# **CAPÍTULO 2**

# SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Várias formas de armazenamento de energia estão disponíveis no mercado, enquanto outras estão ainda em fase de teste ou de pesquisa.

Este capítulo apresenta as várias tecnologias de armazenamento de energia mais importantes, para aplicação em sistemas elétricos, tanto disponíveis no mercado como em fase de testes ou desenvolvimento. O princípio de funcionamento de cada tecnologia é apresentado de forma sucinta, juntamente com a apresentação de instalações ou projetos mais recentes.

# 2.1 USINA HIDRELÉTRICA REVERSÍVEL (PUMPED HYDRO)

Para que uma usina hidrelétrica possa ser reversível é necessário que existam dois reservatórios de água com desnível acentuado de altitude. Essas usinas podem ser projetadas e construídas para diferentes objetivos e utilizadas para compensar as variações de fontes intermitentes (solar e eólica), para gerar energia nos horários de ponta reduzindo o custo de energia elétrica ou ainda para aumentar a margem de estabilidade e confiabilidade da rede (Energy Storage Association, 2019). O ano de 2018 fechou com a potência total instalada em usinas reversíveis de 160,3 GW, destacando-se a China (30,0 GW), o Japão (27,6 GW) e os Estados Unidos (22,9 GW) como sendo os países com a maior quantidade de instalações desse tipo (International Hydropower Association, 2019).





# 2.1.1 Funcionamento

O processo de geração de energia segue o mesmo princípio das usinas hidrelétricas convencionais, onde a água armazenada no reservatório superior é acelerada no duto forçado, por ação da gravidade, até a turbina que está conectada, coaxialmente, ao gerador elétrico. Desta forma, a conversão da energia mecânica em energia elétrica acontece por meio do campo magnético do gerador e de seu movimento.

Esse tipo de usina é qualificado como reversível, pois esse mesmo gerador funciona como motor e pode bombear a água de volta ao reservatório superior, consumindo energia da rede elétrica. A lógica com que essas duas operações são feitas depende do objetivo da usina. Todo o projeto da usina reversível deve ser especificado de forma que ambos os sentidos de deslocamento da água sejam realizados com a melhor eficiência possível. Para contribuir no desempenho energético, as usinas reversíveis modernas utilizam operação em velocidade variável por meio de conversores de frequência, uma vez que os pontos de eficiência máxima da geração e do bombeamento não acontecem com a mesma velocidade de rotação.

#### 2.1.2 Projeto em Destaque

A usina reversível de Fengning, na província de Hebei na China, será a maior do mundo quando os seus 3,6 GW estiverem finalizados. Sua construção possui duas etapas de 1,8 GW (6 unidades de 300 MW) e deve ser finalizada em 2021. A usina reversível contará na segunda fase do projeto com unidades que operam com velocidade variável e será a primeira a usar essa tecnologia na China. Tal operação pode acrescentar até 10% à produção de energia e, para a operação de bombeamento, reduzir em até 15% o consumo de energia.

# 2.2 ARMAZENAMENTO DE ENERGIA EM AR COMPRIMIDO

As plantas de armazenamento em ar comprimido (CAES, do inglês Compressed Air Energy Storage) utilizam diferentes temperaturas e pressões, como meio para armazenar energia em grandes quantidades. O ar comprimido já vem sendo utilizado na indústria por muito tempo para diferentes processos, como por exemplo em perfuração, limpeza e pintura. Na Alemanha, 2,5 % da demanda de eletricidade é utilizada para comprimir ar. A aplicação do ar comprimido no armazenamento de energia elétrica teve sua primeira patente no início dos anos 1940, passando a ser desenvolvido e testado apenas no começo dos anos 1960. Com a introdução da operação de sistemas elétricos com geração de base, utilizando plantas nucleares e a carvão, a ideia de armazenar em grandes quantidades energia de baixo custo fora da ponta, para ser utilizada na ponta, tornou-se economicamente atrativa. No entanto, a adoção do armazenamento de energia em ar comprimido foi muito lenta, sendo que hoje existem apenas dois projetos em operação comercial, totalizando 0,4 GW de potência instalada (Wang, y otros, 2017). Contudo, todo o potencial desta forma de armazenamento de energia não obteve sucesso frente ao uso das usinas reversíveis. Porém, ainda existem grandes expectativas para o seu desenvolvimento com o aprimoramento para o uso combinado com a geração de energia baseada em fontes renováveis e intermitentes.

Figura 2.2 Esquema de uma planta de armazenamento de energia através de ar comprimido (Canales, Beluco, & Mendes, 2015)



#### 2.2.1 Funcionamento

Os sistemas de armazenamento em ar comprimido operam com o mesmo princípio das turbinas a gás, porém antes de ser conduzido para a turbina, o ar passa por etapas de compressão, de expansão e de aquecimento. Para armazenar (ou melhor, carregar) o ar no reservatório, o motor que opera o compressor é acionado. Neste processo, o ar se aquece naturalmente, por causa do aumento da pressão, e passa pelo radiador para ser resfriado, dissipando o calor na atmosfera (processo diabático, que ocorre transferência de calor). Esse ar comprimido é, em geral, armazenado em cavernas ou tanques (quando o sistema é de menor porte). Ao expandir o ar (ou melhor, descarregar) do reservatório, diminui a temperatura por causa do aumento do volume, sendo necessário ser aquecido e misturado com gás natural dentro de uma câmara de combustão para ser queimado. A expansão desses gases é direcionada para a girar turbina de alta pressão, em alta velocidade, e posteriormente a turbina de baixa pressão. Como a turbina é conectada solidariamente ao gerador elétrico, o processo da geração de eletricidade se faz pela interação dos campos magnéticos do seu rotor e estator. A eficiência desses sistemas geralmente chega a 50 % (Canales, Beluco, & Mendes, 2015; Parker, 2016; Nova Scotia Boatbuilders Association, 2015; Energy Storage Association, 2019).

