CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

RAPHAEL PARANHOS NEVES

ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVOS EM ELETRÓLITOS NO DESEMPENHO DE BATERIA DE FLUXO E CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE VANÁDIO

São Bernardo do Campo

2022

RAPHAEL PARANHOS NEVES

ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVOS EM ELETRÓLITOS NO DESEMPENHO DE BATERIA DE FLUXO E CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE VANÁDIO

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Gehard Ett.

São Bernardo do Campo

2022

Neves, Raphael Paranhos.
Estudo do efeito de aditivos em eletrólitos no desempenho de bateria de fluxo e célula a combustível de vanádio / Raphael Paranhos Neves. São Bernardo do Campo, 2022.
116 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Gerhard Ett.

1. Bateria de Fluxo. 2. Vanádio. 3. VRFB. 4. Armazenamento de energia. 5. Célula a Combustível. I. Ett, Gerhard, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Raphael Paranhos Neves **Matrícula:** 420105-9

Título do Trabalho: Estudo de aditivos na preparação de eletrólitos de bateria de fluxo e célula a combustível de vanádio.
.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Gerhard Ett

Data da realização da defesa: 21/03/2022

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

O aluno concluiu com êxito a defesa do mestrado e está apto a obter o grau de mestre. A banca examinadora sugere a alteração de título para: "Estudo do efeito de aditivos em eletrólitos no desempenho de bateria de fluxo e célula a combustível de vanádio".

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gerhard Ett	Ass.: _____
Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço	Ass.: _____
Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho a todos aqueles que estiveram ao meu lado ao longo do mestrado e que ajudaram a mim de alguma forma. Em especial, aos meus pais, ao meu irmão e ao meu tio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Gerhard Ett por todo apoio e paciência, e por ter sido o guia na superação dos diversos obstáculos encontrados.

A Prof.ª Dr.ª Andreia de Araújo Morandim pelas valiosas sugestões e auxílio com os equipamentos de difração de raio X e espectrofotômetro UV/Vis.

Aos meus pais e familiares cujo esforço e incentivo possibilitaram esta conquista.

Aos amigos por compartilharem momentos de felicidade, companheirismo e até mesmo angústia. Que a amizade e o carinho conquistado durante esta jornada sejam perenes, floresçam e permitam criar mais inesquecíveis memórias.

Ao CLQ e CLM compartilhando parte de seu inestimável conhecimento, que foi essencial no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho visa a preparação de eletrólitos para baterias VRFB e célula a combustível de alta densidade energética, tendo em vista que vem recebendo grande atenção nos últimos anos, como uma das tecnologias mais viáveis de armazenamento de energia provenientes de fontes renováveis, como a eólica e solar para aplicações em geração estacionária. No entanto, para uso automotivo, concentrações mais altas de espécies de vanádio são necessárias para melhorar a sua autonomia. O uso de ácido clorídrico 6 M, em conjunto com ácido sulfúrico 5 M, na proporção volumétrica 1:1 no católito,ao ser submetido a técnica de voltametria cíclica, proporciona um aumento de 50% na densidade de corrente anódica em relação ao uso de somente o ácido sulfúrico. Além disso, foi verificado que o uso de EDTA e NH_4Cl facilita na redução de VO_2^+ para a valência VO^{2+}; a adição de EDTA proporciona um aumento da densidade de corrente catódica em 33% e a de NH_4Cl em 50%, quando comparado com a amostra sem o uso dos aditivos. Por meio do uso de ácido cítrico foi evidenciado que este facilita fortemente na redução de VO_2^+ para VO^{2+}, e ao analisar os voltamogramas para o uso de 1% m/v de ácido cítrico, em comparação com a amostra sem o seu uso, nota-se um aumento nas densidades de corrente anódica e catódica em 138% e 48%, respectivamente. Ao comparar os dados das voltametrias entre dois eletrólitos suportes, ambos contendo a mesma concentração de 1,5 M de vanádio, sendo um eletrólito, contendo apenas o ácido sulfúrico e o outro eletrólito, contendo 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) e 2,4% m/v de ácido cítrico, neste último foi observado um aumento nas densidades de corrente da voltametria cíclica de 60% para o pico anódico e 25% para o pico catódico. Com base nos ensaios de preparação dos eletrólitos da bateria de fluxo de vanádio, utilizando como eletrólito precursor o VO^{2+} para o católito, demonstrou que o uso de ácido cítrico foi efetivo. Durante o processo de carga da bateria, o eletrólito inicial de 2 M VO^{2+} + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) e 4,1% m/v de ácido cítrico, o católito foi completamente oxidado, de forma a se obter uma maior concentração de vanádio VO_2^+. Na preparação do anólito, utilizando o eletrólito inicial de 5 M de H_2SO_4, 1 M VO_2^+ e 13,078 g zinco foi possível chegar na valência V^{2+}, confirmado por seu pico em 855 nm obtido na espectroscopia. Nos ensaios do sistema de bateria de fluxo foi obtido um potencial de circuito aberto de 1,26 V e para a célula a combustível de vanádio uma tensão de 0,80 V.

Palavras-chave: Bateria de Fluxo; Vanádio; VRFB; Armazenamento de energia; Célula a Combustível.

ABSTRACT

This work aims to prepare electrolytes for VRFB batteries and high energy density fuel cell, since it has received great attention in recent years, as one of the most viable technologies for storing energy from renewable sources, such as wind and solar for applications in stationary generation. However, for automotive use, higher concentrations of vanadium species are necessary to improve their autonomy. The use of 6 M hydrochloric acid, together with 5 M sulfuric acid, in a 1:1 volumetric proportion in the catholyte, when subjected to the cyclic voltammetry technique, provides a 50% increase in the anodic current density in relation to to the use of only sulfuric acid. In addition, it was verified that the use of EDTA and NH_4Cl facilitates the reduction of VO_2^+ for the valence VO^{2+} for the valence; the addition of EDTA provides an increase in cathodic current density by 33% and NH_4Cl by 50%, when compared to the sample without the use of additives. Through the use of citric acid it was evidenced that it greatly facilitates the reduction of VO_2^+ to VO^{2+}, and when analyzing the voltamgrams for the use of 1% m/v of citric acid, compared to the sample without its use, an increase in anodic and cathodic current densities is noted in 138% and 48%, respectively. When comparing the data of the voltametry between two electrolyte smedials, both containing the same concentration of 1.5 M vanadium, being an electrolyte, containing only sulfuric acid and other electrolyte, containing 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) and 2.4% m/v of citric acid, in the latter an increase in current densities of cyclic voltametry of 60% for the anodic peak and 25% for the cathode peak was observed. Based on the electrolyte preparation tests of the vanadium flow battery, using the forerunner electrolyte VO^{2+} for the cathode, it demonstrated that the use of citric acid was effective. During the battery charge process, the initial electrolyte of 2 M VO^{2+} + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) and 4.1% m/v citric acid, the cathode was completely oxidized in order to obtain a higher concentration of vanadium VO_2^+. In the preparation of the anolite, using the initial electrolyte of 5 M of H_2SO_4, 1 M VO_2^+ and 13.078 g zinc it was possible to arrive at the valence V^{2+}, confirmed by its peak at 855 nm obtained in spectroscopy. In the tests of the flow battery system, an open circuit potential of 1.26 V was obtained and for the vanadium fuel cell a voltage of 0.80 V.

Keywords: Flow Battery; Vanadium; VRFB; Energy storage;Fuel Cell.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Curva de geração solar para um dia limpo. 19
Figura 2 – Padrão médio horário da velocidade do vento (m/s) do ano de 2010 a 2014 no litoral do nordeste paraense. 19

Figura 3 – Esquema da bateria redox de genérica. 23
Figura 4 – Esquema da bateria redox de ferro cromo. 24
Figura 5 – Esquema da bateria redox de bromo polissulfeto. 25
Figura 6 – Esquema da bateria redox de vanádio. 27
Figura 7 – Esquema da bateria redox de vanádio. 28
Figura 8 – Voltamograma cíclico em um eletrodo de feltro de grafite e varredura foi realizada em temperatura ambiente a uma taxa de varredura de 0,5 mV/s. . 31
Figura 9 – Efeito da adição de K_2SO_4 na precipitação de 4 M de sulfato de vanadil em 3 M de H_2SO_4 a 4 °C. 32
Figura 10 – Efeito da adição de hexametafosfato de sódio na precipitação de 4 M de sulfato de vanadil em 3 M de H_2SO_4 a 4 °C. 33
Figura 11 – Curvas de concentração vs. tempo para precipitação de soluções 3 M VO_2^+ em 5 M de sulfatos totais a 50 °C. 34
Figura 12 – Eficiências coulômbica, tensão e energética versus número do ciclo para célula de fluxo redox de vanádio, usando eletrólito com 3 M vanádio em 5 M de sulfato total com 1% de H_3PO_4 +2% sulfato de amônio em massa como aditivos. 35
Figura 13 – Efeito da temperatura na concentração de saturação de vanádio V_2O_3 obtido pela dissolução de V_2O_3 em várias concentrações de H_2SO_4. 36
Figura 14 – Efeito da temperatura na solubilidade de V_2O_5 em várias concentrações de H_2SO_4. 37
Figura 15 – Curvas CV de par redox VO^{2+}/ VO_2^+ de (a) a (g) 50 °C a -10 °C com diferentes taxas de varredura; (h) Valores de i_p^c/i_p^a com diferentes taxas de varredura em diferentes temperaturas; (i) Gráficos de densidade de pico de corrente versus a raiz quadrada das taxas de varredura em diferentes temperaturas. 39

Figura 16 – Curvas CV de par redox V^{2+}/ V^{3+} de (a) a (g) 50 °C a -10 °C com diferentes taxas de varredura; (h) Valores de i_p^c/i_p^a com diferentes taxas de varredura em diferentes temperaturas; (i) Gráficos de densidade de pico de corrente versus a raiz quadrada das taxas. 40
Figura 17 – Faixas de temperatura em que os eletrólitos de V^{2+}, V^{3+}, VO^{2+} e VO_2^+ podem ser simultaneamente estáveis com diferentes concentrações totais de vanádio (0,4 M a 2,2 M) e concentrações de ácido sulfúrico (eletrólito VO^{2+} inicial, 1,5 M a 3,0 M). 42
Figura 18 – Níveis de dissociação acumulada de vanádio total dependentes do pH vs. tempo da dissolução de V_2O_3, V_2O_4 e V_2O_5. 43
Figura 19 – Evolução temporal da concentração de VO^{2+} liberado pela dissolução de $VOSO_4 \cdot {}_5H_2O$ nas temperaturas de 5 a 30 °C. 45
Figura 20 – Evolução temporal da concentração de VO_2^+ liberado pela dissolução de pentóxido de vanádio. 45
Figura 21 – Evolução temporal da concentração de VO_2^+ liberado pela dissolução de pentóxido de vanádio. 47
Figura 22 – Espectro UV de eletrólitos de vanádio em diferentes valências. 48
Figura 23 – Voltamograma cíclico padrão. 49
Figura 24 – Fluxograma da preparação do eletrólito precursor. 52
Figura 25 – Preparação do eletrólito. 52
Figura 26 – Fluxograma dos ensaios com aditivos. 54
Figura 27 – Etapas da pesquisa. 55
Figura 28 – Eletrólitos das etapas da pesquisa. 56
Figura 29 – Fluxograma para produção do católito. 57
Figura 30 – Fluxograma para preparação do católito. 58
Figura 31 – Célula eletrolítica aberta com H_2SO_4 na esquerda e eletrólito VO_2^+ na direita. 59
Figura 32 – Fluxograma para preparação do anólito. 60
Figura 33 – Fluxograma para preparação do anólito. 60
Figura 34 – Sistema da bateria de fluxo. (A) controle de temperatura dos eletrólitos, (B) bomba peristáltica, (C) controle de temperatura da célula, (D) reservatório do anólito, (E) reservatório do católito, (F) célula eletrolítica, (G) multímetro digital, (H) fonte de alimentação 61

