

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**DESEMPENHO DE BATERIAS NÍQUEL-FERRO EM BAIXAS  
TEMPERATURAS E NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE  
DA ÁGUA UTILIZANDO ELETRÓLITO HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO  
COMPOSTO COM LÍQUIDO IÔNICO**

Clauber André Ferasso

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre  
2024

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**DESEMPENHO DE BATERIAS NÍQUEL-FERRO EM BAIXAS  
TEMPERATURAS E NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE  
DA ÁGUA UTILIZANDO ELETRÓLITO HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO  
COMPOSTO COM LÍQUIDO IÔNICO**

Clauber André Ferasso

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M (UFRGS), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre  
2024

Esta Tese foi julgada adequada para o título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca examinadora

---

Orientador Prof. Dr. Ing. Lício Schaeffer  
LdTM/ CBCM/UFRGS

---

Coorientador Prof. Dr. Jeferson Diehl de Oliveira

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Halston Jose Mozetic  
SEDETEC/ UFRGS

---

Profª. Dra. Jacqueline Biancon Copetti  
PPGEM/ UNISINOS

---

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler  
GIMSCOP/ LACIP/ UFRGS

---

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels  
PPGMEC/ UCS  
(Suplente)

---

Prof. Dr. Rodrigo, de Lemos Peroni  
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

## RESUMO

O aumento e diversificação da malha energética, assim como a busca por geração de energias renováveis, traz a necessidade do estudo de novas tecnologias e do implemento das já existentes. Nesse contexto, o presente trabalho teve como foco a bateria Ni-Fe (níquel-ferro) como dispositivo para armazenamento e geração de energia sustentável. A bateria Ni-Fe foi desenvolvida a décadas e nos últimos anos trabalhos de pesquisas referente a este tema vem se destacando. Com relação ao armazenamento, foi dado ênfase na potencialização do eletrólito por meio da adição de líquido iônico (LI) a fim de melhorar o processo de carga e descarga em baixas temperaturas; já para a geração de energia, foram testados os eletrodos Ni-Fe para geração de hidrogênio através da eletrólise da água. Ambos os experimentos foram conduzidos com a adição do LI Tetrafluoroborato de 1-butil-3-Metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>). Para a análise da eficiência de carga e descarga foram utilizadas cinco baterias, sendo adicionado aos eletrólitos o LI BMI.BF<sub>4</sub> em diferentes quantidades: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g, e, também, testado o eletrólito padrão, composto com 30 % de KOH. As baterias foram carregadas a 1 Ah e descarregadas com carga de 1 Ω. O processo de carga e descarga ocorreu com a exposição dos eletrólitos em quatro temperaturas, sendo -10 °C, 0 °C, 10 °C e 20 °C. Os resultados mostraram que a adição do LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito de baterias Ni-Fe pode ser uma forma de potencializar a condutividade iônica em baixas temperaturas, sendo a adição de 0,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> que resultou na melhor composição proposta, aumentando o tempo de descarga e reduzindo a queda de tensão. Portanto, identificou-se uma melhora no desempenho das baterias Ni-Fe, podendo representar um avanço para o armazenamento de energia. Os experimentos para a geração de hidrogênio através da eletrólise da água, fazendo uso dos eletrodos de Ni-Fe, consistiram na análise dos eletrodos distando 20 e 40 mm. Para cada caso proposto foram utilizados o eletrólito padrão e o eletrólito com adição de 2,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> e foram aplicadas as densidades de corrente elétrica de 0,5; 1,0 e 1,5 A. Foi possível identificar que a velocidade vertical e a produção das bolhas aumentam quando adicionado o LI BMI.BF<sub>4</sub>, ou seja, maior produção de hidrogênio, sendo mais favorável quando o espaçamento entre os eletrodos é de 20 mm. Dessa forma, pode-se identificar que a adição de LI BMI.BF<sub>4</sub> pode aumentar a geração de hidrogênio através da eletrólise da água, com eletrodos Ni-Fe, representando um possível avanço na geração de energia renovável.

Palavras-chave: Bateria Ni-Fe. Eletrólito. LI BMI.BF<sub>4</sub>. Eletrólise. Hidrogênio.

## ABSTRACT

The increase and diversification of the energy grid, as well as the search for the generation of renewable energy, brings with it the need to study new technologies and implement existing ones. In this context, the present work focused on the Ni-Fe (nickel-iron) battery as a device for storing and generating sustainable energy. The Ni-Fe battery has been developed over decades and in recent years research work on this topic has been highlighted. Regarding storage, emphasis was placed on enhancing the electrolyte through the addition of ionic liquid (IL) in order to improve the charging and discharging process at low temperatures; As for energy generation, Ni-Fe electrodes were tested for hydrogen generation through water electrolysis. Both experiments were prolonged with the addition of LI 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate (BMI.BF<sub>4</sub>). To analyze the charging and discharging efficiency, five batteries were used, with LI BMI.BF<sub>4</sub> being added to the electrolytes in different quantities: 0.5; 1.0; 1.5 and 2.0 g, and the standard electrolyte, composed of 30% KOH, was also tested. The batteries were charged to 1 Ah and discharged to 1 Ω. The charging and discharging process occurred with the exposure of electrolytes at four temperatures, namely -10 °C, 0 °C, 10 °C and 20 °C. The results showed that the addition of LI BMI.BF<sub>4</sub> to the electrolyte of Ni-Fe batteries can be a way to enhance ionic conductivity at low temperatures, with the addition of 0.5 g of LI BMI.BF<sub>4</sub> resulting in the best proposed composition, increasing discharge time and reducing voltage drop. Therefore, an improvement in the performance of Ni-Fe batteries was identified, which could represent an advance for energy storage. The experiments for the generation of hydrogen through water electrolysis, using Ni-Fe electrodes, consisted of analyzing electrodes 20 and 40 mm apart. For each proposed case, the standard electrolyte and the electrolyte with the addition of 2.5 g of LI BMI.BF<sub>4</sub> were used and electrical current densities of 0.5 were applied; 1.0 and 1.5 A. It was possible to identify that the vertical speed and bubble production increase when LI BMI.BF<sub>4</sub> is added, that is, greater hydrogen production, being more favorable when the spacing between the electrodes is 20 mm. In this way, it can be identified that the addition of LI BMI.BF<sub>4</sub> can increase hydrogen generation through water electrolysis, with Ni-Fe electrodes, representing a possible advance in the generation of renewable energy.

Keywords: Ni-Fe Battery. Electrolyte. LI BMI.BF<sub>4</sub>. Electrolysis. Hydrogen.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas da pesquisa.....	17
Figura 2: Tipos de baterias primárias e secundárias .....	19
Figura 3: Implantações anuais de baterias, capacidade de potência elétrica e custo .....	23
Figura 4: Configuração de baterias Chumbo Ácido .....	26
Figura 5: Vantagens e desvantagens da bateria chumbo ácido .....	28
Figura 6: Pesquisas acerca de baterias de íon de lítio e outras baterias entre 2006 e 2019 .....	31
Figura 7: Evolução da bateria de Íons de Lítio .....	32
Figura 8: Vantagens e desvantagens da bateria de Íons de Lítio .....	33
Figura 9: Níveis macro e microscópico do ligante polimérico .....	35
Figura 10: Níveis micro e macroscópico do ligante polimérico da bateria de íons de lítio .....	36
Figura 11: Representação de uma bateria Ni-Fe.....	38
Figura 12: Especificações técnicas de modelos de baterias Ni-Fe .....	39
Figura 13: Princípios do funcionamento da bateria Ni-Fe.....	41
Figura 14: Curva típica de carga e descarga de bateria Ni-Fe em temperatura de 25 °C .....	42
Figura 15: Estrutura da célula da bateria Ni-Fe de 1,2 V .....	43
Figura 16: Vantagens e desvantagens da bateria Ni-Fe.....	45
Figura 17: Processo de geração e armazenamento de energia em baterias Ni-Fe no verão .....	45
Figura 18: Processo de geração e armazenamento de energia em baterias Ni-Fe no inverno .....	46
Figura 19: Condutividade iônica do BMI.BF <sub>4</sub> a 30-70 ° C .....	49
Figura 20: Bateria Ni-Fe e eletrólito KOH utilizados no estudo com e sem invólucro .....	58
Figura 21: Recipientes utilizados no estudo .....	59
Figura 22: Conjunto de recipientes de vidro e mangueiras para circulação do fluido .....	59
Figura 23: Estrutura do líquido iônico BMI.BF <sub>4</sub> .....	60
Figura 24: Experimento para geração de hidrogênio .....	61
Figura 25: Banho termostático com mangueiras conectadas.....	62
Figura 26: Fonte de tensão e processo de carga da bateria .....	63
Figura 27: Resistores e processo de descarga da bateria .....	63
Figura 28: Equipamento de coleta de dados .....	63
Figura 29: Fluxograma da pesquisa .....	64
Figura 30: Experimento da carga e descarga da bateria Ni-Fe .....	66
Figura 31: Croquis dos cenários testados .....	67
Figura 32: Esquema representativo do experimento de carga e descarga .....	68
Figura 33: Esquema representativo dos cenários do experimento de geração de H <sub>2</sub> .....	69

Figura 34: Esquema representativo do experimento da eletrólise .....	70
Figura 35: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% .....	72
Figura 36: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% + 0,5g LI .....	73
Figura 37: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% + 1,0g LI .....	74
Figura 38: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% + 1,5g LI .....	75
Figura 39: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% + 2,0g LI x .....	76
Figura 40: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a -10°C .....	77
Figura 41: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a 0°C .....	78
Figura 42: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a 10°C .....	78
Figura 43: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a 20°C .....	79
Figura 44: Variação da resistência elétrica nas temperaturas de -10°C, 0°C, 10°C e 20°C e eletrólito KOH 30% .....	79
Figura 45: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 20 mm e eletrólito de 30% de KOH .....	81
Figura 46: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 20 mm e eletrólito de 30% de KOH e adição de 2,5 g de LI .....	82
Figura 47: Velocidades dos movimentos rotacionais das bolhas de hidrogênio em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF <sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 20 mm, para diferentes densidades de corrente elétrica .....	83
Figura 48: Vorticidade em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF <sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 20 mm para diferentes densidades de corrente elétrica .....	85
Figura 49: Campo de velocidade das bolhas de hidrogênio no eletrólito padrão e com adição de LI BMI.BF <sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 20 mm .....	86
Figura 50: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 40 mm e eletrólito de 30% de KOH .....	88
Figura 51: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 40 mm e eletrólito de 30% de KOH e adição de 2,5 g de LI .....	89

Figura 52: Velocidades dos movimentos rotacionais das bolhas de hidrogênio em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF <sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 40 mm, para diferentes densidades de corrente elétrica .....	90
Figura 53: Vorticidade em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF <sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 40 mm para diferentes densidades de corrente elétrica .....	92
Figura 54: Campo de velocidade das bolhas de hidrogênio no eletrólito padrão e com adição de LI BMI.BF <sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 40 mm.....	93



**LISTA DE QUADROS**

Quadro 1: Cenários definidos para o experimento de carga e descarga da bateria .....	66
Quadro 2: Cenários definidos para o experimento de geração de hidrogênio .....	69

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Comparação de tecnologias das principais baterias .....	22
Tabela 2: Análise técnica-econômica de dispositivos de armazenamento de energia .....	44
Tabela 3: Comparativo poder calorífico hidrogênio com diferentes combustíveis .....	51

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMI.BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-Metilimidazólio
BM	Gerador de biomassa
CC	Corrente Contínua
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CV	Tensão Contínua
DPIV	Velocimetria de Imagem de Partículas Digital ( <i>Digital Particle Image Velocimetry</i> )
FNC	Níquel Cádmio com Composto de Fibra ( <i>Fiber Nickel-Cadmium</i> )
FSI	2fluorossulfonil imida
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
KOH	Hidróxido de Potássio
LDV	Velocimetria Laser Doppler ( <i>Laser Doppler Velocimetry</i> )
LI	Líquido Iônico
LiCoO <sub>2</sub>	Dióxido de Lítio Cobalto
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de Manganês de Lítio
LiNi <sub>x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	Óxido de Cobalto de Níquel-Lítio
LiPF <sub>6</sub>	hexafluorofosfato de lítio
n	Número de Elétrons
Nafion	fluoropolímero-copolímero
NF 10-S	Níquel Ferro 10 Ampéres
Ni-Cd	Níquel-Cádmio
Ni-Fe	Níquel-Ferro
Ni-MH	Níquel-Hidreto Metálico
Ni-Zn	Níquel-Zinco
NS	Nanosílica
O <sub>2</sub>	Oxigênio
Ox	Espécime Oxidada
Pb-Ac	Chumbo-Ácido
PbO <sub>2</sub>	Dióxido de Chumbo

Pb-Sb	Chumbo-Antimônio
PCM	Material de Mudança de Fase ( <i>Phase Change Material</i> )
PD	Profundidade de Descarga
PEM	Membrana para Troca de Prótons ( <i>Proton Exchange Membrane</i> )
PIV	Velocimetria de Imagem de Partículas ( <i>Particle Image Velocimetry</i> )
PLA	Ácido Polilático
ppm	Partes por milhão
PTFE	Polímero Politetrafluoretileno
PV	Painel fotofotovoltaico
Red	Espécime Reduzida
REDOX	Reações de Redução – Oxidação
SiO <sub>x</sub>	Oxido de Silício
SOC	Estado de Carga ( <i>State of Charge</i> )
SOE	Eletrólise de Oxido Sólido ( <i>Solid Oxide Electrolyzers</i> )
TBA	Hidratado de Turnbull
Teflon	Politetrafluoretano
TFSI	2trifluorometanossulfonil imida
UPS	Fonte de Alimentação Ininterrupta ( <i>Uninterruptible Power Supply</i> )
VLA	Regulado por válvula ( <i>Valve Lead Acid</i> )
VRLA	Regulado por válvula selada ( <i>Valve Regulated Lead Acid</i> )
Zn (OH)	Hidróxido de Zinco

### LISTA DE SÍMBOLOS

a	Altura do invólucro da bateria	[mm]
d	Distância de análise	[mm]
E	Energia elétrica	[Wh]
F	Constante de Faraday 9.6485,3	[°C/mol]
I	Corrente elétrica	[A]
l	Largura do invólucro da bateria	[mm]
m	Massa	[kg]
n	Número de Elétrons Livres	[-]
P	Potência elétrica	[W]
R	Resistência elétrica	[Ω]
R <sub>E</sub>	Constante Universal dos Gases 8,314	[J/(mol·K)]
s	Espessura do invólucro da bateria	[mm]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[h]
V	Tensão elétrica	[V]
v	Volume	[l]
v <sub>0</sub>	Velocidade vertical	[mm/s]
V <sub>Rev</sub>	Voltagem reversível	[V]
z	Número de mols de elétrons transferidos por mol de hidrogênio	[mol]

### LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

ΔG	Varição da Energia Livre de Gibbs	[kJ]
----	-----------------------------------	------

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS .....	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos .....	16
1.2	FLUXOGRAMA DE TRABALHO .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1	BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO .....	25
2.2	BATERIAS ÍONS DE LÍTIO .....	30
2.3	BATERIAS DE NÍQUEL-FERRO .....	37
2.4	LÍQUIDOS IÔNICOS .....	47
2.5	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	50
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>56</b>
3.1	MATERIAIS E QUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	56
3.1.1	Célula de bateria Ni-Fe .....	57
3.1.2	Recipientes para circulação do fluido refrigerante .....	58
3.1.3	Líquido iônico.....	59
3.1.4	Eletrolizador.....	60
3.1.5	Equipamentos utilizados .....	61
3.2	ETAPAS DO ESTUDO .....	64
3.2.1	Experimento para análise da eficiência da bateria Ni-Fe .....	65
3.2.2	Experimento para geração de hidrogênio pela eletrólise da água ..	68
3.2.3	Método do fluxo óptico .....	70
<b>4</b>	<b>ANÁLISE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>72</b>
4.1	PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA DA BATERIA DE NI-FE EM DIFERENTES TEMPERATURAS .....	72
4.2	GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA ELETRÓLISE DA ÁGUA .....	80
4.2.1	Eletrodo com espaçamento de 20 mm.....	80
4.2.2	Eletrodo com espaçamento de 40 mm.....	87
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>95</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>102</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>113</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade, em conjunto com o surgimento de novas tecnologias que demandam o uso de energia elétrica, intensificaram a necessidade de diversificação da malha energética. Essa diversificação também se deu pela inserção de fontes de energia renovável, as quais dependem de fatores sazonais para sua geração, como o clima, aumentando, com isso, a demanda por armazenamento de energia para posterior consumo. Assim, dispositivos armazenadores, como baterias, têm sido foco de estudos para aprimoramento de suas características de desempenho, eficiência, custo, entre outros aspectos (MASEBINU et al., 2017). O armazenamento de energia é tão essencial quanto a geração de energia renovável. A escolha dos materiais utilizados na produção de baterias é de extrema relevância, uma vez que, materiais raros não são adequados para uma prática de produção em massa destes dispositivos, pois não atenderão a demanda devido a disponibilidade do material ou pelo custo elevado. Por isso, é de suma importância o estudo de materiais e baterias com a perspectiva de atender o mercado de energia renovável de modo eficiente, que não comprometa o meio ambiente e que apresente custo reduzido (BORAH et al., 2020).

Desenvolver um sistema de armazenamento de energia adequado para todas as aplicações é complexo, já que nenhum sistema pode fornecer simultaneamente o menor custo operacional e de aquisição, com alta eficiência, bem como maior tempo de vida, alta potência e excelente densidade de energia (KONDOH et al., 2000). De acordo com BloombergNEF (2019), a relação do custo entre a geração de energia fóssil, em função da renovável, está diminuindo e, até 2030, poderá reduzir ainda mais, favorecendo a geração em nível global. Para tanto, o armazenamento desta energia se faz necessário, principalmente quando uma parcela significativa do fornecimento provém de fontes naturais, como solar e eólica, que apresentam variações de produção sazonais, por exemplo.

A eficiência da produção de energia através de sistemas fotovoltaicos, por exemplo, depende da radiação solar disponível de modo instantâneo. Essa variável pode ser facilmente alterada por mudanças climáticas ou, ainda, quando a energia gerada durante o dia precisa ser armazenada para ser utilizada durante a noite. Esses fatores potencializam a necessidade do uso de baterias (OGUNNIYIO; PIENAAR, 2017).

A smart grid (rede inteligente) utiliza tecnologia da informação, comunicação de dados, segurança cibernética, e inteligência computacional para criar um sistema avançado e seguro de distribuição de energia automatizada, confiável e eficiente, desde a geração de diferentes formas, hídrica, eólica e solar até a rede consumidora. Dependendo do requisito, na integração da energia renovável pode requer um sistema de armazenamento como baterias que possam armazenar uma grande quantidade de energia (ZHAO et al., 2023; CHATZIGEORGIOU et al., 2024).

A bateria de níquel-ferro (Ni-Fe), desenvolvida por Thomas Edison no início dos anos 1900, consiste em hidróxido de níquel como eletrodo positivo, ferro como eletrodo negativo e uma solução de hidróxido de potássio (KOH) (RAMINOSOA et al., 2022). Apesar da crença de Edison de que a bateria Ni-Fe poderia substituir as de chumbo-ácido, ela perdeu participação de mercado no final dos anos 1970. No entanto, pesquisas recentes reacenderam o interesse em baterias de Ni-Fe, especialmente no contexto do armazenamento de energia elétrica gerada por meio de células fotovoltaicas (IRANZO; MULDER, 2021).

Estudos mostraram que as baterias Ni-Fe podem ser utilizadas para armazenamento de energia de curto e longo prazo, com a capacidade de reter 25% a mais do que sua carga nominal e desempenho aceitável como eletrolisador (BARTON et al., 2020). Além disso, os avanços na tecnologia de baterias de Ni-Fe, como o uso de hidróxidos duplos em camadas de Ni-Fe, mostraram resultados promissores no aprimoramento do desempenho positivo do eletrodo, na redução dos custos de material e na melhoria da eficiência geral (LI et al., 2021). Esses desenvolvimentos tornam as baterias Ni-Fe uma opção viável para armazenar energia elétrica em várias aplicações, como por exemplo veículos elétricos e máquinas industriais (AZIZI, 2020).

A bateria Ni-Fe opera com diferentes desempenhos, desta forma alterando sua eficiência. Em um cenário onde a temperatura de operação é, em média, 40°C, as curvas de carga e descarga sugerem uma eficiência superior quando comparada as mesmas curvas em temperaturas negativas ou próximas a 0°C (SHUKLA, 2011). O escasso número de experimentos que avaliam ou demonstram o comportamento da bateria Ni-Fe em temperaturas que variam de -10°C a 20°C, motivou o desenvolvimento deste trabalho, trazendo maiores informações e solidificando esse tema através de experimentos que geram resultados e conhecimento.



É possível identificar estudos sendo desenvolvidos para a análise do comportamento de carga e descarga desses dispositivos, com o intuito de melhorar seu desempenho. Abarro et al. (2023) avaliaram as taxas de carga e descarga modificando o material ativo com técnicas como: inclusão de nanopartículas à base de Fe deficientes em oxigênio, dopantes de íons metálicos de alta valência ou terras raras. No Brasil, segundo o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDS), há boas perspectivas para o mercado de baterias, principalmente automotivas, se considerado o padrão tecnológico vigente e o padrão tecnológico que vem sendo utilizado globalmente nos veículos elétricos e híbridos (MDIC, 2023). Outra utilização para os eletrodos e eletrólito (KOH) da bateria Ni-Fe é para geração de hidrogênio ( $H_2$ ) através da eletrólise da água, processo sem poluentes e com alto grau de pureza (KUMAR; HIMABINDU, 2019). Em termos de sustentabilidade e impacto ambiental, a produção de hidrogênio a partir de fontes de energias renováveis libera apenas oxigênio ( $O_2$ ) como subproduto, sem quaisquer emissões de carbono. O  $H_2$  é considerado um dos elementos mais promissores para produção de energia limpa e sustentável, possuindo propriedades relevantes, como a capacidade de transportar ou ser portador de energia com alta densidade (SAFRONOVA et al., 2023).

Os Líquidos Iônicos (LI) vêm ao encontro deste tema, a fim de contribuir com a produção de  $H_2$  e com a nova geração de armazenadores. São sais fundidos abaixo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo constituídos por espécies iônicas, cátions e ânions. Os LI são considerados solventes verdes, possuem baixa ou nenhuma pressão de vapor e uma elevada estabilidade química. Suas propriedades físico-químicas possibilitam seu emprego em várias reações químicas, principalmente pelo fato de poderem ser reciclados (KUMAR; HIMABINDU, 2019).

Com o intuito de contribuir para pesquisas acerca do desenvolvimento de armazenadores de energia, foram realizados experimentos específicos em uma bateria Ni-Fe imersa em um eletrólito composto por KOH e Líquido Iônico, com quantidades adotadas de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g, expondo o dispositivo a variações de ambientes com temperatura de  $-10,0$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , avaliando seu comportamento de operação através das curvas de carga e descarga geradas para cada cenário. A escolha destas temperaturas foi devido aos problemas ocorridos na operação da bateria em baixas temperaturas, como a elevada queda de tensão que limita ou até mesmo anula o processo de descarga. Adicionalmente, foi realizada eletrólise da água para geração de hidrogênio utilizando os eletrodos Ni-Fe e eletrólito KOH e LI BMI.BF<sub>4</sub>, com espaçamento entre eletrodos de 20 mm e 40 mm. As bolhas de  $H_2$  foram gravadas e

armazenadas, tratadas com o *software* Matlab e Photoshop. O trabalho utilizou o método de fluxo ótico (*optical flow*) como forma de visualização das bolhas e campos de velocidade.

É importante destacar o ineditismo e inovação dessa pesquisa ao investigar o comportamento das baterias Ni-Fe com eletrólitos compostos por KOH e Líquidos Iônicos (LI), uma combinação pouco explorada que pode melhorar a eficiência e reduzir custos. Adicionalmente, avaliar o desempenho dessas baterias em temperaturas extremas (-10°C, 0°C, 10°C e 20°C), uma área com poucas pesquisas, é crucial para aplicações em climas rigorosos. A pesquisa também explora a produção sustentável de hidrogênio usando eletrodos Ni-Fe e eletrólitos específicos, destacando o impacto ambiental positivo ao gerar esse gás sem emissões de carbono. A utilização do método de fluxo ótico (*optical flow*) para visualização das bolhas de hidrogênio oferece uma abordagem inovadora para analisar a eficiência da eletrólise. Com experimentos que variam a composição do eletrólito e condições de operação, foram comparadas, de forma detalhada, as curvas de carga e descarga. Não menos relevante, destaca-se que essas inovações têm potencial para influenciar futuras pesquisas e aplicações práticas no mercado de energia renovável e armazenamento eficiente.

## 1.1 OBJETIVOS

A seguir serão apresentados os objetivos gerais e específicos traçados para esta pesquisa.

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é analisar o comportamento de carga e descarga de baterias Níquel-Ferro quando expostas às temperaturas de -10,0 e 20 °C, utilizando eletrólito (KOH) com adição de líquido iônico (LI) do tipo BMI.BF<sub>4</sub> como meio de condução iônica e para produção de hidrogênio, através da eletrólise da água.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos foram analisados:

- avaliar processos de carga e descarga da bateria Ni-Fe para diferentes temperaturas;
- verificar a influência de diferentes quantidades de líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> adicionado ao eletrólito nos processos de carga e descarga;
- Identificar a dosagem da solução de eletrólito KOH e do líquido iônico que apresente melhor resultado para a bateria Ni-Fe nas temperaturas estudadas;
- realizar a produção de hidrogênio utilizando os eletrodos da bateria Ni-Fe e o eletrólito KOH para eletrólise da água;
- comparar os resultados na geração de hidrogênio com adição de líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> no eletrólito.

## 1.2 FLUXOGRAMA DE TRABALHO

O fluxograma do trabalho seguiu as etapas apresentadas na Figura 1.

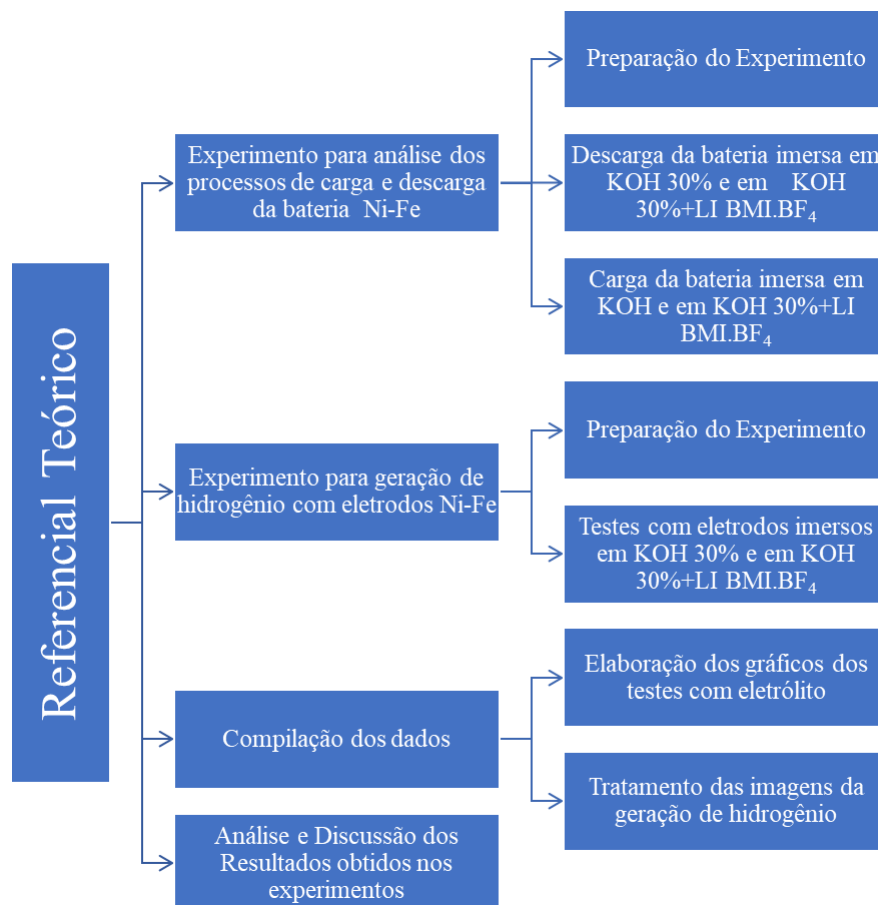


Figura 1: Etapas da pesquisa

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A energia elétrica desempenha um importante papel para a evolução da sociedade, tanto no aspecto humano, quanto no econômico. Pode ser amplamente aplicada e ser facilmente convertida em luz, calor ou energia mecânica. Um problema geral, no entanto, é a forma de armazenamento (KIEHNE, 2003). Tão importantes quanto as usinas geradoras, outros sistemas compactos como as pilhas e baterias, fornecem energia à sociedade moderna, alimentando eletrodomésticos, utensílios e até mesmo veículos. Esses dispositivos são exemplos de fontes geradoras que convertem a energia química em energia elétrica (SILVA; CARRIELO, 2011).

De acordo com Reddy e Linden (2011), o armazenamento de energia elétrica requer sua conversão em baterias. Os autores definem bateria como um dispositivo que converte a energia química contida em seus materiais ativos, diretamente em energia elétrica, por meio de uma reação eletroquímica de redução e oxidação (REDOX). Enquanto o termo bateria é frequentemente usado, a unidade eletroquímica básica a ser referida é célula ou pilha. Uma bateria consiste em uma ou mais células, conectadas em série ou paralelo, ou ambas, dependendo da tensão e corrente de saída desejadas (KONDOH et al., 2000).

A pesquisa em baterias é um campo que avança rapidamente devido às inovações tecnológicas e demandas industriais. Existem vários tipos e tamanhos de baterias em todo o mundo. A origem da palavra é Francesa: *batterie*, termo usado pela primeira vez por Benjamin Franklin, em 1748, quando tentou descrever as múltiplas células eletroquímicas que estavam conectadas. É um termo militar que se refere a um grupo de canhões operando juntos. Desde que foram criadas, as baterias mudaram o design e a forma de uso. Mesmo atendendo a uma grande variedade de dispositivos, melhorias são necessárias para aumentar a capacidade, confiabilidade e segurança (SCHISMENOS et al., 2021).

A energia de compostos químicos atua como meio de armazenamento e, durante a descarga, ocorre um processo químico que gera energia, a qual pode ser extraída da bateria na forma de corrente elétrica, em uma determinada tensão elétrica. Para alguns modelos de baterias, este processo pode ser invertido e a bateria pode ser recarregada, ou seja, a inserção de energia elétrica pode restaurar a composição química que contém maior energia e pode restabelecer estreitamente as estruturas originais no interior do dispositivo (REDDY; LINDEN, 2011).

Existem dois sistemas de baterias diferentes:

- Baterias primárias: projetadas para converter a energia química em energia elétrica apenas uma vez. Exemplo: pilha de zinco/dióxido de manganês.
- Baterias secundárias: são conversores reversíveis de energia e projetadas para descargas e cargas repetidas. São sistemas eletroquímicos de armazenamento genuíno. Exemplo: bateria chumbo ácido (Pb-Ac) e baterias de íons de lítio.

Na Figura 2 são apresentados os principais tipos baterias existentes, sendo que as baterias ou pilhas primárias podem ser compostas por óxidos metálicos, metais puros ou combinações de metais e substâncias de fases diferentes. Já os dispositivos secundários podem ser encontrados nas mais variadas combinações de íons metálicos, poli-metais, polímeros, cerâmicas e até mesmo ácido-metais.

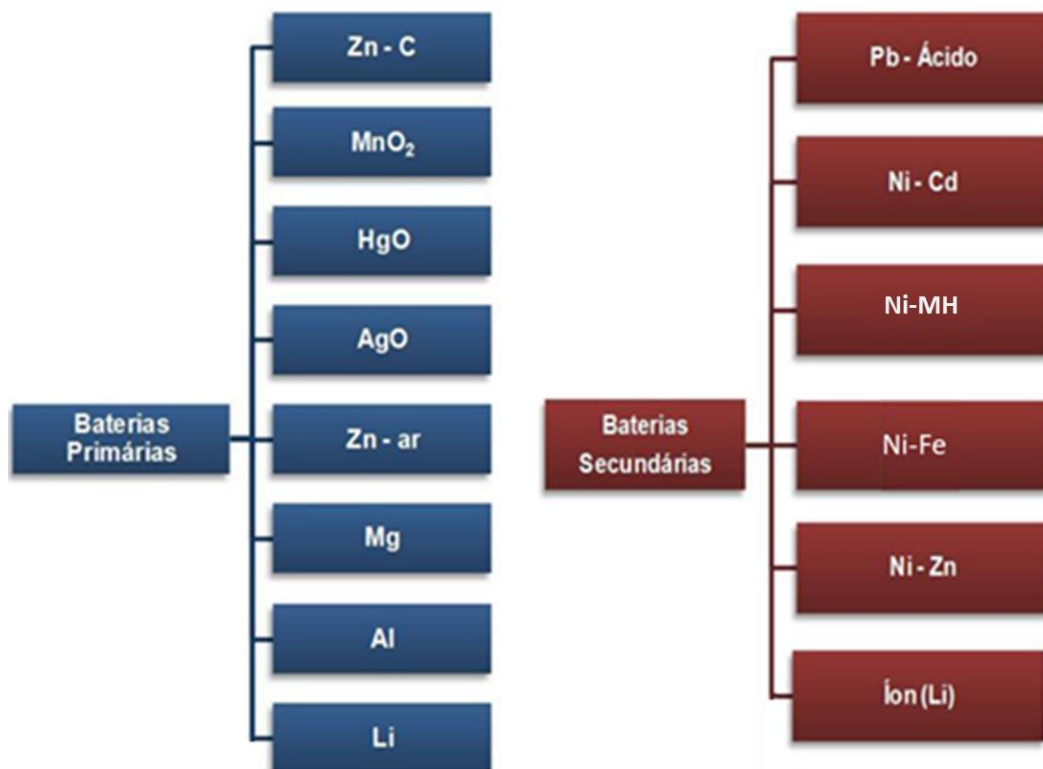


Figura 2: Tipos de baterias primárias e secundárias  
Fonte: adaptado de Molina et al., 2017.

A célula da bateria possui três componentes principais:

- O ânodo ou eletrodo negativo: eletrodo que libera elétrons para o circuito externo e é oxidado durante a reação eletroquímica.

- O cátodo ou eletrodo positivo: eletrodo que aceita elétrons vindos do circuito e é reduzido durante a reação eletroquímica.
- O eletrólito: condutor iônico que fornece o meio para a transferência de carga, como íons, dentro da célula entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito é tipicamente um líquido, como água ou outros solventes, com sais dissolvidos, ácidos ou álcalis para conferir condutividade iônica. Alguns as baterias usam eletrólitos sólidos ou eletrólitos de polímero do tipo gel, que são condutores iônicos na temperatura operacional da célula (KONDOH et al., 2000).

As combinações mais eficientes de materiais anódinos e catódicos são aquelas que fornecem uma tensão e capacidade de célula. Essas combinações nem sempre são práticas ou aceitáveis, devido à reatividade com outros componentes da célula, polarização, dificuldade no manuseio, alto custo e outras deficiências (ABDALLA et al., 2016).

As tecnologias de armazenamento de energia exibem várias características técnicas cruciais para seu desempenho e usabilidade, incluindo capacidade, densidade de potência, densidade de energia, eficiência, ciclo de vida e custo (PADMANABAN et al., 2022). A arquitetura e a implementação de sistemas de armazenamento de energia desempenham um papel significativo na determinação de seu desempenho geral e confiabilidade, às vezes até superando a importância da tecnologia subjacente empregada. Diferentes formas de armazenamento de energia, como mecânica, química, elétrica, eletroquímica e térmica, oferecem diversos benefícios e aplicações, contribuindo para a confiabilidade e eficiência dos sistemas de fornecimento de energia (HOFF, 2022). Além disso, os avanços nas tecnologias de armazenamento de energia permitiram a dissociação da produção e da demanda de energia, levando a benefícios econômicos por meio da redução dos requisitos de energia da estação de geração e do dimensionamento otimizado da linha de transmissão (HAUER, 2022).

A capacidade de uma bateria, medida em Ampères por horas, representa a quantidade de carga que ela pode armazenar. À medida que a bateria envelhece, sua capacidade diminui, afetando sua capacidade de fornecer corrente ao longo do tempo. A taxa na qual uma bateria descarrega é indicada pela classificação C, indicando quantas horas uma bateria de uma capacidade específica pode durar. É crucial observar que a capacidade da bateria é influenciada pela taxa de descarga; descargas mais rápidas resultam em menores capacidades disponíveis (SUNDARESAN et al., 2022).

O desempenho da bateria engloba várias métricas que avaliam sua eficiência e eficácia em diferentes aplicações. A densidade de potência, por exemplo, que representa a potência máxima disponível por unidade de massa, é um fator crucial que afeta diretamente o desempenho. O ciclo de vida, a taxa e a densidade de energia, esta última dada pela quantidade de energia que a bateria pode armazenar dividida pelo volume ou massa de armazenamento, são métricas técnicas essenciais que contribuem para o desempenho geral (ZHAO et al., 2022; JING et al., 2020).

O perfil de carga e descarga de uma bateria, junto com seu tempo de resposta e duração, descreve quão rapidamente uma tecnologia de armazenamento pode ser carregada ou descarregada, bem como por quanto tempo um dispositivo de armazenamento pode operar de forma contínua. Além disso, vale ressaltar que diversos fatores influenciam esse perfil, incluindo os sistemas de gerenciamento em vigor, o design do sistema de bateria e os fenômenos físico-químicos que ocorrem durante o ciclo (SUN et al., 2021).

Vários trabalhos de pesquisa fornecem informações sobre como otimizar esses aspectos, como por exemplo, Dong et al. (2023) que propõem um esquema probabilístico para prever o tempo de descarga por meio de design robusto de observadores e caracterização estatística de perfis de carregamento. Além disso, a taxa de autodescarga das baterias é uma característica crítica que afeta seu desempenho geral e longevidade, com algumas baterias sofrendo descarga automática ao longo do tempo devido a propriedades físicas ou químicas específicas inerentes ao seu design e composição (SUN et al., 2021).

Outro fator que influencia diretamente no desempenho das baterias é a temperatura, sendo que esses dispositivos apresentam desempenho ideal em temperaturas médias de 20 a 24°C, com variações afetando sua eficiência. Alguns modelos exigem o resfriamento em temperaturas mais altas, contudo, o desempenho desses armazenadores de energia é reduzido em baixas temperaturas devido à desaceleração das reações químicas. Por outro lado, temperaturas elevadas aceleram essas reações químicas, afetando significativamente sua performance (SHARMA; PRABHAKAR, 2023).