## 2.2.2 Projeto em Destaque

O principal objetivo do desenvolvimento de novas tecnologias de CAES é a substituição do uso do gás natural ou sua redução. Alguns projetos foram anunciados em diferentes países, porém com suas construções postergadas. Um projeto cuja operação comercial é esperada para 2022, ainda utilizando a mesmo funcionamento descrito acima, é o Bethel Energy Center. Essa planta será localizada em Anderson, no Texas, e contará inicialmente com 324 MW e 48 horas de duração, podendo ser expandida para 487 MW. O tempo para atingir sua potência nominal, saindo do estado desligada e fria (*cold start*), será de 10 minutos. O principal objetivo da sua operação é suprir serviços ancilares para atenuar os efeitos da variabilidade da energia renovável da região e poderá ser utilizada para deslocar a produção dessa energia entre períodos de baixa e elevada demanda.

# 2.3 VOLANTE DE INÉRCIA (FLYWHEEL)

O volante, do inglês *flywheel*, armazena energia na forma de energia cinética rotacional. Desde o final do século XX, os volantes são utilizados em veículos e chegaram até aos carros da Fórmula 1 da Williams em 2009. A versão utilizada para armazenamento de energia elétrica apresenta características distintas dessas utilizadas em veículos. Nas duas aplicações, a energia cinética acumulada depende do momento de inércia (relacionados à massa e ao quadrado do raio) e do quadrado da velocidade angular. A potência instalada existente com essa tecnologia ainda é de apenas 0,9 GW. Essa tecnologia é constituída de um rotor instalado dentro de uma cápsula fechada a vácuo, reduzindo as perdas de atrito com o ar. Os volantes têm um campo restrito de aplicação, sendo limitados a aplicações com tempo de descarga reduzido, da ordem de alguns minutos (menos que 10). Duas das aplicações possíveis são para a regulação de frequência e para compensar mudanças bruscas entre carga e geração (Bender, 2016; Energy Storage Association, 2019).

# 2.3.1 Funcionamento

O princípio de funcionamento dos volantes se baseia uso de uma máquina elétrica na aplicação de torque no mesmo sentido da direção de rotação, fazendo com que a velocidade do rotor aumente e a energia seja armazenada (operação como motor). Por outro lado, para descarregar a energia acumulada, a máquina elétrica inverte o sentido de seu campo magnético e passa a funcionar como gerador, reduzindo então a velocidade do volante (Canales, Beluco, & Mendes, 2015). As mais modernas podem suprir energia em sua potência nominal por até 4 horas com eficiência superior a 86 %.

## 2.3.2 Projeto em Destaque

Em 2018 foi instalado no Havaí um sistema com 8 kW/32 kWh da empresa *Amber Kinetics*. Este equipamento pode fornecer energia por 4 horas, sendo instalado de forma modular. A empresa também aposta na associação de muitos destes equipamentos em paralelo para fornecer mais energia e ter sua potência nominal aumentada. Em 2011, a empresa Beacon Power já tinha uma instalação no estado de Nova Iorque com 20 MW de potência nominal por 15 minutos, constituído por unidades de 100 kW/25 kWh.



Figura 2.3 Esquema de um volante armazenador de energia (Bolund, Bernhoff, & Leijon, 2007)

# 2.4 BOBINAS SUPERCONDUTORAS (SMES)

A sigla SMES vem do inglês *Superconducting Magnetic Energy Storage*. As principais vantagens e desvantagens dessas bobinas são apresentadas em (Kumar, 2004). Dentre as vantagens, destaca-se sua alta eficiência (>90 %) e o rápido tempo de resposta (< 100 ms). Porém, a alta demanda de potência para manter a bobina em sua temperatura crítica de supercondução e o alto custo inicial para comprar os fluidos ainda são desvantagens consideráveis nesta tecnologia (Energy Storage Sense, 2014). Seu maior potencial de aplicação é em qualidade de energia, por ter custos elevados para uma maior quantidade de energia armazenada.

## 2.4.1 Funcionamento

As bobinas supercondutoras geram energia por meio da passagem de corrente por uma bobina supercondutora resfriada a uma temperatura criogênica (inferior a -150 °C), abaixo de sua temperatura crítica de supercondução. A energia é armazenada na forma de campo magnético gerado pela corrente contínua (CC) que passa continuamente pela bobina. Isso ocorre pois a resistência elétrica do material condutor é extremamente baixa. Os resfriadores usados nessas baterias são geralmente o hélio líquido (4.2 K) ou o hélio superfluido (1.8 K). A carga e descarga da bobina é realizada com a utilização um inversor/retificador, com eficiência de 97 a 98 %. A eficiência da bobina supercondutora pode ser maior do que 95 %.

#### 2.4.2 Projeto em Destaque

O maior sistema já construído foi de 10 MVA e entrou em operação em 2008 (Kameyama SMES) com o objetivo de compensar as flutuações rápidas de carga de uma indústria. Um outro projeto recente financiado pelo Governo italiano (projeto DRYSMES4GRID) tem foco no desenvolvimento de um equipamento de menor porte (200 kW) para uso em redes elétricas inteligentes.