Figura 35 – Sistema da bateria de fluxo. (A) controle de temperatura dos eletrólitos, (B) bomba peristáltica, (C) controle de temperatura da célula, (D) reservatório do anólito, (E) célula eletrolítica, (F) multímetro digital, (G) fonte de alimentação 62
Figura 36 – A direita equipamento AJX-1000 da AJ Micronal e a esquerda IL-593-S-BI da KASUAKI. 63
Figura 37 – Potenciostato METROHM AUTOLAB - BP25483, célula eletrolítica e eletrólito de 0,1 M de vanádio VO_2^+ e VO^{2+} com 1% m/v de NH_4Cl utilizados . 64
Figura 38 – Difratômetro de raio X modelo MAXima X XRD-7000 da SHIMADZU. . 66
Figura 39 – Curva de comprimento de onda por absorbância de H_2SO_4 5 M e H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) ambas com 0,1 M de VO_2^+. 67
Figura 40 – Voltametria cíclica com o uso de H_2SO_4 e H_2SO_4 + HCl (1:1). 68
Figura 41 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras com o uso de aditivos. 69
Figura 42 – Voltametria cíclica com o uso de aditivos. 70
Figura 43 – Voltamograma cíclico de 0,50 M de vanádio VO_2^+ sem o uso de aditivo e com 1,00%(m/v) Ácido Cítrico. 72
Figura 44 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras com aumento de concentração de íon vanádio e uso de ácido cítrico. 73
Figura 45 – Voltamograma cíclico de 0,50 M de VO^{2+} + 1,00%(m/v) ácido cítrico. . . . 74
Figura 46 – Voltamograma cíclico de 0,75 M de VO^{2+} + 1,20%(m/v) ácido cítrico. . . . 75
Figura 47 – Voltamograma cíclico de 1,00 M de VO^{2+} + 1,50%(m/v) ácido cítrico. . . . 76
Figura 48 – Voltamograma cíclico de 1,25 M de VO^{2+} + 1,95%(m/v) ácido cítrico. . . . 77
Figura 49 – Voltamograma cíclico de 1,50 M de VO^{2+} + 2,40%(m/v) ácido cítrico. . . . 78
Figura 50 – Voltamograma cíclico de 1,75 M de VO^{2+} + 3,10%(m/v) ácido cítrico. . . . 79
Figura 51 – Voltamograma cíclico de 2,00 M de VO^{2+} + 4,10%(m/v) ácido cítrico. . . . 80
Figura 52 – Voltamograma cíclico de 2,00 M de VO^{2+} + 4,10%(m/v) ácido cítrico com eletrodo de trabalho de tungstênio. 81
Figura 53 – Curvas dos picos Epc VO^{2+} e Epa VO_2^+ para cada velocidade de varredura e concentração do eletrólito. 82
Figura 54 – Curva de comprimento de onda por absorbância da amostra de 2,00 M de VO^{2+} + 4,30%(m/v) ácido cítrico partindo de pentóxido com pureza de 99,6%. 83

Figura 55 – Voltamograma cíclico de 2,00 M de VO^{2+} + 4,10%(m/v) ácido cítrico partindo de pentóxido com pureza de 99,6%. 84
Figura 56 – Voltamograma cíclico para eletrólito de vanádio com concentração 1,50 M de vanádio a 30 °C. 85
Figura 57 – Curva de comprimento de onda por absorbância da amostra V^{2+}. 86
Figura 58 – Voltametria cíclica para amostra de 1,00 M de V^{2+} + zinco. 87
Figura 59 – Sistema de eletrólise. (A) Início (B) Após 2 horas (C) Após 4 horas. . . . 88
Figura 60 – Curva de comprimento de onda por absorbância da amostra com 0,1 M de VO_2^+ + H_2SO_4 + HCl (1:1) antes e depois da eletrólise 89
Figura 61 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do anólito antes, após 4 horas e 8 horas com VO^{2+} / VO^{2+} 90
Figura 62 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do católito antes, após 4 horas e 8 horas com VO^{2+} / VO^{2+} 91
Figura 63 – Voltametria cíclica para o eletrólitos de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 5 horas. Esquerda refere-se ao católito e direita o anólito. 92
Figura 64 – Voltametria cíclica para o anólito de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 3 horas com o católito substituído pelo eletrólito suporte. . . 93
Figura 65 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do católito antes, de ser usado no sistema com V^{3+} / VO^{2+}. 94
Figura 66 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do anólito antes, de ser usado no sistema com V^{3+} / VO^{2+}. 95
Figura 67 – Difratograma de raios X do precipitado formado. 96
Figura 68 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do anólito antes, após 3 horas e 8 horas com V^{3+} / VO^{2+}. 97
Figura 69 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do católito antes, após 3 horas e 8 horas com V^{3+} / VO^{2+}. 98
Figura 70 – Voltametria cíclica para o católito de vanádio ressolubilizado pela adição de EDTA. 99
Figura 71 – Voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M preparado novamente. . 100
Figura 72 – Voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M com adição de zinco em pó. 101
Figura 73 – Voltametria cíclica do católito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}.. 102

Figura 74 – Voltametria cíclica do anólito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}.. 103
Figura 75 – (a)Curva de polarização com reostato de 1000 Ω (b)Curva de polarização com reostato de 500 Ω 104
Figura 76 – Curva de comprimento de onda por absorbância do anólito antes e depois de rodar o sistema de célula a combustível de vanádio. 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura de hidratação por íon de vanádio 26
Tabela 2 – Estabilidade de soluções de sulfato de V^{n+}* 29
Tabela 3 – Estabilidade de soluções da mistura sulfato-cloreto de V^{n+}* 30
Tabela 4 – Taxas de dissociação de vanádio dependentes da temperatura da dissolução de óxidos de vanádio (V_2O_3, V_2O_4 e V_2O_5) por 0-8 hr (unidade:10^{-2} mmol/(m^2·hr)) 44

Tabela 5 – Reagentes usados e seus fabricantes. 51
Tabela 6 – Sistemas propostos para o estudo. 53
Tabela 7 – Sistemas propostos para o estudo. 53
Tabela 8 – Variáveis dos ensaios de voltamograma cíclico. 64

Tabela 9 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 68
Tabela 10 – Dados de densidade de corrente e pico anódico e catódico das amostras. . . 69
Tabela 11 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 70
Tabela 12 – Dados de densidade de corrente e pico anódico VO_2^+ e catódico VO^{2+} das amostras. 71
Tabela 13 – Dados de densidade de corrente e pico anódico VO_2^+ e catódico VO^{2+} das amostras. 72
Tabela 14 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 73
Tabela 15 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 0,50 M de VO^{2+} 1,00%(m/v) ácido cítrico. 74
Tabela 16 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 0,75 M de VO^{2+} 1,20%(m/v) ácido cítrico. 75
Tabela 17 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,00 M de VO^{2+} 1,50%(m/v) ácido cítrico. 76
Tabela 18 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,25 M de VO^{2+} 1,95%(m/v) ácido cítrico. 77
Tabela 19 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,50 M de VO^{2+} 2,40%(m/v) ácido cítrico. 78

Tabela 20 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,75 M de VO^{2+} 3,10%(m/v) ácido cítrico. 79
Tabela 21 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 2,00 M de VO^{2+} 4,10%(m/v) ácido cítrico. 80
Tabela 22 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 83
Tabela 23 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 2,00 M de VO^{2+} 4,30%(m/v) ácido cítrico partindo de pentóxido com pureza de 99,6%. 84
Tabela 24 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 86
Tabela 25 – Dados das voltametrias cíclicas para amostra de 1,00 M de V^{2+}. 87
Tabela 26 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 89
Tabela 27 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 90
Tabela 28 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 91
Tabela 29 – Dados das Voltametrias Cíclicas para as amostras dos eletrólitos de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 5 horas. 92
Tabela 30 – Dados das Voltametrias Cíclicas para o anólito de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 3 horas com o católito substituído pelo eletrólito suporte. 93
Tabela 31 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 94
Tabela 32 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 95
Tabela 33 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 97
Tabela 34 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 98
Tabela 35 – Dados das Voltametrias Cíclicas para o católito de vanádio ressolubilizado pela adição de EDTA. 99
Tabela 36 – Dados da voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M preparado novamente. 100
Tabela 37 – Dados da voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M com adição de zinco em pó. 101
Tabela 38 – Dados da voltametria cíclica do católito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}. 102
Tabela 39 – Dados da voltametria cíclica do anólito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}. 103
Tabela 40 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas. 105

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

VRFB	Vanadium Redox Flow Battery
ICRFB	Iron-Chromiun Redox Flow Battery
V^{2+}	Vanádio valência 2+
V^{3+}	Vanádio valência 3+
VO^{2+}	Vanádio valência 4+
VO_2^+	Vanádio valência 5+
V_2O_5	Pentóxido de vanádio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
AcC	Ácido cítrico
HCl	Ácido clorídrico
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-cético de sódio
NH_4Cl	Cloreto de amônio
SoC	State of Charge
SoH	State of Health
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
AFC	Célula a combustível alcalina
PEMFC	Célula a combustível alcalina
E_p^a	Potencial de pico anódico
E_p^c	Potencial de pico catódico
i_p^a	Densidade de corrente anódico
i_p^c	Densidade de corrente catódico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO . . . 18
2 OBJETIVOS . . . 21
2.1 OBJETIVO GERAL . . . 21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS . . . 21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . 22
3.1 BATERIAS DE FLUXO . . . 22
3.2 BATERIA DE FLUXO REDOX DE FERRO CROMO (ICRFB) . . . 23
3.3 BATERIA DE FLUXO REDOX DE BROMO POLISSULFETO . . . 24
3.4 BATERIA DE FLUXO REDOX DE VANÁDIO (VRFB) . . . 26
3.5 ELETRÓLITO . . . 28
3.5.1 Mistura de ácidos em meio aquoso . . . 29
3.6 ADITIVOS . . . 31
3.7 COMPOSTOS CONTENDO VANÁDIO . . . 35
3.8 TEMPERATURA . . . 37
3.9 INFLUÊNCIA DO pH . . . 43
3.10 DISSOLUÇÃO . . . 44
3.11 CÉLULA A COMBUSTÍVEL . . . 46
3.11.1 Célula a combustível de vanádio . . . 46
3.12 CARACTERIZAÇÃO . . . 47
3.12.1 Espectroscopia UV/Vis . . . 47
3.12.2 Voltametria cíclica . . . 48
4 MATERIAIS E MÉTODOS . . . 51
4.1 ELETRÓLITO . . . 51
4.1.1 Materiais . . . 51
4.1.2 Preparação . . . 51
4.1.3 Solventes . . . 52
4.1.4 Aditivos . . . 53
4.2 ROTAS DE OBTENÇÃO DAS DIFERENTES VALÊNCIAS . . . 54
4.2.1 Preparação do católito . . . 57
4.2.1.1 Católito VO^{2+} . . . 57
4.2.2 Preparação do anólito . . . 58

4.2.2.1 Eletrólise em célula eletrolítica aberta . . . 58
4.2.2.2 Anólito V^{3+} . . . 59
4.2.2.3 Redução química para V^{2+} . . . 60
4.3 BATERIA DE FLUXO . . . 61
4.3.1 Célula a combustível de vanádio . . . 62
4.4 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS . . . 63
4.4.1 Espectroscopia UV/Vis . . . 63
4.4.2 Voltametria cíclica . . . 63
4.4.3 Preparação dos eletrodos . . . 65
4.4.4 Difração de raio X . . . 65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . 67
5.1 SOLVENTES . . . 67
5.2 ADITIVOS . . . 69
5.2.1 Ácido cítrico . . . 71
5.2.2 Impacto da pureza de V_2O_5 . . . 82
5.2.3 Avaliação do eletrólito suporte e aditivo . . . 85
5.3 REDUÇÃO QUÍMICA . . . 86
5.4 ELETRÓLISE . . . 87
5.5 BATERIA DE FLUXO DE VANÁDIO . . . 89
5.5.1 Bateria de fluxo com anólito e católito VO^{2+} . . . 89
5.5.2 Bateria de fluxo com anólito V^{3+} e católito VO^{2+} . . . 94
5.5.3 Bateria de fluxo com anólito V^{2+} e católito VO_2^+ . . . 104
5.6 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE VANÁDIO . . . 105
5.6.1 Célula a combustível com anólito V^{3+} e católito O_2 . . . 105
5.6.2 Célula a combustível com anólito V^{2+} e católito O_2 . . . 106
5.7 Comparação dos resultados . . . 106
6 CONCLUSÕES . . . 109
7 TRABALHOS FUTUROS . . . 110
REFERÊNCIAS . . . 111

1 INTRODUÇÃO

A sociedade atual vive em um desequilíbrio na relação entre o homem e o meio ambiente, gerado pelo aumento populacional, o qual foi impulsionado pelos avanços tecnológicos, industrial e a melhor qualidade de vida. Por conta deste desequilíbrio a busca por tecnologias mais sustentáveis ganhou o foco da sociedade, sendo uma das principais áreas de pesquisa as fontes de energia renováveis e seu armazenamento.