O ciclo de vida da bateria é uma métrica crucial que reflete o número de ciclos de carga e descarga antes da degradação da capacidade, sendo influenciado por vários fatores, como a resistência interna que significa a eficiência da condutividade elétrica da bateria, indicando sua capacidade de conduzir corrente elétrica com eficiência. Além disso, medições precisas de capacidade em condições operacionais normais podem determinar com precisão o

envelhecimento celular de ciclo a ciclo, destacando a importância de monitorar a resistência interna para avaliar a integridade e o desempenho da bateria ao longo do tempo (SCHÜRHOFF et al., 2022).

O estado de carga de uma bateria, crucial para sua vida útil, é normalmente estimado por algoritmos baseados em modelos de circuito equivalente que convertem a tensão de circuito aberto usando uma relação não linear. Manter o estado de carga acima de 50% é essencial para prolongar a vida útil da bateria, pois níveis mais baixos desse parâmetro podem levar à degradação da bateria e reduzir a vida útil (ZINE et al., 2022).

Os efeitos da descarga/sobrecarga em baterias, por sua vez, se referem à perda de capacidade de operação devido à degradação dos componentes químicos, especialmente após descargas completas repetidas. Além disso, a carga/sobrecarga pode aumentar a temperatura interna da bateria, danificando o eletrólito e, em casos extremos, levando a danos irreparáveis. Já a profundidade de descarga é a relação entre a corrente por hora demandada de uma célula da bateria e sua carga nominal. Descargas profundas frequentes reduzem drasticamente a vida útil da bateria (ZHANG et al., 2022).

Em suma, parâmetros importantes de determinados tipos de baterias representam sua caracterização, onde são determinadas suas aplicações nos diferentes modelos. Nesse contexto, na Tabela 1 são demonstrados os parâmetros dos principais modelos de baterias.

Tabela 1: Comparação de tecnologias das principais baterias

<b>Característica</b>	<b>Pb-Ac</b>	<b>Ní-Cd</b>	<b>Li</b>	<b>Ní-MH</b>	<b>Ni-Fe</b>
Eficiência (%)	50-70	65-70	60	70	55-65
Densidade de energia (Wh/kg)	30-50	50	75	30-80	30-50
Densidade potencial (W/kg)	50-100	40-80	130-300	70-200	30-110
Ciclo de vida	300-500	1500	500-3000	400-500	+2000
Temperatura de operação °C	-10 40	-40 50	-20 50	-30 50	-10+40
Taxa de autodescarga 20 °C (%)	30	10	30	30	20

Fonte: Abdallah, 2017.

A crescente geração de energia por fontes renováveis como fonte limpa e sustentável, fomentou e renovou grande interesse em sistemas de armazenamento de energia, em pequenas e grandes proporções, a fim de aumentar a eficiência desses dispositivos. Com isso, busca-se a redução do efeito estufa e diminuição da utilização dos componentes fósseis, entre outros. Desta forma, as baterias tornam-se necessárias para armazenar as demandas de



energias renováveis com suas intermitências, como energia solar e eólica (ABDALLA et al., 2016).

O avanço da energia renovável nos países em desenvolvimento, especialmente para aplicações fora da rede, aumentou a busca por tecnologias de baterias, operando no princípio de armazenamento de energia eletroquímica. No ano de 2017, cerca de 2.000 MW (2GW) de armazenamento de energia foram instalados em países em desenvolvimento e, espera-se que atinja quase 20.000 MW (20 GW) até 2025, conforme apresentado na Figura 3 (MASEBINU et al., 2017).

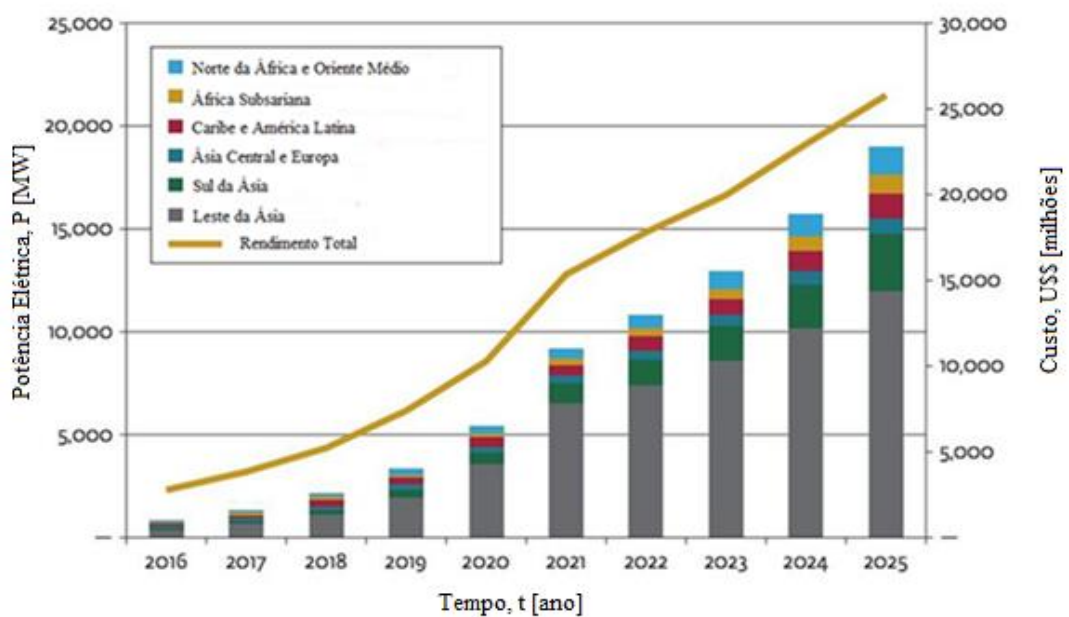


Figura 3: Implantações anuais de baterias, capacidade de potência elétrica e custo  
Fonte: Masebinu et al., 2017.

Nos últimos 15 anos, os avanços tecnológicos melhoraram os dispositivos de baterias quanto à segurança e para suas aplicações de armazenamento de energia. Entre elas, a bateria de chumbo ácido (Pb-Ac) é uma das mais antigas fabricadas e amplamente utilizada, especialmente para aplicações de *arrays* de armazenamento de energias renováveis (POSADA et al., 2017). Entretanto, sua densidade, baixa vida útil, com eficiência do ciclo reduzida e toxicidade das matérias-primas, acabam afetando sua utilização.

As baterias de íons de lítio são uma das tecnologias promissoras no contexto de energia de armazenamento, devido ao seu ciclo longo, capacidade e alta densidade de energia. Entretanto, o elevado custo e o eletrólito inflamável, que pode afetar a segurança durante o uso,

limitaram suas aplicações, bloqueando sua expansão no mercado. Os espaços onde são armazenadas, seguem vários regulamentos locais, regionais e nacionais, devendo ser seguidos protocolos de segurança específicos, possuindo equipamentos de segurança contra incêndio (SCHISMENOS et al., 2021). Portanto, custos avançados, sistemas de armazenamento de energia eficazes, seguros e robustos são extremamente desejados e críticos para integração de energia renovável armazenada e sua utilização (CHO et al., 2015).

Uma possibilidade para uso de baterias são as smart grid, este modelo de rede coordena as necessidades e capacidades de todas as fontes geradoras de energia, operadores de rede e usuários final, minimizando custos e impactos ambientais, ao mesmo tempo que maximiza a estabilidade do sistema, entre (ATTEYA et al., 2016).

A estrutura de uma smart grid pode ser composta por uma infraestrutura energética, sistemas de medições inteligentes, sistemas de monitoramento, automação e sistemas de proteção inteligentes e sistema de armazenamento de energia. As aplicações da *smart grid* podem ser categorizadas em aplicações de potência de energia, como a regulação de frequência, suporte de tensão, confiabilidade de serviço elétrico, qualidade da energia elétrica (ZHAO et al., 2024).

O armazenamento de energia em baterias em smart grid, também é controlado para fornecer serviços de rede, como regulação de frequência, suporte de tensão, arbitragem de energia. Algoritmos avançados de controle e otimização são implementados para atender aos requisitos operacionais e preservar a vida útil da bateria (CHATZIGEORGIU et al., 2024).

Neste contexto, uma solução atrativa é a conversão em um combustível químico limpo, livre de carbono como o hidrogênio ( $H_2$ ). Preocupações sustentáveis ditam, por sua vez, que o hidrogênio deve vir de um processo como a eletrólise da água, produzida por energia renovável (ZHU et al., 2018).

Soluções inovadoras são essenciais para facilitar a implantação de sistemas de produção de hidrogênio. Também é importante ressaltar que qualquer avanço neste campo pode potencialmente beneficiar outros processos eletroquímicos e, eventualmente, encorajar o uso de energias renováveis (MOHAMMAD et al., 2019).

A energia pode ser armazenada de forma eficiente em baterias ou supercapacitores, em escalas de curto prazo. Para o armazenamento de longo prazo, o uso de  $H_2$  é uma alternativa considerada viável, sendo sua produção ou síntese realizada com uma fonte de energia renovável, através da eletrolise da água (ZHU et al., 2018).

O H<sub>2</sub> não é encontrado em sua forma livre na natureza, mas sim, combinado a outras substâncias, tais como a água e o gás natural. Segundo Palhares (2016), 48% desse elemento é obtido pelo gás natural, 30% pela indústria do petróleo, 18% pela gaseificação do carvão, 3,9% pela eletrólise e 0,1% por outros processos. A produção de H<sub>2</sub> por fontes não renováveis é mais viável economicamente, porém não elimina a dependência dos combustíveis fósseis e, ainda, há emissão de gases de efeito estufa no decorrer do processo. Já a produção por fontes renováveis pode reduzir significativamente os impactos ambientais (BRUNS; TUREK, 2020).

Entre as fontes de energias renováveis, o H<sub>2</sub> é considerado uma alternativa à utilização dos combustíveis fósseis, já que apresenta impactos ambientais mínimos. A produção de hidrogênio prevê um novo paradigma econômico, que o utiliza como vetor energético e não como economia dependente (PALHARES, 2016).

Nesse contexto, a produção de H<sub>2</sub> por eletrólise da água necessita de melhorias em eficiência energética, segurança, durabilidade, operabilidade, portabilidade e redução dos custos de instalação e operação. Os eletrolisadores alcalinos estão sendo desenvolvidos para a produção a partir de fontes renováveis com taxas significativas, contudo, num contexto da economia de H<sub>2</sub>, a capacidade de produção das unidades de eletrólise precisa ser maior do que as existentes atualmente. Esses fatores motivam a pesquisa e o desenvolvimento para a produção de H<sub>2</sub> por eletrólise da água (PALHARES, 2016).

## 2.1 BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

A bateria chumbo ácido (Pb-Ac), a qual possui configuração conforme apresentado na Figura 4, é o tipo de bateria mais antigo. Desenvolvida pelo francês Gaston Planté no ano de 1859, atualmente possuem variadas aplicações, como os motores de partida em automóveis, caminhões e tratores, por fornecerem um pulso de alta corrente, em aplicações de sistemas de alimentação de emergência, UPS (*uninterruptible power supply*) ou fonte de alimentação ininterrupta, sistemas para armazenamento de energia proveniente da geração de energia renovável, em aplicações de tração que utilizam cargas e descargas profundas e em aplicações estacionárias, onde permanecem carregadas na maior parte do tempo (OGUNNIYIO; PIENAAR, 2017).

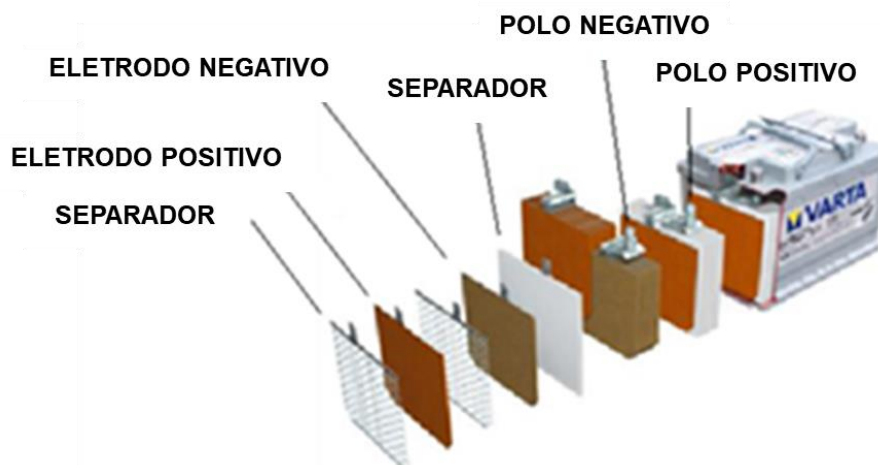


Figura 4: Configuração de baterias Chumbo Ácido  
 Fonte: Ogunniyio e Pienaar, 2017.

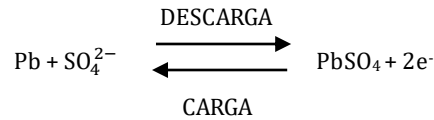
Mais da metade das baterias Pb-Ac recarregáveis instaladas consistem em um sistema com eletrodo positivo de dióxido de chumbo ácido ( $\text{PbO}_2$ ) e eletrodo negativo de chumbo metálico (Pb), com alta área superficial e separados por um meio eletrólito de ácido sulfúrico. Por característica, esta configuração desenvolve um rápido tempo de resposta, pequena taxa de autodescarga – inferior a 0,3% – e eficiência de ciclos variando de 70 a 90% (MASEBINU et al., 2017).

Durante o processo de carga de uma bateria Pb-Ac, o material ativo do seu eletrodo positivo é oxidado, transferindo assim elétrons que vão fluir e gerar a corrente desejada, reduzindo o eletrodo negativo. O eletrólito deste tipo de sistema pode servir simplesmente como meio para o fluxo dos íons entre os eletrodos ou como um agente ativo da reação eletroquímica, como no caso dos acumuladores chumbo-ácido (Pb-Ac).

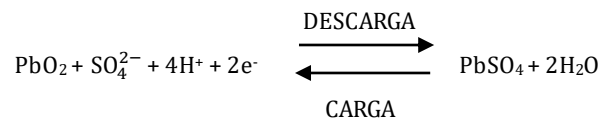
O processo de carga e descarga ocorre em conjunto com as reações de divisão da água termodinamicamente favorecidas, mas indesejadas, que evoluem para os gases de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ . Chumbo e dióxido de chumbo. Esses gases são catalisadores pobres para essas reações e limitam esses processos, a menos que ocorra um carregamento rápido com tensões elevadas. No entanto, metal e gases iônicos nos eletrodos e eletrólitos facilitam a eletrólise da água. O requisito para um pequeno, mas constante carregamento de baterias, para garantir o carregamento completo (carregamento lento), atenua perdas de água promovendo a reação de redução de oxigênio (LOPES; STAMENKOVIC, 2020).

As reações químicas que ocorrem no processo de carga e descarga, para o eletrodo negativo, eletrodo positivo e global são:

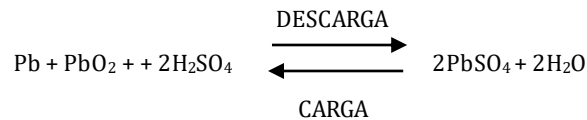
a) Eletrodo negativo:



b) Eletrodo positivo:



c) Global:



Após os primeiros desenvolvimentos de Gaston Planté, vários experimentos foram feitos em aceleração do processo de formação e revestimento de folhas de chumbo com óxidos de chumbo, em uma placa de chumbo pré-traçada pelo método Planté. A atenção voltou-se, então, para outros métodos de retenção de material ativo, e dois principais caminhos tecnológicos evoluíram (REDDY; LINDEN, 2011):

- Revestimento de pasta de óxido de chumbo em grades fundidas ou expandidas, em vez de folha, na qual este material desenvolveu propriedades estruturais de resistência e retenção por um processo de "cimentação" (rede cristalina interligada) através da grade e massa ativa. Isso é geralmente referido como um design plano.
- O eletrodo tubular, é descrito como um fio condutor central rodeado por material ativo e o conjunto encapsulado em um tubo isolado eletrolítico poroso, que pode ser quadrado, redondo ou oval.

Na Figura 5 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens desse tipo de dispositivo, que embasam esse cenário.

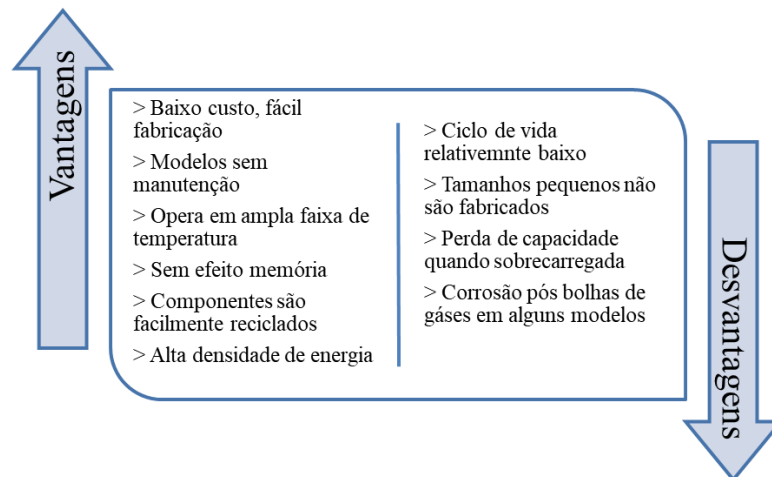


Figura 5: Vantagens e desvantagens da bateria chumbo ácido  
 Fonte: adaptado de Reddy e Linden, 2011.

O desenvolvimento de métodos para retenção de material ativo resulta no fortalecimento da grade por fundição de ligas de chumbo, como o chumbo-antimônio ou chumbo-cálcio. O crescimento subsequente da indústria foi rápido. Melhorias no design, equipamentos e métodos de fabricação, métodos de recuperação, utilização e produção de materiais ativos, estruturas de suporte e componentes não-ativos, tais como separadores, caixas e selos, continuam sendo melhorados (REDDY; LINDEN, 2011).

Para acompanhar as evoluções do mercado, uma série de inovações foram feitas ao longo de todas essas décadas. Ainda no século XIX, foi descoberto que as ligas de chumbo poderiam trazer uma série de vantagens, como o uso de antimônio nas grades para imbuir uma maior resistência mecânica nas placas. Aditivos são constantemente empregados nos materiais ativos das baterias para fornecer mais durabilidade, aceitação de carga, entre outros. As principais tecnologias de baterias Pb-Ac utilizadas atualmente são classificadas quanto ao design de placa (plana, tubular ou espiral) e quanto ao tipo ventilada ou regulada por válvula, VLA (*Valve Lead Acid*) e VRLA (*Valve Regulated Lead Acid*), também conhecidas como baterias seladas ou livres de manutenção (NWEUROPE, 2021)

A bateria VRLA, é projetada com válvulas reguladoras de pressão que são principais responsáveis pela segurança das baterias contra explosões. As reações deste modelo são baseadas na teoria do duplo sulfato, porém o eletrólito não é líquido, é imobilizado na forma de gel ou absorvido por um separador de microfibras de vidro. Esta bateria foi desenvolvida para diminuir a manutenção, não sendo necessário completar com água, devido ao ciclo de recombinação entre o hidrogênio e o oxigênio gerados na reação redox, que são recombinados

ao invés de serem perdidos para o meio ambiente. Caso o nível dos gases no interior da bateria atinja um patamar perigoso, uma válvula existente irá se abrir e os gases serão eliminados (POPA et al., 2023).

Já as baterias ventiladas utilizam grades que são de chumbo-antimônio (Pb-Sb). Esta liga possui a característica de decomposição de hidrogênio, ocasionando uma maior perda de água, assim é necessária a reposição de água para que não ocorra um superaquecimento e posteriormente danos a bateria. A liga de antimônio é usada, pois facilita a fundição e melhora as características mecânicas da bateria (MOLINA et al., 2017).

Aplicações em sistemas fotovoltaicos ou em unidades para fornecimento de energia em emergências adotam baterias estacionárias, com maior profundidade nos ciclos de carga-descarga. Dentre as principais vantagens que as baterias Pb-Ac apresentam, estão o baixo custo de fabricação, a manutenção facilitada e a alta voltagem das células eletroquímicas. A vida útil destes dispositivos varia consideravelmente em função das características de aplicação, da profundidade de descarga e do número de ciclos. Sob temperaturas mais baixas há uma crítica redução de desempenho que limita sua aplicação, com baixa ciclagem, próxima a 2000 ciclos (OGUNNIYIO; PIENAAR, 2017; MASEBINU et al., 2017).

As variações térmicas representam as principais causas de falhas para componentes da bateria, o que, por sua vez, reduz a confiabilidade do sistema e disponibilidade de energia armazenada. Portanto, para aumentar a vida útil de baterias de Pb-Ac, são necessárias técnicas de controle da temperatura. A qualidade da técnica de carregamento afeta o desempenho e a vida útil desses dispositivos, sendo o número de ciclos de carga e descarga, um método para estimar sua longevidade de operação (MOHAMMED et al., 2020).

A eficiência da bateria depende, principalmente, da estratégia de carregamento escolhido. Portanto, é necessário desenvolver uma técnica que controle e monitore a temperatura, a fim de melhorar sua vida cíclica. O controle eletrotérmico, durante o processo de carregamento, desempenha uma importante relação da eficiência, sendo relevante para estratégias de carga em várias etapas (LAVETY et al., 2020).

O método convencional para carga de baterias Pb-Ac é de corrente contínua e de tensão contínua (CC-CV). No primeiro modo, a bateria é carregada em corrente contínua (CC), com medição da tensão. O modo CC é encerrado quando a tensão do terminal atinge um limite superior ao pré-definido. Então, a tensão contínua (CV) é aplicada até que a corrente de carga alcance o valor pré-definido. No entanto, o método CC-CV não é conveniente para aplicações

que requerem carga rápida. Isso ocorre porque o modo CV estende o tempo de carregamento (MOHAMMED et al., 2020).

Diversos testes vêm sendo realizados para melhorar a estabilidade cíclica e de desempenho de energia das baterias Pb-Ac, com o intuito de torná-las adequadas para utilização em armazenamento de energia renovável e veículos elétricos. A densidade de energia específica das baterias comerciais de Pb-Ac não apresenta valores muito elevados, estando entre 30 Wh/kg e 50 Wh/kg. Este fato se dá pelo baixo grau de utilização de materiais ativos. Para incrementar esses valores, alguns materiais estão sendo testados, como nano partículas de carbono de diferentes tamanhos, carvão ativado, nano tubos de carbono, apresentando resultados positivos no desempenho dos ciclos de carga (MONCADA et al., 2015).

As baterias Pb-Ac são uma das mais relevantes entre as recarregáveis. A condutividade e as propriedades estruturais dos materiais ativos influenciam significativamente no desempenho eletroquímico. Além disso, a produção de oxigênio na composição do óxido de chumbo é benéfica para a condutividade, aumentando a capacidade de descarga (ZHANG et al., 2020). Em 2018, a tecnologia Pb-Ac foi responsável por 70% do mercado global de armazenamento de energia, com receita de 80 bilhões de dólares e cerca de produção de 600 gigawatts-hora (LOPES; STAMENKOVIC, 2020).

## 2.2 BATERIAS ÍONS DE LÍTIO

As baterias de íon-lítio representam a mais moderna tecnologia de armazenamento de energia eletroquímica para dispositivos eletrônicos móveis e veículos elétricos (ARMAND et al., 2020). Por esse motivo, têm atraído um interesse cada vez maior na pesquisa acadêmica e industrial, conforme apresentado na Figura 6, o que levou a uma melhora constante na energia armazenada e densidade de potência, enquanto os custos diminuíram em ritmo ainda mais rápido (ARMAND et al., 2020; WANG et al., 2019). Esse processo acelerado traz os questionamentos de até que ponto e quão rápido o desempenho desses equipamentos ainda pode ser melhorado, e como o objetivo previsto de armazenamento de energia verdadeiramente sustentável pode ser realizado (ARMAND et al., 2020).



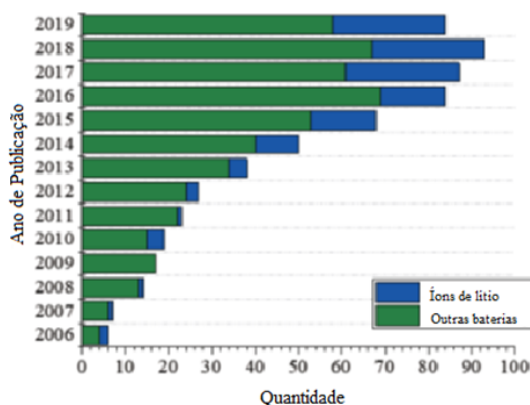


Figura 6: Pesquisas acerca de baterias de íon de lítio e outras baterias entre 2006 e 2019  
Fonte: Wang et al., 2019.

A evolução das baterias de íons de lítio pode ser sintetizada e compreendida conforme apresentado Figura 7. Após o surgimento da bateria nos anos 90, diversas pesquisas, melhorias tanto na parte química como da estrutura física da bateria foram realizados e registrados, grande parte como produção acadêmica e industrial, isso representa o estado da arte das baterias de íons de lítio, um mapeamento do que foi pesquisado demonstrando avanços nos resultados. A partir disso há uma projeção de melhoras na tecnologia com o passar do tempo.

O armazenamento eficiente de energia é considerado a chave para o sucesso e toda a transição para fontes renováveis e tecnologias de armazenamento eletroquímica, desempenhando um papel importante para atender demandas como dispositivos móveis, carros elétricos e, também, para armazenamento estacionário, a bateria de íons de lítio pode atender variados dispositivos em relação ao tamanhos de sua estrutura e mobilidade (BRESSER et al., 2020). Embora em quase todas as aplicações sejam exigidas alta energia e densidade de potência, baixo custo e atendimento à sustentabilidade, a importância relativa dessas características tem variações significativas, dependendo das necessidades específicas as quais o equipamento se propõe. Uma bateria bastante pequena para alimentar, por exemplo, um telefone celular, não necessariamente precisa ter um custo muito baixo, pois pouco acrescentam ao valor final de tal dispositivo, porém, no caso de veículos elétricos, o custo torna-se um fator importante, devido ao tamanho do conjunto (ARMAND et al., 2020).

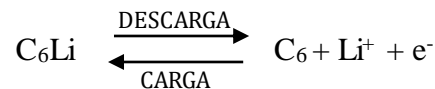


Figura 7: Evolução da bateria de Íons de Lítio  
Fonte: adaptado de Armand et al., 2020.

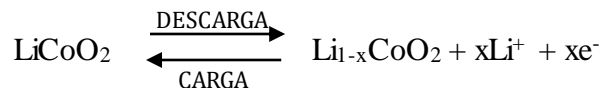
A bateria de íon de lítio é uma que consiste em um cátodo de lítio, um ânodo normalmente de grafite e um eletrólito. Durante o ciclo de carga, os íons de lítio mudam do cátodo para o ânodo e invertem a direção durante a descarga. Durante o carregamento, os compostos de lítio se decompõem em íons de lítio, elétrons e outros compostos de lítio.

As reações envolvidas no processo de descarga (seta para direita) e carga (seta para esquerda) das baterias de íon-lítio, para o eletrodo negativo, eletrodo positivo e global são:

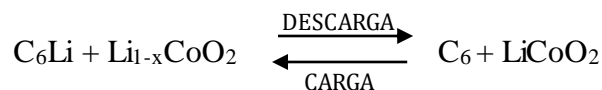
a) Eletrodo negativo:



b) Eletrodo positivo:



c) Global:



As baterias de íons de lítio representam a tecnologia de potencial escolha para a maioria das aplicações, apesar dos extensos esforços investidos em pesquisas e vantagens de outras tecnologias. Este grande sucesso é baseado em sua alta energia e densidade de potência, ciclo de vida longo, segurança relativamente alta e o custo, que vem sendo continuamente reduzido (BRESSER et al., 2020). Além disso, o mercado dessas baterias teve um crescimento ascendente, despertando interesse econômico. Na Figura 8 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens desse tipo de dispositivo, que embasam esse cenário.

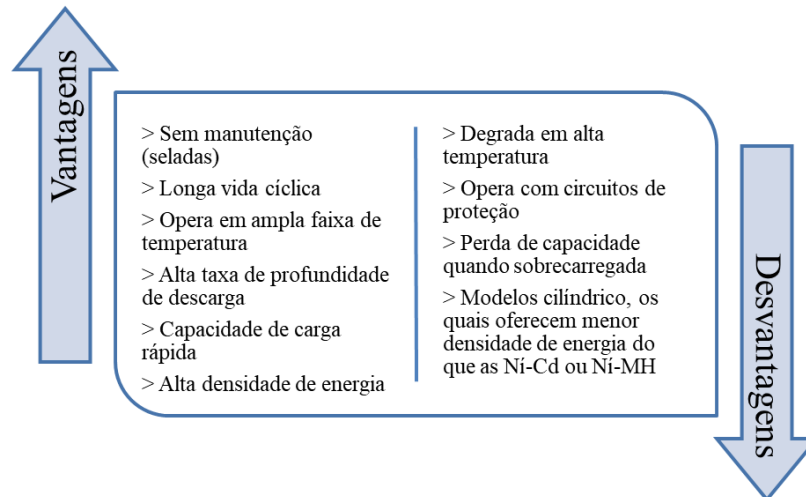


Figura 8: Vantagens e desvantagens da bateria de Íons de Lítio  
 Fonte: adaptado de Reddy e Linden, 2011.

Desde a sua introdução no mercado, a importância da bateria de íon de lítio tem crescido constantemente. Seu campo de aplicação foi estendido a partir de sistemas menores, como celulares e computadores portáteis, para veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia. Durante sua vida útil, podem sofrer envelhecimento, o que afeta negativamente a capacidade, resistência interna, eficiência, desempenho e segurança (HENSCHEL et al., 2020).

Os mecanismos de envelhecimento podem mudar de acordo com os materiais ativos aplicados, parâmetros de ciclagem e diferentes condições ambientais. Portanto, a investigação dos fenômenos de envelhecimento e sua inter-relação com diferentes condições de operação e armazenamento, são muito importantes. Dentro dos diferentes componentes presentes em uma célula de íon de lítio, o eletrólito é um bom indicador para determinar o nível de envelhecimento do dispositivo (HENSCHEL et al., 2020).

De acordo com Salvatore et al. (2020), as baterias de íon de lítio são afetadas por três principais tipos de degradação:

- transição na dissolução de metais de eletrodos positivos;
- perda química;
- decomposição dos componentes da solução.

Além disso, podem apresentar problemas críticos quando expostas a temperaturas extremas (SALVATORE et al., 2020). A variação de temperatura pode ocorrer se existir uma resistência elevada ou fluxo de corrente anormal dentro das baterias, originando pontos quentes que podem resultar em curtos-circuitos. Em baixas temperaturas (próximas de 0 °C) também

há prejuízo no desempenho, como perda de potência, diminuição na capacidade de energia ou, até mesmo, danos na estrutura (LAGADEC et al., 2019).

Com relação à composição, o material utilizado no eletrodo positivo das baterias de íon de lítio é tipicamente um óxido de metal com uma estrutura em camadas, como dióxido de cobalto e lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ), ou um material com estrutura em túnel, como o óxido de manganês e lítio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). O material do eletrodo negativo, por sua vez, é tipicamente um carbono grafítico, também com estrutura em camadas. No processo de carga e descarga, os íons de lítio são inseridos ou extraídos das camadas atômicas dentro dos materiais ativos (REDDY; LINDEN, 2011).

Desde as primeiras baterias comercializadas, e a maioria das atualmente disponíveis, é utilizado o  $\text{LiCoO}_2$  como material de eletrodo positivo, pois oferece bom desempenho elétrico, é facilmente preparado, tem boas propriedades de segurança e é relativamente resistente à variação de umidade. Mais recentemente, estão sendo utilizados materiais de menor custo ou maior desempenho, como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou o óxido de cobalto de níquel-lítio ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_x\text{O}_2$ ), permitindo o desenvolvimento de células e baterias com melhor desempenho. Inicialmente, as baterias comercializadas utilizavam, como eletrodo negativo, células com materiais de carbonos modificados. À medida que esses materiais se tornaram escassos, a indústria passou a utilizar carbonos grafíticos, uma vez que oferecem melhor capacidade específica e maior vida cíclica (REDDY; LINDEN, 2011).

Os polímeros têm sido usados com sucesso como compostos de eletrodo e eletrólito para baterias de íons de lítio. Isso se dá devido às suas características de baixa densidade, facilidade de processamento, excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, e desempenho funcional facilmente adaptável aos requisitos do dispositivo ao qual se aplica. Todavia, o desempenho da bateria depende fortemente das propriedades físico-químicas do polímero utilizado (COSTA et al., 2020).

A distribuição do polímero nas partículas de carga depende da área e da estrutura química da superfície. Diferentes tipos de polímeros, ou mesmo diferentes lotes de materiais semelhantes, podem conter propriedades químicas distintas sendo, portanto, fundamental a escolha do polímero para obter um melhor desempenho (GAIKWAD; ARIAS, 2017). Como exemplo, uma distribuição inadequada do ligante, reduziria a força de adesão ao coletor de corrente, aumentaria a resistência superficial das placas do eletrodo e reduziria as propriedades

eletroquímicas gerais. Assim, o papel do ligante de polímero pode ser descrito nos níveis macroscópico e microscópico, conforme representado na

Figura 9, que representa de forma macro, ou seja, visíveis na estrutura e de forma micro, reações internas derivadas da ação e do resultado do composto eletroquímico, demonstrando alta relevância no resultado.

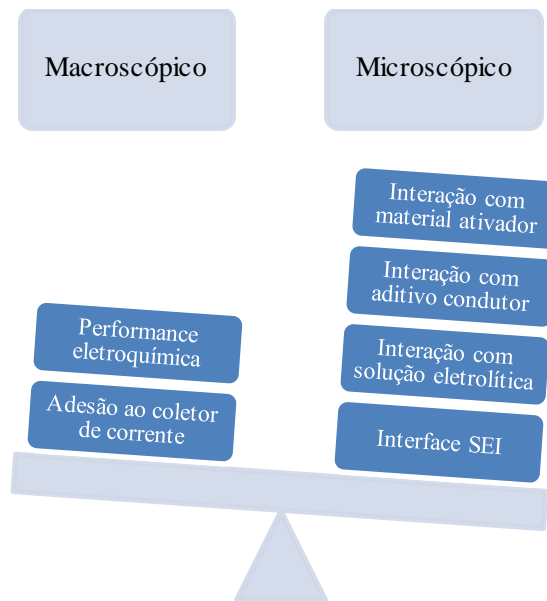


Figura 9: Níveis macro e microscópico do ligante polimérico  
Fonte: Costa et al., 2020.

O termo bateria de íon de lítio não está definindo os componentes específicos da célula, mas sim referindo-se ao mecanismo geral de armazenamento de carga. Os íons de lítio, que estão indo e voltando entre o eletrodo negativo e positivo, atuam como matrizes hospedeiras para os ânions e cátions. Na Figura 10 é apresentada uma ilustração esquemática envolvendo componentes de células de última geração de bateria íons de lítio (ARMAND et al., 2020).

O estado da arte referente às baterias de íons de lítio, envolve um composto de grafite e material ativo para o eletrodo negativo, o SiO<sub>x</sub> (óxido de silício). Já para o eletrólito líquido, são utilizados carbonatos orgânicos como solventes, e LiPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de lítio) como sal condutor. O eletrólito compreende, além disso, um conjunto de aditivos e, também, solventes adicionais e sais de lítio (ARMAND et al., 2020).

Os avanços na tecnologia da bateria íons de lítio tem ocorrido sobretudo em função para eletrificação dos veículos. O problema de queda de tensão que ocorre a cada ciclo das baterias, e que inevitavelmente acaba diminuindo a vida útil ou inutilizando-as, exige sua troca.

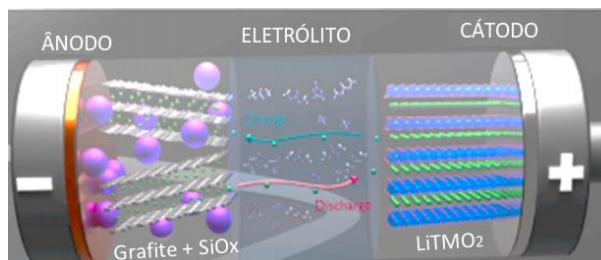


Figura 10: Níveis micro e macroscópico do ligante polimérico da bateria de íons de lítio  
Fonte: Armand et al., 2020.

A inovação consiste na estabilização da estrutura, em forma de favo de mel, dentro do material catódico, que compõe o eletrodo negativo, resultando em baterias mais duradouras e mais eficientes. Isso envolve o uso de óxidos em camadas ricas em lítio e manganês, uma classe promissora de materiais já longamente pesquisada, devido à sua alta capacidade e baixo custo, mas que não chegaram às baterias reais porque apresentavam uma queda de tensão com o uso. Ao incorporar íons desses metais de transição adicionais no material do cátodo, pode ser obtida uma queda de tensão insignificante, na ordem de 0,02 mV por ciclo de uso e recarregamento (LUO et al., 2023).

A escolha eletroquímica dos materiais ativos e inativos determinam as métricas de desempenho e propriedades gerais da célula, tornando as baterias de íon de lítio uma tecnologia versátil (VANAPHUTI et al., 2020). Já o separador, que é colocado entre o ânodo e o cátodo, não está diretamente envolvido nas reações eletroquímicas, sendo sua estrutura e propriedades um importante fator para o desempenho. O propósito principal do separador é evitar o contato físico de eletrodos, servindo como o reservatório de eletrólito para permitir o transporte de íons. Atualmente, os separadores têm novos requisitos importantes, como por exemplo, garantir a estabilidade térmica e mecânica, juntamente com fluidez do eletrólito, para serem empregados em veículos elétricos ou armazenamento de energia para sistemas fotovoltaicos (SALVATORE et al., 2020).

Embora os separadores possam ser divididos em categorias de acordo à sua estrutura, como membranas microporosas, eletrólitos de polímero em gel e membranas compostas, novas tendências sugerem uma classificação com base no número de camadas e

modificação e adição de superfície. Isso se dá devido a uma mudança de foco na obtenção de uma morfologia da membrana para implementar novas propriedades, especialmente em termos de segurança. O estado da arte de separadores apresenta uma espessura inferior a 10  $\mu\text{m}$ , e o risco de degradação de eletrólitos ou formação de dendritos, indicou um aumento quando em baterias com alta densidade de energia (LAGADEC et al., 2019).

Apesar da disputa entre as tecnologias de Pb-Ac e íons de lítio, com base na densidade de energia e dimensões, os dispositivos de íons de lítio se destacam para aplicações portáteis, onde o tamanho é um fator importante. Já, as baterias de Pb-Ac são frequentemente mais adequadas para armazenamento de energia, onde o custo possui maior relevância (LOPES; STAMENKOVIC, 2020).