Figura 2.4 Ilustração das bobinas supercondutoras (Energy Storage Sense, 2014)

# **2.5 SUPERCAPACITORES**

Supercapacitores, ou ultracapacitores, têm tipicamente de 10 a 100 vezes mais energia do que capacitores eletrolíticos para o mesmo volume, toleram mais ciclos de carga e descarga (por volta de 500 milhões) que as baterias recarregáveis e também são mais rápidos (González, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016). Uma desvantagem é relacionada à tensão de operação da célula do supercapacitor, que deve ser mantida baixa a fim de evitar a decomposição química dos eletrólitos. Podem ser usados na rede elétrica para regulação de frequência, suavizar a variação das fontes renováveis e na melhoria da qualidade de energia da rede.

Os supercapacitores são também chamados de capacitores de duas camadas elétricas, do inglês *Electrical Double Layer Capacitor* (EDLC) (Gabay, 2013). A Figura 2.5 ilustra dois de seus modelos.



Figura 2.5 Supercapacitores. A. Formato cilíndrico e B. Formato cúbico (Gabay, 2013)

#### 2.5.1 Funcionamento

Os supercapacitores são formados por dois eletrodos eletricamente isolados por uma membrana semipermeável, que funciona como separador (Vangari, Pryor, & Jiang, 2013). Ambos, eletrodos e separador, são impregnados de uma solução, o eletrólito, que permite o fluxo de corrente iônica entre os eletrodos e bloqueia a corrente elétrica que descarregaria a célula.

## 2.5.2 Projeto em destaque

A grande maioria dos sistemas de controle de ângulo das pás de turbinas eólicas é equipado com supercapacitores, pela rapidez na carga/descarga e pelo custo. O uso de supercapacitores tem grande aplicação em microrredes para operar em conjunto com sistemas de armazenamento, complementando os serviços que podem ser providos para a microrrede e estendendo a vida útil das baterias.

# 2.6 SISTEMAS ELETROQUÍMICOS (BATERIAS)

Baterias são elementos armazenadores de energia comumente encontrados em aparelhos eletrônicos, tais como celulares e câmeras fotográficas. Nos últimos anos, com o aumento do interesse em energias renováveis e das restrições de emissões de  $CO_2$ , as baterias começaram a ser introduzidas em muitas outras aplicações, incluindo sistemas de potência.

As baterias seguem o princípio de funcionamento das pilhas, fazendo com que reações químicas do tipo redução e oxidação gerem tensão e corrente elétrica. A eletroquímica é o campo que estuda esses tipos de relação entre reações químicas e eletricidade. Nas tabelas eletroquímicas são encontrados os potenciais de energia, produzidos por essas reações.

De acordo com (Crompton, 2000), baterias podem ser divididas em primárias (não recarregáveis) e secundárias (recarregáveis). Nos últimos anos o mercado de baterias teve um grande crescimento incentivado pelo aumento da densidade de energia e pela redução do custo das baterias.

Na Figura 2.6 são apresentadas as principais aplicações para cada tipo de sistema de armazenamento, ressalta-se que as aplicações nesta figura não têm relação com a velocidade de carga e descarga e sim, com a faixa de potência nominal à qual se inserem. A potência nominal varia entre 1 kW e 1 GW enquanto o tempo de descarga nesta potência é dividido em segundos, minutos e horas. Verificamos que as baterias competem entre si para a maioria das aplicações, porém, a de íon de lítio é a mais versátil, com maior faixa de potência nominal e potencial para aplicação em quase todas as necessidades indicadas.



Figura 2.6 Potência e tempo de descarga

As próximas subseções apresentam brevemente as principais eletroquímicas utilizadas nas baterias modernas e em outras recentemente descobertas.

## 2.6.1 Bateria de Sódio-Enxofre

As baterias de sódio-enxofre (do inglês, *sodium-sulfur*, NaS) foram originalmente desenvolvidas pela *Ford Motor Company* nos anos 60 (Energy Storage Association, 2019). No início dos anos 70, a Chloride Silent Power, uma companhia localizada no Reino Unido, construiu células com armazenamento de energia que variavam entre 20 e 1300 Wh. O maior problema naquela época era prevenir vazamentos de sódio fundido já que essas baterias operavam por volta de 350 °C.

Os materiais ativos das baterias de sódio-enxofre (NaS) são enxofre fundido como eletrodo positivo e sódio fundido como eletrodo negativo, os eletrodos são separados por uma cerâmica sólida, aluminato de sódio, que serve como eletrólito (Energy Storage Association, 2019).

Geralmente baterias de sódio-enxofre são altamente eficientes (tipicamente 89 %). Outros fatores fazem essas baterias muito atrativas para flexibilizar as operações com pequena manutenção, muito bom ciclo de vida combinado com fácil monitoramento do estado de carga e baixo nível (próximo a zero) de autodescarga (Sabihuddin, Kiprakis, & Mueller, 2015). Assim, as características básicas desse tipo de bateria são:

- Alta densidade de Energia. A alta densidade de energia dessas baterias as tornam muito favoráveis para aplicações de gerenciamento de energia que não requerem altas descargas de potência;
- Alto Ciclo de Vida. As baterias de Sódio-Enxofre têm um alto número de ciclos, mais de 4.000 ciclos, considerando uma profundidade de descarga de 80 %;
- Baixo Custo dos Materiais. O enxofre é o subproduto de alguns setores industriais e é encontrado em diversos países (U.S. Geological Survey, 2018);
- Altas temperaturas. As baterias NaS demandam temperatura elevada para a operação. O uso de aquecedores gera um custo adicional e acaba aumentando os custos e limitando seu uso.

