido de vanádio mais utilizado em escala industrial.

O pentóxido de vanádio é um composto desse metal comercializado em forma de flocos ou pó cristalino inodoro, de cor amarelada e pouco solúvel em água. O pentóxido de vanádio é aproveitado, principalmente, na indústria siderúrgica, podendo ser utilizado em cerâmicas, ímãs supercondutores, ligas metálicas, vidros, pesticidas, produtos químicos fotográficos, como catalisador de oxidação em processos de sínteses industriais, entre outros. Atualmente, também se utiliza pentóxido de vanádio como matéria prima na produção de eletrólito de vanádio utilizados em baterias de fluxos. A principal rota de produção deste óxido é a partir da cominuição de minérios contendo vanádio, posteriormente passando por processos de ustulação salina, lixiviação em água, precipitação em ácido sulfúrico e fundição. Para elevar a pureza do

pentóxido de vanádio, pode-se adicionar carbonato de sódio e ajustar o pH da solução para eliminar ferro, alumínio e silício, e adicionar cloreto de amônio para precipitar o vanádio na forma de metavanadato de amônio, seguindo, então, para fundição (CASSA et al, 1987).

As baterias são variedades de dispositivos que contêm dois eletrodos condutores de elétrons que entram em contato com um eletrólito condutor de íons. As mesmas são destinadas a realizar a conversão da energia eletroquímica, que está contida nos materiais que a compõem, em energia elétrica. Existem baterias de diversos tamanhos, características e natureza das reações químicas. Essa variedade reflete as diferentes condições de operação das células, onde cada campo de aplicação impõe seus requisitos específicos.

As baterias de fluxo redox fazem armazenamento de energia elétrica na forma de energia química. O seu sistema é composto por dois tanques que armazenam soluções de sais e ácido, e por células eletroquímicas que são responsáveis pela carga e descarga do sistema. Nesse sistema o eletrólito é bombeado para o interior de uma célula composta por eletrodos e uma membrana que permite a troca de prótons entre os eletrólitos, de forma a produzir eletricidade. A quantidade de energia produzida nesse sistema depende da superfície dos eletrodos, enquanto que a duração do armazenamento depende do volume dos eletrólitos. Apesar de haver dezenas de diferentes tipos de bateria de fluxo expostas na literatura, poucas delas são viáveis para aplicação comercial (YE et al., 2018). Atualmente, as únicas baterias comerciais com capacidade de energia superior a 100Wh são as dos sistemas chumbo/ácido e níquel alcalino/cádmio. Porém as baterias de vanádio possuem características favoráveis quando comparadas a esses sistemas e são superiores a muitos outros sistemas atualmente desenvolvidos. A Tabela 1.1 compara as principais características de alguns sistemas de baterias comercializadas. Características como a longa vida útil, operação com pouca manutenção e faixa de capacidade e potência, mostram os quão promissores são os sistemas de baterias de vanádio.

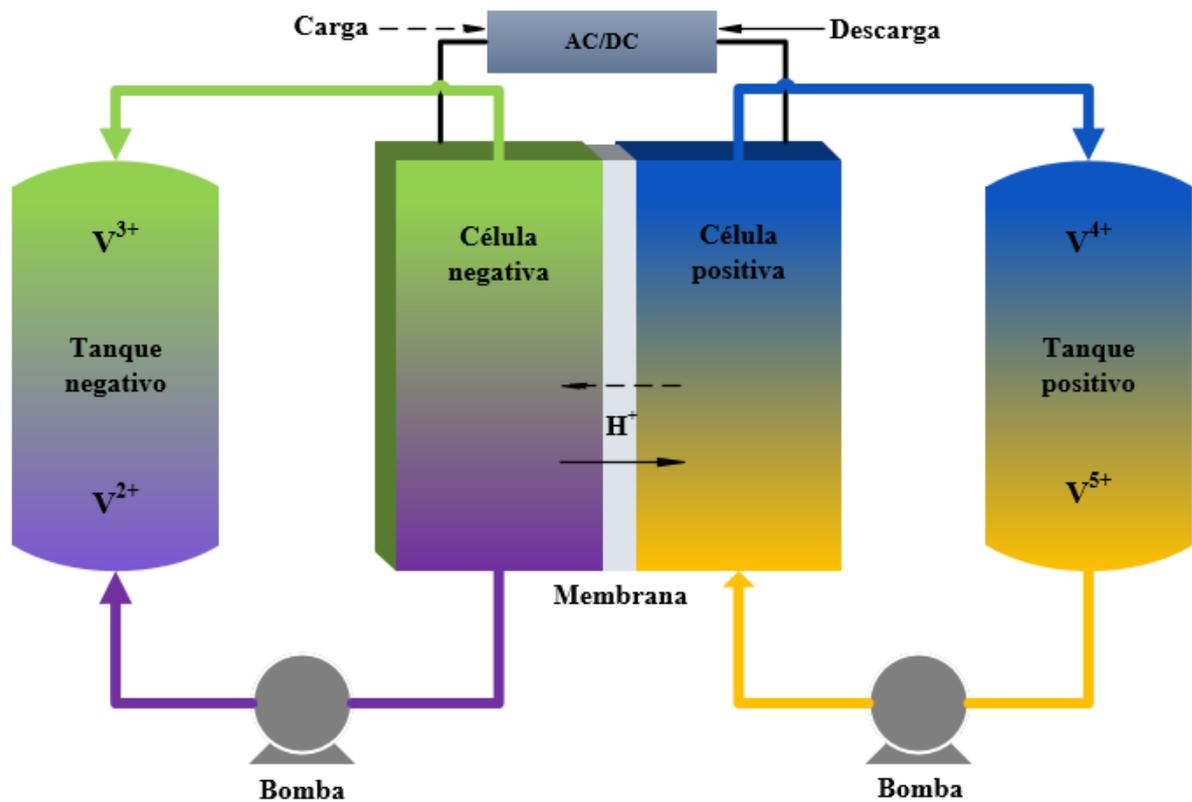
**Tabela I.1** – Parâmetros técnicos de diferentes sistemas de baterias

| <b>Propriedades</b>                        | <b>Vanádio Redox</b> | <b>Ferro/Cromo Redox</b> | <b>Chumbo/Ácido</b> | <b>Níquel/Cádmio</b> |
|--|----------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|
| Vida útil (anos)                           | 5 – 10               | desconhecida             | 2 – 3               | >10                  |
| Capacidade de descarga (%)                 | 90                   | 75                       | 65                  | –                    |
| Auto descarga (%)                          | <10                  | <10                      | 90                  | 20 – 90              |
| Validade                                   | Ilimitada            | desconhecida             | células secas       | –                    |
| Voltagem em circuito aberto (V)            | 1,5                  | 0,9                      | 2,0                 | 1,3                  |
| Densidade de energia (Whkg <sup>-1</sup> ) | 25+                  | ~15                      | 15 – 30             | 10 – 35              |
| Recuperação do material ativo (%)          | 100                  | não econômica            | Possível            | –                    |
| Manutenção                                 | Livre                | baixa                    | Baixa               | Baixa                |

Fonte: adaptado de Rychcik e Skyllas-Kazacos (1988).

As baterias de íons de lítio ainda são as mais utilizadas em sistemas de armazenamento de energia; porém, esse mercado vem sofrendo alteração, abrindo o caminho para o uso de baterias de vanádio. A prova disso é que o aumento do número de incêndios registrados em baterias de íons de lítio, utilizadas em sistemas de armazenamento de energia na Coreia do Sul, levou o governo a elaborar emendas atreladas aos documentos que regulam o uso de baterias em sistemas de armazenamento de energia, em combinação com usinas de energia renovável, exigindo o uso de baterias redox de vanádio em tais sistemas. Essa decisão se dá em função do alto nível de segurança das baterias de fluxo quando se trata de risco de incêndio, pois seu sistema usa eletrólito à base de água, diferente do eletrólito inflamável das baterias de íons de

lítio. Isso proporciona uma maior visibilidade ao mercado de baterias de vanádio. Por sua vez, espera-se a redução de eficiência do sistema e aumento do custo de armazenamento de energia, pois a bateria de íons de vanádio possui baixa densidade de energia quando comparada à bateria de íons de lítio, o que até hoje é um grande obstáculo para o crescimento do mercado da mesma.



**Figura 1.1** – Representação esquemática de uma bateria redox de vanádio.

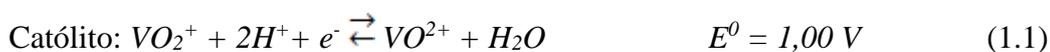
A bateria redox de vanádio é um sistema de células galvânicas, que é carregado por eletrólitos compostos por íons de vanádio presentes em uma solução ácida. Esse tipo de bateria possui apenas íons de vanádio como espécies redox ativas. Isso é possível devido à capacidade do vanádio de se apresentar em quatro valências bem definidas, sendo elas  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  (RYCHCIK; SKYLLAS-KAZACOS, 1988; ALOTTO et al., 2014).

O primeiro estudo registrado das baterias de vanádio foi datado no início da década de 1930, onde Pissoort estudou a viabilidade da criação dessas baterias. Em 1950 começou o desenvolvimento dessas baterias, onde o principal objetivo era a conversão da energia elétrica em energia potencial química ao utilizar baterias de Ferro e Cromo. Durante a década de 1970 alguns pesquisadores se dedicaram aos estudos das baterias, mas não tiveram sucesso em demonstrar sua aplicabilidade. Dessa forma, foi somente na década de 1980 que ocorreu a primeira demonstração bem-sucedida da bateria redox de vanádio, onde Maria Skyllas-Kazacos e seus colaboradores apresentaram uma bateria de fluxo redox a qual havia solução de ácido sulfúrico e vanádio como único elemento eletroativo no eletrólito. Essa criação proporcionou uma solução para as outras baterias de fluxos existentes, pois elimina o problema de contaminação cruzada dos eletrólitos causado pelo uso de diferentes elementos eletroativos. A Figura 1.1 apresenta a estrutura de uma bateria redox de vanádio, que é formada por uma pilha composta de eletrodos, placas bipolares, coletores de corrente; membrana trocadora de prótons que é alimentada por dois eletrólitos estocados em dois tanques externos e sistema de conversão de energia (SKYLLAS-KAZACOS, 1988; MENICTAS; SHIGETMATSU, 2011; SKYLLAS-KAZACOS; LIM, 2014; PAN; WANG, 2015).

O eletrólito de vanádio é um dos componentes mais críticos de um sistema de armazenamento de energia por bateria de vanádio. Isso é devido à influência direta do eletrólito no desempenho da bateria e por ele se tratar do componente de maior custo na operação do sistema. Geralmente, os eletrólitos de vanádio são formados por íons de vanádio, contra ânions, ácidos e água. A literatura propõe que sejam usados compostos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  ou uma mistura desses compostos. Desses, o mais recomendado é o ácido sulfúrico em concentração variando de 0,01 a 2,0 mol/L, pois proporciona maior estabilidade aos íons de vanádio no eletrólito e por gerar gás oxigênio

na reação, em vez de um gás inflamável e poluente (SKYLLAS-KAZACOS, 1988; WU et al., 2014).

Na bateria redox de vanádio o eletrólito recarregável, armazenado em tanques externos, é bombeado através do eletrodo inerte, onde as reações eletroquímicas ocorrem. No carregamento o anólito é reduzido e o católito é oxidado, operando em processo reversível. Originalmente eram utilizados os pares  $V^{5+}$  e  $V^{4+}$  como católito e  $V^{3+}$  e  $V^{2+}$  como anólito, mas a baixa solubilidade do  $V^{5+}$  em soluções ácidas fez com que fosse adotado o par  $VO_2^+$  e  $VO^{2+}$  com os substitutos de  $V^{5+}$  e  $V^{4+}$ , respectivamente. Para melhor entendimento, os íons  $VO_2^+$ ,  $VO^{2+}$ ,  $V^{3+}$  e  $V^{2+}$  podem ser tratados, respectivamente, por V(V), V(IV), V(III) e V(II). Durante os processos de carga e descarga da bateria, os íons de vanádio mudam de valência seguindo as seguintes reações eletroquímicas (RAHMAN; SKYLLAS-KAZACOS, 2009):



Dessa forma, o potencial da célula padrão é de 1,26 V operando na concentração de 1 M a 25 °C. O grande desafio do eletrólito de vanádio é a estabilidade dos íons ativos. De modo geral, os íons redox de vanádio mostram instabilidade em concentrações de vanádio superiores a 2 molL<sup>-1</sup> e em temperaturas acima de 35 °C. O aumento da concentração de íons de vanádio acima de 2 M em soluções de ácido sulfúrico leva à supersaturação das soluções, resultando na precipitação do eletrólito em baixas temperaturas em soluções de  $V^{2+}/V^{3+}$  ou  $V^{4+}$ , ou em elevadas temperaturas em solução de  $V^{5+}$ . Dessa forma, a concentração dos íons de vanádio nos

eletrólitos é determinada pela solubilidade de cada íon, sendo esta uma função da temperatura, da concentração de ácido sulfúrico e do estado da carga da bateria.

A eficiência e ciclo de vida de uma bateria de vanádio depende dos materiais que compõem os eletrodos e a membrana. O material usado no eletrodo deve proporcionar uma boa reação eletroquímica com os pares redox de vanádio, baixa reação de gaseificação e ser estável em ocasional situação de sobrecarga. Os feltros de carbono e de grafite são os materiais mais indicados para esse tipo de eletrodo, porém, em caso de sobrecarga, pode ser observada a desintegração do carbono e do grafite na superfície do eletrodo. Quando se trata de membrana para baterias de vanádio, deve fazer uso de uma membrana com alta condutividade elétrica, alta permeabilidade de prótons, baixa permeabilidade de íons de vanádio e quimicamente estável com o eletrólito  $V^{5+}$ . A membrana New Selemion tipo 2 é a mais indicada por apresentar maior eficiência e estabilidade química nesse tipo de sistema. A capacidade de armazenamento do sistema é determinada pela concentração da solução e volume do tanque. Por sua vez, a potência do sistema é determinada pelo arranjo das células ao longo da pilha de baterias (MENICATS et al., 2015).

O fornecimento de energia elétrica mundial nos dias de hoje ainda é gerado, principalmente, pela queima de combustível fóssil, hidroelétrica e energia nuclear. Porém, já pode ser observado mudanças nesse cenário com o crescimento da geração de energia elétrica a partir de fontes de energias renováveis (eólica e solar). Estudos mostram que a energia renovável já contribui com 20 a 25% da energia elétrica produzida no mundo e que essa contribuição vem crescendo em torno de 4% ao ano, com previsão de atingir 31% da energia elétrica produzida em 2040. Esta tendência vem impulsionando o crescimento de pesquisas em sistemas de armazenamento de energia. A bateria de fluxo redox, dentro das opções de baterias recarregáveis disponíveis no mercado, é a mais promissora no armazenamento de energia em função da sua boa escalabilidade, flexibilidade de operação e moderado custo de manutenção.

As principais vantagens da bateria de vanádio, quando comparada a outros tipos de baterias de fluxo, são que ela possui fácil operação, *design* simples, ciclo de vida superior a 200 mil ciclos, baixo custo de capital quando há aumento do volume de produção (inferior a \$250 kWh<sup>-1</sup> para capacidade de armazenamento superior a quatro horas), eletrólito não inflamável e sistema pouco sujeito a complicações em condições de sobrecarga, descarga profunda e ciclismo de estado de carga. As principais desvantagens desse sistema é a sua baixa densidade de energia, aproximadamente 25 Wh/kg, e a necessidade de circulação de eletrólito líquido, o que torna a bateria de vanádio inoportuna para uso móvel e portátil (SKYLLAS-KAZACOS e MCCANN, 2015; MEAD, 2017; ZHANG et al., 2017).

O custo total de uma bateria redox de vanádio é obtido pelo somatório dos custos dos elementos da bateria, como os componentes da pilha (bombas, coletores de correntes, eletrodos, membrana, suportes de PVC e tanques de eletrólitos), eletrólito e sistema de conversão. Estudos mostram que em baterias com a relação capacidade-potência inferior a uma hora, os maiores custos estão na pilha e no sistema de conversão de energia. Já em baterias com a relação capacidade-potência superior a quatro horas, o maior custo é referente ao eletrólito, sendo o pentóxido de vanádio o maior responsável pelo acréscimo de custo (VISWANATHAN et al., 2014). O flocó de pentóxido de vanádio a 98% é atualmente vendido no mercado chinês por US\$ 7,10 por libra. Todavia, a análise dos dados históricos dos últimos três anos mostrou que o valor do pentóxido de vanádio possui comportamento instável e que o auge do seu preço foi de US\$ 33,9/lb em novembro de 2018 (Figura 1.2).



**Figura 1.2** – Média histórica do preço do  $V_2O_5$  a 98% no mercado chinês (adaptado de <http://www.vanadiumprice.com>, 08 set 2020).

Mesmo com a queda do preço do pentóxido de vanádio houve crescimento do número de pesquisas e utilização da tecnologia de sistemas de armazenamento de energia de vanádio. Possivelmente, esse crescimento se deu pelo incentivo do governo sul-coreano ao uso de baterias de vanádio em sistemas de armazenamento e pela tendência de estabilização do preço e da oferta de pentóxido de vanádio com o acréscimo de novos produtores no mercado mundial. A Vanádio de Maracás S.A., situada no município de Maracás – Bahia, é a representante brasileira no mercado mundial. Em operação desde 2014, a Vanádio de Maracás é produtora de pentóxido de vanádio de alta pureza, podendo ser vista como potencial produtora de eletrólitos de vanádio no Brasil.

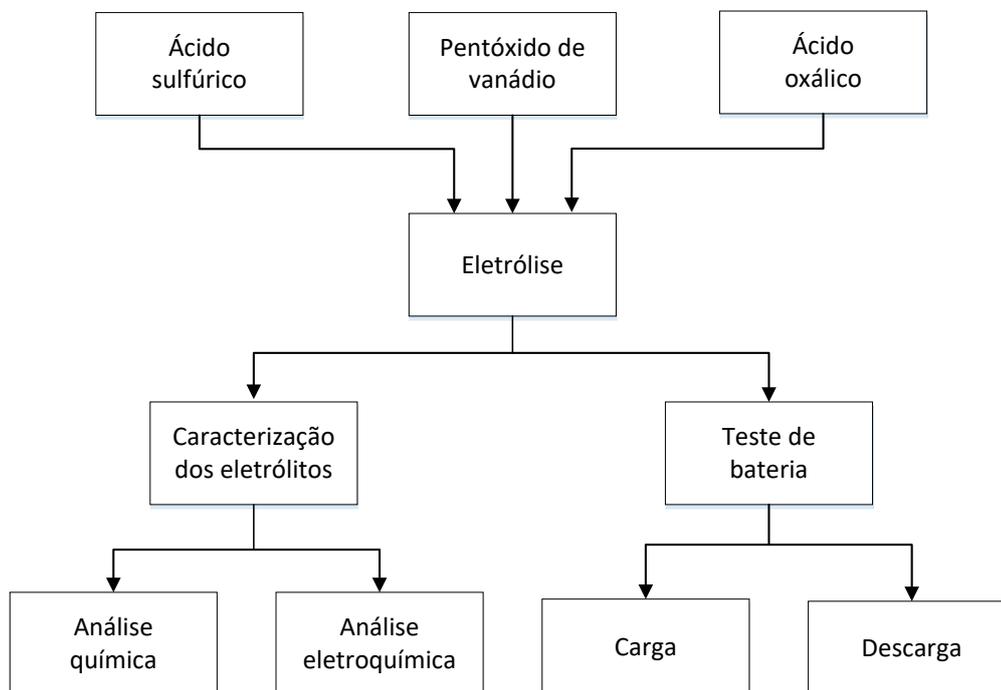
## 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

As baterias redox de vanádio são grandes aliadas na busca por produção de energia limpa, uma vez que possuem grandes benefícios quando comparadas a outros sistemas de bateria de fluxo, como, por exemplo, ser operacionalmente mais segura do que outros sistemas que possuem eletrólitos inflamáveis e, por sua vez, são suscetíveis a incêndios nas estações de armazenamento de energia, como é o caso de usinas que usam bateria de lítio, a maior concorrente da bateria de vanádio. Por se tratar do componente de maior custo de um sistema de armazenamento de energia de vanádio, muitos estudos são realizados sobre a síntese de eletrólitos de vanádio e a avaliação do seu desempenho em células eletroquímicas. O pentóxido de vanádio produzido na Vanádio de Maracás S/A possui grande potencial de ser usado como matéria-prima na produção de eletrólitos de vanádio em função do seu alto teor de pureza. Com o intuito de testar sua aplicabilidade em eletrólitos para baterias de fluxo, assim como incentivar a produção nacional de eletrólitos de vanádio e instalações de estações geradoras de energia limpa, a partir de baterias de vanádio, torna-se justificável realizar a avaliação do uso do pentóxido de vanádio produzido pela Vanádio de Maracás na fabricação de eletrólitos utilizados em baterias de fluxo.

## 1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso do pentóxido de vanádio produzido na usina da Vanádio de Maracás S/A, como matéria-prima na fabricação de eletrólitos de vanádio, de forma a apresentar a caracterização eletroquímica dos eletrólitos de vanádio, bem como avaliar o desempenho eletroquímico de uma bateria redox de vanádio em escala de laboratório.

### 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO



**Figura 1.3** – Diagrama metodológico.

O capítulo 1 apresenta uma breve introdução a respeito das baterias redox de vanádio, além dos objetivos que justificavam este trabalho. O capítulo 2 descreve a usina de produção de pentóxido de vanádio da Vanádio de Maracás S/A. O capítulo 3 apresenta a fundamentação teórica para a caracterização eletroquímica de eletrólitos, passando por conceitos básicos de voltametria cíclica e desempenho de sistemas de baterias. O capítulo 4 apresenta uma revisão da literatura expondo resultados de estudos realizados com eletrólitos de vanádio em diferentes composições, bem como traz parâmetros avaliados no desempenho eletroquímico de baterias de fluxo redox de vanádio já existentes. O capítulo 5 descreve os materiais e métodos utilizados neste trabalho e o capítulo 6 os resultados alcançados e discussão. O capítulo 7 apresenta as conclusões obtidas a partir deste trabalho. A Figura 1.3 apresenta os procedimentos realizados neste trabalho.

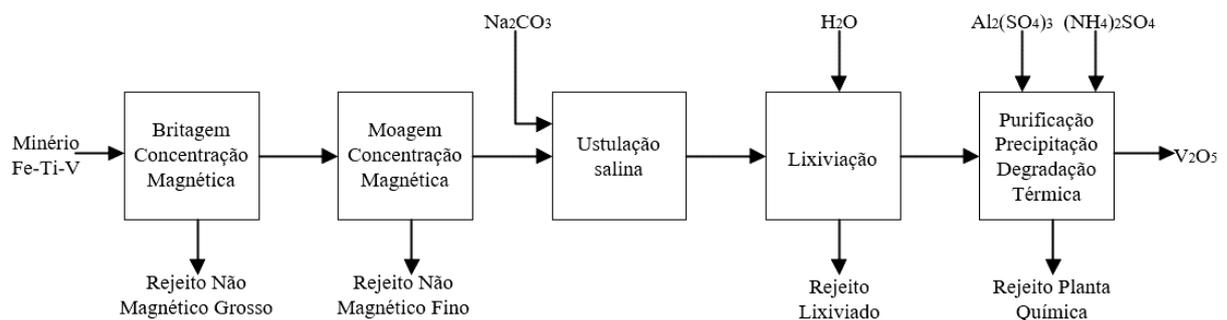
---

# CAPÍTULO 2

## PRODUÇÃO DE $V_2O_5$ DA VANÁDIO DE MARACÁS S.A.

---

O pentóxido de vanádio pode ser obtido através de beneficiamento de minérios, produtos de decomposição térmica de iodeto, escórias metalúrgicas, resíduos de petróleo e outros resíduos. No Brasil, a única produtora de pentóxido de vanádio é a Vanádio de Maracás S/A. Ela é responsável pela produção de mais de 8 mil toneladas de pentóxido de vanádio por ano, a partir do beneficiamento da magnetita titano-vanadínifera contida em depósitos localizados no município de Maracás, interior do Estado da Bahia.



**Figura 2.1** – Fluxograma do processo de produção de  $V_2O_5$  da Vanádio de Maracás.

A Vanádio de Maracás processa o minério de vanádio usando etapas de britagem, peneiramento, separação magnética a seco, moagem, separação magnética a úmido, filtragem, fusão alcalina com sais de sódio, lixiviação com água morna, remoção de sílica com sulfato de alumínio, precipitação do metavanadato com amônia, secagem e degradação térmica do metavanadato de amônio com a produção de pentóxido de vanádio.

## 2.1 BRITAGEM E PENEIRAMENTO

O minério obtido a partir das atividades de lavra é formado, basicamente, por magnetita titano-vanadinífera, contendo 1,3% de  $V_2O_5$  e 7% de  $TiO_2$ . Esse material é fragmentado em três estágios de britagem. A britagem primária é realizada por um britador de mandíbulas, dimensionada para cominuir o minério à uma granulometria de 70 mm (2,8”). As britagens secundária e terciária são realizadas por britadores cônicos, gerando um produto com granulometria em torno de 14 mm (0,55”). Tal produto é processado em dois separadores magnéticos a seco, operados em paralelo, com intuito de reduzir a ganga do material. O material britado alimenta uma pilha de minério pré-concentrado. Nesse circuito o minério é transportado por caminhão a partir da mina e segue para as outras etapas por meio de correias transportadoras.

## 2.2 MOAGEM E SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

O material britado, após a adição de água, é totalmente reduzido a partículas menores que 150  $\mu m$  (ou 80% <120  $\mu m$ ) em um moinho de bolas, o qual é alimentado a 120t/h de minério, com porcentagem de magnético maior que 45%, e 45  $m^3h^{-1}$  de água. Com intuito de permitir seu bombeamento, o produto da moagem é diluído em água para uma concentração de sólidos de 50% em massa.

A polpa é, então, encaminhada para uma bateria de hidrociclones. O underflow, com 75% de sólidos em massa, realimenta o moinho; e o overflow, com 35% de sólidos em massa, é enviado a separadores magnéticos com dois tambores em série. Os separadores magnéticos operam com uma intensidade de campo de 1.500 Gauss. O produto da separação magnética, contendo 60% de sólidos em massa, é distribuído na superfície do filtro de correia. O material sólido retirado do filtro, que contém cerca de 10% de umidade, é o concentrado vanadinífero. Esse concentrado é enviado por uma correia transportadora para a Pilha Feijão, na qual é estocado até ser alimentado no forno. O concentrado vanadinífero deve apresentar em sua composição <3,5% SiO<sub>2</sub>, <0,25% CaO e cerca de 3% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em massa.

O rejeito da separação magnética, juntamente com floculante e coagulante, alimenta um tanque espessador no qual é concentrado para posterior envio do underflow para a bacia de rejeito não magnético, o overflow é enviado para um tanque onde a água é reutilizada no circuito de moagem.

### 2.3 USTULAÇÃO SALINA

O concentrado vanadinífero é transportado por uma correia transportadora até a rosca de alimentação do forno rotatório. O forno possui 30 m de diâmetro e 90 m de comprimento, sendo alimentado com uma taxa de 49 th<sup>-1</sup> de minério. Com o objetivo de realizar uma ustulação salina, ainda na correia transportadora, é adicionado carbonato de sódio ao concentrado de forma a se obter 2,17% de sódio em massa (base seca).

O forno é aquecido por um queimador que usa diesel e óleo de alto ponto de fluidez como combustíveis, e é operado de forma que o produto saia deste a uma temperatura de 1150°C. A quantidade de fluxo de ar no forno para que ocorra as reações é relativamente baixa, sendo um excesso de 5% de oxigênio requerido no processo. Com o intuito de minimizar o consumo de

óleo combustível, a corrente de ar é previamente aquecida ao ser utilizada no processo de resfriamento do produto da fusão no resfriador. As reações ocorridas no interior do forno são as seguintes:

- a) Secagem do concentrado vanadinífero;
- b) Liberação e oxidação do ferro e do vanádio contidos na magnetita;



- c) Decomposição do carbonato sódio e do sulfato de sódio;



- d) Reação entre óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) e pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), formando metavanadato de sódio (NaVO<sub>3</sub>).

O tempo de residência necessário para que ocorra todas essas reações é estimado em cinco horas. O parâmetro que influencia, de forma direta esse tempo, é a velocidade de rotação do forno, uma vez que a mesma é responsável pela vazão de descarga. A velocidade ideal para a operação do forno é de 1 rpm, proporcionando um ângulo de inclinação do material na parede interna do refratário de cerca de 60° com a horizontal.

O excesso de sódio, alta concentração de SiO<sub>2</sub> e altas temperaturas podem levar a formação de aglomerações do material dentro do forno. Caso haja essas aglomerações, elas se concentram na porção final do forno, formando uma superfície por cima do refratário, podendo levar a obstrução no ponto de descarga e influenciar no fluxo de ar no interior do equipamento.

O produto da fusão alcalina sai do forno a uma temperatura de 1150 °C, entrando por gravidade no resfriador. O resfriador é um equipamento equivalente ao forno rotatório, operando com a mesma velocidade, com 30 m de diâmetro e 60 m de comprimento. No mesmo, o produto é resfriado até 450 °C, em função da injeção de ar a temperatura ambiente.

Os gases e pó gerados no forno são encaminhados para um precipitador eletrostático. O mesmo opera com placas energizadas no seu interior, as partículas que se prendem às placas são liberadas a partir de marteladas aplicadas nelas e encaminhadas de volta ao forno junto com o material de alimentação. Os gases são liberados para a atmosfera conforme padrões de emissão.

## 2.4 LIXIVIAÇÃO

O produto da fusão alcalina é transportado por correia transportadora para o *quenching vessel*, onde entra em contato com 115 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> do licor da lixiviação e entra por gravidade no moinho de bolas. A quantidade de minério encaminhada para o *quenching vessel* é de 65 th<sup>-1</sup>. O gás formado no contato da solução com o material aquecido, proveniente do forno, juntamente com pequenas partículas de sólidos, é enviado por um edutor a uma coluna lavadora de gases.

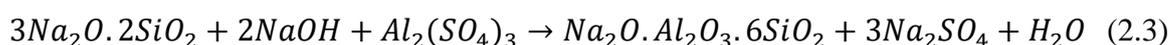
O moinho de bolas opera com grelha de oito milímetros de espaçamento na sua descarga, para controle de tamanho das partículas na lixiviação. As partículas com granulometrias menores que oito milímetros são bombeadas para os tanques de lixiviação. No total são dois tanques com agitação mecânica, tempo de residência de 85 minutos e temperatura de 80°C, possibilitando, assim que o vanádio presente na fase sólida passe para o meio líquido. O transporte do material, de um tanque para outro, pode ser por transbordo ou bombeado. Após receber a adição de coagulante no segundo tanque, a solução é bombeada para um espessador.

O underflow do espessador, contendo a fração concentrada em sólidos, é bombeado para um filtro de correia. No mesmo, é introduzido água de lavagem – uma mistura de água nova e solução de *heap leaching* – em contracorrente, fazendo com que a torta ali formada seja lavada para remover o vanádio solúvel remanescente. A água de lavagem e o filtrado são bombeados, novamente, para o espessador. O material sólido é enviado, por correia transportadora, para a bacia de rejeito calcinado. Esse material se trata de hematita, logo, subproduto que pode ser processado no futuro. O overflow é encaminhado para o tanque de lixívia. Parte da lixívia é reciclada na lixiviação e uma pequena percentagem é perdida por evaporação e carregada junto com a torta do filtro. A solução no tanque contém em torno de  $100 \text{ gL}^{-1}$  de pentóxido de vanádio, com 85% de recuperação de vanádio, e se encontra a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH de 11. A mesma é enviada para o sistema de remoção de sílica.

A bacia de rejeito calcinado é “lavada” com um condensado gerado em outro ponto da planta. O processo é uma espécie de lixiviação em pilha, gerando a solução rica em vanádio que não foi completamente recuperado nas etapas anteriores. É essa a solução que, junto com água nova, é utilizada na lavagem da torta no filtro.

## 2.5 REMOÇÃO DE SÍLICA

A solução saturada suja, além de conter uma elevada concentração de sais de vanádio, possui, também, substâncias solúveis, como hidróxido de sódio e uma espécie de silicato de sódio,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , que devem ser removidas na etapa chamada de remoção de sílica. Para que ocorra a remoção dessas substâncias é adicionado sulfato de alumínio no circuito. A reação química que ocorre nesta etapa é:

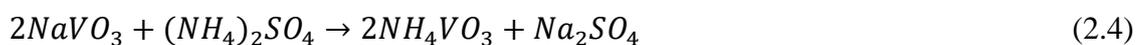


A lixívia é bombeada para o primeiro tanque de remoção de sílica, em uma vazão de alimentação equivalente a  $13,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ . Uma massa de sulfato de alumínio, calculada com base na quantidade de  $\text{SiO}_2$  solúvel presente na solução, é adicionada a esse tanque. Com o objetivo de controlar o pH em 8,3, é utilizado ácido sulfúrico concentrado, o que resulta no aumento da temperatura da solução para  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tal pH favorece a precipitação do alumínio na forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e de complexos sílico-aluminatos, extraindo a sílica da solução, assim como os demais sólidos suspensos e quaisquer resquícios de fósforo e arsênio.

A solução passa por transbordo para mais três tanques para dar tempo de precipitar todas as espécies necessárias. O material concentrado é encaminhado para um filtro prensa, no qual os sólidos precipitados são removidos, e a torta retida no mesmo é lavada e armazenada no dique de sais cloretados. A solução limpa é enviada para o processo de precipitação.

## 2.6 PRECIPITAÇÃO

A solução limpa recebe adição de sulfato de amônio para que ocorra a precipitação do vanádio contido na solução na forma de metavanadato de amônio. A reação química que ocorre no processo de precipitação se encontra na Equação 2.4.



No processo de produção de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), aproximadamente  $14 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  de solução saturada limpa, são bombeados através de um resfriador de placas, que resfria a solução a uma temperatura abaixo de  $30^\circ\text{C}$ , enviando-a para os tanques de precipitação. No total são três tanques, e logo no primeiro é adicionado sulfato de amônio e solução limpa sob agitação. A quantidade de sulfato de amônio adicionada é calculada com base na estequiometria

da reação, de forma que a solução após a precipitação (solução estéril) possua  $90 \text{ gL}^{-1}$  de sulfato de amônio. No final da residência do material nos tanques, o mesmo é encaminhado para um espessador. O overflow do espessador é encaminhado para o tanque de solução estéril. O underflow do espessador é bombeado para um filtro de correia, onde ocorre a lavagem da torta; o filtrado é redirecionado para o espessador e a torta de metavanadato de amônio é direcionada para o sistema de secagem por correia transportadora.

## 2.7 SECAGEM

O metavanadato de amônio produzido na etapa anterior possui cerca de 10% de umidade. Dessa forma, o mesmo alimenta o desintegrador por um transportador de parafuso. Após a secagem, o produto é encaminhado para um conjunto de ciclones, filtros de mangas e em seguida para o silo de alimentação do forno de fusão.

## 2.8 REMOÇÃO DE AMÔNIO E PRODUÇÃO DE $V_2O_5$

O metavanadato de amônio seco alimenta o *deammoniator*, onde há oxidação dos compostos. O forno é aquecido pela queima de HFO até o casco do reator obter  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . A principal reação química que ocorre dentro do equipamento é a decomposição do metavanadato de amônio a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , representada na Equação 2.5.



O aumento da temperatura acima de  $300^\circ\text{C}$  favorece a decomposição da amônia em nitrogênio e oxigênio. O fato da descarga do reator permitir a entrada livre de ar se torna útil

para atenuar essa reação. O excesso de ar contracorrente no interior do equipamento arrasta a amônia liberada pela decomposição do metavanadato, reduzindo a formação de  $H_2$ . Ainda assim, a reação acontece em menor proporção e o hidrogênio gerado pode reagir de duas formas: a) se for formado em condições redutoras, o hidrogênio reage com  $V_2O_5$  o reduzindo a  $V_2O_4$  (Equação 2.7); b) se formado em condições oxidantes, o hidrogênio será convertido em  $H_2O$  (Equação 2.8). No caso de haver a formação do  $V_2O_4$ , o tempo de residência do material e as condições oxidantes no interior do *deammoniator* promovem a oxidação do  $V_2O_4$ , produzindo  $V_2O_5$ .



O pentóxido de vanádio é encaminhado para um silo e em seguida alimenta a fornalha de fusão, operada a 900 °C, proporcionando sua fusão. Posteriormente, o mesmo é descarregado em uma mesa resfriadora rotativa que além de resfriar o produto, promove a formação de flocos de pentóxido de vanádio. Após a formação dos flocos, os mesmos são encaminhados para um silo por meio de correia transportadora e seguem para uma ensacadeira, que enche os sacos de uma tonelada de produto final, deixando-o pronto para uma última amostragem e é encaminhado para a expedição.

---

# CAPÍTULO 3

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

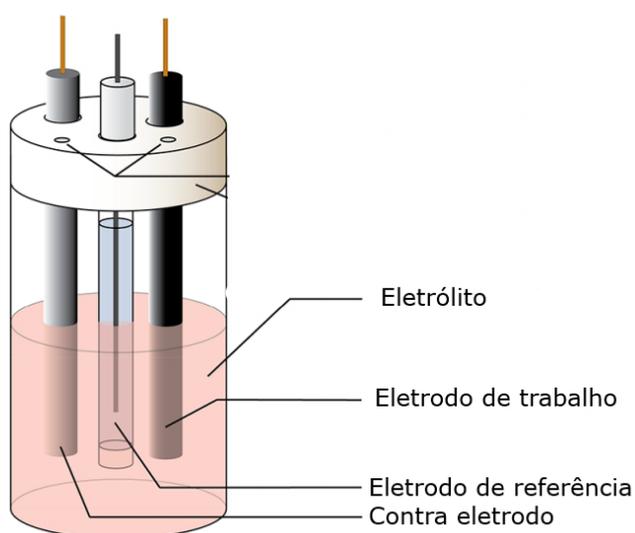
Neste capítulo é apresentada uma revisão dos aspectos fundamentais da análise eletroquímica a partir de ensaios de voltametria cíclica e avaliação dos parâmetros de desempenho de sistemas de células eletroquímicas.