### 2.3 BATERIAS DE NÍQUEL-FERRO

A bateria de Níquel-Ferro (Ni-Fe) teve destaque em 1908 até a década de 1970, quando perdeu sua participação no mercado industrial para a bateria de chumbo ácido (Pb-Ac). Projetada por Thomas Edison, a bateria de Ni-Fe tem uma estrutura física muito robusta e pode suportar distúrbios elétricos como sobrecarga, sobre-descarga, mantendo-se estável descarregada por longos períodos e em curto-circuito. A melhor aplicabilidade da bateria, onde apresenta alta vida útil, é quando se tem repetidas cargas e descargas profundas, atingindo expectativa de 10 a 20 anos (LEFLEY et al., 2012).

Há mais de duas décadas, as baterias de Ni-Fe foram desenvolvidas e testadas intensamente nos EUA, Japão, Europa e antiga União Soviética, apresentando bons resultados. No entanto, os fatores que limitaram suas aplicações foram o fato de não ser selada e a elevada queda de tensão em baixas temperaturas devido à diminuição da solubilidade da reação, bem como o aumento da resistência iônica e viscosidade do eletrólito em conjunto com retardo de reação nos eletrodos (HARIPRAKASH, 2005).

A bateria de Níquel-Ferro é uma tecnologia que caiu em desuso em comparação às baterias modernas, como baterias de chumbo-ácido e íon-lítio. No entanto, na última década, houve um ressurgimento no interesse de estudo. Atualmente, uma extensa pesquisa está focada em abordar questões, como eletrólito e passivação de ferro que limitam a densidade de energia da bateria, ciclabilidade e taxa de desempenho. Apesar dos esforços para modificar e melhorar a composição dos eletrodos e eletrólito, essas questões persistem, justificando um

aprofundamento no desenvolvimento de melhorias para este dispositivo (ABARRO et al., 2023).

A busca por dispositivos de armazenamento de energia eficientes e que não afetem o meio ambiente, que permita a sustentabilidade e o desenvolvimento da sociedade, vem numa crescente. A bateria Ni-Fe tem sido considerada uma possibilidade para esta busca. Por um lado, o eletrólito aquoso é muito mais seguro do que produtos orgânicos perigosos (voláteis e inflamáveis) em relação às células de bateria que utilizam líquido iônico no eletrólito e materiais de custo reduzido e em abundância na natureza, nos eletrodos (WANG et al., 2019).

Na Figura 11 é representada uma bateria Ni-Fe com indicação das suas dimensões, de forma genérica.



Figura 11: Representação de uma bateria Ni-Fe

Alguns modelos produzidos da bateria Ni-Fe estão mostrados na Figura 12, onde são especificados parâmetros como tensão, corrente, entre outros, assim possibilitando cálculo de outros valores, como a potência. O modelo NF-10S da primeira coluna, como exemplo, representa Ni-Fe com capacidade de 10 A, ou seja, capacidade de operação de carga de 10 A.

A taxa de autodescarga é o tempo que a bateria vai dissipar sua eletricidade se for armazenada totalmente carregada e não for utilizada. Para a bateria Ni-Fe, ao operar em temperatura de 25 °C, uma célula pode perder até 15% da sua capacidade nos primeiros 10 dias e 20 a 40% em um mês (LI et al., 2008). Quanto às características nominais da bateria Ni-Fe, a tensão em circuito aberto assume o valor de 1,4 V; a tensão de descarga 1,2 V; a densidade de energia 55 Wh/kg; a densidade de potência 60 W/kg; e a vida útil de 4.000 ciclos (REDDY; LINDEN, 2011). A eficiência de carga e descarga da bateria Ni-Fe depende da corrente de



operação e da temperatura da bateria. Isso resulta em um percentual que representa a razão entre a energia utilizada durante a descarga e a energia necessária para recuperar a capacidade original.

Modelo	Tensão V [V]	Corrente I [A]	Espessuras [mm]	Largura l [mm]	Altura a [mm]	Massa m [kg]	Volumen v [l]	Material envólucro
NF10-S	1,2	10	38	84	138	0,8	0,2	MBS ou PP
NF20-S	1,2	20	32	113	220	1,2	0,3	MBS ou PP
NF30-S	1,2	30	68	134	245	2,8	0,8	MBS ou PP
NF40-S	1,2	40	68	134	245	3	0,8	MBS ou PP
NF50-S	1,2	50	68	134	245	3	0,7	MBS ou PP
NF60-S	1,2	60	70	134	285	1,2	0,9	MBS ou PP
NF80-S	1,2	80	80	141	365	5,8	1,7	MBS ou PP
NF100-S	1,2	100	80	141	365	6,2	1,6	MBS ou PP
NF120-S	1,2	120	80	141	365	6,4	1,4	MBS ou PP
NF150-S	1,2	150	106	164	345	9	2,5	MBS ou PP
NF200-S	1,2	200	106	164	345	10	1,8	MBS ou PP
NF250-S	1,2	250	138	276	425	18,5	4,6	PP
NF300-S	1,2	300	138	276	450	21	5,9	MBS ou PP
NF400-S	1,2	400	138	276	490	17	5,9	PP
NF500-S	1,2	500	138	276	490	27	6,1	PP
NF600-S	1,2	600	176	291	510	38	9,2	MBS
NF700-S	1,2	700	176	291	510	39	8,4	MBS
NF800-S	1,2	800	186	398	570	59	17,2	MBS
NF900-S	1,2	900	186	398	570	60	15,6	MBS
NF1000-S	1,2	1000	186	398	570	61	15	MBS

Figura 12: Especificações técnicas de modelos de baterias Ni-Fe  
Fonte: Changhong, 2009.

Da mesma forma, a eficiência é determinada pela relação entre a carga "consumida" aplicada, a temperatura e o tempo de operação. A definição de 100% significa que não há perdas, já uma eficiência de carga de 85% significa que é necessário transferir 10 Ah para a bateria para armazenar efetivamente 8,5 Ah (REDDY; LINDEN, 2011). 1

O fornecimento de energia da bateria Ni-Fe chega a valores superiores a 30 kW, com eficiência de carregamento, em média, de 65%. Isso significa que 65% da energia elétrica de entrada é armazenada com o processo eletroquímico durante o carregamento. A eficiência de descarga pode chegar a 85%, o que significa que a bateria pode fornecer 85% da energia armazenada para a carga como energia elétrica e o restante fica descarregado devido ao processo de autodescarga da bateria (LIU et al., 2020).

De modo geral, as baterias Ni-Fe sofrem uma redução de sua capacidade em baixas temperaturas, sendo a energia fornecida proporcional a este parâmetro. Quando expostas a

ambientes de 4 °C ou menos, a capacidade de operação cai para zero, aumentando a viscosidade do eletrólito. Não há congelamento, o efeito é a diminuição do movimento iônico resultando em degradação do ânodo, dificultando a liberação dos elétrons (SHUKLA, 2011).

A descarga, por sua vez, pode ser realizada em qualquer taxa, ou seja, a bateria do modelo C10A, por exemplo, pode fornecer 10A por 1 hora, ou pode fornecer 1A por hora durante 10 horas. No entanto, não pode ser sustentada além do ponto em que a bateria está quase esgotada. A tensão de descarga da bateria Ni-Fe pode variar de 1,23 V a 0,85 V, sendo mais adequada para uma baixa taxa de descarga (ABDALLAH, 2017).

A retomada das atenções à bateria Ni-Fe, nos últimos anos, pode ser justificada pelas suas características serem vistas como ecológica e economicamente viáveis em relação às baterias de chumbo ácido (Pb-Ac). Sua compatibilidade é adequada para a aplicações com potencial para serem inseridas em sistemas de energia fotovoltaica e estacionárias, como *Nobreaks* (ABDALLAH, 2017). Isso se deve principalmente ao baixo custo por kWh em comparação a outras tecnologias.

Embora a bateria Ni-Fe tenha algumas vantagens, sua aplicação em larga escala foi limitada pela baixa capacidade de utilização e baixa taxa de descarga, ou seja, baixo fluxo de corrente elétrica fornecida, o que pode causar uma expansão volumétrica, devido a deformação estrutural. Isso se dá pela formação rápida da camada de hidróxido de ferro, que não pode ser dissolvido, e o eletrodo que sofre uma séria corrosão (passivação), resultando em um rápido declínio na capacidade (LI; ZHAO, 2017).

A capacidade de descarga de uma bateria de Ni-Fe também depende da temperatura. O desempenho da célula diminui a temperaturas mais baixas, o que é normalmente atribuído a passivação do eletrodo de ferro e diminuição iônica do eletrólito (WEINRICH et al., 2019). Por isso, raramente são empregadas na operação com temperaturas inferiores a -15 °C, sendo sua temperatura operacional de 45 a 50 °C. As altas temperaturas, por sua vez, aumentam a solubilidade do ferro, o que influencia na operação do eletrodo de níquel e potencializa a autodescarga (ABDALLAH, 2017).

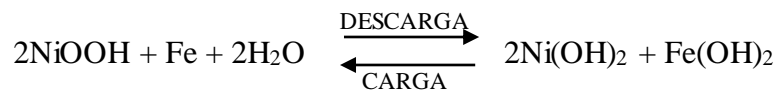
Os materiais ativos da bateria Ni-Fe são de ferro metálico para o eletrodo negativo, óxido de níquel para o eletrodo positivo e uma solução de hidróxido de potássio para o eletrólito. De acordo com Raminosa et al. (2022), as reações químicas globais dos eletrodos resultam na transferência de oxigênio de um eletrodo para o outro. As reações envolvidas no processo de

descarga (seta para direita) e carga (seta para esquerda) dessa bateria para o eletrodo negativo, eletrodo positivo e global são:

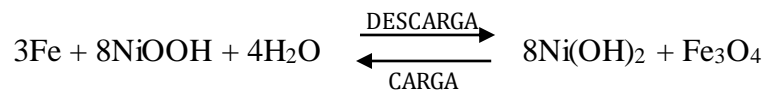
a) Eletrodo negativo:



b) Eletrodo positivo:



c) Global:



Na Figura 13 é ilustrado o princípio de funcionamento da bateria Ni-Fe, composta pelos eletrodos: ânodo (Fe), cátodo (Ni) e eletrólito aquoso de KOH.

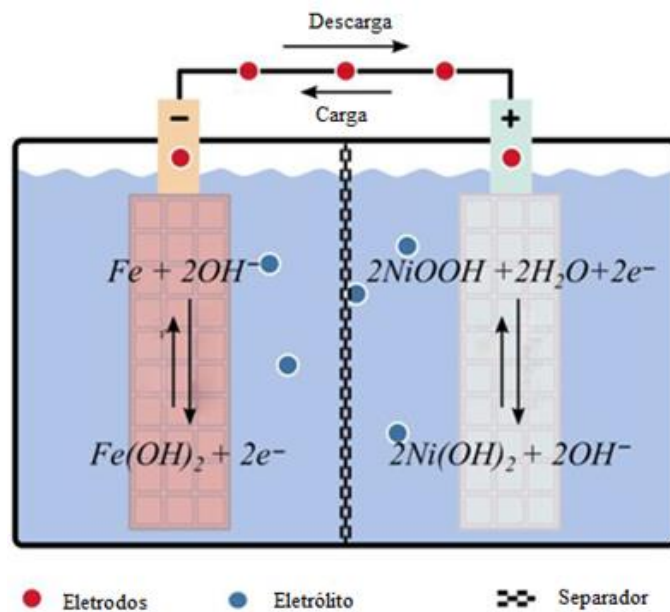


Figura 13: Princípios do funcionamento da bateria Ni-Fe  
Fonte: Raminosa et al., 2022.

Como o eletrólito permanece essencialmente inalterado durante a carga e descarga, não é possível usar a densidade relativa do eletrólito para determinar o estado de carga, ao

contrário da bateria de chumbo-ácido (LEFLEY et al., 2012). A relação da curva típica de carga e descarga da bateria Ni-Fe em temperatura de 25 °C é mostrada na Figura 14.

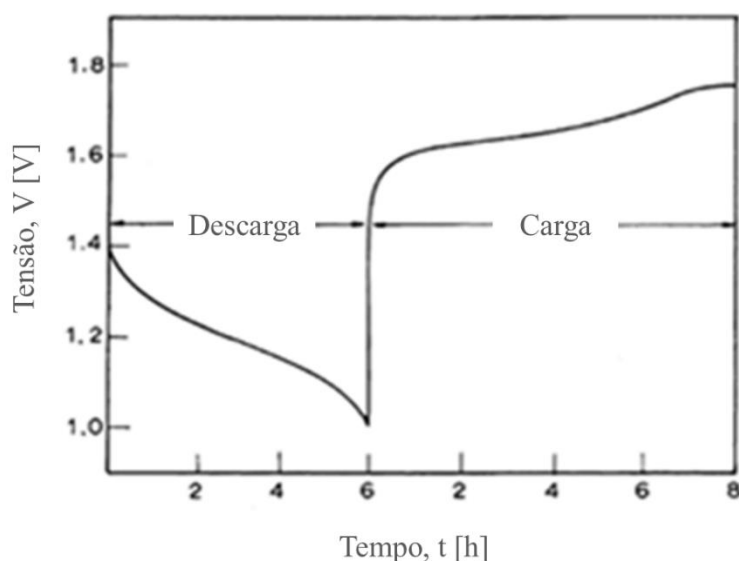


Figura 14: Curva típica de carga e descarga de bateria Ni-Fe em temperatura de 25 °C  
Fonte: Shukla et al., 2011.

A bateria é normalmente inundada com um eletrólito aquoso, que consiste em 25 a 30% em peso de hidróxido de potássio (KOH). A adição periódica de água destilada ao eletrólito é necessária, pois a água é eletrolisada durante o carregamento da célula. O íon alcalino do eletrólito pode conduzir e agir como um meio de transporte entre o ânodo e o cátodo (REDDY; LINDEN, 2011).

A solução de 6-8 mol/l de KOH é normalmente usada nas células de Ni-Fe. Os aditivos são adicionados ao eletrólito para obter um fluido condutor funcional. O mais utilizado para melhorar a capacidade celular e prevenir a perda de capacidade durante a ciclagem, é o hidróxido de lítio, normalmente adicionado na proporção de 50 g/L (REDDY; LINDEN, 2011).

Com relação a sua estrutura, um conjunto de placas é conectado para formar um terminal comum, por meio de barramento. Para garantir melhor ciclo de vida, normalmente uma célula inclui uma ou mais placas negativas e positivas. Na Figura 15 é representado o modelo estrutural da bateria Ni-Fe.

O revestimento de eletrodos com carbono resulta em um aumento no desempenho da taxa de estabilidade iônica, pois diminui a resistência à transferência de carga, resultando em uma bateria mais eficiente. Com o aumento do revestimento de carbono, a capacidade e a

taxa de descarga são significativamente melhoradas, pois uma estrutura química mais completa pode elevar a condutividade (MCKERRACHER et al., 2021; WANG et al., 2019).

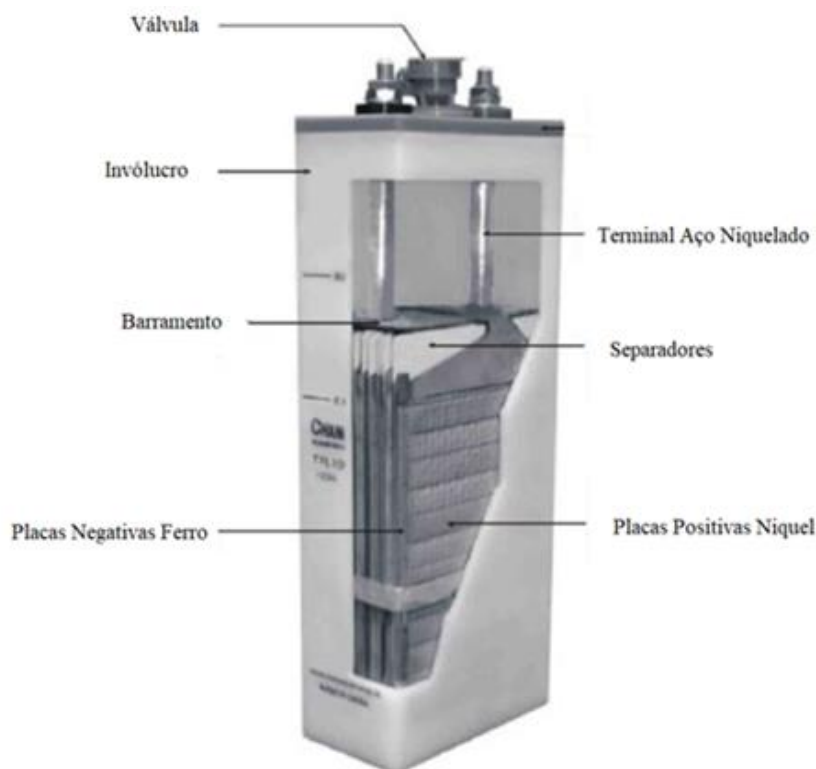


Figura 15: Estrutura da célula da bateria Ni-Fe de 1,2 V  
Fonte: Reddy e Linden, 2011.

Experimentos em materiais catódicos estão sendo realizados como uma solução para a melhoria das baterias Ni-Fe. O hidratado de Turnbull (TBA) de Ni  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  foi investigado como um cátodo viável, apresentando uma taxa de desempenho extremamente alta e fornecendo bons valores de capacidade em baixas temperaturas, quando imersa em eletrólito aquoso (WU et al., 2020). Esse comportamento, em baixa temperatura, provavelmente se origina da condução rápida de prótons, que é proporcionada pelo mecanismo de Grotthuss dentro da estrutura do TBA (WAN et al., 2019).

As baterias Ni-Fe já foram aplicadas para diferentes propósitos como: caminhões e carros elétricos, tratores e empilhadeiras industriais, locomotivas de mineração, iluminação em trens, sistemas de sinalização de ferrovias, serviços marítimos, sistema de iluminação e circuitos de alarme de emergência, lâmpadas de mineiros, fontes de alimentação para instrumentos e laboratórios, equipamentos de comunicação, entre outros. Atualmente, com o aumento da geração de energia renovável, que muitas vezes não coincide com os períodos de

consumo, as baterias Ni-Fe podem ser uma alternativa para armazenar a energia elétrica proveniente, por exemplo, da energia solar (RAMINOSO et al., 2022).

Outro ponto é demonstrado por estudos dos eletrocatalisadores de metais de transição, como ligas à base de níquel, que possuem grande potencial para serem utilizados como catalisadores metálicos em soluções alcalinas. Entre eles, as ligas a base de Ni-Fe têm baixo custo e facilidade no processo eletroquímico, pelo forte efeito catalítico sinérgico entre as ligas metálicas (ZHANG et al., 2022).

Kumar e Saini (2020) avaliaram as condições técnicas e econômicas de três modelos de baterias – Chumbo-Ácido, Íon de Lítio e Níquel-Ferro – para utilização em um sistema de armazenamento de energia, através da geração fotovoltaica, para um povoado no interior da Índia. Os resultados obtidos, conforme mostrado na Tabela 2, indicaram que, em relação ao custo, a bateria Pb-Ac apresentou um custo inferior as demais, porém, no requisito técnico, a bateria Níquel-Ferro demonstrou um melhor desempenho quanto sua vida útil, resultando em 10 vezes o tempo de vida da bateria Pb-Ac e duas vezes da bateria de Íons de Lítio.

Tabela 2: Análise técnica-econômica de dispositivos de armazenamento de energia

<b>Tipo de Bateria</b>	<b>Chumbo Ácido</b>	<b>Íons de Lítio</b>	<b>Níquel Ferro</b>
<b>Fábrica</b>	Trojan	Victron	Iron Edison
<b>Modelo</b>	SSIG 06 490	LFP-12.8/200-A	TN 1000
<b>Capacidade Nominal (<math>I_{bat}</math>)</b>	490 Ah	300 Ah	1000 Ah
<b>Tensão Nominal (<math>V_{bat}</math>)</b>	6 V	12,8 V	1,2 V
<b>Eficiência de Carga</b>	85%	92%	80%
<b>Vida útil (anos)</b>	3 anos (70% PD)	15 anos (50% PD)	30 anos (50% PD)
	2,5 anos (80% PD)	9 anos (90% PD)	30 anos (80% PD)
		7,5 anos (80% PD)	
<b>Taxa de Descarga (%dia)</b>	0,30%	0,20%	1%
<b>Custo (USD)</b>	\$ 410,00	\$ 3.317,00	\$ 1.057,00
<b>Temperatura de Operação</b>	-20°C a 45°C	-20°C a 50°C	-30°C a 60°C
<b>Vida cíclica</b>	800 ciclos (70% PD)	5.000 ciclos (50% PD)	11.000 ciclos (50% PD)
	750 ciclos (80% PD)	3.000 coclios (70% PD)	11.000 ciclos (80% PD)
		2.500 ciclos (80% PD)	

\*Sendo PD a profundidade de descarga

Fonte: adaptado de Kumar e Saini, 2020.

Na Figura 16 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens desse tipo de dispositivo, que embasam esse cenário.

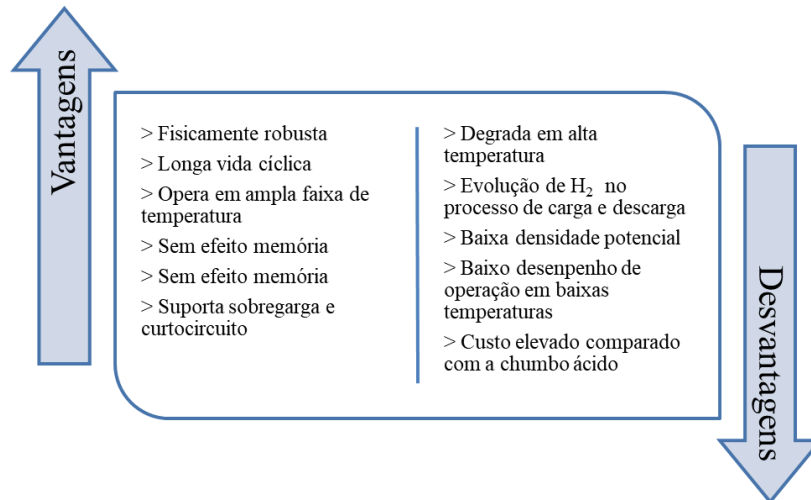


Figura 16: Vantagens e desvantagens da bateria Ni-Fe  
 Fonte: adaptado de Reddy e Linden, 2011.

Um estudo foi conduzido durante uma semana no verão e uma semana no inverno para atender uma população sem acesso à energia elétrica, utilizando geração de energia por painéis fotovoltaicos conectados a baterias e um gerador de biomassa para complementar a geração nos horários de pico. Na Figura 17 e na Figura 18, são ilustrados, por diferentes componentes, os resultados gráficos do processo de geração e armazenamento de energia, incluindo o processo de carga e descarga das baterias Ni-Fe.

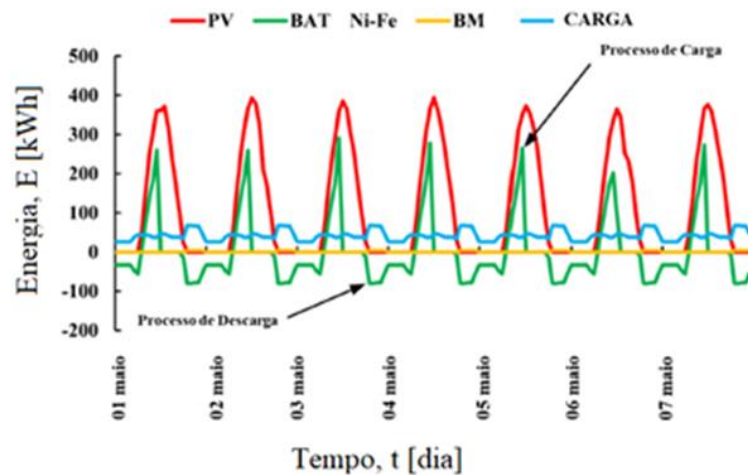


Figura 17: Processo de geração e armazenamento de energia em baterias Ni-Fe no verão  
 Fonte: adaptado de Kumar e Saini, 2020.

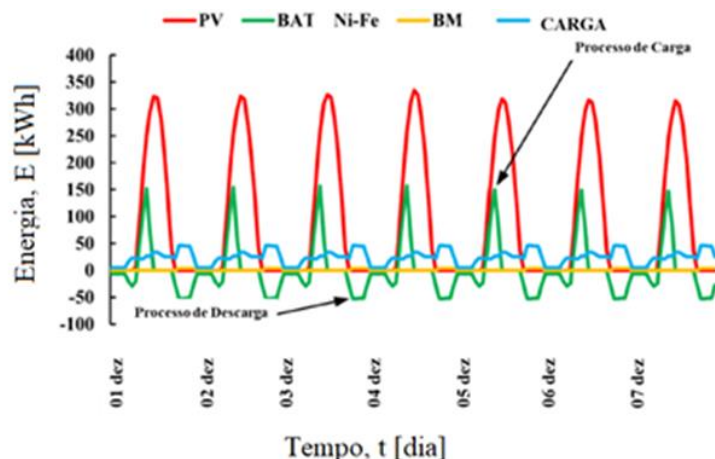


Figura 18: Processo de geração e armazenamento de energia em baterias Ni-Fe no inverno  
 Fonte: adaptado de Kumar e Saini, 2020.

Os resultados representam horários das 7 às 17 h no verão, e das 8 às 16 h no inverno, com os painéis fotovoltaicos fornecendo apenas a demanda de carga estimada. No decorrer neste período, o excesso de energia gerada pelos painéis fotovoltaicos foi utilizado para carregar as baterias. Entre 16h e 17h, devido à falta de radiação solar, os painéis fotovoltaicos não produziram energia, portanto, para fornecer uma fonte de alimentação contínua, a carga deficitária foi suprida pelas baterias.

Além disso, para atender às demandas de pico de carga que ocorreram entre 18h e 22h, o gerador de biomassa operou em conjunto com o processo de descarga do banco de baterias. Das 22h até às 7h e 8h, a demanda de carga total foi suprida apenas pelas baterias e esse ciclo se repetiu para todos os dias da semana de inverno e verão.

O estudo mostra que a combinação de diferentes fontes de energia renovável, como solar e biomassa, com sistemas de armazenamento eficientes, como as baterias Ni-Fe, pode fornecer uma solução viável para o fornecimento de energia em regiões remotas. Os dados apresentados nas figuras ilustram claramente o comportamento do sistema em diferentes condições sazonais, destacando a importância da gestão integrada de energia para garantir uma fonte de alimentação contínua e confiável. Dessa forma, observa-se a relevância de estudos que buscam a melhora do desempenho do funcionamento de baterias Ni-Fe em baixas temperaturas, a fim de fomentar o uso desses dispositivos como armazenadores de energia.



## 2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos Iônicos (LI) podem ser descritos como sais fundidos à temperatura ambiente, constituídos por íons, cátions e ânions. Devido à sua estabilidade química e eletroquímica, podem ser utilizados em diferentes áreas, como célula de combustíveis, eletrodeposição, capacitores, baterias, células de combustíveis e geração de hidrogênio pela eletrólise da água (SOUZA et al., 2009; TROMBETTA, 2010).

Os líquidos iônicos são conhecidos por terem pontos de fusão muito baixos em comparação com os sais convencionais, muitas vezes permanecendo líquidos à temperatura ambiente. Isso ocorre devido à combinação de cátions e ânions volumosos e assimétricos, que interferem nas interações eletrostáticas fortes que normalmente mantêm os sais em estado sólido. Essa característica permite a modificação das estruturas dos cátions e ânions, resultando em propriedades ajustáveis, como miscibilidade com água e solventes orgânicos, e variações na viscosidade. Essa versatilidade faz com que os líquidos iônicos sejam úteis em uma ampla gama de aplicações, incluindo como solventes em reações químicas, eletrólitos em baterias e supercapacitores, e agentes de extração (TROMBETTA, 2010).

As propriedades dos LIs dependem fortemente da natureza das moléculas que os compõem, da força das interações intermoleculares e da geometria dos íons. Essas características determinam sua estabilidade, a solubilidade e a reatividade (WANG et al., 2012b).

As principais propriedades dos LIs estão relacionadas com a elevada condutividade iônica, sem inflamabilidade, potencial sem oxidação ou redução, baixa variação térmica, entre outras. A estabilidade química, associada à baixa pressão de vapor e característica eletroquímica, proporcionam aos LIs expressivos potenciais elétricos, com baixa capacidade de gerar gases (WANG et al., 2012a).

Existem inúmeros tipos de LIs. Estudos demonstraram que LIs derivados do 1-n-butil-3-metilimidazólio, são um meio excelente para a síntese e estabilização de nanopartículas de metais de transição. Esses LIs produzem uma blindagem eletrônica em torno das nanopartículas, evitando sua agregação e decomposição. Desta forma, nenhuma molécula extra ou solvente orgânico, é necessário para estabilizá-las, devido ao fato de possuírem uma estrutura polimérica formada por interações fracas (DUPONT et al., 2006).

Normalmente, os LIs são incolores, com baixa viscosidade e não voláteis. Estas propriedades químicas são relevantes para obtenção de nanopartículas metálicas. Sua produção não requer muita complexidade, são ótimos solventes para compostos orgânicos e inorgânicos e normalmente são utilizados como solventes em reações catalíticas (CALABRIA, 2019).

Durante os últimos anos, pesquisas sobre LIs estão sendo realizadas com foco na busca por processos químicos ambientalmente mais limpos e tendo como uma das preocupações a substituição de solventes orgânicos que, geralmente, são bastante voláteis e nocivos. Exemplo disto é a pesquisa de Trombetta (2010) que apresenta eletrólitos à base de LI para aplicação em capacitores eletrolíticos.

De 2010 a maio de 2021, foram publicados quase 71.000 artigos referentes a estudos com LIs e eletrólitos (RAY; SARUHAN, 2021). A condutividade dos LIs à temperatura ambiente é um dos principais desafios para aplicações dessa substância. Suas vantagens e desafios para uso em baterias e em supercapacitores foram destaques nas pesquisas (KARIMI et al., 2021).

A escolha do eletrólito para uma bateria é crucial para garantir a formação de um condutor uniforme, flexível e altamente iônico, que pode suportar as condições extremas que ocorrem na interface de metal do eletrodo. Entre as soluções propostas, eletrólitos baseados em LIs são capazes de formar uma interface com tais propriedades (KARIMI et al., 2021). Isso se dá por apresentarem baixa inflamabilidade, baixa volatilidade e condutividade iônica relativamente alta (DUFFNER et al., 2021). Estudos recentes de 2trifluorometanossulfonil imida (TFSI) - LI à base de 2fluorossulfonil imida (FSI) mostraram-se eficientes no comportamento de decapagem / revestimento de Lítio, por exemplo (BRHEM et al., 2020).

Estudos sobre as propriedades de transporte (condutividade iônica) de soluções como líquido iônico, ou também chamados de solventes orgânicos, têm se concentrado em aplicações em eletrólitos, capacitores eletroquímicos ou supercapacitores. Esses dispositivos podem ser usados em uma ampla faixa de temperatura e requerem eletrólitos com bom desempenho no que se refere a condutividade iônica, que facilita o transporte de massa e o alinhamento de carga na superfície do eletrodo. A diluição de LI em solventes diminui a viscosidade do meio e aumenta sua condutividade, uma vez que os íons são separados pelas moléculas dos solventes. No entanto, em altas concentrações iônicas, todas as moléculas de solventes podem estar envolvidas na camada de solvatação e o sistema resultante é característico de LI puros, em vez de soluções (SILVA et al., 2015).

Na Figura 19 é mostrada a dependência da condutividade iônica dos eletrólitos BMI.BF<sub>4</sub> em diferentes frações molares de BMI.BF<sub>4</sub> (X BMI.BF<sub>4</sub>), no intervalo de 30 a 70 °C. A condutividade do líquido iônico mostra a forte atração eletrostática entre os cátions BMI<sup>+</sup> e os ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, o que, combinado com a viscosidade dificulta a auto-dissociação. Portanto, dependendo do uso, é conveniente adicionar um solvente com alta permissividade, para promover maior dissociação e reduzir a viscosidade da solução, facilitando o transporte de carga em resposta a um campo elétrico (BORBA et al., 2017; ZHU et al., 2021).

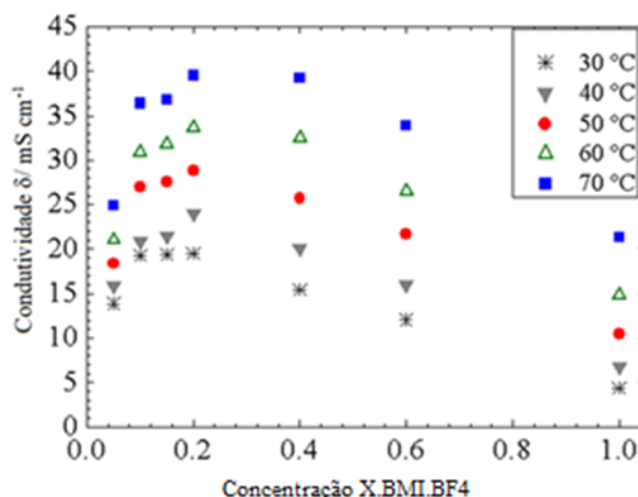


Figura 19: Condutividade iônica do BMI.BF<sub>4</sub> a 30-70 °C  
Borba et al., 2017.

A condutividade iônica depende da fração molar do LI BMI.BF<sub>4</sub> (xBMI.BF<sub>4</sub>), sendo que uma pequena quantidade de líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> pode aumentar a condutividade iônica dos eletrólitos. As frações de 0,10, 0,15, 0,20 e 0,40 de XBMI.BF<sub>4</sub> apresentam maior condutividade iônica, de 40 mS/cm a 70 °C. Isso pode ser atribuído ao BMI.BF<sub>4</sub> como a quebra de interações coulombicas, com a consequente solvatação e um aumento na dissociação do BF<sub>4n</sub> (CHATURVEDI et al., 2016).

Os valores de condutividade iônica não estão relacionados apenas com a viscosidade, mas também com interações íon-íon, íon-solvente e interações solvente-solvente (ZHU et al., 2021). Além disso, a viscosidade da mistura diminui consideravelmente, dentro de uma ampla faixa de temperatura. O aumento da condutividade iônica relacionada a variação de temperatura pode ser atribuído a diminuição da viscosidade, melhorando a mobilidade iônica, pois o grau de dissociação não é significativamente influenciado pela temperatura (BORBA et al., 2017).

Os LI BMI.BF<sub>4</sub> possuem características relevantes quando adicionado a eletrólitos aquoso como o KOH. Isso se dá devido sua condutividade iônica que potencializa a diminuição da viscosidade do meio aquoso. Em baterias, pode modificar a densidade de potência gerando, por exemplo, menor queda de tensão, resultando em maior tempo de operação, principalmente em ambientes com temperaturas próximas a 0° C (HUANG, et al., 2020).

Além disso, o uso do LI BMI.BF<sub>4</sub> em conjuntos de nanoeletródos demonstrou janelas de potencial mais amplas e comportamentos de difusão únicos, que podem influenciar a eficiência da circulação de corrente e da geração de bolhas em processos eletroquímicos como a eletrólise da água (LEO et al., 2009). Em geral, a adição de LIs aos eletrólitos pode promover a mobilidade iônica, reduzir a resistência e melhorar o desempenho em várias aplicações eletroquímicas, incluindo baterias e produção de hidrogênio.

## 2.5 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA

O hidrogênio é uma das opções de conversão e geração de energia. Sua produção ainda se baseia principalmente em combustíveis fósseis, pois demanda de energia para o seu processo de geração a partir da água. Pesquisas sobre eletrólise são justificáveis pelos benefícios que o processo oferece, como alta pureza de hidrogênio e possível geração através de fontes de energia renovável como solar, hídrica e eólica sem emissões de CO<sub>2</sub> durante a geração de hidrogênio (SAVARIS et al., 2013).

Sendo o elemento químico mais leve da Tabela Periódica, o hidrogênio é encontrado no meio terrestre combinado com outras substâncias químicas, como a água e o gás natural. Existe em milhões de substâncias e tem cerca de 93% de suas moléculas, como a água (H<sub>2</sub>O). A massa específica do H<sub>2</sub> a 0 °C é 0,0899 kg/Nm<sup>3</sup>, mais leve do que a massa específica do ar (1,269 kg/m<sup>3</sup>) na mesma temperatura. Como o hidrogênio não aparece naturalmente na terra, a sua concentração na atmosfera é muito reduzida, sendo de 1 ppm, e por se encontrar combinado com outros elementos não se caracteriza como um recurso de energia primária, como o petróleo, mas sim como uma alternativa para geração energia (SULEMAN et al., 2015).

A temperatura e pressão de 0 °C e 1 atm, respectivamente, o hidrogênio apresenta-se como um gás extremamente inflamável, inodoro, insípido, incolor, insolúvel em água e muito mais leve que o ar. Para se apresentar no estado líquido, tem que estar armazenado numa temperatura de -253°C, em sistemas de armazenamento conhecidos como sistemas criogênicos.

Acima desta temperatura, o hidrogênio pode ser armazenado em forma de gás comprimido em cilindros de alta pressão (CHANDRAN et al., 2015).

O poder calorífico do hidrogênio é superior a alguns combustíveis conhecidos e utilizados como fonte de energia. Na Tabela 3 é apresentado um comparativo, como exemplo, do poder calorífico do hidrogênio e dos combustíveis mais comumente utilizados.

Tabela 3: Comparativo poder calorífico hidrogênio com diferentes combustíveis

Fontes de Energia	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)
Petróleo	43
Óleo Diesel	43
Gasolina	43
Álcool (Etanol)	27
Gás Natural	47
Hidrogênio	120

Fonte: Mohammad et al., 2019.

Industrialmente, o hidrogênio é utilizado no refino do petróleo, na produção de amônia e, menos frequentemente, no refino de metais como níquel, tungstênio, molibdênio, cobre, zinco, urânio e chumbo (SULEMAN et al., 2015). Em um cenário ideal o hidrogênio será produzido por meio de processos ambientais limpos e de baixo custo devido ao uso de energias renováveis. A produção de hidrogênio por combustíveis fósseis emite gases de efeito estufa, assim, para reduzir o impacto ambiental, formas de produção de hidrogênio por fontes renováveis são mais adequadas no contexto de produção de energia (URSUA et al., 2012).

A escolha do método de produção do hidrogênio depende da quantidade da produção e do seu nível de pureza. As tecnologias para produção demandam energia de alguma forma para que se inicie o processo, por exemplo: calor, luz ou eletricidade. A energia elétrica poderá vir de fontes renováveis, como a energia eólica e/ou solar, tornando o processo de produção limpo e com menor custo (PEREIRA, 2019).