#### Desenvolvimento e Aplicações

De acordo com (Akhil, y otros, 2015) as baterias de sódio-enxofre têm uma alta gama de aplicações, tais como suporte a rede de distribuição de energia, contribuição na integração de energias renováveis e atendimento a serviços de rede que possuem alto valor.

Existem algumas unidades desse tipo de baterias, como a que foi instalada em Rokkasho Village, em 2008, no Japão, para controlar e regularizar o despacho da energia de um parque eólico local. A bateria é carregada quando a geração supera a demanda local e descarregada na condição oposta. Outro sistema de 50 MW/300 MWh, também instalado no Japão em 2016, em Kyusyu, opera de forma a otimizar o balanço de energia da região alimentada por uma planta de geração solar.

Em Presidio, Texas, foi instalado um sistema de 4 MW de baterias NaS que permite a manutenção das linhas de transmissão sem interromper o fornecimento. Nas ilhas Catalina, localizadas na Califórnia, foi instalado um sistema de 1 MW de baterias, que é alimentado por geradores a diesel e tem regulação para limitar as emissões de NOx. Para que os limites de emissão sejam respeitados, os geradores devem funcionar a mais de 80 % da potência nominal. Com isso, quando a demanda é baixa os geradores carregam a bateria, fazendo com que as baterias funcionem como uma carga mantendo o gerador em alta potência. Outras baterias instaladas são discutidas em (NGK Insulators Limited, 2017).

## 2.6.2 Chumbo-Ácido

As baterias de chumbo-ácido são as baterias recarregáveis mais antigas, tendo sido inventadas pelo físico francês Gaston Plante em 1859. Todas as formas de baterias chumbo-ácido compartilham o mesmo processo químico. De acordo com (Akhil, y otros, 2015), o eletrodo positivo é composto de dióxido de chumbo, , enquanto o eletrodo negativo é composto de chumbo na forma metálica. O material ativo nos eletrodos é altamente poroso, a fim de aumentar a área de superfície.

As duas formas principais de baterias de chumbo-ácido são as baterias de chumbo-ácido ventiladas (VLA) e as baterias de chumbo-ácido com regulação de válvula (VRLA) (Ceraolo, 2000). As baterias VLA são também chamadas de baterias inundadas, pois precisam de água e de uma carga de 16 horas a cada 6 meses para prevenir sulfatação (Battery University, 2019). As VRLA são livres

de manutenção e conhecidas como bateria selada embora não sejam totalmente fechadas pois possuem válvulas para liberar os gases produzidos para não aumentar a pressão interna da bateria (Battery University, 2019). Os vazamentos dessa bateria selada são mínimos embora haja escape de uma parte de gás hidrogênio formado durante a carga da bateria, antes que ele seja recombinado para formar água (Akhil, y otros, 2015; Electrical Baba, 2017).

Baterias de chumbo ácido do tipo VLA ocupam mais espaço por causa do grande volume ocupado pelo ácido dentro da bateria, isso implica num custo mais alto para transporte. Nessas baterias, a difusão de gases é um processo lento e virtualmente todo o hidrogênio,  $H_2$ , e todo o oxigênio,  $O_2$ , tendem a escapar da bateria ao invés de recombinar e virar água,  $H_2O$ . Assim, as características básicas, em destaque, desse tipo de bateria são:

- 100 % recicláveis. Os componentes das baterias de chumbo-ácido são 100 % recicláveis, sendo que nos Estados Unidos a taxa de reciclagem chega a 95 %;
- Alta eficiência de recarga. As baterias de chumbo-ácido têm uma alta eficiência de recarga (>70 %) e são facilmente produzidas;
- **Baterias VLA-Custo.** Baterias VLA tem baixo custo quando comparadas a baterias VRLA (EneRa, 2014). Por outro lado, esse custo pode ser amortizado quando o alto ciclo de vida das VRLA está condizente com a vida do projeto (Crompton, 2000);
- Baterias VRLA-Água. Outra vantagem das baterias VRLA é que os gases e produzidos durante a carga podem migrar para o polo negativo da bateria, reagir e formar água. Com isso, a necessidade de adicionar água diminui. Ainda assim, a necessidade continua, pois, a reação não é 100 % eficiente;
- Elementos tóxicos. Os materiais ativos das baterias (chumbo e ácido sulfúrico) são tóxicos no meio ambiente e precisam ser manuseados com cuidado. Além disso baterias de chumbo-ácido contém antimônio e arsênico, que são danosos à saúde e ao ambiente.
- **Bateria VLA-ciclo de vida.** Baterias VLA possuem um ciclo de vida menor que as baterias VRLA (EneRa, 2014);

- **Bateria VLA-autodescarga.** Quando comparadas à bateria VRLA, as baterias VLA possuem uma taxa de autodescarga maior (EneRa, 2014);
- **Bateria VLA-liberação de gases.** Baterias de chumbo-ácido ventiladas liberam hidrogênio durante a carga, portanto não podem ser instaladas próximas de equipamentos elétricos (EneRa, 2014).