### 3.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A eletroquímica relaciona o fluxo de elétrons às mudanças químicas. Se tratando de química inorgânica, a mudança química é frequentemente relacionada com a oxidação ou redução de um complexo metálico. Nesse caso o elemento é reduzido via transferência de elétrons de um eletrodo, geralmente formado por platina, ouro, mercúrio ou carbono vítreo. Através de uma fonte externa de energia, a voltagem é aplicada no eletrodo para modular a energia dos elétrons no eletrodo. Quando os elétrons no eletrodo estão com a energia mais alta do que a do orbital molecular mais baixo desocupado do elemento, um elétron do eletrodo é transferindo para o elemento, assim ocorrendo a redução deste elemento. A força motriz para essa reação é a diferença de energia do eletrodo e do orbital molecular mais baixo desocupado do elemento (ARISTOV; HABEKOST, 2015).

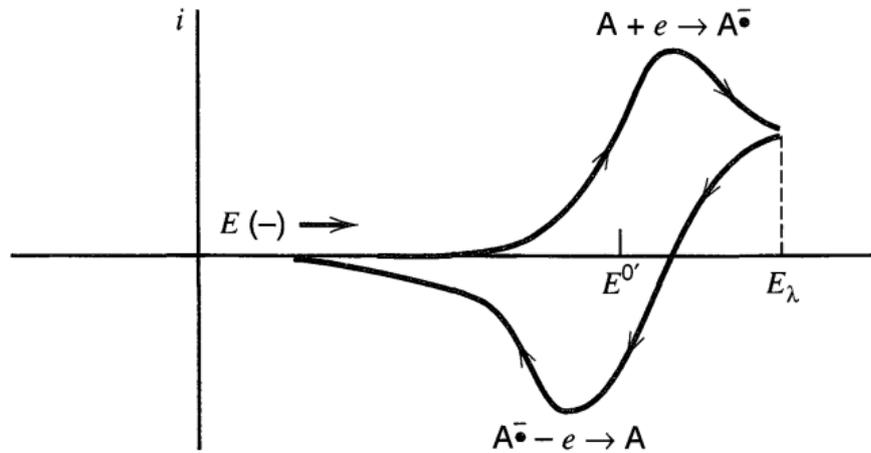
A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica utilizada para investigar os processos de redução e oxidação de espécies moleculares e estudar reações químicas iniciadas por transferência de elétrons. Em experimentos de voltametria, a corrente gerada é o resultado da

transferência de elétrons entre as espécies redox e os eletrodos. Para a execução do experimento é frequente o uso de uma célula contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência (Figura 3.1). Para controlar a diferença de potencial aplicada no teste, o potencial do eletrodo de trabalho é variado enquanto o potencial do eletrodo de referência permanece fixo. Vale salientar que não há passagem de corrente entre o eletrodo de trabalho e o de referência. A corrente do eletrodo de trabalho é equilibrada pela corrente que passa do contra eletrodo. A resposta da corrente medida nos testes depende da concentração da espécie redox na superfície do eletrodo de trabalho (BARD; FAULKNER, 2000).



**Figura 3.1** – Representação de uma célula eletroquímica para testes de voltametria cíclica (adaptado de ELGRISHI, 2018).

A Figura 3.2 representa um voltamograma cíclico, onde o eixo x representa o parâmetro que é imposto ao sistema, normalmente o potencial aplicado, e o eixo y é a resposta, nesse caso a corrente resultante. Um parâmetro importante na análise de voltametria cíclica é a taxa de varredura, indicando que durante o experimento o potencial foi variado linearmente na taxa indicada.



**Figura 3.2** – Representação de um voltamograma cíclico (adaptado de BARD E FAULKNER; 2000).

O equilíbrio das reações eletroquímica é ditado pela equação de Nernst (Equação 3.1) onde determina que o potencial de uma célula eletroquímica,  $E$ , para o potencial padrão de uma espécie,  $E_0$ , e as atividades relativas do anólito oxidado e reduzido no sistema em equilíbrio. Na equação,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante universal dos gases,  $n$  o número de elétrons e  $T$  a temperatura.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (3.1)$$

Para melhor entendimento, é assumido um elemento  $A$ , onde as reações de oxirredução são descritas a seguir:



A Figura 3.2 mostra um voltamograma com o potencial escaneado negativamente, ou seja, direção catódica. Nessa condição, a espécie redox  $A^+$  é continuamente esgotada próximo ao eletrodo à medida que é reduzida para  $A$ , até alcançar um ponto máximo. Neste ponto é observado o pico de corrente catódica  $I_{pc}$ , onde a corrente é ditada pela entrega de  $A^+$  adicional por meio da difusão da solução em massa. O volume de solução na superfície do eletrodo contendo o elemento  $A$  reduzido, chamado de camada de difusão, continua a crescer ao longo da varredura, o que diminui o transporte de massa de  $A^+$  para o eletrodo. Dessa forma, ao escanear para potenciais mais negativos, a taxa de difusão de  $A^+$  da solução presente na superfície do eletrodo diminui, resultando na queda da corrente até alcançar o ponto onde a direção da varredura é invertida e o potencial é varrido na direção positiva (anódica). Enquanto a concentração de  $A^+$  na superfície do eletrodo foi reduzida, a concentração de  $A$  foi acentuada, dessa forma satisfazendo a equação de Nernst. A espécie  $A$  presente na superfície do eletrodo é oxidada de volta a  $A^+$  conforme o potencial aplicado se torna mais positivo. No ponto  $E^0$ , as concentrações de  $A^+$  e  $A$  na superfície do eletrodo são iguais, seguindo a equação de Nernst,  $E = E^0$ , o que corresponde à metade do potencial entre os dois picos, podendo ser aplicado em sistemas reversíveis. Nestes sistemas a diferença de potenciais anódicos e catódicos, chamada de separação pico-a-pico  $\Delta E$ , é igual a 57mV a 25°C (ELGRISHI et al., 2018).

A reversibilidade eletroquímica se refere à cinética de transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito. Quando existe uma barreira baixa para a transferência de elétrons o equilíbrio de Nernst é estabelecido imediatamente após qualquer mudança no potencial aplicado, caracterizando assim um sistema reversível. Por outro lado, quando há uma barreira alta para a transferência de elétrons as reações de transferência de elétrons são lentas e mais

potenciais negativos são necessários para observar as reações de redução, dando origem a  $\Delta E_p$  maiores, caracterizando assim um sistema irreversível.

### 3.2 DESEMPENHO DE SISTEMAS DE BATERIAS

A tensão de circuito aberto,  $U_0$ , de uma bateria depende do sistema eletroquímico selecionado e é influenciada pela concentração de eletrólito, grau de descarga da bateria, temperatura e outros fatores. No entanto, para a tensão de circuito aberto ser estimada é necessário a fixação de alguns desses fatores. Em função da polarização do eletrodo e das quedas de tensão ôhmica, a tensão de descarga de uma bateria,  $U_d$ , é menor que a  $U_0$  e depende do valor da corrente de descarga,  $I_d$ , pois a tensão da bateria diminui com o aumento da corrente de descarga. A potência elétrica da bateria,  $P$ , se dá pela relação entre os valores de corrente e tensão da descarga, e tende a aumentar com o aumento da corrente e depois, em função da queda de tensão, passa por um valor máximo. A tensão da descarga depende, principalmente, da temperatura e das características estruturais e tecnológica das baterias (BAGOTSKY; SKUNDIN; VOLFKOVICH, 2015). A Equação 3.4 indica de forma simplificada a dependência funcional da tensão de descarga na corrente de descarga.  $R_{app}$  é a resistência interna aparente e é dada pela resistência ôhmica interna da bateria e termos decorrentes da polarização dos eletrodos.

$$U_d = U_0 - I_d \cdot R_{app} \quad (3.4)$$

Quando uma bateria é descarregada ocorre a diminuição gradual da tensão, sendo que o grau de queda de tensão difere entre os tipos de bateria, em alguns sistemas variando de 5 a 10% de seu nível inicial. A diminuição da tensão pode ser causada por uma alta polarização dos

eletrodos decorrente de uma alteração da proporção de reagentes e produtos da reação nos eletrodos ou pelo aumento da resistência ôhmica. A diminuição terminal da tensão do final da descarga pode ser acentuada ou gradual. Por esse motivo, é recomendado terminar a descarga em uma tensão de corte, mesmo que os reagentes ainda não tenham sido completamente consumidos. Para estimativas de energia, é indicado utilizar o parâmetro da tensão média de descarga,  $\bar{U}_d$ , que pode ser calculado pelo valor médio integral ou aritmético da tensão de descarga durante um determinado período de tempo. A corrente de descarga de uma bateria é dada pela lei de Ohm e depende da resistência do circuito externo,  $R_{ext}$ . A Equação 3.5 indica o cálculo para a corrente de descarga da bateria. Já a energia fornecida pela bateria durante a descarga é dada em função da tensão e da corrente de descarga, como indica a Equação 3.6.

$$I_d = \frac{U_0}{(R_{app} + R_{ext})} \quad (3.5)$$

$$P = \frac{U_0^2 \cdot R_{ext}}{(R_{app} + R_{ext})^2} \quad (3.6)$$

Observe que nem a corrente de descarga e nem a potência de saída são características únicas de uma bateria, já que ambas são influenciadas pela resistência externa indicada pelo usuário. Porém, é importante que assumam valores limite para elas, pois é indesejado operar uma bateria com correntes de descarga acima da corrente de descarga máxima ou tensões de bateria abaixo da tensão crítica do sistema.

A carga elétrica que passa pelo circuito externo durante o período de descarga é dada em função da corrente e tempo de descarga (Equação 3.7). A carga total que pode ser fornecida pela bateria durante uma descarga completa é chamada de capacidade,  $C$ , e é um parâmetro

declarado nas especificações da bateria para definidos modos de descarga. A energia entregue durante a descarga da bateria pode ser obtida por meio da Equação 3.8.

$$Q_d = I_d \cdot t \quad (3.7)$$

$$W_e = \bar{U}_d \cdot I_d \cdot t \quad (3.8)$$

Tanto a capacidade máxima quanto a energia dependem da quantidade de reagentes,  $k$ , em uma bateria no início da descarga. À medida que a corrente de descarga aumenta, a tensão de descarga e o coeficiente de utilização do reagente diminuem. Um cálculo aceitável para quantificar a capacidade real da bateria em função corrente de descarga é exposto por Peukert para bateria de chumbo/ácido e por vezes é adotado em outras baterias (Equação 3.9).

$$Q_d = \frac{k}{I_d^\alpha} \quad (3.9)$$

Depois de uma bateria ser parcialmente descarregada, seu estado pode ser caracterizado pelo parâmetro de profundidade de descarga,  $\theta_d$ , dado pela Equação 3.10, onde  $Q_u$  é a capacidade usada e  $Q_r$  é a capacidade retida.

$$\theta_d = \frac{Q_u}{Q_r} \quad (3.10)$$

Tanto a capacidade quanto a energia de armazenamento de uma bateria se referem a uma descarga completa após a bateria ter sido carregada até sua capacidade total. Quando uma

bateria de armazenamento é recarregada, a tensão de carga será maior quanto maior for a corrente e o tempo de carga. Uma bateria é carregada até uma determinada tensão de carga final ou até um ponto definido como sua capacidade de carga. A tensão de descarga média de uma bateria de armazenamento é sempre inferior à tensão média de carga. Para uma bateria de armazenamento ideal, a sua capacidade de descarga é igual a sua capacidade de carga. Porém o processo de carga é frequentemente acompanhado por reações colaterais, como a geração de hidrogênio e oxigênio. Por essa razão, a eficiência coulômbica, dada pela Equação 3.11, é muitas vezes menor que a unidade.

$$\mu Q = \frac{Q_d}{Q_{ch}} \quad (3.11)$$

Outro parâmetro de avaliação do desempenho da bateria é a eficiência de tensão,  $\mu U$ , dada função dos potenciais de descarga e carga, como expressa da Equação 3.12. Para maximizar a eficiência de tensão, todas as perdas de tensão na célula devem ser minimizadas a partir de medidas como redução de perdas ôhmicas pela redução das resistências de eletrólitos, eletrodos e membranas, redução da sobretensão de ativação com o acréscimo de um electrocatalisador para aumentar a cinética do eletrodo e redução da sobretensão de concentração a partir do aumento de transporte de massa por agitação.

$$\mu U = \frac{U_d}{U_{ch}} \quad (3.12)$$

Dessa forma, a eficiência energética é dada pelo produto da eficiência de tensão e da eficiência coulômbica. O ideal é que essa eficiência seja próxima de 100%, porém na prática

não se encontra valores maiores que 90%. Um dos fatores responsáveis pela perda de eficiência é a temperatura operacional do sistema. Como via de regra, tanto a tensão de descarga quanto o coeficiente de utilização do reagente são menores em temperaturas mais baixas. Entretanto, o aumento da temperatura conduz reações colaterais que levam a perda de eficiência do sistema. Logo, cada tipo de bateria é projetado para trabalhar em uma faixa de temperatura específica, dentro da qual suas características são indicadas dentro dos limites prescritos.

Quando se trata de baterias de armazenamento, outro fator importante é a densidade de energia. A densidade de energia gravimétrica máxima teórica de uma célula é a quantidade máxima de energia elétrica que pode ser fornecida a célula por unidade de massa, comumente expressa em Wh kg<sup>-1</sup>. Tal energia pode ser calculada a partir da Equação 3.13, onde  $I$  é a corrente,  $t$  o tempo de descarga da bateria e  $E_{cell}$  é a tensão da bateria,  $M$  o número de moles,  $n$  o número de elétrons usados da reação e  $F$  a constante de Faraday.

$$E \text{ (Wh)} = \frac{I \cdot t \cdot E_{cell}}{3600} = \frac{M \cdot n \cdot F \cdot E_{cell}}{3600} \quad (3.13)$$

Dessa forma, a densidade de energia teórica,  $u_E$ , é expressa pela Equação 3.14, onde  $\Sigma(M)$  é a soma dos pesos de moles de reagentes na reação celular. Na prática a densidade de energia é menor do que na teoria devido a componentes inativos usados na bateria que contribuem para o peso sem produzir energia.

$$u_E = \frac{n \cdot F \cdot E_{cell}}{3600 \cdot \Sigma(M)} \quad (3.14)$$

Outros parâmetros importantes para a bateria é sua vida útil e a taxa de auto descarga. A taxa de auto descarga determina o tempo de prateleira da bateria, ou seja, o intervalo máximo admissível entre a fabricação e a utilização na descarga, e a vida útil da bateria, incluindo o tempo de descarga para baterias primárias. A vida útil das baterias de armazenamento é geralmente expressa como o número de ciclos de carga/descarga. E o último grupo de características de baterias a ser avaliado se refere ao manuseio das mesmas, o que inclui a resistência mecânica, manutenção e a capacidade de uma pessoa operar a bateria.

---

# CAPÍTULO 4

## REVISÃO DA LITERATURA

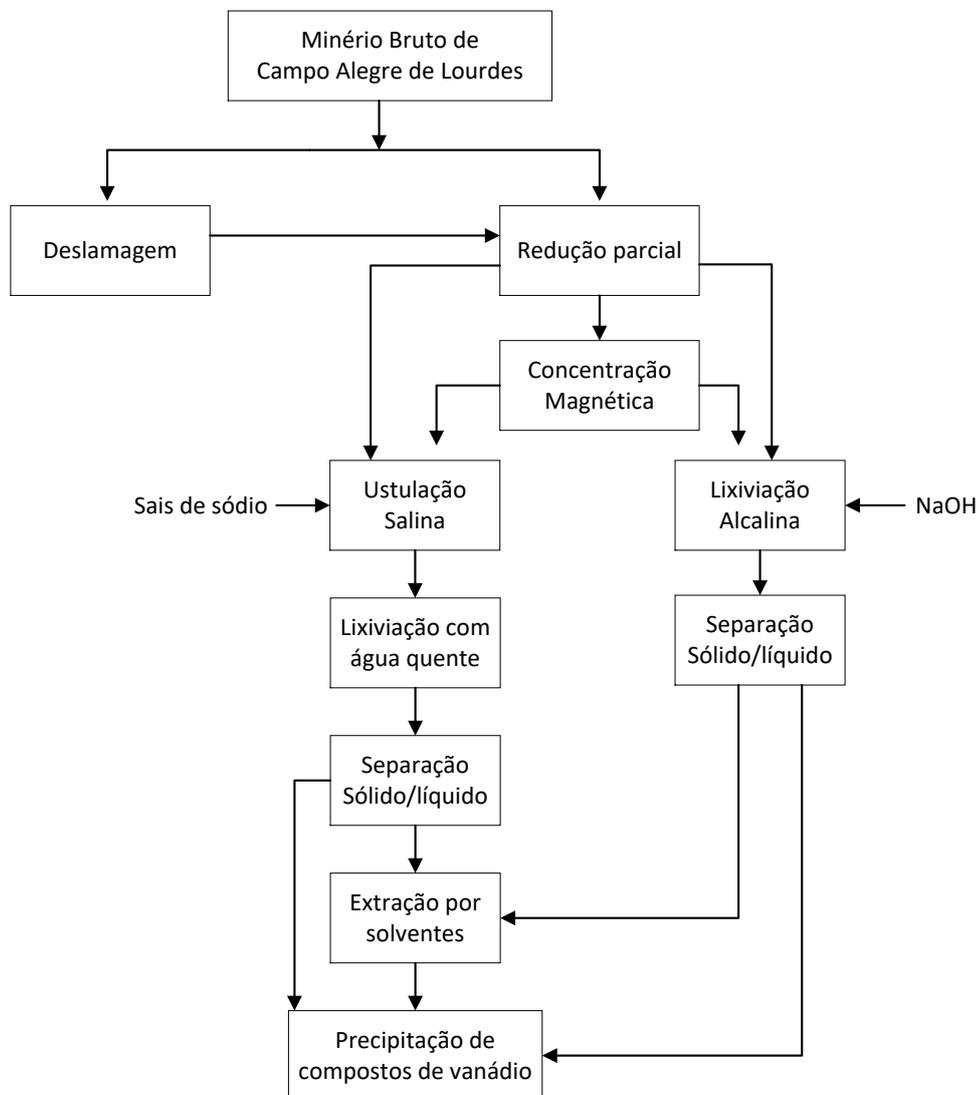
---

Este capítulo elucida rotas de processamento de minério de vanádio, aspectos químicos do vanádio, síntese de eletrólitos de vanádio e sua aplicabilidade em células eletroquímicas. Além disso, o capítulo também expõe resultados de estudos realizados sobre avaliação de desempenho eletroquímico dos eletrólitos de vanádio a partir de técnicas de voltametria cíclicas e testes de carga e descarga em baterias redox de vanádio já desenvolvidas.

### 4.1 PROCESSAMENTO DE MINÉRIO DE VANÁDIO

Em 1987, Cassa e colaboradores analisaram possíveis rotas de aproveitamento do minério de ferro-titânio-vanádio contido nos depósitos de Campo Alegre de Lourdes, Bahia – Brasil. A caracterização mineralógica apontou que o minério consiste de hematita-martita com pequenos grãos de ilmenita e leucoxênio disseminados. O vanádio presente no minério está atrelado ao ferro, possivelmente na forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{VO}_4$  ou  $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ . Com teor médio de 0,7% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , o depósito de Campo Alegre de Lourdes tem cerca de 1,4 milhões de  $\text{V}_2\text{O}_5$  contido. A rota de beneficiamento comum para minérios de ferro-vanádio passa por tratamento físico do minério, redução direta do concentrado, lixiviação do ferro metálico com cloreto férrico em solução aquosa, recuperação do ferro em forma metálica e regeneração da solução lixiviante do cloreto férrico, calcinação do resíduo da lixiviação com cloreto férrico em presença de sal de sódio, lixiviação do resíduo calcinado com água e precipitação do vanádio da solução aquosa. Para

esse trabalho foram estudadas algumas alternativas de aproveitamento do minério de ferro-titânio-vanádio de Campo Alegre de Lourdes passando pelos processos de recuperação parcial/reoxidação seguido ou não de concentração magnética (Figura 4.1). Também foram analisadas rotas siderúrgicas alternativas, englobando redução direta em forno rotatório e separação magnética de ferro esponja. Porém, devido à complexidade mineralógica do depósito e as condições tecnológicas, o projeto não foi viabilizado para as condições do mercado na época do estudo.



**Figura 4.1** – Fluxograma de processo de rotas não-siderúrgicas para aproveitamento de vanádio (adaptado CASSA et. al, 1987).

Em 2003, Moskalyk e Alfantazy relataram fatos a respeito da indústria de vanádio, trazendo um apanhado das formas de beneficiamento e sua situação econômica entre as principais produtoras mundiais. China, África do Sul e Rússia são as principais produtoras de vanádio no Mundo, sendo que Austrália e Estados Unidos aparecem como responsáveis por uma menor parte do fornecimento mundial. Os principais depósitos chineses e russos, e parte dos depósitos sul-africanos, obtém vanádio a partir da titano-magnetita. A rota usual de processamento desse minério envolve processos de redução de cálcio, decomposição térmica, extração por solvente e refino eletrolítico. Na África do Sul, o alto teor de titânio do minério utilizado na produção de ferro requer, anteriormente, uma redução com carvão em pó em forno rotatório, seguido por redução para o estado metálico em forno elétrico. Em contrapartida, nos processos da China e Rússia o minério é tratado em altos-fornos. Nestes processos, a oxigenação a baixa temperatura remove a escória do forno contendo cerca de 1,5% de vanádio.

A produção de vanádio metálico se dá a partir da redução metalotérmica do pentóxido de vanádio com presença de alumínio ou cálcio. O pó de alumínio é adicionado ao  $V_2O_5$  e depois colocado em um forno elétrico ou inflamado em recipiente revestido de material refratário, com acréscimo de peróxido de bário para reforçar a reação. O concentrado de vanádio obtido é purificado por meio de fusão de feixes de elétrons. As ligas de V-Al, produzidas aluminotermicamente, são formadas a partir de eletrólise em sais fundidos. Um processo alternativo consiste na utilização de  $CaCl_2$  como fluxante em uma reação exotérmica dentro de um recipiente selado. Como resultado, o metal vanádio se apresenta como gotículas ou grânulos. O processo de cálcio resulta em baixos rendimentos de metal, 75 a 80%, ao mesmo tempo que requer uma grande quantidade de redutor. Uma melhoria envolve a utilização de iodo fluxante e reforço térmico para formar uma liga metálica. Na produção de pentóxido de vanádio os concentrados obtidos a partir dos produtos de decomposição térmica de iodeto, resíduos de petróleo e escórias metalúrgicas produzidas durante a produção de ferrovanadato

são triturados, secos, moídas e misturadas com sal de sódio, seguido pelo processo de torrefação. O ácido sulfúrico é adicionado ao metavanadato de sódio formado para a precipitação do pentóxido de vanádio, que posteriormente é secado.

Gilligan e Nikoloski, 2020, visando o aumento do consumo de vanádio na produção de eletrólitos usados em bateria de fluxo redox, descreveu novas rotas de processamento de vanádio. A rota típica de aproveitamento de vanádio, a partir da titano-magnetita, passa por processos de britagem, moagem, concentração magnética, torrefação com sais de sódio, lixiviação em água, remoção de sílica, precipitação do metavanadato de amônio e decomposição térmica; porém, alterações podem ser feitas visando a melhoria do processo. Estudos apontam que no processo de torrefação a substituição do hidróxido de sódio por carbonado de sódio permite a recuperação do vanádio em temperaturas mais baixas, passando a obter recuperação a 800 °C em presença de carbonato para a 500 °C utilizando o hidróxido. Outra melhoria foi a utilização de um processo de torrefação redutora para separar ferro, vanádio, titânio e crômio, permitindo, assim, a produção individual desses produtos e assim agregando, dessa forma, valor às empresas produtoras. Outra melhoria no processo de torrefação da escória contendo vanádio foi a troca do forno convencional por um micro-ondas, que também pode ser utilizado antes do processo de moagem para facilitar a separação da ilmenita da magnetita. Já na etapa de separação do sódio do vanádio, presentes no licor de vanadato de sódio, o processo de eletrólise, com uso de membranas, se mostrou favorável para realizar essa separação, além de permitir a eliminação da amônia e a recuperação dos reagentes. A alta pureza do produto alcançável por meio deste processo também oferece a vantagem de simplificar a purificação de compostos de vanádio, adequados para a utilização em baterias de fluxo.

## 4.2 A QUÍMICA DO VANÁDIO

O pentóxido de vanádio ao ser dissolvido em soluções alcalinas dá origem a diversos compostos complexos chamados de vanadatos. Os vanadatos são compostos de vanádio relacionados pelo produto do número de moléculas de óxido metálico e o número de moléculas do anidrido vanádico. Quando tais vanadatos são submetidos a soluções ácidas ocorrem uma variedade de reações complexas de hidrólise e polimerização. Em função dessa natureza complexa, vários estudos foram desenvolvidos para melhor entender o comportamento do vanádio em soluções aquosas.

Em 1987, Silva e seus colaboradores elaboraram diagramas de Pourbaix do sistema V-H<sub>2</sub>O em temperaturas de 25, 60 e 100 °C. Os diagramas foram elaborados levando em consideração dados disponíveis na literatura de entropia de íons e energia livre de formação de íons, ambos à temperatura de 25 °C. Para temperaturas superiores a 25 °C, foram realizados cálculos das energias livres de formação de íons com base no Princípio de Criss e Cobble. Na ocasião, foram desenvolvidos os diagramas de Pourbaix do sistema V-H<sub>2</sub>O sob seguintes parâmetros: em temperatura de 25 °C para concentrações de vanádio de 10<sup>-4</sup>, 2x10<sup>-4</sup>, 10<sup>-2</sup>, 0,5 e 1,0 molar (Figura 4.2); e em temperaturas de 60 °C e 100 °C para concentrações de vanádio de 10<sup>-2</sup> e 0,5 molar (Figuras 4.3 e 4.4).

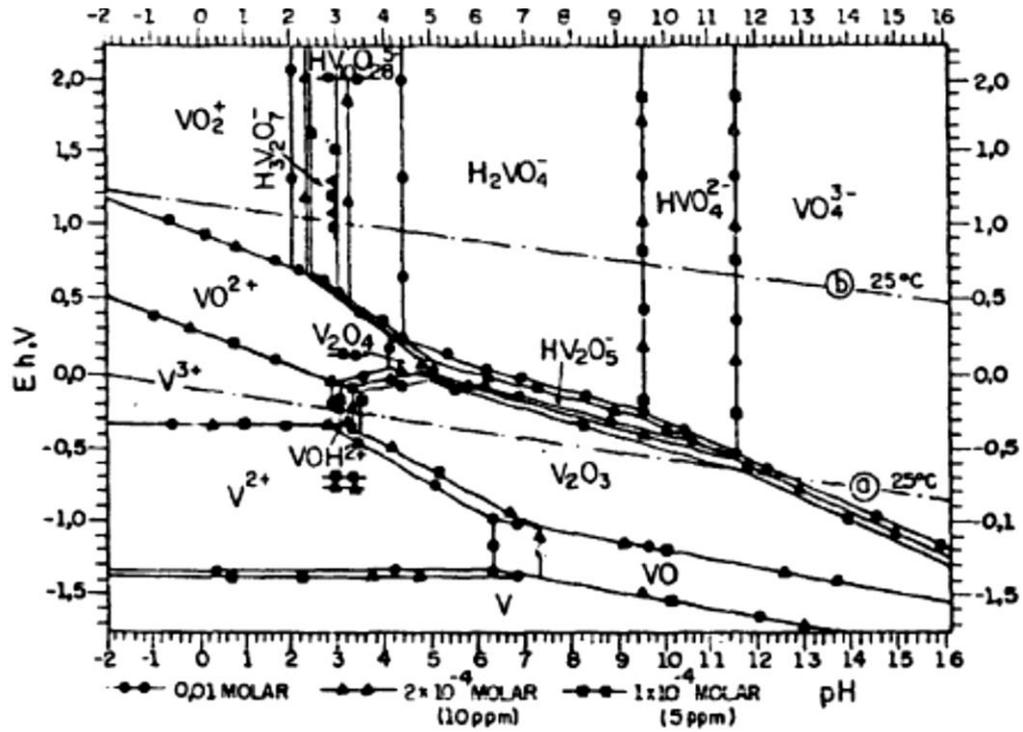


Figura 4.2 – Diagrama de Pourbaix do sistema V-H<sub>2</sub>O a 25 °C (adaptado de SILVA et al., 1986).

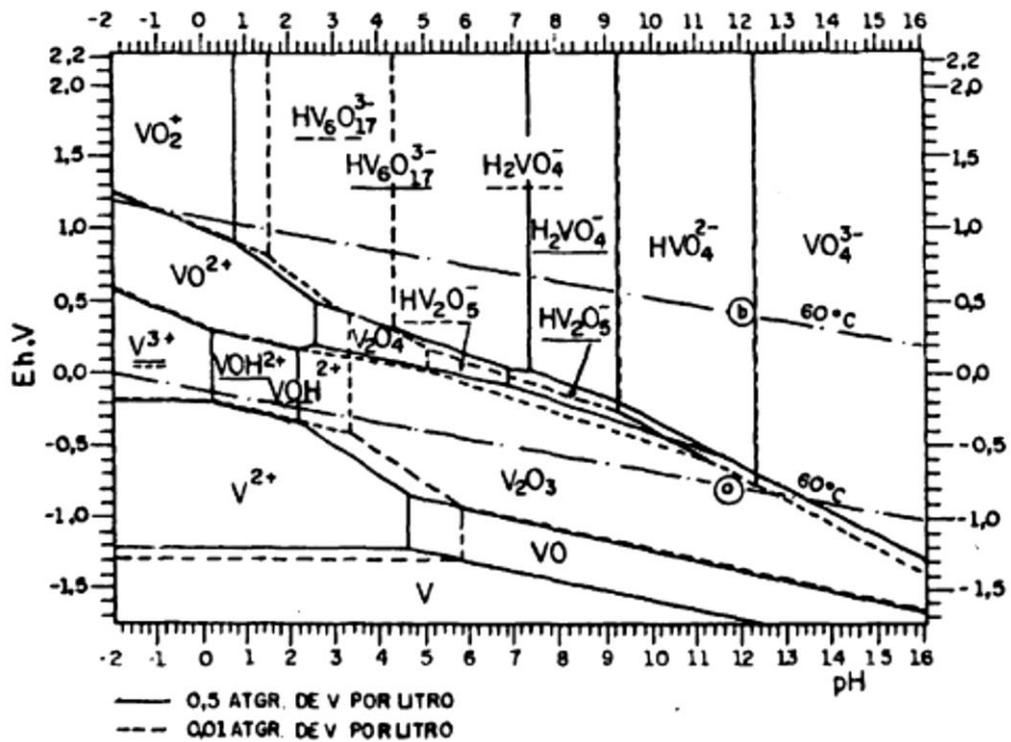
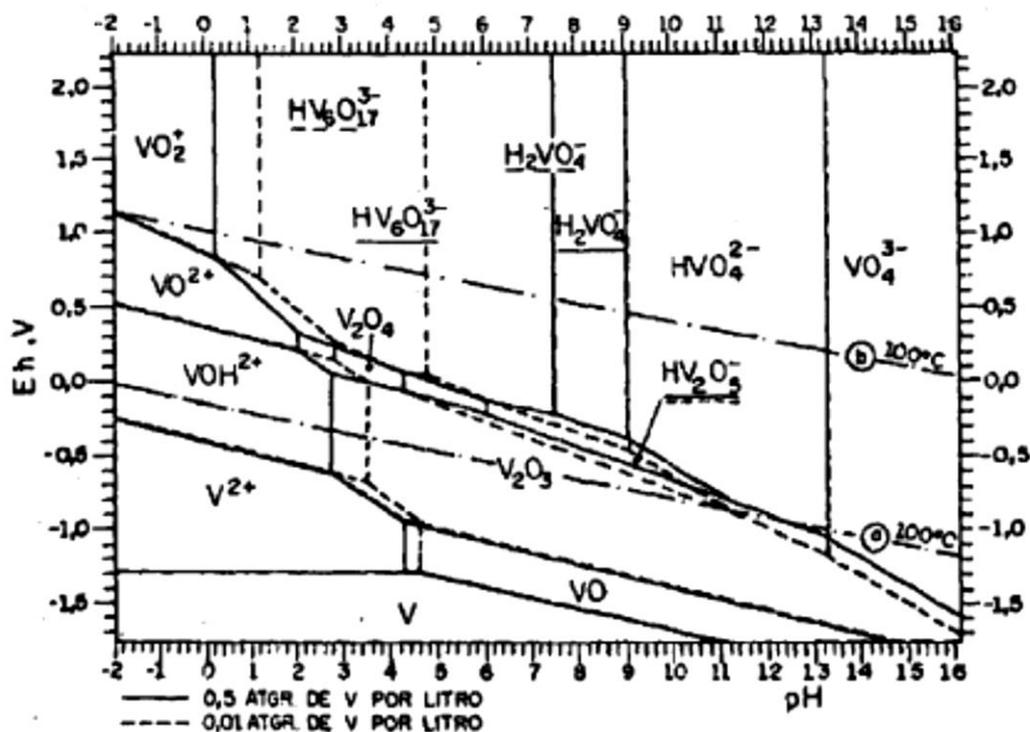


Figura 4.3 – Diagrama de Pourbaix do sistema V-H<sub>2</sub>O a 60 °C (adaptado de SILVA et al., 1986).



**Figura 4.4** – Diagrama de Pourbaix do sistema V-H<sub>2</sub>O a 100 °C (adaptado de SILVA et al., 1986).

Em 1987, Martins e Cassa estudaram a química do processo de precipitação dos compostos de vanádio em meio sulfúrico. O experimento deles consistia em neutralizar soluções de vanadato de sódio com ácido sulfúrico a 60 °C, tendo em vista a precipitação de compostos de vanádio. As medições de potencial eletroquímico foram feitas com auxílio de multímetro associado a um eletrodo padrão de sulfato mercurioso-mercúrio e um eletrodo de platina. Os testes foram realizados com 0,2 e 05 M de metavanadato de sódio submetidos a soluções de 0,218 e 2,18 N de ácido sulfúrico. Os resultados mostraram que a quantidade de precipitado aumenta com a concentração de ácido sulfúrico, indo de 7,00 para 11,68 g. Foi observado, também, que o método de preparação da solução influencia na quantidade de precipitado, pois uma amostra analisada logo após o preparo tem a precipitação de 7,01 g comparada com a solução preparada pelo mesmo procedimento, porém sendo mantida em

repouso por 24 horas antes da análise, tem uma quantidade de precipitado de 11,68 g. A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos testes realizados, onde  $R_1$  e  $R_2$  são as quantidades de precipitados de vanadato de sódio e MV é a concentração de metavanadato de sódio.

**Tabela IV.1** – Resultados dos testes de precipitação

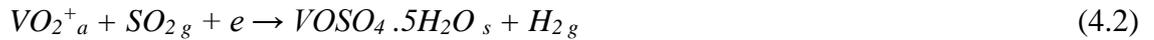
| Variável experimento | MV (M) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N) | R <sub>1</sub> (g) | R <sub>2</sub> (g) | T <sub>cal</sub> |
|----------------------|--------|------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| 1                    | 0,2    | 0,218                              | 0                  | 0                  | 27,95            |
| A                    | 0,5    | 0,218                              | 0                  | 0                  | 13,91            |
| B                    | 0,2    | 2,18                               | 7,05               | 6,70               | 27,95            |
| Ab                   | 0,5    | 2,18                               | 19,55              | 21,50              | 13,91            |

Adaptado de Martins e Cassa, 1987.

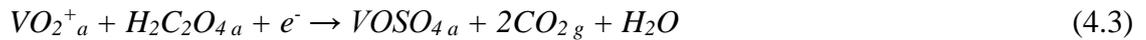
#### 4.3 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO DE VANÁDIO

Estudos mostram que as principais rotas utilizadas para a obtenção de eletrólitos de vanádio são a partir da diluição de sulfato de vanadil ou do pentóxido de vanádio em solução aquosa de ácido sulfúrico. A literatura propõe dois métodos para a produção de eletrólito de vanádio a partir do pó do pentóxido de vanádio: a) redução química e b) eletrólise do pó de pentóxido de vanádio.

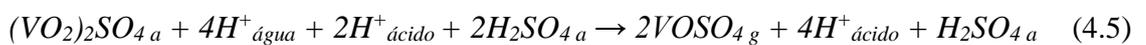
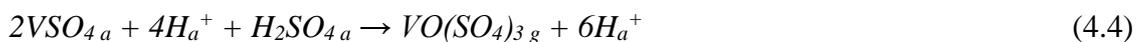
Em 1996, Bauer e colaboradores mostraram o processo de produção do eletrólito de vanádio pelo método de redução química. Nele o sulfato de vanadil é obtido a partir da dissolução do pentóxido de vanádio em meio ácido e adição de dióxido de enxofre (Equações 4.1 e 4.2). Apesar de eficaz, o método se mostrou inoportuno, pois SO<sub>2</sub> se trata de um gás altamente tóxico e prejudicial para saúde humana e meio ambiente.