A eletrólise é um processo químico não espontâneo, no qual ocorre a decomposição eletroquímica de uma substância pela passagem da corrente elétrica, ou seja, a conversão de energia elétrica em energia química (OLIVER et al., 2017). As bolhas aparecem somente nos eletrodos, e não há alterações notáveis na água que fica entre eles (KUMAR; HIMABINDU, 2019).

Na eletrólise da água, os eletrodos estão imersos no eletrólito com 20 a 30% de hidróxido de potássio (KOH) e podem ser separados por um diafragma ou membrana para manter os gases do produto isolados. A membrana permite a passagem de íons através de sua

estrutura e ao mesmo tempo evita a mistura de produtos ou reagentes de redução e oxidação (MOHAMMAD et al., 2019).

Esse processo consiste na separação das moléculas nos gases hidrogênio e oxigênio pela passagem de corrente elétrica contínua. A corrente flui entre dois eletrodos separados e imersos em um eletrólito, o qual tem a função de aumentar a condutividade iônica do meio, promovendo reações de oxidação e redução das espécies envolvidas. (CHANDRAN, 2015; PEREIRA, 2019).

Um sistema eletroquímico possui, no mínimo, dois eletrodos imersos em um condutor eletrolítico. Os eletrodos e o eletrólito são componentes básicos nos quais ocorrem os fenômenos eletroquímicos, podendo participar ou não das reações químicas (PEREIRA, 2019).

O hidrogênio é formado no ânodo, enquanto a produção de oxigênio ocorre no cátodo. Os ciclos de eletrólito anódico e catódico são continuamente misturados para compensar a diferença de concentração de eletrólito, causada pelo consumo de água nas células (HAUG et al., 2017).

Existem duas maneiras de melhorar a eficiência do sistema eletrolítico: uma é reduzindo termodinamicamente a energia necessária para a reação, aumentando a temperatura ou a pressão; e a outra é minimizando as perdas de energia na célula eletrolítica, o que pode ser feito reduzindo as resistências dominantes (ZENG; ZHANG, 2010).

A termodinâmica do processo está na relação entre as concentrações das espécies reduzidas (Red), das espécies oxidadas (Ox) e da Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Para a produção de hidrogênio, é necessário ultrapassar a tensão de equilíbrio da célula, definida como a diferença entre os potenciais de equilíbrio do cátodo e do ânodo. Assim, é possível determinar a energia livre de Gibbs em função da voltagem de equilíbrio da célula ( $E^\circ$ ), como demonstrado na Equação (1), onde  $E$  (V) é o potencial máximo entre dois eletrodos, quando a corrente é igual a 0,  $F$  é a constante de Faraday ( $1F = 96485,3 \text{ C/mol}$ ) e  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação (ZENG; ZHANG, 2010).

$$\Delta G = n \cdot F \cdot E \quad (1)$$

A tensão da célula é um fator importante para determinar o consumo energético durante a produção de hidrogênio. Em termos termodinâmicos, a voltagem de decomposição para a água é, aproximadamente, 1,23 V, o que está ligado ao conceito de menor voltagem requerida para que a eletrólise aconteça, também chamado de voltagem reversível ( $V_{rev}$ ). Essa

tensão está relacionada com a energia livre de Gibbs, como demonstrado na Equação (2) (URSÚA et al., 2012).

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (2)$$

Sendo,  $V_{rev}$  a voltagem reversível;  $\Delta G$  variação da Energia Livre de Gibbs;  $z$  o número de mols de elétrons transferidos por mol de hidrogênio;  $F$  a constante de Faraday.

Pode-se destacar três tipos de eletrolisadores: alcalinos, PEM e SOE. Os alcalinos utilizam uma solução alcalina como eletrólito, geralmente hidróxido de potássio (KOH) com concentrações mássicas de 25 a 30%. As temperaturas de operação variam de 65 a 100 °C. Os potenciais elevados e as perdas ôhmicas aumentam com o aumento da densidade de corrente, reduzindo a eficiência da eletrólise devido à transformação da energia elétrica em calor (ZENG; ZHANG, 2010).

Na eletrólise da água, os íons deixam ou ganham os elétrons na superfície dos eletrodos, gerando um sistema multifásico gás-sólido-líquido. Os elétrons fluem do terminal negativo da fonte de energia externa para o cátodo onde os elétrons serão consumidos pelos íons do hidrogênio (prótons) para formar o gás hidrogênio. Para manter a carga elétrica equilibrada, os íons hidróxido (ânions) deixam no ânodo os elétrons que irão retornar para o terminal positivo da fonte de energia externa, formando, assim, o gás oxigênio. O hidrogênio é gerado no cátodo e o oxigênio no ânodo (PEREIRA, 2019).

Os eletrolisadores de membrana polimérica (*Proton Exchange Membrane*), ou membrana de troca de prótons ou também chamados de polímero de eletrólito sólido (*Solid Polymer Electrolyte*) tem como principal característica ter um eletrólito sólido. O eletrólito é feito de uma fina membrana polimérica (de espessura inferior a 0,2 mm) à prova de gás e com forte caráter ácido devido à presença de grupos de ácido sulfônico. Esses grupos são responsáveis pela condução dos íons  $H^+$  por meio de um mecanismo de troca iônica. A membrana geralmente utilizada é feita de fluoropolímero-copolímero (Nafion), um polímero sulfonado semelhante ao politetrafluoreto (Teflon) e os eletrodos são usualmente feitos de metais nobres como a platina e o irídio. Comparativamente aos eletrolisadores alcalinos, os eletrolisadores PEM possuem como vantagens maiores eficiências energéticas e maiores taxas de produção, além de serem mais compactos. Contudo têm custo alto, principalmente no que

se refere aos tipos de membrana e de eletrodos, e apresentam menores tempos de vida (PEREIRA, 2019).

Já nos eletrolisadores SOE (*Solid Oxide Electrolyzers*) ocorre a eletrólise do vapor de água em altas temperaturas (de 600 a 900 °C), o que resulta em uma maior eficiência em comparação com eletrolisadores alcalinos e PEM. A operação pode ser entendida como o oposto de uma célula a combustível de óxido sólido. O vapor é alimentado no cátodo, onde será produzido o gás hidrogênio. Os íons de oxigênio gerados passam pelo eletrólito sólido até o ânodo para formarem o gás oxigênio, liberando os elétrons e fechando o circuito. As altas temperaturas de operação reduzem as tensões na célula e aumentam as taxas das reações eletroquímicas. Contudo, eletrolisadores SOE apresentam problemas de estabilidade a longo prazo, causados, por exemplo, pelo envelhecimento do eletrólito e a desativação do eletrodo (ZENG; ZHANG, 2010).

Para registrar a eletrólise, há diferentes métodos de captação de imagens e medições através da utilização de técnicas ópticas. Ainda, para complementar a análise, é necessário o processamento destas imagens. Pode-se destacar o método da Velocimetria de Imagem de Partículas, do inglês *Particle Image Velocimetry* (PIV). O sistema PIV é baseado em quatro componentes: laser de pulso, câmera digital, sincronizador e placa de aquisição de imagem de alta velocidade, e na análise de imagem por um *software* de processamento. Outro método para análise é o da Velocimetria por Laser Doppler, do inglês, *Laser Doppler Velocimetry* (LDV), que, além dos equipamentos descritos para o PIV, necessita de corantes específicos para localizar os gases liberados. Também é relevante citar o método Velocimetria de Imagem de Partículas Digital, do inglês, *Digital Particle Image Velocimetry* (DPIV), que utiliza luz laser e uma câmera digital para registrar as posições sucessivas de partículas (ABDELOUAHED et al, 2014; ZHANG et al., 2018; CHEN et al., 2022).

Não menos relevante, o método fluxo óptico, do inglês, *optical flow*, foi desenvolvido para captação em alta resolução de campos de velocidade, através de imagens de padrões contínuos, podendo estas serem obtidas em laboratórios ou por satélites/naves espaciais. Conforme a lógica, é possível a aplicação do método de fluxo óptico para medições de fluidos, conexão quantitativa entre o fluxo óptico e a velocidade do fluxo de fluido para várias visualizações (LIU; SHEN, 2008; ZHANG et al., 2018).

A geração de H<sub>2</sub> pela eletrólise da água pode ser obtida com a utilização dos componentes da bateria Ni-Fe ao aplicar uma corrente elétrica aos eletrodos imersos no



eletrólido, um processo oposto ao armazenamento de energia. A produção de bolhas de  $H_2$  ocorre no ânodo (Fe) e oxigênio no cátodo (Ni). Além disso, a dinâmica das bolhas de  $H_2$  produzidas durante a eletrólise da água foi estudada, revelando vários cenários de interação e os fatores que influenciam seu movimento, como fluatibilidade e velocidade (BASHKATOV et al., 2023).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os materiais e equipamentos, assim como, o método utilizado no estudo. Com o intuito de atender aos objetivos propostos, principalmente no que tange a análise do desempenho de baterias Ni-Fe em baixas temperaturas e na geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando eletrólito KOH composto com LI, foram realizados experimentos do processo de carga e descarga de baterias com diferentes quantidades de LI sendo adicionado ao eletrólito, assim como com eletrólito (KOH) padrão, expondo as baterias a um ambiente com temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$  e realizando o processo de carga e descarga. As informações de queda de tensão em função do tempo foram armazenadas e convertidas em gráficos para facilitar a visualização dos resultados. Estes gráficos mostram a influência do LI no eletrólito, sendo possível identificar o peso adicionado que resulta na melhor condução iônica, potencializado a circulação de corrente e diminuindo a queda de tensão.

Já o experimento da geração de hidrogênio foi realizado com os eletrodos de uma bateria Ni-Fe sem seu invólucro, imersos em eletrólito (KOH) padrão e, também, com adição de LI. Os eletrodos foram posicionados com uma distância de 20mm e repetido o experimento para distância de 40mm. Em ambos os casos, foram aplicadas correntes elétricas de 0,5; 1,0; e 1,5A. Para cada valor de corrente aplicada, foi gravado um vídeo de 2 segundos da geração e movimentação das bolhas de  $\text{H}_2$ . Com o uso do Photoshop, o vídeo foi convertido numa sequência de imagem; destas, foi selecionado um par de cada cenário, sendo carregadas no *script* do fluxo ótico (modelo de processamento de imagem com alta definição e movimento). O *script* foi processado pelo *software* Matlab, sendo gerados gráficos da velocidade vertical, vorticidade e campo de velocidade. Após todos os passos executados, foi possível analisar os resultados através dos gráficos e comparar o efeito do LI no eletrólito, identificando as condições que resultaram maior velocidade vertical e aumento no volume de bolhas.

#### 3.1 MATERIAIS E QUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os materiais e equipamentos utilizados na pesquisa foram:

- Células de bateria Ni-Fe, Ironcore Batteries, de 1,2 V e 10A;
- Recipientes de vidro para imersão das baterias;

- Líquido Iônico BMI.BF<sub>4</sub>;
- Fluido Refrigerante Etilenoglicol;
- Eletrolizador;
- Dispositivo para banho termostático, da marca Micro Química, modelo MQBMP-01
- Termômetro digital Hanna Instruments, modelo H2221;
- Fonte de tensão DC Power, Suppy Minipa, modelo MPL – 3305M;
- Resistores de 1 $\Omega$ /6W;
- Sistema de aquisição de dados, Keysight, modelo DAQ970A;
- Multímetro Minipa, modelo ET-2990;
- Balança Shimadzu, modelo ATY224;
- Filtro;
- Misturador Quimis, modelo 0261-22;
- KOH (Hidróxido de potássio) como eletrólito;
- Água ionizada;
- Câmera fotográfica Canon EOS 5D Mark III.

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Química e Ciência dos Materiais do Centro Universitário FSG, em Caxias do Sul. Os equipamentos supracitados são de propriedade da Instituição e os materiais, como as baterias, líquido iônico e fluido refrigerante, foram adquiridos especificamente para o desenvolvimento do estudo.

### **3.1.1 Célula de bateria Ni-Fe**

As baterias Ni-Fe foram adquiridas, através de processo de importação de materiais, da Austrália. A empresa fornecedora foi a Ironcore Batteries. Juntamente com a bateria, o eletrólito KOH foi fornecido em forma sólida granular e misturado à água ionizada, conforme necessidade de utilização. O volume de eletrólito da bateria utilizada foi 120 ml. Na Figura 20 é apresentado o modelo de bateria com e sem invólucro.



Figura 20: Bateria Ni-Fe e eletrólito KOH utilizados no estudo com e sem invólucro

Foram utilizadas, no total, seis baterias Ni-Fe do tipo C10, cada uma com capacidade de corrente elétrica de 10 A e tensão elétrica de 1,2 V. Para o experimento de análise da eficiência da bateria foram utilizados cinco dispositivos, sendo um para cada cenário do estudo, e, para o experimento de geração de hidrogênio, foi necessária a remoção do invólucro de uma bateria, sendo utilizados os eletrodos.

A bateria Ni-Fe utilizada no estudo possui características como, longa vida cíclica, robustez física, suportando ambientes mais extremos. De acordo com o fabricante, esta bateria opera em tensão de circuito aberto de 1,4V com densidade de energia de 55Wh/kg. A escolha para pesquisa da bateria Ni-Fe ocorreu pelas pesquisas recentes que vem sendo realizadas, como as de autores como Raminosoa, (2022), Carbone (2023) e Abarro (2023), e, também, por estar sendo objeto de estudo do PPGE3M/UFRGS.

### 3.1.2 Recipientes para circulação do fluido refrigerante

Para realizar o experimento, foram dimensionados e confeccionados dois recipientes de vidro com espessura de 6 mm, um com dimensões de 12 cm x 12 cm x 12 cm (largura; profundidade; altura), capaz de acomodar as baterias e o líquido refrigerante, e outro com dimensões de 15 cm x 15 cm x 9,5 cm (largura; profundidade; altura), capaz de receber o recipiente menor e o fluido refrigerante circulante. A vedação foi realizada com silicone e selante, garantindo que não houvesse transferência de líquido entre as caixas. Na Figura 21 são apresentados os dois recipientes de vidro utilizados no estudo. O espaço entre eles teve como objetivo permitir a circulação do fluido refrigerante, com o intuito de variar a temperatura do eletrólito, por meio de transferência de calor.



Figura 21: Recipientes utilizados no estudo

Para ser possível a circulação do fluido refrigerante, foram realizadas furações no recipiente externo para conexões de mangueiras que possibilitaram a entrada e saída do líquido. Na Figura 22 é apresentado o conjunto utilizado no estudo.



Figura 22: Conjunto de recipientes de vidro e mangueiras para circulação do fluido

Conforme apresentado na imagem, na parte inferior de uma das faces, foi realizado um corte circular com diâmetro de  $5/16''$  e conectada uma mangueira flexível de plástico transparente, fixada com selante, para a entrada do fluido refrigerante. Na face oposta, acima da furação de entrada, foram realizados três cortes circulares com diâmetro de  $1/2''$ , para que o fluido refrigerante fosse encaminhado para o banho termostático, onde foram conectados adaptadores de PVC e fixadas mangueiras flexíveis de plástico transparente.

### 3.1.3 Líquido iônico

O líquido iônico utilizado para análise do comportamento da bateria foi o Tetrafluorato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.BF}_4$ ). Essa substância possui estrutura molecular conforme apresentado na Figura 23.

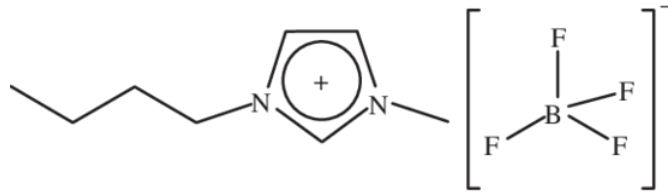


Figura 23: Estrutura do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>

Fonte: Yang et al., 2009.

A quantidade de LI BMI.BF<sub>4</sub> adicionado ao eletrólito foi distribuída em diferentes quantidades: 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g, para o experimento de análise do processo de carga e descarga da bateria. Para a geração de hidrogênio, a quantidade determinada do LI foi obtida pela proporção do volume do eletrólito com a quantidade de LI utilizada no processo de carga e descarga que demonstrou melhor resultado (0,5 g para 120ml). Assim, foi feita a equivalência (2,5g para 600ml) para o experimento de geração de hidrogênio. Em todos os cenários o LI BMI.BF<sub>4</sub> foi adicionado ao eletrólito padrão com concentração de 30% de KOH.

A escolha do LI BMF.BF<sub>4</sub> deu-se a partir das publicações existentes deste composto em áreas de energia, como capacitores, células a combustível e eletrólise (LOGET et al., 2009; SOUZA et al., 2003). A aplicação do LI da mesma classe também é demonstrada por Maizi et al. (2016) em baterias Ni-Fe. Assim, entende-se que essa substância possuía características específicas adequadas para a pesquisa de eletrólitos aquosos e para eletrólise, como viscosidade, condutividade e solubilidade.

Os pesos, por sua vez, foram determinados com base nos estudos de Borba et al. (2017), Zhu et al. (2014) e Berger et al. (2001), nos quais foi utilizado o LI BMI.BF<sub>4</sub> em capacitores, com fração molar entre 0,20 e 0,80 mol, e condutividade superior a 15 mS/cm.

### 3.1.4 Eletrolizador

Para a realização do experimento de geração de hidrogênio através da eletrólise da água, foi desenvolvido um suporte em ácido polilático (PLA) em uma impressora 3D, a fim de fixar os eletrodos Ni-Fe que compõem a bateria, uma vez que para essa etapa foi necessário remover o invólucro e despejar o eletrólito no recipiente de vidro anteriormente descrito, conforme mostrado na Figura 24 (a). A corrente elétrica para alimentar os eletrodos foi fornecida por uma fonte DC, conectada aos dispositivos por garras jacaré. Para a realização do registro e identificação da geração de hidrogênio, foram feitas imagens com uso da câmera

fotográfica da marca Canon, modelo EOS 5D Mark III, com uma lente macro de 100 mm, estabilizada em um suporte, conforme Figura 24 (b).

Para garantir que fosse possível a captação das imagens das bolhas de hidrogênio produzidas, o recipiente de vidro contendo a bateria foi disposto no interior de uma caixa, confeccionada exclusivamente para o experimento. Sobre esta caixa, foram instaladas duas lâmpadas dicróicas para melhorar a iluminação, e as paredes foram revestidas internamente, na cor preta e material antirreflexivo, conforme ilustrado na Figura 24 (c).



(a) Módulo para experimento de geração de hidrogênio



(b) Registro do experimento



(c) Caixa suporte

Figura 24: Experimento para geração de hidrogênio

Após serem acomodados os eletrodos no suporte, o recipiente foi preenchido com 600 ml de eletrólito com concentração de 30% de KOH e, num segundo momento, a esse volume foi adicionado 2,5 g de LI do tipo BMI.BF<sub>4</sub>.

### 3.1.5 Equipamentos utilizados

Para preparar o experimento, foi necessário realizar a pesagem do eletrólito, em forma granular, em uma balança da marca Shimadzu, modelo ATY224, para que fosse ajustada sua proporção para ser dissolvido em água ionizada, filtrada no laboratório. Para que a mistura atingisse homogeneidade, foi utilizado um misturador da marca Quimis, modelo 0261-22.

Para que fosse possível realizar a variação da temperatura (-10°, 0°, 10° e 20° C) do fluido refrigerante, etilenoglicol misturado com álcool, o qual tem a função de anticongelante, alterando o ponto de fase de congelamento. Foi utilizado o equipamento disponível no Laboratório da Instituição, o banho termostático, marca Micro Química, modelo MQBMP – 01.

As mangueiras, já conectadas no recipiente de vidro, foram interligadas ao equipamento, que foi responsável por realizar a circulação do líquido, conforme ilustrado na Figura 25.

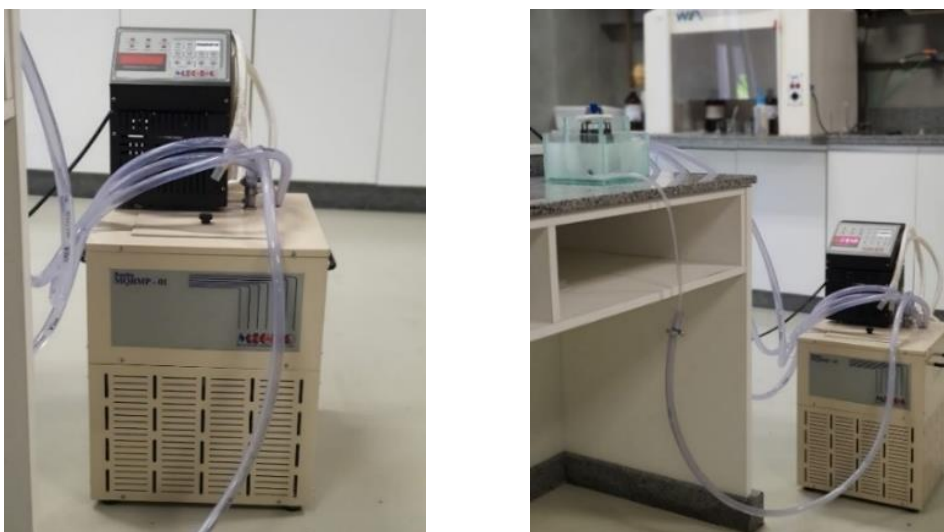


Figura 25: Banho termostático com mangueiras conectadas

O equipamento permite a seleção digital da temperatura desejada para o fluido, com uma resolução de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , num intervalo de trabalho entre  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $+100^{\circ}\text{C}$ . O fluido refrigerante foi armazenado em uma cuba com capacidade para 9 litros, e a circulação ocorreu por meio de uma bomba com uma vazão de 6 litros/min, permitindo uma boa homogeneização da temperatura do líquido. Desta forma foi possível realizar o aquecimento ou resfriamento do eletrólito pela troca de calor com o fluido refrigerante.

Quando o banho eletrostático indicou que o líquido refrigerante atingiu as temperaturas definidas para análise, foram medidas as temperaturas do eletrólito, para verificar se ambos os líquidos apresentavam mesmo valor. Esse processo foi realizado com auxílio de um termômetro digital, da marca Hanna Instruments, modelo H2221, através de sua inserção no diretamente nos fluidos.

Quando verificado que os líquidos atingiram o equilíbrio da temperatura, foram realizados os processos de carga e descarga da bateria. O primeiro através da conexão com uma fonte de tensão da marca DC Power Supply, modelo Minipa MPL – 3305M, conforme apresentado na Figura 26, e o segundo pela conexão da bateria em resistores de  $1\Omega/6\text{W}$ , como demonstrado na Figura 27. Ambas as conexões foram realizadas por cabos com pontas do tipo garra jacaré.



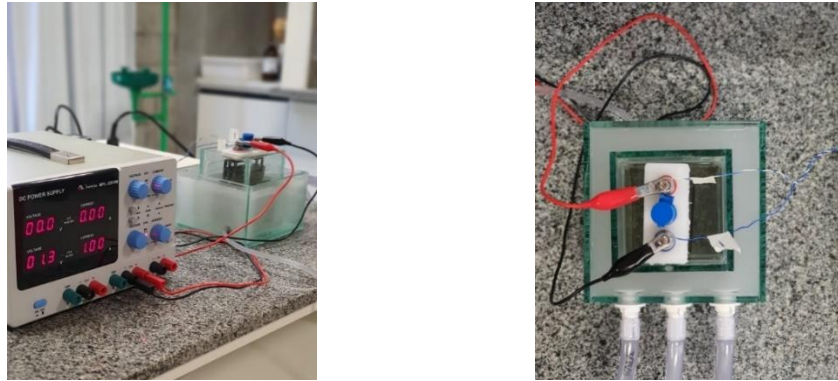


Figura 26: Fonte de tensão e processo de carga da bateria

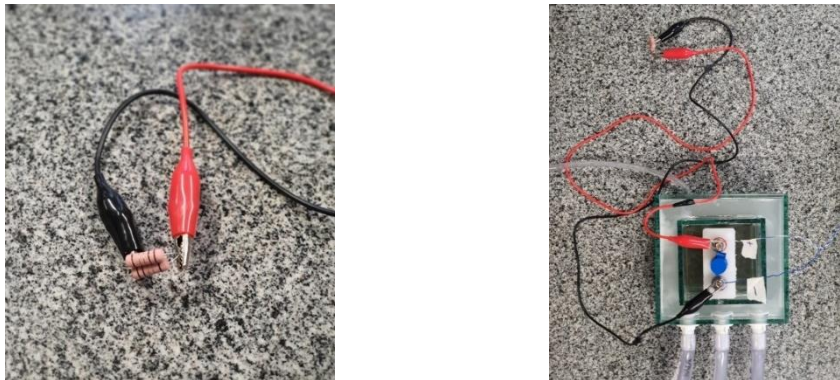


Figura 27: Resistores e processo de descarga da bateria

A coleta dos dados referentes ao comportamento da bateria quando exposta a mudanças de temperatura, foi realizada através do sistema de aquisição de dados da marca Keysight, modelo DAQ970A. Este equipamento ficou conectado à bateria durante todo o experimento, conforme demonstrado na Figura 28.



Figura 28: Equipamento de coleta de dados

Ao longo do experimento, a tensão de carga da bateria e os resistores que compõem a carga resistiva, foram medidos com um multímetro, da marca Minipa, modelo ET-2990.

### 3.2 ETAPAS DO ESTUDO

A pesquisa foi realizada seguindo as etapas apresentadas na Figura 30. Primeiramente, foram realizados todos os testes previstos para o processo de carga e descarga da bateria em diferentes temperaturas. Em seguida, foram realizados os experimentos relacionados à geração de hidrogênio.

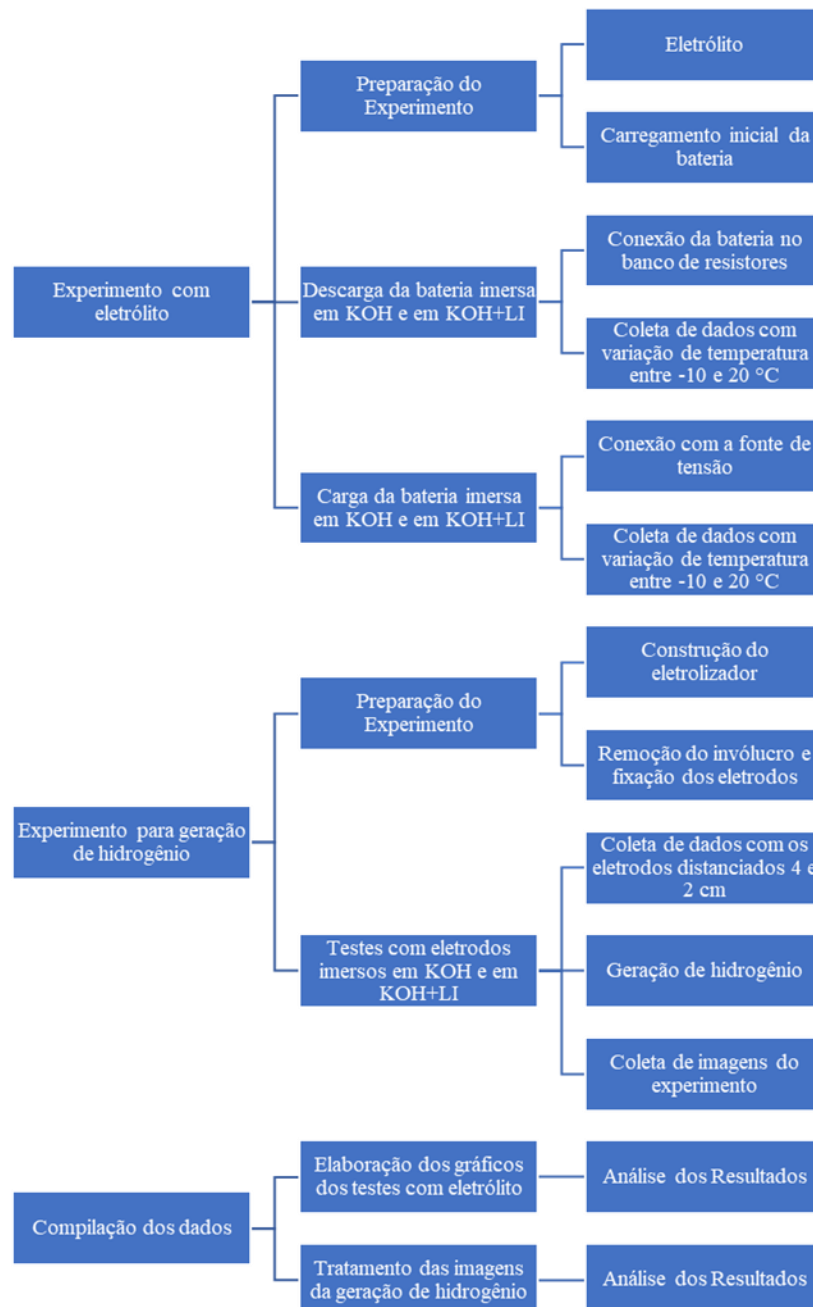


Figura 29: Fluxograma da pesquisa

### 3.2.1 Experimento para análise da eficiência da bateria Ni-Fe

O experimento foi iniciado com a preparação do eletrólito necessário para a primeira carga da bateria. Para tanto, o KOH foi dissolvido em água ionizada, com auxílio do misturador, na proporção de 30% de KOH e 70% de água, conforme orientações do fabricante. De acordo com informações técnicas da bateria, a temperatura do eletrólito no momento da mistura poderia atingir 70 °C quando o peso de KOH fosse superior a 40 g. Por isso, foi necessário aguardar até o dia seguinte, para que a temperatura do eletrólito equilibrasse com a temperatura ambiente, para então ser inserido na bateria de acordo com sua capacidade.

Em seguida, foi iniciada a primeira carga, com auxílio da fonte de tensão. A bateria utilizada no estudo possuía capacidade de carga de 10 A (C10). Seguindo o manual do fabricante, o dispositivo foi carregado durante 10 horas com  $V_{max}$  aplicada de 1,6 V, drenando 1 A por hora, tempo suficiente para sua carga total sem sobrecarregar a bateria. Este procedimento foi realizado nas cinco baterias utilizadas no estudo, para que estivessem prontas para o início dos testes. Na descarga, um resistor de 1 $\Omega$  foi acoplado na bateria, isso representou uma corrente demandada de 1,2 Ah em um período de 6h. Desta forma, a profundidade de descarga chegou próxima a 70%, assim, foi possível observar com os resultados o processo de descarga em diferentes profundidades, como por exemplo a profundidade de 40%, que é comumente utilizada em sistemas de armazenamento de energia acoplados a sistemas fotovoltaicos, sem atingir valores críticos acima de 80% que tendem a comprometer a bateria devido à sobre descarga.

Os testes consistiram na análise de cinco cenários, ou seja, ambientes com diferentes temperaturas, onde o processo de carga e descarga ocorreu. O eletrólito foi modificado com a adição de LI com quatro diferentes quantidades e um cenário com eletrólito de 30% (padrão), conforme descrito no Quadro 1. Para cada cenário, foi utilizada uma bateria diferente e testado seu comportamento de carga e descarga quando exposta às temperaturas ambientes de -10 °C, 0 °C, 10 °C e 20 °C.

As temperaturas foram aferidas com o auxílio de um termômetro digital imerso no mesmo recipiente das baterias, garantindo a homogeneidade constante da temperatura, mantida pela circulação do fluido refrigerante (etilenoglicol) no recipiente externo. Desta forma, a temperatura da bateria se manteve a mesma do fluido refrigerante, proporcionando um ambiente similar de baixas temperaturas de operação.

Quadro 1: Cenários definidos para o experimento de carga e descarga da bateria

Cenário	Descrição
CEN 01	Eletrólito composto por 30 % de KOH
CEN 02	Eletrólito composto por 30 % de KOH + 0,5 g de LI BMI.BF <sub>4</sub>
CEN 03	Eletrólito composto por 30 % de KOH + 1,0 g de LI BMI.BF <sub>4</sub>
CEN 04	Eletrólito composto por 30 % de KOH + 1,5 g de LI BMI.BF <sub>4</sub>
CEN 05	Eletrólito composto por 30 % de KOH + 2,0 g de LI BMI.BF <sub>4</sub>

Para controlar a temperatura que foi transferida para o eletrólito, e consequentemente de operação da bateria, foi inserido nos recipientes de vidro o fluido refrigerante etilenoglicol. Devido a circulação do líquido no recipiente externo, realizada pelo banho termostático, e a troca de calor entre os fluidos, foi possível atingir as temperaturas estipuladas, para posterior análise, conforme apresentado na Figura 30, com imagens capturadas durante o experimento, e na Figura 31, com os croquis representativos de cada cenário e de um croqui, em planta, representando o experimento.

Os resultados obtidos no experimento foram armazenados em um dispositivo externo, conectado ao equipamento eletrônico de coleta de dados, o qual foi interligado aos terminais da bateria no início da análise. O intervalo de tempo configurado para captação da informação relativa ao comportamento da bateria foi de 10 segundos, desta forma, foi gerado um relatório com 360 linhas por hora, tanto na carga, quanto na descarga.

Para realizar a descarga, um banco de resistores com resistência equivalente de  $1,0\Omega$  foi conectado aos terminais da bateria através de cabos jacarés. Desta forma, houve circulação de corrente entre o sistema (terminais positivo e negativo, carga e cabos condutores) ocasionando a descarga do dispositivo.

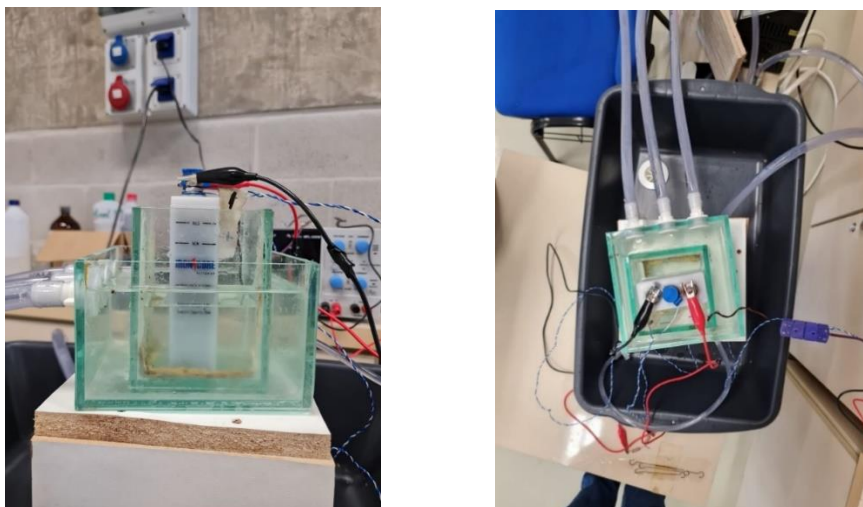


Figura 30: Experimento da carga e descarga da bateria Ni-Fe

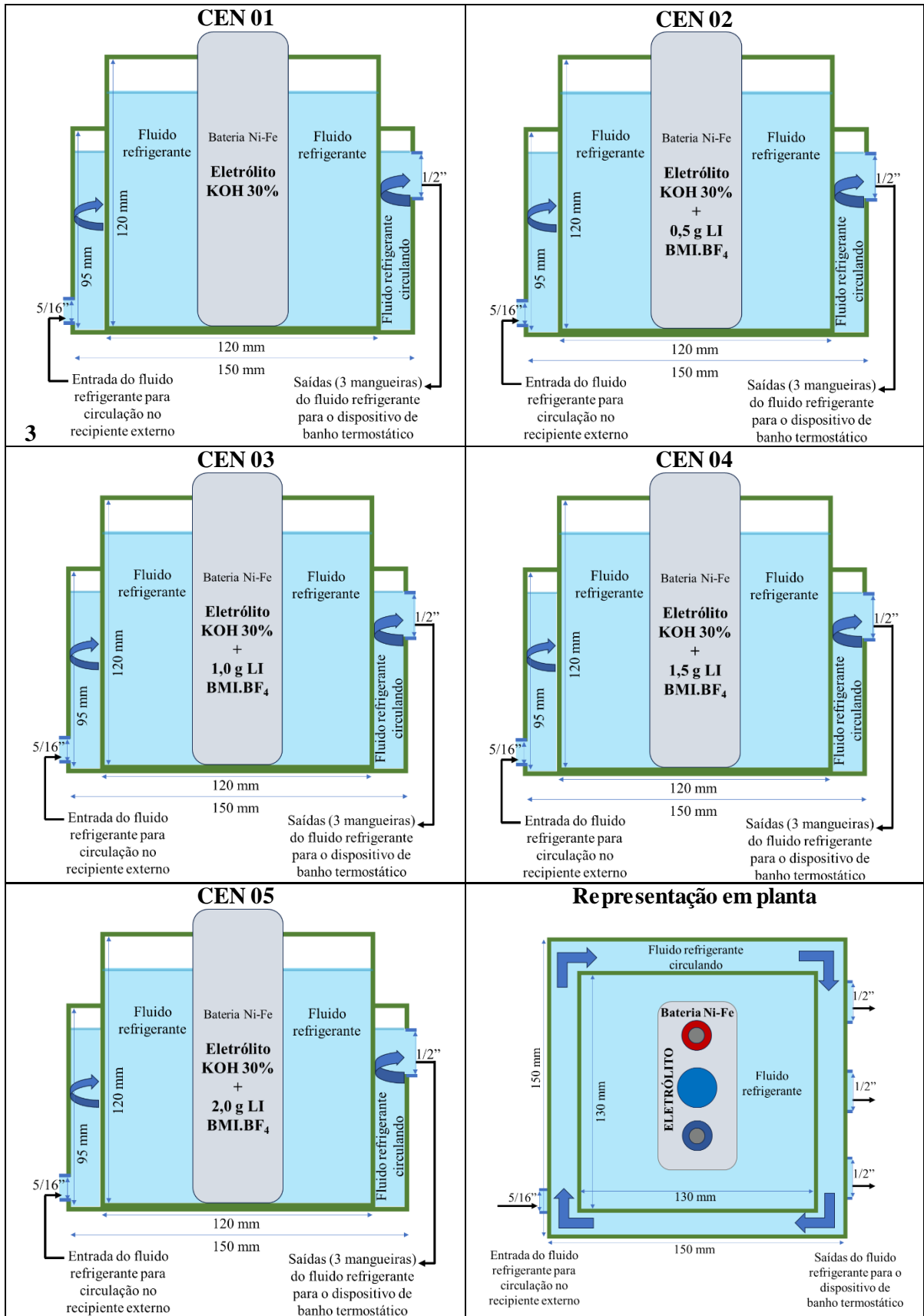


Figura 31: Croquis dos cenários testados

Na Figura 31 é apresentado um esquema representativo da configuração do experimento e dos equipamentos utilizados.