#### Desenvolvimento e Aplicações

As baterias de chumbo-ácido no início da vida são compostas de uma pasta de óxidos de chumbo, que no final da vida útil se transforma em uma pasta de sulfato de chumbo. De acordo com (Scialom, 2018), um novo método desenvolvido por uma empresa sediada em Cambridge tem como foco a criação de uma pasta mais eficiente que consegue reduzir a pegada de carbono em mais de 80 %, além de eliminar gases nocivos sem o uso de tecnologias de redução de gases.

# 2.6.3 Íons de Lítio

Comparadas com outras tecnologias, essas baterias apresentam elevados valores de densidade de energia e de potência. Os dados apresentados na Tabela 2.2 mostram os vários parâmetros das baterias de íons de lítio (Sabihuddin, Kiprakis, & Mueller, 2015).

Normalmente, as baterias de íons de lítio são vendidas e instaladas em contêiner de 20 ou 40 pés. Nesses contêineres é feita a instalação dos equipamentos de refrigeração e dos sistemas de controle das baterias. Além disso eles devem ser planejados para que haja espaço para se realizar a manutenção das baterias e dos outros equipamentos instalados. Considerando um contêiner de 20 pés, separando-se 60 % do espaço para as baterias, haveria cerca de 20 m<sup>3</sup> disponíveis para as outras instalações e processos. Em (Peralta, y otros, 2019) é feita uma análise do impacto que as baterias teriam na redução das emissões de de um navio, considerando dois tipos de baterias de íons de lítio instaladas em um contêiner de 20 pés.

As baterias de íons de lítio são compostas de dois eletrodos separados por um eletrólito condutor iônico e um isolador eletrônico que é o meio para que os íons de lítio transitem entre ânodo e cátodo (Wakihara & Yamamoto, 2008). A primeira bateria recarregável de íons de lítio foi colocada no mercado pela Sony, em 1991. De acordo com (Yuan, Liu, & Zhang, 2011), a primeira geração de baterias de íons de lítio tinha e grafite como cátodo e ânodo. Outras baterias foram desenvolvidas e chegaram ao mercado em diferentes níveis de maturidade, com limitações intrínsecas às suas reações químicas e suas estruturas cristalinas (Yuan, Liu, & Zhang, 2011). Destacam-se abaixo algumas características das baterias de íon de lítio (Electronics Notes, 2018):

- Alta densidade de Energia. Diferente das baterias NaS, as baterias de íons de lítio apresentam altas densidades de energia combinadas com altas densidades de potência. Com isso, a faixa de aplicações dessas baterias é maior que a de baterias NaS;
- Autodescarga. Baterias de íons de lítio tem baixos valores de autodescarga, fazendo com que essas baterias possam armazenar energia por períodos mais longos, com baixíssimas perdas;
- **Baixa Manutenção.** Requerem baixa manutenção por gerarem energia através de uma reação eletroquímica, que não tem problemas como o efeito memória que exige que as baterias sejam descarregadas periodicamente;
- **Proteção para carga e descarga.** Diferente de outras baterias, as baterias de íons de lítio precisam de proteção para que as correntes de carga e descarga estejam dentro dos limites de segurança;
- Envelhecimento. Uma das desvantagens das baterias de íons de lítio é o envelhecimento que ocorre não somente por tempo, mas também pelos ciclos de carga e descarga.

#### Desenvolvimento e Aplicações

Durante os testes dos vários tipos de baterias de íons de lítio, diversos tipos de eletrólitos foram testados. Os mais comuns e que devem ser evitados, são os eletrólitos líquidos compostos de solventes orgânicos inflamáveis. A presença desses solventes pode levar a um desequilíbrio térmico na bateria, fazendo com que aumente a geração de calor que pode levar a uma explosão (Yuan, Liu, & Zhang, 2011). Vários pesquisadores têm estudado uma forma de aumentar a performance de baterias de íons de lítio. Em (Ji, y otros, 2018), os autores propõem dopar a bateria de com Co<sup>+2</sup> a fim de atingir uma maior condutividade elétrica. Em (Shang, y otros, 2018) é apresentado um método para desenvolver nanotubos

de alta qualidade de grafidino (Sun, y otros, 2015) para aumentar o armazenamento de íons de Li+.

As baterias de íons de lítio são as baterias mais maduras do mercado para aplicações em sistemas de potência. Em (U.S. Department of Energy, 2018), existem mais de 700 projetos que usam essas baterias. Na Austrália foi instalada, em agosto de 2019, uma bateria de 20 MW/34 MWh junto a um parque eólico (Colthorpe, 2018). Outro exemplo pode ser visto em Orange County, na Califórnia/EUA, onde serão instalados 15 MW/60 MWh de baterias de íons de lítio até 2020. O objetivo dessa instalação é aumentar a capacidade e permitir uma maior flexibilidade da rede daquela região (Convergent, 2019).

#### 2.6.4 Cloreto de Sódio-Níquel

Baterias de Cloreto de Sódio-Níquel () são também chamadas de Baterias ZEBRA (do inglês *Zero Emission Battery Research Activities*). Essa bateria opera a elevadas temperaturas entre 270 °C e 350 °C (Parkhideh, 2006). O cátodo destas baterias usa cloreto de sódio e pó de níquel, o eletrólito é solido e composto de beta-alumina de sódio.

De acordo com (Benato, y otros, 2015), um projeto nos anos 80 na África do Sul e na Grã-Bretanha usou baterias de  $Na-NiCl_2$ , cujos materiais eram recicláveis. Nesse artigo é também mostrado que 64 módulos de bateria foram conectados em paralelo, formando uma unidade de 1.5 MWh. É detalhada, também, a segurança contra fogo que é intrínseca dessas baterias.