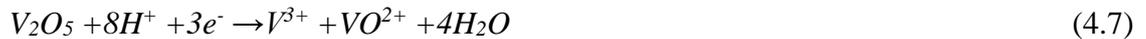
Em 2016, Molchavov mostrou a aplicabilidade de outros agentes redutores da produção de sulfato de vanadil a partir do pentóxido de vanádio. O ácido oxálico demonstrou ser um bom agente redutor, visto que no processo de redução é gerado dióxido de carbono e sulfato de vanadil, evitando contaminantes indesejáveis, como mostrado na Equação 4.3. A dissolução do pentóxido de vanádio em ácido sulfúrico pode ser acelerada por processo eletroquímico; porém, o controle das espécies de vanádio na solução eletrolítica é complexo.



Nos eletrólitos de vanádio, o ácido sulfúrico tem a função de dissolver os sais de vanádio e fornecer íons  $H^+$  para as reações ocorridas no anólito e católito (Equações 4.4 e 4.5). Nota-se que no anólito há tendência de aumento dos íons  $H^+$ , passando de quatro para seis moles de  $H^+$ , enquanto que no católito há um consumo de desses íons, reduzindo estes em mesma proporção. Em função deste desequilíbrio na concentração dos íons  $H^+$ , é necessário o uso de membrana de íon-seletivo e permeável aos íons  $H^+$ , visando estabelecer o equilíbrio de carga durante as etapas de carga e descarga de cada ciclo de uma bateria de vanádio.

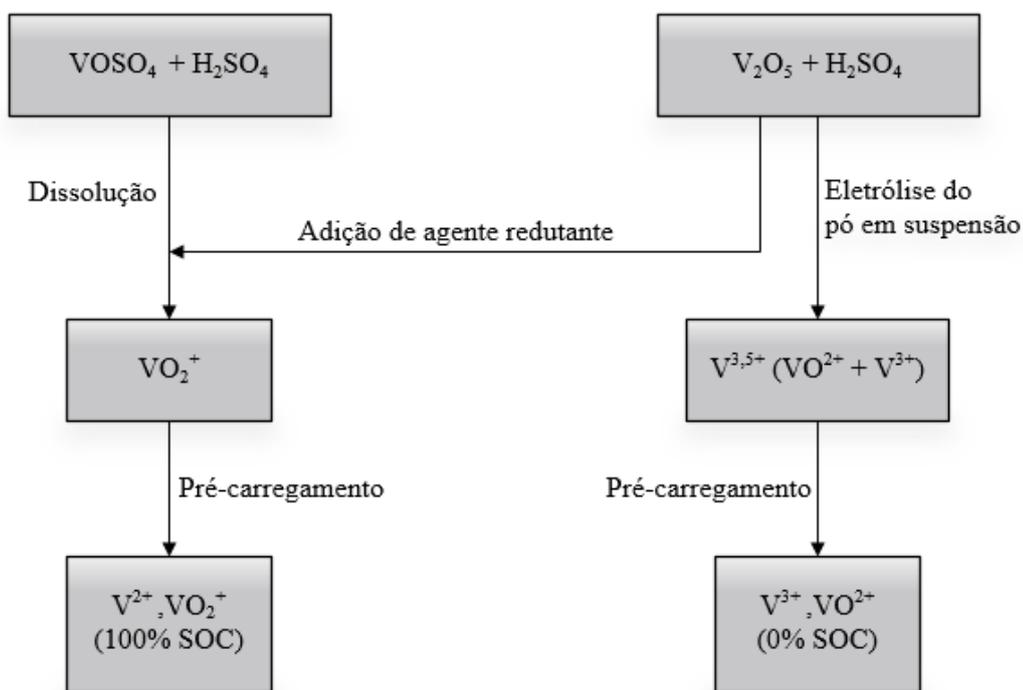


Em 2017, Choi e colaboradores elucidaram aspectos sobre os possíveis processos de produção de eletrólitos de vanádio. As duas rotas usuais para a produção de eletrólitos de vanádio são por redução química, gerando um eletrólito composto pela espécie  $\text{VO}^{2+}$ , e por eletrólise do pentóxido de vanádio, gerando um eletrólito composto pela espécie  $\text{V}^{3,5+}$ . No processo de redução química é proposto a redução do pentóxido de vanádio ou sulfato de vanadil com ácido oxálico, como descrito anteriormente. No processo de eletrólise, o pó de pentóxido de vanádio é suspenso em solução de ácido sulfúrico em uma meia-célula negativa e na meia-célula positiva é colocada uma solução de ácido sulfúrico com a mesma concentração. No polo positivo da célula eletrolítica ocorre a geração de oxigênio a partir da oxidação da molécula de água. Já no polo negativo, o  $\text{V}_2\text{O}_5$  é reduzido a  $\text{V}^{3,5+}$  com a mesma quantidade de  $\text{VO}^{2+}$  e  $\text{V}^{3+}$  (Equações 4.6 e 4.7).



Para operar a bateria de vanádio com eletrólitos de  $\text{VO}^{2+}$  ou  $\text{V}^{3,5+}$ , é necessário um estágio de pré-carregamento. No caso de  $\text{VO}^{2+}$ , o eletrólito é distribuído nos tanques positivo e negativo na proporção de 2:1 e a célula é pré-carregada. Durante esse processo, o  $\text{VO}^{2+}$  contido no tanque positivo é oxidado a  $\text{VO}_2^+$  e no tanque negativo é reduzido a  $\text{V}^{2+}$ . Após atingir 100% do estado de carga, metade da carga total do eletrólito positivo,  $\text{VO}_2^+$ , é removida para balancear a célula. Similarmente, o eletrólito  $\text{V}^{3,5+}$  é igualmente distribuído nos tanques positivo e negativo, e a célula é pré-carregada até o eletrólito ser oxidado a  $\text{VO}_2^+$  na meia-célula positiva e reduzido a  $\text{V}^{3+}$  na meia-célula negativa, o que corresponde a 0% estado de carga. No processo de produção de eletrólitos de vanádio, a vantagem de utilizar sulfato de vanadil é que ele apresenta maior

solubilidade do que o pentóxido de vanádio em solução ácido sulfúrico, porém, a desvantagem está no preço do sulfato de vanadil que é muito maior do que o preço do pentóxido de vanádio.

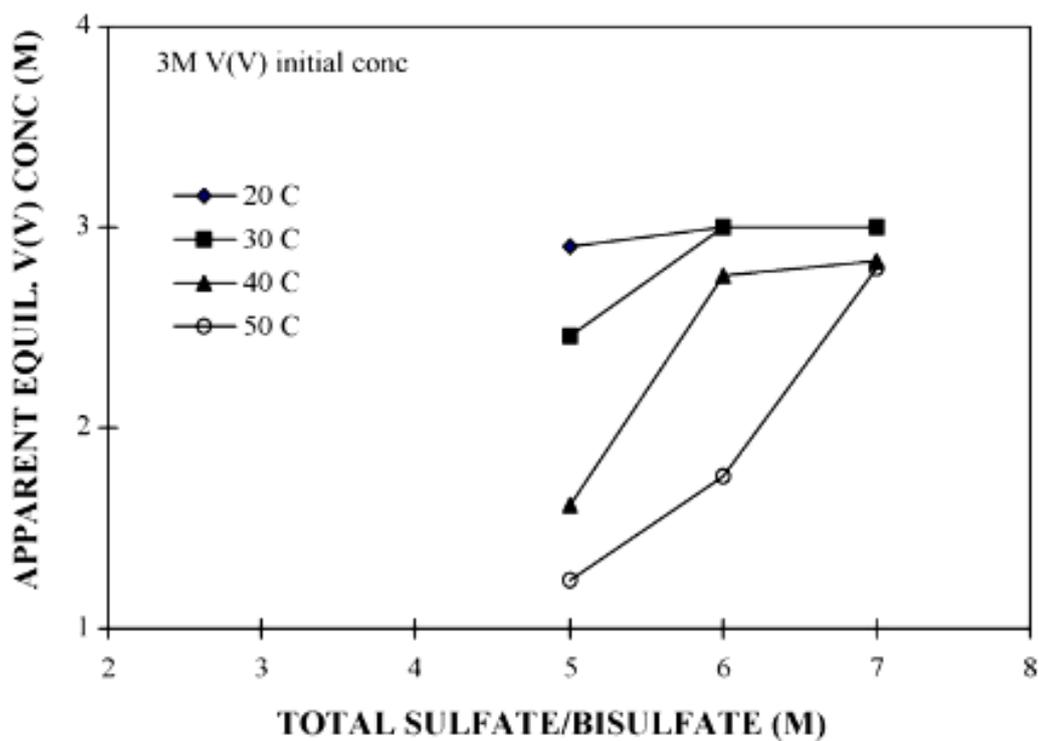


**Figura 4.5** – Rotas de produção de eletrólitos de vanádio (adaptado de CHOI et al., 2017).

A espécie redox ativa no eletrólito influencia diretamente a densidade de energia, tensão da célula e capacidade energética. O tamanho dos tanques de eletrólito e da célula são reduzidos, respectivamente, com o aumento de concentração de vanádio e a atividade eletroquímica dos eletrólitos. A densidade de energia é limitada principalmente pela solubilidade de vanádio do eletrólito positivo, que normalmente é menor do que o eletrólito negativo, podendo apresentar entre 20 e 35 Wh.kg<sup>-1</sup>. Outro fator que influencia a densidade energética é a voltagem da célula. Em função da bateria de vanádio usar a mesma espécie ativa em ambos eletrólitos, não há contaminação dos eletrólitos positivos e negativos. Isso evita que ocorra um desequilíbrio de capacidade entre os eletrólitos, o que faria com que a bateria perdesse eficiência e capacidade.

#### 4.4 SOLUBILIDADE E ESTABILIDADE DA BATERIA DE VANÁDIO

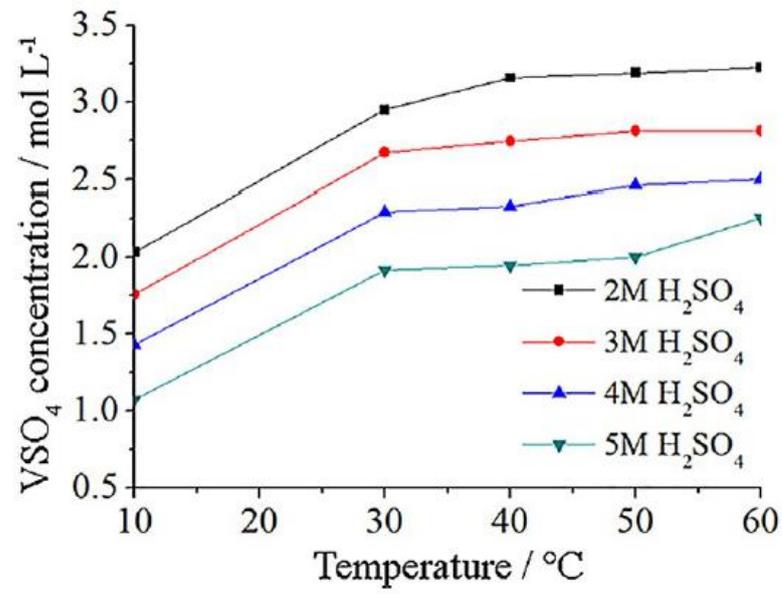
A solubilidade de íons de vanádio e a estabilidade de temperatura da bateria de vanádio são fatores que influenciam na densidade de energia da bateria. Tais fatores ditam a concentração de vanádio do eletrólito e o custo do sistema de armazenamento de energia por baterias de vanádio, uma vez que o custo de operação do sistema baixa com o aumento da capacidade da bateria.



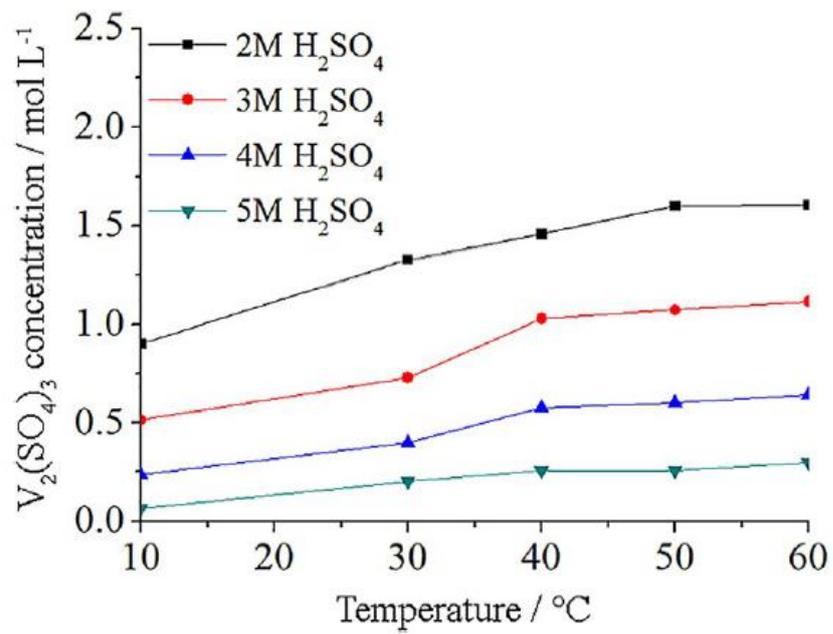
**Figura 4.6** – O efeito da concentração total de sulfato na estabilidade de uma solução de 3 M de  $V^{5+}$  após 1000 h em diferentes temperaturas (adaptado de RAHMAN; SKYLLAS-KAZACOS, 2016).

Em 2009, Rahman e Skyllas-Kazacos apresentaram os resultados de testes realizados com eletrólito de vanádio presente na meia-célula positiva. O estudo abordou a otimização de soluções supersaturadas de vanádio  $V^{5+}$  em termos de concentrações, temperaturas e comportamento de precipitação. Os resultados mostraram que a estabilidade das soluções  $V^{5+}$  supersaturadas é uma função da concentração de  $V^{5+}$ , concentração de ácido sulfúrico, e de temperatura. A Figura 4.6 mostra o efeito da concentração de ácido sulfúrico na estabilidade de soluções  $V^{5+}$ . Pode-se notar que a estabilidade das soluções  $V^{5+}$  aumentou com o aumento da concentração total de sulfato e que a 40 °C, a queda na concentração da solução 3 M  $V^{5+}$  em 5 M sulfato total após 1000h foi de 46% em comparação com 8% em 6M sulfato e 5% em 7 M de sulfato. O limite máximo de concentrações de vanádio e ácido sulfúrico em eletrólito  $V^{5+}$  para operar uma bateria de vanádio é de 3 M de  $V^{5+}$  e 6 M de sulfato total em solução, operando até uma temperatura de 40 °C. O aumento da concentração de ácido sulfúrico aumenta a estabilidade do íon  $V^{5+}$ , porém o resulta na instabilidade da espécie  $V^{4+}$ .

Em 2016, Skyllas-Kazacos e colaboradores mostram que a solubilidade dos íons  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  e  $V^{4+}$  em solução de ácido sulfúrico aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da concentração do ácido sulfúrico, como visto da Figura 4.7. Observe que no caso de  $V^{3+}$  os valores mostrados são as solubilidades do  $V_2(SO_4)_3$ , logo a concentração de  $V^{3+}$  corresponde a duas vezes a concentração de  $V_2SO_4$  mostrada. A seguir são apresentados os gráficos de concentração de íons de vanádio em função da temperatura para diferentes concentrações de ácido sulfúrico. A Figura 4.7 (a) representa a concentração de íons  $V^{2+}$ , (b) representa concentração de íons  $V^{3+}$  e (c) concentração de íons  $V^{4+}$ . Parâmetros como concentração de íons de vanádio, densidade, viscosidade e condutividade também podem afetar a estabilidade do eletrólito.

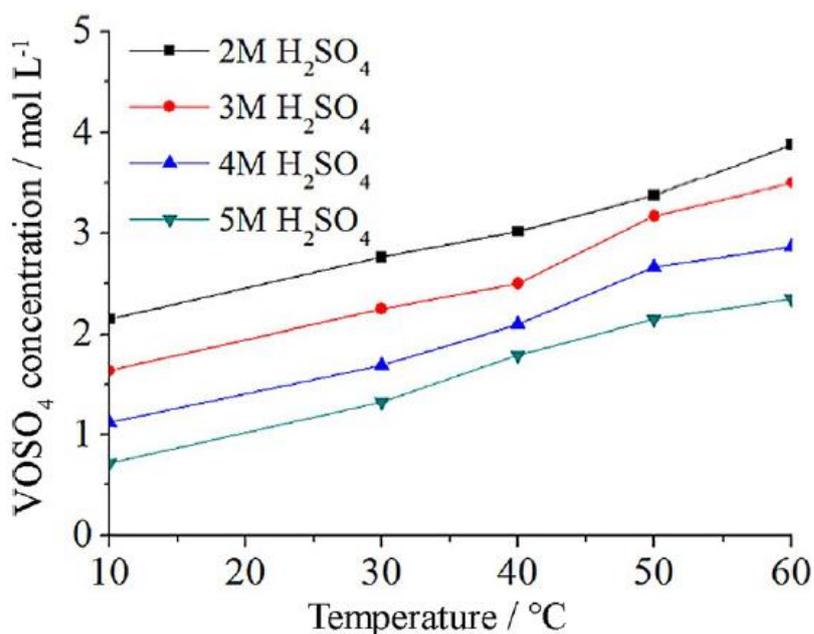


(a)



(b)

(continua)



(c)

**Figura 4.7** – Gráfico de concentração de íons de vanádio em função da temperatura para concentrações de 2, 3, 4 e 5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para (a) VSO<sub>4</sub>, (b) V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e (c) VOSO<sub>4</sub> (adaptado de SKYLLAS-KAZACOS et al., 2016).

A solubilidade do íon de vanádio e a estabilidade da temperatura também variam segundo o estado de oxidação dos íons de vanádio. A baixa solubilidade dos íons V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup> e V<sup>4+</sup> em altas concentrações de ácido sulfúrico é consequência do efeito do íon comum, que faz com que cada uma dessas espécies precipite como sulfato de vanádio. Por outro lado, o íon V<sup>5+</sup> não precipita como sulfato, mas sofre precipitação térmica de acordo com a reação endotérmica exibida na Equação 4.8. Portanto, o aumento da concentração de prótons mudará este equilíbrio para a esquerda, aumentando a solubilidade. Dessa forma, a solubilidade de saturação do V<sup>5+</sup> mostra um comportamento oposto aos dos outros íons de vanádio, diminuindo com o aumento da temperatura e redução da concentração de prótons.



Em síntese, para concentração de 2 M de vanádio os íons  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  e  $V^{4+}$  são precipitados em solução de ácido sulfúrico 5 M e temperaturas abaixo de 10 °C. Na mesma concentração, os íons  $V^{5+}$  são estáveis em baixa temperatura, mas são instáveis em temperatura acima de 40 °C. Sendo assim, para garantir uma operação mais estável, a bateria de vanádio é limitada a uma faixa de temperatura de 10 a 40 °C, concentração de íons de vanádio de 1,6 a 2,0 M e concentração de 4 a 5 M de íons de sulfato/bissulfato (RAHMAN;SKYLLAS-KAZACOS, 2009 ;SKYLLAS-KAZACOS et al., 2016).

Levando em consideração que a densidade de energia da bateria é em função da solubilidade dos íons ativos no eletrólito, uma forma de maximizar a densidade de energia e a faixa de temperatura de operação da bateria é ajustando os limites de estado da carga durante períodos de temperaturas extremas para evitar a precipitação dos sais de vanádio dentro da célula, o que poderia levar a eventuais bloqueios de canais e restrição no fluxo de eletrólito. Apesar dos sais  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  e  $V^{4+}$  poderem ser redissolvidos com o aumento da temperatura, o sal  $V^{5+}$  precipita em elevadas temperaturas. Dessa forma, o melhor jeito de redissolver os sólidos de  $V^{5+}$  é por processos eletroquímicos. Tais processos incluem reversão da polaridade da célula para inverter eletroquimicamente qualquer sólido de  $V^{5+}$  em íons de  $V^{3+}$  ou  $V^{4+}$ , que dissolvem no eletrólito ou misturaram parcialmente os eletrólitos carregados positivos e negativos para permitir que os íons  $V^{2+}$  lixiviem eletroquimicamente o pentóxido de vanádio sólido de volta à uma solução com espécies de  $V^{3+}$  e  $V^{4+}$ .

Em 2017, Zhang e colaboradores expuseram a solução para resolver a questão de solubilidade dos íons de vanádio. Os dois métodos indicados foram a adição de outro ácido (clorídrico ou fosfórico) ou o incremento de um estabilizador no eletrólito. No caso de

acrescentar outro ácido, a concentração máxima de vanádio obtida sem que ocorra precipitação do processo foi de  $3 \text{ molL}^{-1}$ , em uma faixa de temperatura de  $-10$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nesse caso foi observado o aumento da cinética de reação com aumento de 30% da densidade de energia. No processo usando os estabilizadores, dentre os aditivos estudados, se chegou à conclusão que os mais eficazes são os ácidos metanossulfônico, bórico, clorídrico, trifluoroacético, poliacrílico, metacrílico, fosfotúngstico e oxálico; pois, eles aumentam a estabilidade térmica do eletrólito  $\text{V}^{5+}$ , em uma faixa de  $-5$  a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo a concentração do íon superior a  $2 \text{ molL}^{-1}$ , mesmo após 30 dias de operação. Outro composto eficaz é o fosfato de amônio que, adicionado ao sistema, faz com que seja aceitável eletrólito de 2 M de vanádio sem que haja precipitação ao longo de mais de 250 ciclos a  $5^\circ\text{C}$ , comparado com menos de 15 ciclos em sistema sem aditivo.

Em 2018, Cao e colaboradores abordaram o efeito de aditivos e impurezas em eletrólitos para baterias redox de vanádio. A adição de ácidos em eletrólito de vanádio se mostrou um método promissor para aumentar a estabilidade térmica, densidade de energia e melhorar o desempenho eletroquímico dos eletrólitos. Os redutores químicos não se apresentaram adequados para serem usados como inibidores de precipitação, mas podem ser utilizados na preparação dos eletrólitos, bem como no reequilíbrio do eletrólito de vanádio. Ainda há pouco estudo a respeito do efeito de impurezas no desempenho eletroquímico do eletrólito, por esse motivo é indicado o uso de eletrólitos de vanádio com pureza superior a 98,5%.

#### 4.5 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ELETRÓLITOS DE VANÁDIO

Esta seção descreve o desempenho eletroquímico da bateria redox de vanádio. O efeito do eletrólito na eficiência da bateria e na estabilidade do ciclismo está relacionado com as propriedades do eletrodo e da membrana. A eficiência energética corresponde à relação entre a energia elétrica fornecida à célula durante a carga e a energia liberada da célula durante a

descarga, ou seja, o produto da eficiência de tensão e da eficiência coulômbica. Os eletrólitos influenciam a eficiência energética na (CHOI et al., 2017):

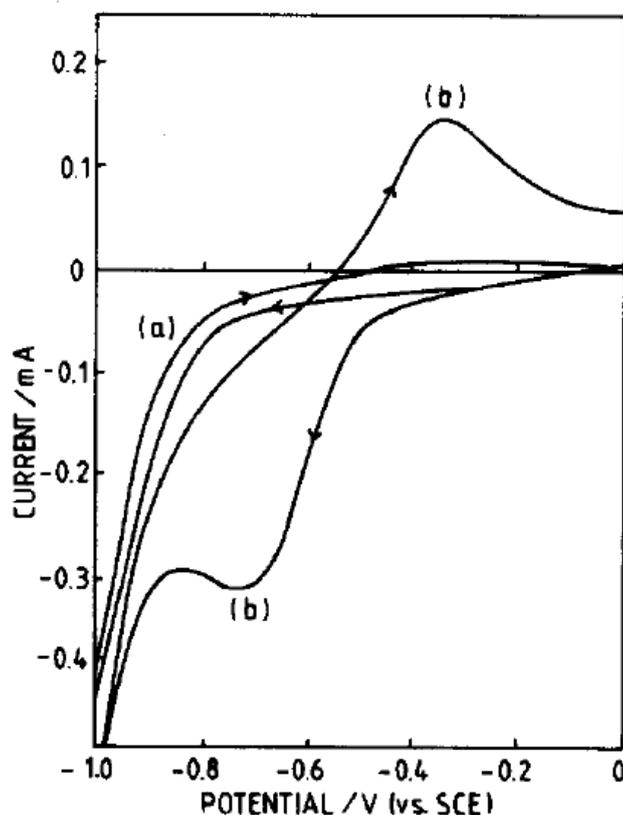
- a) A condutividade iônica dos eletrólitos, pois interfere na polarização ôhmica da bateria de vanádio e, por consequência, na eficiência de tensão;
- b) A corrente de derivação via fases de eletrólito de vanádio em uma pilha bipolar reduzindo a eficiência energética;
- c) A cinética redox dos eletrólitos nas superfícies dos eletrodos e os processos de transporte de massa dos eletrólitos de vanádio nos eletrodos porosos determinando, respectivamente, as polarizações cinética e de transporte.
- d) Reações colaterais, como reação de evolução de hidrogênio, diminuindo a eficiência coulômbica.
- e) O transporte de íons de vanádio e água levando a um desequilíbrio de capacidade, resultando em uma redução da eficiência coulômbica e da capacidade com a repetição dos ciclos.

Para analisar o desempenho de uma bateria de fluxo redox de vanádio são realizados, normalmente, ensaios de voltametria cíclica, com o objetivo de obter informações referentes às reações eletroquímicas ocorridas com as espécies ativas nos eletrólitos, e testes de carga-descarga para determinar a eficiência da célula redox.

#### **4.5.1 Voltametria cíclica dos eletrólitos de vanádio**

Em 1985, Sum e Skyllas-Kazacos estudaram o comportamento eletroquímico do eletrólito  $V^{2+}/V^{3+}$  em eletrodo de carbono vítreo usando voltametria cíclica. Os resultados mostraram que o sistema é eletroquimicamente irreversível. Para os testes foi dissolvido cloreto

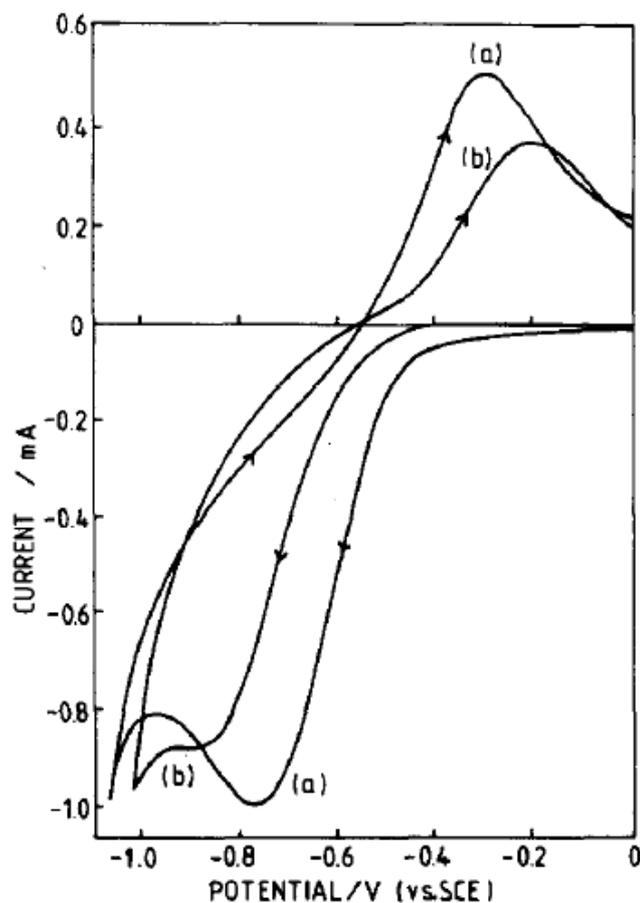
de vanádio em soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações. Um dos parâmetros avaliados foi o efeito da preparação da superfície do eletrodo na voltametria.



**Figura 4.8** – Efeito do polimento da superfície do eletrodo em voltamograma usando eletrodo de carbono vítreo em anólito de vanádio (adaptado de SUM; SKYLLAS-KAZACOS, 1985).

A Figura 4.8 mostra o efeito da preparação da superfície do eletrodo em teste voltametria usando um eletrólito composto por 0,08 M de cloreto de vanádio e 1,8 M de ácido sulfúrico, para uma taxa de varredura de  $5 \text{ Vmin}^{-1}$  e área do eletrodo de  $0,07 \text{ cm}^2$ . No gráfico, a curva (a) mostra o resultado do teste após polir a superfície do eletrodo com lixa P1200, posteriormente por  $0,3 \mu\text{m}$  de alumina e banho ultrassônico por 45 minutos para remover quaisquer partículas de alumina da superfície, e a curva (b) mostra o comportamento das reações para eletrodo apenas polido na lixa. O gráfico mostra que mesmo com todo o tratamento do eletrodo, não

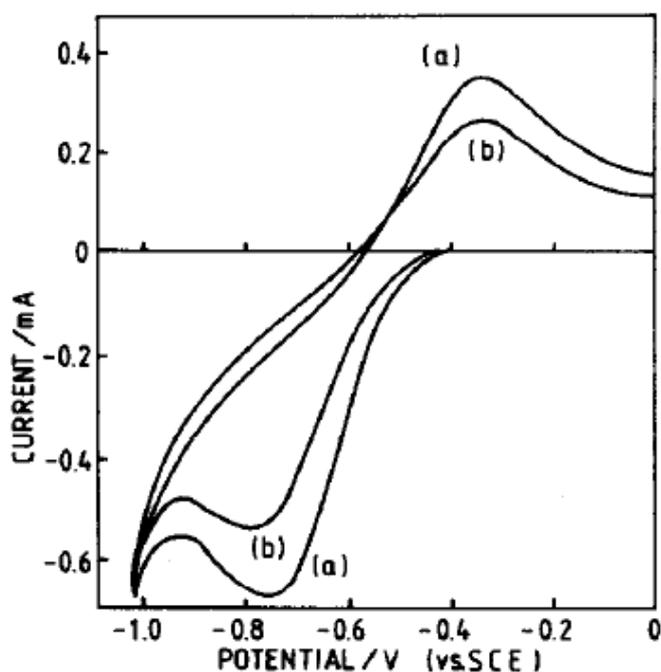
foram observados picos correspondentes à redução do  $V^{3+}$ . Porém com o tratamento do eletrodo apenas com a lixa, foi observado um pico catódico correspondente à redução do  $V^{3+}$  para  $V^{2+}$  em  $-0,7$  V e um pico anódico correspondente à reoxidação de  $V^{2+}$  para  $V^{3+}$  em  $-0,35$  V.



**Figura 4.9** – Efeito do tempo no comportamento do eletrodo de carbono vítreo. (a) primeira varredura; (b) segunda varredura após 10 min (adaptado de SUM; SKYLLAS-KAZACOS, 1985).

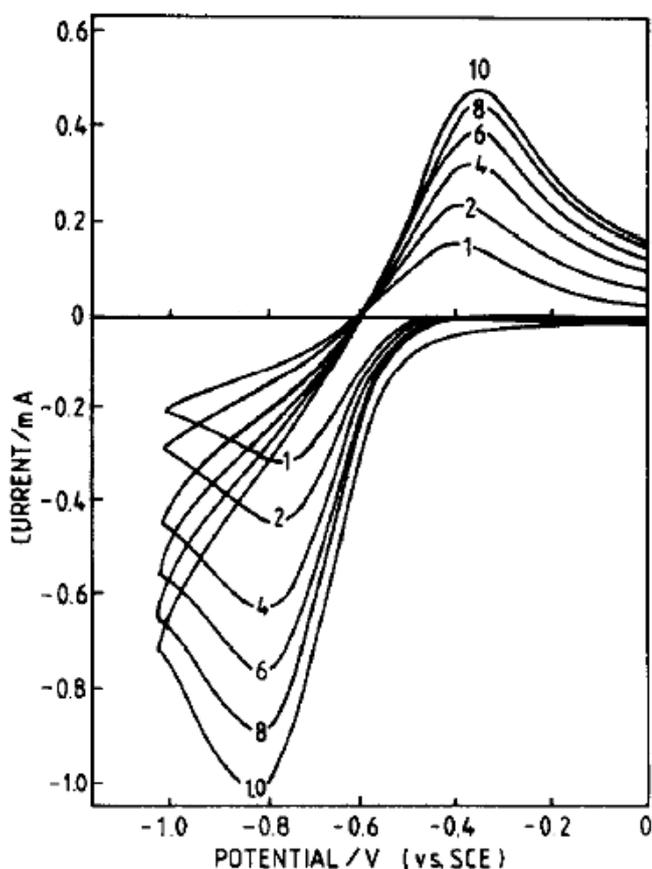
Também foi realizado teste para verificar o efeito do tempo no comportamento do eletrodo de carbono vítreo em uma solução contendo  $0,11$  M de cloreto de vanádio e  $1,6$  M de ácido sulfúrico, usando taxa de varredura de  $8$   $Vmin^{-1}$ . O resultado presente na Figura 4.9

mostrou que a magnitude do pico de corrente diminuiu e o pico de potencial aumentou quando houve um atraso de alguns minutos na análise. Isso mostra que esse tipo de eletrodo é envenenado com o tempo, possivelmente, em decorrência da formação de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do eletrodo. O envenenamento do eletrodo é um problema em uma célula redox, pois pode levar à queda drástica da eficiência da célula com o passar do tempo. Dessa forma, como há diminuição da reversibilidade da reação com o envenenamento do eletrodo, a tensão obtida da célula será reduzida devido a grandes perdas por sobretensão de ativação.



**Figura 4.10** – Efeito da adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em voltamograma usando eletrodo de carbono vítreo em eletrólito em anólito de vanádio. (a) Solução sem adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (b) solução com 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (adaptado de SUM; SKYLLAS-KAZACOS, 1985).

Outro ponto observado nos voltamogramas é que com acréscimo de 1 M de sulfato de sódio em uma solução de 0,11 M cloreto de vanádio com 1,6 M de ácido sulfúrico, em testes realizados com taxa de varredura de  $4 \text{ Vmin}^{-1}$ , houve redução dos picos de corrente (Figura 4.10). Essa diferença na corrente de pico pode ser atribuída a uma mudança no valor do coeficiente de difusão do novo complexo de  $\text{V}^{3+}$ . A mudança de cor do eletrólito foi outro indicativo de formação de um novo complexo de espécies.



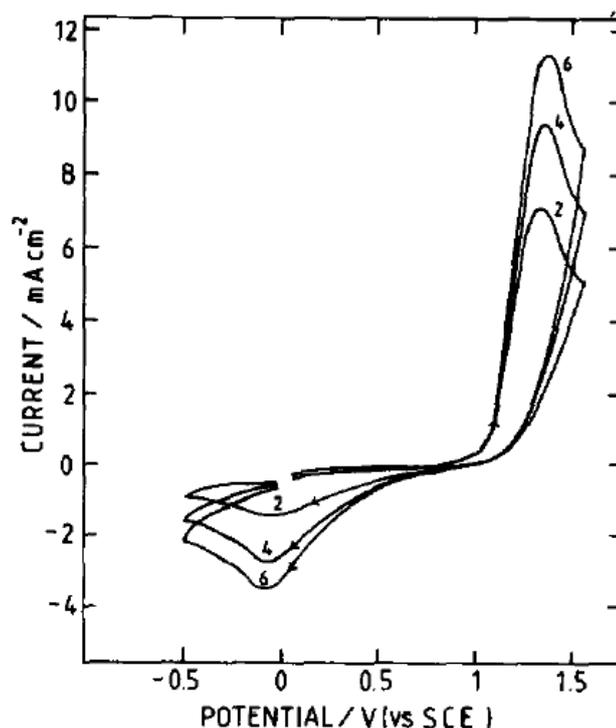
**Figura 4.11** – Voltamograma em diferentes taxas de varredura do eletrólito contendo os pares  $\text{V}^{2+}$  e  $\text{V}^{3+}$ . Números nas curvas correspondem às taxas de varreduras em  $\text{Vmin}^{-1}$  (adaptado de SUM; SKYLLAS-KAZACOS, 1985).

Outro teste realizado para analisar a reação eletroquímica entre as espécies de vanádio no eletrólito foi o ensaio de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura para um eletrólito composto por 0,12 M de cloreto de vanádio, 0,5 M de ácido sulfúrico e 1,04 M de sulfato de sódio (Figura 4.11). Os resultados mostraram que como as separações dos picos estão entre 300 e 400 mV, a reação eletroquímica entre as espécies  $V^{2+}$  e  $V^{3+}$  é considerada irreversível no eletrodo de carbono vítreo.

Também em 1985, Sum e colaboradores realizaram estudos semelhantes para observar o comportamento eletroquímico do eletrólito  $V^{4+}/V^{5+}$  em eletrodo de carbono vítreo usando voltametria cíclica e, semelhante ao comportamento das espécies  $V^{2+}$  e  $V^{3+}$ , os resultados mostraram que sistema é eletroquimicamente irreversível. Os ensaios foram produzidos utilizando eletrólitos à base de sulfato de vanadil e pentóxido de vanádio em soluções de ácido sulfúrico. Para execução dos testes foi utilizado eletrodo de carbono vítreo que teve sua superfície tratada com lixa P1200, banho ultrassônico e enxaguado em água destilada. A área do eletrodo utilizada nos testes de voltametria foi de 0,07 cm<sup>2</sup>.