Por conta dessa necessidade, as fontes renováveis, como a solar e a eólica, estão ganhando grande espaço na matriz energética nacional atual, pois são tão eficientes e competitivas quanto as fontes tradicionais de energia. Segundo o Balaço Energético Nacional (BEN) de 2021, a energia solar cresceu 61,5% em 2020, sendo equivalente a 924 mil TEP (Tonelada Equivalente de Petróleo), ao passo que a energia eólica cresceu 1,9%, que equivale a 4.906 mil TEP. Na matriz energética brasileira, as fontes renováveis representam 45,3%, sendo deste total 25,8% a biomassa (de cana de açúcar, lenha e carvão vegetal), 12,6% hidráulica e 6,9% outras renováveis (solar, eólica e lixívia). De acordo com levantamento de dados feitos em 2018, houve um crescimento das energias renováveis na matriz elétrica, sendo a solar 0,5%, a eólica 7,6%, a biomassa 8,5% e juntas representam 16,6%, superando as energias elétricas não renováveis (nuclear, derivados de petróleo e carvão) com 8,1%. O balanço demonstra que as energias renováveis se mostraram muito competitivas (BEN, 2021) .

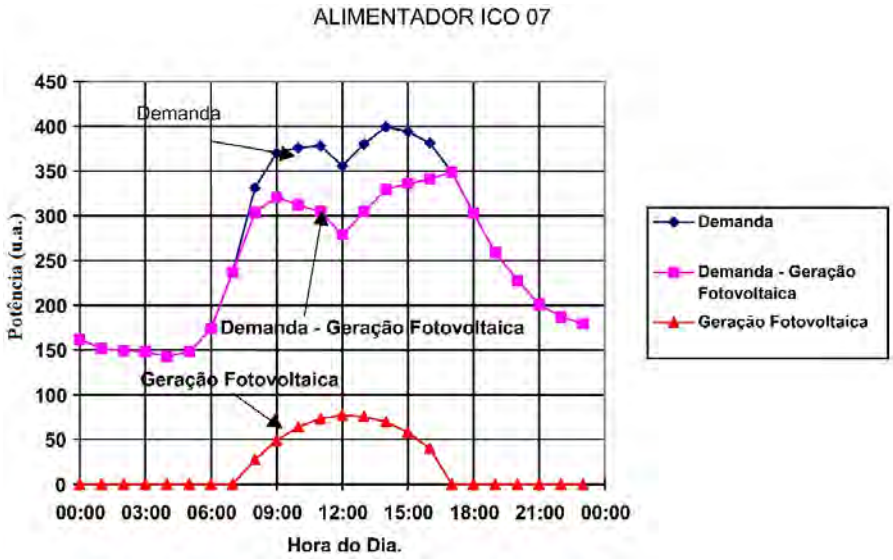
As baterias são sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia e graças a evolução dos materiais e na compreensão da cinética química, hoje alcançam uma maior autonomia e durabilidade. Podem ser aplicadas em lugares antes não pensadas, como na indústria 4.0 - nova revolução industrial; como em sistemas reguladores de energia de fontes de renováveis como eólica e solar; drones; robótica e até em aviões.

Apesar das claras vantagens de serem utilizadas fontes renováveis estas ainda apresentam deficiências como a sazonalidade de sua disponibilidade que pode ser observado na Figura 3 com a energia proveniente de fonte solar e a demanda que está disponível neste caso das 6:00 às 17:00 horas e na Figura 2 a energia proveniente de fonte eólica, no litoral do nordeste paraense, apresentou ventos de maior intensidade nos horários de 7:00 às 18:00 horas (JARDIM et al., 2004; SANTOS PONTES; MORAIS DIAS; SOUZA, 2018). 2

A sazonalidade afeta as principais fontes renováveis, assim como para solar e eólica , os sistemas por biomassa e hidroelétrica dependentes das chuvas sofrem instabilidade na oferta de energia devido as secas. Uma forma de complementar este sistema de geração é a utilização

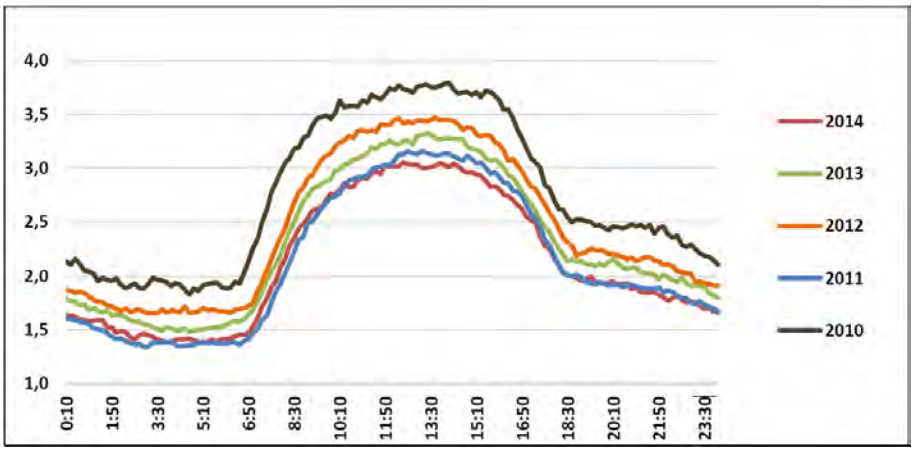
de sistemas de armazenamento de energia para suprir a demanda energética nos períodos sem iluminação solar.

Figura 1 – Curva de geração solar para um dia limpo.



Fonte: Jardim et al. (2004)

Figura 2 – Padrão médio horário da velocidade do vento (m/s) do ano de 2010 a 2014 no litoral do nordeste paraense.



Fonte: Santos Pontes, Morais Dias e Souza (2018)

Uma alternativa para as baterias convencionais são as baterias de fluxo, pois a energia é armazenada fora da bateria e sua capacidade pode ser estendida simplesmente aumentando o volume do tanque de eletrólito. Além disso são mais robustas, apresentando altos ciclos de vida de 5 a 20 anos equivalentes a 1.500 a 15.000 ciclos, com sistemas reportados com possibilidade

de ultrapassar 200.000 ciclos (JIANG et al., 2020; JOERISSEN et al., 2004; WANG, W. et al., 2013).

Esse tipo de bateria permite descargas profundas de energia, podendo ser produzida com materiais de baixo custo, apresentando alta estabilidade térmica, flexibilidade na instalação e local de armazenamento do eletrólito. Não explodem nem pegam fogo de forma a tornar o sistema de baterias de fluxo atraente ao novo sistema elétrico decentralizado mundial (BEAUDIN et al., 2010; CASTILLO; GAYME, 2014; HEMMATI; SABOORI, 2016; HU et al., 2017).

O estado da arte na produção dos eletrólitos destinados a bateria de fluxo de vanádio já possibilitou vários benefícios, porém este tipo de bateria ainda apresenta certa deficiência quanto a sua densidade energética e temperatura de operação do sistema. Desta forma o estudo da utilização de aditivos com os efeitos de agentes imobilizantes, inibidores de precipitação, potenciadores cinéticos e redutores químicos vem sendo desenvolvido de forma a obter uma melhora nestas barreiras deste sistema.

O sistema de eletrólito suporte mais utilizado para uma bateria de fluxo de vanádio é majoritariamente H_2SO_4. Já quanto aos aditivos ainda não existe um estudo definitivo sobre seus efeitos no sistema.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visou aumentar a concentração do íon VO_2^+ em 25% dos eletrólitos disponíveis comercialmente com intuito de melhorar a autonomia, densidade energética e estado de saúde, *State of Health* (SoH), da bateria de fluxo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De forma a atingir o objetivo supracitado, pretendeu-se:

a) Aprimorar a solubilidade de pentóxido de vanádio (V_2O_5) em meio de solução de ácido sulfúrico.
b) Aprimorar a estabilidade eletroquímica do anólito e do católito.
c) Aprimorar a densidade energética.
d) Estudar os feitos dos aditivos.
e) Estudar o comportamento eletroquímico dos pares VO_2^+/VO^{2+}, VO^{2+}/V^{3+} e V^{3+}/V^{2+} no eletrólito
f) Desenvolver uma bateria de fluxo de vanádio.
g) Desenvolver uma célula a combustível de vanádio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica foi elaborada com a finalidade de apresentar um panorama acerca da bateria de fluxo redox de vanádio (VRFB) e suas principais propriedades.

3.1 BATERIAS DE FLUXO

Dentre as atuais tecnologias de armazenamento de energia, as baterias de fluxo redox são promissoras devido a capacidade ilimitada, flexibilidade de instalação e segurança. Nesses dispositivos de armazenamento a energia é armazenada em soluções eletrolíticas que fluem no sistema de meia célula da bateria em seu processo de carga e descarga. Durante a descarga, um elétron é liberado por meio de uma reação de oxidação de um estado de alto potencial químico no lado negativo ou anódico da bateria. O elétron se move através de um circuito externo para fazer um trabalho útil. Finalmente, o elétron é aceito por meio de uma reação de redução em um estado de potencial químico inferior no lado positivo ou catódico da bateria. A direção da corrente e as reações químicas são invertidas durante o carregamento (BARTOLOZZI, 1989).

A diferença total de potencial químico entre os estados químicos dos elementos ativos nos dois eletrodos da bateria determina a força eletromotriz gerada em cada meia célula da bateria. A tensão desenvolvida pela bateria de fluxo é específica para as espécies químicas envolvidas nas reações e para o número de células que são conectadas em série. A corrente desenvolvida pela bateria é determinada pelo número de átomos ou moléculas das espécies químicas ativas que reagem dentro das células em função do tempo. A potência entregue pelo sistema é o produto da corrente total e da tensão total desenvolvida nas células eletroquímicas. A quantidade de energia armazenada na RFB é determinada pela quantidade total de espécies químicas ativas disponíveis no volume de solução eletrolítica presente no sistema seguindo as reações de oxirredução correspondentes que podem ser representadas de forma genérica pelas reações 1 a 2 demonstradas a seguir (BARTOLOZZI, 1989).

Ânodo - Eletrodo negativo:

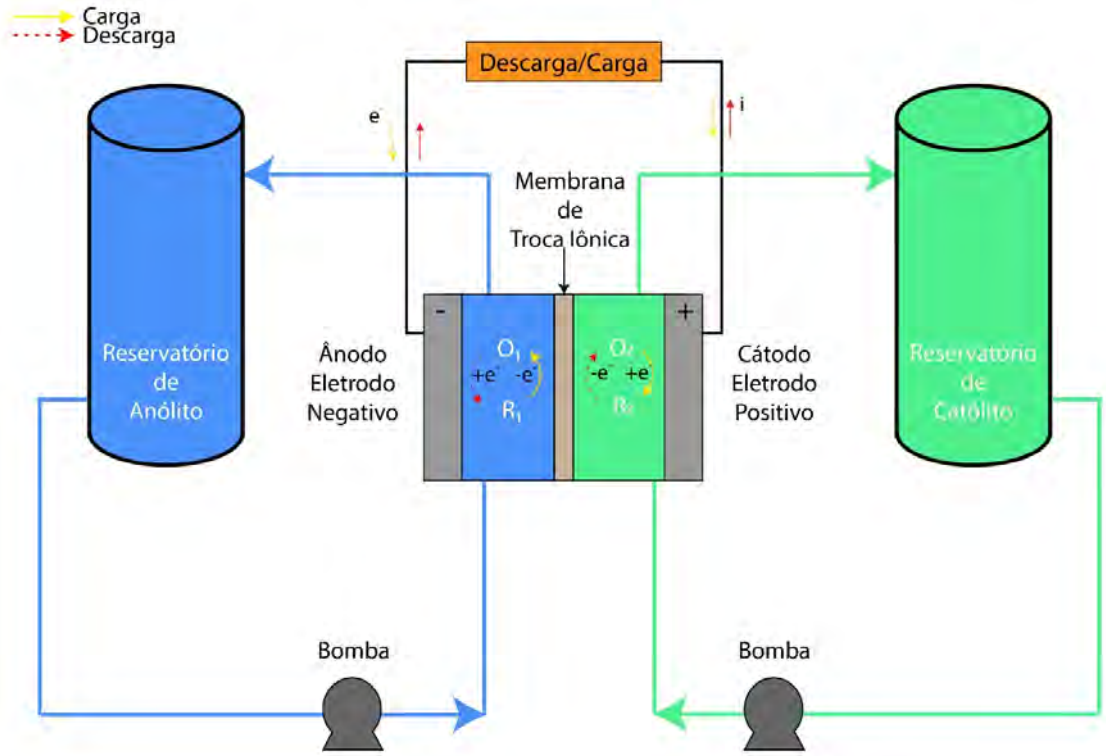
$$O_1 + xe^- \rightleftharpoons R_1 \tag{1}$$

Cátodo - Eletrodo positivo:

$$R_2 - ye^- \rightleftharpoons O_2 \tag{2}$$

A Figura 3 a traz o princípio de funcionamento de uma bateria de fluxo redox típica.