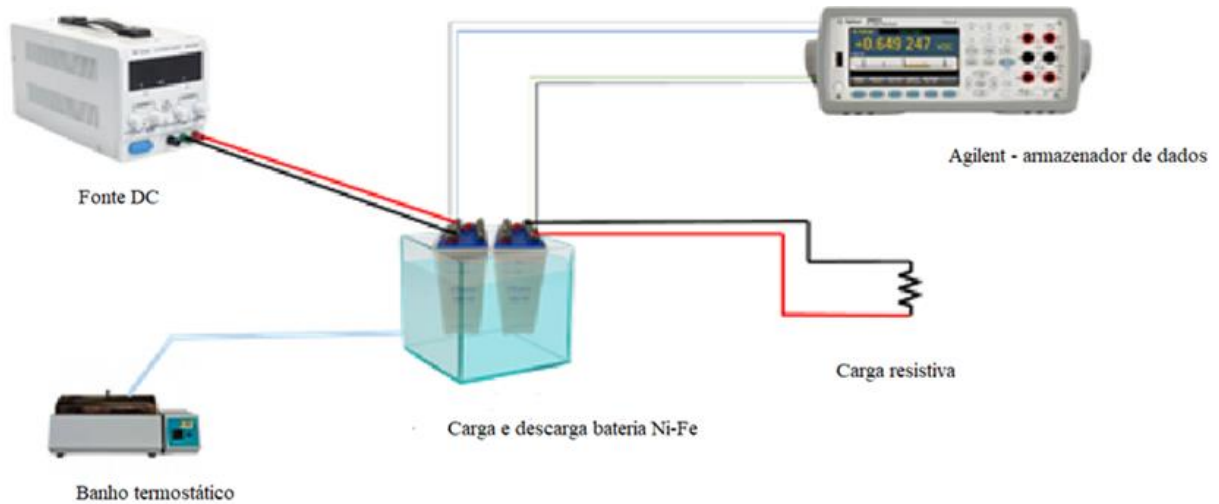


Figura 32: Esquema representativo do experimento de carga e descarga

A partir das informações e características dos componentes e da bateria, pode-se calcular a corrente drenada pela carga e o tempo estimado para a descarga. Nesse caso, utilizando bateria C10 e carga resistiva de  $1,0 \Omega$ , obteve-se o valor da corrente elétrica demandada pela carga de 1,2 Ah, o que significa que a cada hora a resistência drenou 1,2 A da bateria.

### 3.2.2 Experimento para geração de hidrogênio pela eletrólise da água

Para o experimento de geração de hidrogênio, os eletrodos da bateria Ni-Fe, após serem removidos do invólucro, foram dispostos no recipiente de vidro sobre a base confeccionada já com as distâncias fixas entre o cátodo e o ânodo, de 20 mm e 40 mm. As primeiras análises foram realizadas com a bateria imersa apenas em KOH, sendo aplicadas densidades de corrente elétrica de 0,5 A, 1,0 A e 1,5 A, para cada distância. Após, foi testado o cenário onde a bateria estava imersa em KOH com adição de 2,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub>, nas mesmas configurações de aplicação de corrente anteriormente descritas.

Para tanto, foram definidos quatro cenários, conforme apresentado no Quadro 2, variando a composição do eletrólito e o espaçamento entre os eletrodos. As densidades de

corrente foram aplicadas em cada cenário e os mesmos eletrodos foram utilizados em todos os testes.

Quadro 2: Cenários definidos para o experimento de geração de hidrogênio

Cenário	Eletrólito	Espaçamento entre eletrodos (mm)
CEN A	30 % de KOH	20
CEN B	30 % de KOH + 2,5 g de LI BMI.BF <sub>4</sub>	20
CEN C	30 % de KOH	40
CEN D	30 % de KOH + 2,5 g de LI BMI.BF <sub>4</sub>	40

Na Figura 33 são mostrados, de forma representativa, os cenários pré-definidos, sendo indicado os espaçamentos entre eletrodos, a composição do eletrólito e demais dimensões.

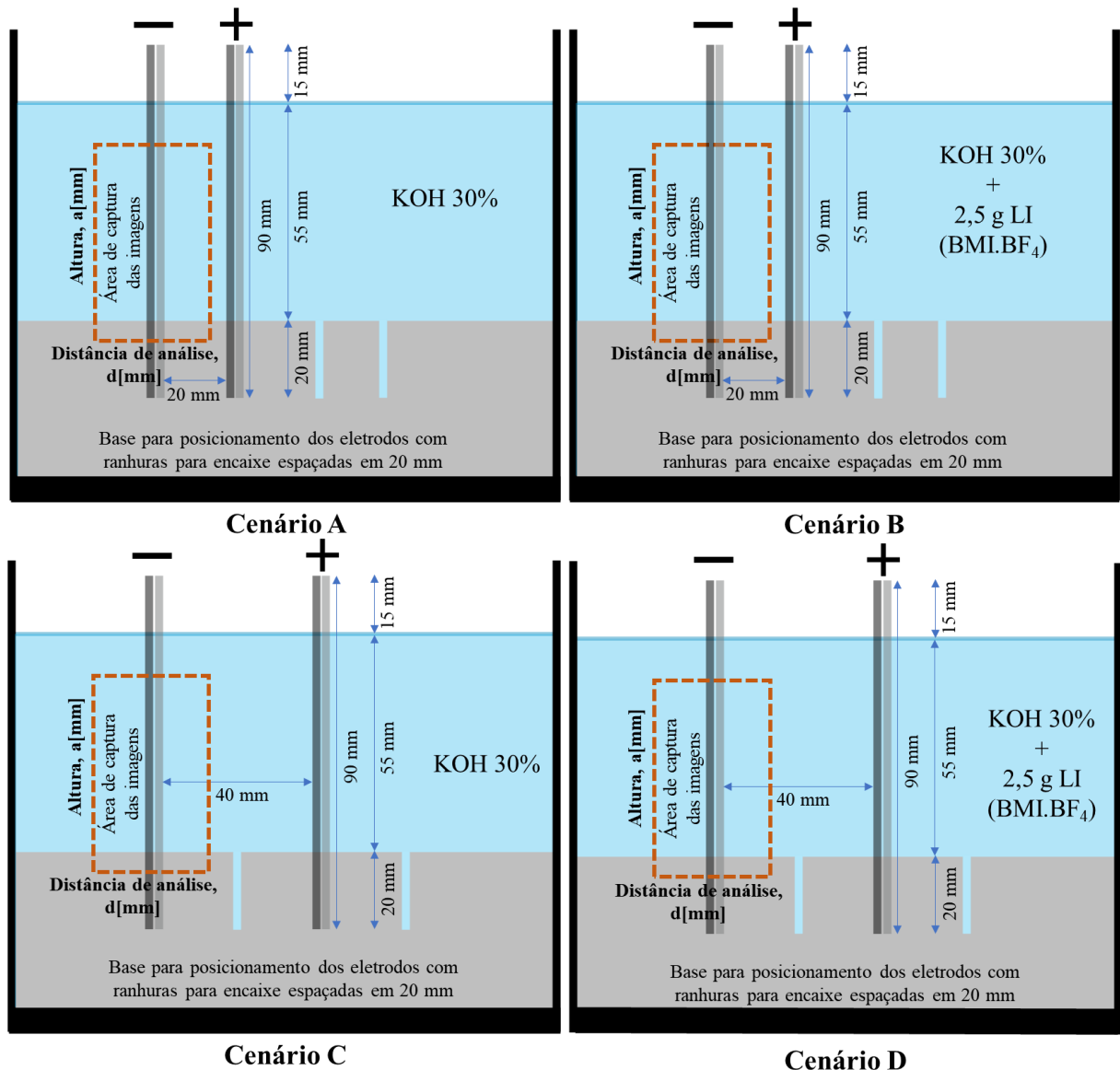


Figura 33: Esquema representativo dos cenários do experimento de geração de H<sub>2</sub>



Na Figura 33, também são indicadas as áreas de captura da câmera fotográfica, o tratamento das imagens realizado foi de acordo com o método de fluxo óptico, já descrito anteriormente. Para tanto, durante todos os experimentos, foram armazenadas imagens, as quais foram processadas nos *softwares* PhotoShop e MatLab, para posterior análise. É importante ressaltar que, para que fosse possível gerar os gráficos dos campos de velocidade e vorticidade do gás, foi utilizado um par de imagens fotográficas para cada cenário estudado.

Ainda, na Figura 34 é apresentado um esquema representativo da configuração do experimento da eletrólise para geração de hidrogênio. A Fonte DC representa a corrente aplicada nos eletrodos, a câmera a captura das imagens e o computador o armazenamento e tratamento das informações coletadas.

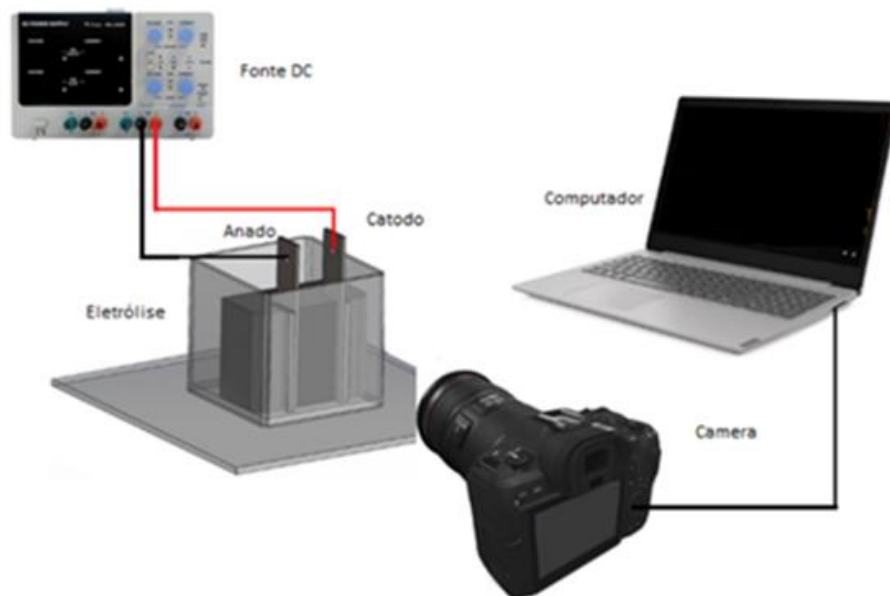


Figura 34: Esquema representativo do experimento da eletrólise

### 3.2.3 Método do fluxo óptico

Para realizar o processamento das imagens capturadas durante o experimento de geração de hidrogênio, foi utilizado o método do fluxo óptico, o qual oferece diversas vantagens, tendo sido instrumento de análise em diversos estudos relacionados à investigação de movimento (SUN et al., 2014; ZHEN et al., 2020). De acordo com estudos realizados, esta técnica demonstra um desempenho excepcional em rastreamento e análise de movimento, permitindo a identificação e segmentação de objetos através de padrões de movimento consistentes.



Além disso, o fluxo óptico pode ser utilizado em tempo real, sendo adequado para análise rápida de vídeo, como os de geração de bolhas. Por ser uma ferramenta versátil e prática, pode facilitar a análise e compreensão de informações visuais dinâmicas, permitindo a extração e a compreensão de campos de velocidade, em alta resolução, por meio de uma sequência de pares de imagens (LIU; SHEN, 2008).

Por estas razões, neste estudo, fez-se uso do fluxo óptico como ferramenta de processamento das imagens, seguindo a metodologia introduzida por Liu e Shen (2008). Do ponto de vista físico, o método está relacionado com a luminosidade, sendo o campo vetorial de velocidade aparente correspondente ao movimento observado de padrões fotométricos, em uma sequência sucessiva de imagens. A análise dos dados de fluxo óptico foi realizada no *software* MATLAB, utilizando o código-fonte aberto disponibilizado por Liu (2017), desenvolvido para calcular o campo de velocidade instantânea a partir de pares consecutivos de imagens. O campo de velocidade apresenta informações importantes sobre a velocidade, a trajetória e a turbulência das bolhas de H<sub>2</sub> que são geradas no eletrodo e tentem a subir para superfície, representadas por linhas vetoriais e que através das suas intensidades representam maior ou menor fluxo de bolhas.

Inicialmente, foram gravados vídeos da geração de bolhas de hidrogênio a partir de cada densidade de corrente aplicada aos eletrodos, com duração de 2 segundos. Essas imagens foram divididas para formar um conjunto para cada vídeo, sendo selecionado um par para cada cenário, possibilitando o processamento e geração de gráficos.

Na sequência, foi executado um *script* para análise do fluxo óptico, intitulado *Flow\_Diagnostics\_Run*, fazendo-se uso do Matlab. Para tanto, o par de imagens sequenciais foi inserido no *software* e, então, pré-processado, gerando o fluxo óptico computacional, e os resultados foram plotados e representados por gráficos de velocidade vertical, que demonstraram o comportamento das bolhas em quatro diferentes profundidades, medidas a partir do topo do experimento: 1 mm, 16 mm, 32 mm e 48 mm. Também, foram gerados gráficos da vorticidade, que demonstra a perturbação no fluido gerada pelo movimento das bolhas, e do campo de velocidade, que mostra através de vetores a densidade, o volume e a trajetória até o topo do recipiente.

## 4 ANÁLISE EXPERIMENTAL

A análise experimental realizada com a bateria Ni-Fe gerou resultados que serão expostos a seguir. Primeiramente, são descritas as percepções obtidas nos testes de carga e descarga da bateria, em diferentes temperaturas e composições de eletrólito. Na sequência, são apresentados os resultados identificados no experimento da bateria para geração de hidrogênio.

### 4.1 PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA DA BATERIA DE NI-FE EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Para analisar o comportamento da bateria Ni-Fe em diferentes temperaturas, primeiramente, foi realizado o experimento expondo o dispositivo a um ambiente com temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , com eletrólito aquoso composto por 30% de KOH e, também, com adições de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g de LI BMI.BF<sub>4</sub>. O processo de carga e descarga foi repetido para as temperaturas de  $0^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$  e  $20^{\circ}\text{C}$ . Os resultados obtidos e as curvas de comportamento são apresentados na Figura 35, onde são expostos a variação da tensão de carga e descarga nas temperaturas de  $-10^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$  e  $20^{\circ}\text{C}$  com eletrólito KOH 30%.

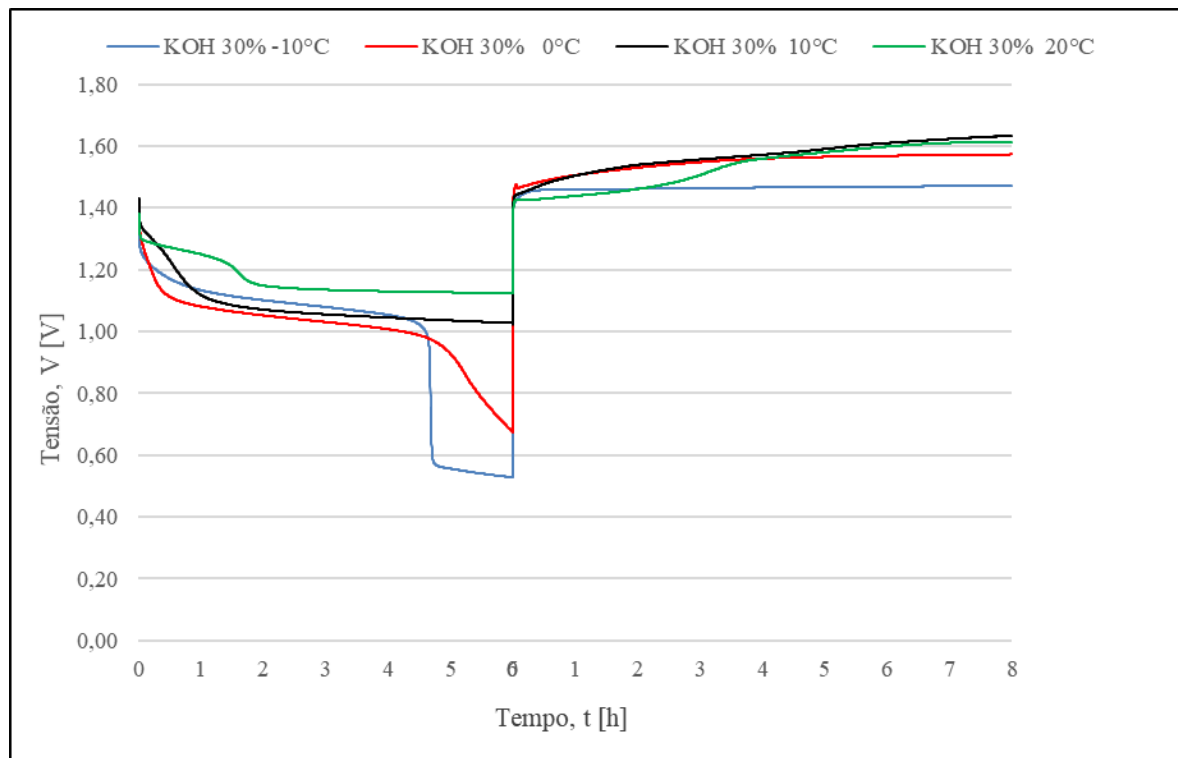


Figura 35: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de  $-10$ ,  $0$ ,  $10$  e  $20^{\circ}\text{C}$  com eletrólito KOH 30%

Como é possível visualizar no gráfico, próximo a 50% da capacidade de descarga (4 horas, a 1,2 Ah) a bateria sofre uma queda de tensão acentuada nas temperaturas mais baixas  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ . Nas temperaturas de  $10^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$ , a descarga se mantém linear com tensão acima de 1V, com capacidade de descarga superior 70% (6 h, a 1,2 Ah).

Referente à carga da bateria, por se tratar de uma tensão aplicada direto nos eletrodos e com corrente elétrica sendo drenada pela bateria em função do tempo, há uma tendência de que atinjam a tensão de carga. Neste processo, observa-se que nas temperaturas de  $10^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$ , chegam na tensão de carga (1,6 V) a partir da terceira hora e mantem estabilidade até o final do ciclo. Na temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  o processo de carga inicia e se mantem com tensão média de 1,5. Diferente do processo de carga a  $-10^{\circ}\text{C}$ , que ficou com valor mais baixo. Na Figura 36, são apresentadas as curvas de carga e descarga nas temperaturas de  $-10^{\circ}$   $0^{\circ}$   $10^{\circ}$   $20^{\circ}$  C, com eletrólito KOH 30% + 0,5g LI, com as variações das quedas de tensão.

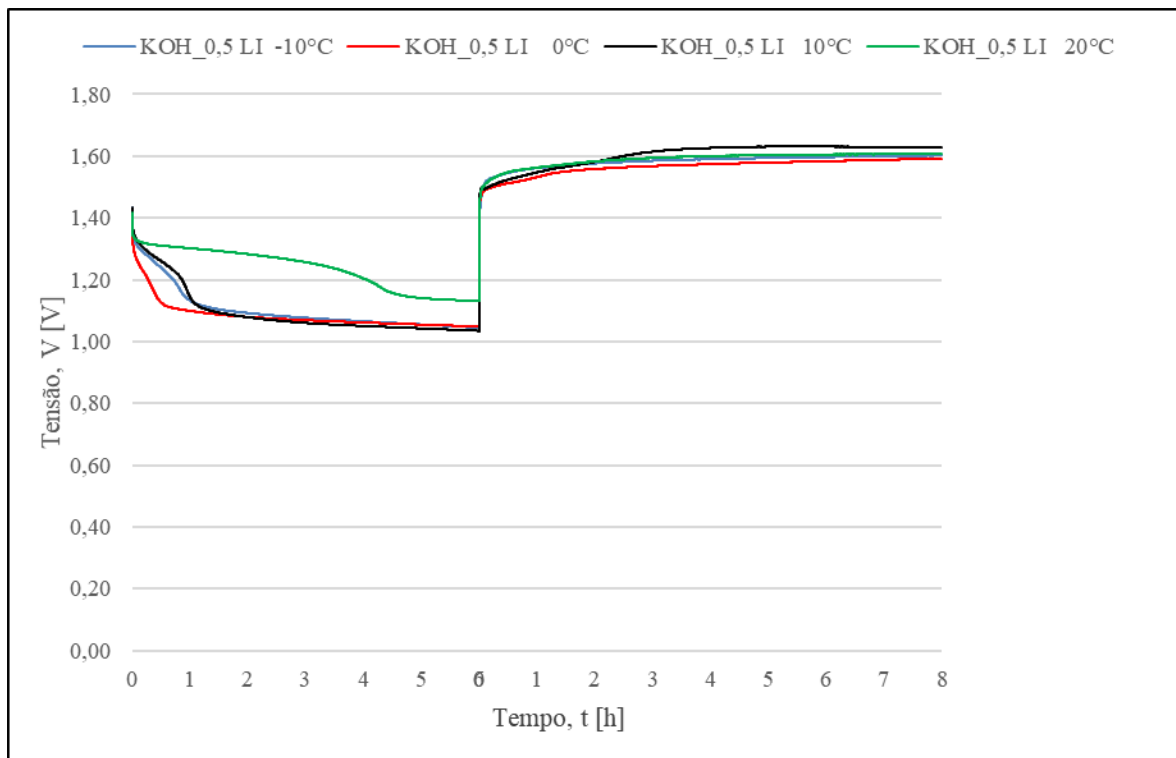


Figura 36: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de  $-10$ ,  $0$ ,  $10$  e  $20^{\circ}\text{C}$  com eletrólito KOH 30% + 0,5g LI

Nessa condição, foi possível identificar que o eletrólito KOH com adição de 0,5g de LI BMI.BF<sub>4</sub> se a estabilidade iônica até o final da sexta hora, com tensão superior a 1 V, em todas as temperaturas analisadas. Tratando-se da capacidade da bateria, apresentou resultados, em todos os experimentos, superior a 70% (6 h, a 1,2Ah). O efeito desta quantidade de LI no

eletrólito proporcionou melhor condutividade iônica, o que pode ser explicado pela diminuição da viscosidade do eletrólito, assim diminuindo a resistência entre eletrodos, facilitando o processo de ceder e receber elétrons. Quando carregadas, todas as baterias apresentaram um perfil de carga homogêneo, com drenagem de corrente semelhantes, mas é possível notar que as temperaturas de 10°C e 20°C mantêm a tensão de carga desde a terceira hora.

As curvas geradas com os dados coletados para o eletrólito KOH + 1,0g de LI em diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 37. Para este cenário, observar-se que próximo a terceira hora de descarga, na temperatura de -10°C, há uma queda na curva, resultando em uma queda de tensão acelerada. Neste caso, a capacidade máxima de descarga é próxima dos 35%, no que resulta na inoperabilidade da bateria. Nas demais temperaturas, o processo de descarga se manteve estável, com baixa queda de tensão, mantendo-se superior a 1V. Na condição de carga, foi possível identificar um comportamento onde nas temperaturas de 0°C e 10°C foi mantida a tensão de carga praticamente desde o início do processo. Na temperatura de 20°C a tensão de carga tende a ser obtida próxima a oitava hora.

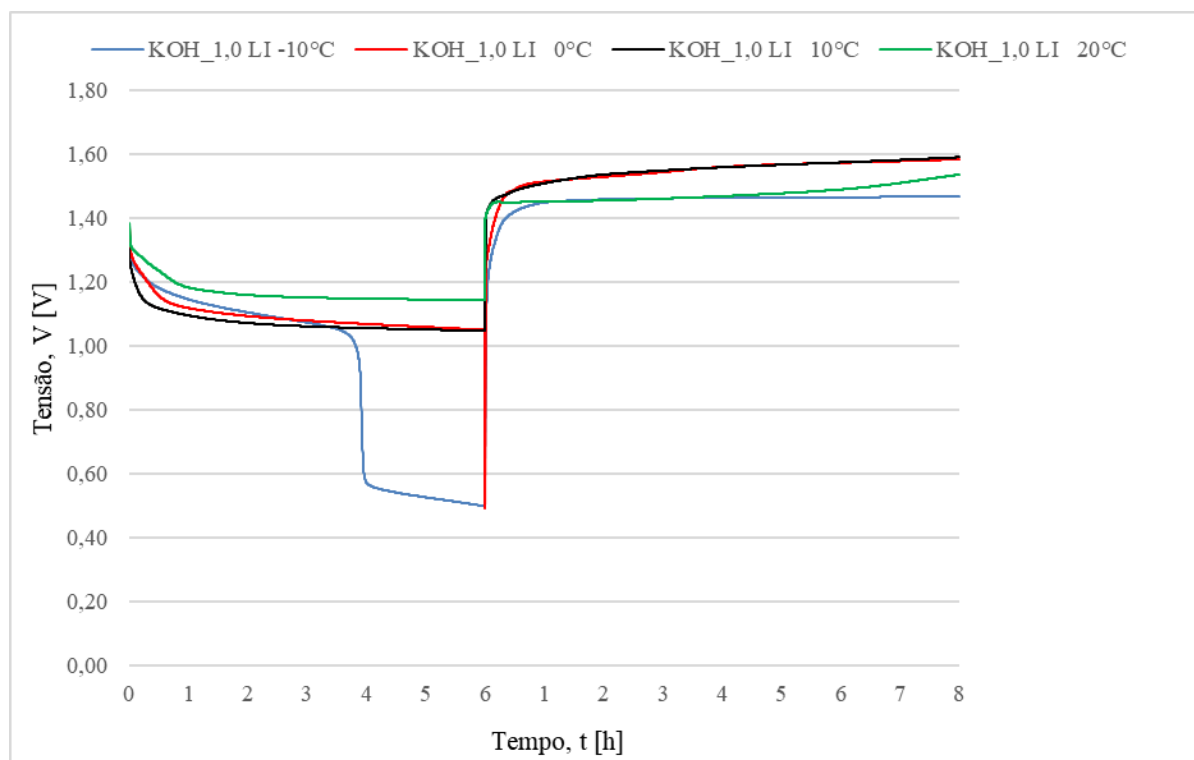


Figura 37: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% + 1,0g LI

Na Figura 38, são apresentadas as curvas de carga e descarga nas temperaturas de -10° 0° 10° 20° C , as quedas de tensão com eletrólito KOH 30% + 1,5g LI. Foi possível

identificar que o eletrólito KOH com adição de 1,5g de LI BMI.BF<sub>4</sub> se manteve estável com baixa queda de tensão na temperatura de 0°C. Nas temperaturas de -10°C e 10°C a queda de tensão ocorreu na terceira hora. Já a 20°C, a queda de tensão é notável na primeira hora, resultando na baixa capacidade de descarga nestas condições. O efeito desta quantidade de LI no eletrólito não proporcionou melhoras na condutividade iônica, apresentando efeito contrário, aumentando a resistência na circulação de corrente pelo meio iônico. No processo de carga, houve uma variação nas temperaturas de 0°C e 20°C, onde a carga ocorreu de forma linear, com tensão mantida desde o início. Nas temperaturas de -10° e 10°, foi mantida a tensão de 1,4V.

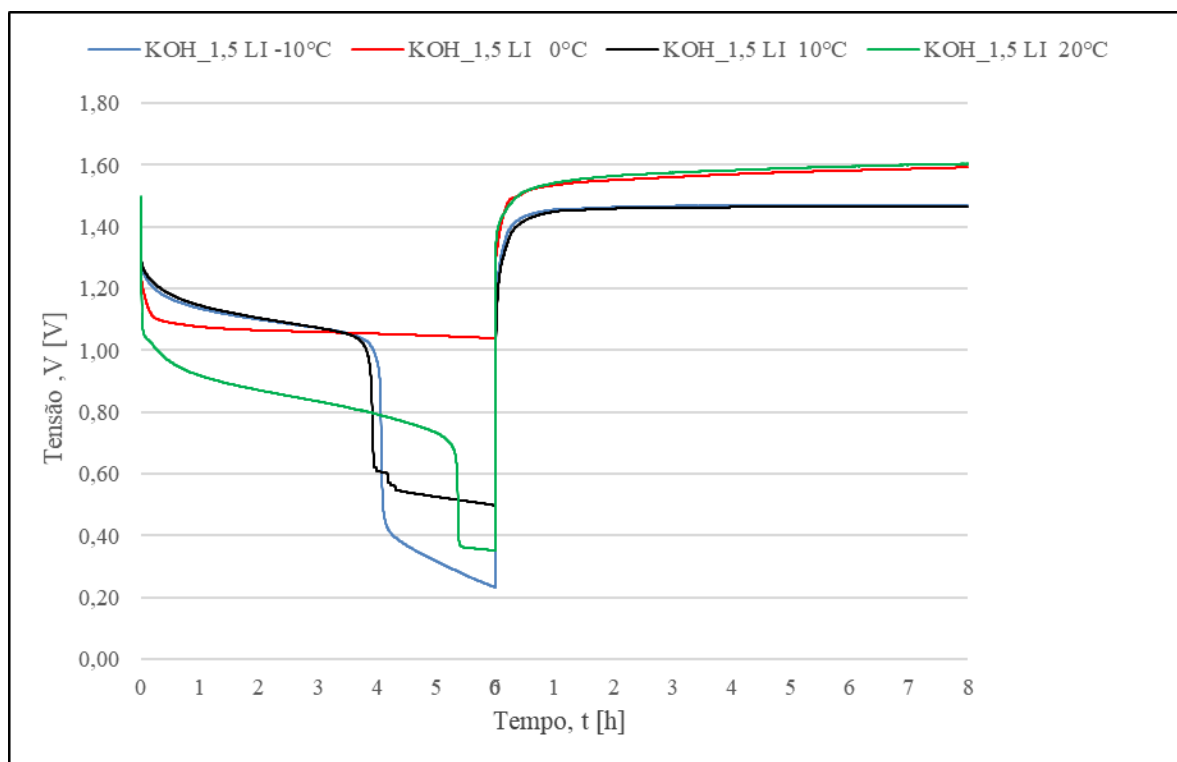


Figura 38: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% + 1,5g LI

Na Figura 39 são apresentadas as curvas geradas com os dados coletados para o eletrólito composto por KOH + 2,0g de LI BMI.BF<sub>4</sub> nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C. Neste cenário, nota-se que, em todos os casos, há uma elevada queda de tensão até a sexta hora de descarga, sendo menor que 1V. Semelhante à quantidade de 1,5 g, a dosagem de 2,0 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> não contribui para a operabilidade da bateria. Pelo contrário, foi percebida uma diminuição nas condições da mobilidade iônica, dificultando a condução dos íons e gerando aumento na queda de tensão.

Na condição de carga, foi possível identificar um comportamento onde, nas temperaturas de 0°C e 20°C, foi mantida estável a tensão de carga no processo. A temperatura de 20°C demonstrou aumento na tensão em relação ao tempo, sendo que, para atingir a tensão de carga, levou cerca de 8 horas.

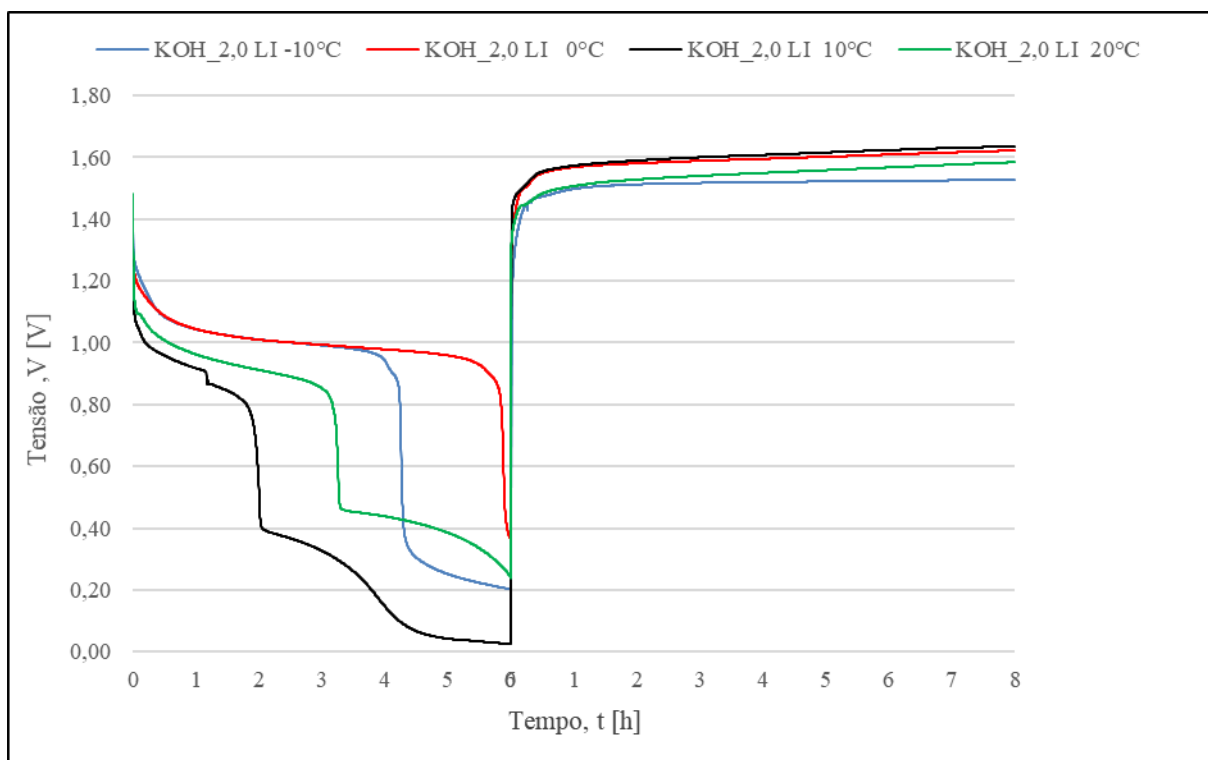


Figura 39: Curvas de descarga e carga da bateria Ni-Fe nas temperaturas de -10, 0, 10 e 20°C com eletrólito KOH 30% + 2,0g LI

Observa-se que a relação da quantidade de LI BMI.BF<sub>4</sub> versus o volume no eletrólito altera de forma significativa o processo de descarga da bateria. Os gráficos demonstraram que a dosagem de 0,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> adicionado no eletrólito foi a que apresentou melhoras para a operação da bateria, sendo esta a de maior solubilidade, melhor combinação iônica, diminuindo a viscosidade e permitindo redução da queda de tensão da bateria, mantendo a capacidade de descarga estável em todas as temperaturas. Já, a partida da adição de 1,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub>, sendo mais perceptível na quantidade de 2,0 g, foi observado efeito contrário, provocando retardo na associação iônica e, com isso, criando uma carga e favorecendo uma maior queda de tensão, deixando a bateria inoperante. As quantidades intermediárias mostram um caminho intermitente na combinação iônica, não demonstrando padrão no resultado e variando conforme a temperatura.

A resistência interna da bateria consiste no limite de fluxo de corrente que circula através da carga, sendo que quanto menor a resistência, maior o fluxo de corrente. As baterias Ni-Fe, devido à sua estrutura e robustez, possuem resistência interna de até  $1 \Omega$ . Nesse contexto, os dados da variação da resistência elétrica ao longo do tempo das baterias foram coletados durante a carga, sendo apresentados em gráficos onde (a) é a representação ao longo do tempo, com as diferentes composições do eletrólito, e (b) a representação desses dados em forma de Diagrama de Pontos, para um melhor entendimento, sendo plotados os valores máximos, mínimos, médios, primeiro e terceiro quadrantes. Nesse contexto, na Figura 40 são expostos os resultados obtidos para a temperatura de  $-10^\circ\text{C}$ , na Figura 41 para a temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , na Figura 42 para a temperatura de  $10^\circ\text{C}$  e na Figura 43 para temperatura de  $20^\circ\text{C}$ .