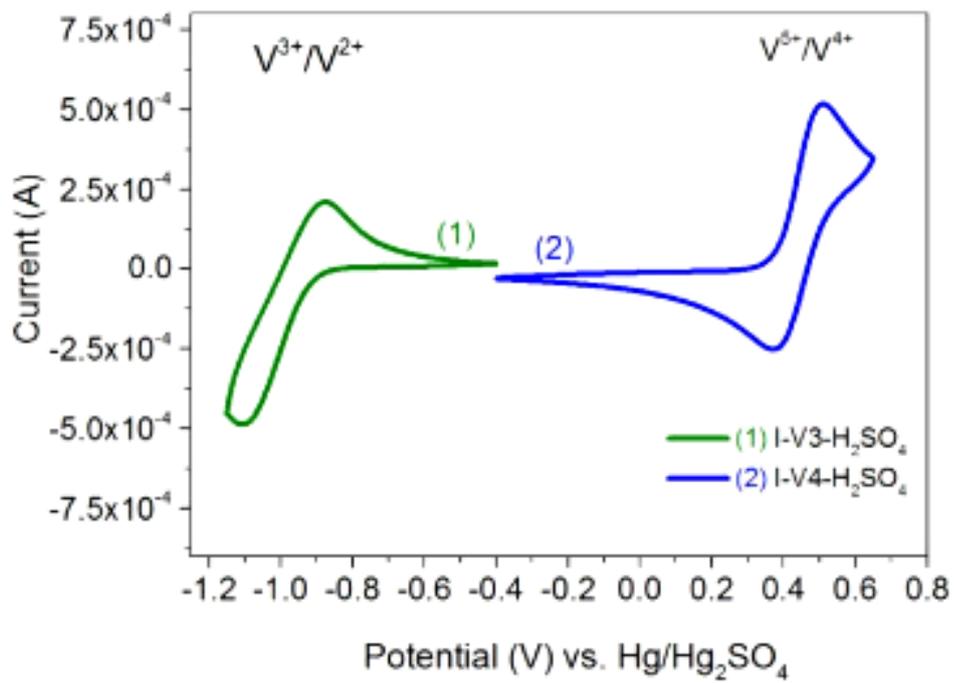
A Figura 4.12 mostra o voltamograma cíclico realizado com taxas de varredura de 2, 4 e 6 Vmin<sup>-1</sup>, em um eletrólito contendo 0,2 M de sulfato de vanadil e 2 M de ácido sulfúrico. O pico associado a oxidação de  $V^{4+}$  para  $V^{5+}$  aparece em aproximadamente 1,3 V, enquanto que o pico associado a redução do  $V^{5+}$  para  $V^{4+}$  aparece em -0,1 V. A diferença dos picos de potencial,  $\Delta E$ , sugere que para eletrodos de carbono vítreo as reações eletroquímicas entre  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  são irreversíveis. O teste foi repetido para diferentes concentrações de sulfato de vanadil e foi observado o aumento dos picos de corrente anódico e catódico com o aumento da concentração de sulfato de vanadil, porém a forma geral das curvas permanece inalterada com os picos de potenciais praticamente os mesmos. Também foi observado que, com o aumento da concentração, o pico de corrente vai tomando valores mais negativos. Isso, provavelmente, ocorre devido à difusão da forma oxidada da superfície do eletrodo para o volume da solução,

tornando-se mais significativas em taxas de varredura mais baixas. Essa tendência também poderia ser explicada pela possível formação de uma espécie eletroquimicamente inativa, porém seria necessário aprofundar os estudos para confirmar as hipóteses.

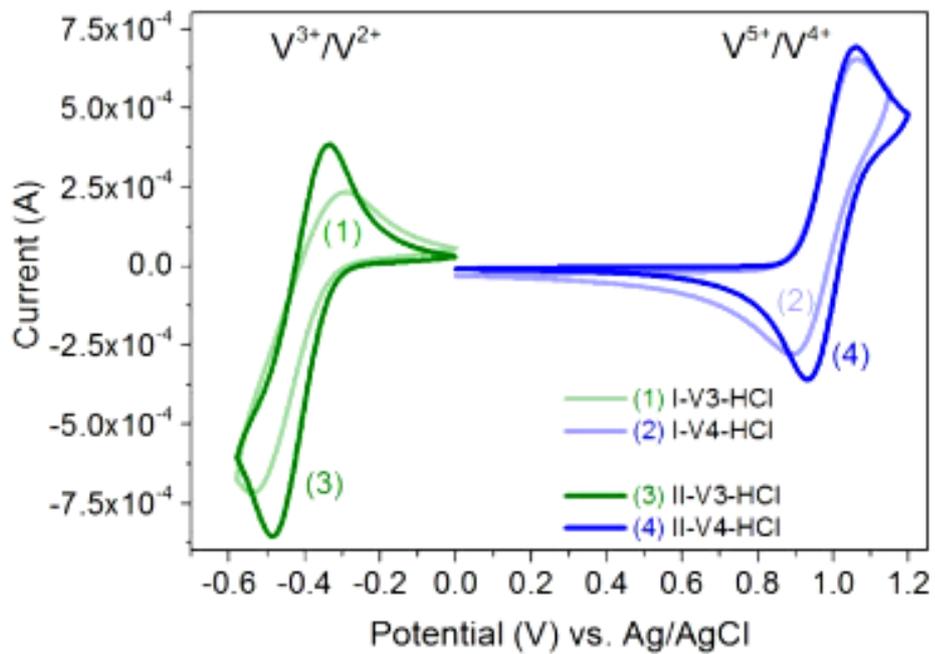


**Figura 4.12** – Voltamograma em diferentes taxas de varredura do eletrólito contendo  $V^{4+}/V^{5+}$ . Números nas curvas correspondem às taxas de varreduras em  $V\text{min}^{-1}$  (adaptado de SUM et al., 1985).

Em 2019, Roznyatovskaya e colaboradores estudaram o desempenho eletrolítico de soluções de vanádio em baterias redox de vanádio. Para o estudo foram feitos dois eletrólitos contendo 1,6 M de vanádio nos estados de oxidação  $V^{3+}$  e  $V^{4+}$  em soluções de ácido sulfúrico (4,7 M de sulfato total) e ácido clorídrico (6,1 e 7,6 M de cloreto total).



(a)



(b)

**Figura 4.13** – Voltametria cíclica em eletrólitos contendo V<sup>3+</sup> e V<sup>4+</sup> como espécies ativas em soluções de (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (b) HCl (adaptado de ROZNYATOVSKAYA, 2019).

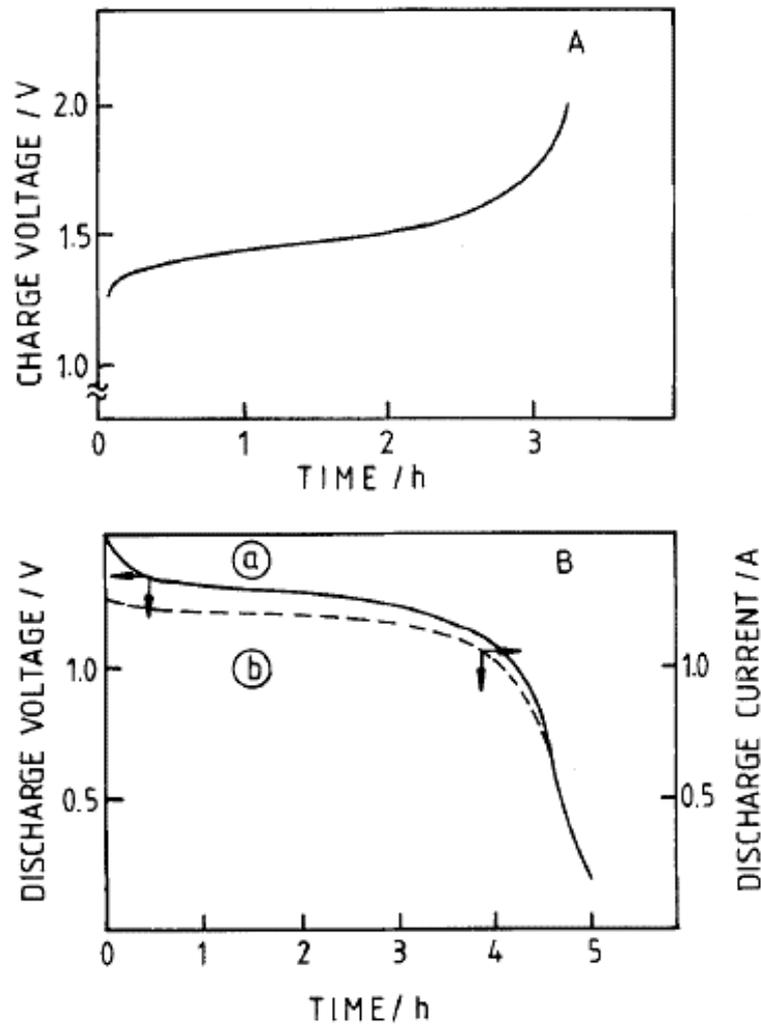
O teste de voltametria cíclica foi realizado com presença de eletrodo de carbono vítreo com superfície polida e taxa de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Para o teste realizado com ácido sulfúrico foi usado um eletrodo de referência de  $\text{Hg/HgSO}_4$  e para o teste com soluções de ácido clorídrico foi usado um eletrodo de  $\text{Ag/AgCl}$ . A Figura 4.13 apresenta os voltamogramas realizados. Pode-se notar que em soluções de ácido sulfúrico, o potencial catódico foi de  $0,44 \text{ V}$  e o potencial anódico foi de  $-0,99 \text{ V}$ , apresentando um potencial da célula de  $1,43 \text{ V}$ . Para a solução de  $6,1 \text{ M}$  de cloreto, os resultados obtidos mostram que o potencial catódico foi de  $0,97 \text{ V}$  e o potencial anódico foi de  $-0,42 \text{ V}$ , com um potencial de célula de  $1,39 \text{ V}$ . Os resultados das soluções de  $7,6 \text{ M}$  de cloreto mostraram que o potencial catódico foi de  $1,00 \text{ V}$  e o potencial anódico foi de  $-0,41 \text{ V}$ , com um potencial de célula de  $1,41 \text{ V}$ . Tais resultados mostraram que as reações eletroquímicas ocorridas nos eletrólitos apresentam um comportamento quase-reversível.

#### **4.5.2 Desempenho de bateria de fluxo redox de vanádio**

A bateria de fluxo redox possui algumas vantagens sobre a bateria de armazenamento convencional. Uma dessas vantagens é que em baterias de fluxo redox não há limitações fundamentais do ciclo de vida. Logo, nenhuma perda ou falha de capacidade pode ocorrer devido ao derramamento, mudança de forma, etc. Outra vantagem é que a capacidade de armazenamento do sistema é determinada pela concentração da solução e volume do tanque, e é independente do sistema de potência, que é definido pelo agrupamento das células nas pilhas das células redox.

Em 1987, Skyllas-Kazacos e Grossmith obtiveram valores promissores referentes a eficiência energética de baterias de fluxo redox utilizando os pares redox  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  e  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  em meias-células negativas e positivas, respectivamente. A célula testada era composta por eletrodos de feltro de carbono, coletores de corrente de grafite, membrana seletiva de cátion de

ácido sulfônico de poliestireno, ambos com área de 90 cm<sup>2</sup>, e eletrólitos formados por 1,5 M de sulfato de vanadil e 2 M de ácido sulfúrico.

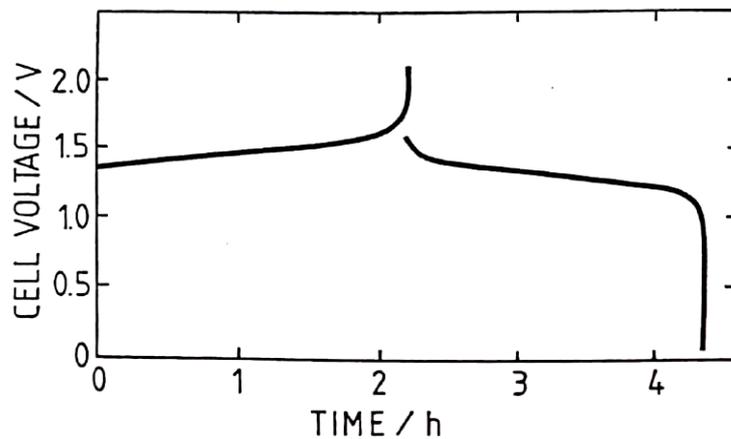


**Figura 4.14** – Curvas de carga-descarga da célula redox utilizando 1,5 M de  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  e 2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A) Tensão de carga por tempo; (B) tensão de descarga (a) e corrente (b) por tempo usando resistor de  $0,33 \Omega$  (adaptado de SKYLLAS-KAZACOS E GROSSMITH, 1987).

A Figura 4.14 mostra as curvas de carga-descarga da célula redox. A célula foi carregada a  $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e foi observado uma pequena evolução de oxigênio e hidrogênio quando a célula estava carregada a 95%. A célula foi carregada através de um resistor e a eficiência coulômbica

para o ciclo de carga-descarga foi de 90% e a eficiência de tensão calculada na faixa de 10 a 90% a um estado de carga de 81%, levando a uma eficiência energética global da célula de 73%, que se compara bem com os mais eficientes sistemas de baterias testados.

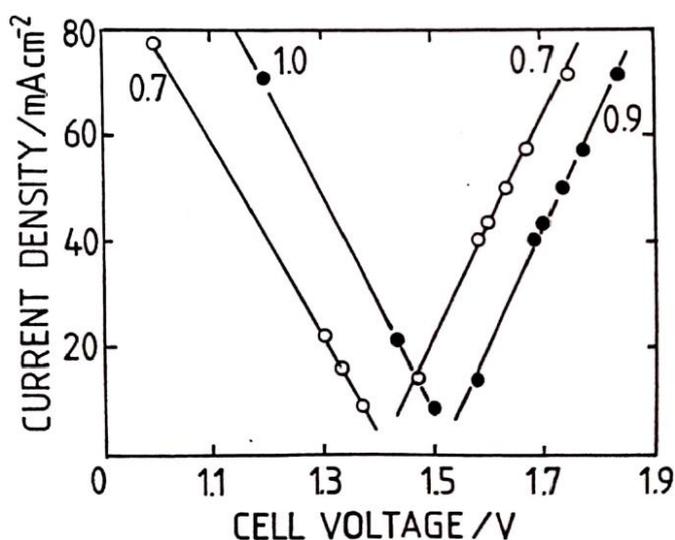
Em 1989, Kazacos e Skyllas-Kazacos, realizaram teste de carga e descarga utilizando eletrodo de feltro de grafite e folhas de plástico de carbono com folha de cobre como coletores de corrente, substituindo as placas de grafite utilizados no teste supracitado. Foi utilizado uma membrana de troca catiônica de poliestireno sulfônico, semelhante ao teste anterior. Os testes foram realizados utilizando um eletrólito composto por 2 M de sulfato de vanadil e 2 M de ácido sulfúrico em temperatura de 35°C e descarga de corrente de 30 mAcm<sup>-2</sup> (Figura 4.15). Os resultados mostraram uma eficiência coulômbica de 93%, eficiência de tensão de 89% e eficiência energética geral de 83%.



**Figura 4.15** – Curva de carga-descarga da célula redox utilizando 2M de VOSO<sub>4</sub> e 2M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 35°C (adaptado de KAZACOS E SKYLLAS-KAZACOS, 1989).

Testes similares foram executados em temperaturas de 23 e 45°C, e foi concluído que com o crescimento da temperatura há uma pequena queda de eficiência coulômbica como resultado do aumento da difusão de íon vanádio através da membrana. Também foi observado

um aumento da eficiência de tensão devido ao aumento das taxas de transferência de carga e redução das perdas por sobretensão de ativação. Para o sistema operado a 23°C foram registradas eficiência coulômbica de 97% e eficiência de tensão de 88%, chegando a uma eficiência energética geral de 86%. Para essa temperatura também foi calculado a resistência interna do sistema durante a carga e descarga, resultando em valores de 4,5  $\Omega\text{cm}^2$  e 5,4  $\Omega\text{cm}^2$ , respectivamente (Figura 4.16).



**Figura 4.16** – Curva de corrente de densidade por tensão do período de carga e descarga da célula redox utilizando 2 M de  $\text{VO}_2$  e 2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 23°C. O número nas curvas corresponde ao estado da carga (adaptado de KAZACOS E SKYLLAS-KAZACOS, 1989).

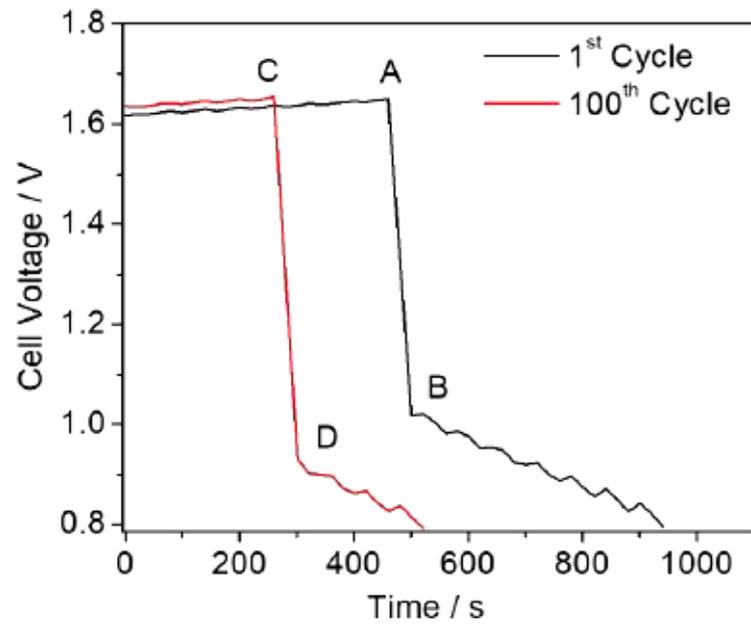
Em 2019, Roznyatovskaya e colaboradores avaliaram o desempenho eletrolítico de eletrólitos contendo a espécie  $\text{V}^{3,5+}$  em soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Para tal foram realizados testes de voltametria cíclica (Seção 4.5.1) e de carga e descarga. Os testes de carga e descarga foram conduzidos em uma célula de fluxo redox de 40  $\text{cm}^2$ , com membrana de troca aniônica, eletrodo de feltro de grafite e coletor de corrente de placa bipolar de grafite. A célula foi alimentada a uma taxa de 75 a 80  $\text{mLmin}^{-1}$ . A impedância da célula foi estimada

em cerca de 70 mΩ. A tensão de carga variou entre 1,50 e 1,55 V e a tensão de descarga entre 1,21 e 1,23 V. A eficiência de tensão foi de 87% para o eletrólito contendo ácido sulfúrico e de 80% para o eletrólito contendo ácido clorídrico. Os valores de eficiências coulômbicas e energéticas foram de 90 a 97% e de 72 a 77%, respectivamente, sendo que o eletrólito com ácido sulfúrico foi o que apresentou maiores eficiências.

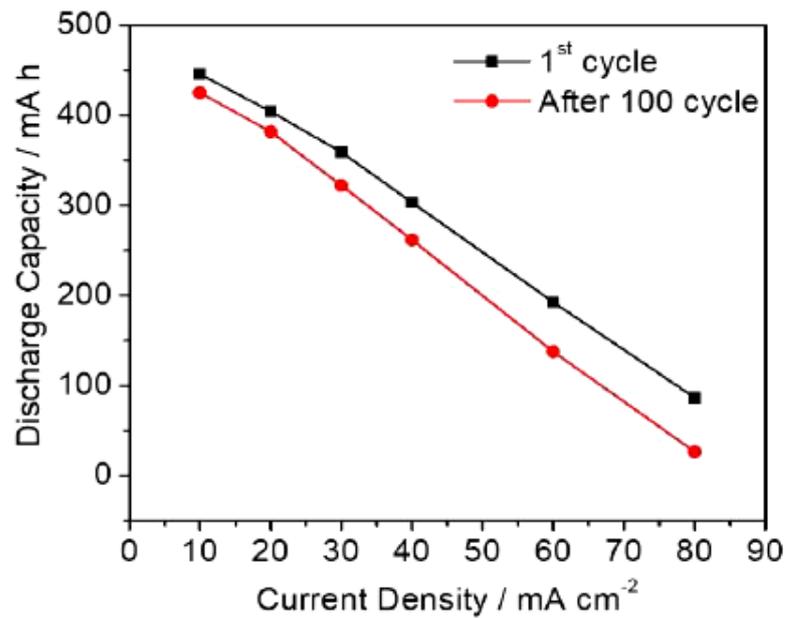
#### **4.5.3 Desgaste dos componentes em bateria redox de vanádio**

Após vários ciclos de carga e descarga é normal que sejam observados alguns desgastes nos componentes das baterias. No entanto, tais desgastes podem levar a queda de eficiência da bateria, comprometendo o seu desempenho e diminuindo seu ciclo de vida. Em baterias redox de vanádio, o principal responsável pelos desgastes dos componentes é o eletrólito, que devido ao seu caráter extremamente ácido e submetidos a condições de sobrecarga, acaba por desgastar as superfícies dos eletrodos, coletores de corrente e membrana. Em 1987, Skyllas-Kazacos e Grossmith, durante um estudo de performance de uma bateria redox de vanádio composta por eletrodos de placa de grafite e operada com eletrólito de 2 M de ácido sulfúrico, detectaram que as placas de grafite funcionavam bem como eletrodo negativo, porém foi observada a desintegração da mesma quando utilizada como eletrodo positivo.

Em 2021, Singh e colaboradores estudaram a degradação eletroquímica de eletrodos de fibra de carbono durante os ciclos de carga e descarga de uma bateria redox de vanádio. O eletrodo empregado foi à base de poliacrilonitrila, e foi usado para estudar a estabilidade da bateria redox de vanádio após 100 ciclos, a partir da alteração da estrutura do carbono em termos de defeitos e densidade do portador de carga através de uma análise espectral Raman em conjunto com análises eletroquímica e de espectrometria de fotoelétrons de raios-x.



(a)



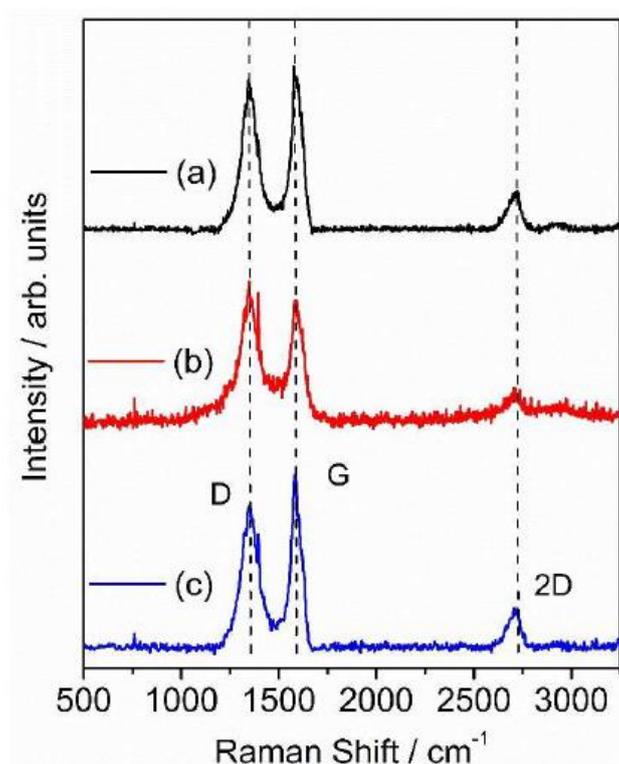
(b)

**Figura 4.17** – Teste de desempenho da bateria redox de vanádio (a) o perfil de tensão da célula durante a carga e descarga e (b) a capacidade de descarga da célula em relação a densidade de corrente (adaptado de SINGH et al., 2021)

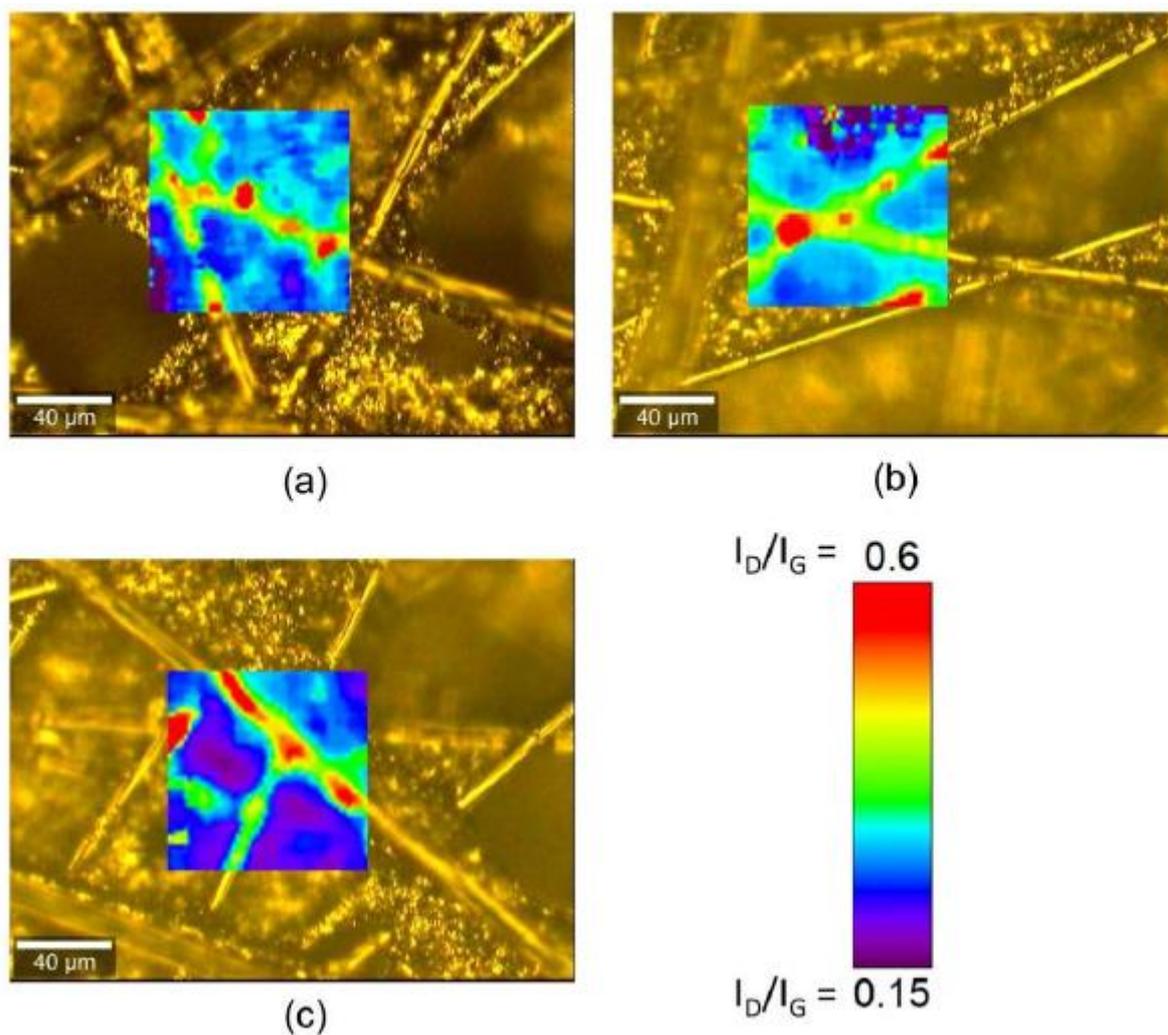
A bateria redox de vanádio utilizada nos testes era formada por uma célula, composta de eletrodos de fibra de carbono com 5 cm<sup>2</sup> de área superficial e uma membrana de troca catiônica modelo Nafion 117, e dois tanques contendo 20 ml de eletrólitos, constituído por 1 M de vanádio e 3 M de ácido sulfúrico. Antes dos testes, as fibras de carbono foram tratadas termicamente a uma temperatura de 500 °C por uma hora e os reservatórios de eletrólitos foram purgados com gás argônio para remover o oxigênio dissolvido e, posteriormente, selados. Os testes de carga-descarga foram administrados a uma faixa de densidade de corrente de 10 a 80 mAcm<sup>-2</sup>. Dos resultados obtidos, foi observado que há diminuição da eficiência de tensão com o aumento com o aumento da densidade de corrente, devido a aumentos na cinética, transporte de massa e perdas ôhmicas na célula. Também foi observado formação de bolhas de oxigênio da superfície do eletrodo. A Figura 4.17 mostra (a) o perfil de tensão da célula durante a carga e descarga e (b) a capacidade de descarga da célula em relação a densidade de corrente, em ambos os casos mostram a diferença do primeiro para o centésimo ciclo. A diminuição da capacidade para todas densidades de corrente, após 100 ciclos, pode estar associada à degradação dos componentes da célula, especialmente os eletrodos.

As análises por espectrometria Raman mostraram que a área superficial dos eletrodos degradados teve um pequeno aumento após 100 ciclos de carga e descarga da bateria redox de vanádio. O eletrodo positivo apresentou um aumento de defeitos estruturais, sugerindo uma oxidação química e eletroquímica do carbono do eletrodo, e que a distribuição do defeito foi mais intensa na fibra de carbono do que na região circundante de grafite. Outros resultados também mostraram que a intensa oxidação no eletrodo positivo durante os ciclos alterou os grupos funcionais de oxigênio presentes no eletrodo positivo, o que sugere o aumento da degradação da superfície, acompanhada por um pequeno aumento da área superficial do eletrodo. Por outro lado, os resultados

mostraram que no eletrodo negativo houve diminuição da distribuição geral do defeito após a degradação decorrente dos ciclos de carga e descarga, o que indica menos defeito na estrutura de carbono. Isso pode estar atrelado à aplicação contínua de potencial de redução durante a operação, resultando em mudanças na estrutura de carbono ou grupos funcionais de oxigênio. Porém, a troca de eletrodos a partir das suas reações redox não mostrou qualquer melhora na atividade eletrocatalítica. A Figura 4.18 apresenta os espectros Raman obtidos nos eletrodos de fibra de carbono analisados antes e após 100 ciclos de carga e descarga. A Figura 4.19 mostra o mapeamento Raman confocal para os eletrodos de fibra de carbono nas condições supracitadas.



**Figura 4.18** – Análise dos eletrodos de fibra de carbono por espectrometria Raman (a) eletrodo fresco tratado termicamente, (b) eletrodo positivo após 100 ciclos e (c) eletrodo negativo após 100 ciclos (adaptado de SINGH et al., 2021).



**Figura 4.19** – Mapeamento Raman confocal da intensidade de defeito estrutural (a) eletrodo fresco tratado termicamente, (b) eletrodo positivo após 100 ciclos e (c) eletrodo negativo após 100 ciclos. Conforme mostrado na escala de cores, vermelho expressa alta intensidade de defeito estrutural e azul/violeta indica baixa intensidade de defeito estrutural (adaptado de SINGH et al., 2021).

---

# CAPÍTULO 5

## MATERIAIS E MÉTODOS

---

Este capítulo expõe os aspectos experimentais deste trabalho, descrevendo a metodologia de preparação e caracterização dos eletrólitos de vanádio produzidos a partir do pentóxido de vanádio fabricado na usina da Vanádio de Maracás a partir de técnicas de espectrometria de absorção atômica e voltametria cíclica. O capítulo também apresenta os componentes de uma bateria redox de vanádio de célula única.

### 5.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS



**Figura 5.1** – Pentóxido de vanádio produzido pela Vanádio de Maracás

As substâncias utilizadas na produção dos eletrólitos foram: ácido oxálico, ácido sulfúrico e pentóxido de vanádio em pó produzido pela Vanádio de Maracás (Figura 5.1). Os eletrólitos foram produzidos através dos processos de dissolução eletrolítica e redução química. Em alguns testes realizados para apurar o comportamento do eletrólito com impurezas foram adicionados sulfato de magnésio heptahidratado e sulfato de sódio anidro (Tabela 5.1).

**Tabela V.1** – Composição química das substâncias empregadas nos eletrólitos de vanádio

| Substância                         | Fórmula Química      | Teor (%)   | PM (g/mol) |
|------------------------------------|----------------------|------------|------------|
| Ácido Oxálico                      | $C_2H_2O_4$          | 99,5-102,5 | 126,07     |
| Ácido Sulfúrico                    | $H_2SO_4$            | 98,0       | 98,08      |
| Pentóxido de Vanádio               | $V_2O_5$             | 99,5       | 181,88     |
| Sulfato de Sódio Anidro            | $Na_2SO_4$           | 99,0       | 142,04     |
| Sulfato de Magnésio Heptahidratado | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 98,0-102,0 | 246,48     |



**Figura 5.2** - Processo de eletrólise para a obtenção de eletrólito de vanádio

Para a produção de eletrólito constituído da razão 50:50 das espécies redox  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  foram misturados em um becker 18,28 g de pentóxido de vanádio, 16 ml de ácido sulfúrico, 1,26 g de ácido oxálico e 100 ml de água deionizada. Como sugerido por Skyllas-Kazacos e colaboradores (1989), a mistura foi submetida a um processo de eletrólise, sem o uso de um separador entre o ânodo e o cátodo, o que faz com que as bolhas de oxigênio geradas no ânodo auxiliem na fluidez do pó de pentóxido de vanádio, porém parte do  $V^{4+}$  produzido no cátodo é reoxidado a  $V^{5+}$  no ânodo. Durante a redução e dissolução do pentóxido de vanádio para  $V^{4+}$ , íons de ácido oxálico são oxidados a dióxido de carbono que saem substancialmente da solução aquosa de modo que os produtos da reação de oxidação devem ser subsequentemente removidos. A eletrólise é realizada com uso de dois eletrodos cilíndricos de grafite e uma fonte de alimentação variável, modelo 1399 da MCE, carregada em 3,5 V. O tempo de 30 minutos do processo não foi suficiente para dissolver todo pentóxido de vanádio. Este processo é realizado duas vezes e os eletrólitos gerados alimentam ambos lados da bateria para testes de carga-descarga, gerando assim dois eletrólitos distintos: um rico em espécies  $V^{2+}/V^{3+}$  e outro rico em  $VO^{2+}/VO_2^+$ .

Amostras do eletrólito  $VO^{2+}/VO_2^+$  foram reservadas para testes com adição magnésio e sódio nas soluções. Em ambos casos teve adição dos sais de forma que a solução tivesse 5,34% de sulfato de magnésio ou sulfato de sódio. Os sais foram misturados aos eletrólitos e agitados até que fossem completamente dissolvidos.

Seguindo o mesmo processo de eletrólise de uma solução contendo pentóxido de vanádio em pó e ácido sulfúrico concentrado, foi produzido um eletrólito constituído de espécie redox  $V^{3+}$  a partir de 18,28 g de pentóxido de vanádio, 16 ml de ácido sulfúrico e 100 ml de água deionizada. A eletrólise é realizada com uma fonte de alimentação de 5,1

V. Após o processo de eletrólise, o eletrólito foi diluído a uma solução de  $V^{3+}$  a 0,6 M de ácido sulfúrico.

**Tabela V.2 - Amostras de eletrólito de vanádio**

| <b>Eletrólito</b>                  | <b>Composição</b>   | <b>Processo de obtenção</b>   |
|------------------------------------|---|---|
| $V^{4+}$ -3M $H_2SO_4$             | 18,28g $V_2O_5$<br>3M $H_2SO_4$<br>1,26g $C_2H_2O_4$<br>100ml água deionizada                     | Eletrólise de solução contendo $V_2O_5$ em pó e $H_2SO_4$ .   |
| $VO^{2+}/VO_2^+$ -3M $H_2SO_4$     | 18,28g $V_2O_5$<br>3M $H_2SO_4$<br>1,26g $C_2H_2O_4$<br>100ml água deionizada                     | Teste de carga-descarga da bateria alimentada por $V^{4+}$ -3M $H_2SO_4$ .                              |
| $V^{2+}/V^{3+}$ -3M $H_2SO_4$      | 18,28g $V_2O_5$<br>3M $H_2SO_4$<br>1,26g $C_2H_2O_4$<br>100ml água deionizada                     | Teste de carga-descarga da bateria alimentada por $V^{4+}$ -3M $H_2SO_4$ .                              |
| $V^{3+}$ -0,6M $H_2SO_4$           | 18,28g $V_2O_5$<br>0,6M $H_2SO_4$<br>100ml água deionizada  | Eletrólise de solução contendo $V_2O_5$ em pó e $H_2SO_4$ .   |
| $VO^{2+}/VO_2^+$ -0,05M $MgSO_4$   | 18,28g $V_2O_5$<br>3M $H_2SO_4$<br>1,26g $C_2H_2O_4$<br>3,14g $MgSO_4$<br>100ml água deionizada   | Teste de carga-descarga da bateria alimentada por $V^{4+}$ -3M $H_2SO_4$ e posterior adição do sulfato. |
| $VO^{2+}/VO_2^+$ -0,05M $Na_2SO_4$ | 18,28g $V_2O_5$<br>3M $H_2SO_4$<br>1,26g $C_2H_2O_4$<br>4,97g $Na_2SO_4$<br>100ml água deionizada | Teste de carga-descarga da bateria alimentada por $V^{4+}$ -3M $H_2SO_4$ e posterior adição do sulfato. |

## 5.2 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO

Amostras dos eletrólitos foram preparadas para ensaios de espectrometria de absorção atômica com chama. Amostras de  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+-3\text{M H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}-3\text{M H}_2\text{SO}_4$  foram ensaiadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo 240FS AA série 200 da Agilent Technologies. Os dados foram obtidos a partir do software SpectraAA que foi calibrado com soluções padrão de vanádio a 4, 10, 20, 40 e 80  $\text{mgL}^{-1}$ . A amostra de  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+-3\text{M H}_2\text{SO}_4$  foi diluída em soluções de 1:25 e 1:200. Já a amostra de  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}-3\text{M H}_2\text{SO}_4$  foi diluída em soluções de 1:100, 1:200 e 1:500.