Nas baterias ZEBRA, os íons de sódio são transportados do ânodo para o cátodo através do separador cerâmico durante a descarga. Durante a carga, o cloreto de sódio é decomposto e forma íons de sódio e cloro (Rexed, Behm, & Lindbergh, 2010; Van Zyl, 1996). Algumas características desta bateria são (Kluiters, Schmal, Ter Veen, & Posthumus, 1999; Sabihuddin, Kiprakis, & Mueller, 2015; Ould Amrouche, Rekioua, Rekioua, & Bacha, 2016):

- **Densidade de Energia.** As baterias ZEBRA têm alta densidade de energia na faixa de 108 a 190 kWh/m3;
- Ciclo de Vida. As baterias de Cloreto de Sódio-Níquel têm um considerável ciclo de vida de cerca de 4500 ciclos com 75 % de eficiência;
- Alta temperatura de operação. Essas baterias requerem uma alta temperatura de operação, entre 270 °C e 350 °C;

• Autodescarga. Um dos principais problemas dessas baterias está na alta taxa de autodescarga que varia entre 11.89 % e 26.25 %.

#### Desenvolvimento e Aplicações

As baterias ZEBRA têm sido aplicadas em algumas pequenas centrais elétricas; um exemplo é a FIAMM Green Energy Island, com capacidade de armazenamento de 230 kWh. Essa central tem pico de potência de 181 kW e produz cerca de 200 MWh/ano por meio de painéis fotovoltaicos (Santerno S.p.A, 2011). Em 2016 nas ilhas gregas chamadas Tilos, foram instalados 2,4 MWh em baterias dessa tecnologia para dar suporte a um sistema híbrido de geração (800 kW de turbinas eólicas e 160 kW de um parque fotovoltaico de pequena escala).

No Canadá, uma bateria ZEBRA de 1 MW/2 MWh foi escolhida para, junto de um gerador a diesel de 275 kW, aumentar a segurança de um sistema de potência que contém 10 MW de energia eólica. A bateria ZEBRA foi escolhida para esse sistema de potência devido à sua longa expectativa de vida e porque essa bateria permite descargas profundas, sem que isso afete a sua vida útil. Nesse projeto canadense, a bateria é carregada durante períodos de baixa demanda e é descarregada durante picos de demanda, além de dar suporte de tensão à linha de transmissão de 69 kV. As baterias permitem uma redução do fluxo de potência durante momentos em que a produção eólica é alta, absorvendo potência e reduzindo o fluxo nas linhas. Essa energia é retornada à linha em momentos que a linha está menos carregada, devido à redução da geração eólica. A redução da perda na transmissão é estimada em 4.5 % (The Wind Energy Institute of Canada, 2014).

# **2.7 BATERIAS DE FLUXO**

De acordo com (Burheim, 2017), a bateria de fluxo é uma tecnologia emergente, conhecidas em inglês como *Redox Flow Batteries*. Nessas baterias, os reagentes são mantidos em tanques fora do reator da bateria. Se em baterias comuns a energia é armazenada como material do eletrodo, nas baterias de fluxo essa energia é armazenada no eletrólito. Uma das maiores vantagens das baterias de fluxo é que podem ser quase instantaneamente recarregadas substituindo o líquido do eletrólito (Energy Storage Assocation, 2019). Esse tipo de baterias apresenta baixo envelhecimento e a vantagem de que seus eletrólitos possam ser retirados dos tanques para serem tratados e devolvidos, reduzindo o custo de eliminar descarte do material. Essas baterias podem ter a capacidade de armazenamento aumentada facilmente com incremento do volume dos tanques.

Nessa seção, três tipos de *Redox Flow Battery* serão apresentados: *Vanadium Redox Flow Battery, Iron-Chromium Flow Battery e Zinc-Bromine Flow Battery.* 

Na Tabela 2.1 são apresentadas diversas características das baterias de fluxo do tipo *Vanadium-Redox* e do tipo *Zinc-Bromine*. Como pode ser visto, as baterias de fluxo do tipo *Zinc-Bromine*, geralmente, têm maior densidade de energia e de energia específica do que as do tipo *Vanadium-Redox*. Com essas características, as baterias do tipo *Zinc-Bromine* se apresentam como solução para aplicações que não requerem altas cargas ou descargas de potência, para o que, as baterias do tipo *Vanadium-Redox* são mais indicadas, graças à sua densidade de potência e à sua potência específica serem maiores que as do tipo *Zinc-Bromine*.

De acordo com (Battery University, 2018), as baterias de fluxo mais comerciais são as do tipo *Vanadium Redox Flow Batteries* (VRB), que usam ácido sulfúrico com sal de vanádio como eletrólito, enquanto seus eletrodos são feitos de placas bipolares de grafite. A razão do uso de vanádio é manter a corrosão sobre controle, algo que poucos elementos disponíveis conseguem. A tensão da célula está entre 1.4 - 1.6 V, com densidade de potência de 100 mW/cm<sup>3</sup>.

A eficiência CC-CC varia entre 60 - 80 % (Energy Storage Assocation, 2019). De acordo com (Akhil, y otros, 2015), as baterias VRB são as baterias de fluxo mais tecnologicamente maduras disponíveis no mercado. Embora seja dito que a temperatura normal de operação varie entre 10 °C e 40 °C e que sistemas de resfriamento são usados quando a temperatura ambiente excede os 40 °C (Energy Storage Assocation, 2019), há baterias VRB podem operar entre -30 °C e 60 °C (Golden Energy Century Limited, 2018). As baterias de fluxo permitem uma descarga total sem que haja algum dano à bateria e podem atingir 13 mil ciclos de carga, com uma eficiência relativamente alta de 78 % (Díaz-González, Sumper, & Gomis-Bellmunt, 2016).