Figura 3 – Esquema da bateria redox de genérica.



Fonte: Autor

3.2 BATERIA DE FLUXO REDOX DE FERRO CROMO (ICRFB)

Desenvolvida em 1970 pelo Centro de pesquisa Lewis da Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço (NASA), é baseado no par ferro como par Fe^{+3}/Fe^{+2} e cromo como Cr^{+3}/Cr^{+2} e apresenta a tensão de 1,18 V por célula sendo as reações nos eletrodos expressada pelas equações 3 a 5 (BARTOLOZZI, 1989).

Ânodo - Eletrodo negativo:

$$Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^{-} \qquad (E°= -0{,}41 \text{ V vs. SHE}) \quad (3)$$

Cátodo - Eletrodo positivo:

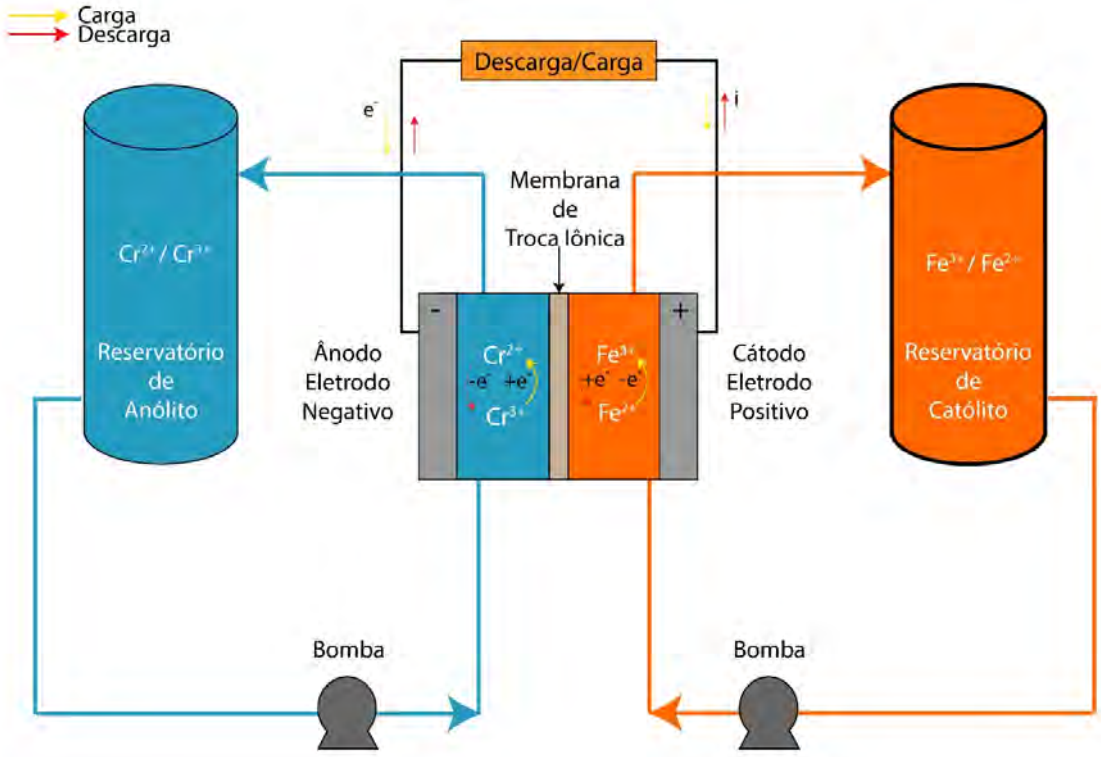
$$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (E°= +0{,}77 \text{ V vs. SHE}) \quad (4)$$

Reação Global:

$$Fe^{2+} + Cr^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Cr^{2+} \qquad (E°= +1{,}18 \text{ V vs. SHE}) \quad (5)$$

Para a viabilização do uso de cromo é necessário o uso de catalisadores como ouro e bismuto de forma a evitar a formação de complexos que atrapalham a cinética do eletrodo. Outro desafio para esta variação da bateria de fluxo é a densidade energética ser baixa apresentado valores menores que 10 $Wh\ Kg^{-1}$, sendo considerado alta uma densidade energética de 378,3 $Wh\ Kg^{-1}$. A Figura 4 a seguir traz o princípio de funcionamento de uma bateria de fluxo redox de Ferro Cromo (SILAMBARASAN et al., 2022; ZENG et al., 2016; YE et al., 2019).

Figura 4 – Esquema da bateria redox de ferro cromo.



Fonte: Autor adaptado de Zeng et al. (2016)

3.3 BATERIA DE FLUXO REDOX DE BROMO POLISSULFETO

Este sistema eletroquímico consiste em um católito de NaBr no lado positivo da célula e anólito Na_2S_4 em seu lado negativo, uma membrana de troca catiônica com o intuito de impedir a passagem de ânions de enxofre entrarem em contato com bromo e grafita como eletrodo positivo e sulfeto de níquel poroso o negativo (ZHANG, 2015).

As reações deste sistema redox são apresentadas pelas equações 6 a 8.

Ânodo - Eletrodo negativo:

$$2\,Na^{+} + (x-1)\,Na_2S_x + 2\,e^{-} \rightleftharpoons xNa_2S_{x-1}, x=2-4 \qquad (E°= -0{,}43\ V\ vs.\ SHE) \qquad (6)$$

Cátodo - Eletrodo positivo:

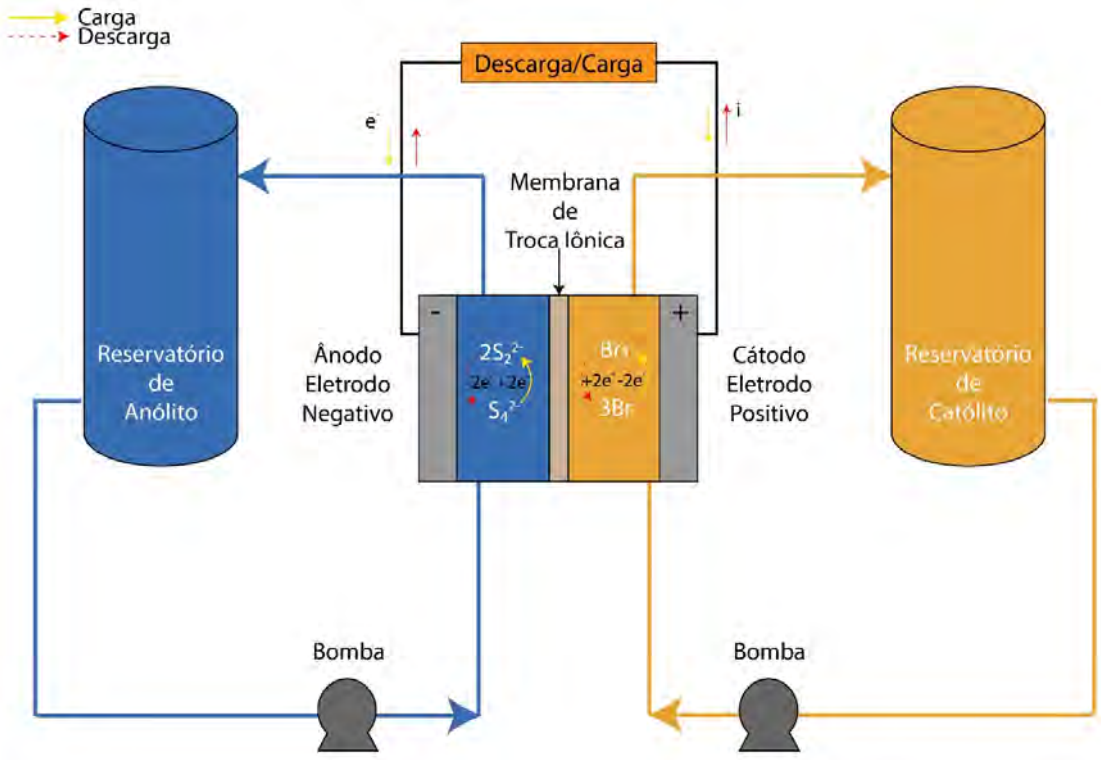
$$2\,NaBr \rightleftharpoons 2\,e^{-} + Br_2 + 2\,Na^{+} \qquad (E°= +1{,}09\ V\ vs.\ SHE) \qquad (7)$$

Reação Global:

$$2\,NaBr + (x-1)\,Na_2S_x \rightleftharpoons Br_2 + xNa_2S_{x-1}, x=2-4 \qquad (E°= +1{,}52\ V\ vs.\ SHE) \qquad (8)$$

Atinge-se 1,35 V por célula da bateria de bromo polissulfeto com densidade energética de 20 $Wh\ L^{-1}$, porém apresenta um *crossover* das espécies iônicas pela membrana de forma a possibilitar uma contaminação cruzada dos eletrólitos. Além disso pode ocorrer um acúmulo de enxofre tanto na membrana quando em seu respectivo eletrodo de forma a gerar perda da espécie no sistema com seu uso. A Figura 6 a traz o princípio de funcionamento de uma bateria de fluxo redox de bromo polissulfeto (ZHANG, 2015).

Figura 5 – Esquema da bateria redox de bromo polissulfeto.



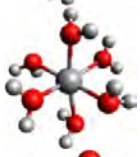
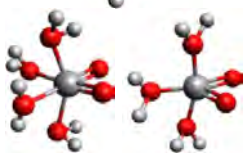
Fonte: Autor adaptado de Ye et al. (2019)

3.4 BATERIA DE FLUXO REDOX DE VANÁDIO (VRFB)

A bateria de fluxo redox de vanádio (VRFB) é composta pelo íon de vanádio presente como espécie eletroativa tanto no ânodo como no cátodo. Para a configuração mais comum das baterias de fluxo redox de vanádio, o eletrólito positivo consiste em íons VO^{2+} e VO_2^+ e no negativo os íons V^{2+} e V^{3+} ambos em solução aquosa de ácido sulfúrico H_2SO_4. Os íons de vanádio apresentam diferentes estruturas de solvatação onde V^{2+} e V^{3+} são hidratados com 6 moléculas de água com estrutura octaédrica, VO^{2+} segue uma estrutura octaédrica com 5 moléculas de água e por fim VO_2^+ são sugeridas duas estruturas, uma octaédrica e bipiramidal sendo a segunda favorecida por optimização geométrica e a termodinâmica. Estas estruturas podem ser observadas na Tabela 1 (CHOI et al., 2017; KAZACOS; CHENG; SKYLLAS-KAZACOS, 1990).

A transferência de prótons ocorre entre a superfície dos eletrodos positivo e negativo através das fases dos eletrólitos positivo e negativo e da membrana trocadora de prótons para equilíbrio de carga (CHOI et al., 2017; KAZACOS; CHENG; SKYLLAS-KAZACOS, 1990; PONCE DE LEÓN et al., 2006; SEPEHR; PADDISON, 2013).

Tabela 1 – Estrutura de hidratação por íon de vanádio

Íon	Estrutura de hidratação	Referência
V^{2+}		Sepehr e Paddison (2013)
V^{3+}		Sepehr e Paddison (2013)
VO^{2+}		Sepehr e Paddison (2013)
VO_2^+		Sepehr e Paddison (2013)

Fonte: Adaptada de Sepehr e Paddison (2013)

O processo de carga-descarga é comumente representado pelas reações representadas nas equações 9 a 11 a seguir.