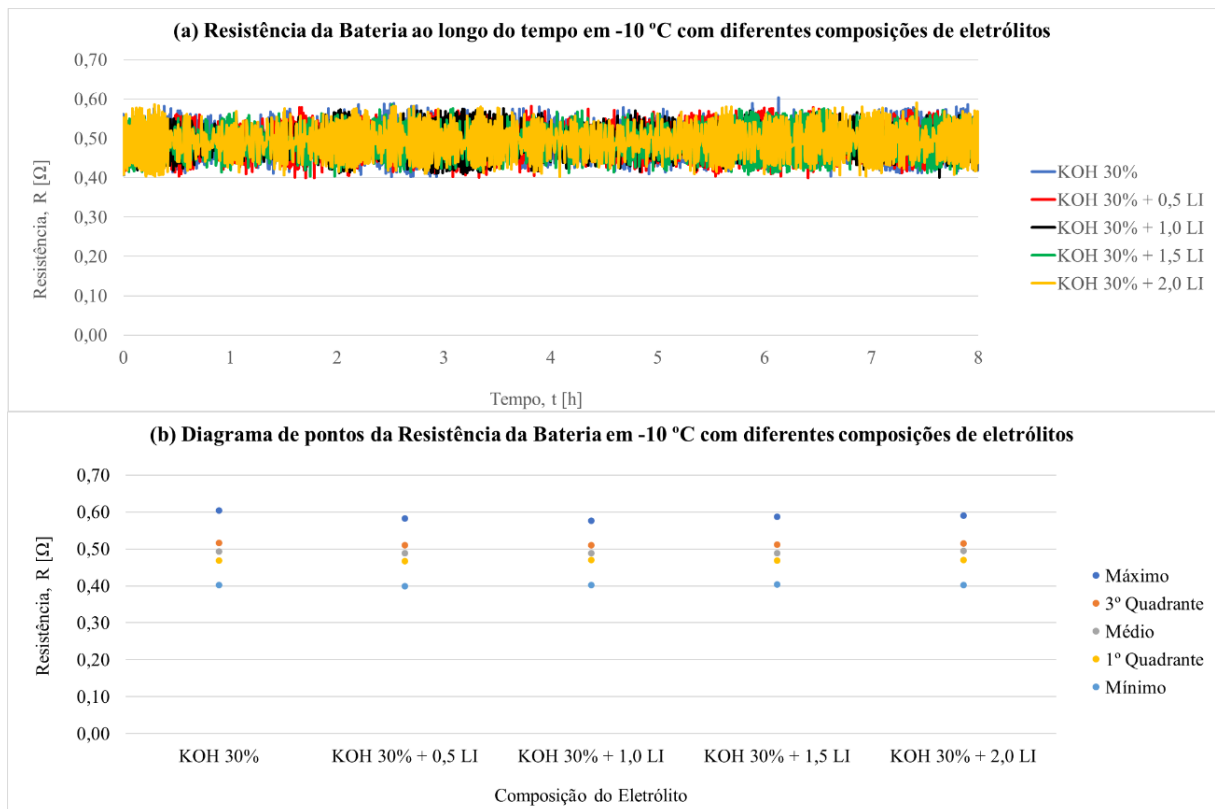


Figura 40: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a  $-10^\circ\text{C}$

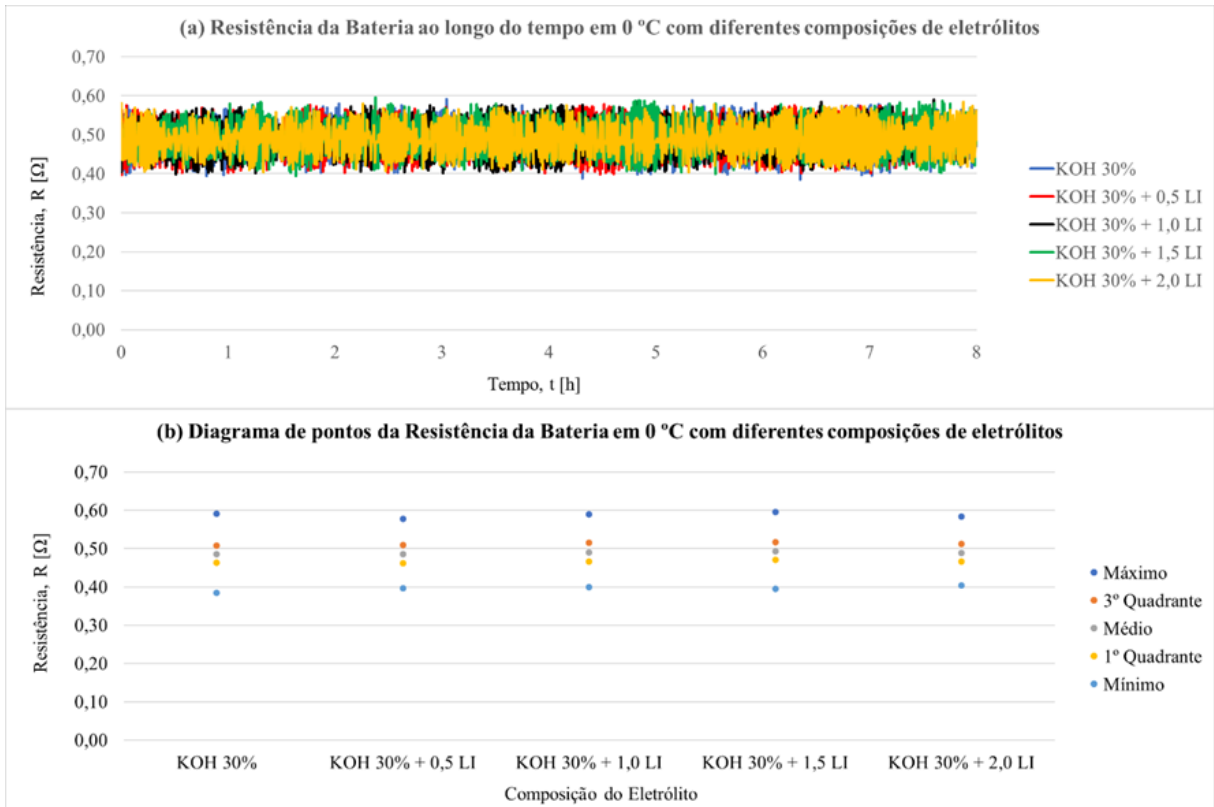


Figura 41: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a 0°C

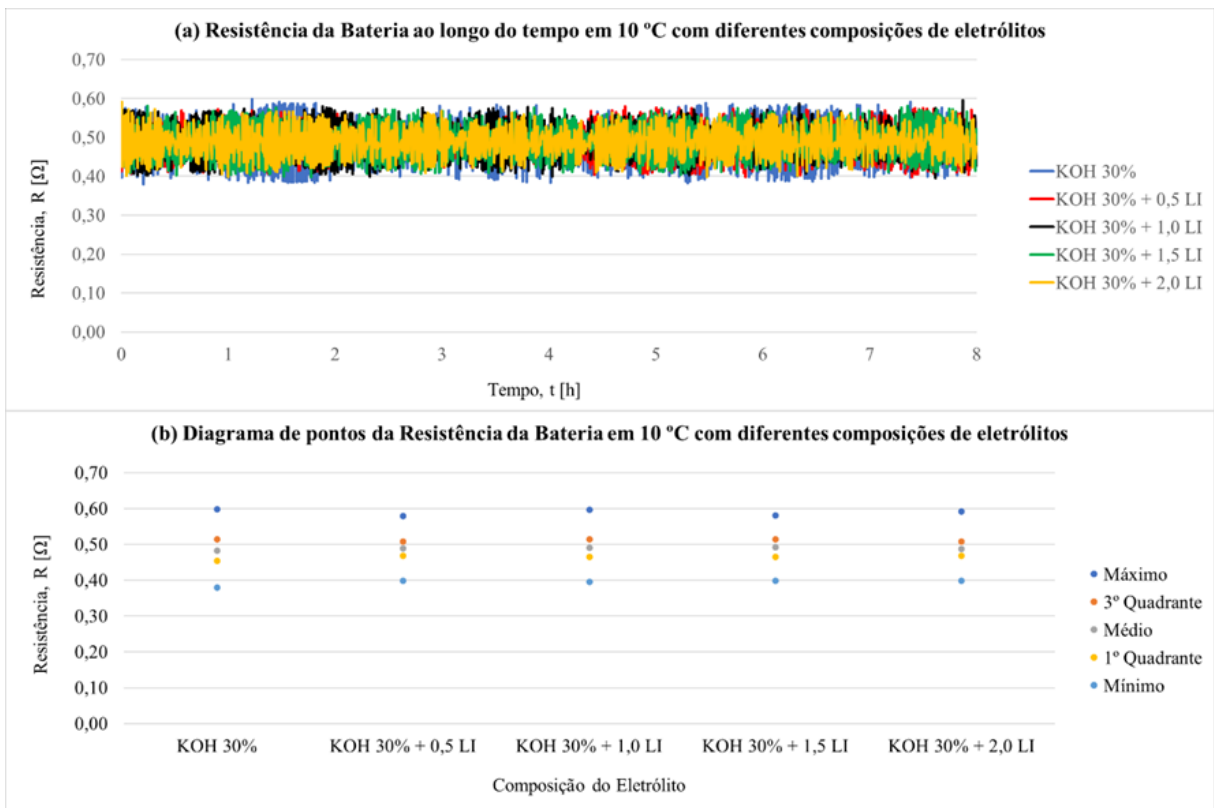


Figura 42: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a 10°C



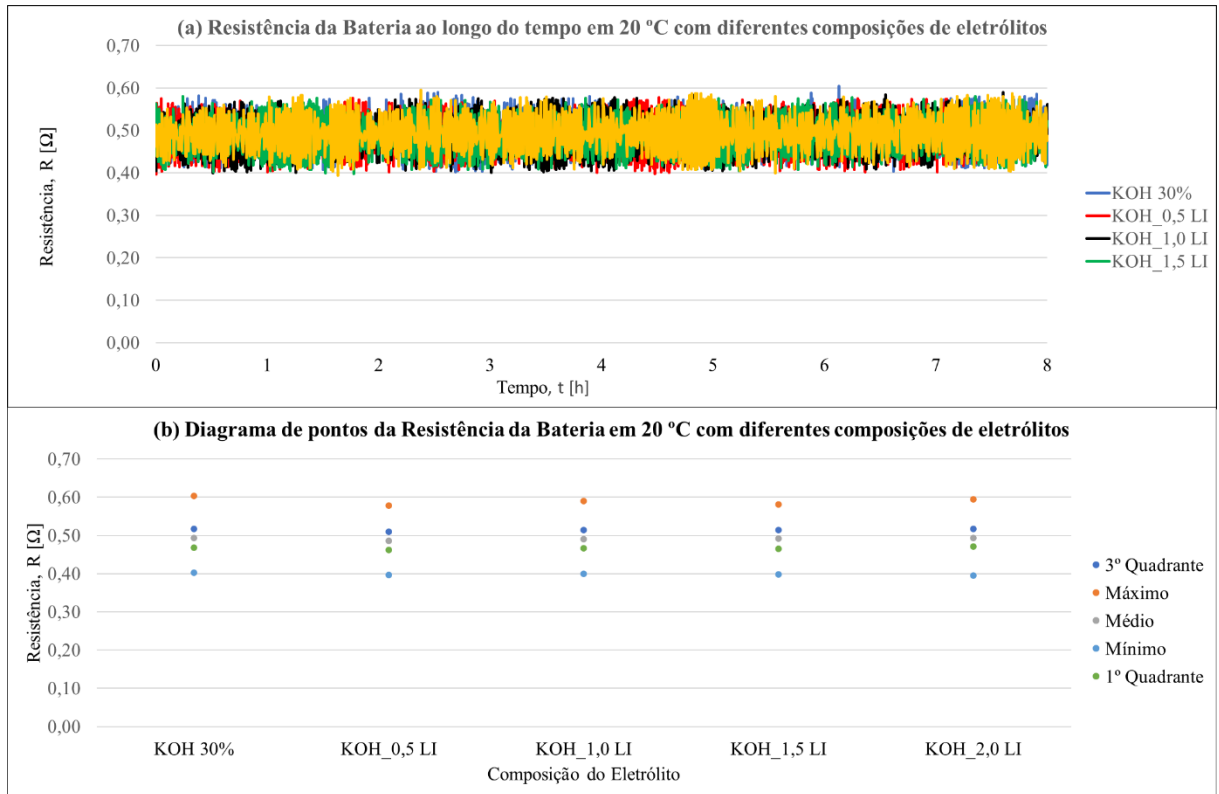


Figura 43: Variação da resistência elétrica ao longo do tempo a 20°C

A resistência elétrica interna média das baterias, em todos os testes realizados, foi na faixa de 490 mΩ, sendo o eletrólito KOH com adição de 0,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> o que apresentou menor variação entre os picos oscilatórios, ficando entre 400 mΩ e 570 mΩ. Na Figura 44 é demonstrada a variação da resistência da bateria nas temperaturas de -10°C, 0°C, 10°C e 20°C. A baixa temperatura não influencia no processo de carga da bateria Ni-Fe.

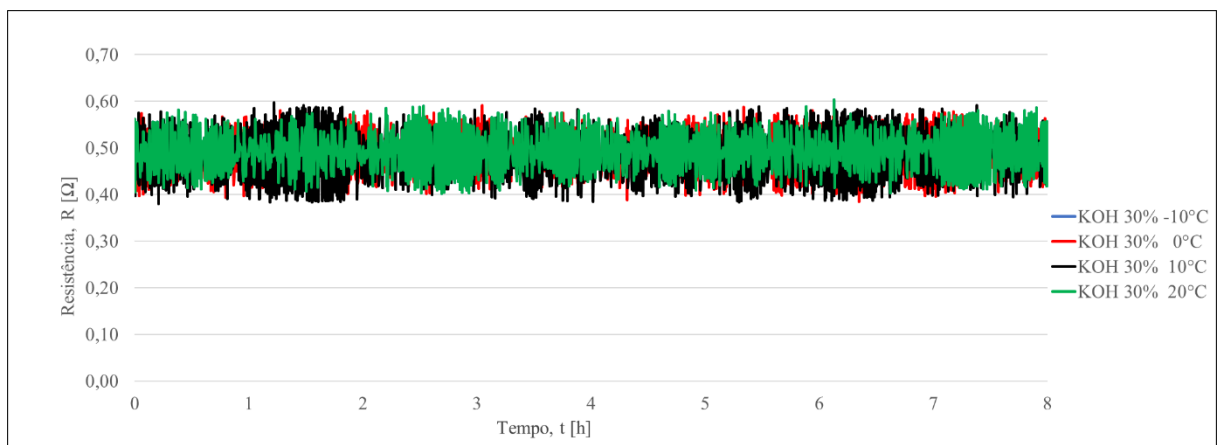


Figura 44: Variação da resistência elétrica nas temperaturas de -10°C, 0°C, 10°C e 20°C e eletrólito KOH 30%

## 4.2 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA ELETRÓLISE DA ÁGUA

Após as análises realizadas na bateria com diferentes composições de eletrólito e exposta a diferentes temperaturas, foi realizado o experimento para geração de hidrogênio através da eletrólise da água. Inicialmente, a eletrólise ocorreu com eletrólito padrão de KOH na concentração de 30%. Em seguida, foi realizada a eletrólise alterando a composição do eletrólito, sendo adicionado 2,5 g de líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> com o KOH. Ambos os cenários foram testados com os eletrodos Ni-Fe espaçados em 20 mm e, também, em 40 mm, imersos em um volume de 600 ml de eletrólito. A circulação de corrente elétrica para os testes foi de 0,5 A, 1,0 A e 1,5 A.

Primeiramente, são apresentados os resultados obtidos durante os experimentos para os cenários relativos aos testes com os eletrodos distando 20 mm entre si e, após, para as mesmas situações, porém com espaçamento entre eletrodos de 40 mm. Para ser possível analisar os dados, foram gerados, no *software* Matlab, gráficos da velocidade vertical, vorticidade e campos de velocidade durante o processo de geração de hidrogênio. Uma amostra representativa das telas do *software* durante esse processo é apresentada no Apêndice A.

### 4.2.1 Eletrodo com espaçamento de 20 mm

Na Figura 45 são apresentadas as imagens capturadas durante o experimento de eletrólise para produção de hidrogênio com os eletrodos espaçados em 20 mm e eletrólito composto apenas por KOH na concentração de 30%. Para cada densidade de corrente elétrica, foram utilizadas duas imagens para que, posteriormente, fossem elaborados os gráficos de análise. O par de imagens de (a) referem-se às capturas realizadas para densidade de corrente de 0,5 A, de (b) para a densidade de corrente de 1,0 A e de (c) para a densidade de corrente de 1,5 A. As bolhas se destacam próximos a toda base dos eletrodos e no par de imagem é possível perceber diferenças milimétricas do posicionamento das bolhas. Com este comparativo, requisito para o processamento destas imagens, é possível obter resultados gráficos com informações de variações da velocidade e trajetórias destas bolhas. Ao aplicar um valor maior de corrente elétrica, o resultado esperado é a maior quantidade de bolhas, o que diferencia é a influência do LI no eletrólito para geração de maior volume de bolhas de H<sub>2</sub>.

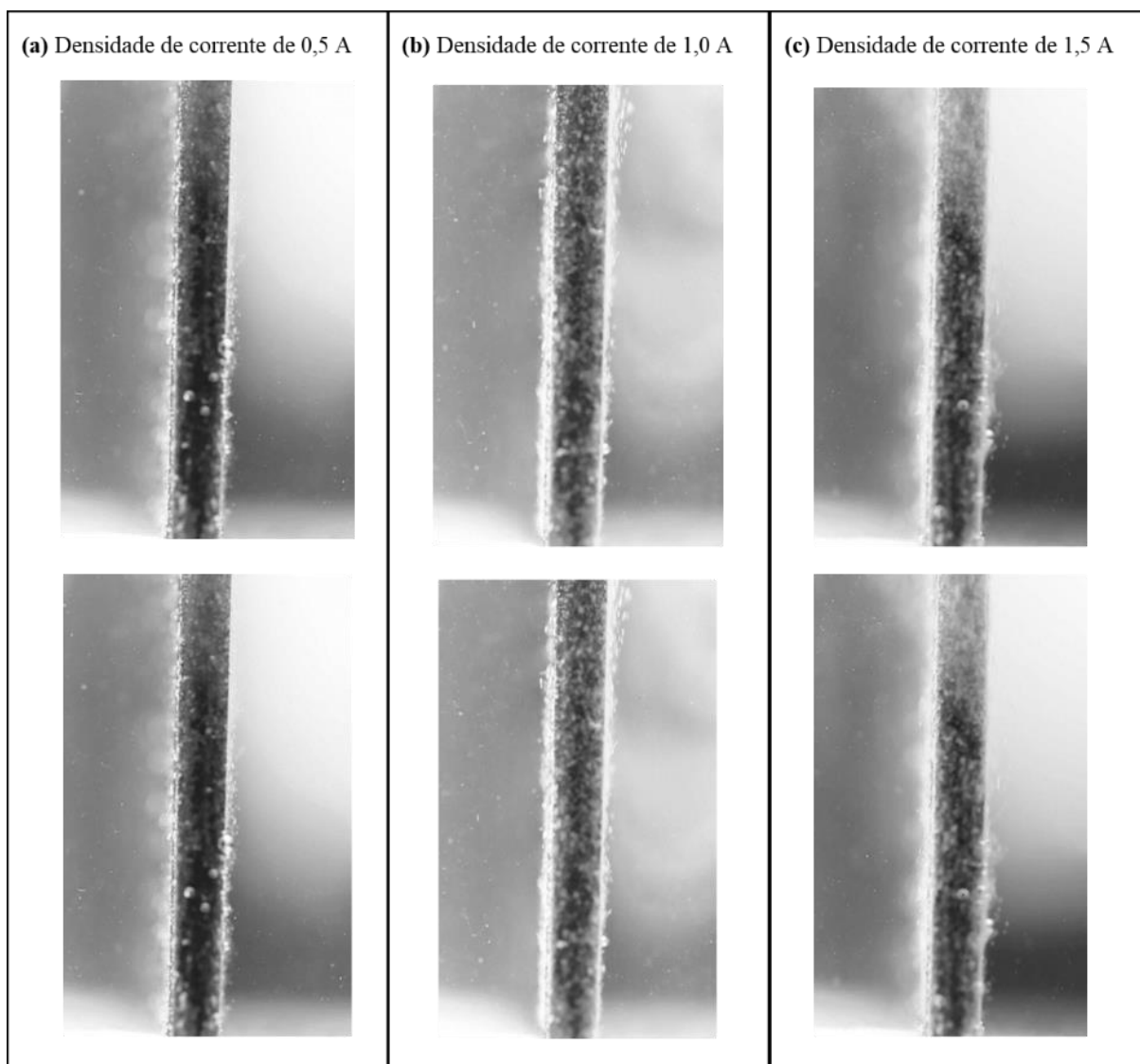


Figura 45: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 20 mm e eletrólito de 30% de KOH

Da mesma forma, o par de imagens capturadas durante os experimentos para posterior geração dos gráficos de análise, com os eletrodos espaçados em 20 mm e eletrólito composto por KOH na concentração de 30% com adição de 2,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub>, são apresentadas na Figura 46. Os pares representados em (a), (b) e (c) correspondem às capturas realizadas com densidades de corrente de 0,5 A, 1,0 A e 1,5 A, respectivamente.

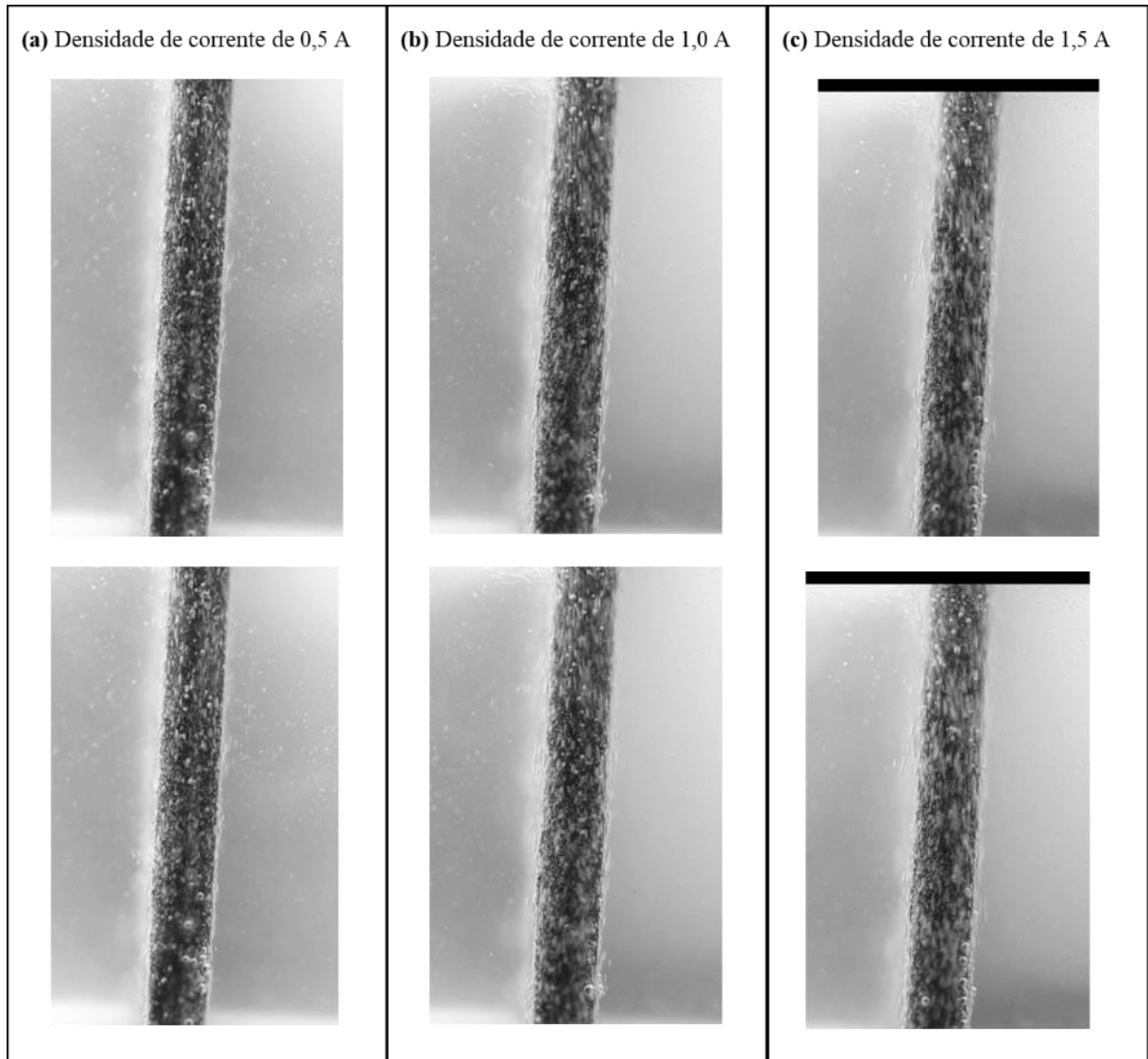


Figura 46: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 20 mm e eletrólito de 30% de KOH e adição de 2,5 g de LI

A sequência de gráficos da Figura 47 refere-se aos testes realizados com eletrodos espaçados em 20 mm, apresentando a alternância dos movimentos rotacionais das bolhas de hidrogênio para o eletrólito padrão, com concentração de 30% de KOH, e para o eletrólito com adição de 2,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub>, para as três densidades de corrente elétrica aplicadas: 0,5 A, sendo (a) para o eletrólito padrão e (b) com adição de LI; 1,0 A sendo (c) para o eletrólito padrão e (d) com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub> e; 1,5 A, sendo (e) para o eletrólito padrão e (f) com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub>. Observa-se pelos gráficos a velocidade vertical das bolhas de hidrogênio que são geradas na base (lateral) do eletrodo, foram analisadas de acordo com as distâncias de profundidade do eletrodo, em 1 mm, 16 mm, 32 mm e 48 mm. O gás liberado sobe devido a

flutuabilidade próximo ao eletrodo, sendo gerado um movimento rotacional na direção da parte superior do volume do eletrólito, já a distância de análise (eixo x), é a posição onde o eletrodo está fixo e variam de 30 a 40 mm.

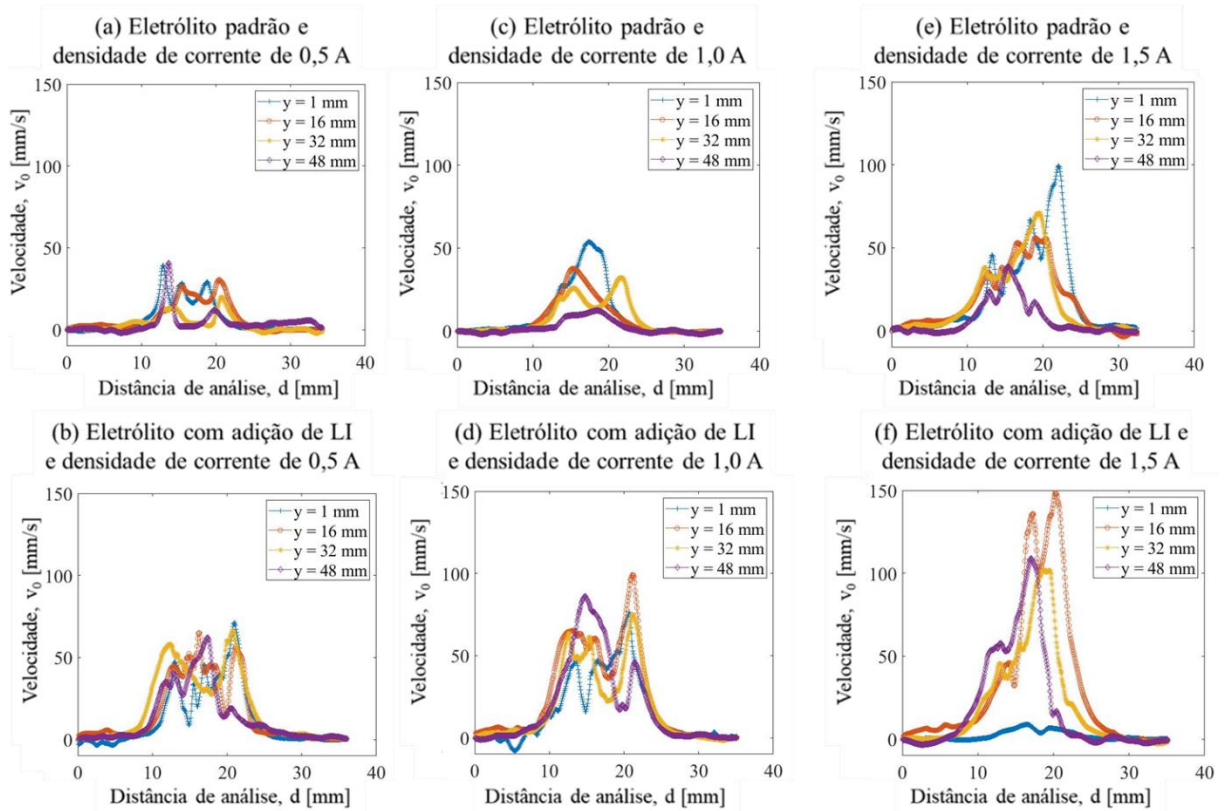


Figura 47: Velocidades dos movimentos rotacionais das bolhas de hidrogênio em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF<sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 20 mm, para diferentes densidades de corrente elétrica

Para a densidade de corrente de 0,5 A e com o eletrólito padrão, imagem (a), as maiores velocidades, em torno de 40 mm/s, estão nas profundidades de 1 mm e 48 mm, ou seja, na base e no topo do eletrodo, respectivamente. Na imagem (b), por sua vez, nas mesmas profundidades, pode-se observar um aumento na velocidade, passando para 60 mm/s e 70 mm/s, respectivamente. Nota-se, também, que as velocidades intermediárias aumentaram quando adicionado o LI BMI.BF<sub>4</sub>, melhorando a condutividade e diminuindo a resistência iônica.

Com densidade de corrente elétrica de 1,0 A, percebe-se que a variação dos pontos máximos do gráfico (c) estão entre 65 mm/s e 80 mm/s, nas profundidades intermediárias de 16 mm e 32 mm. Nas profundidades de 1 mm e 48 mm as velocidades ficaram próximas, em torno de 60 mm/s. No gráfico (d), por sua vez, é possível identificar que as velocidades

obtiveram ganhos em todas as profundidades, sendo as maiores entre 85 mm/s e 100 mm/s, em 48 mm e 16 mm, respectivamente.

Já nos gráficos (e) e (f), que mostram a velocidade vertical dos gases quando aplicada densidade de corrente elétrica de 1,5 A, é possível visualizar, para o eletrólito padrão, que as maiores velocidades das bolhas são identificadas próximas à superfície, na profundidade de 1 mm, assumindo valor de 100 mm/s. Com eletrólito composto, por sua vez, na profundidade de 16 mm a velocidade chega a 150 mm/s, porém, próximo à superfície, o deslocamento de bolhas é quase nulo.

Dessa forma, é possível afirmar que a velocidade vertical das bolhas demonstra relação direta com a densidade de corrente elétrica aplicada. Na escala estipulada, quanto maior a corrente elétrica, maior a velocidade vertical, como constatado nas imagens (a), (c) e (e). Além disso, as velocidades apresentaram aumento com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito, conforme evidenciado pelos gráficos (b), (d) e (f). Todavia, não foi possível identificar um padrão em relação às profundidades, sendo percebidos incremento na velocidade tanto nas profundidades próximas à superfície, quanto nas próximas à base do eletrodo.

Na Figura 48 são apresentados os gráficos da vorticidade do fluido seguindo os mesmos critérios de distribuição das imagens da análise da velocidade vertical. Essa grandeza define o movimento do fluido através da rotação das bolhas pela extremidade do eletrodo, indicando a trajetória com mais ou menos concentração e força do movimento das bolhas de hidrogênio.

Observa-se que as zonas turbulentas estão na parte central das imagens, distribuídas em praticamente duas linhas de ápices, mostrando o distúrbio causado pelas bolhas no deslocamento para o topo do recipiente. Ademais, percebe-se que a turbulência ocorreu bem próxima ao eletrodo, em ambos os lados, tanto na lateral do recipiente, quanto na proximidade do cátodo. Todavia, não foram notadas elevadas diferenças de turbulência, pois há uma redução na resistência ômica na parte interior do eletrodo, entre o ânodo e o cátodo. A vorticidade gera situações de refluxo no escoamento do fluido, podendo gerar zonas onde há velocidades reversas, ou seja, contrárias ao sentido de escoamento.

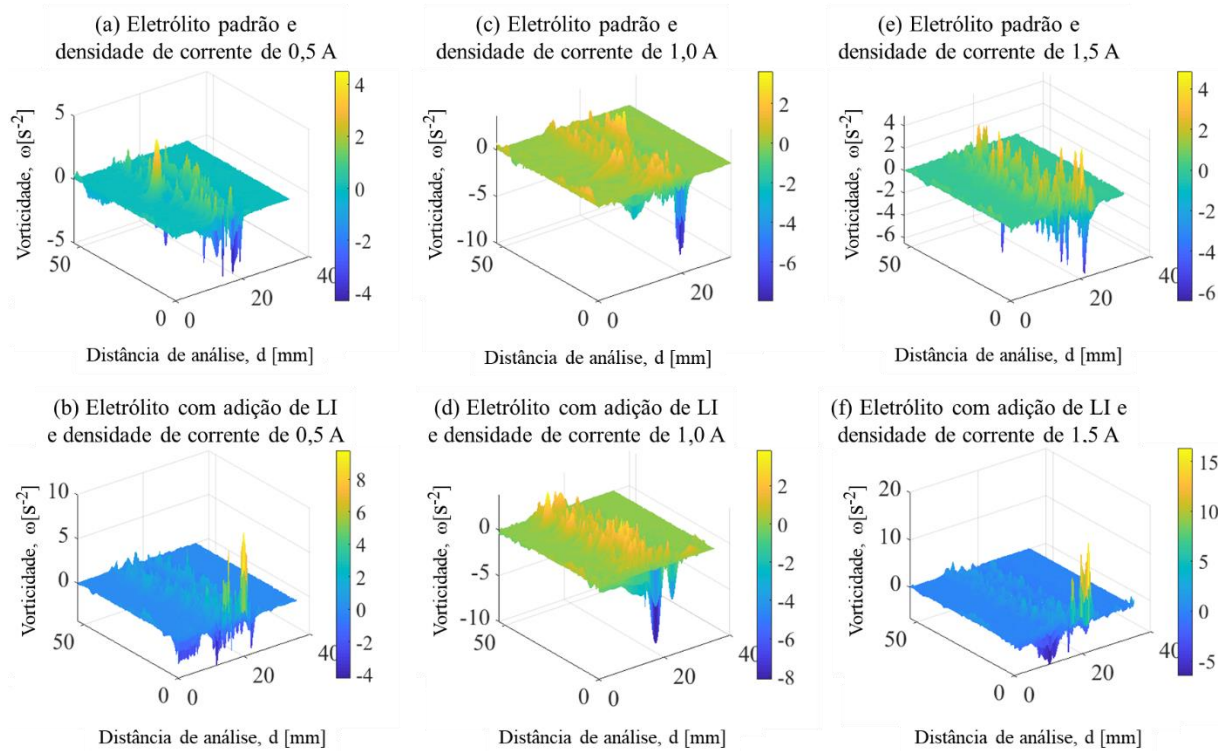


Figura 48: Vorticidade em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF<sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 20 mm para diferentes densidades de corrente elétrica

Segundo Zhang et al. (2018), o vórtice ocorre devido as frações de vazio ou diferença na pressão nas diferentes regiões do volume e, por essa razão, o fluido tenta entrar em equilíbrio alterando o sentido desse deslocamento. Esse fato potencializa a condutividade iônica, resultando em maiores quantidades de bolhas de hidrogênio, com velocidades superiores. Além disso, essa situação de refluxo pode ocasionar zonas onde as velocidades são reversas, contrárias ao sentido de escoamento.

Foi possível identificar que o aumento da densidade de corrente elétrica aplicada, similar à velocidade vertical, pode gerar mais vórtices, formando zonas de refluxo devido à alteração da energia durante o processo. Esses vórtices, por sua vez, podem auxiliar na dissipação da energia, por consequência da turbulência causada pelo aumento de corrente ou diminuição da resistência entre eletrodos.

A concentração do deslocamento das bolhas de hidrogênio e suas direções, são apresentadas nas imagens da Figura 49, pelo campo de velocidade. Embora a maioria das bolhas se desloquem em direção ao topo do experimento, algumas tendem a migrar do eletrodo para as bordas. Percebe-se que os maiores vetores estão distribuídos de forma vertical, o que indica maior intensidade de turbulência nesta região, que, por sua vez, está mais próxima do eletrodo.



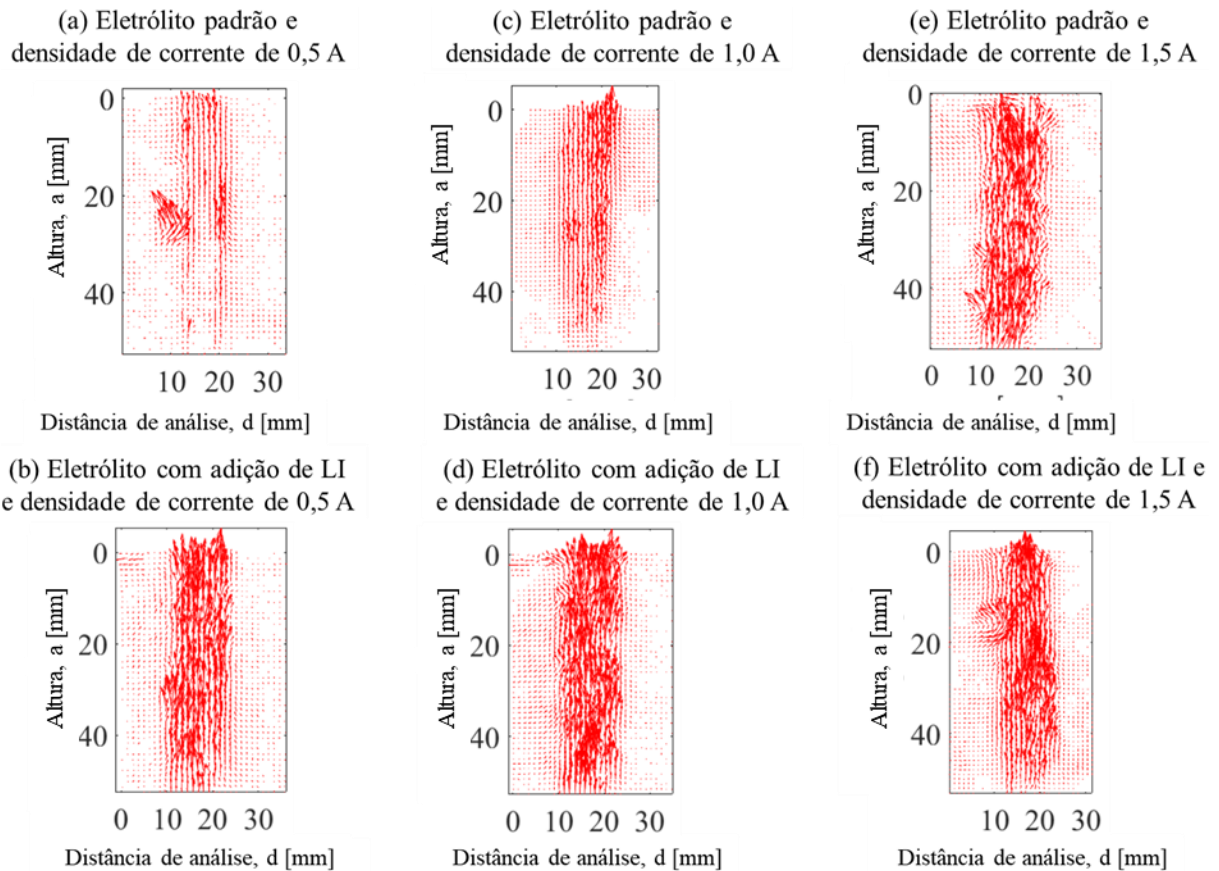


Figura 49: Campo de velocidade das bolhas de hidrogênio no eletrólito padrão e com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 20 mm

Na imagem (a), que apresenta o campo de velocidade das bolhas de hidrogênio quando aplicada densidade de corrente elétrica de 0,5 A, pode ser identificado que a geração de bolhas ocorre com mais intensidade no centro e na parte superior do eletrodo. No centro, nota-se que há um desprendimento do sentido das bolhas, que acabam se dispersando do volume. Na imagem (b), com mesma corrente aplicada, porém com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub>, observa-se um aumento na geração de hidrogênio e, também, da turbulência. Isso pode ser justificado pela composição do eletrólito, o qual possui mobilidade iônica superior ao composto puramente por KOH, que pode ser evidenciado, também, pela distribuição das bolhas por toda superfície do eletrodo e pelo seu deslocamento em direção ao topo do recipiente.

Para os demais cenários, representados nas imagens (c) e (d), para a densidade de corrente aplicada de 1,0 A, e nas imagens (e) e (f) para densidade de corrente de 1,5 A, pode-se perceber um comportamento semelhante ao dos testes realizados com a densidade de corrente



de 0,5 A. Dessa forma, conforme esperado, a concentração do deslocamento das bolhas de hidrogênio aumenta conforme é intensificada a densidade de corrente e, também, nos casos em que é adicionado LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito. Esse fenômeno gera maior turbulência, em função da maior quantidade de bolhas e da maior velocidade vertical de deslocamento.

É possível visualizar, através das direções dos vetores, as diferentes trajetórias das partículas do fluido, evidenciando o movimento turbulento. Embora haja uma força rotacional no sentido horário, acionada pelo hidrogênio gerado, algumas bolhas são forçadas a mudar sua trajetória, o que também pode ser resultado do aumento da densidade de corrente aplicada e do eletrólito composto com LI BMI.BF<sub>4</sub>. Ademais, o número significativo de gás formado na superfície do eletrodo pode dificultar o afastamento ou aproximação das bolhas de hidrogênio, que tendem a subir, criando um campo de resistência.