## 5.3 ENSAIOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA



**Figura 5.3** – Ensaios de voltametria cíclica da amostra  $\text{V}^{3+}-0,6\text{M H}_2\text{SO}_4$



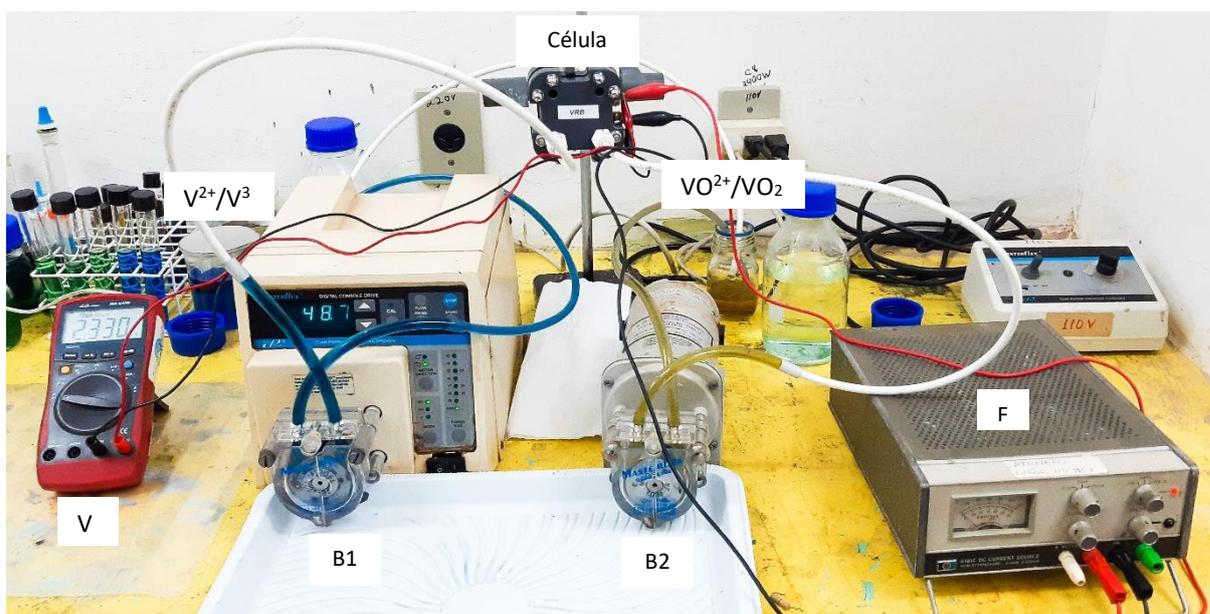
**Figura 5.4** – Potenciostato-Galvanostato modelo 273 da EG&G Princeton Applied Research

Os testes de voltametria cíclica foram conduzidos com auxílio de um Potenciostato-Galvanostato modelo 273 da EG&G Princeton Applied Research, eletrodo de referência de Ag/AgCl e dois eletrodos cilíndricos de grafite com eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Os testes de voltametria cíclica foram realizados com todos os eletrólitos discriminados na Tabela 5.2 em diferentes taxas de varredura e limites de potencial.

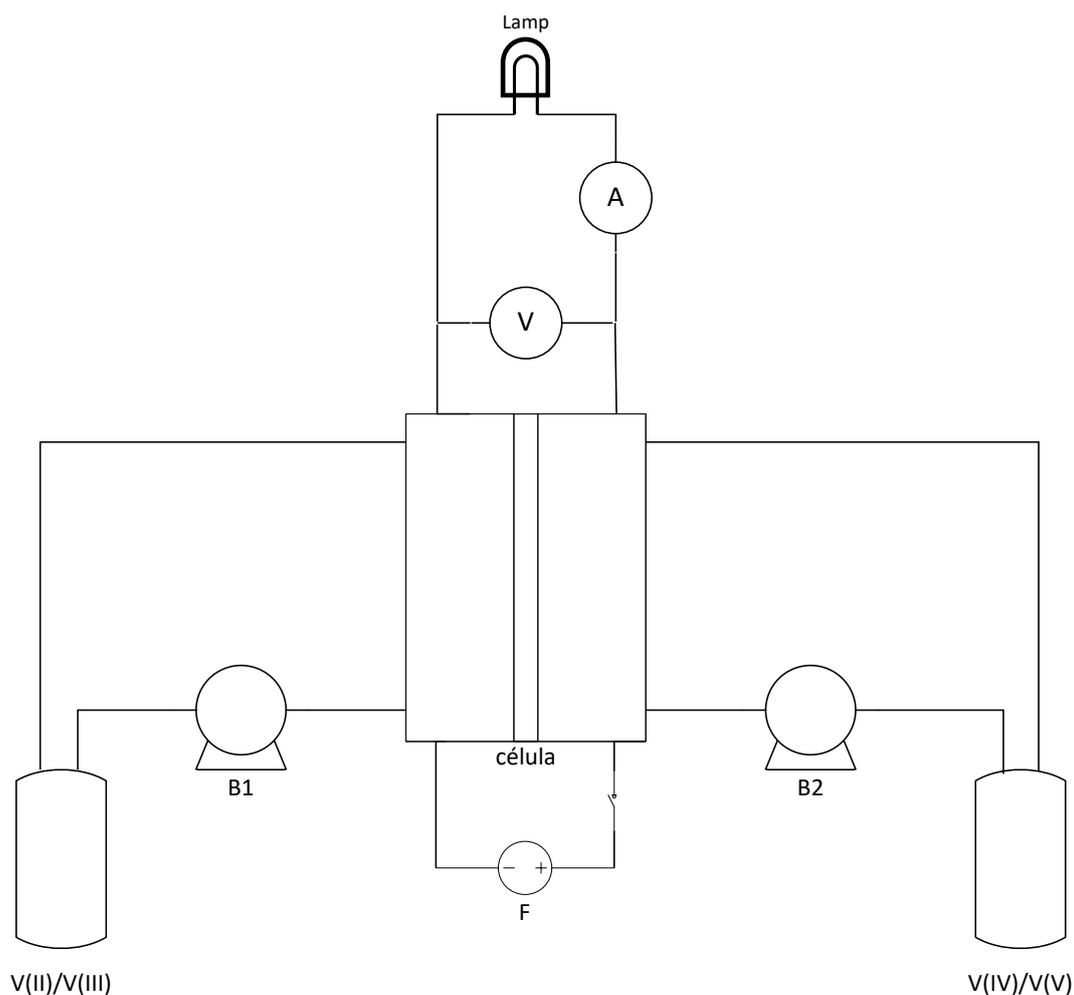
Os ensaios foram realizados com o eletrólito em estado estacionário, porém entre varreduras havia agitação do eletrólito para eliminar as bolhas de oxigênio formadas na superfície do eletrodo com auxílio do agitador magnético modelo 258 da Fanem. Como a superfície do eletrodo influencia fortemente na reversibilidade da reação nos eletrólitos, a mesma foi manualmente polida com lixa d'água 1200 antes de cada ensaio. Todos os eletrólitos produzidos foram analisados pelo medidor de pH digital, modelo PH-1500 da Instrutherm.

#### 5.4 BATERIA REDOX DE VANÁDIO

Os ensaios de carga-descarga utilizando os eletrólitos produzidos foram administrados em uma bateria redox de vanádio de célula única, modelo Flow Battery Flex-Stack vendida pela Fuel Cell Store. A célula foi associada a duas bombas peristálticas com cabeça modelo 24 L/S Standard Pump da Masterflex, tubulações de PVC, recipientes de vidro de 100 ml como reservatórios de eletrólitos, fonte de alimentação de corrente contínua modelo HP 6181C da HP e dois multímetros modelos MD6400 e MD6450 da Icel Manaus para a coleta de dados de potencial e corrente (Figuras 5.5 e 5.6). A bateria descarrega com através de uma lâmpada com resistência de  $1,8 \Omega$ .

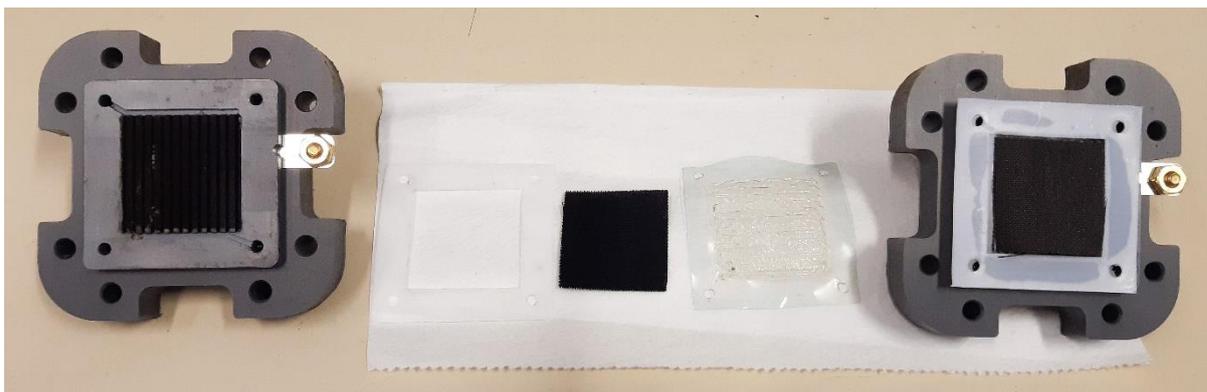


**Figura 5.5** – Bateria redox de vanádio de célula única

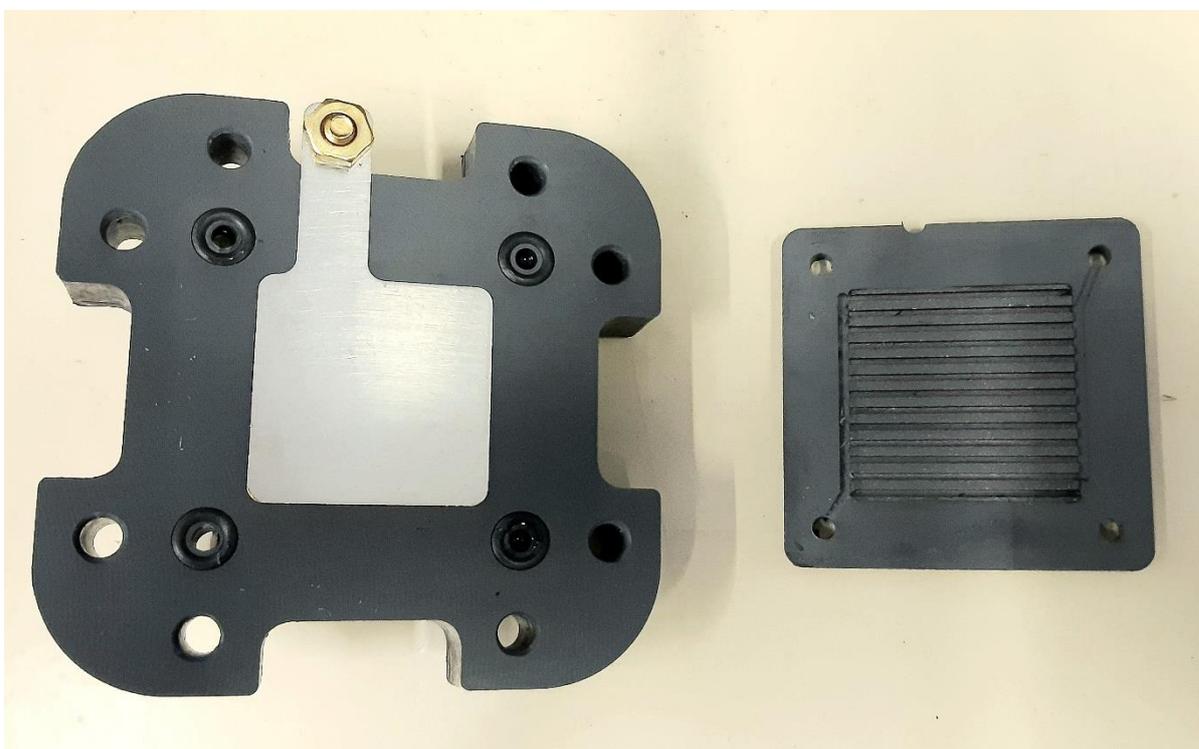


**Figura 5.6** – Representação esquemática do circuito

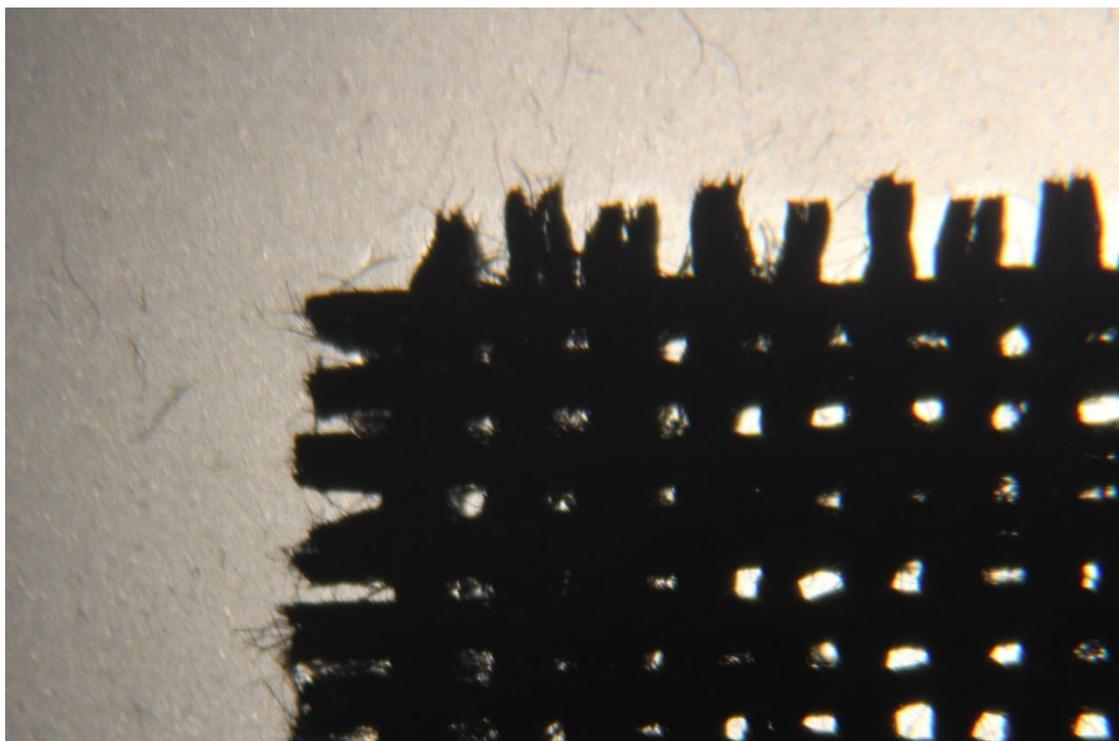
A célula da bateria é composta por placa final de CPVC com conectores e juntas de viton para auxiliar no transporte do eletrólito. O coletor de corrente utilizado é feito de cobre e com acabamento de superficial em prata. O eletrodo é de placa bipolar de grafite com campo de fluxo paralelo na superfície e  $10 \text{ cm}^2$  de área. O sistema também consta de placas separadoras de politetrafluoroetileno (PTFE) e tecido de carbono com  $10 \text{ cm}^2$  de área. A membrana utilizada na célula é uma membrana seletiva de cátions de perfluorossulfônico, modelo Nafion 115 de 12 a 13  $\mu\text{m}$  de espessura. A pilha possui uma taxa de fluxo de 10 a 80  $\text{cm}^3/\text{min}$  a 1 A e 1 V para carregar e possui dimensões de 8,26 x 8,26 x 5,1 cm.



**Figura 5.7** – Componentes da célula da bateria de fluxo redox



**Figura 5.8** – Coletor de corrente e eletrodo de grafite



**Figura 5.9** – Imagem do tecido de carbono obtido por microscópio biológico.

---

# CAPÍTULO 6

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

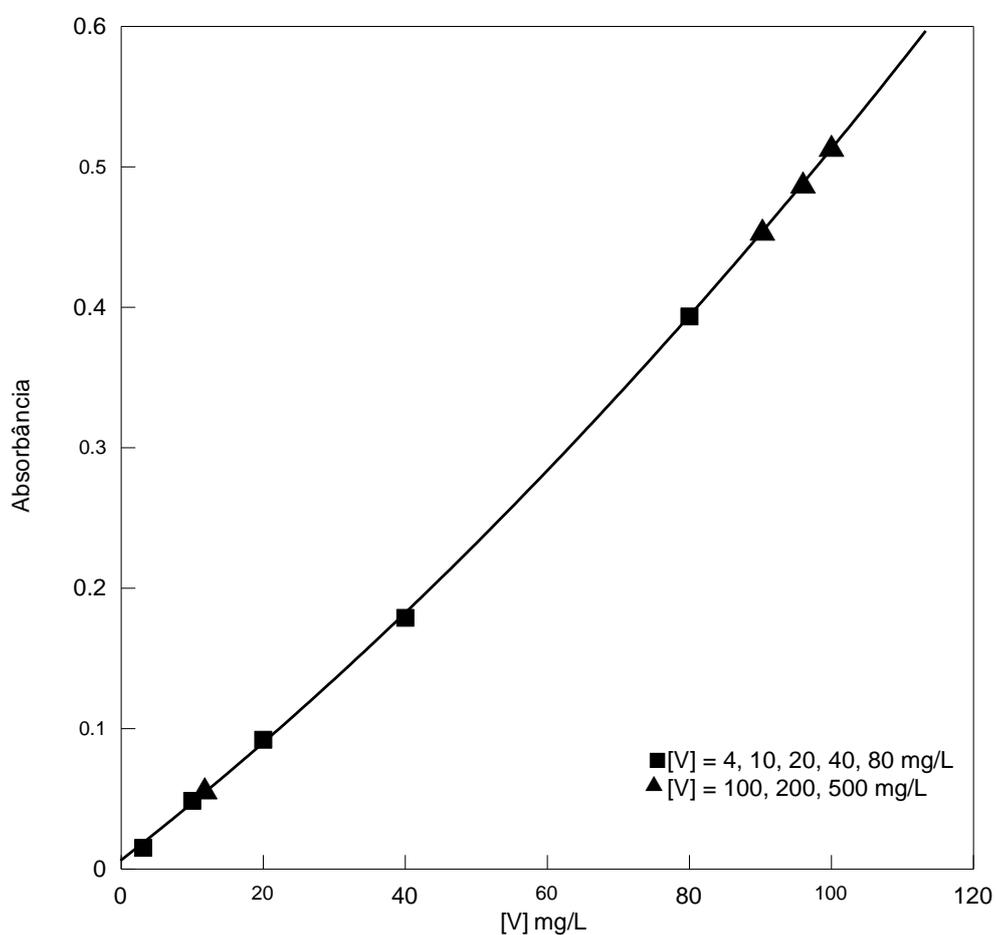
Neste capítulo são apresentados os dados obtidos a partir dos testes realizados e a discussão dos mesmos. As amostras analisadas foram: o eletrólito de  $V^{4+}$ , também submetido a testes de carga-descarga da bateria redox de vanádio, gerando dois outros eletrólitos, um rico em  $VO^{2+}/VO_2^+$  e outro rico em  $V^{2+}/V^{3+}$ , e o eletrólito de  $V^{3+}$ . Todos os eletrólitos foram submetidos a testes de voltametria cíclica.

### 6.1 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO

Os eletrólitos obtidos a partir do processo de carga-descarga da bateria redox de vanádio,  $V^{2+}/V^{3+}-3M H_2SO_4$  e  $VO^{2+}/VO_2^+-3M H_2SO_4$ , foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama, objetivando determinar a concentração total de vanádio nas amostras. A amostra de  $V^{2+}/V^{3+}-3M H_2SO_4$  foi diluída em soluções de 1:100, 1:200 e 1:500, e a amostra de  $VO^{2+}/VO_2^+-3M H_2SO_4$  foi diluída em soluções de 1:25 e 1:200. Os dados obtidos pela espectrometria estão sintetizados na Tabela 6.1 e na Figura 6.1.

**Tabela VI.1** - Espectrometria de absorção dos eletrólitos

| Eletrólito                       | Diluição | Concentração (mg/L) | Absorbância |
|----------------------------------|----------|---------------------|-------------|
| $V^{2+}/V^{3+}$ -3M $H_2SO_4$    | 1:100    | OVER                | 0,4529      |
|                                  | 1:200    | OVER                | 0,4873      |
|                                  | 1:500    | 11,60               | 0,0548      |
| $VO^{2+}/VO_2^{+}$ -3M $H_2SO_4$ | 1:25     | OVERa               | 1,1677a     |
|                                  | 1:200    | OVER                | 0,5132      |

**Figura 6.1** - Curva de concentração de vanádio em função da absorbância.

A solução 1:500 foi a única que obteve resultado dentro da curva de calibração. As demais soluções possuem concentração acima do limite de detecção e tiveram suas

absorbâncias extrapoladas. A solução diluída na razão de 1:25 possui uma concentração muito elevada e teve sua medida de absorbância muito distante da curva de calibração.

Usando as medidas obtidas na solução diluída na razão de 1:500, obtemos um valor de concentração total de vanádio de  $0,114 \text{ molL}^{-1}$ . Para cálculo do potencial da célula foi usada a Equação 3.1, tendo em vista que  $R$  é  $8,314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $F$  equivale a  $96485,33 \text{ Cmol}^{-1}$ , a temperatura ambiente foi de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , logo  $T$  é igual a  $296,15$  e  $[\text{H}^+]$  é equivalente a  $10^{-1}$ , uma vez que o pH das amostras é 1. Para medidas de potenciais padrão foi estabelecido que  $E^{0+}$  é igual a  $1,0 \text{ V}$  e  $E^{0-}$  é  $0,26 \text{ V}$ . Respeitando a lei de Nernst e assumindo tais valores, os potenciais de meia célula positiva e negativa foram respectivamente calculados pelas Equações 6.1 e 6.2, onde  $x$  equivale a valores que variam de 25, 50 e 75% da concentração total de vanádio.

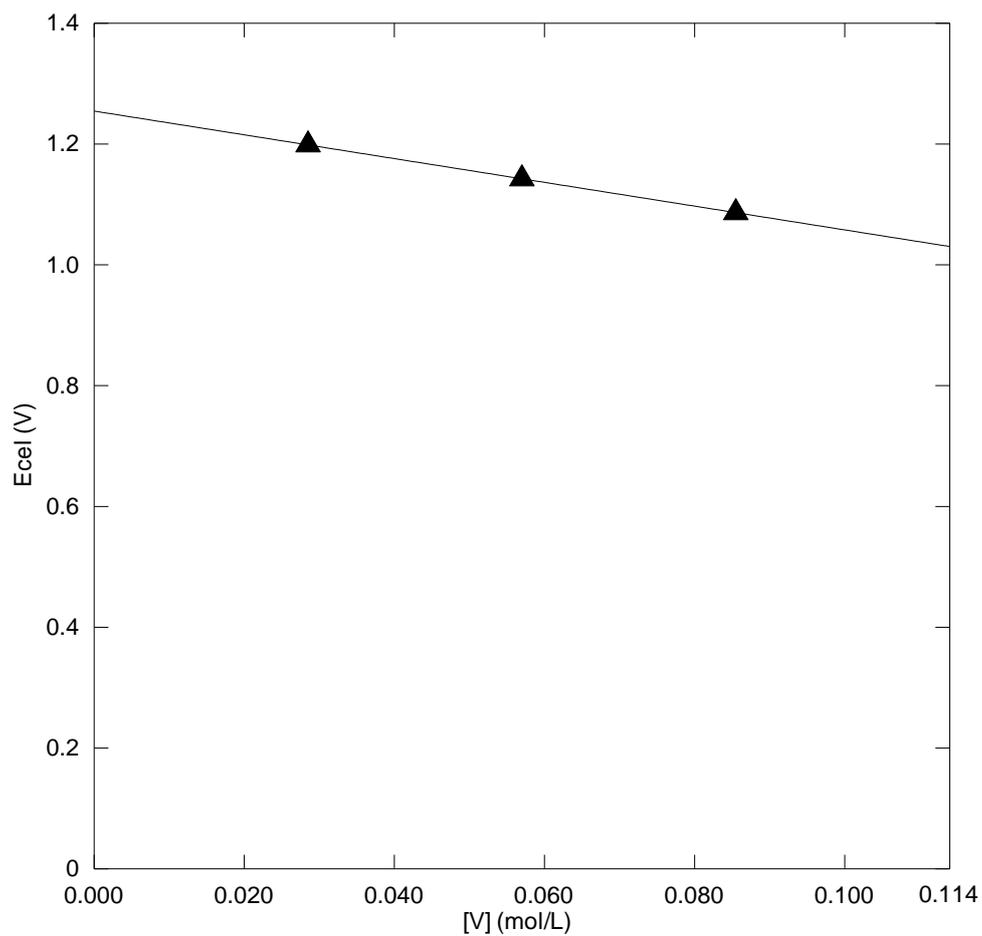
Meia célula positiva:

$$E^+ = E^{0+} - \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_2^-][\text{H}^+]^2} \right] \quad (6.1)$$

Meia célula negativa:

$$E^- = E^{0-} - \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{[\text{V}^{2+}]}{[\text{V}^{3+}]} \right] \quad (6.2)$$

A Figura 6.2 representa a estimativa de valores de potencial da célula para diferentes concentrações de vanádio. Os dados calculados dos potenciais da bateria redox de vanádio estão demonstrados na Tabela 6.2.



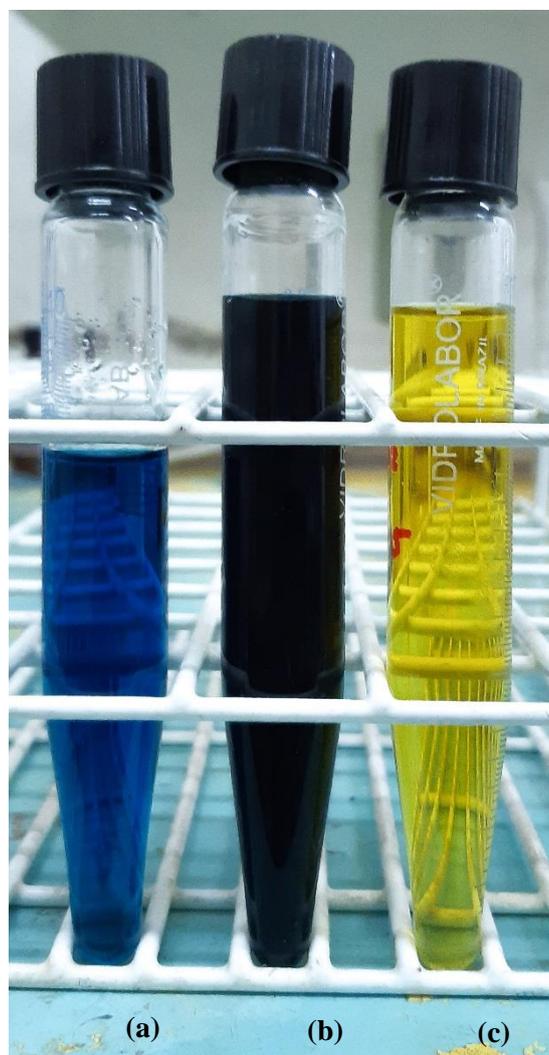
**Figura 6.2** – Comportamento do potencial da célula para diferentes concentrações de vanádio.

**Tabela VI.2** - Potenciais calculados da célula para diferentes concentrações de vanádio

| Taxa (%) | X      | $E^+$ | $E^-$ | $E_{cell}$ |
|----------|--------|-------|-------|------------|
| 25       | 0,0285 | 0,91  | -0,29 | 1,20       |
| 50       | 0,0570 | 0,88  | -0,26 | 1,14       |
| 75       | 0,0855 | 0,85  | -0,23 | 1,09       |

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRÓLITOS

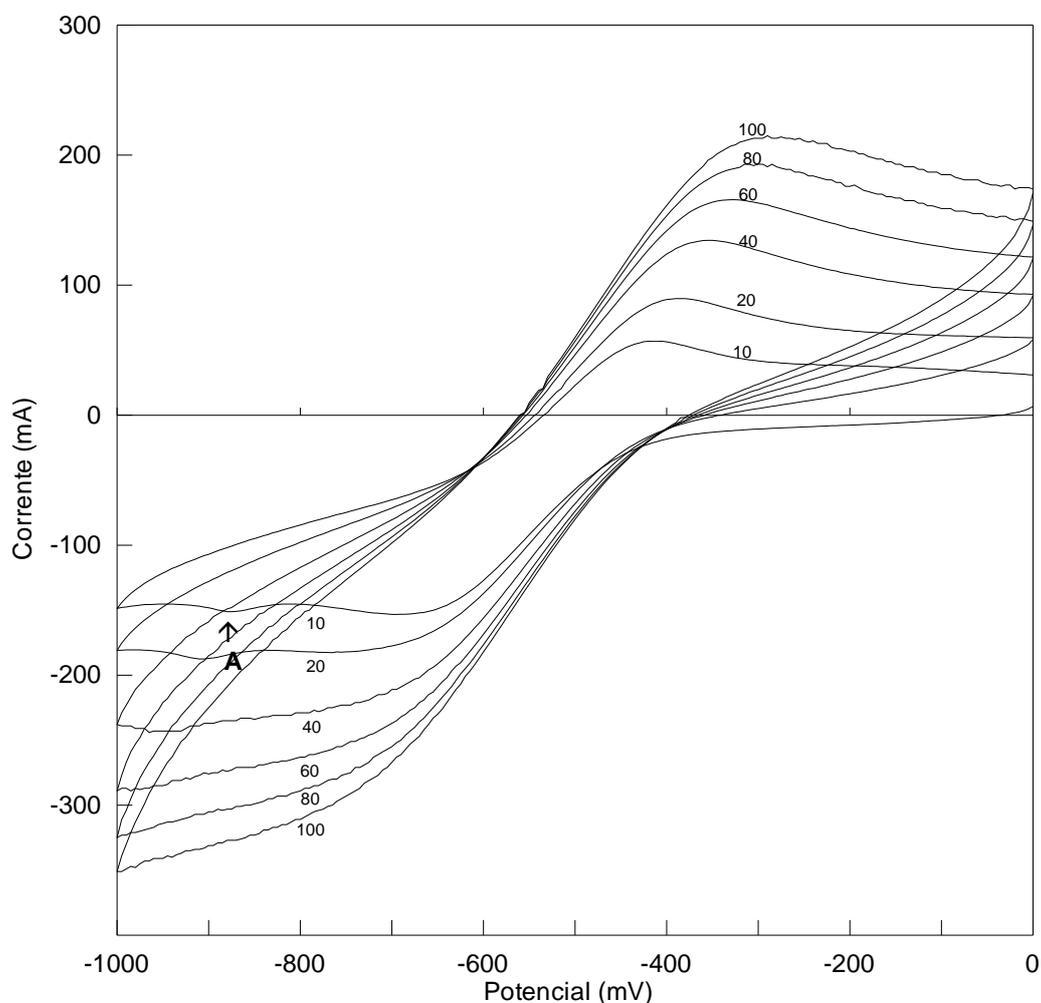
### 6.2.1 Eletrólitos $V^{2+}/V^{3+}$ -3M $H_2SO_4$ e $VO^{2+}/VO_2^{+}$ -3M $H_2SO_4$



**Figura 6.3** – Eletrólitos de vanádio (a)  $V^{2+}/V^{3+}$ -3M  $H_2SO_4$ , (b)  $V^{4+}$ -3M  $H_2SO_4$  e (c)  $VO^{2+}/VO_2^{+}$ -3M  $H_2SO_4$

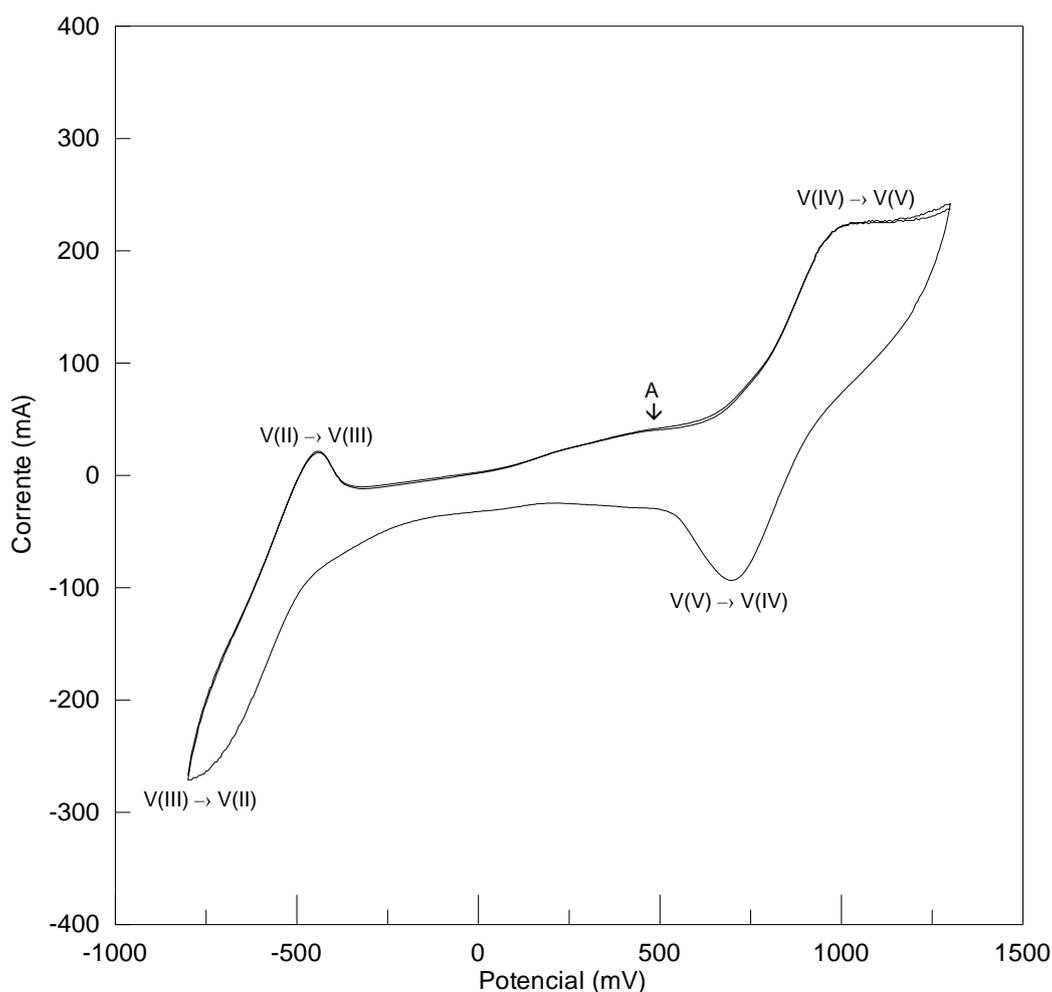
Os eletrólitos  $V^{2+}/V^{3+}$ -3M  $H_2SO_4$  e  $VO^{2+}/VO_2^{+}$ -3M  $H_2SO_4$  (Figura 6.3) foram obtidos a partir do processo de carga e descarga da bateria de vanádio e analisados por espectrometria de absorção atômica, onde teve a concentração de vanádio total estimada em  $0,114 \text{ molL}^{-1}$ , como pode ser visto na seção anterior.

O eletrólito do tanque negativo da bateria,  $V^{2+}/V^{3+}$ -3M  $H_2SO_4$ , foi submetido a testes de voltametria cíclica em diferentes taxas de varreduras e distintas faixa de potencial. Os testes foram realizados em 4 ciclos, com área do eletrodo igual a  $5,94 \text{ cm}^2$ , eletrodo de referência de Ag/AgCl, faixa de potencial de -1,0 a 0 V e em taxas de varredura de 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $\text{mVs}^{-1}$  (Figura 6.4). O eletrólito também foi analisado pelo medidor de pH digital e mostrou ter 437 mV, o que ao comparar com o diagrama de Pourbaix do sistema V- $H_2O$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , somado com o indicativo de coloração azulada do eletrólito, confirma a prevalência de íons  $V^{3+}$  e  $V^{2+}$ .



**Figura 6.4** – Voltametria cíclica da amostra  $V^{2+}/V^{3+}$ -3M  $H_2SO_4$  em diferentes taxas de varredura.

A Figura 6.4 mostra que, ao submeter o eletrólito à voltametria cíclica em taxa de varredura igual a  $10\text{mVs}^{-1}$ , pode-se observar um pico de redução em torno de  $-679\text{ mV}$ , sugerindo que a espécie  $\text{V}^{3+}$  é reduzida à espécie  $\text{V}^{2+}$ , e um pico de oxidação em  $-423\text{ mV}$ , indicando a reoxidação do  $\text{V}^{2+}$  para  $\text{V}^{3+}$ . O ponto A indica um pequeno pico,  $-875\text{ mV}$ , que pode ser visto como a formação de  $\text{H}_2$  na superfície do eletrodo. Com o aumento da taxa de varredura, pode-se notar que há crescimento do pico de corrente e do pico de potencial. Outro ponto relevante é o deslocamento negativo do pico de potencial do cátodo com o aumento da taxa de varredura. Tais características são comuns em sistemas quase-reversíveis.