Outra bateria de fluxo conhecida é a de ferro-cromo, do inglês *Iron-chromium Flow Battery*. De acordo com (Energy Storage Assocation, 2019), essas baterias foram muito estudadas pela NASA nos anos 70 e 80. A tensão das células dessa bateria é de 1.18 volts e a densidade de potência tem valores típicos entre 70 e 100 mW/cm<sup>3</sup>. A eficiência CC-CC dessas baterias varia entre 70 % e 80 % e operam melhor em temperaturas na faixa de 40 °C e 60 °C. Baterias de fluxo são ativadas por bombas e têm uma performance melhor com capacidades acima de 20 kWh, podendo entregar mais de 10 mil ciclos completos por mais de 20 anos (Battery University, 2018).

Métrica	Vanádio Redox	Bromo-Zinco		
Energia Específica [Wh/kg]	10 - 50	11.10 - 90		
Densidade de Energia [kWh/m3]	10 - 33	5.17 - 70		
Potência Específica [W/kg]	31.30 - 166	5.5 - 110		
Densidade de Potência [kW/m3]	2.50 - 33.42	2.58 - 8.5		
Eficiência [%]	60 - 88	60 - 85		
Vida útil [anos]	2 - 20	5 - 20		
Ciclos durante a vida útil	800 - 16,000	800 - 5,000		
Escala [MW]	0 - 20	0.001 - 20		
Custo Capital de Energia [US\$/kWh]	100.00 - 2,000.00	110 - 2,000		
Custo Capital de Potência [US\$/kW]	175.00 - 9,444.00	175 - 4,500		
Aplicação	Mediana/Grande escala	Grande escala		
	Gerenciamento de energia	Gerenciamento de energia		
Maturidade Técnica	Comprovada/Em comercialização	Comprovada/Em desenvolvimento		
Impacto Ambiental	Médio/baixo	Médio		

Tabela 2.1 – Redox flow batteries. Adaptada de (Sabihuddin, Kiprakis, & Mueller, 2015)

# 2.8 DADOS GERAIS DE BATERIAS

Na Figura 2.7 é apresentado o custo capital por ciclo de diversos tipos de baterias entre 2010 e 2018. O custo por ciclo das baterias, exceto as baterias de chumbo-ácido, tem reduzido ano a ano e chegou a valores dentro da margem das usinas reversíveis. Um outro ponto que deve ser observado é que as baterias de íons de lítio e as baterias de chumbo-ácido, que são as duas tecnologias mais maduras e com maior viabilidade comercial, são as que têm as maiores reduções de custo entre os anos de 2010 e 2018.



Figura 2.7 Custo estimado nivelado de capital para armazenamento (Energy Storage Association, 2018)

Tabela 2.2 – Tabela comparativa de baterias eletroquímicas. Adaptada de (Sabihuddin, Kiprakis, & Mueller, 2015)

Danéna atua	Sódio	Chumbo-	Íons de	Níquel-Metal	Cloreto de
rarametro	Enxofre	ácido	Lítio	Hidreto	Níquel-Sódio
Energia Específica [Wh/kg]	100 - 240	10 - 50	30 - 300	30 - 90	85 - 140
Densidade de Energia [kWh/m]	150 - 345	25 - 90	94 - 500	38,9 - 300	108 - 190
Potência Específica [W/kg]	14,29 - 260	25 - 415	8 - 2000	6,02 - 1100	10 - 260
Densidade de Potência [kW/m]	1,33 - 50	10 - 400	56,80 - 800	7,8 - 588	54,20 - 300
Eficiência de Round-trip (%)	75 <sup>1</sup>	50 - 921	80 - 981	70 - 901	89 - 921
Temperatura de Operação (°C)	300 - 500 <sup>2</sup>	-5 - 40 <sup>3</sup>	-30 - 60	-20 - 654	270 - 3505
Tempo de vida (anos)	5 - 20	3 - 20	2 - 20	2 - 15	7 - 14
Ciclos durante a vida	1000 - 4500	100 - 2000	250 - 10000	300 - 3000	2000 - 3000
Taxa de autodescarga [%/dia]	0 - 20	0,033 - 1,10	0,03 - 0,33	0,3 - 4,0	11,89 - 26,25
Escala [MW]	0,01 - 80	0 - 50	0 - 3	0,01 - 3,0	0 - 53
Custo Capital de Energia [US\$/kWh]	150 - 900	50 - 1100	200 - 4000	200 - 729	100 - 345
Custo Capital de Potência [US\$/kW]	100 - 4000	175 - 900	175 - 4000	270 - 530	150 - 10000

- <sup>1</sup> (Ehnberg, Liu, & Grahn, 2014).
- <sup>2</sup> (Xu, y otros, 2018)
- <sup>3</sup> (Banguero, Correcher, Pérez-Navarro, Morant, & Aristizabal, 2018)
- <sup>4</sup> (Battery University, 2018)
- <sup>5</sup> (Ould Amrouche, Rekioua, Rekioua, & Bacha, 2016)

# 2.9 TECNOLOGIAS FUTURAS DE BATERIAS ELETROQUÍMICAS

O objetivo desta seção é mostrar os estudos recentes de desenvolvimento de novas tecnologias de baterias ou alguns avanços nas tecnologias já existentes. Algumas químicas apresentadas aqui podem não passar das fases de teste, outras que passarem podem não estar disponíveis comercialmente nos próximos anos.