Ânodo - Eletrodo negativo:

$$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^{-} \qquad (E°= -0{,}26 \text{ V vs. SHE}) \qquad (9)$$

Cátodo - Eletrodo positivo:

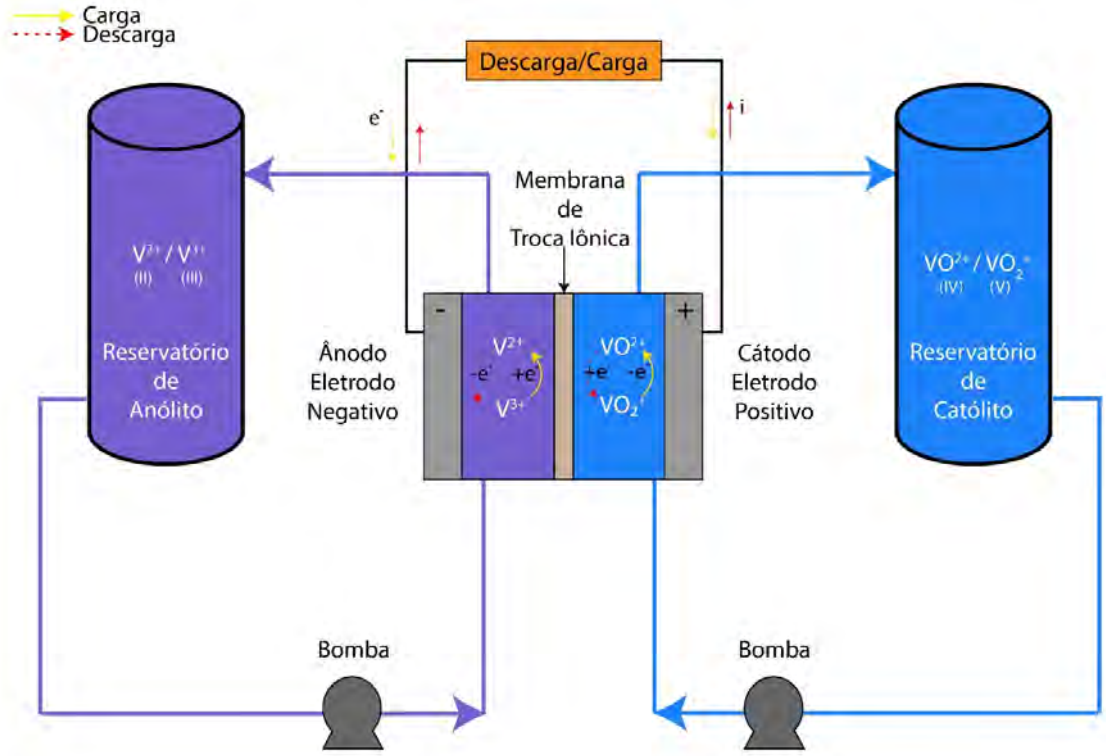
$$VO_2^{+} + 2\,H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O \qquad (E°= +1{,}00 \text{ V vs. SHE}) \qquad (10)$$

Reação Global:

$$VO^{2+} + V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons VO_2^{+} + V^{2+} \qquad (E°= +1{,}26 \text{ V vs. SHE}) \qquad (11)$$

O sistema de bateria de fluxo redox de vanádio apresenta uma tensão por célula de 1,26 V e diferente da bateria de bromo polissulfeto apresenta uma cinética rápida o suficiente sem necessitar de catalisador e por apresentar 4 espécies eletroativas $V^{2+}/V^{3+}//VO^{2+}/VO_2^{+}$, elimina os efeitos negativos de possíveis contaminações cruzadas. Um dos desafios é sua baixa densidade energética atingindo 25 a 30 $Wh\ Kg^{-1}$ e estabilidade térmica fora da faixa de -5 °C e 60 °C. A Figura 6 traz um diagrama de uma bateria redox de vanádio.

Figura 6 – Esquema da bateria redox de vanádio.



Fonte: Autor adaptado de Kazacos, Cheng e Skyllas-Kazacos (1990)

3.5 ELETRÓLITO

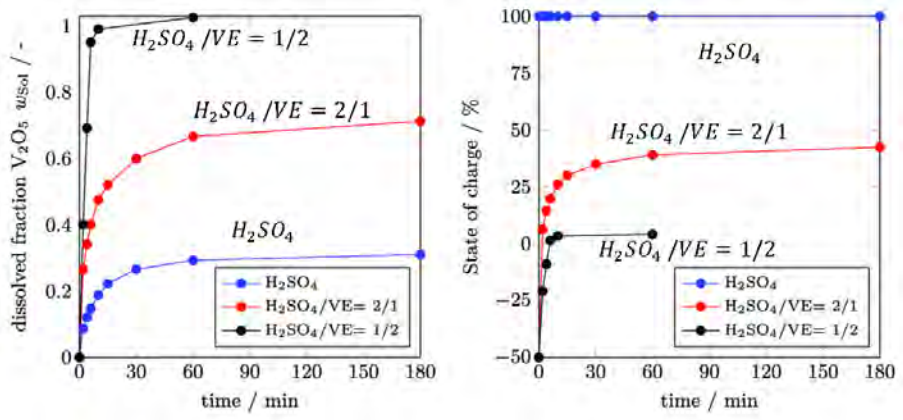
A concentração de vanádio do eletrólito é de suma importância para a densidade de energia da bateria de fluxo redox de vanádio (VRFB), fator limitado principalmente pela solubilidade dos íons de vanádio e a estabilidade a temperatura. Várias rotas foram desenvolvidas para fabricar os eletrólitos de vanádio de $VOSO_4$ ou V_2O_5 visando otimizar e ser mais econômica. Devido à baixa solubilidade de pentóxido de vanádio em H_2SO_4 foram desenvolvidos diferentes eletrólitos de vanádio para ser utilizados na bateria de fluxo redox (ARTHUSO et al., 2020; DASSISTI et al., 2016; LI et al., 2011; NOACK et al., 2015).

Os primeiros eletrólitos propostos foram pela solubilização de V_2O_5 por meio da reação com dióxido de enxofre para ser obtido VO^{2+} em ácido sulfúrico e por meio da eletrólise do pentóxido para produção da mistura V^{+3}/V^{+4} (RYCHCIK; SKYLLAS-KAZACOS, 1988; SKYLLAS-KAZACOS; MENICTAS; KAZACOS, 1996).

No estudo realizado por Martin, Schafner e Turek (2020), foi observada a dificuldade de dissolução de pentóxido de vanádio por meio de ácido sulfúrico H_2SO_4 puro como solvente quando comparado com o uso de um eletrólito de vanádio comercial equimolar de V^{3+} e VO^{2+} e uma mistura de ambos.

Além disso os ensaios realizados também demonstram que apesar de o uso total ou parcial do eletrólito apresentar uma melhor dissolução do pentóxido o estado de carga obtido gerou resultados piores como pode ser observado na Figura 7 a seguir.

Figura 7 – Esquema da bateria redox de vanádio.



Fonte: Martin, Schafner e Turek (2020)

3.5.1 Mistura de ácidos em meio aquoso

Com o desafio de aumentar a solubilidade de vanádio para VRFB foram desenvolvidos estudos para entender os fatores que influenciam na solubilidade do vanádio nos quais constatou-se que o ácido no eletrólito influencia profundamente tanto a solubilidade quanto a estabilidade (CHOI et al., 2017; VYNNYCKY; ASSUNÇÃO, 2020).

Além disso, a concentração de ácido livre no eletrólito influencia as reações secundárias e a estabilidade térmica a altas temperaturas nos eletrólitos de VO_2^+ (YUAN et al., 2019; ZHAO et al., 2019).

Partindo deste conhecimento eletrólitos compostos da mistura dos eletrólitos suporte de HCl e H_2SO_4 foram desenvolvidos como demonstrado no artigo de Li et al. (2011). As Tabelas Tabela 2 e 3 a seguir foram elaboradas de forma a demonstrar a estabilidade dos íons de vanádio nas soluções estudadas.

Tabela 2 – Estabilidade de soluções de sulfato de V^{n+}*

V^{n+}	V^{n+}/M	Sulfato total /M	T $/^{\circ}C$	Tempo para precipitar
V^{2+}	2,0	5,0	-5	Estável (>10 dias)
	2,0	5,0	25	Estável (>10 dias)
	2,0	5,0	40	Estável (>10 dias)
V^{3+}	2,0	5,0	-5	Estável (>10 dias)
	2,0	5,0	25	Estável (>10 dias)
	2,0	5,0	40	Estável (>10 dias)
VO^{2+}	2,0	5,0	-5	18 horas
	2,0	5,0	25	95 horas
	2,0	5,0	40	Estável (>10 dias)
VO_2^+	2,0	5,0	-5	Estável (>10 dias)
	2,0	5,0	25	Estável (>10 dias)
	2,0	5,0	40	95 horas

* As concentrações iônicas estimadas com base na preparação do eletrólito

Fonte: Li et al. (2011)

Tabela 3 – Estabilidade de soluções da mistura sulfato-cloreto de V^{n+}*

V^{n+}	V^{n+}/M	Sulfato total /M	Cl^-/M	T $/°C$	Tempo para precipitar
	3,0	3,0	6,0	-5	Estável (>10 dias)
	2,5	2,5	6,0	-5	Estável (>10 dias)
V^{2+}	2,5	2,5	6,0	25	Estável (>10 dias)
	2,5	2,5	6,0	40	Estável (>10 dias)
	3,0	3,0	6,0	40	Estável (>10 dias)
	3,0	3,0	6,0	-5	192 hr (8 dias)
	2,5	2,5	6,0	-5	Estável (>10 dias)
V^{3+}	2,5	2,5	6,0	25	Estável (>10 dias)
	2,5	2,5	6,0	40	Estável (>10 dias)
	3,0	3,0	6,0	40	Estável (>10 dias)
	3,0	3,0	6,0	-5	Estável (>10 dias)
	2,5	2,5	6,0	-5	Estável (>10 dias)
VO^{2+}	2,5	2,5	6,0	25	Estável (>10 dias)
	2,5	2,5	6,0	40	Estável (>10 dias)
	3,0	3,0	6,0	40	Estável (>10 dias)
	3,0	3,0	6,0	-5	Estável (>10 dias)
	2,5	2,5	6,0	-5	Estável (>10 dias)
	2,5	2,5	6,0	25	Estável (>10 dias)
VO_2^+	2,5	2,5	6,0	40	Estável (>10 dias)
	3,0	3,0	6,0	40	Estável (>10 dias)
	2,7 VO_2^+ + 0,3 VO^{2+}	3,0	6,0	50	Estável (>10 dias)

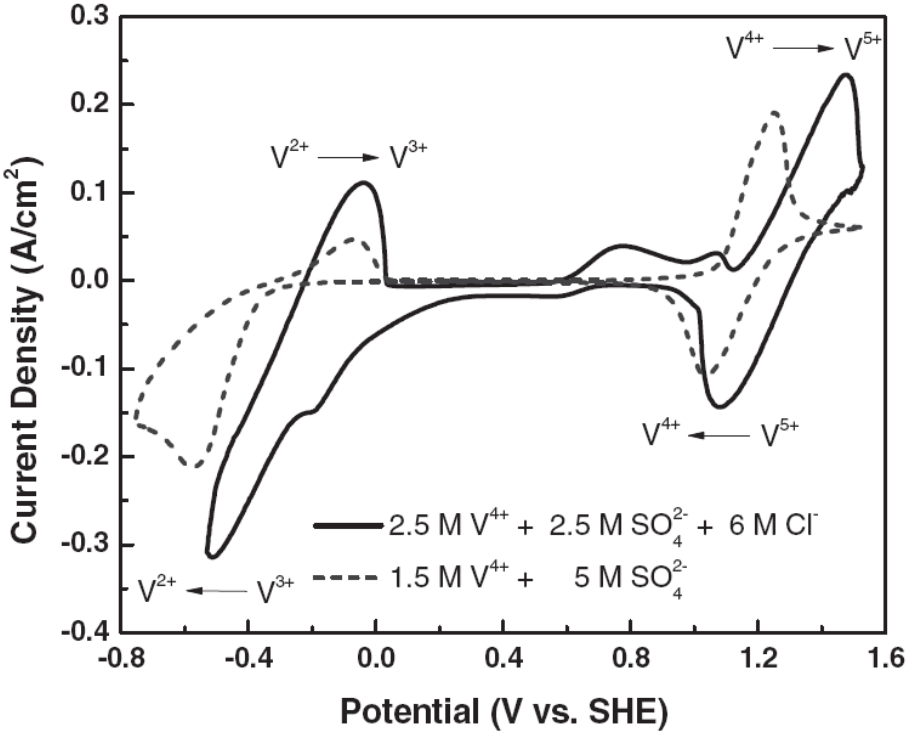
* As concentrações iônicas estimadas com base na preparação do eletrólito

Fonte: Li et al. (2011)

Partindo dos dados apresentados acima é observado que para as soluções de mistura de 2,5 M SO_4^{-2} e 6 M de Cl^- os íons de vanádio se mantiveram estáveis sem precipitação durante o período analisado para as temperaturas de -5 a 40 °C (WANG, K. et al., 2018).