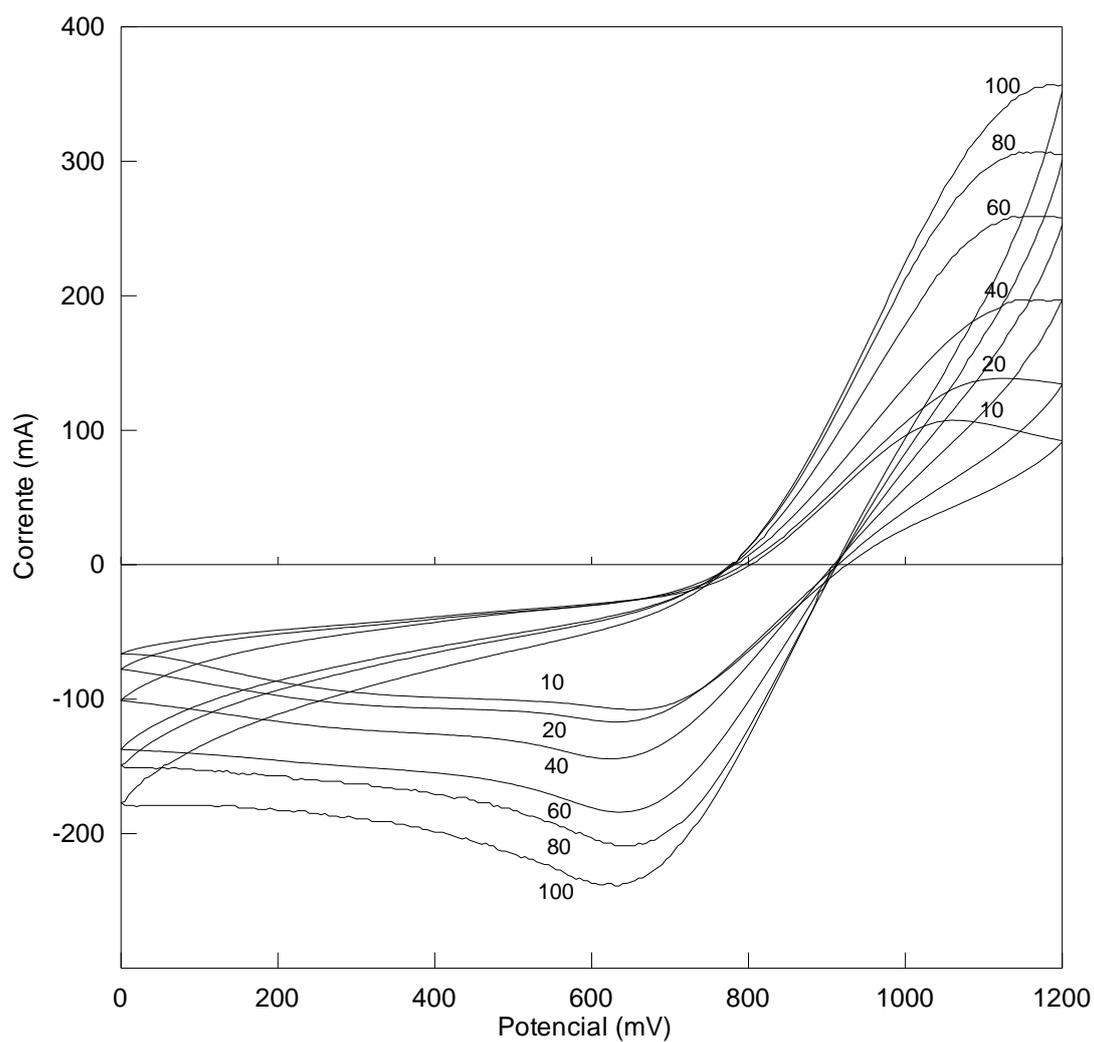
**Figura 6.5** – Voltametria cíclica do eletrólito  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ - $3\text{M H}_2\text{SO}_4$  a taxa de varredura de  $20\text{mVs}^{-1}$ .

A Figura 6.5 apresenta a voltametria cíclica do eletrólito  $V^{2+}/V^{3+}$ -3M  $H_2SO_4$  para faixa de potencial de -0,8 a 1,5 V. O teste foi realizado em 3 ciclos, área do eletrodo de 5,94  $cm^2$  e taxa de varredura de 20  $mVs^{-1}$ . A voltametria mostrou que há dois picos de redução e dois picos de oxidação. No pico em torno de 686 mV ocorre a redução da espécie  $V^{5+}$  para  $V^{4+}$ , no pico por volta de -769 mV ocorre a redução de  $V^{3+}$  para  $V^{2+}$ , no pico em -446 mV há a oxidação de  $V^{2+}$  para  $V^{3+}$  e no pico em torno de 987 mV ocorre a oxidação de  $V^{4+}$  para  $V^{5+}$ . No ponto A representado no gráfico possui um pico menor que indica a ocorrência de uma reação eletroquímica, podendo ser associada à formação de bolhas de oxigênio na superfície do eletrodo. A mudança de oxirredução das espécies  $V^{4+}$  para  $V^{3+}$  e vice-versa acontece tão rapidamente e dentro da janela de equilíbrio da água indicado no diagrama de Pourbaix do sistema V- $H_2O$  a 25°C que não é possível detectar os picos anódicos e catódicos da voltametria com a taxa de varredura utilizada.

O eletrólito do tanque positivo da bateria,  $VO^{2+}/VO_2^+$ -3M  $H_2SO_4$ , foi submetido a testes de voltametria cíclica em diferentes taxas de varreduras. Os testes foram realizados em 4 ciclos, com área do eletrodo igual a 5,94  $cm^2$ , eletrodo de referência de Ag/AgCl, faixa de potencial de 0 a 1,2 V e em taxas de varredura de 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $mVs^{-1}$  (Figura 6.6). O eletrólito também foi analisado pelo medidor de pH digital e mostrou ter 959 mV, o que ao comparar com o diagrama de Pourbaix do sistema V- $H_2O$  a 25 °C, juntamente com o indicativo de coloração amarelada do eletrólito, confirma a prevalência de íons  $VO^{2+}$  e  $VO_2^+$ , sendo esses substitutos, respectivamente, dos íons  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ .

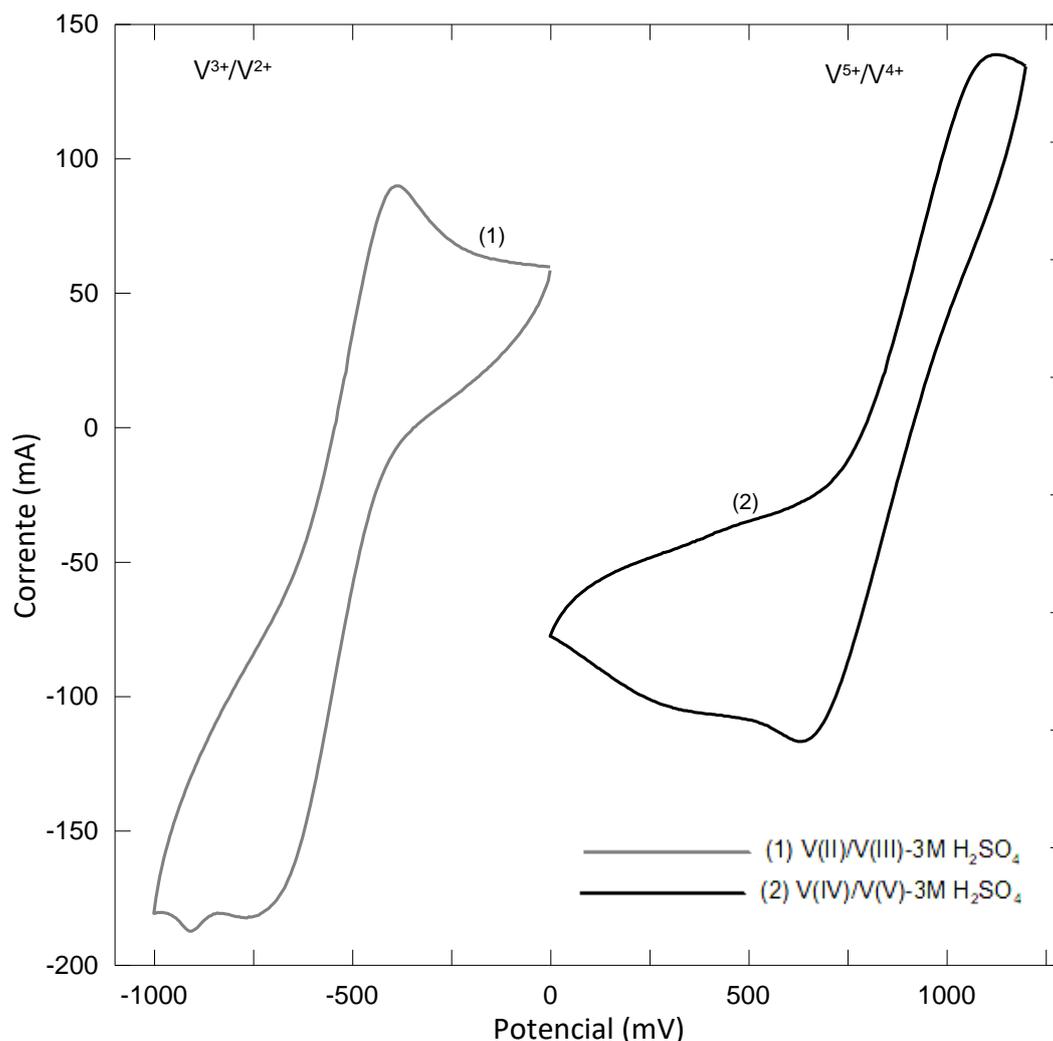
A Figura 6.6 mostra que, para uma taxa de varredura de 10  $mVs^{-1}$ , há um pico de redução em torno de 692 mV, sugerindo que a espécie  $V^{5+}$  é reduzida a espécie  $V^{4+}$ , e um pico de oxidação em torno de 1062 mV, indicando a reoxidação do  $V^{4+}$  para  $V^{5+}$ . Com o aumento da taxa de varredura é observado o crescimento do pico de corrente, porém o pico de potencial não sofre grandes variações. Para a voltametria realizada em taxa de

varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , o pico de corrente do ânodo é  $105,81 \text{ mA}$  e o pico de corrente do cátodo é  $106,97 \text{ mA}$ . Tendo em vista que a razão  $i_{pa}/i_{pc}$  é aproximadamente a unidade, o módulo das correntes de pico anódico e catódico não depende da velocidade de varredura, e que a diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico sofre pouca variação, o sistema é considerado reversível.



**Figura 6.6** – Voltametria cíclica do eletrólito  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ – $3\text{M H}_2\text{SO}_4$  em diferentes taxas de varredura.

A Figura 6.7 mostra as voltametrias cíclicas dos eletrólitos  $V^{2+}/V^{3+}$ -3M  $H_2SO_4$  e  $VO^{2+}/VO_2^+$ -3M  $H_2SO_4$  em uma taxa de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Analisando em relação a separação de picos ( $\Delta E$ ) e potencial de meia célula ( $E_{1/2}$ ), onde temos que o potencial de meia célula é calculado como um potencial de ponto médio de picos anódicos e catódicos, e pode ser tomado como potencial formal se os coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas forem iguais; porém, isso depende da especiação exata do vanádio, que ainda é desconhecida. No entanto, adotando a prática comum onde os valores dos potenciais de meia célula são considerados os potenciais formais para os pares redox de vanádio, temos que a tensão teórica da célula em condições de circuito aberto é determinada pela diferença de  $E_{1/2}$  dos pares anódicos e catódicos. Dessa forma, para a voltametria exposta da Figura 6.5 temos que o eletrólito  $V^{2+}/V^{3+}$ -3M  $H_2SO_4$  possui  $\Delta E$  equivalente a 357,14 mV e  $E_{1/2}$  em torno de -572,22 mV, enquanto que o eletrólito  $VO^{2+}/VO_2^+$ -3M  $H_2SO_4$  possui  $\Delta E$  igual a 476,20 mV e  $E_{1/2}$  próximo de 876,98 mV. Logo, a tensão teórica da célula em circuito aberto é de aproximadamente 1,45 V.

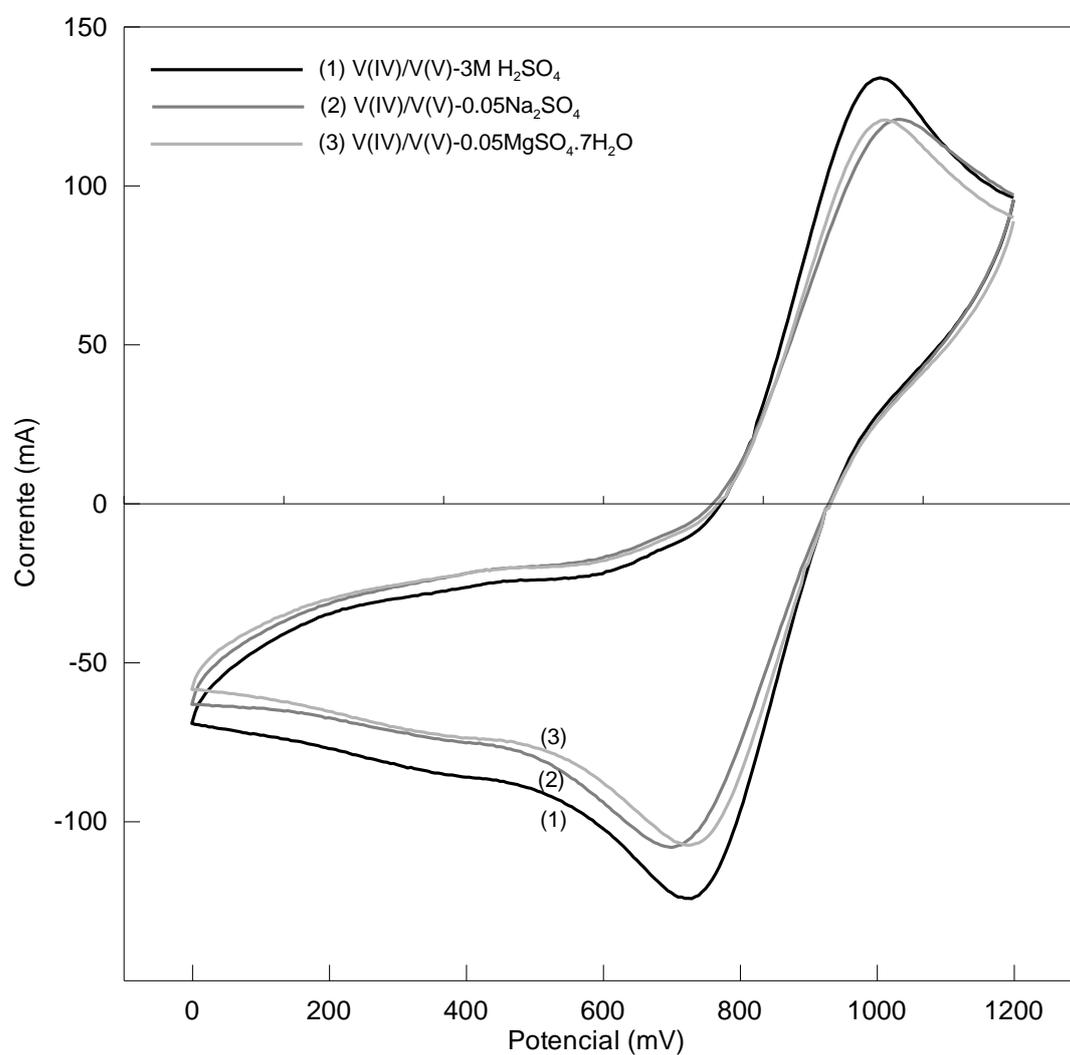


**Figura 6.7** – Voltametria cíclica dos eletrólitos  $V^{2+}/V^{3+}-3M H_2SO_4$  e  $VO^{2+}/VO_2^+-3M H_2SO_4$  a  $20mVs^{-1}$

### 6.2.2 Eletrólitos $VO^{2+}/VO_2^+-0,05MgSO_4$ e $VO^{2+}/VO_2^+-0,05Na_2SO_4$ .

No processo de produção ou recuperação de pentóxido de vanádio oriundos de fontes minérios ou escórias metalúrgicas, é possível que se haja impurezas como Fe, Si, K, Na, Mg, Ni, entre outros. No processo de obtenção de pentóxido de vanádio realizado pela Vanádio de Maracás, uma das impurezas possíveis é o sódio. Tendo em vista esse problema e pensando em uma rota de produção de pentóxido de vanádio com uso de magnésio, foram realizados testes de voltametria cíclica com adição de  $Na_2SO_4$  e

MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em eletrólito V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> contendo 3 M e 5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os testes foram conduzidos em 4 ciclos, com área do eletrodo igual a 3,93 cm<sup>2</sup>, eletrodo de referência de Ag/AgCl, faixa de potencial de 0 a 1,2 V e em taxas de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup>. Nos testes utilizando o eletrólito VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi acrescentado 5% em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O formando, respectivamente, os eletrólitos VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-0,05Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>-0,05MgSO<sub>4</sub>.



**Figura 6.8** – Voltametria cíclica do eletrólito VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> com adição de magnésio e sódio

Analisando o resultado da voltametria, Figura 6.8, pode-se observar que houve redução do pico de corrente tanto na adição de sulfato de sódio, quanto na adição de sulfato de magnésio, sendo que a redução foi na mesma proporção em ambos casos. Observando os picos de potenciais, não houve alteração do pico de potencial quando adicionado sulfato de magnésio, porém ocorreu uma pequena diferença entre os picos catódico e anódico quando adicionado sulfato de sódio. Em um período de observação de 35 dias, não foi houve a precipitação do vanádio em solução.



**Figura 6.9** –  $V_2O_5$  precipitado em eletrólito  $VO^{2+}/VO_2^+$  com 5 M de  $H_2SO_4$  e 2 M de  $Na_2SO_4$ .

Um teste semelhante foi conduzido utilizando um eletrólito  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  com 5 M de ácido sulfúrico. Em situação de adição de sulfato de sódio e sulfato de magnésio heptahidratado superior a 2 M, em um período de 15 dias, foi detectada a formação de cristais e a precipitação de vanádio em soluções saturadas (Figura 6.9). A precipitação do pentóxido de vanádio foi maior no eletrólito que teve adição de sulfato de sódio. A literatura retrata uso de íons de magnésio no anólito para aumentar o superpotencial de hidrogênio e inibir o desenvolvimento de gás hidrogênio durante o carregamento da bateria (CAO et al, 2018).

### 6.2.3 Eletrólito $\text{V}^{3+}$ -0,6M $\text{H}_2\text{SO}_4$

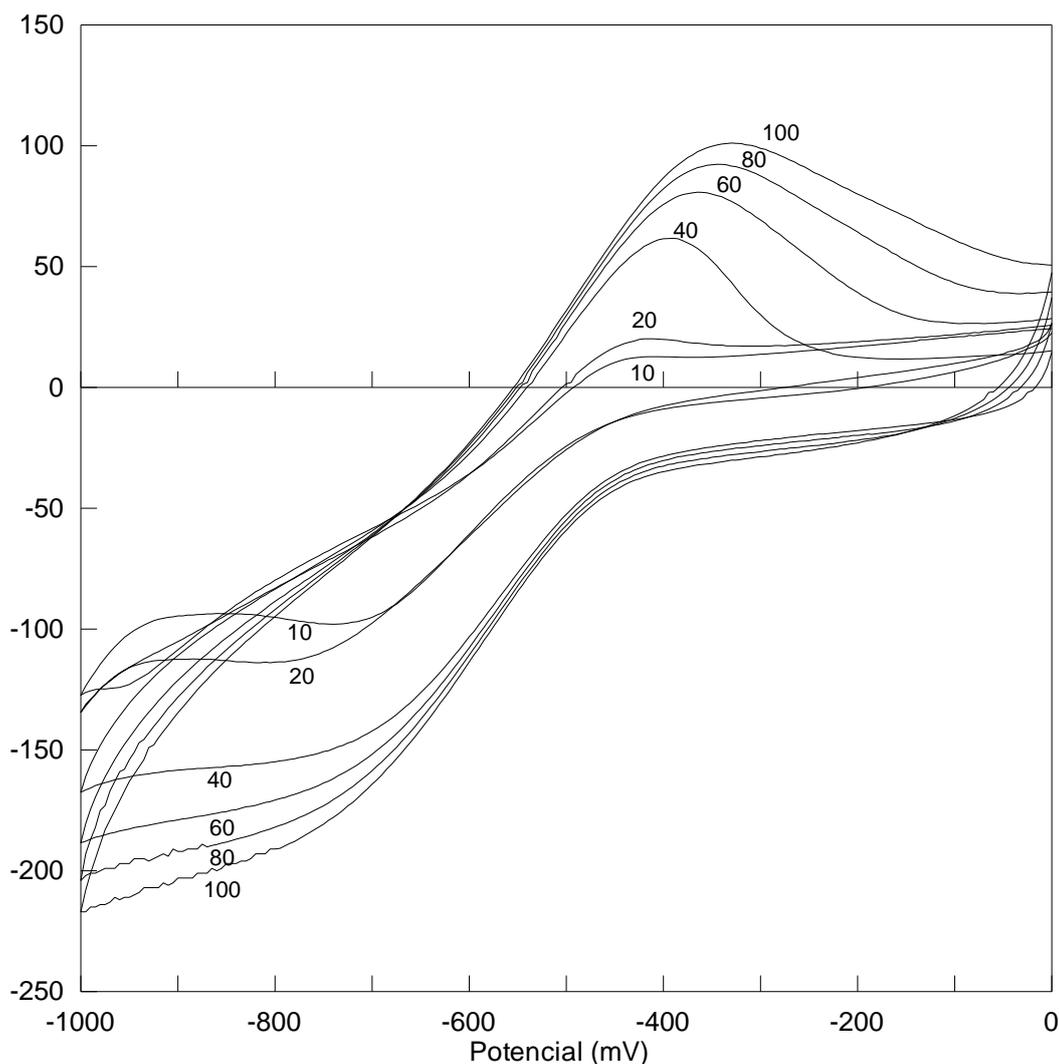


**Figura 6.10** – Eletrólito  $\text{V}^{3+}$ -0,6M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Com base no estudo de produção eletrólito, foi produzido um eletrólito pela eletrólise de solução contendo pentóxido de vanádio e ácido sulfúrico, sem a adição de ácido oxálico. O resultado foi um eletrólito de espécie redox ativa  $V^{3+}$  e contendo 0,6 M de ácido sulfúrico (Figura 6.10).

O eletrólito  $V^{3+}$ -0,6M  $H_2SO_4$ , como foi chamado, foi submetido a testes de voltametria cíclica em diferentes taxas de varreduras e distintas faixas de potencial. Os testes foram realizados em 4 ciclos, com área do eletrodo igual a 5,94  $cm^2$ , eletrodo de referência de Ag/AgCl, faixa de potencial de -1,0 a 0 V e em taxas de varredura de 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $mVs^{-1}$  (Figura 6.11). O eletrólito também foi analisado pelo medidor de pH digital e mostrou ter 793 mV, o que ao comparar com o diagrama de Pourbaix do sistema V- $H_2O$  a 25°C, somado com o indicativo da coloração esverdeada do eletrólito, confirma a prevalência de íons  $V^{3+}$ .

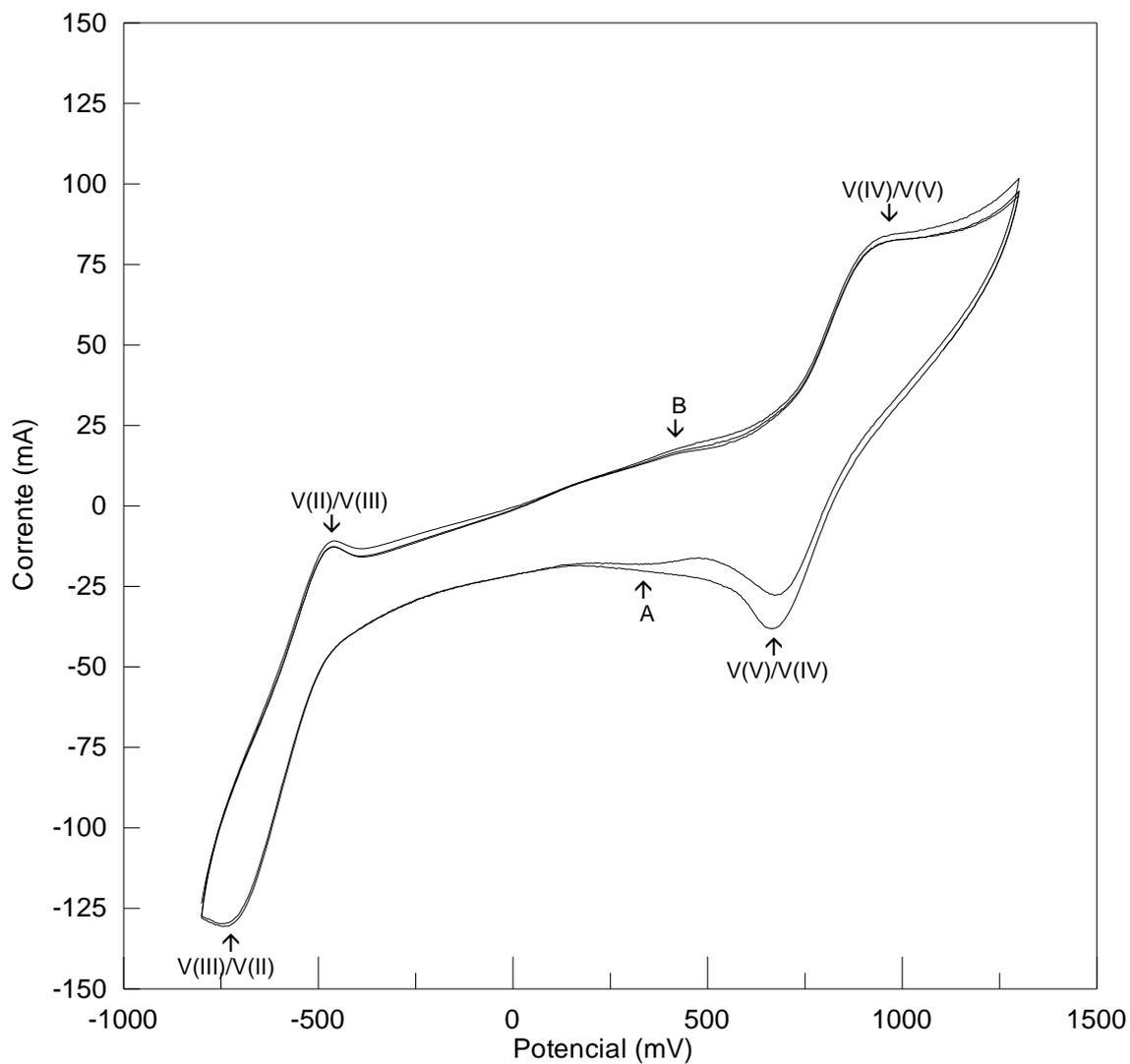
A Figura 6.11 mostra que ao submeter o eletrólito à voltametria cíclica em taxa de varredura igual a 10  $mVs^{-1}$  se pode observar um pico de redução em torno de -730 mV, sugerindo que a espécie  $V^{3+}$  é reduzida a espécie  $V^{2+}$ , e um pico de oxidação em -426,67 mV, indicando a reoxidação do  $V^{2+}$  para  $V^{3+}$ . Pode-se notar que há um grande crescimento do pico de corrente quando se compara a curva da taxa de varredura igual a 40  $mVs^{-1}$  com a de 20  $mVs^{-1}$ , mas essa diferença posteriormente vai sendo reduzida com o aumento da taxa de varredura, e o pico de potencial sofre pouca variação. O eletrólito mostrou aumento da reversibilidade com o aumento da taxa de varredura.



**Figura 6.11** – Voltametria cíclica da amostra  $V^{3+}$ -0,6M  $H_2SO_4$  em diferentes taxas de varredura

A Figura 6.12 apresenta a voltametria cíclica do eletrólito  $V^{3+}$ -0,6M  $H_2SO_4$  para faixa de potencial de -0,8 a 1,3 V. O teste foi realizado em 3 ciclos, área do eletrodo de 5,94  $cm^2$  e taxa de varredura de 10  $mVs^{-1}$ . A voltametria mostrou que há dois picos de redução e dois picos de oxidação. No pico em torno de 668 mV ocorre a redução da espécie  $V^{5+}$  para  $V^{4+}$ , no pico por volta de -739 mV ocorre a redução de  $V^{3+}$  para  $V^{2+}$ , no pico equivalente a -466 mV há a oxidação de  $V^{2+}$  para  $V^{3+}$  e no pico em torno de 966 mV ocorre a oxidação de  $V^{4+}$  para  $V^{5+}$ . Os picos catódico e anódico, respectivamente A e B,

mostram que uma espécie intermediária está sendo formada durante a varredura. Em função da reciprocidade destes picos, pode-se assumir que uma nova espécie redox de vanádio está surgindo, provavelmente a oxirredução das espécies  $V^{4+}$  e  $V^{3+}$ , o que é confirmado pelo diagrama de Pourbaix do sistema V-H<sub>2</sub>O a 25 °C.



**Figura 6.12** – Voltametria cíclica do eletrólito  $V^{3+}$ -0,6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a taxa de varredura de 10 mVs<sup>-1</sup>

## 6.3 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DA BATERIA REDOX DE VANÁDIO

### 6.3.1 Testes de desempenho da bateria com soluções concentradas

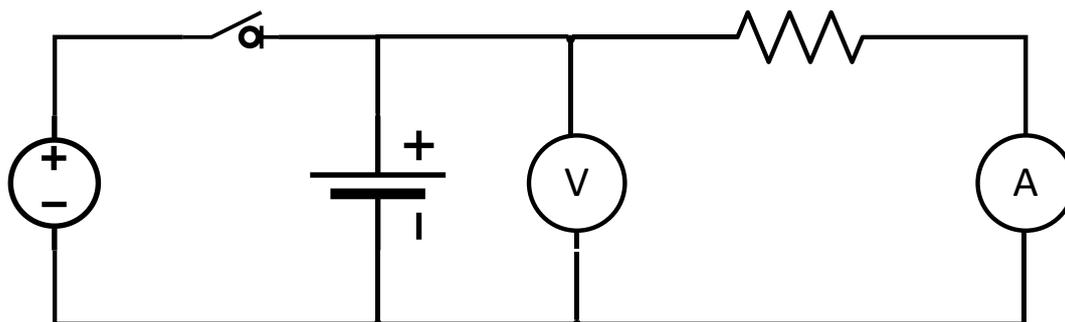
Os testes de performance foram conduzidos em uma bateria de armazenamento de célula única, contendo placas de grafite como eletrodo e membrana seletiva de cátions de perfluorossulfônico. A bateria foi alimentada por eletrólitos armazenados em dois tanques, bombeados por duas bombas peristálticas operando a  $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , e por uma fonte de corrente contínua de 1,3 V. Foi usado um eletrólito composto por íons de vanádio e ácido sulfúrico para pré-carregar a célula, a mesma solução foi usada nas meias-células anódicas e catódicas. Após um ciclo total de carga, o mesmo foi transformado em eletrólitos de pares redox  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  e  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  nos tanques negativo e positivo, respectivamente. O teste foi realizado a temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 6.13 representa o circuito elétrico do sistema. As equações a seguir representam as reações ocorridas durante a operação da bateria.

Durante o carregamento inicial:



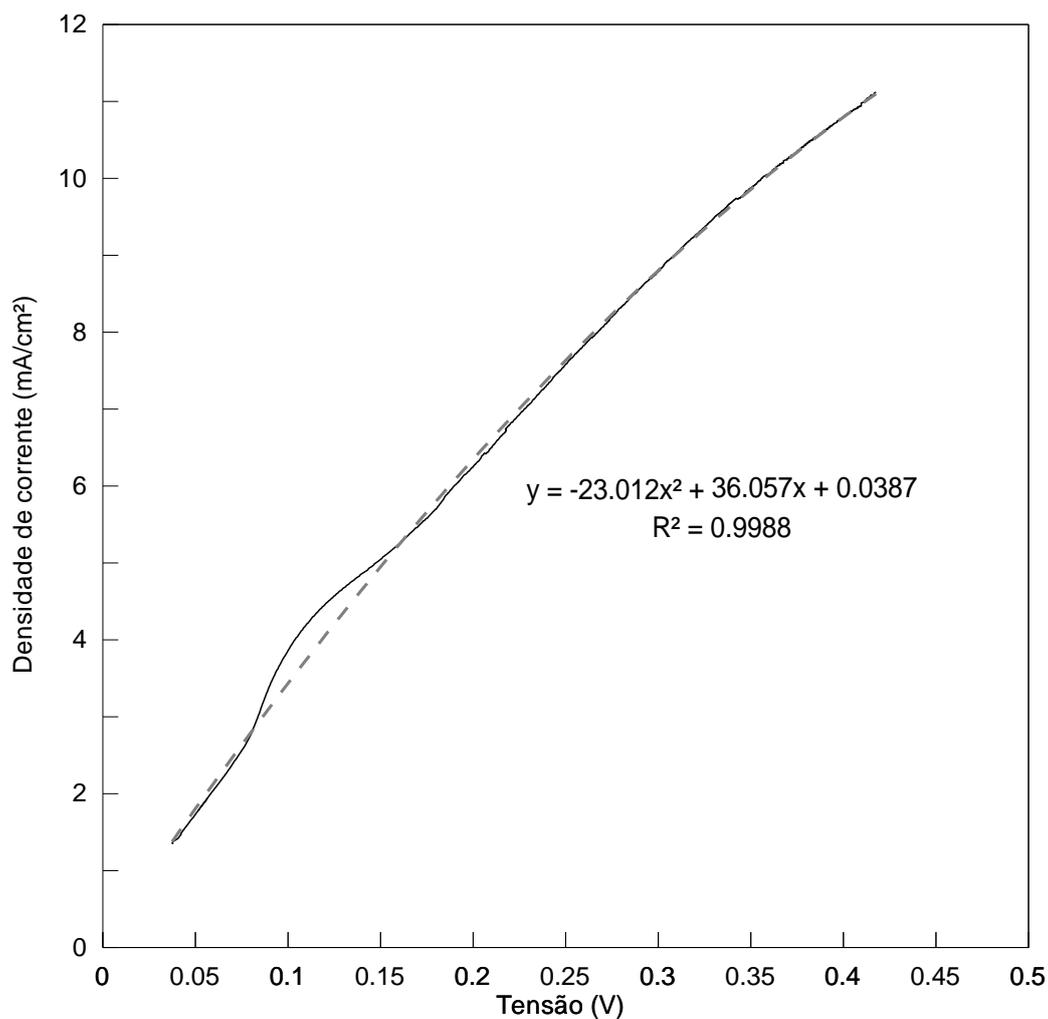
Subsequentes reações de carga e descarga:





**Figura 6.13** – Circuito elétrico do sistema testado.

Em um dos testes conduzidos, Teste A, utilizou-se 120 ml de eletrólito composto por 3 M de ácido sulfúrico e  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de concentração de vanádio total. Durante o teste, a célula foi descarregada através de um resistor de  $1,8 \Omega$ . A Figura 6.14 apresenta a curva da densidade de corrente por tensão da bateria para este experimento. A partir da relação entre a tensão aplicada e a corrente que flui através do circuito foi possível obter a resistência interna da bateria, calculada em aproximadamente  $1,0 \Omega$ . A. As fórmulas utilizadas para calcular os demais parâmetros estão discriminadas no Capítulo 3 deste documento. A corrente de descarga da bateria foi estimada em  $0,9 \text{ A}$ , com tensão de descarga da célula de  $1,6 \text{ V}$  e potência de descarga de  $1,4 \text{ W}$ . A célula apresentou uma capacidade total de  $11,0 \text{ Ah}$  e energia armazenada equivalente a  $17,6 \text{ Wh}$ .

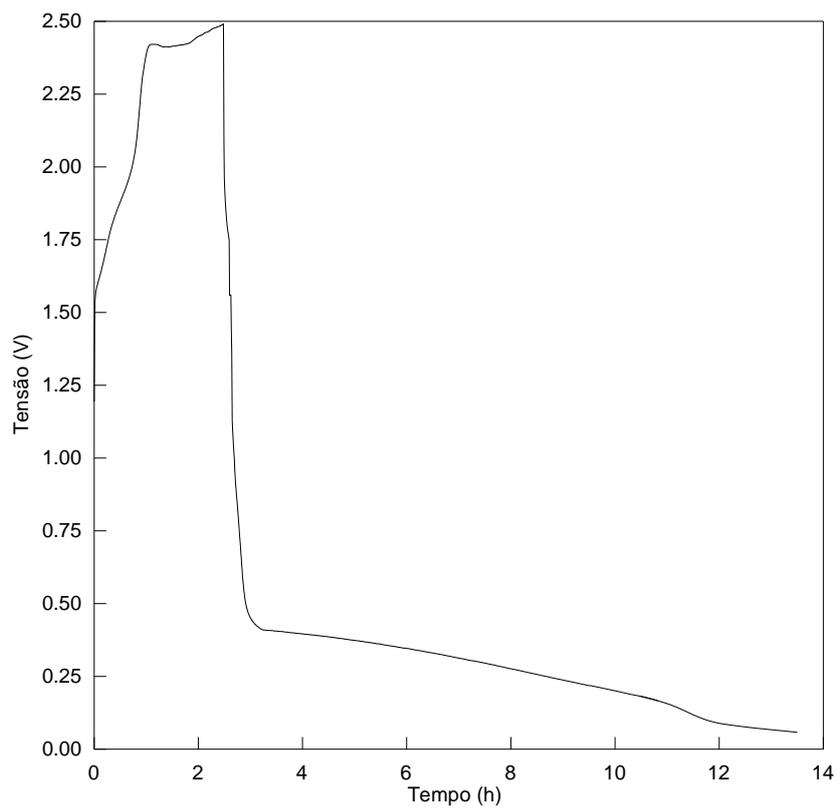


**Figura 6.14** – Curva característica I-V da bateria com eletrólito de 0,114 molL<sup>-1</sup> de vanádio e 3 M de ácido sulfúrico.