## 2.9.1 Baterias de Zinco-Ar

Diferentemente das outras baterias a serem tratadas nesse capítulo, baterias de Zinco-ar não se enquadram como baterias secundárias, ou seja, não são recarregáveis. Esse ponto da recarga, entretanto, vem sendo estudado (Power Electronics, 2017). De acordo com (DURACELL, 2016), as baterias de Zinco-ar foram descobertas no início do século 19 mas não tiveram aplicação comercial até os anos 30, quando células começaram a ser utilizadas na sinalização de linhas de trem.

Baterias de Zinco-ar fazem parte do grupo de baterias inclusas no grupo de Metal-Ar, cujo processo químico tem recebido mais atenção nos últimos anos graças à relativa estabilidade propiciada pelos eletrólitos ácidos e alcalinos (Daniel & Besenhard, 2012).

Essas baterias são mais recomendadas para aparelhos de uso frequente ou contínuo, que demandam baixas ou médias taxas de descarga e requerem altas densidades de energia com baixos custos de operação (DURACELL, 2016). Atualmente, essas baterias são aplicadas em aparelhos auditivos e câmeras.

Em (Li & Dai, 2014) são apresentados os recentes avanços que as pesquisas em Zinco-ar têm produzido. Alguns estudos sobre modelos de baterias de Zincoar secundárias são apresentados em (Mainar, y otros, 2016; Clark, Horstmann, & Latz, 2017; Park, Yang, Jeong, & Ryu, 2017).

Um projeto em desenvolvimento, com a meta de entrar em operação em 2020 na Califórnia, pretende instalar uma bateria de Zinco-ar com 10 MW/40 MWh na planta solar Henrietta, de 100 MW, localizada numa área de 2,7 km<sup>2</sup> em Kings County. Outra bateria de Zinco-ar de 3 MW deve ser instalada em uma subestação próxima a Folsom, chamada Pacific Gas & Electric's Clarksville (John, Greentech Media, 2015).

## 2.9.2 Baterias Avançadas de Chumbo-Ácido

As pesquisas feitas nas baterias de chumbo-ácido descobriram que a adição de carbono na placa negativa das baterias previne a acumulação de sulfato, aumentando a vida útil da bateria. A acumulação de sulfato ocorre quando o estado de carga permanece em valores muito baixos por um longo período (Consortium for Battery Innovation). Ao contrário das baterias de chumbo-ácido as baterias de chumbo-carbono podem operar variando seu estado de carga entre 30 % e 70 % sem o risco de ocorrer o acúmulo de sulfato. Outro ponto testado nessas baterias avançadas de chumbo-ácido é a inserção de um supercapacitor dentro da bateria, conectado à placa negativa para agir como um buffer de gerenciamento de altas taxas de carga e descarga (Consortium for Battery Innovation). Um relatório de 2012 da Pike Research mostrou que as baterias avançadas de chumbo-ácido poderiam capturar 25 % do mercado global de baterias aplicadas a sistemas de potência em 2020 (Green Car Congress, 2012).

#### 2.9.3 Baterias de grafeno

O grafeno é um poderoso condutor de energia elétrica e térmica, e ainda é extremamente leve, quimicamente inerte, flexível e tem uma grande área de superfície. Além disso, o grafeno é considerado sustentável e com uma alta gama de aplicações. Em (Graphene-Info, 2019) é mostrado que o grafeno pode aumentar a densidade de energia de várias formas.

O Samsung Advanced Institute of Technology anunciou em novembro de 2017 que seus pesquisadores tinham desenvolvido uma bola de grafeno, um material que poderia permitir que baterias de íons de lítio carregassem cinco vezes mais rápido e tivessem 45 % mais capacidade que as baterias atuais.

Em (Kim, Park, Hong, & Kang, 2014), é proposta uma bateria feita totalmente de grafeno, com alta densidade de potência de 6460 W/kg e alta densidade de energia de 225 Wh/kg. A performance e os mecanismos de operação de uma bateria feita totalmente de grafeno assemelham-se aos dos supercapacitores e das baterias. Em (Das, 2018), é proposto o grafeno como uma opção para ser o material do cátodo numa bateria de íons de alumínio.

#### 2.9.4 Baterias de Esponja de Cobre

As baterias de esponja de cobre, do inglês *Copper Foam Batteries*, são baterias novas que têm baixo custo de manufatura, rápida taxa de carga e são uma alternativa mais duradoura face às atuais baterias comuns (Ayre, 2013). Usando um substrato de esponja de cobre, foi desenvolvida uma estrutura 3D formada por aproximadamente 98 % de ar (Langridge & Edwards, 2019). De acordo com (Prieto Battery, s.f.), a densidade de potência esperada chega a 14 kW/l, enquanto a densidade de energia chega a 650 Wh/l.

# 2.9.5 Baterias de Alumínio-Ar

Similar às baterias de Zinco-ar, as baterias de Alumínio-ar também usam oxigênio para preencher o cátodo. Essas baterias foram aplicadas a carros elétricos em uma viagem de 1100 milhas, utilizando uma única carga (Edwards, 2014). De acordo com (Liu, y otros, 2017), essas baterias são indicadas para operação como fonte de energia para veículos elétricos graças ao seu alto valor, ainda teórico, de densidade de energia, 8.1 kWh/kg.