Ainda, ao comparar os resultados apresentados nas imagens par a par, ou seja, nos cenários com mesma densidade de corrente aplicada, é notável que o LI BMI.BF<sub>4</sub> potencializada a combinação iônica do eletrólito, diminuindo a resistência e, assim, facilitando o transporte dos íons pelo meio aquoso.

#### **4.2.2 Eletrodo com espaçamento de 40 mm**

Após realizado o experimento com o eletrodo com espaçamento de 20 mm, foram realizados os mesmos testes com o eletrodo afastado em 40 mm. Desta forma, avaliar o efeito do espaçamento dos eletrodos na geração de H<sub>2</sub> e a ação do LI. Para tanto, foram simuladas as mesmas condições para os eletrólitos, KOH em concentração de 30% e KOH 30% com adição de 2,5 g do LI BMI.BF<sub>4</sub>. Para as densidades de corrente elétrica aplicada, também foram mantidas as intensidades de 0,5 A, 1,0 A e 1,5 A.

Na Figura 50 são apresentadas as imagens capturadas durante o experimento de eletrólise para produção de hidrogênio com os eletrodos espaçados em 40 mm e eletrólito composto apenas por KOH na concentração de 30%. Assim como para a simulação com os eletrodos espaçados em 20 mm, para cada densidade de corrente elétrica aplicada, foram utilizadas duas imagens para elaboração dos gráficos de análise. O par de imagens de (a) referem-se às capturas realizadas para densidade de corrente de 0,5 A, de (b) para a densidade de corrente de 1,0 A e de (c) para a densidade de corrente de 1,5 A.

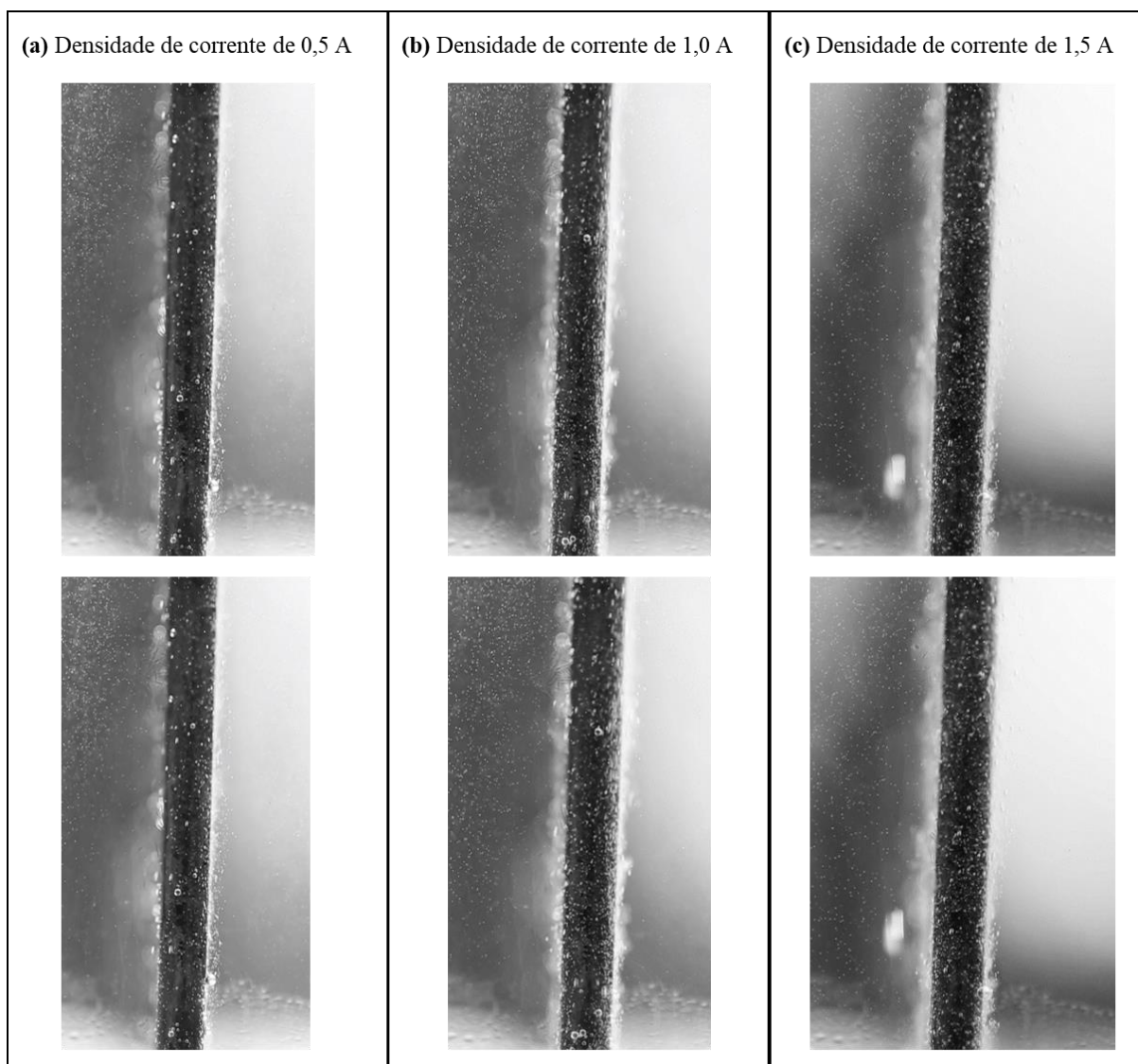


Figura 50: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 40 mm e eletrólito de 30% de KOH

Da mesma forma, o par de imagens capturadas durante os experimentos para posterior geração dos gráficos de análise, com os eletrodos espaçados em 40 mm e eletrólito composto por KOH na concentração de 30% com adição de 2,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub>, são apresentadas na Figura 51. Os pares representados em (a), (b) e (c) correspondem às capturas realizadas com densidades de corrente de 0,5 A, 1,0 A e 1,5 A, respectivamente.

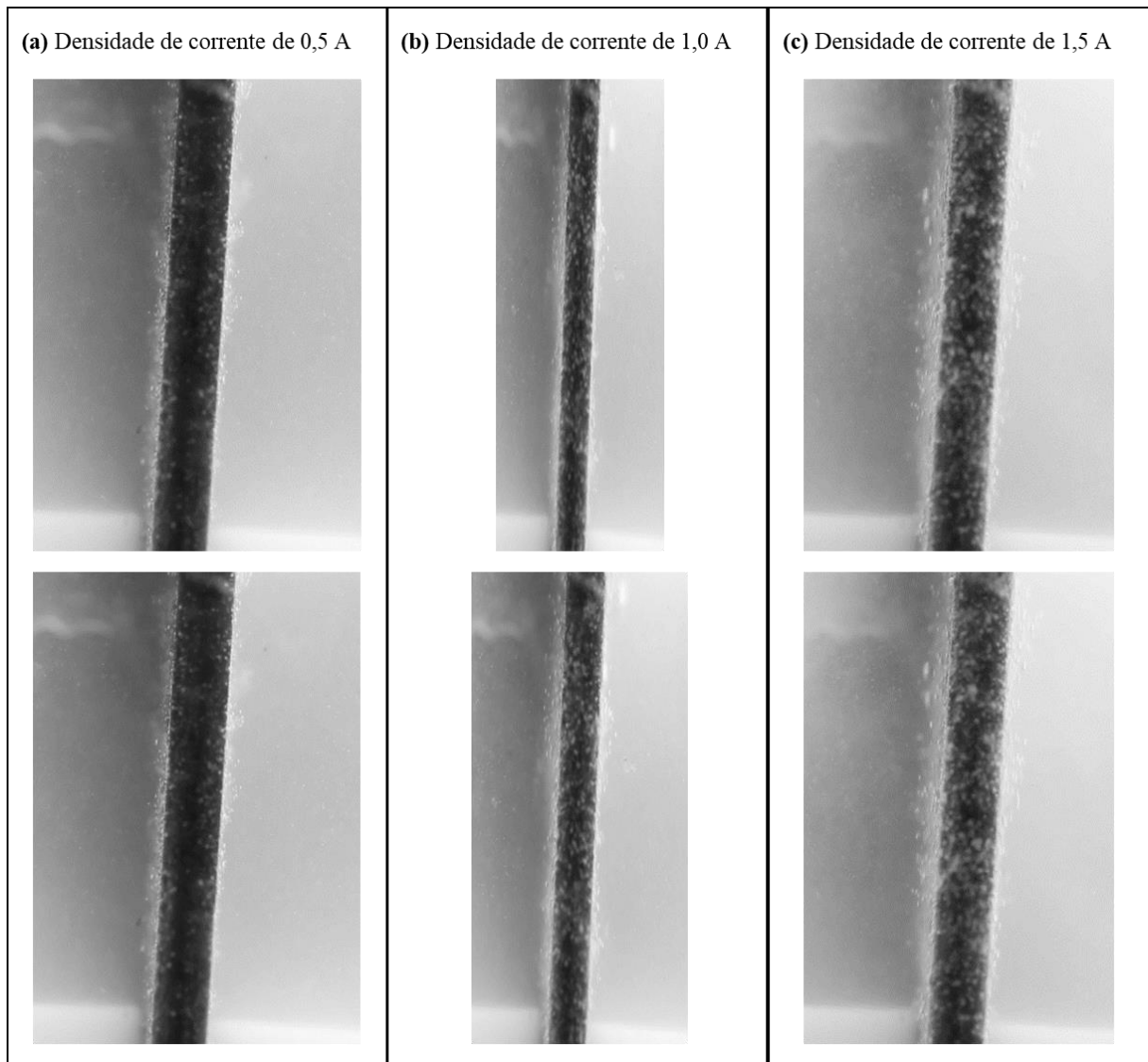


Figura 51: Imagens obtidas na eletrólise para produção de hidrogênio com eletrodos espaçados em 40 mm e eletrólito de 30% de KOH e adição de 2,5 g de LI

Na Figura 52 são apresentados gráficos que evidenciam as velocidades dos movimentos rotacionais das bolhas de hidrogênio quando os eletrodos foram espaçados em 40 mm entre si, nas profundidades de 1, 16, 32 e 48 mm. Assim como no experimento anteriormente descrito, foram analisados os cenários onde a densidade de corrente aplicada variou em 0,5 A, 1,0 A e 1,5 A, sendo, para cada situação, analisado o deslocamento vertical do gás gerado para o eletrólito composto apenas por KOH na concentração de 30% e com o eletrólito composto por KOH com adição do LI BMI.BF<sub>4</sub>. Percebe-se que as bolhas liberadas na base, como quando os eletrodos estavam espaçados em 20 mm, sobe devido a fluabilidade, sendo gerado um movimento rotacional na direção da parte superior do volume.

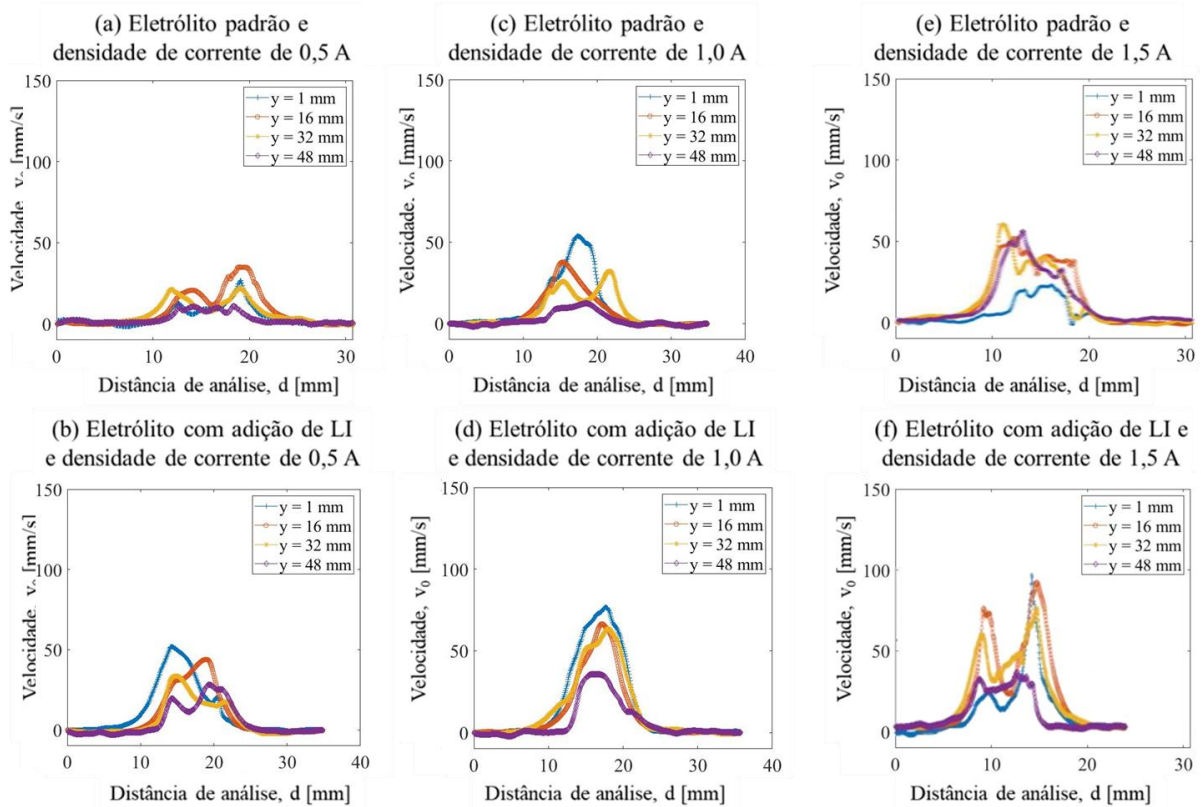


Figura 52: Velocidades dos movimentos rotacionais das bolhas de hidrogênio em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF<sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 40 mm, para diferentes densidades de corrente elétrica

As imagens (a) e (b) mostram a alternância dos movimentos rotacionais das bolhas de hidrogênio no eletrólito composto por KOH na concentração de 30% e com a adição de LI BMI.BF<sub>4</sub>, respectivamente, quando aplicada uma corrente elétrica de 0,5 A. É possível identificar que na primeira situação as maiores velocidades, em torno de 25 mm/s e 35 mm/s, estão nas profundidades de 1 mm e 16 mm, ou seja, mais próximas do topo do recipiente. Na imagem (b), que apresenta o cenário testado com eletrólito composto, as velocidades aumentaram para 45 mm/s e 55 mm/s, nas mesmas profundidades. Além disso, nota-se que as velocidades nas demais profundidades do eletrodo também aumentaram quando adicionado o LI BMI.BF<sub>4</sub>, indicando uma possível melhora na condutividade e diminuição da resistência iônica no conjunto.

Com corrente elétrica circulante de 1,0 A, podem ser identificadas as velocidades mais elevadas das bolhas no topo do eletrólito, a 1 mm de profundidade, conforme evidenciado nas imagens (c) e (d). Ainda, percebeu-se um aumento na velocidade vertical de deslocamento do gás quando adicionado LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito de, aproximadamente, 20 mm/s, passando

de 45 mm/s para 65 mm/s. Com essa densidade de corrente, o incremento de velocidade adicionando LI BMI.BF<sub>4</sub> é mais homogêneo, sendo percebido em todas as profundidades analisadas na mesma ordem.

Nas imagens (e) e (f) estão representadas as velocidades das bolhas quando aplicada densidade de corrente de 1,5 A, também nos casos em que o eletrólito era composto puramente por KOH e quando adicionado o LI BMI.BF<sub>4</sub>, respectivamente. Observa-se uma inversão na velocidade de deslocamento das bolhas ao topo do recipiente quando analisados os dois cenários. Para o eletrólito padrão, o maior valor da velocidade é identificado na profundidade de 48mm e o menor na de 1 mm, e para o eletrólito composto o inverso, sendo a maior velocidade próxima à superfície, em 1 mm, e a menor próxima ao fundo, em 48 mm.

Seguindo o mesmo comportamento do experimento com eletrodo espaçado em 20 mm, pode ser evidenciado um incremento na velocidade com o aumento da densidade de corrente, como mostrado nas imagens (a), (c) e (e). Além disso, também foi possível perceber que as velocidades aumentam com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito, de acordo com os gráficos (b), (d) e (f), todavia, não há um padrão em relação às profundidades, podendo ser percebido tanto nas profundidades próximas à superfície, quanto nas próximas à base do eletrodo.

A vorticidade do fluido está representada na Figura 53, para os dois tipos de eletrólito, com as três densidades de corrente elétrica avaliadas. Para a densidade de corrente de 0,5 A, as imagens (a) e (b) mostram a vorticidade referente ao eletrólito padrão e ao eletrólito composto com LI BMI.BF<sub>4</sub>, nesta ordem. Observa-se que as zonas turbulentas estão na parte central do eletrodo, distribuídas em praticamente duas linhas de ápices. Isso demonstra o distúrbio causado pelas bolhas no deslocamento para o topo do recipiente. Os relevos, por sua vez, mostram os movimentos espirais gerados pela movimentação do gás ao se deslocar da base para a superfície do recipiente.

Assim como no experimento com eletrodo espaçado em 20 mm, notou-se, de forma geral, um aumento na vorticidade quando aplicada uma maior densidade de corrente, formando zonas de refluxo que podem auxiliar na dissipação da energia, por consequência da turbulência.

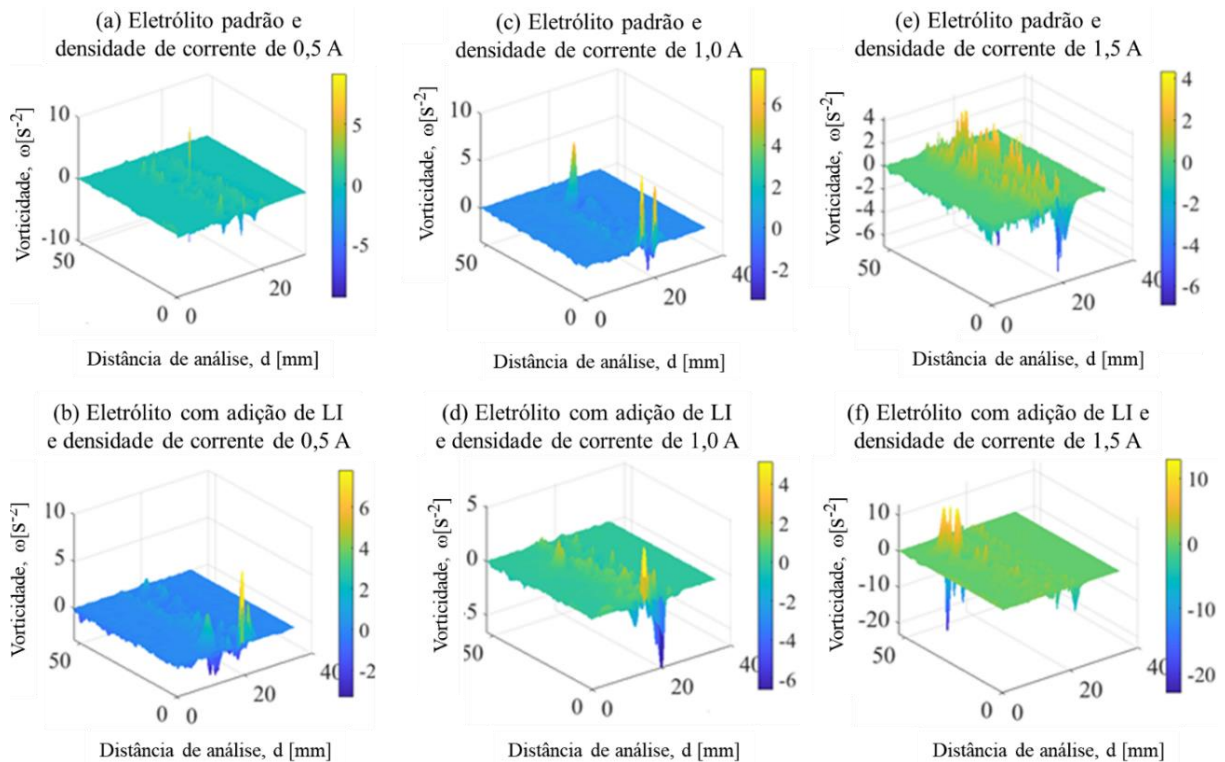


Figura 53: Vorticidade em eletrólito padrão e composto com LI BMI.BF<sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 40 mm para diferentes densidades de corrente elétrica

Através do campo de velocidade, explicitado na Figura 54 para todos os cenários estudados, são observadas a concentração do deslocamento das bolhas de hidrogênio, com suas direções. Os maiores vetores estão distribuídos de forma vertical das imagens, o que representa maior intensidade turbulenta nesta região.

Na imagem (a), com densidade de corrente elétrica aplicada de 0,5 A, os vetores apresentam um desprendimento das bolhas, no sentido da base para o topo do recipiente. Na imagem (b) com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub>, nota-se uma concentração de vetores com maior intensidade a partir do centro até o topo. Esse fenômeno pode ser justificado pelas características do LI BMI.BF<sub>4</sub>, o qual aumenta a mobilidade iônica, resultando em uma concentração maior de bolhas de hidrogênio, com densidade mais volumosa quando comparado à imagem (a).

Quando aplicada a densidade de corrente de 1,0 A, sem a adição de LI BMI.BF<sub>4</sub>, a geração de bolhas de hidrogênio se concentra, de forma mais significativa, próximo à superfície, com uma tendência para o deslocamento lateral, conforme apresentado na imagem (c). Quando adicionado o LI BMI.BF<sub>4</sub>, a concentração de vetores é intensificada por toda a superfície do eletrodo, de forma mais homogênea se comparado aos cenários anteriores, conforme imagem



(d). O mesmo acontece quando aplicada a densidade de corrente de 1,5 A, tanto para o eletrólito composto por KOH (e), quanto no eletrólito com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub> (f).

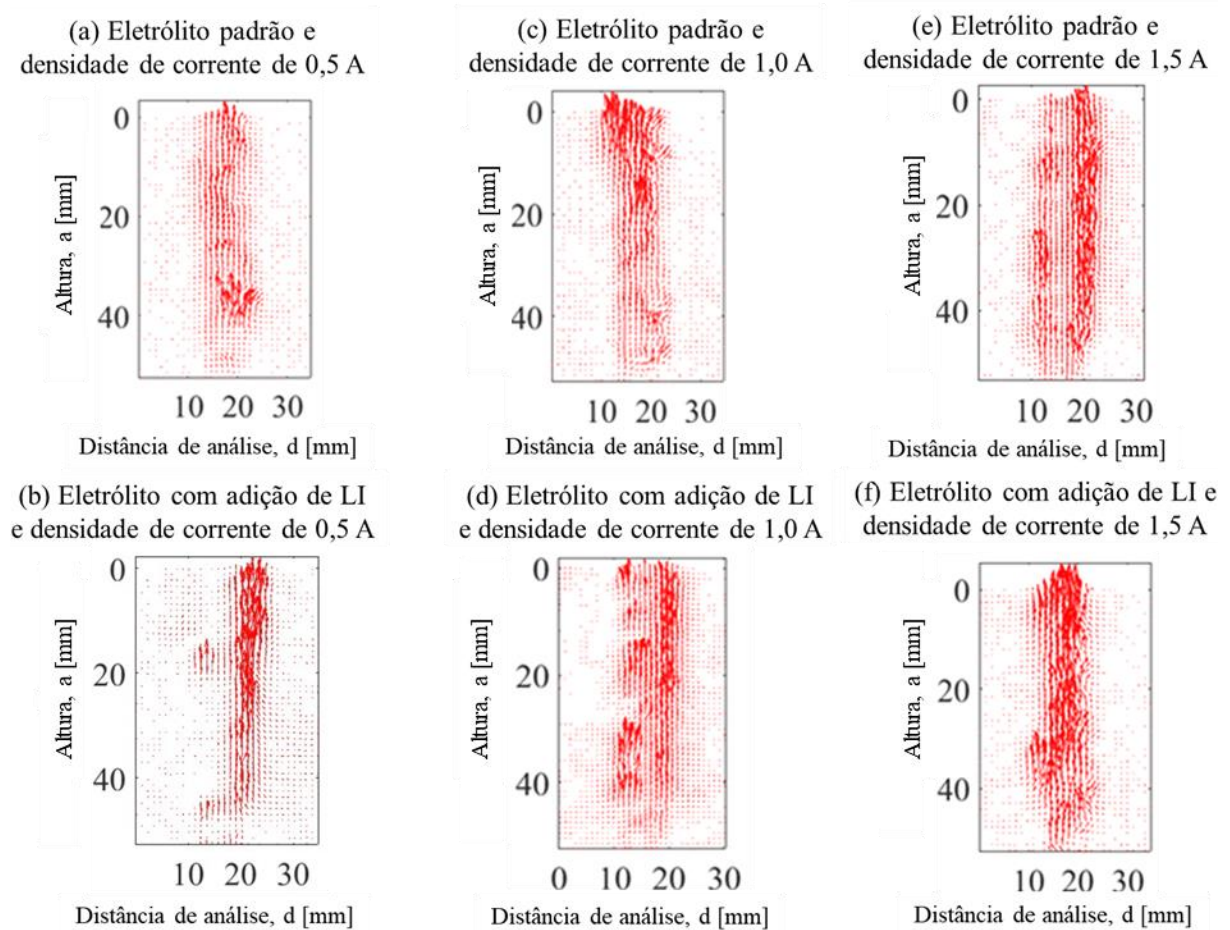


Figura 54: Campo de velocidade das bolhas de hidrogênio no eletrólito padrão e com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub> e eletrodo com afastamento de 40 mm

Em todos os cenários estudados, foi possível identificar que, ao aumentar a densidade de corrente, o número de vetores também aumenta, gerando maior turbulência em função do maior número de bolhas. As velocidades verticais apresentaram o mesmo comportamento, aumentando quanto maior for a corrente aplicada. Essas condições melhoraram ainda mais quando adicionado LI BMI.BF<sub>4</sub>, o qual potencializada a combinação iônica do eletrólito, diminuindo a resistência e facilitando o transporte dos íons pelo meio aquoso.

A análise demonstrou a importância da experimentação nos eletrolisadores com diferentes espaçamentos entre eletrodos, apesar dos experimentos serem muito semelhantes, o

fato de aumentar a distância dos eletrodos em 20 mm resulta numa diminuição expressiva na produção e velocidade das bolhas, como percebido na variação da velocidade de 90 mm/s com espaçamento de 40 mm entre eletrodos, para 150 mm/s com 20 mm, ambos com corrente elétrica aplicada de 1,5 A. As demais características do eletrolisador foram mantidas. As figuras do campo de velocidade também mostram a diferença no volume de bolhas através da intensidade dos vetores entre as imagens comparadas.



## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Após avaliar os gráficos do comportamento de carga e descarga gerados para os cinco cenários testados, observou-se que o eletrólito composto por KOH com adição de 0,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> demonstrou a melhor eficiência de operação se comparado aos demais, tanto na carga, quanto na descarga, pois em todas as temperaturas a baixa queda de tensão permitiu que no processo de descarga até o final da sexta hora a tensão fosse superior a 1V. Com esta composição, nas quatro temperaturas avaliadas, a bateria demonstrou maior estabilidade e condutividade iônica e capacidade de descarga ao longo do tempo, atingindo a tensão de carga e mantendo-a constante durante o experimento.

Com eletrólito padrão 30% nas temperaturas de -10°C e 0°C a elevada queda de tensão, devido à baixa condutividade iônica, favoreceu para que a tensão de operação caísse para um valor menor que 1V. Nas demais temperaturas o processo manteve com baixa queda de tensão, proporcionando descarga linear ao longo do tempo.

Com adição de 1,0g de LI BMI.BF<sub>4</sub> no eletrólito, os resultados mostraram que na terceira hora, na temperatura de -10°C, a curva de descarga sofre uma acentuada queda chegando na tensão inferior a 1 V. Isso representa um valor abaixo do que a bateria precisa para manter a descarga sem comprometer o ciclo. Nas demais temperaturas com esta quantidade LI adicionado, o resultado é oposto. A queda de tensão é baixa, não comprometendo a estabilidade da descarga da bateria. A partir de 1,5 g e 2,0 g de adição do LI BMI.BF<sub>4</sub> observou-se elevada queda de tensão nas primeiras horas de descarga em praticamente todas as temperaturas analisadas. O efeito destas quantidades de LI adicionados no eletrólito não favoreceu positivamente, resultando na piora da condutividade iônica, podendo ser explicado pela viscosidade que dificultou a condutibilidade entre os eletrodos, assim potencializando a queda de tensão.

Tratando-se da carga, todas as composições, nas três temperaturas, mantiveram o padrão, apresentando estabilidade na tensão máxima de carga durante as 10 horas do experimento. Dessa forma, salienta-se que dentre as quantidades de LI BMI.BF<sub>4</sub> testados, quando adicionado valor igual ou superior a 1,0 g, a capacidade de operação da bateria Ni-Fe não é satisfatória, podendo ser 0,5 g o peso limite para adição desse tipo de LI para cada 120 ml de eletrólito padrão.

Quanto à resistência das baterias Ni-Fe durante os testes, observou-se que em todos os casos foram mantidos valores abaixo de  $1 \Omega$ . Isto demonstra a normalidade no funcionamento dos dispositivos, conforme recomendado pelo fabricante, e indica um fator de confiabilidade dos testes.

Nos experimentos realizados para geração de hidrogênio com eletrodos Ni-Fe pela eletrólise da água, foi observado que conforme a densidade de corrente elétrica aplicada aumentava, também aumentava a concentração de bolhas. Quando comparado o eletrólito padrão ao eletrólito com a adição de 2,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub>, pôde-se observar uma maior quantidade de bolhas, com maiores velocidades verticais no eletrólito composto, independente da densidade de corrente aplicada. Como esperado, este fato ocasionou um maior distúrbio no fluido no caminho das bolhas até o topo do recipiente, criando maior resistência, porém não interferindo no deslocamento.

Nos cenários onde a densidade de corrente elétrica aplicada foi de 1,5 A, observou um aumento próximo à 50 % na concentração de bolhas de hidrogênio quando adicionado o peso de 1,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito. Dessa forma, é possível indicar que a adição desse tipo de LI ao meio, pode melhorar a condução iônica e, em consequência, a geração de hidrogênio.

Além disso, quando comparados os dados obtidos com espaçamentos entre os eletrodos de 20 e 40 mm, foram identificados resultados mais satisfatórios quanto mais próximos estavam posicionados. Observou-se, no cenário onde os eletrodos estavam distantes 20 mm, que a velocidade vertical e o deslocamento das bolhas de hidrogênio eram mais intensos que quando estavam afastados 40 mm. Esse comportamento pode ser explicado pela menor resistência na circulação de corrente, ocasionado pela menor distância entre os polos.

É importante ressaltar que a adição de 2,5 g foi determinada pela relação entre a quantidade de LI BMI.BF<sub>4</sub> que configurou o cenário mais favorável nos testes realizados para o processo de carga e descarga da bateria Ni-Fe. Dessa forma, como identificada a condição mais conveniente com a adição de 0,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> para 120 ml de eletrólito KOH 30 %, definiu-se o valor de 2,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> para os 600 ml de eletrólito KOH 30 % utilizados na configuração dos testes. Apesar dos experimentos não serem diretamente relacionados, a escassez de estudos e dados disponíveis, levou a esta escolha.

Há caminhos que possam gerar melhores características de operabilidade para a bateria Ni-Fe como, menor queda de tensão e maior densidade de energia, entre outras. A

modificação ou aplicação de componentes externos, individuais ou não da bateria, podem ser caracterizados como modo de potencializar o conjunto, trazendo resultados necessários para que este modelo retorne à usabilidade em larga escala.

Da mesma forma, para geração de hidrogênio, os eletrodos e/ou eletrólitos modificados podem ser uma alternativa para produção do gás, com resultados mais satisfatórios e com a utilização de componentes que não comprometam o meio ambiente. De acordo com Carbone et al. (2023), o uso de eletrodos NiFe para eletrocatalisadores são considerados atraentes por terem baixo custo e promoverem bons resultados na geração de hidrogênio. Outros resultados interessantes foram obtidos por Cheng et al. (2022) e por Tang et al. (2021) usando diferentes tipos de eletrocatalisadores compostos à base de NiFe. Da mesma forma, os autores Loget et al. (2009) e Souza et al. (2008) obtiveram resultados atrativos com o uso do LI BMI.BF<sub>4</sub> em eletrolisadores na geração de hidrogênio.

Diante desse cenário e pelos resultados observados tanto no experimento para armazenamento de energia, quanto para geração de hidrogênio, é possível esperar que baterias NiFe voltem a assumir um papel relevante no mercado energético. Ainda, esses dispositivos podem ser uma alternativa viável para contribuir com o cenário da energia renovável.

Adicionalmente, tendo em vista que a diversificação da matriz energética é crucial para sustentar o desenvolvimento econômico e tecnológico nacional, a demanda por fontes renováveis de energia, que são intermitentes por natureza, aumenta a relevância do aprimoramento dos dispositivos de armazenamento de energia (BRIGNOL et al., 2016). A bateria Ni-Fe, com suas características históricas e recentes inovações, surge como uma alternativa promissora para o cenário brasileiro, que busca soluções sustentáveis e economicamente viáveis (MOUSINHO; CÂNDIDA, 2020).

Nesse sentido, um desafio a ser vencido se refere aos custos iniciais para implementação, os quais podem ser comparativamente mais altos do que algumas tecnologias concorrentes (LI et al., 2022). No entanto, o longo ciclo de vida e a baixa manutenção podem compensar esses custos ao longo do tempo. Além disso, a durabilidade e a robustez das baterias Ni-Fe resultam em custos operacionais reduzidos, uma vez que necessitam de menos substituições e têm menores taxas de falha (IRANZO; MULDER, 2021; ZHONG, 2023).

Tratando-se dos possíveis benefícios econômicos que podem ser obtidos com o uso de baterias Ni-Fe, destaca-se a capacidade de armazenar energia de fontes intermitentes como solar e eólica, o que pode reduzir a dependência de fontes não-renováveis e diminuir os custos

com energia em períodos de baixa geração (ZENG et al., 2022; LI et al., 2022). Ainda, cita-se sua adequação para diversas aplicações, desde armazenamento em residências até uso industrial e em veículos elétricos, proporcionando flexibilidade e diversidade de uso (BARTON et al., 2021).

Esses fatos reafirmam a relevância de estudos acerca de baterias Ni-Fe, uma vez que pesquisas contínuas e desenvolvimento tecnológico são essenciais para aprimorar a eficiência e reduzir os custos de produção, tornando-as mais competitivas no mercado. Outro fator que pode auxiliar a superar os desafios relacionados ao custo, são os incentivos governamentais, como subsídios e políticas favoráveis, que podem acelerar a adoção de tecnologias de armazenamento de energia e melhorar a infraestrutura para a produção e reciclagem.

Além dos benefícios econômicos diretos, os impactos ambientais positivos e a contribuição para o armazenamento de energia reforçam a viabilidade da adoção desta tecnologia no cenário brasileiro (ROCHA et al., 2022; COSTA et al., 2022). Estudos semelhantes sobre baterias NiFe vem sendo realizados buscando aprimoramento nos seus componentes com a utilização de LI. Não menos relevante, estudos vêm demonstrando que a utilização de eletrodos Ni-Fe são considerados eletrocatalisadores de baixo custo por promoverem bons resultados na geração de hidrogênio (STAERZ et al., 2023).

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal analisar o comportamento de carga e descarga de baterias Níquel-Ferro quando expostas às temperaturas de -10, 0, 10 e 20 °C, utilizando eletrólito (KOH) com adição de líquido iônico (LI) do tipo BMI.BF<sub>4</sub> como meio de condução iônica e, também, para produção de hidrogênio através da eletrólise da água. O modelo da bancada de carga e descarga da bateria e do eletrolisador, permitiu a avaliação em ambiente e escala experimental, de modo que foi possível parametrizar as variáveis relacionadas ao processo de operação da bateria e da eletrólise da água, estabelecendo um modelo de teste viável para observação e aquisição de dados.

Com o estudo realizado, foi possível observar uma mudança no padrão de comportamento nos gráficos de carga e descarga da bateria quando adicionado LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito. A proporção de 0,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> evidenciou os melhores ganhos relacionados às condições de usabilidade da bateria, se comparado aos demais cenários avaliados. Esta composição de eletrólito permitiu melhor condutibilidade iônica, maior densidade de energia, diminuindo a resistência do eletrólito e estabilizando a queda de tensão do dispositivo. Isso permitiu maior tempo na descarga, ou seja, com mais tempo de uso, e mantendo a bateria numa faixa de tensão estável ao descarregar. Esta condição foi observada, com maior evidência, nas temperaturas analisadas. Nas demais quantidades de LI adicionadas ao eletrólito, apresentaram comportamento de descarga com variações de queda de tensão em diferentes temperaturas, não mostrando uniformidade no processo. As quantidades de 1,5g e, principalmente, 2,0 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> adicionado ao eletrólito, mostrou ter um resultado inverso. Há uma diminuição nas condições da mobilidade iônica, dificultando a condução dos íons gerando aumento na queda de tensão. A relação entre condutividade e combinação iônica demonstrou limites entre volume do eletrólito e quantidades adicionadas de LI, o excesso resulta em uma piora dos resultados estudados.

Quando observada a geração de hidrogênio realizada pela eletrólise da água, foi possível identificar os parâmetros da velocidade vertical, a vorticidade e o campo de velocidade das bolhas de hidrogênio geradas durante o processo com eletrólito padrão e com adição de LI BMI.BF<sub>4</sub>, além da variação das densidades de corrente aplicadas e do espaçamento entre os eletrodos. Com isso, observou-se aumento nas velocidades verticais e maior fluxo de bolhas de H<sub>2</sub> com uso de LI BMI.BF<sub>4</sub> no eletrólito, evidenciando o ganho que pode ser obtido através do

aumento da mobilidade iônica. Também foi possível identificar um cenário mais propício para a geração de hidrogênio quando o espaçamento entre eletrodos era menor e com a adição de LI BMI.BF<sub>4</sub>, cenário o qual indicou as condições mais favoráveis para a geração de hidrogênio.

Ainda, não foi observada uma proporcionalidade na relação dos valores das velocidades máximas mais elevadas com faixas de densidade de corrente mais elevadas, isso pode ocorrer devido às variações dos sentidos de trajetória das vorticidades, levando à formação de zonas de refluxo, o que gerou uma resistência no caminho da bolha, podendo isto ter tornado mais difícil a ascensão até o topo do recipiente. Por fim, percebeu-se que o uso de líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> em eletrólito altera a condutividade e diminui a resistência iônica do eletrólito, melhorando a circulação de corrente elétrica no meio.