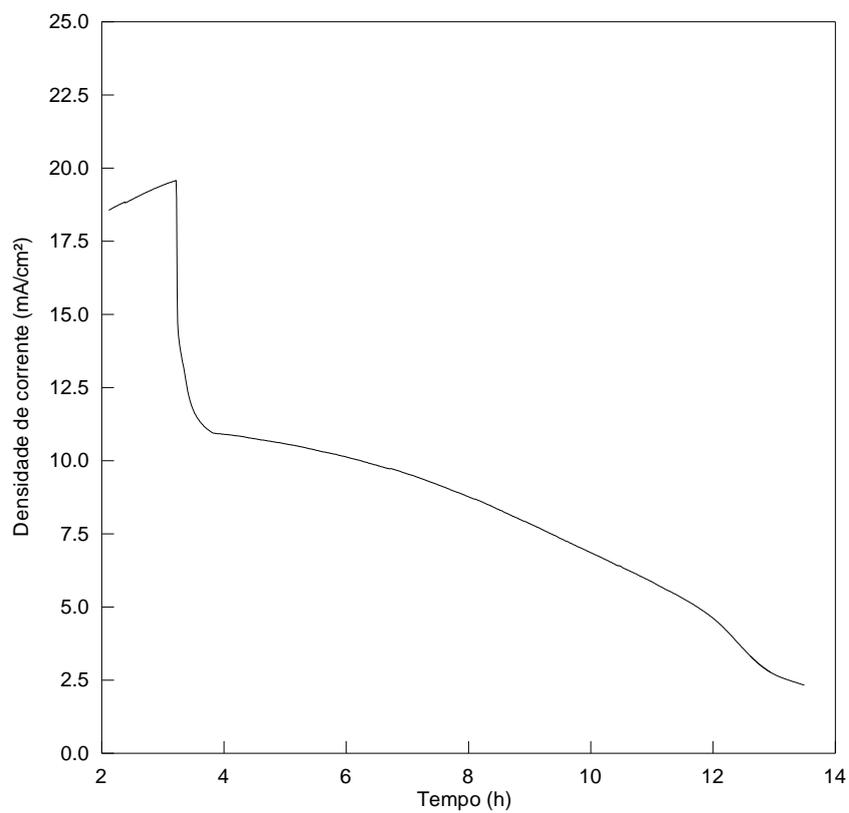
A Figura 6.15 apresenta as curvas de tensão e densidade de corrente com relação ao tempo para um ciclo de carga e descarga da bateria. Pode-se observar que a célula teve a tensão de carga total igual a 2,49 V, com o tempo de carga completo da bateria de 4h 48min e o tempo de descarga completo de 12h 24min. A Figura 6.16 mostra: (a) a curva da capacidade de descarga da bateria com relação ao tempo e (b) apresenta a curva de descarga da bateria levando em consideração a tensão em circuito aberto e o estado de carga.

Para estimativas de eficiência é indicado utilizar os parâmetros de tensão e corrente média que podem ser obtidos a partir do valor aritmético do parâmetro durante um determinado período de tempo. Analisando os dados alcançados durante o experimento, os valores médios aproximados para corrente de descarga, corrente de carga e tensão de carga foram de 0,07 A, 0,19 A e 1,63 V, respectivamente. Utilizando as equações para cálculos de eficiências presentes no Capítulo 3, temos uma eficiência coulômbica igual a 90% e uma eficiência de tensão de 98%, o que levou a uma eficiência energética de 88%, valor muito maior do que alguns sistemas de bateria já desenvolvidos, como as baterias de zinco-cério (50%), manganês-vanádio (63%) e chumbo solúvel (65%), e alcançando valores semelhantes a outros sistemas de baterias de vanádio (KAZACOS; SKYLLAS-KAZACOS, 1989). A elevada eficiência coulômbica sugere que, com o uso da membrana seletiva de cátions de perfluorossulfônico, houve pouco cruzamento dos eletrólitos e auto descarga. Também foi observado que durante o período de teste houve pouca formação de bolhas de oxigênio e hidrogênio nos eletrólitos, o que também favoreceu a alta eficiência coulômbica. A diferença entre as curvas de tensão de carga e descarga pode ser associada à resistividade da membrana. Um fator que contribuiu para minimizar as perdas ôhmicas no eletrodo e aumentar a densidade de potência foi o uso placas bipolares com canais de campo de fluxo, pois melhora o fluxo de eletrólito através da área de superfície ativa do eletrodo e reduz a queda de pressão através da pilha.

A densidade de energia máxima teórica pode ser obtida a partir da Equação 3.14. Tendo em vista que a soma dos pesos de moles dos reagentes na reação celular da bateria de vanádio equivale a 0,13582 kg e que a energia armazenada na bateria foi de 17,7 Wh, a densidade de energia máxima teórica calculada foi de  $130,0 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Vale ressaltar que na prática esse valor pode ser um pouco menor, devido a perdas ocorridas quando a corrente flui no interior da célula.

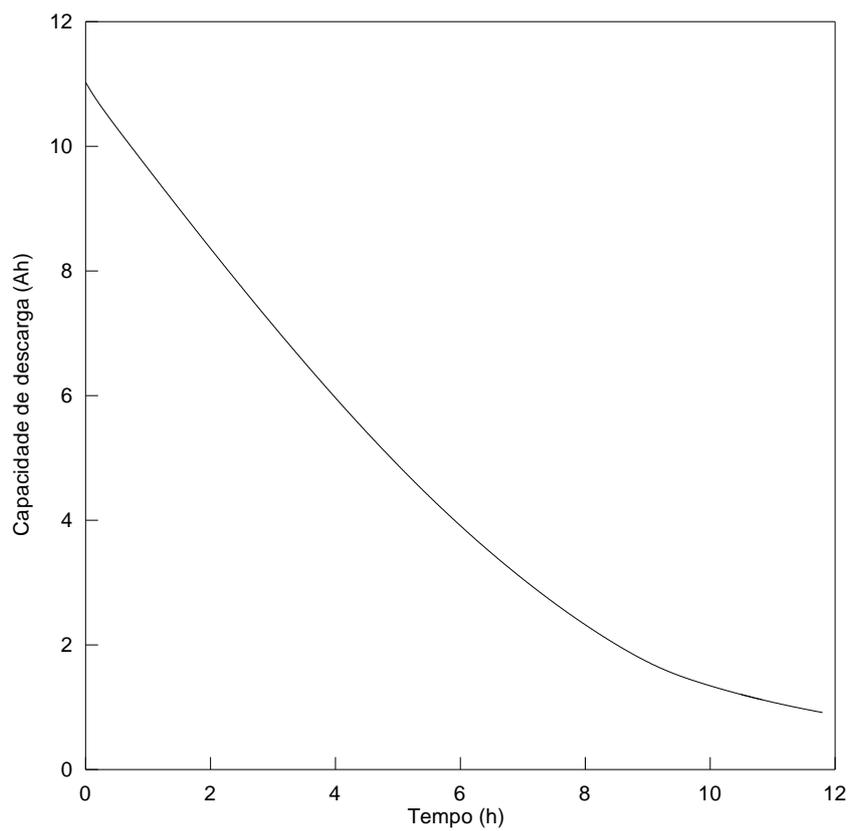


(a)

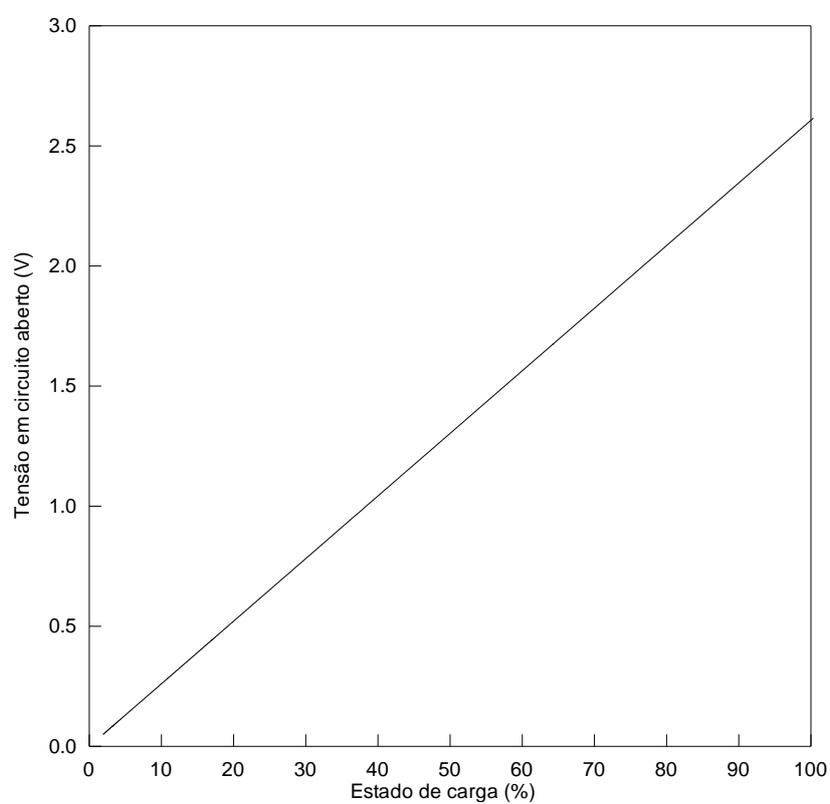


(b)

**Figura 6.15** – Perfil de carga-descarga utilizando eletrólito de  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio e 3 M de ácido sulfúrico para (a) tensão e (b) densidade de corrente.



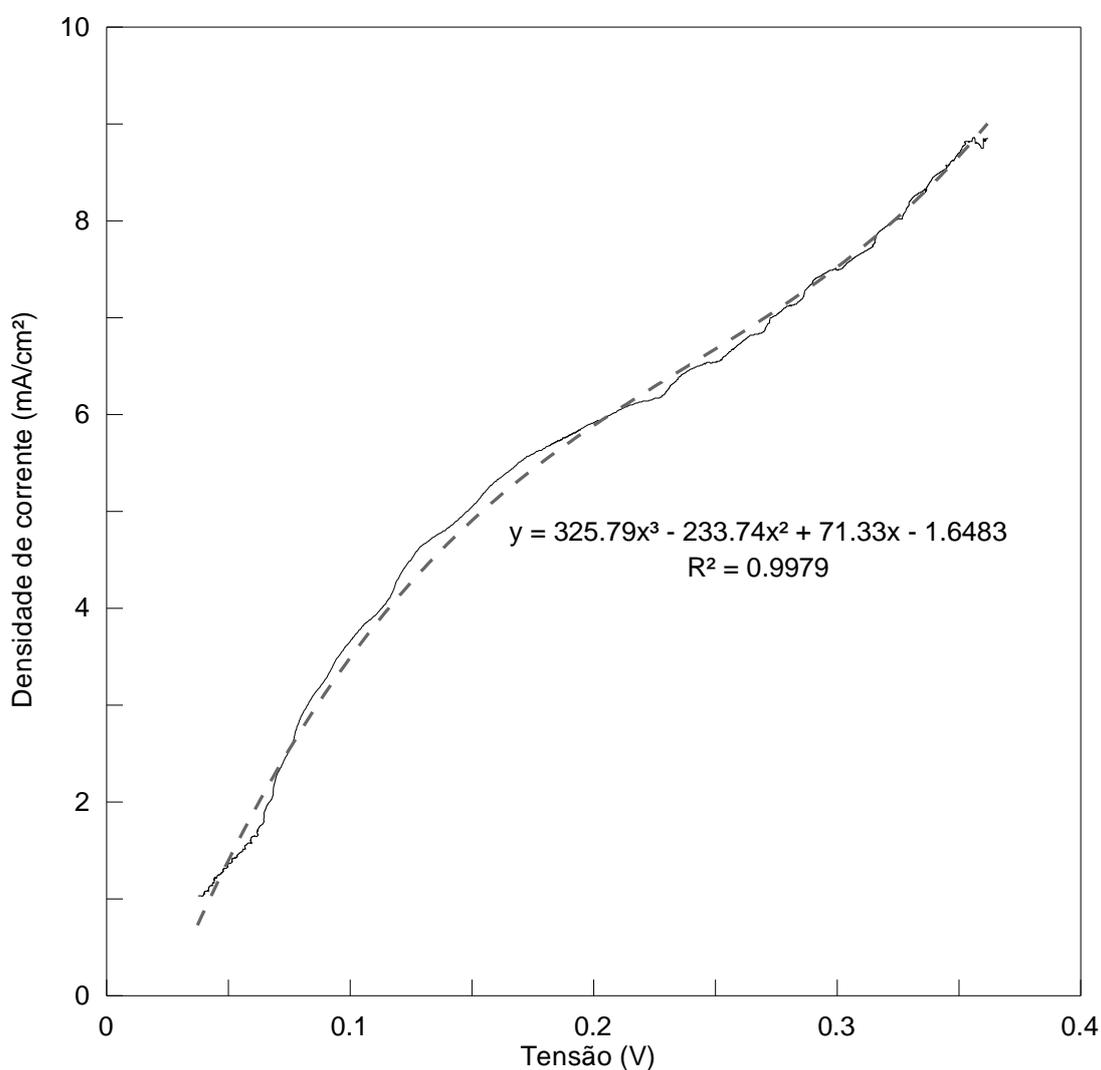
(a)



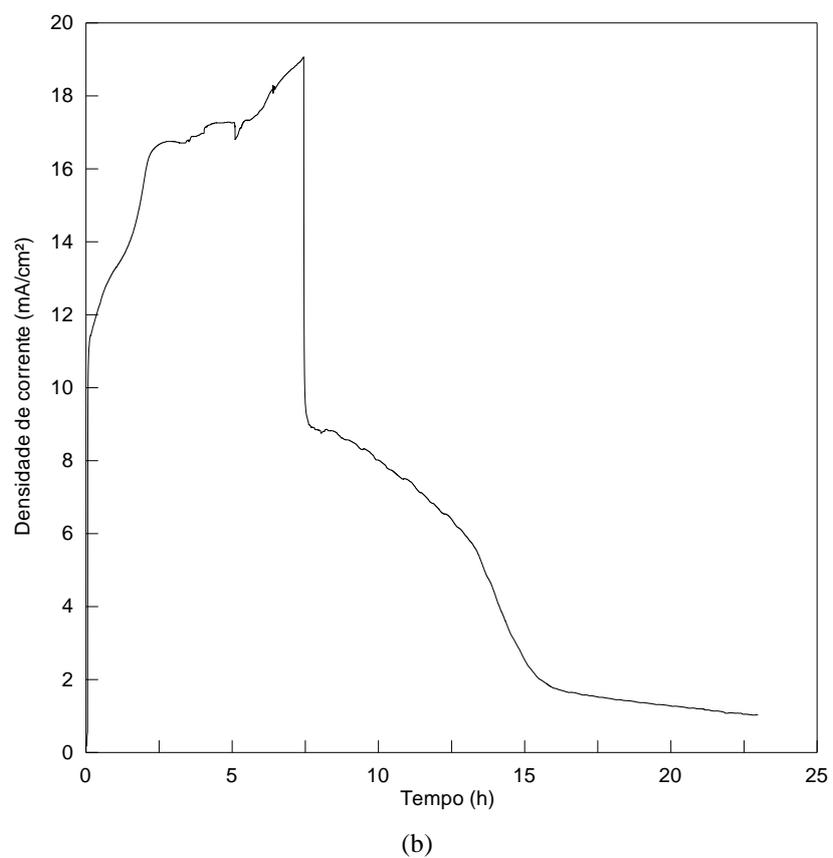
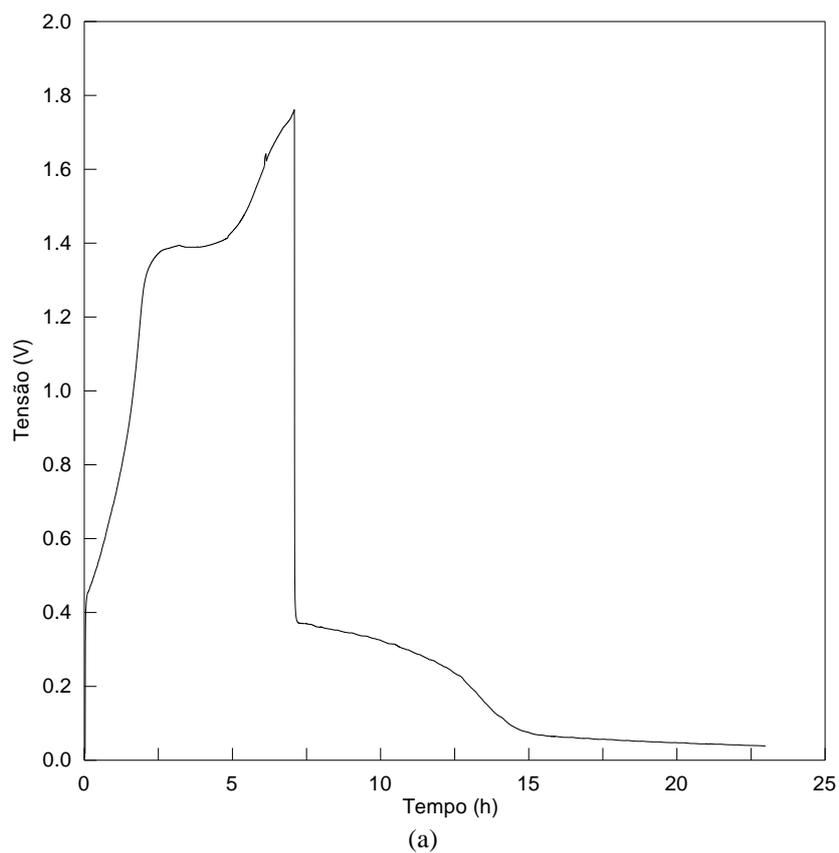
(b)

**Figura 6.16** – Testes da bateria com eletrólitos de  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio e 3 M de ácido sulfúrico: (a) perfil de capacidade de descarga e (b) curva SOC-OCV.

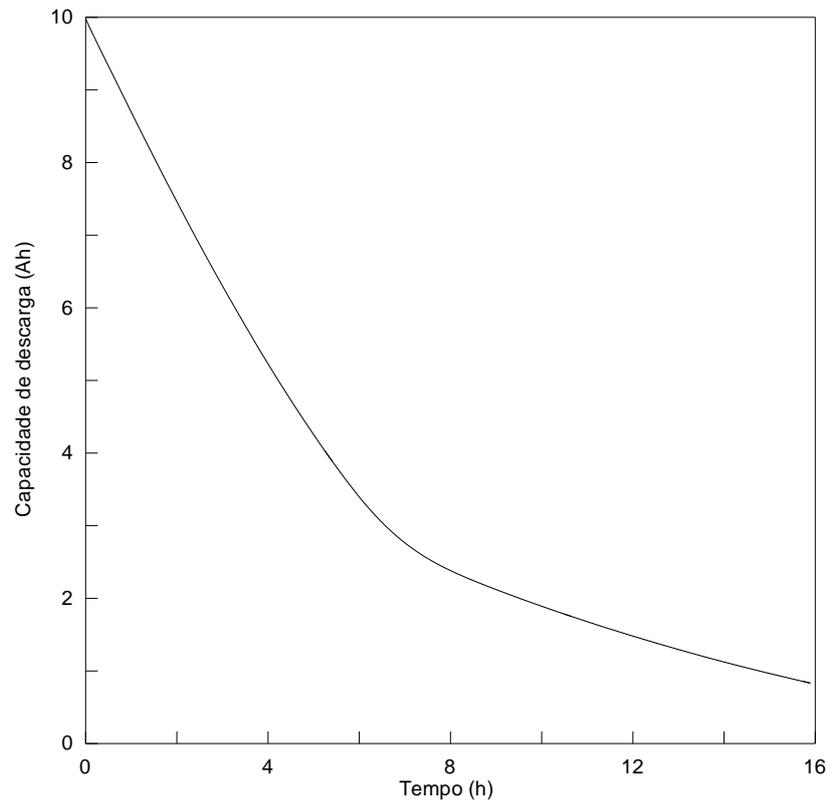
Outro teste, Teste B, foi realizado com a bateria sendo alimentada por um eletrólito contendo 3 M de ácido sulfúrico e concentração de vanádio desconhecida, armazenado em dois tanques de 86 ml. A bateria foi alimentada a uma fonte de 1,3 V e carregada até 1,8 V, o suficiente para o  $V^{4+}/V^{5+}$  apresentar cor amarela. A resistência interna da bateria obtida a partir do perfil da densidade de corrente por tensão, apresentada na Figura 6.17 é de  $1,0 \Omega$ .



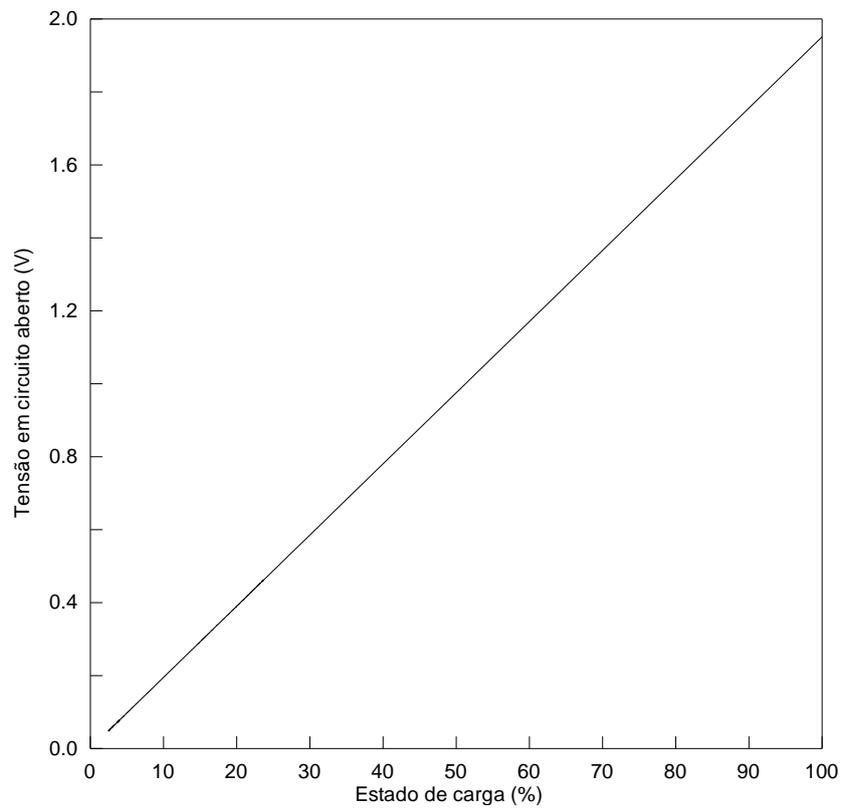
**Figura 6.17** – Curva característica I-V da bateria contendo eletrólitos de 3 M de ácido sulfúrico e concentração de vanádio total desconhecida.



**Figura 6.18** – Perfil de carga-descarga da bateria utilizando eletrólitos de 3 M de ácido sulfúrico e concentração de vanádio total desconhecida. (a) tensão e (b) densidade de corrente.



(a)



(b)

**Figura 6.19** – Teste da bateria com eletrólitos de 3 M de ácido sulfúrico e concentração de vanádio desconhecida: (a) perfil de capacidade de descarga e (b) curva SOC-OCV.

A Figura 6.18 apresenta curvas de tensão e corrente em função do tempo para um ciclo de carga e descarga da bateria, onde o tempo de carga foi de 7h 05min e a descarga ocorreu por 15h 53min com auxílio de um resistor de  $1,8 \Omega$ . A corrente de descarga calculada da célula foi de 0,6 A, com uma tensão de descarga de 1,1 V e potência de descarga igual a 0,7 W. A carga elétrica contida na célula foi calculada em 10,0 Ah e a energia armazenada foi de 11,3 Wh. A Figura 6.19 apresenta: (a) o perfil de capacidade de descarga da bateria e (b) a curva de tensão em circuito aberto em função do estado de carga durante a descarga da bateria. A análise dos dados obtidos durante o experimento, mostrou que a corrente média de descarga foi igual a 0,06 A, corrente média de carga de 0,16 A e tensão média de carga de 1,26 V. Nessas condições, a eficiência coulômbica obtida foi de 90% e a eficiência de tensão foi 90%, levando a uma eficiência energética de 81%. A densidade de energia máxima teórica da bateria é de  $83,2 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . O valor da eficiência energética da bateria diferencia do teste realizado anteriormente. Porém, vale apontar que a bateria não foi totalmente carregada antes de ser descarregada e que se deve fechar o recipiente que contém eletrólito para que não ocorra a oxidação do mesmo, o que acabaria provocando uma queda de eficiência.

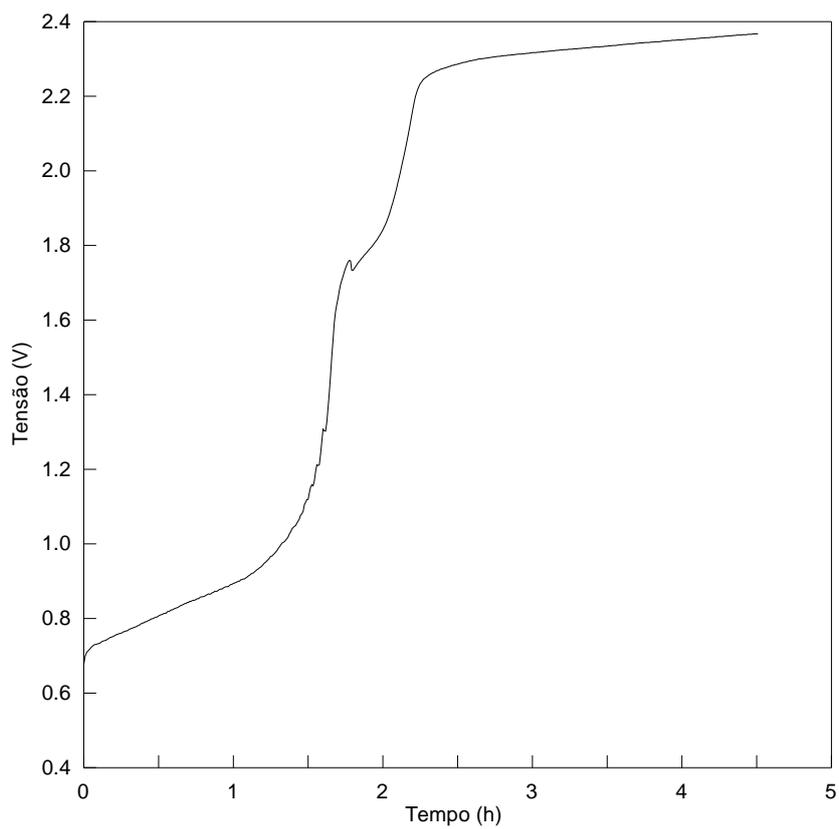
Durante os testes de carga e descarga foi observado que uma quantidade considerável de água foi transferida do cátodo para o ânodo. Esse comportamento é comum quando utilizada membrana de troca catiônica, pois a hidratação dos íons  $V^{2+}$  e  $V^{3+}$  podem transportar grande quantidade de água e permear com facilidade através da membrana. Quando utilizado uma membrana de troca aniônica, a transferência de água ocorre do ânodo para o cátodo.

**Tabela VI.3** – Parâmetros da bateria de vanádio

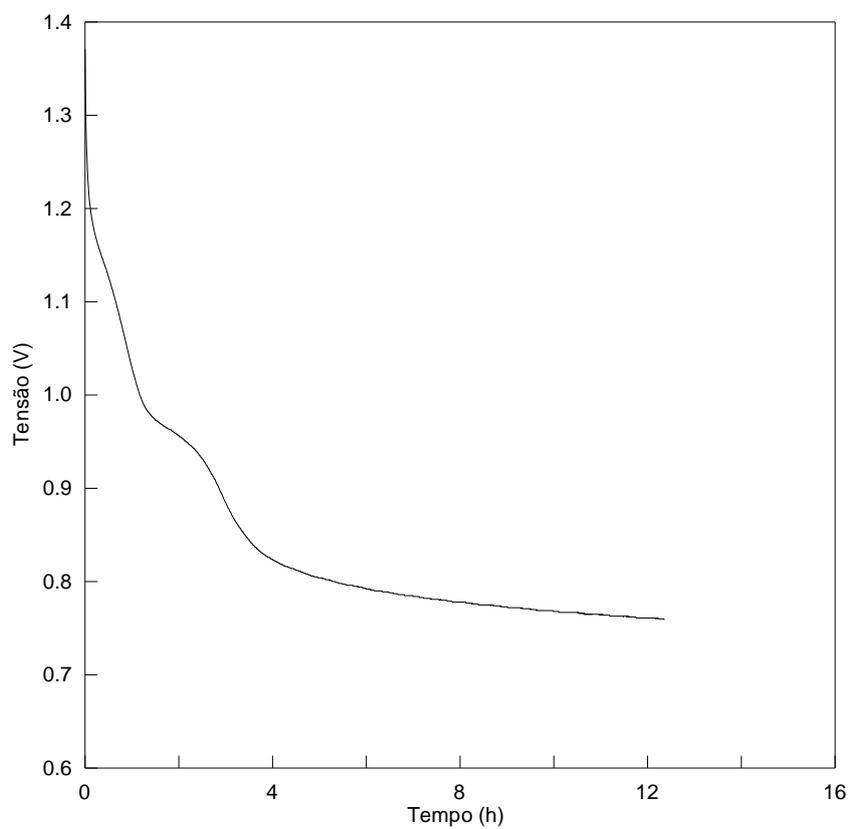
| <b>Parâmetros</b>        | <b>Teste A</b>            | <b>Teste B</b>           |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Superfície do eletrodo   | 10 cm <sup>2</sup>        | 10 cm <sup>2</sup>       |
| Número de células        | 1                         | 1                        |
| Volume dos tanques       | 60 ml                     | 86 ml                    |
| Concentração de vanádio  | 0,114 molL <sup>-1</sup>  | –                        |
| Voltagem da pilha        | 1,6 V                     | 1,1 V                    |
| Corrente máxima          | 0,9 A                     | 0,6 A                    |
| Densidade de corrente    | 88,9 mAcm <sup>-2</sup>   | 62,9 mAcm <sup>-2</sup>  |
| Capacidade da bateria    | 11 Ah                     | 10 Ah                    |
| Potência                 | 1,4 W                     | 0,7 W                    |
| Energia de armazenamento | 17,6 Wh                   | 11,3 Wh                  |
| Densidade de energia     | 130,0 Wh.kg <sup>-1</sup> | 83,2 Wh.kg <sup>-1</sup> |
| Eficiência coulômbica    | 90%                       | 90%                      |
| Eficiência de tensão     | 98%                       | 90%                      |
| Eficiência energética    | 88%                       | 81%                      |

### 6.3.2 Testes de desempenho da bateria em circuito aberto

Outros dois testes foram conduzidos com a bateria operando em circuito aberto, um com eletrólito concentrado e puro, e outro com eletrólito com impurezas de sódio e magnésio. O primeiro teste, Teste C, foi realizado com eletrólito contendo 3 M de ácido sulfúrico e 0,114 molL<sup>-1</sup> de vanádio total, armazenado em dois tanques de 60 ml. O tempo de carga da bateria foi de 4 h 31 min, após esse período a fonte de alimentação foi desligada e as bombas foram mantidas operando na mesma vazão, 80 ml.min<sup>-1</sup>. A bateria foi alimentada por uma fonte de 1,3 V e carregada até 2,4 V, alcançando 100% do seu estado de carga.

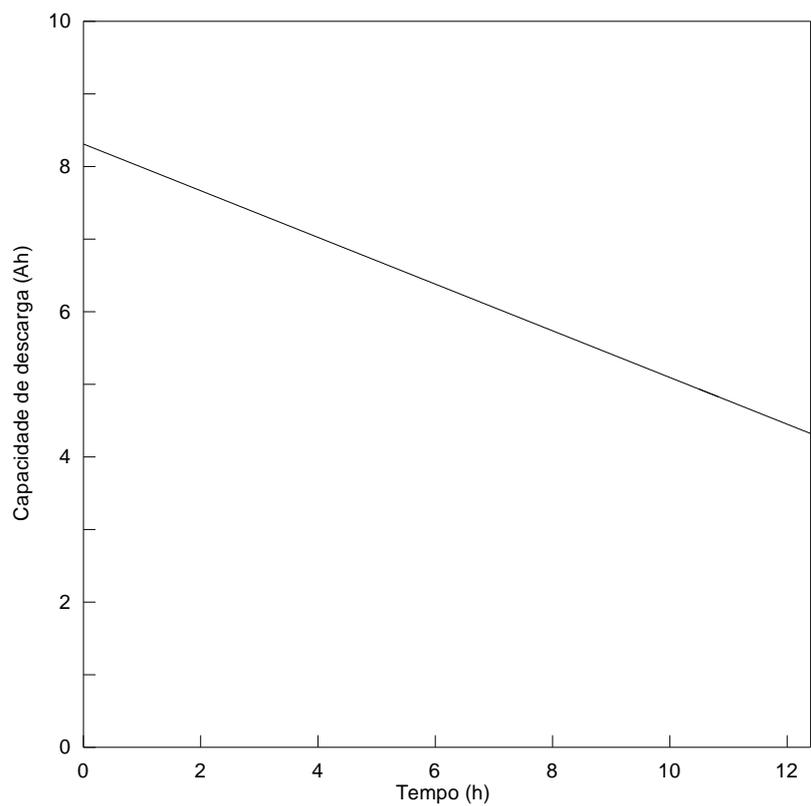


(a)

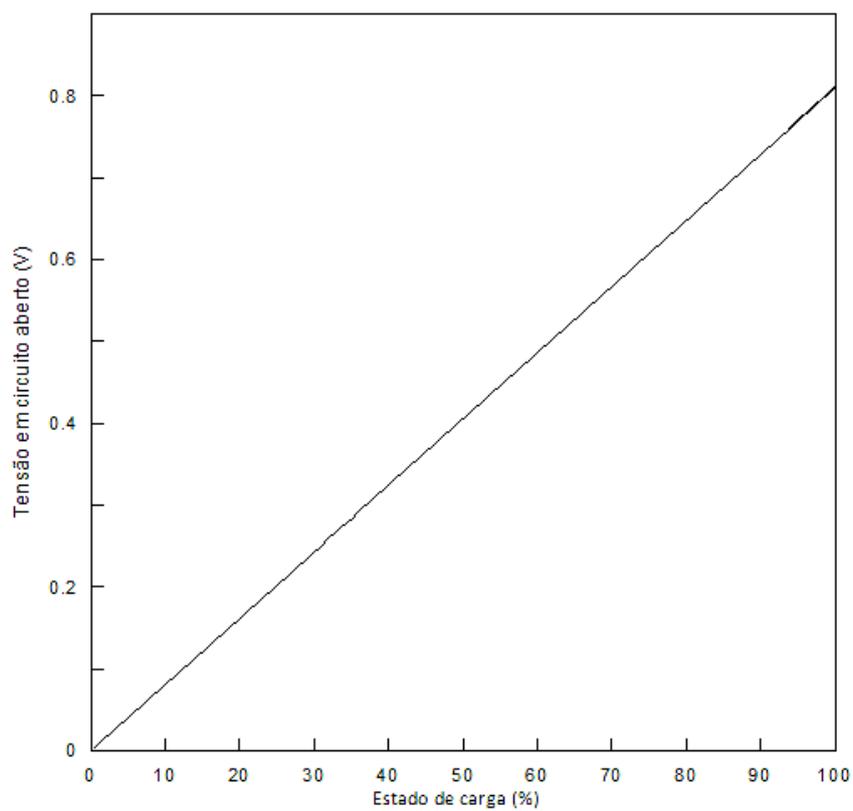


(b)

**Figura 6.20** – Curvas de tensão para bateria operando em circuito aberto com eletrólitos de 3 M de ácido sulfúrico e  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio: (a) carga e (b) descarga.