Com o intuito de se obter mais informações sobre a otimização desta mistura foi feito também a voltametria cíclica indicada na Figura 8 na qual é possível observar maior pico de corrente quando comparado com o sistema de eletrólito de sulfato. A reversibilidade eletroquímica dos pares redox na solução mista é semelhante à da solução de sulfato, exceto que há uma pequena mudança em direção a um potencial mais alto para ambos V^{2+}/V^{3+} e V^{4+}/V^{5+} no sistema de ácido misto (LI et al., 2011).

Figura 8 – Voltamograma cíclico em um eletrodo de feltro de grafite e varredura foi realizada em temperatura ambiente a uma taxa de varredura de 0,5 mV/s.



Fonte: Li et al. (2011)

3.6 ADITIVOS

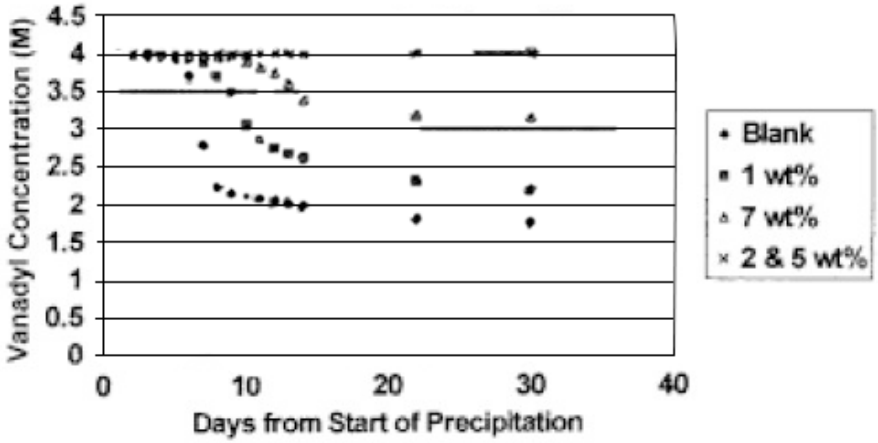
A tecnologia da utilização de aditivos eletrolíticos tem gerado grande interesse devido aos efeitos de melhoria de propriedades, visando redução de custos e otimização do sistema onde são aplicados. Aditivos inibidores de precipitação podem ser classificados em três categorias, agente de dispersão, que diminui a força de atração entre partículas, agente complexante, que possibilitam a formação de complexos com um dos íons envolvidos na precipitação, e agente limiar que tem a capacidade de inibir a precipitação de certos compostos em uma base não estequiométrica (CAO et al., 2018; MARTIN; SCHAFNER; TUREK, 2020).

Vários aditivos têm sido sugeridos visando melhorar o desempenho e a estabilidade do eletrólito de vanádio, como Shen et al. (2015) que propõem a utilização de íons de antimônio Sb^{3+} no eletrólito negativo devido a seu baixo custo, boa condutividade e sua significante atividade eletrocatalítica. Para avaliar os efeitos de antimônio no anólito de bateria de fluxo de vanádio, Shen et al. (2015) prepararam um eletrólito pela dissolução eletrolítica de pentóxido de vanádio

e adicionou-se $SbCl_3$. Com o intuito de avaliar o desempenho do aditivo foram feitos testes de voltametria cíclica e carga-descarga. Partindo dos dados obtidos observou-se a melhora da performance da bateria e com quantidades apropriadas de Sb^{3+} tem-se a redução do intervalo do pico de potencial, o aumento do pico de corrente e menor resistência a transferência de carga.

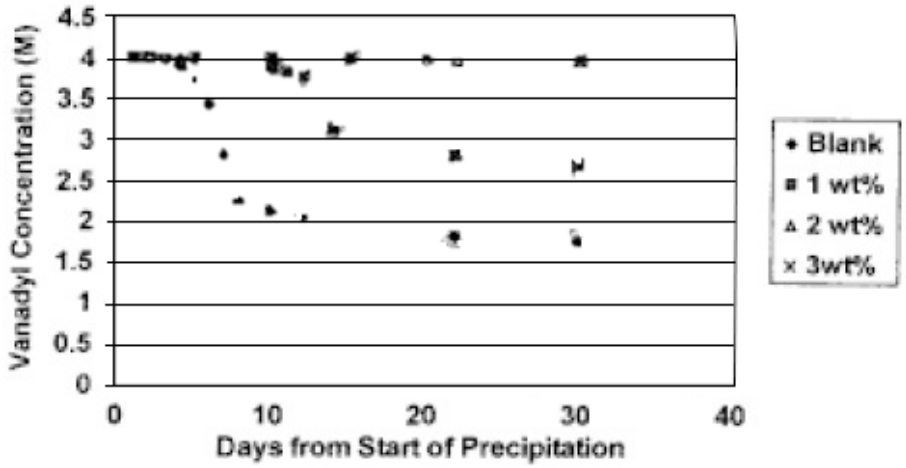
Com o objetivo de se melhorar a densidade energética da bateria de fluxo redox de vanádio Skyllas-Kazacos, Peng e Cheng (1999) avaliaram o uso de K_2SO_4 e hexametafosfato de sódio como inibidores de precipitação visando estabilizar eletrólitos de vanadil supersaturados em H_2SO_4 sendo os resultados das adições apresentados nas Figuras 9 e 10 pode ser observado o efeito de sulfato de potássio como inibidor de precipitação.

Figura 9 – Efeito da adição de K_2SO_4 na precipitação de 4 M de sulfato de vanadil em 3 M de H_2SO_4 a 4 °C.



Fonte: Skyllas-Kazacos, Peng e Cheng (1999)

Figura 10 – Efeito da adição de hexametafosfato de sódio na precipitação de 4 M de sulfato de vanadil em 3 M de H_2SO_4 a 4 °C.

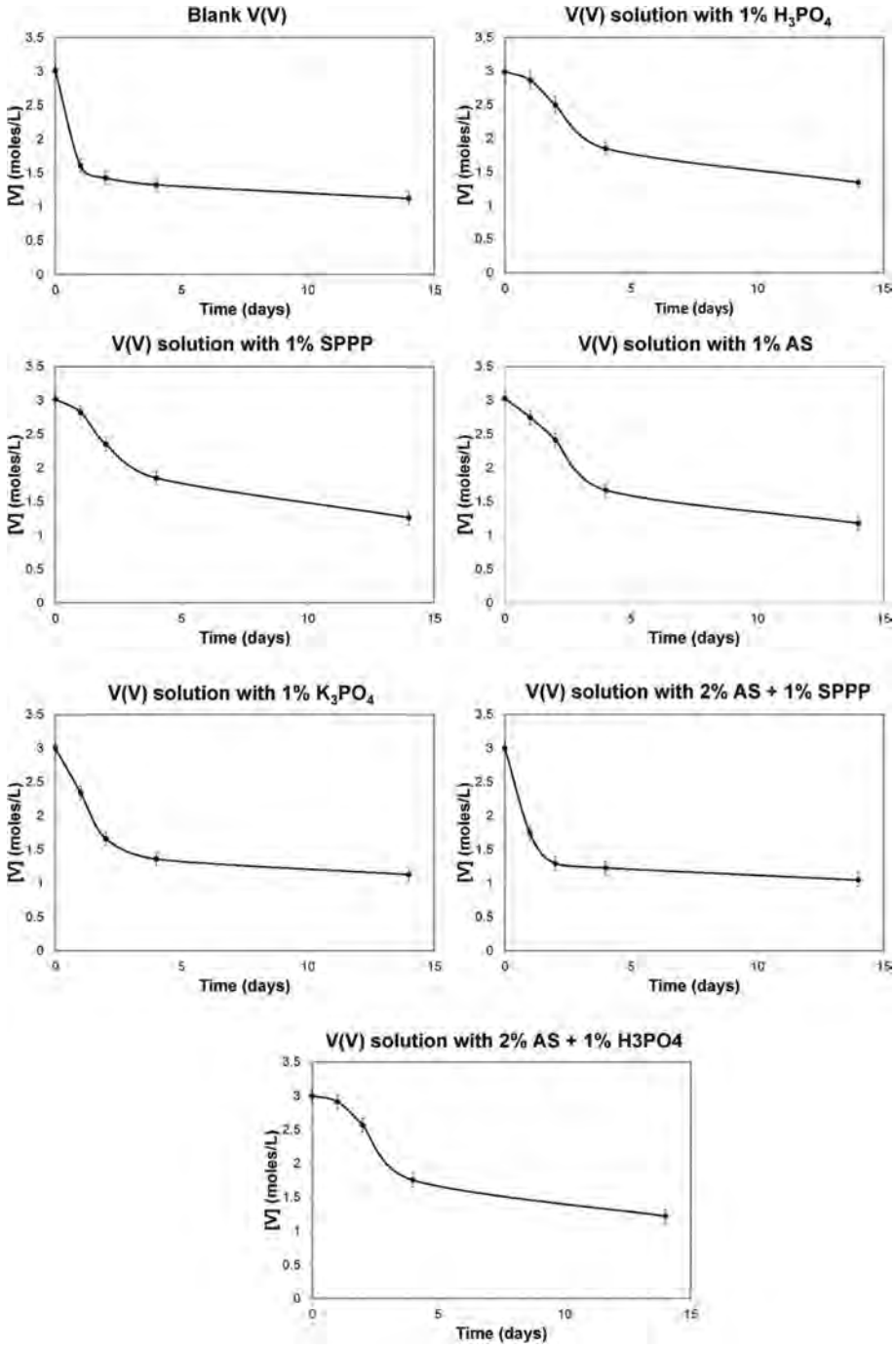


Fonte: Skyllas-Kazacos, Peng e Cheng (1999)

Com base nas Figuras 9 e 10 pode ser observado que uma solução supersaturada com 4 M de sulfato de vanadil com concentração de ácido sulfúrico de 3 M apresentou um período de indução de 22 dias a 4 °C sem aditivos e com a presença 2 e 5% massa de K_2SO_4 ou 3% massa de hexametafosfato de sódio a solução apresentou estabilidade sem precipitar no período de 30 dias (SKYLLAS-KAZACOS; PENG; CHENG, 1999).

Tendo em vista a dificuldade de manter o eletrólito estável em uma maior gama de temperaturas Roe, Menictas e Skyllas-Kazacos (2016) desenvolveram o estudo do uso de aditivos inorgânicos H_3PO_4, pentapolifosfato de sódio (SPPP), fosfato de potássio (KP), sulfato de amônio (A) e AS+H_3PO_4 para estabilização de soluções supersaturadas de vanádio perante a precipitação pela temperatura. Na Figura 11 é possível observar o retorno da solução em função a um estado saturado do tempo (ROE; MENICTAS; SKYLLAS-KAZACOS, 2016).

Figura 11 – Curvas de concentração vs. tempo para precipitação de soluções 3 M VO_2^+ em 5 M de sulfatos totais a 50 °C.

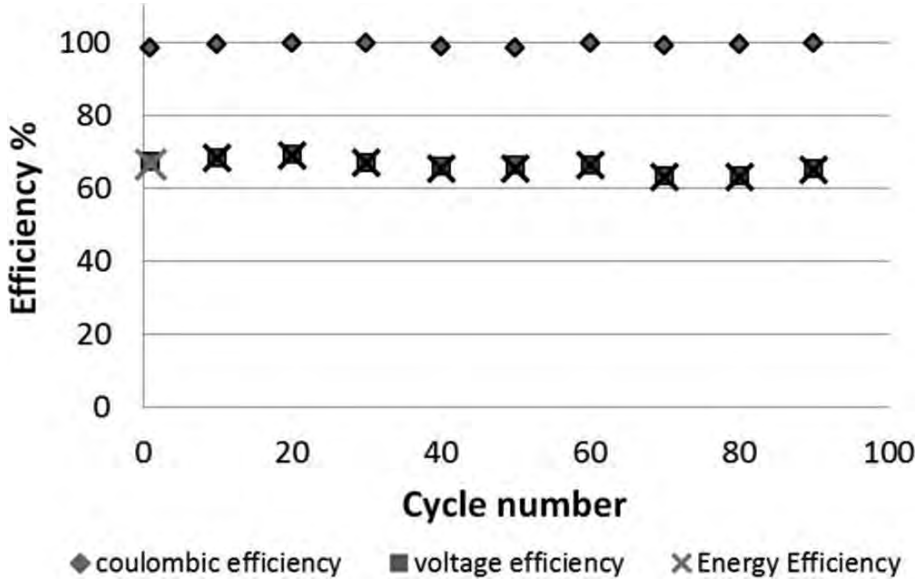


Fonte: Roe, Menictas e Skyllas-Kazacos (2016)

Foi observado a eficácia dos aditivos H_3PO_4, SPPP, AS e AS+H_3PO_4 por terem mantido a concentração de VO_2^+ acima de 1 M, como a solução sem os aditivos, pórem todos os ensaios demonstram uma queda na concentração de ao menos 33% no período de 5 dias. Também foi

feito o estudo do efeito dos aditivos na funcionalidade da bateria sendo a Figura 12 a compilação dos resultados da eficiência coulômbica e a eficiência de tensão e energia.