Após a finalização dos experimentos e análise dos dados coletados, foi possível verificar que a adição de LI do tipo BMI.BF<sub>4</sub> pode indicar um avanço no uso de baterias Ni-Fe, tanto para armazenamento de energia, como para a geração de hidrogênio. Em resumo, pode-se concluir que a adição de 0,5 g de LI BMI.BF<sub>4</sub> ao eletrólito proporcionou os melhores resultados, com melhorias significativas na condutibilidade iônica e estabilidade da tensão durante o ciclo de descarga da bateria Ni-Fe. Por outro lado, quantidades maiores de LI (1,5 g e 2,0 g) resultaram em aumento da resistência do eletrólito, impactando negativamente no desempenho da bateria. Além disso, a análise dos dados experimentais revelou padrões distintos nos gráficos de carga e descarga para cada temperatura estudada, evidenciando a importância de ajustes precisos na composição do eletrólito para otimização do desempenho da bateria em diferentes condições operacionais. Por fim, conclui-se que a aplicação do LI BMI.BF<sub>4</sub> no eletrólito demonstrou impacto positivo na eficiência da produção de hidrogênio durante a eletrólise da água, especialmente em configurações que envolviam altas densidades de corrente elétrica. Isso sugere que o uso desse líquido iônico pode viabilizar processos mais eficientes e sustentáveis de geração de hidrogênio.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de um estudo prático experimental, os modelos de testes se mostraram adequados permitindo as análises realizadas, podendo ser replicado para futuras práticas experimentais, voltadas para o estudo da bateria níquel ferro e do eletrólito KOH, tanto para carga e descarga, como para geração de hidrogênio através da eletrólise. Por isso, entende-se que este estudo pode ter uma possível sequência de trabalho, alguns pontos relevantes para realidade futura.

- Testar a bateria Ni Fe em diferentes cenários de operação.
- Aplicar carga com diferentes valores de corrente (Ah) e avaliar a capacidade de descarga.
- Uso de diferentes tipos de líquido iônico para composição de um eletrólito com maior condutividade.
- Análise da descarga da bateria e geração de hidrogênio com quantidades e tipos de LI diferentes aos utilizados neste trabalho.
- Testar o dispositivo com diferente geometria do modelo de eletrolisador.
- Estudar o uso de coletores que permitam avaliar o volume e quantidade de hidrogênio gerado, a fim de quantificar a produção de gás em relação a variação dos parâmetros físico-elétricos.

## REFERÊNCIAS

- ABARRO, J.; M.; GAVAN, J.; N.; LORESCA, D.; E, ORTEGA, M.; A. ESPARCIA, E.; PARAGGUA, J.; A. A Tale of Nickel-Iron Batteries: Its Resurgence in the Age of Modern Batteries. **Batteries**, v. 9, n.16, p. 383, 2023.
- ABDALLAH, H. A. **Iron-based Rechargeable Batteries for Large-scale Battery Energy Storage**. Tese de Doutorado, The University of Sheffield, 2017.
- ADALLAH, H. A.; CHARLES, I.; OSEGHALE, J.; O.; GIL, P.; PETER, J. H. Rechargeable Nickel – Iron batteries for Large-Scale Energy Storage, **Journal IET Renewable Power Generation**, v. 10, n.12, p. 1529-1534, 2016.
- ABDELOUAHED, L.; HREIZ, R.; PONCIN, S.; VALENTIN, G.; LAPICQUE, F. Hydrodynamics of gas bubbles in the gap of lantern blade electrodes without forced flow of electrolyte: Experiments and CFD modelling. **Chemical Engineering Science**, vol. 111, p. 255–265, 2014.
- ARMAND, M.; AXMANN, P.; BRESSER, D.; COPLEY, M.; EDSTROM, K.; EKBERG, C.; GUYOMARD, D.; LESTRIEZ, B.; PETRANIKOVA, M.; PORCHER, W.; TRABESINGER, S.; WOHLFAHRT, M.; ZHANG, H. Lithium-ion Batteries-current State of the Art and Anticipated Developments. **Journal of Power Sources**, v. 479, n. 58, p. 708-734, 2020.
- ARMAND, M.; TARASCONA, J. M. Building Better Batteries. **Nature**, v. 451, n.23, p. 652-657, 2008.
- ATTEYA, I.; STRICKLAND, D.; FAHMI, N.; ASHOUR, H. Utilization of Battery Energy Systems (BESS) in Smart Grid: A Review. **Renewable Energy and Power Quality Journal**, v. 1, n.14, p. 855-861, 2016.
- AZIZI, S.; SEIFI, M.; ASKARI, M. B.; ASKARI, M. B. NiFe anchored to reduced graphene oxide as a low-cost and high-performance electrode material for supercapacitor applications. **Physica B-condensed Matter**, v. 600, p. 412606, 2020.
- BARTON, J. P.; GAMMON, R.; RAHIL, A. Characterisation of a Nickel-iron Battolyser, an Integrated Battery and Electrolyser. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, n. 509052, p. 15, 2020.
- BERGER, A.; SOUZA, F.R.; DELGADO, R.M.; DUPONT, J. Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 12, n. 13, p. 1825-1828, 2001.



BASHKATOV, A.; BABICH, A.; HOSSAIN, S. S.; YANG, X.; MUTSCHKE, G.; ECKERT, K. H<sub>2</sub> bubble motion reversals during water electrolysis. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 958, p. A43, 2023.

BLOOMBERNEF. BloombergNEF New Energy Outlook 2019. **Global Infrastructure Hub**, 2019. Disponível em: <https://www.gihub.org/resources/publications/bnef-new-energy-outlook-2019/>. Acesso em: 29 fev. 2024.

BORAH, R.; HUGHSON, F. R.; JOHNSTON, J.; NANN J. T. On battery materials and methods. **Materials Today Advances**, v. 6, p. 1-22, 2020.

BORBA, K. N.; TROMBETTA, F.; SOUZA, R. F. de; MARTINI, E. M. A. Stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al in ionic liquid BMI.BF<sub>4</sub>/γ-butyrolactone electrolytes for use in electrolytic capacitors. **Ionics**, v. 23, n.8, p. 1165–1171, 2017.

BREHM, M.; THOMAS, M.; GEHRKE, S.; KIRCHNER, B. A free analyzer for trajectories from molecular simulation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 16, p. 152-173, 2020.

BRESSER, D.; MORETTI, A.; VARZI, A.; PASSERINI, S. The role of batteries for the successful transition to renewable energy sources. **Encyclopedia of Electrochemistry: Batteries**, v.24, n.10, p. 3-11, Germany, 2020.

BRIGNOL, W. S.; CANHA, L. N.; MAGUERROSKI, D.; BARIN, A.; AZEVEDO, R. M. de. Diversification of Brazilian energy matrix by connecting distributed generation sources fuelled by biogas from swine manure. In. 51st International Universities Power Engineering Conference (UPEC). **Anais...** Coimbra, Portugal, 2016.

BRUNS, J.; TUREK, T. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: a review. **Processes**, v.8, n.10, p. 248-271, 2020.

CALABRIA, L. **Estudo da Interface de Sistemas Automontados Utilizando Materias Híbridos Si/Au Líquidos Iônicos**. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. UFRGS, 2019.

CARBONE, S.; PROJETTO, F.; BONAFEDE, F.; OLIVERI, L.R.; PATELLA, B.; GANDI, F.; AIELLO, G.; MANDIN, P.; KIM, M.; SCOPELLITI, M.; INGUANTA, R. Behavior of a forest of NiFe nanowires in KOH and NaCl solution for water electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 467, n. 1, p. 143120, 2023.

CARNEIRO, R. L.; MOLINA, J. H. A.; ANTONIASSI, B.; MAGDALENA, A. G.; PINTO, E. M. Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 889-911, 2017

CHANDRAN, P.; BAKSHIN, S.; CHATTERJEE, D. Study on the characteristics of hydrogen bubble formation and its transport during electrolysis of water. **Chemical Engineering Science**, v.138, n.46, p. 99–109, 2015.

CHANGHONG. **NF-S Séries Nickel-Iron Batteries For Solar PV Aplicattion**. Catálogo Solar Ni–Fe. China, 2009.

CHATZIGEORGIOU, G. N.; THEOCHARIDES, S.; MAKRIDES G.; GEORGHIOU, E. G. A review on battery energy storage systems: Applications, developments, and research trends of hybrid installations in the end-user sector. **Journal of energy Storage**, v.86, p. 111192, 2024.

CHATURVEDI, P.; SIL, A.; SHARMA Y. Energy storage performance of hybrid aqueous supercapacitor based on nano-Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> and activated carbon. **Ionics**, v. 22, n.34, p. 1719–1728, 2016.

CHEN, Q.; LIN, W.; WANG, Z.; YU, J.; LI, J.; WANG, Z. Flow field characterization between vertical plate electrodes in a bench-scale cell of electrochemical water softening. **Water Science and Technology**, v. 85, n. 6, p. 1736–1753, 2022.

CHENG, C.; LIU, F.; ZHONG, D.; HAO, G.; LIU, G.; LI, J. Three-dimensional self-supporting catalyst with NiFe alloy/oxyhydroxide supported on high-surface cobalt hydroxide nanosheet array for overall water splitting. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 606, n. 1, p. 873-883, 2022.

CHO, J.; JEONG, S.; KIM, Y. Commercial and Research Battery Technologies for Electrical Energy Storage Applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 48, n.26, p. 84-101, 2015.

COSTA, C. M.; LIZUNDIA, E.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Polymers for advanced lithium-ion batteries: State of the art and future needs on polymers for the different battery components. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 79, n. 38, p. 846-880, 2020.

COSTA, E. L. C. da; TEIXEIRA, A. C. R.; COSTA, S. C. S.; CONSONI, F. L. Influence of public policies on the diffusion of wind and solar PV sources in Brazil and the possible effects of COVID-19. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 162, p. 112449-112449, 2022.

DONG, G.; FENG, Y.; WANG, Y.; WEI, J. W. Probabilistic dischargeable time forecasting of power batteries via statistical characterization of future loading profiles. **Journal of energy storage**, v. 59, p. 106488-106488, 2023.

DUFFNER, F.; KRONEMEYER, N.; TÜBKE, J.; LEKER, J.; WINTER, M.; SCHMUCH, R. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. **Nat. Energy**, v. 6, n.14, p. 123–134, 2021.

DUPONT, J.; EBERLIN, N. M.; CONSORTI, S. C.; SANTOS, S. L. The role of ionic liquids in co-catalysis of Baylis-Hillman reaction: interception of supramolecular species via electrospray ionization mass spectrometry. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 19, p. 731-736, 2006.

FIGENBAUM, F. **Novos Líquidos Iônicos para a Produção de Hidrogênio Via Eletrolise da Água**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2015.

GAIKWAD, A. M.; ARIAS, A. C. Understanding the effects of electrode formulation on the mechanical strength of composite electrodes for flexible batteries. **ACS Apply Mater Interfaces**, v. 9, p. 6390–6400, 2017.

GIL P. J. O.; HALL, P. J. Post-Hoc Comparisons Among Iron Electrode Formulations Based on Bismuth, Bismuth Sulphide, Iron Sulphide, and Potassium Sulphide Under Strong Alkaline Conditions. **Journal of Power Sources**, v. 268, n. 56, p. 810-815, 2014.

HARIPRAKASH, B.; MARTHA, K. S.; HEGDE, S. M. A Sealed, Starved- Electrolyte Nickel–Iron Battery. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 12, p. 27–32, 2005.

HAUER, A. **Energy Storage Solutions for Future Energy Systems**. Wiley Online Library, 2022.

HAUG, P.; KREITZ, B.; KOJ, M.; TUREK, T. Process modelling of an alkaline water electrolyzer. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 42, n. 24, p. 15689-15707, 2017.

HENSCHER, J., HORSTHEMKE, F.; STENZEL, Y. P., EVERTZ, M.; GIROD, S.; LÜRENBAUM, C.; KOSTERS, K.; WIEMERS-MEYER, S.; WINTER, M.; NOWAK, S. Lithium ion battery electrolyte degradation of field-tested electric Vehicle battery cells – A comprehensive analytical study. **Journal of Power Sources**, v. 447, p. 227370, 2020.

HOFF, C. M. **Energy Storage Architecture**. Cambridge: Cambridge University Press, 2022.

HUANG, K.; WANG, Y.; MI, H.; MA, D.; YONG, B.; ZHANG, P. [BMIM]BF<sub>4</sub>-modified PVDF-HFP composite polymer electrolyte for high-performance solid-state lithium metal battery. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 39, p. 20593-20603, 2020.

IRANZO, A.; MULDER, F. M. Nickel-iron layered double hydroxides for an improved Ni/Fe hybrid battery-electrolyser. **Materials Advances**, v. 2, n. 15, p. 5076–5088, 2021.

JING, R.; XI, Z.; YANG, X. G.; DECKER, E. A Systematic Framework for Battery Performance Estimation Considering Model and Parameter Uncertainties. **International Journal of Prognostics and Health Management**, v. 5, n. 2, p. 10, 2014

KARIMI, N.; ZARRABEITIA, M.; MARIANI, A.; GATTI, D.; VARZI, A.; PASSERINI, S. Nonfluorinated Ionic Liquid Electrolytes for Lithium Metal Batteries: Ionic Conduction, Electrochemistry, and Interphase Formation. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 4, p. 1-15, 2021.

KIEHNE, A. H. **Battery Technology Handbook**. 2. ed. Alemanha: Technical Consultant Breckerfeld, 2003.

KONDOH, J.; YAMAGUCHI, H.; MURATA, A.; OTANI, K.; SAUTA, K.; SEKINE, S.; HIGUCHI, N.; KAMIMOTO, M. Electrical Energy Storage Systems for Energy Networks. **Elsevier Science**, v. 41, n. 17, p. 1863-1874, 2000.

KUMAR, S. S.; HIMABINDU, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v.2, n. 8, p. 442-454, 2019.

KUMAR, P. P.; SAINI, R. P. Optimization of an Off-grid Integrated Hybrid Renewable Energy System with Different Battery Technologies for Rural Electrification in India. **Jornal of Energy Storage**, v. 32, p. 1-19, 2020.

LAGADEC, M. F.; ZAHN R.; WOOD V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators. **Nat Energy**, v. 4, n. 12. p. 16–25, 2019.

LAVETY, S.; KESHRI, R. K.; CHAUDHARI, A. C. Evaluation of Charging Strategies for Valve Regulated Lead-Acid Battery. **IEEE Access**, v. 8, p. 164747-164761, 2020.

LEFLEY, P.; SOGE, A.; STARKEY, J. Rechargeable Batteries Part 2: Nickel Based Batteries. **Energize**, v. 10, n. 18, p. 48-51, 2012.

LEO, M. de; MORETTO, L. M.; BURIEZ, O.; UGO, P. Electrochemical Behavior of Nanoelectrode Ensembles in the Ionic Liquid [BMIm][BF<sub>4</sub>]. **Electroanalysis**, v. 21, p. 392-398, 2009.

LI, C. C.; DU, J.; GAO, Y.; BU, F.; TAN, Y. H.; WANG, Y.; FU, G.; GUAN, C.; XU, X.; HUANG, W. Stereolithography of 3D Sustainable Metal Electrodes towards High-Performance Nickel Iron Battery. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 40, p. 2205317-2205317, 2022.

LI, C. V.; WENG, W. X.; WANG, Z.; WANG, W.; CHAN, S. L. I. Self-discharge behavior of LaNi<sub>5</sub>-based hydrogen storage electrodes in different electrolytes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 7, p. 935-940, 2008.

LI, X.; GAO, T.; LIU, Q.; XU, Y.; LI, J.; XIAO, D. Designing a high-performance anode composed of carbon nanotubes and Fe–Fe<sub>3</sub>C nanoparticles for quasi-solid-state fibrous Ni/Fe batteries. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 9; p.3636-3645, 2021.

- LI, Y.; ZHAO, C. Enhancing Water Oxidation Catalysis on a Synergistic Phosphorylated NiFe Hydroxide by Adjusting Catalyst Wettability. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2535–2541, 2017.
- LIU, B.; LIU, X.; FAN, X.; DING, J.; HU, W.; ZHONG, C. 120 Years of nickel-based cathodes for alkaline batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 834, p. 1-11, 2020.
- LIU, T. OpenOpticalFlow: An Open Source Program for Extraction of Velocity Fields from Flow Visualization Images. **Journal of Open Research Software**, v. 5, n. 1, p. 29, 2017.
- LIU, T.; SHEN, L. Fluid flow and optical flow. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 614, p. 253–291, 2008.
- LOGET, G.; PADILHA, C.J.; MARTINI, A. E.; SOUZA, O. M.; SOUZA, F.R. Efficiency and stability of transition metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction using ionic liquids as electrolytes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 1, p. 84-90, 2009.
- LOPES, P. P.; STAMENKOVIC, V. R. Past, present, and future of lead–acid batteries. **Science**, v. 369, n. 6506, p. 923-924, 2020.
- LUO, D.; ZHU, H.; XIA, Y.; YIN, Z.; QIN, Y.; LI, T.; ZHANG, Q.; GU, L.; PENG, Y.; ZHANG, J.; WIADEREK, K. M.; HUANG, Y.; YANG, T.; TANG, Y.; LAN, S.; REN, Y.; LU, W.; WOLVERTON, C. M.; LIU, Q. A Li-rich layered oxide cathode with negligible voltage decay. **Nature Energy**, v. 8, p. 1078–1087, 2023.
- MAIZI, R.; FRICOTEAUX, P.; MOHAMADOU, A.; MEDDOUR, A.; ROUSSE, C. Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe Alloys in Two Ionic Liquids: (tri (n-butyl) [2-methoxy-2-oxoethyl] Ammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) [BuGBOEt] [Tf<sub>2</sub>N] and (1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis trifluoromethylsulfonyl) imide ([P<sub>1,4</sub>] [Tf<sub>2</sub>N])). **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 8, p. 7111-7124, 2016.
- MASEBINU, S. O.; AKINLALI, E. T.; MUZENDA, A.; ABOYADE, A. O. **A Review on Battery Technologies for Electrical Energy Storage. Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management**. Rabat: Morocco, 2017.
- MCKERRACHER, R. D.; RODRIGUEZ, H. A. F.; DIMOGIANNIS, K.; ALEGRE, C.; VILLANUEVA-MARTINEZ N. I.; LÁZARO, M. J.; BAGLIO, V.; ARICÒ, A. S.; PONCE DE LEON, C. Effect of 1-octanethiol as an electrolyte additive on the performance of the iron-air battery electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 25, n. 16, p. 225–230, 2021.
- MDIC. Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços. Disponível em: <[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/?locale=pt\\_BR](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/?locale=pt_BR)> Acesso em 25 jul. 2023.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/brasil-na-cop/os-avancos-e-o-futuro-da-energia-solar-no-brasil-sao-destaques-na-rodada-de-paineis-no-estande-do-pais-na-cop-27>> Acesso em 25 jul. 2023.

MOHAMMED, M. A.; EMAD, M. A.; MOKHTAR, A.; HANY, A. S.; EMAD, A. M.; ZIAD, M. A. New Temperature-Compensated Multi-Step Constant-Current Charging Method for Reliable Operation of Battery Energy Storage Systems. **IEEE Access**, v. 8, n. 12, p. 27961-27972, 2020.

MOHAMMAD, S.; HASHEMI, H.; KARNAKOK, P.; HADIKHANI, P.; CHINELLO, E.; LITVINOV, S.; MOSER, C.; KOUMOUTSAKOS, P.; PSALTIS, D. A versatile and membrane-less electrochemical reactor for the electrolysis of water and brine. **Energy e Environmental Science**, v. 12, p. 1592-1604, 2019.

MOLINA, A. J. H.; CARNEIRO, L. R.; ANTONIASSI, B. Aspectos Essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do Seu Funcionamento. **Revista Virtual de Química**, v. 9, 2017.

MONCADA, A.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; INGUANTA, R. Recent Improvements in PbO<sub>2</sub> Nanowire Electrodes for Lead-Acid Battery. **Journal of Power Sources**, v. 275, n. 44, p. 181-188, 2015.

MOUSINHO, A. M.; CÂNDIDA, M. Energy: Notes on Crisis, Diversification of Matrices and Geopolitics. In: **Brazil-India Renewable Energy Cooperation**. Palgrave Macmillan, Singapore, 2020.

NWEUROPE. **State of the Art Report on Storage Technologies, Opportunities and Trends**. European Union, Interreg NEW: Lille, France, 2021.

OGUNNIYIO, E. O.; PIENAAR, H. C. Z. Overview of Battery Energy Storage System Advancement for Renewable (Photovoltaic) Energy Applications. In: **International Conference on the Domestic Use of Energy (DUE)**, South Africa: Cape Town. **Anais [...]**, p. 233-239, 2017.

OLIVER, P.; BOURASSEAU, C.; BOUAMAMA, B. Low-Temperature Electrolysis System Modelling: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, n. 16, p. 280–300, 2017.

PADMANABAN, S.; ZAND, M.; NASAB, M. A.; SHAHBAZI, M.; NOURIZADEH, H. Energy Storage. In: **Smart and Power Grid Systems – Design Challenges and Paradigms**, 1. ed. River Publishers, 2022.

PALHARES, D. D. F. **Produção de Hidrogênio por Eletrolise Alcalina da água e Energia Solar**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

PEREIRA, S. I. D. **Desenvolvimento e Avaliação do uso de Eletrodos Porosos de Níquel para Produção de Hidrogênio Eletrolítico**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2019.

POPA, N. S.; POPA, C.; MOCANU, V.; POPA, L.M. State of the art in battery technology: innovations and advancements. **Journal of Marine Technology and Environment**, p. 80-85, 2023.

POSADA, J. O. G.; RENNIE, A. J. R.; VILLAR, S. P.; MARTINS, V. L.; MARINACCIO, J.; BARNES, A.; GLOVER, C. F. Aqueous Batteries as Grid Scale Energy Storage Solutions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 1174-1182, 2017.

RAMINOSOA, A. L.; RANDRIANANDRAINANA, H. Z.; RAMANANTSOA, R.; RAKOTOMALA, M. An overview of a long-life battery technology: Nickel-iron. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, v. 9, n. 8, p. 207-212, 2022.

RAY, A.; SARUHAN, B. Application of Ionic Liquids for Batteries and Supercapacitors. **Materials**, v. 14, n. 6, p. 2942, 2021.

REDDY, B. T.; LINDEN, D. **Linden's Handbook of Batteries**. 4. ed., USA, 2011.

ROCHA, L. C. S.; ROTELLA JUNIOR, P.; AQUILA, G.; JANDA, K. Utility-scale energy storage systems: World condition and Brazilian perspectives. **Journal of energy storage**, v. 52, p. 105066-105066, 2022.

SAFRONOVA, A.; BARISA, A.; BAZBAUERS, G. The Role of Hydrogen in Future Climate-neutral Economy. **Renewable Energy Technologies**, p. 114, 2021.

SALVATORE, K. L.; LUTZ, D. M.; GUO, H.; YUE, S.; GAN, J.; TONG, X.; LIU, P.; TAKEUCHI, E.S.; TAKEUCHI, K. J.; MARSCHLOK, A. C.; WONG, S. S. Solution-Based, Anion-Doping of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoflowers for Lithium-Ion Battery Applications. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 42, p. 9389-9402, 2020.

SAVARIS, I. D.; ELSHEIKH, A.; MALFATTI, F. C.; SCHAEFFER, L. Porus Ni Electrodes for Hydrogen Production from Water Electrolysis. International Conference on Renewable Energies and Power Quality. **Anais [...]** Espanha, 2013.

SCHISMENOS, S.; CHALARIS, M.; STEVENS, G. Battery hazards and safety: A scoping review for lead acid and silver-zinc batteries. **Safety Science**, v. 140, p. 1-13, 2021.

SCHÜRHOLOZ, D.; SCHWEIGHOFER, B.; NEUMAYER, M.; WEGLEITER, H. Determination of Cycle to Cycle Battery Cell Degradation with High-Precision Measurements. **Applied Sciences**, v. 12, n. 23, 2022.

- SHARMA, D. K.; PRABHAKAR, A. Experimental and Numerical Investigation of Thermal Performance of an Air-Cooled Battery Module Under High Ambient Temperature Conditions. **J. Thermal Sci. Eng. Appl.**, v. 15, n. 9, p. 14, 2023.
- SILVA, O. B.; CARRIELO, S. Série Histórica da Composição Química de Pilhas Alcalinas e Zinco-Carbono Fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, p. 812-818, 2011.
- SILVA, F. T.; LIMA, D. W.; BECKER, M. R.; SOUZA, R. F.; MARTINI, E. M. A. Transport Properties of Binary Solutions Containing the Ionic Liquid BMI.BF<sub>4</sub> and Ethylene Glycol. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 10, p. 2125-2129, 2015.
- SHUKLA, K. A.; VENUGOPALAN, S.; HARIPRAKASH, B. Nicked-Based Rechargeable Batteries. **Jornal of Power Sources**, v. 100, n. 1-2, p. 125-148, 2011.
- SOUZA, F. R.; LOGET, G.; PADILHA, C.J.; MARTINI, A.E.; SOUZA, O.M. Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 11, p. 1673-1675, 2008.
- SOUZA, F. R.; PADILHA, C. J.; GONÇALVES, S. R.; DUPONT, J. Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 8, p. 728-731, 2003.
- STAERZ, A.; PRIAMUSHKO, T.; SAATKAMP, T.; ENDRÓDI, B.; PLANKENSTEINER, N.; JOBBÁGY, M.; PAHLAVAN, S.; BLOM, M. J. W.; JANÁKY, C.; CHEREVKO, S.; VERECKEN, P. M. Effects of Iron Species on Low Temperature CO<sub>2</sub> Electrolyzers, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 63, n. 5, 2023.
- SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976-6987, 2015.
- SUN, D.; ROTH, S.; BLACK, M.J. A Quantitative Analysis of Current Practices in Optical Flow Estimation and the Principles Behind Them. **International Journal of Computer Vision**, v. 106, p. 115–137, 2014.
- SUN, X.; YAMADA, Y.; HORI, S.; LI, Y.; SUZUKI, K.; HIRAYAMAA, M.; KANNO, R. Discharge voltage profile changes via physicochemical phenomena in cycled all-solid-state cells based on Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> and LiNbO<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 33, 2021.
- SUNDARESAN, S.; SUNIL, S.; BALASINGAM, B.; PATTIPATI, K. R. Fast Offline Battery Capacity Estimation Approach With Performance Bounds. **Anais... 2022 IEEE Electrical Power and Energy Conference (EPEC)**, 2022.
- TANG, J.; JIANG, X.; TANG, L.; LI, Y.; ZHENG, Q.; HUO, Y. Self-supported wire-in-plate NiFeS/CoS nanohybrids with a hierarchical structure for efficient overall water splitting. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 17, p. 5921-5930, 2021.



TROMBETTA, F. **Eletrólitos à Base de Líquido Iônico Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-Metilimidazólio para a Aplicação em Capacitores Eletrolítico de Alumínio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410-426, 2012.

VANAPHUTI, P.; BONG, S.; MA, L.; EHRLICH, S.; WANG, Y. Systematic study of different anion doping on the electrochemical performance of cobalt-free lithium–manganese-rich layered cathode, **ACS Apply. Energy Mater**, v.3, n. 8, p. 4852–4859, 2020.

YANG, Z.; YUE, Y.; HUANG, W.; ZHUANG, X.; CHEN, Z.; XING, M. Importance of the Ionic Nature of Ionic Liquids in Affecting Enzyme Performance. **Journal of Biochemistry**, v. 145, n. 12, p. 355-364, 2009.

WAN, F.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; LIU, D.; WANG, C.; SONG, L.; NIU, Z.; CHEN, J. Reversible Oxygen Redox Chemistry in Aqueous Zinc-Ion Batteries. **Angew. Chem. Int.**, v. 58, n. 21, p. 7062–7067, 2019.

WANG, X.; DING, R.; REN, X.; SHI, L., LI, Q.; YANG, Y.; WANG, H.; WANG, M.; WANG, L.; LV, B. Micron iron oxide particles with thickness-controllable carbon coating for Ni-Fe battery. **Electrochimica Acta**, v. 299, n. 35, p. 800-808, 2019.

WANG, H.; LIU, S.; HUANG, K.; YIN, X.; PENG, S. BMIMBFF<sub>4</sub> Ionic Liquid Mixtures Electrolyte for Li-ion Batteries. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 9, p. 1688-1698, 2012a.

WANG, H.; LIANG, Y.; GONG, M.; LI Y.; CHANG, W.; MEFFORD, T.; DAI, H. An ultrafast nickel–iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials. **Nature Communications**, v. 3, n. 917, p. 1-8, 2012b.

WEINRICH, H.; DURMUS, Y. E.; TEMPEL, H.; KUNGL, H.; EICHEL, R. A. Silicon and iron as resource-efficient anode materials for ambient temperature metal-air batteries: a review. **Materials**, v. 12, p. 41-55, 2019.

WU, X.; QIU, S.; XU, Y.; MA, L.; BI, X.; YUAN, Y.; WU, T. YASSAR, R. S.; LU, J.; JI, X. Hydrous nickel–iron turnbull’s blue as a high-rate and low- temperature proton electrode. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 12, n. 8, p. 9201–9208, 2020.

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010.

ZENG, Y.; LI, X.; FU, J.; SHEN, P. K.; ZHANG, X. A high-energy-density and high-rate membraneless Ni-Fe battery enabled by a 1-butyl-3-methylimidazolium bromide-based gel electrolyte. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 21, 2022.

ZINE, B.; BIA, H.; BENMOUNA, A.; BECHERIF, M. Coulomb Counting Estimator of Battery State of Charge Under Variable Discharge Current. **Research Square**, 2022.

ZHANG, X.; ZHU, J.; WANG, Y.; WANG, J. An experimental investigation of convective mass transfer characterization in two configurations of electrolysers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 18, p. 8632-8643, 2018.

ZHANG, S.; LIU, B.; AI, B.; WANG, Z. Enhanced VRLA deep cycling performance via lattice modification using Bi doping. **Ionics**, v. 26, p. 3989-3995, 2020.

ZHANG, X.; WANG, J.; DAI, C.; JIN, X.; ZHAO, Y.; QU, L. Binary active sites of nickel-iron alloy bonded in nitrogen-doped carbon nanocage for robust durability and low polarization zinc-air batteries. **Journal of Power Sources**, v. 538, p. 1-9, 2022.

ZHAO, C.; ANDERSEN, B.; P. TRAEHOLT, C. HASHEMI, S. Grid-connected battery energy storage system: a review on application and integration Hashemi. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 182, p. 113400, 2023.

ZHAO, Z.; WANG, C.; LIU, B.; HU, W.; ZHONG, C. Establishment of Performance Metrics for Batteries in Large-Scale Energy Storage Systems from Perspective of Technique, Economics, Environment, and Safety. **Energy Technology**, v. 11, n. 2, 2022.

ZHEN, C.; GE, L.; CHEN, Z., LI, M.; LIU, W.; CHEN, H. Refined TV-L<sup>1</sup> Optical Flow Estimation Using Joint Filtering. **IEEE Transactions on Multimedia**, v. 22, n. 2, 2020.

ZHONG, H. Life cycle economic viability analysis of battery storage in electricity market. **Journal of Energy Storage**, v. 70, p. 107800-107800, 2023.

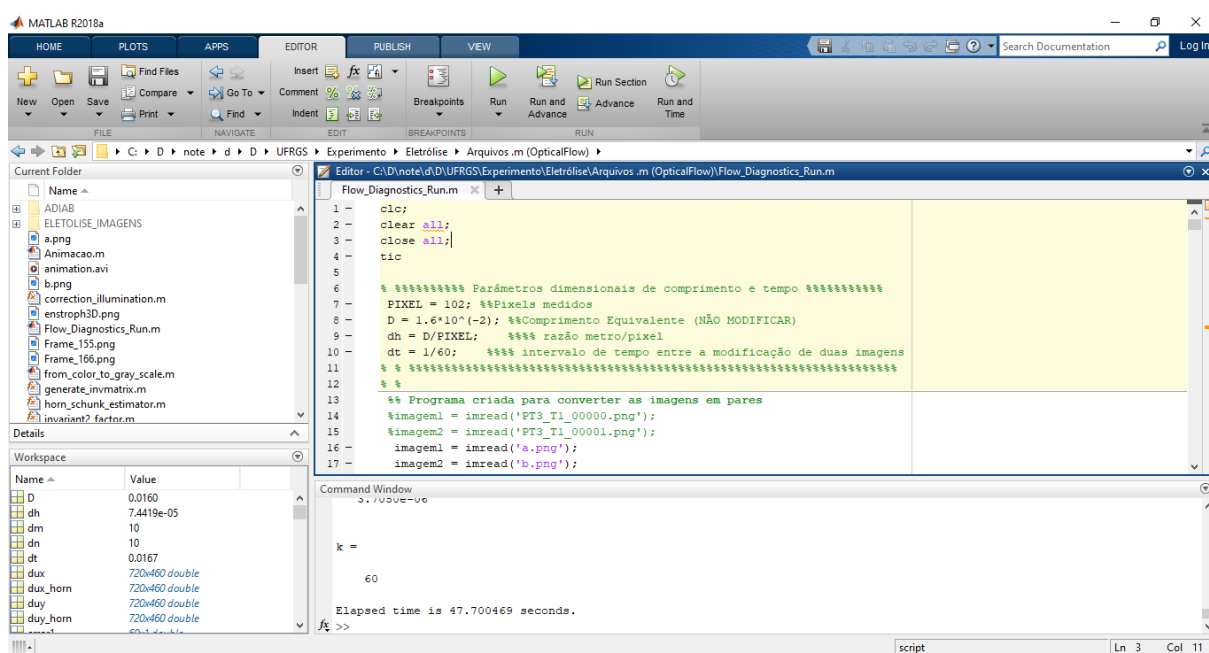
ZHU, N.; ZHANG, K.; WU, F.; BAI, Y., WU, C. Ionic Liquid-Based Electrolytes for Aluminum /Magnesium/Sodium-Ion Batteries. **Energy Material Advances**, v. 2021, p. 1-29, 2021.

ZHU, J.; ZHANG, X.; LV, P.; WANG, Y.; WANG, J. An experimental investigation of convective mass transfer characterization in two configurations of electrolysers. **International Journal of Hydrogen energy**, v. 43, n. 18, p. 8632-8643, 2018.

ZHU, M.; ZHU, M.; SONG, Y.; LIANG, W.; HAN, W.; CHEN, Y. Viscosity of Dimethylbenzene in [Bmim][BF<sub>4</sub>] and [Bmim][PF<sub>6</sub>] Ionic Liquids. **Applied Mechanics and Materials**, v. 541-542, p. 78-82, 2014.

## APÊNDICE A

Nesse apêndice são apresentados exemplos das telas do processamento das imagens para análise da velocidade vertical, vorticidade e campos de velocidade durante o processo de geração de hidrogênio, realizada no software Matlab, sendo (a) para o cenário de corrente aplicada de 0,5 A, eletrólito composto por 30% KOH + LI, com espaçamento entre eletrodos de 20 mm; (b) para o cenário de corrente aplicada de 1,0 A, eletrólito composto por 30% KOH + LI, com espaçamento entre eletrodos de 20 mm; e (c) para o cenário de corrente aplicada de 1,5 A, eletrólito composto por 30% KOH + LI, com espaçamento entre eletrodos de 20 mm.



```

1 -   clic;
2 -   clear all;
3 -   close all;
4 -   tic
5
6
7 -   % ***** Parâmetros dimensionais de comprimento e tempo *****
8 -   PIXEL = 102; %%Pixels medidos
9 -   D = 1.6*10^(-2); %%Comprimento Equivalente (NÃO MODIFICAR)
10 -  dh = D/PIXEL;   %% razão metro/pixel
11 -  dt = 1/60;     %% intervalo de tempo entre a modificação de duas imagens
12 -  % $
13 -  % $
14 -  %% Programa criada para converter as imagens em pares
15 -  $imagem1 = imread('PT3_T1_00000.png');
16 -  $imagem2 = imread('PT3_T1_00001.png');
17 -  imagem1 = imread('a.png');
18 -  imagem2 = imread('b.png');

```

Command Window

```

3.700469

k =

    60

Elapsed time is 47.700469 seconds.

```

(a) código Matlab para corrente aplicada de 0,5 A, eletrólito composto por 30% KOH + LI, com espaçamento entre eletrodos de 20 mm

Current Folder: C:\D\note\... \UFRGS\Experimento\Eletrólise\Arquivos.m (OpticalFlow)

```

1 -   clc;
2 -   clear all;
3 -   close all;
4 -   tic
5
6 -   % ***** Parâmetros dimensionais de comprimento e tempo *****
7 -   PIXEL = 102; %%Pixels medidos
8 -   D = 1.6*10^(-2); %%Comprimento Equivalente (NÃO MODIFICAR)
9 -   dh = D/PIXEL;   %% razão metro/pixel
10 -  dt = 1/60; %% intervalo de tempo entre a modificação de duas imagens
11 -  % *****
12 -  %
13 -  %% Programa criada para converter as imagens em pares
14 -  %imagem1 = imread('PT3_T1_00000.png');
15 -  %imagem2 = imread('PT3_T1_00001.png');
16 -  imagem1 = imread('a.png');
17 -  imagem2 = imread('b.png');

```

Command Window

```

Elapsed time is 34.902801 seconds.
>>

```

Workspace

Name	Value
D	0.0160
dh	7.4419e-05
dm	10
dn	10
dt	0.0167
dux	720x428 double
dux_horn	720x428 double
dyy	720x428 double
dyy_horn	720x428 double

(b) código Matlab para corrente aplicada de 1,0 A, eletrólito composto por 30% KOH + LI, com espaçamento entre eletrodos de 20 mm

Current Folder: C:\D\note\... \UFRGS\Experimento\Eletrólise\Arquivos.m (OpticalFlow)

```

1 -   clc;
2 -   clear all;
3 -   close all;
4 -   tic
5
6 -   % ***** Parâmetros dimensionais de comprimento e tempo *****
7 -   PIXEL = 102; %%Pixels medidos
8 -   D = 1.6*10^(-2); %%Comprimento Equivalente (NÃO MODIFICAR)
9 -   dh = D/PIXEL;   %% razão metro/pixel
10 -  dt = 1/60; %% intervalo de tempo entre a modificação de duas imagens
11 -  % *****
12 -  %
13 -  %% Programa criada para converter as imagens em pares
14 -  %imagem1 = imread('PT3_T1_00000.png');
15 -  %imagem2 = imread('PT3_T1_00001.png');
16 -  imagem1 = imread('a.png');
17 -  imagem2 = imread('b.png');

```

Command Window

```

Elapsed time is 96.926571 seconds.
>>

```

Workspace

Name	Value
D	0.0160
dh	7.4419e-05
dm	10
dn	10
dt	0.0167
dux	720x436 double
dux_horn	720x436 double
dyy	720x436 double
dyy_horn	720x436 double

(c) código Matlab para corrente aplicada de 1,5 A, eletrólito composto por 30% KOH + LI, com espaçamento entre eletrodos de 20 mm