(a)

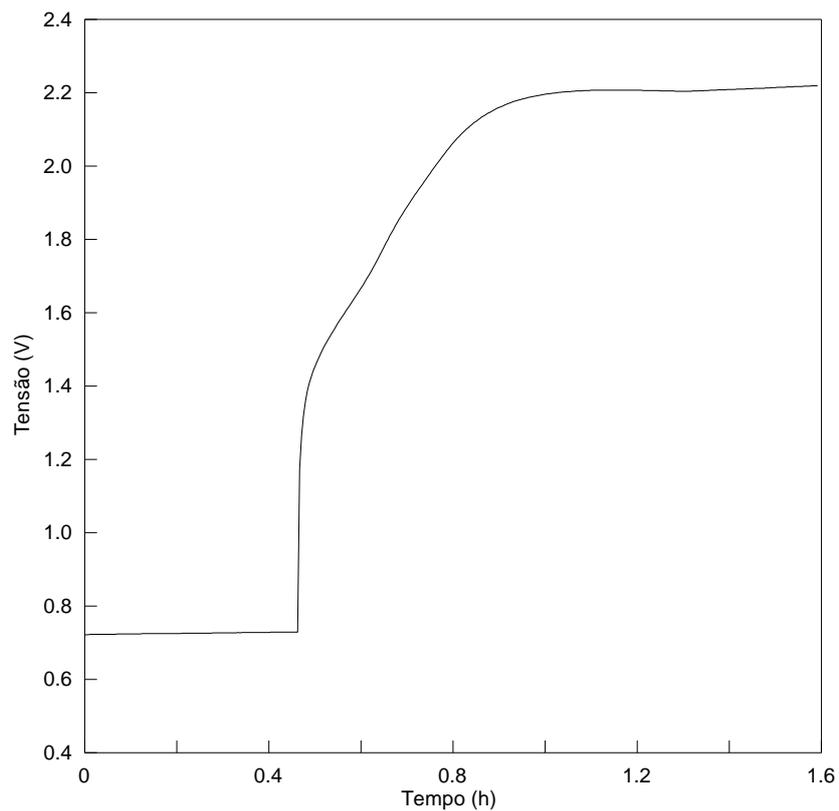


(b)

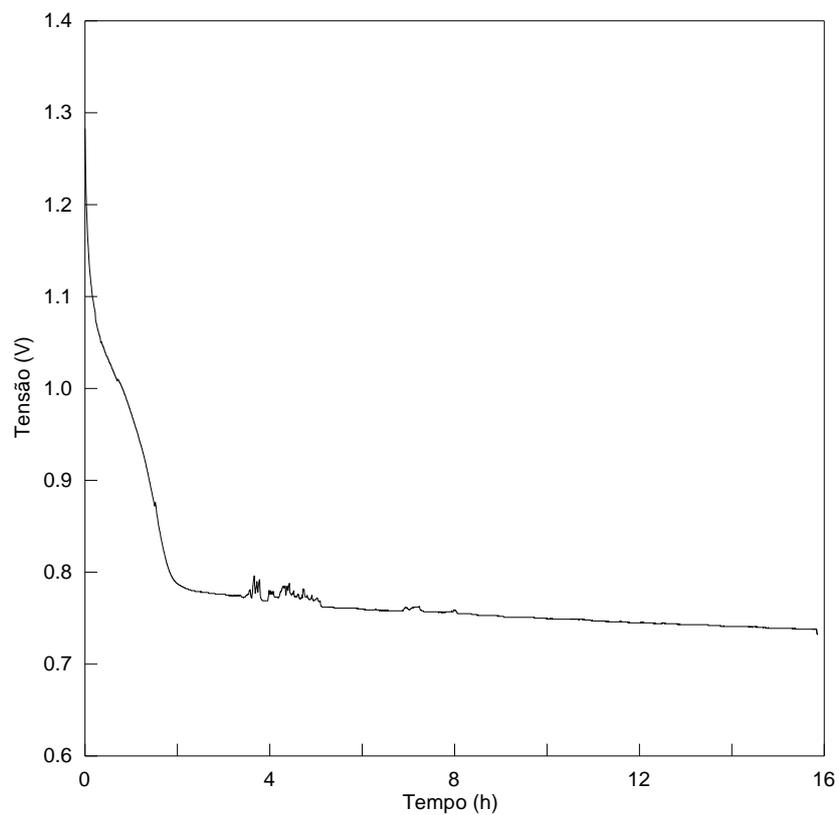
**Figura 6.21** – Teste da bateria operando em circuito aberto com eletrólitos de 3 M ácido sulfúrico e  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio: (a) perfil de capacidade de descarga e (b) curva SOC-OCV.

Durante o teste foi observado que a bateria começa imediatamente a perder tensão ao ser desligada da fonte, com tensão de circuito aberto de 0,8 V e potência de descarga nula. Após um período de 12 h e 24 min com a bateria operando sem carga, foi observado que a taxa de auto descarga da mesma é inferior a 10%. O perfil de tensão em circuito aberto da bateria durante a descarga foi apresentado na Figura 6.20 (b), onde pode ser visto que houve inicialmente uma queda acentuada nos valores de tensão e depois sofreu queda leve até o equilíbrio na faixa de 0,7 a 0,8 V. A elevada resistividade da membrana quando a célula foi operada em circuito aberto indica uma provável queda de eficiência da bateria. Outro fator que pode contribuir para a queda de eficiência é a oxidação do eletrólito  $V^{2+}/V^{3+}$ , pois soluções com  $V^{2+}$  oxidam em presença de ar e no presente experimento os recipientes contendo eletrólitos não foram vedados. Durante a condução desse teste também foi observado o aparecimento de poucas partículas de grafite no eletrólito  $VO^{2+}/VO_2^+$ , mostrando uma leve desintegração do eletrodo positivo. A Figura 6.21 apresenta (a) o perfil de capacidade de descarga da bateria e (b) a curva de tensão em circuito aberto com relação ao estado de carga da bateria durante a descarga.

O outro teste executado em circuito aberto, Teste D, foi em presença de eletrólito composto por 3 M de ácido sulfúrico,  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio e 5% em solução de sódio e magnésio armazenado em dois tanques de 60 ml e submetidos a  $23^\circ\text{C}$ . A bateria foi alimentada por uma fonte de tensão contínua de 1,3 V e carregada até 2,2 V, alcançando sua carga total em um período de 1 h 08 min, após esse período a fonte de carga foi desligada, mantendo as bombas em operação.

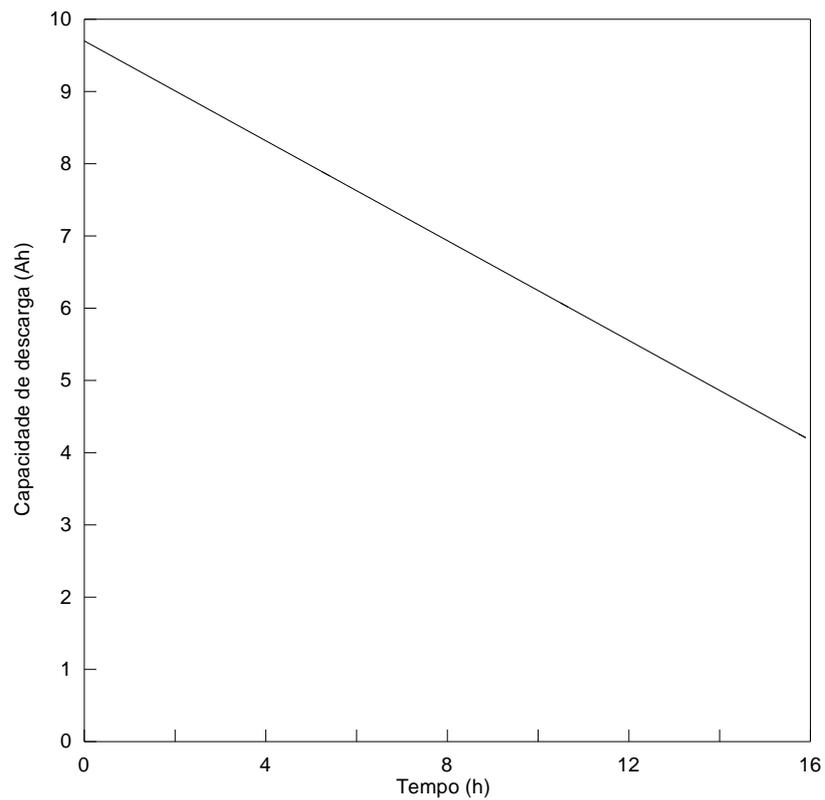


(a)

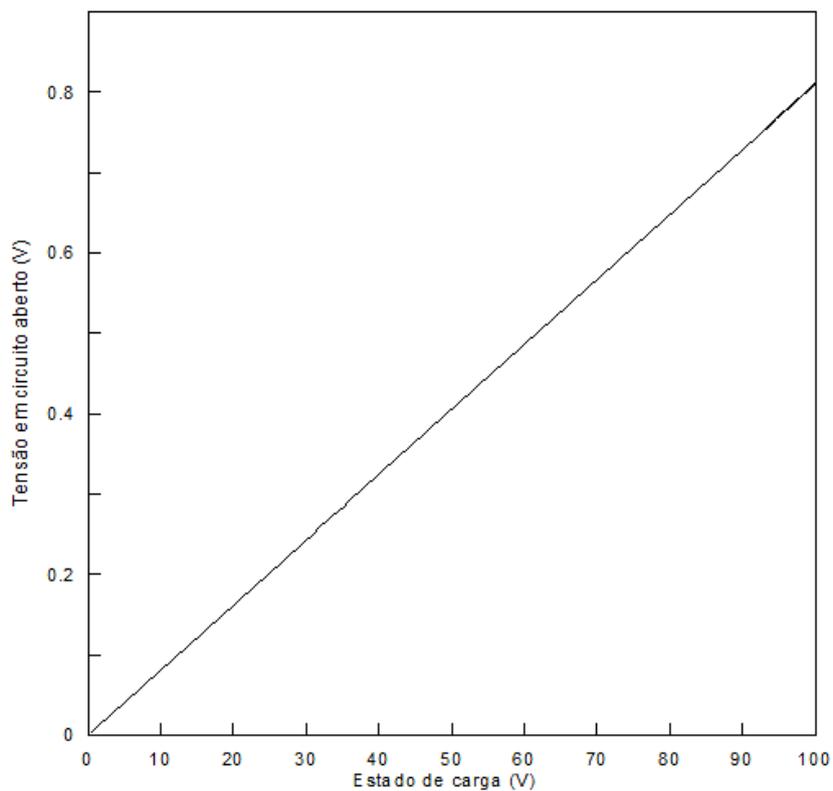


(b)

**Figura 6.22** – Curvas de tensão da bateria operando em circuito aberto com eletrólitos de 3 M ácido sulfúrico,  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio e 5% de sódio e magnésio (a) carga e (b) descarga.



(a)



(b)

**Figura 6.23** – Teste da bateria operando em circuito aberto com eletrólitos de 3 M ácido sulfúrico,  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio e 5% de sódio e magnésio (a) perfil de capacidade de descarga e (b) curva SOC-OCV.

A Figura 6.22 mostra as curvas de tensão da bateria submetida ao eletrólito que obteve adição de sódio e magnésio em condições de carga e descarga. Em comparação com o teste anterior, o perfil de descarga segue o mesmo comportamento, com queda acentuada dos valores de tensão e depois estabilizando e uma faixa de 0,7 a 0,8 V. Porém o perfil de carga apresenta diferença, mostrando que na presença de sódio e magnésio a tensão de carga total é menor do que quando usado o eletrólito de maior pureza e que o tempo necessário para carga total também é muito menor do que na condição anterior. No entanto, para atrelar esse comportamento a adição de sódio e magnésio seria necessário mais estudo.

A bateria foi observada por um período de, aproximadamente, 16 horas, e foi constatado que a taxa de auto descarga da bateria foi menor que 10%. Vale apontar que o teste foi conduzido a uma temperatura ambiente de 23 °C e que a taxa de auto descarga pode ser ainda menor com a diminuição da temperatura do meio, uma vez que já tem estudos que comprovam que ela aumenta em temperaturas elevadas. Foi observado também que, durante o período de teste, a quantidade de partículas de grafite em ambos recipientes de armazenamento de eletrólito aumentou consideravelmente, mostrando um desgaste acentuado do eletrodo e comprometendo a eficiência energética da bateria. A Figura 6.23 mostra: (a) o perfil de descarga da bateria nas condições supracitadas e (b) a curva de tensão com relação ao estado de carga, tendo em vista que a tensão em circuito aberto da bateria foi de 0,8 V.

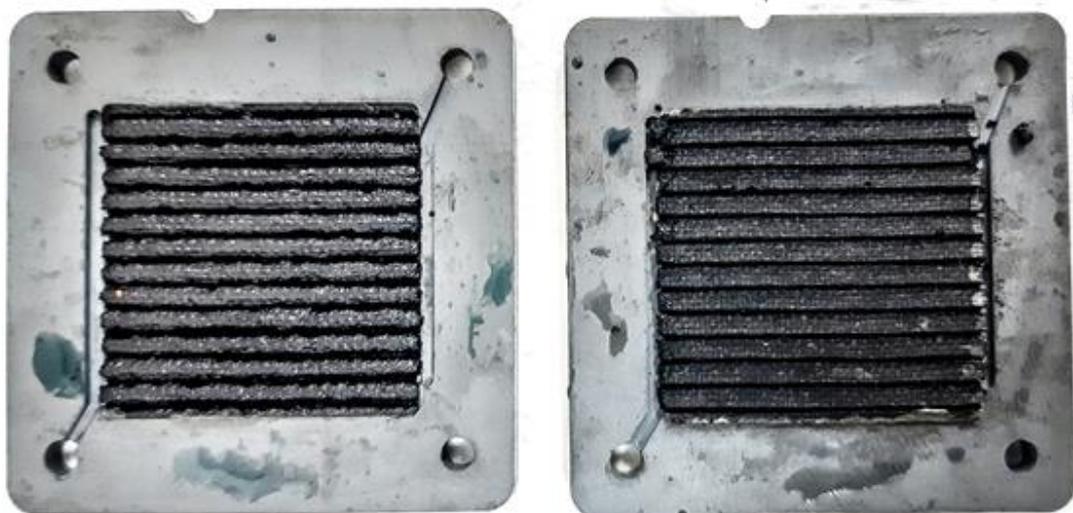
**Tabela VI.4** – Parâmetros da bateria de vanádio operando em circuito aberto

| <b>Parâmetros</b>                | <b>Teste C</b>           | <b>Teste D</b>           |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Superfície do eletrodo           | 10 cm <sup>2</sup>       | 10 cm <sup>2</sup>       |
| Número de células                | 1                        | 1                        |
| Volume dos tanques               | 60 ml                    | 60 ml                    |
| Concentração de vanádio          | 0,114 molL <sup>-1</sup> | 0,114 molL <sup>-1</sup> |
| Concentração de sódio e magnésio | < 0,5%                   | <5%                      |
| Voltagem da pilha                | 0,8 V                    | 0,8 V                    |
| Auto descarga                    | <10%                     | <10%                     |

### 6.3.3 – Desgastes dos componentes da bateria

Após vários testes de carga e descarga, foi observado um sério desgaste nos eletrodos, principalmente em presença do eletrólito com impurezas de sódio e magnésio. Embora a placa de grafite funcionasse bem como eletrodo negativo, em presença do VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> era instável durante o carregamento e se desintegrava lentamente, o que mostra que o material não é adequado para sistemas de grande escala. A Figura 6.24 mostra como ficaram os eletrodos após vários experimentos, sem intervalo para secagem do material. O eletrodo, que é formado por pó de grafite e ligante, teve esse ligante radicalmente atacado em presença do eletrólito VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> com adição de sódio e magnésio, onde em um primeiro momento fez com que o eletrodo alcançasse um aspecto almofadado e depois as partículas de grafite começaram a desintegrar, chegando ao ponto que o eletrólito VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, que normalmente apresenta cor amarela em seu estado de carga total, passou a apresentar uma cor escura, como visto na Figura 5.19. Outro efeito da deterioração dos eletrodos foi a obstrução das canaletas presentes nos eletrodos de grafite, impedindo assim a fluidez do eletrólito no interior da célula. Porém foi observado que após a secagem completa dos eletrodos, o material voltou ao estado inicial de

resistência. Dessa forma, é necessário ter em vista que o eletrodo a ser usado em uma bateria de vanádio precisa ser quimicamente estável em ambientes altamente ácidos, pois os eletrólitos de vanádio são à base de ácidos concentrados.



**Figura 6.24** – Deterioração dos eletrodos após vários ciclos de carga e descarga.



**Figura 6.25** – Eletrólito  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  após deterioração dos eletrodos.

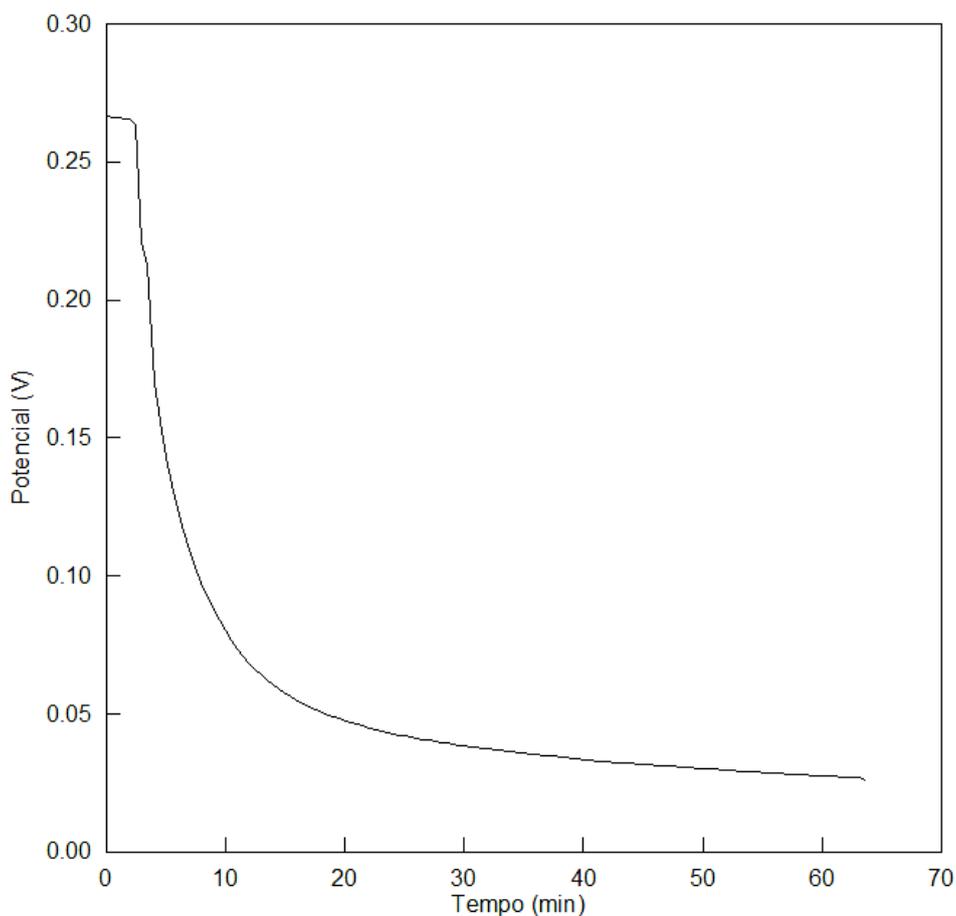
Outro desgaste observado nos componentes da célula foi a superfície do coletor de corrente, como visto na Figura 5.24. O coletor de corrente se trata de uma placa de cobre com revestimento superficial de prata. A camada de prata posta no coletor de corrente serve para aumentar a condutividade da placa, porém a prata é atacada por ácido sulfúrico concentrado e em elevadas temperaturas. Após vários testes de carga e descarga, foi observado que a superfície de prata que cobre o coletor de corrente foi desgastada em alguns pontos, expondo a placa de cobre que compõem o componente. Como as placas de cobre também podem ser atacadas por ácido sulfúrico, espera-se que ocorra uma piora nos desgastes dos coletores de corrente.



**Figura 6.26** – Desgaste na superfície do coletor de corrente.

### 6.3.4 – Limpeza da bateria redox de vanádio

A limpeza da célula foi realizada apenas com água deionizada durante o período de uma hora. Foi observado que após um ciclo de descarga, ao colocar água deionizada para limpar a célula, o perfil de tensão apresenta uma queda lenta. Os primeiros 10 minutos de queda acentuada se refere a limpeza do excesso de eletrólito na célula, pois muita solução embebe os eletrodos e os tecidos de carbono que compõem a célula, no entanto após esse período se observa que a tensão cai lentamente. Esta queda lenta de tensão, possivelmente, está associada à limpeza do tecido de carbono que é formado por vários fios finos de carbono entrelaçados, o que aumenta a área da superfície a ser limpa. A Figura 5.25 apresenta o perfil de tensão durante a limpeza da célula com água deionizada.



**Figura 6.27** – Perfil de tensão durante a limpeza da célula

---

# CAPÍTULO 7

## CONCLUSÕES

---

Neste estudo foram utilizados eletrólitos a base de pentóxido de vanádio e ácido sulfúrico para análise dos testes de voltametria cíclica e de carga e descarga executados em uma bateria de célula única. O católito e o anólito contendo 3 M de ácido sulfúrico foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama e as amostras apresentaram uma concentração total de vanádio de  $0,114 \text{ molL}^{-1}$ . Respeitando a lei de Nernst, os potenciais de meia célula positiva e negativa para a condição de 50% de ambos pares redox  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  e  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  presentes nos eletrólitos foram estimados em 0,88 V para  $E^+$  e -0,26 V para  $E^-$ , obtendo assim o potencial de célula de 1,14 V.

A voltametria cíclica do anólito realizada a taxa de varredura igual a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , a uma faixa de potencial de -1,0 a 0 V, apresentou um pico de redução em torno de -679 mV, sugerindo que a espécie  $\text{V}^{3+}$  foi reduzida a espécie  $\text{V}^{2+}$ , e um pico de oxidação em -423 mV, indicando a reoxidação do  $\text{V}^{2+}$  para  $\text{V}^{3+}$ . Também pôde ser notado um pequeno pico em -875 mV, o que sugere a formação de  $\text{H}_2$  na superfície do eletrodo. Com o aumento da taxa de varredura se observou o deslocamento negativo do pico de potencial catódico e o crescimento dos picos de corrente e potencial, o que sugere que o católito possui características de um sistema quase-reversível. Com a ampliação da faixa de potencial de -0,8 para 1,5 V e taxa de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , pode-se notar a presença de dois picos de redução, indicando as reações de redução  $\text{V}^{5+}$  para  $\text{V}^{4+}$  e de  $\text{V}^{3+}$  para  $\text{V}^{2+}$ , e dois picos de oxidação, representando as reações de oxidação de  $\text{V}^{2+}$  para  $\text{V}^{3+}$  e de  $\text{V}^{4+}$

para  $V^{5+}$ . O voltamograma também apresenta um pico menor próximo a 500 mV que sugere a ocorrência de uma reação eletroquímica, podendo ser associada a formação de bolhas de oxigênio na superfície do eletrodo. A mudança de oxirredução das espécies  $V^{4+}$  para  $V^{3+}$  e vice-versa acontece rapidamente, de forma que não é possível detectar os picos anódicos e catódicos da voltametria com a taxa de varredura utilizada.

A voltametria cíclica do cátólito realizada com taxa de varredura igual a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , a uma faixa de potencial de 0 a 1,2 V, apresentou um pico de redução em torno de 692 mV, sugerindo que a espécie  $V^{5+}$  é reduzida à espécie  $V^{4+}$ , e um pico de oxidação em torno de 1062 mV, indicando a reoxidação do  $V^{4+}$  para  $V^{5+}$ . Nesta mesma condição, o pico de corrente anódico foi encontrado em 105,81 mA e o pico de corrente catódico em 106,97 mA. Com o aumento da taxa de varredura foi observado o crescimento do pico de corrente, porém o pico de potencial não sofreu grandes variações. Tendo em vista que o módulo das correntes de pico anódico e catódico não depende da velocidade de varredura, e que a diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico sofre pouca variação, o sistema é considerado reversível. Analisando em conjunto os voltamogramas dos ânólito e cátólito realizados a taxa de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , temos que o ânólito possui  $\Delta E$  equivalente a 357,14 mV e  $E_{1/2}$  em torno de -572,22 mV, enquanto que o cátólito possui  $\Delta E$  igual a 476,20 mV e  $E_{1/2}$  próximo de 876,9 mV, o que possibilitou estimar a tensão teórica da célula em circuito aberto em aproximadamente 1,45 V.

Uma vez que no processo de produção de pentóxido de vanádio, oriundo de fontes minerais podem haver impurezas associadas ao produto, foram feitos testes de voltametria cíclica com cátólitos de vanádio contendo sódio e magnésio em soluções de 3M e 5M de ácido sulfúrico. Os testes foram conduzidos em uma faixa de potencial de 0 a 1,2 V e taxa de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Os resultados das voltametrias das soluções, contendo 3 M de ácido sulfúrico com adição de 5% de sulfato de sódio e sulfato de magnésio, mostraram

que houve redução do pico de corrente tanto na adição de sulfato de sódio quanto na de sulfato de magnésio, sendo que a redução foi na mesma proporção em ambos casos. Observando os picos de potenciais, não houve alteração do pico de potencial quando adicionado sulfato de magnésio, porém ocorreu uma pequena diferença entre os picos catódico e anódico quando adicionado sulfato de sódio. Com o incremento de sódio e magnésio foi observado um aumento da viscosidade do eletrólito, o que influencia de forma adversa no desempenho da célula pois diminui a condutividade, além de poder aumentar o custo de compra e operações das bombas. Em um período de observação de 35 dias não foi detectado precipitação do vanádio em solução. Em soluções contendo 5 M de ácido sulfúrico e adicionados a 2 M de sulfato de sódio e sulfato de magnésio, foi detectado a formação de cristais e a precipitação de vanádio em soluções saturadas em um período de 15 dias. Logo, a adição de sódio e magnésio afeta de forma negativa a estabilidade do eletrólito em soluções de 5 M de ácido sulfúrico, porém com a diminuição da concentração de ácido sulfúrico é notável a melhora na estabilidade do eletrólito. Ainda há poucos estudos referente a estabilidade do eletrólito com presença de impurezas. Por esse motivo os fabricantes de eletrólito mantêm a indicação de usar pentóxido de vanádio com pureza superior a 98,5%, apesar de muitas impurezas excluídas podem não ter efeito algum no desempenho do eletrólito. Contudo, deve-se ter cuidado com as impurezas, pois um pequeno aumento no nível de impureza pode acarretar um grande impacto nos custos do eletrólito.

Um eletrólito contendo 0,6 M de ácido sulfúrico e íons  $V^{3+}$  como espécie redox ativa também foi submetido a testes de voltametria cíclica em diferentes taxas de varreduras e a faixa de potencial de -1,0 a 0 V. Para uma taxa de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , observou-se que o voltamograma apresenta um pico de redução em torno de -730 mV, sugerindo que a espécie  $V^{3+}$  é reduzida a espécie  $V^{2+}$ , e um pico de oxidação em -426,67

mV, indicando a reoxidação do  $V^{2+}$  para  $V^{3+}$ . Pode-se notar que com o aumento da taxa de varredura tanto os picos de corrente quanto os picos de potencial sofrem pouca variação, sugerindo o aumento da reversibilidade das reações com o aumento da taxa de varredura. Quando a varredura alcança regiões de potências equivalentes a faixa limite da região de equilíbrio da água indicada no diagrama de Pourbaix do sistema V-H<sub>2</sub>O, é possível notar uma diminuição dos picos de corrente, o que indica uma menor polarização do eletrodo. Isso pode ser visto no pico de potencial da oxidação de  $V^{2+}$  para  $V^{3+}$  da Figura 5.10. O mesmo acontece com o anólito a 3 M de ácido sulfúrico.

Os eletrólitos contendo  $0,114 \text{ molL}^{-1}$  de vanádio e 3 M de ácido sulfúrico foram submetidos a teste de carga e descarga em uma bateria de célula única, contendo eletrodos de placas bipolares com canais paralelos de campo de fluxo e membrana seletiva de cátions de perfluorossulfônico. A célula foi carregada até alcançar uma tensão de circuito igual a 2,49 V, correspondendo a 100% do estado de carga, com tempo de carga igual a 4h 48min e tempo de descarga de 12h 24min. A célula foi descarregada através de um resistor de  $1,8 \Omega$  e a tensão interna aparente foi de  $1,0 \Omega$ . A corrente de descarga calculada da célula foi de 0,9 A, com uma tensão de descarga de 1,6 V e potência de descarga igual a 1,4 W. A carga elétrica contida na célula foi calculada em 11 Ah e a energia armazenada foi de 18 Wh. Nessas condições, a eficiência coulômbica obtida foi de 90% e a eficiência de tensão foi 98%, levando a uma eficiência energética de 88%. A elevada eficiência coulômbica pode estar relacionada ao pouco cruzamento dos eletrólitos através da membrana seletiva de cátions e sugere uma baixa auto descarga da célula durante seu período de funcionamento. A alta eficiência de tensão pode ser atribuída a baixa resistividade desta membrana. Para minimizar as perdas ôhmicas nos eletrodos, são usados eletrodos de placa bipolares com canais de campo de fluxo, como a utilizada na célula trabalhada. A eficiência de energia encontrada é compatível com as eficiências

energéticas de outros sistemas de bateria já desenvolvidos. A densidade energética do sistema é de  $65 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , sendo condizente a valores superiores a  $25 \text{ Wh.kg}^{-1}$  confirmados pela literatura.

Outro teste foi realizado com um eletrólito contendo 3 M de ácido sulfúrico e concentração de vanádio desconhecida, armazenado em dois tanques de 86 ml. A bateria foi alimentada a uma fonte de 1,3 V e carregada até 1,8 V. Os resultados obtidos nesse teste durante a descarga da bateria foram de 0,6 A de corrente, 1,1 V de tensão e 0,7 W de potência. A carga elétrica contida na célula foi calculada em 10 Ah e a energia armazenada foi de 11 Wh. A densidade de energia do sistema foi de  $83 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . Nessas condições, a eficiência coulômbica obtida foi de 90% e a eficiência de tensão foi 90%, levando a uma eficiência energética de 81%. Em comparação ao teste anterior houve uma queda de eficiência. Essa queda pode ser atribuída ao tempo gasto em alta tensão de carga, 7h 05 min, que diminui a eficiência de tensão e também ao desgaste dos eletrodos detectado durante o período de teste. Apesar disso, o valor de eficiência energética se mostrou aceitável quando comparado a outros sistemas de armazenamento de energia.

Também foram realizados testes de carga e descarga em circuito aberto com eletrólito de pureza de 99,5% e com esse mesmo eletrólito adicionado 5% em solução de sódio e magnésio. Em ambos os casos os resultados mostraram que a bateria começa imediatamente a perder tensão ao ser desligada da fonte, com uma corrente de descarga em uma faixa de 0,7 a 0,8 A e potência de descarga nula, mostrando que não há diferenças significativas no processo de descarga. Todavia, foi observado que durante o carregamento da célula o teste operando com eletrólito com sódio e magnésio, a tensão de carga total foi menor do que quando usado eletrólito puro, alcançando esse valor em um período de tempo muito menor, o que é condizente com a redução dos picos de potenciais durante os testes de voltametria cíclica quando analisada a adição de sódio.

Porém, tais resultados não são suficientes para apontar todos os efeitos durante a performance da bateria, já que a mesma operou poucos ciclos em presença de eletrólitos com impurezas. Vale lembrar também que um dos efeitos de adição de sódio e magnésio é o aumento da viscosidade e a precipitação do pentóxido de vanádio, o que levará a redução da eficiência da bateria.

Após vários testes de carga e descarga foram detectados desgastes nos eletrodos e coletores de corrente. O desgaste maior foi nas placas bipolares de grafite devido a longos períodos em contato com o católito, onde houve a desintegração da superfície de grafite, chegando ao ponto de obstruir os campos de fluxo e contaminar o católito presente no tanque. Este efeito pode ser chamado de envenenamento do eletrodo e causa a diminuição da reversibilidade de reação, o que leva a redução da tensão obtida da célula devido perdas por sobretensão de ativação, levando a uma queda drástica da eficiência da célula. Outro desgaste observado foi a oxidação da superfície dos coletores de corrente devido ao contato com ácido sulfúrico concentrado presente nos eletrólitos, onde em alguns pontos foi completamente removida a camada fina de prata que cobre a superfície do coletor de corrente. O desgaste na superfície do eletrodo também leva ao aumento de polarização na célula, fazendo com que haja queda na eficiência energética. Tais desgastes chamam atenção para o tipo de materiais que devem ser usados em componentes de células que usam soluções de ácidos concentrados como eletrólitos. Vários estudos foram realizados para testar diferentes materiais para ser usados como eletrodo e o feltro de carbono foi o material que apresentou resultados satisfatórios de eficiência energética quando usado como eletrodos positivo e negativo.

Outra dificuldade enfrentada durante as execuções dos testes foi a produção dos eletrólitos de vanádio a partir do pentóxido de vanádio, pois mesmo seguindo rotas patenteadas, o pentóxido de vanádio se apresentou pouco solúvel em solução de ácido

sulfúrico concentrado. Levando essa realidade para a Vanádio de Maracás, é sugerido que se estude uma rota de produção de eletrólitos de vanádio de alta pureza a partir da solução obtida na etapa de lixiviação, tendo em vista que possivelmente o maior desafio será eliminar o sódio contido na solução, que deve ser evitado para aumentar a estabilidade do eletrólito. Extração por solventes e eletrólise com uso de membrana seletiva são processos que podem simplificar a produção das soluções adequadas para os eletrólitos utilizados em baterias de vanádio, além de proporcionar a diminuição dos custos e dos impactos ambientais, o que deve contribuir no incentivo ao uso das baterias redox de vanádio como sistemas de armazenamento de energia em grande escala.

## REFERÊNCIAS

- ALOTTO, P.; GUARNIERI, M.; MORO, F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 29, p. 325–335, 2014.
- ARISTOV, N.; HABEKOST, A. Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. *World Journal of Chemical Education*, v. 3, n. 5, p. 115–119, 2015.
- BAGOTSKY V.; SKUNDIN A.; VOLFKOVICH Y. *Electrochemical power sources: Batteries, fuel cells and supercapacitors*. 1 ed. United States os America: John Wiley and Sons, p. 372, 2015.
- BARD A.; FAULKNER L. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2 ed. United States os America: John Wiley and Sons, p. 833, 2000.
- BAUER G. et al. Vanadium and vanadium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, n. 27; p. 367-386, 1996.
- CAO, L. et al. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry*, v. 27, n. 5, p. 1269–1291, 2018.
- CASSA, J. et al. Avaliação das alternativas de aproveitamento do minério de ferro-titânio-vanádio de Campo Alegre de Lourdes (Bahia-Brasil). *Econtro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa*, v. 2, n. 461, p 49-77, 1987.
- CHOI, C. et al. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, n. January 2018, p. 263–274, 2017.
- DASSISTI, M. et al. Sustainability of vanadium redox-flow batteries: Benchmarking electrolyte synthesis procedures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 37, p. 16477–16488, 2016.
- GILLIGAN, R.; NIKOLOSKI, A. N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources. *Minerals Engineering*, v. 146, n. October 2019, p. 106106, 2020.
- KAUSAR, N.; MOUSA, A.; SKYLLAS-KAZACOS, M. The Effect of Additives on the High-Temperature Stability of the Vanadium Redox Flow Battery Positive Electrolytes. *ChemElectroChem*, v. 3, n. 2, p. 276–282, 2016.
- KAZACOS, M.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Peformance characteristics of carbono plastic electrodes in the all-vanadium redox cell. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 136, n. 9, p. 2759-2760, 1989.
- MARTINS A.; CASSA J. A precipitação de compostos de vanádio. *Econtro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa*, v. 2, n. 263, p 263-279, 1987.

MEAD, I. International energy outlook 2017. U.S. Energy Information Administration: IEO2017 Reference case. p. 42, 2017.

MENICTAS, C.; SKYLLAS-KAZACOS, M.; LIM, T. M. Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications. 1a. ed. United Kingdom: Woodhead Publishing Series in Energy, 67 v. p. 616, 2015.

MOLCHANOV B. Development and testing of mechanically stable Vanadium redox flow battery. [Degree Thesis]. Arcada, Helsinki; 2016.

MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M. Processing of vanadium: A review. Minerals Engineering, v. 16, n. 9, p. 793–805, 2003.

PAN, F.; WANG, Q. Redox species of redox flow batteries: A review. Molecules, v. 20, n. 11, p. 20499–20517, 2015.

RAHMAN, F.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies. Journal of Power Sources, v. 189, n. 2, p. 1212–1219, 2009.

ROZNYATOVSKAYA, N. et al. Vanadium electrolyte for all-vanadium redox-flow batteries: The effect of the counter ion. Batteries, v. 5, n. 1, p. 1–16, 2019.

RYCHCIK, M.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. Journal of Power Sources, v. 22, n. 1, p. 59–67, 1988.

SHIGETMATSU T. Redox flow battery for energy storage. Sei Technical Review, n. 73, p. 4-13, 2011.

SILVA F.; OGASAWARA T.; CASSA J. Diagramas Eh-pH do sistema V-H<sub>2</sub>O a 25, 60 e 100°C. Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, v. 2, n. 447, p 29-48, 1986.

SINGH, M. et al. Degradation of Carbon Electrodes in the All-Vanadium Redox Flow. ChemSusChem, n. 14, p. 1–13, 2021.

SKYLLAS-KAZACOS, M. All-Wanadium Redox Battery. United States Patent, n. 4,786,567, 1988.

SKYLLAS-KAZACOS, M. High energy density vanadium electrolyte solutions, methods of preparation thereof and all wanadium redox cells and batteries containing high energy wanadium electrolyte solutions. United States Patent, v. 2, n. 12, 2002.

SKYLLAS-KAZACOS, M. et al. Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery – A Review. ChemSusChem, v. 9, n. 13, p. 1521–1543, 2016.

SKYLLAS-KAZACOS, M.; GROSSMITH, F. Efficient vanadium redox flow cell. Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology, v. 134, n. 12, p. 2950-2953, 1987.

SKYLLAS-KAZACOS, M.; KAZACOS, M. State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 20, p. 8822–8827, 2011.

SKYLLAS-KAZACOS, M. et al. Vanadium compound dissolution processes. Patent Application PCT/AU1988/000471, 1988.

SKYLLAS-KAZACOS M.; MCCANN J. Advances in batteries for medium-and large-scale energy storage. 1a. ed. United Kingdom: Woodhead Publishing Series in Energy, 67 v. Chapter 10, Vanadium redox flow batteries (VRBs) for medium- and large-scale energy storage. p. 328-385, 2015

SOARES, A., DE ANDRADE LIMA, L. Caracterização do Rejeito de Lixiviação da Usina da Vanádio de Maracás S/A. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v. 1, n. 71, p. 1–13, 2019.

SUM, E.; RYCHCIK, M.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery. *Journal of Power Sources*, v. 16, n. 2, p. 85–95, 1985.

SUM, E.; SKYLLAS-KAZACOS, M. A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications. *Journal of Power Sources*, v. 15, n. 2–3, p. 179–190, 1985.

ULAGANATHAN, M. et al. Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries. *Advanced Materials Interfaces*, v. 3, n. 1, 2016.

VISWANATHAN, V. et al. Cost and performance model for redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 1040–1051, 2014.

WU, X. et al. Electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Pure and Applied Chemistry*, v. 86, n. 5, p. 661–669, 2014.

YE, R. et al. Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Technology Review. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, v. 15, n. 1, p. 1–21, 2018.

ZHANG, H.; LI, X.; ZHANG, J. Redox flow batteries: Fundamentals and applications. 1 ed. Canada: CRC Press, p. 432, 2017.