Figura 12 – Eficiências coulômbica, tensão e energética versus número do ciclo para célula de fluxo redox de vanádio, usando eletrólito com 3 M vanádio em 5 M de sulfato total com 1% de H_3PO_4 +2% sulfato de amônio em massa como aditivos.



Fonte: Roe, Menictas e Skyllas-Kazacos (2016)

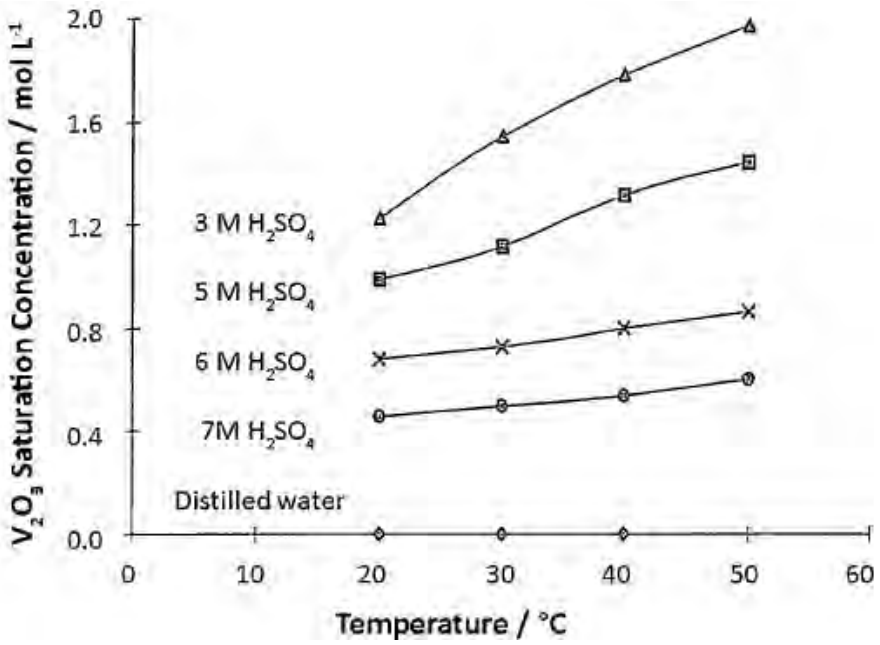
Murugesan et al. (2021) propuseram o estudo do uso de aditivos para ajustar a solvatação do vanádio. Foram definidos $MgCl_2$ e $(NH_4)HPO_4$ como os aditivos para introduzir competição catiônica e coordenação aniônica com o intuito de alterar a solvatação de vanádio e impedir a nucleação de pentóxido de vanádio. Sendo utilizado concentração menor de 0,1 M dos aditivos gerou-se uma estabilidade térmica e habilitando a temperatura de operação dentro da faixa de -5 a 50 °C bem como uma melhora na performance eletroquímica como um aumento na densidade energética de 30% em relação aos eletrólitos tradicionais.

3.7 COMPOSTOS CONTENDO VANÁDIO

Em seu artigo Skyllas-Kazacos et al. (2016) fazem uma revisão sobre a bateria de fluxo redox de vanádio onde abordam tópicos importantes como a solubilidade de óxidos de vanádio, a preparação de eletrólitos e outros tipos de eletrólitos que podem ser aplicados para a VRFB. Focando na solubilidade de óxidos de vanádio apresenta as Figuras 13 e 14 nas quais são apresentados dados sobre os efeitos da temperatura e concentração de ácido sulfúrico sobre

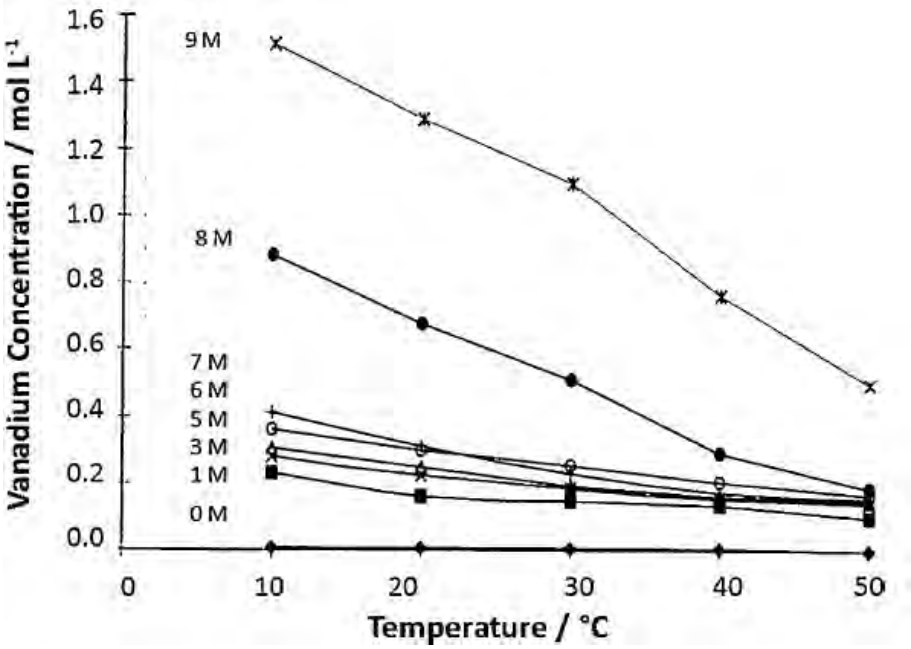
a concentração de saturação de vanádio V_2O_3 e V_2O_5 (SKYLLAS-KAZACOS; MENICTAS; KAZACOS, 1996).

Figura 13 – Efeito da temperatura na concentração de saturação de vanádio V_2O_3 obtido pela dissolução de V_2O_3 em várias concentrações de H_2SO_4.



Fonte: Skyllas-Kazacos et al. (2016)

Figura 14 – Efeito da temperatura na solubilidade de V_2O_5 em várias concentrações de H_2SO_4.



Fonte: Skyllas-Kazacos et al. (2016)

Partindo dos dados apresentados nas figuras acima pode-se observar a solubilidade de pentóxido de vanádio na temperatura de 10 °C foi a maior para todas as temperaturas e para uma mesma concentração o aumento da temperatura impacta negativamente na solubilidade de VO_2^+. Vale ressaltar que em temperaturas mais altas a solubilidade também aumenta para as demais valências.

3.8 TEMPERATURA

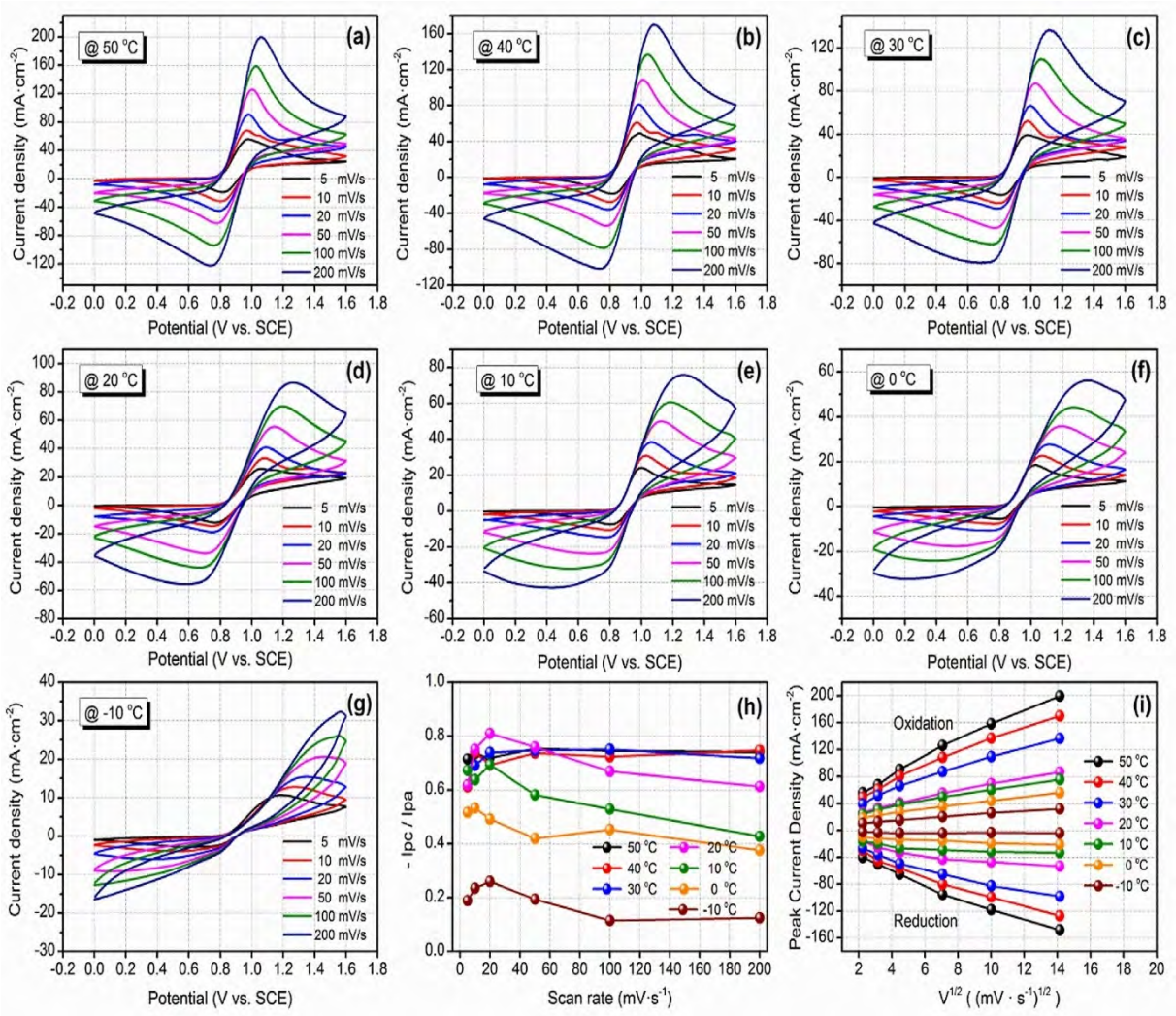
Um dos fatores de grande impacto na solubilidade de vanádio é a temperatura tendo em vista que esta impacta a estabilidade da solução que gera assim a necessidade de um controle térmico mais robusto e assim mais custoso.

A solubilidade dos íons de vanádio e a estabilidade térmica variam conforme o estado oxidativo dos íons de vanádio. Segundo Kazacos, Cheng e Skyllas-Kazacos (1990) quando atinge uma concentração molar de 2 M de vanádio em solução de ácido sulfúrico 5 M V^{2+}, V^{3+}, VO^{2+} precipitaram em temperaturas abaixo de 10 °C enquanto VO_2^+ manteve-se estável em temperaturas inferiores a 40 °C. De forma a se aprofundar este conhecimento Xiao et al. (2016) demonstraram o estudo sobre os efeitos da temperatura nesses eletrólitos e $V^{3.5+}$ com

concentração de 1,5 M de vanádio em uma amplitude térmica de -35 °C a 50 °C. Foi evidenciado que na temperatura de -35 °C todas as soluções precipitaram ou congelaram, já na faixa de -20 °C a -25 °C todas se mantiveram estáveis por 48 horas. Os dados obtidos estão demonstrados nas Figuras 15 e 16.

Também foi observado que as soluções de V^{2+}, V^{3+} e $V^{3.5+}$ que haviam precipitado devido a exposição a temperaturas abaixo de 20 °C podem ser ressolubilizadas com o aumento da temperatura. Quando focado no VO_2^+ nas temperaturas acima de 30 °C constatou-se que este precipita acima de 35 °C e ao reduzir a temperatura não possibilitou a ressolubilização tendo em vista que a precipitação é causada pela reação de desprotonação. Juntamente foi demonstrado que a temperatura afeta as propriedades eletroquímicas dos eletrólitos positivo e negativo e o aumento de temperatura gera um acréscimo na condutividade e decréscimo na viscosidade. Além disso a temperatura influencia mais a transferência de carga do que a difusão de forma que altas temperaturas melhorem a atividade eletroquímica dos eletrólitos.

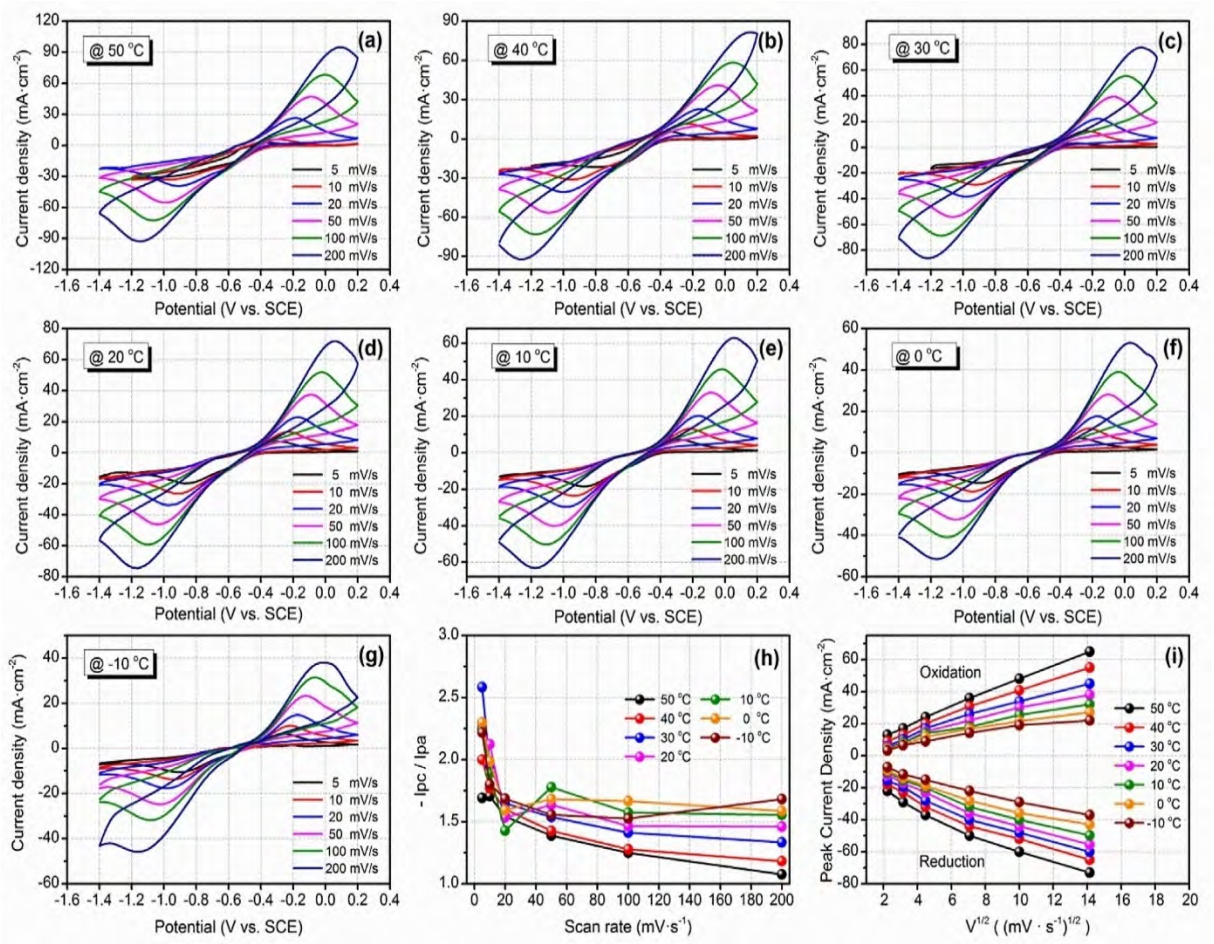
Figura 15 – Curvas CV de par redox VO^{2+}/ VO_2^+ de (a) a (g) 50 °C a -10 °C com diferentes taxas de varredura; (h) Valores de i_p^c/i_p^a com diferentes taxas de varredura em diferentes temperaturas; (i) Gráficos de densidade de pico de corrente versus a raiz quadrada das taxas de varredura em diferentes temperaturas.



Fonte: Xiao et al. (2016)

Com base na Figura 15 é possível observar que para o par do eletrólito positivo os picos anódicos i_p^a e catódico i_p^c as densidades de corrente do par VO^{2+} / VO_2^+ diminuíram aparentemente com a diminuição da temperatura. Além disso, a distância entre os picos de potencial de redução e oxidação aumenta com a diminuição da temperatura. Estes dados sugerem que a atividade e reversibilidade do eletrólito são afetados pela temperatura e com o aumento desta facilita a reação redox do par VO^{2+}/ VO_2^+.

Figura 16 – Curvas CV de par redox V^{2+}/ V^{3+} de (a) a (g) 50 °C a -10 °C com diferentes taxas de varredura; (h) Valores de i_p^c/i_p^a com diferentes taxas de varredura em diferentes temperaturas; (i) Gráficos de densidade de pico de corrente versus a raiz quadrada das taxas.

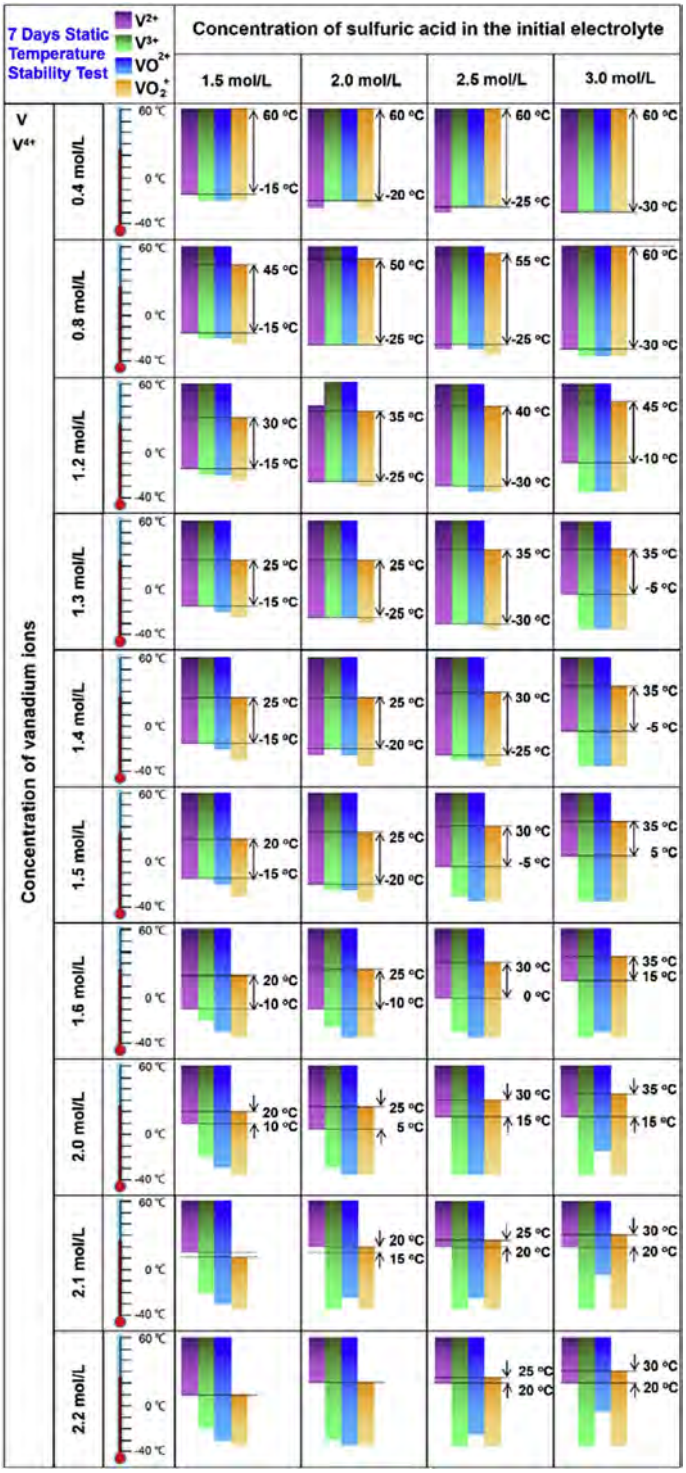


Fonte: Xiao et al. (2016)

Para o par de eletrólito negativo V^{2+}/ V^{3+} representado na Figura 16 apresenta uma tendência de variação similar ao par positivo com os picos de oxidação e redução diminuindo com a temperatura, mas o pico de oxidação é menor que o de redução, oposto ao apresentado no par positivo. A distância entre os picos de potencial de redução e oxidação diminuiu com a redução da temperatura. Assim apresenta uma tendência de variação similar ao par positivo com os picos de oxidação e redução diminuindo com a temperatura, mas o pico de oxidação é menor que o de redução, oposto ao apresentado no par positivo. A distância entre os picos de potencial de redução e oxidação diminuem com a redução da temperatura. Assim, estes resultados também sugerem que a atividade e reversibilidade do anólito tendem a aumentar com o incremento da temperatura

Em seu artigo Ke Wang et al. (2018) aprofunda o estudo sobre o efeito da temperatura em soluções com concentrações de vanádio e H_2SO_4 demonstrado na Figura 17 a seguir onde pode-se observar que para concentrações de vanádio os eletrólitos V^{2+}, V^{3+}, VO^{2+} e VO_2^+ até 1,5 M se mantêm estáveis para uma variação de temperaturas entre 25 e -5 °C para diferentes concentrações de ácido sulfúrico, todavia, para concentrações maiores de vanádio no eletrólito, necessárias para uma maior densidade energética, a faixa de temperatura onde o eletrólito se mantêm estável também diminui e necessita de maiores concentrações de ácido sulfúrico, de forma a impactar o uso em baterias de fluxo de vanádio fora destas Temperaturas (SKYLLAS-KAZACOS; MENICTAS; KAZACOS, 1996; WANG, K. et al., 2018).

Figura 17 – Faixas de temperatura em que os eletrólitos de V^{2+}, V^{3+}, VO^{2+} e VO_2^+ podem ser simultaneamente estáveis com diferentes concentrações totais de vanádio (0,4 M a 2,2 M) e concentrações de ácido sulfúrico (eletrólito VO^{2+} inicial, 1,5 M a 3,0 M).



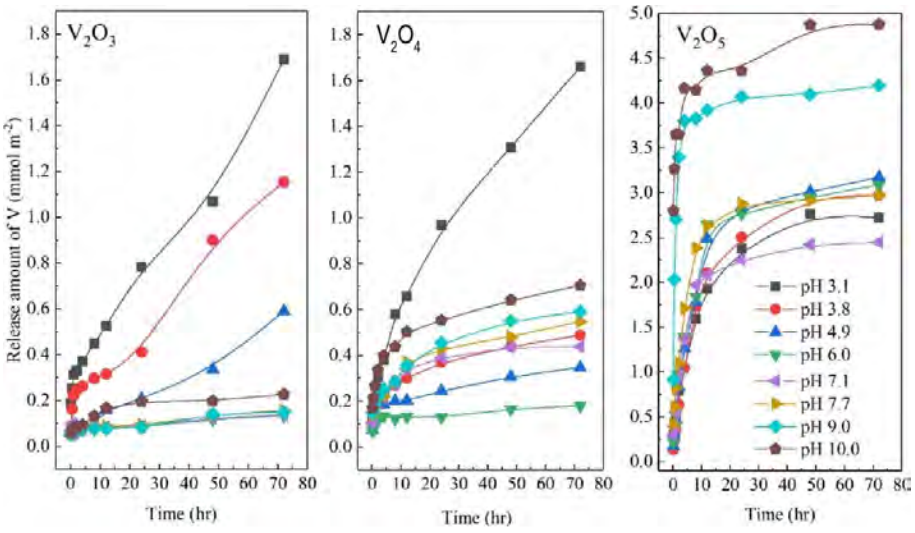
Fonte: Ke Wang et al. (2018)

3.9 INFLUÊNCIA DO pH

As dissoluções dos óxidos de vanádio (V_2O_3, V_2O_4 e V_2O_5) são importantes para produção de eletrólitos de vanádio, principalmente a dissolução de V_2O_5. O pH, temperatura e dosagem de óxidos de vanádio participam de forma importante na razão de dissociação de vanádio da dissolução de óxidos de vanádio (V_2O_3, V_2O_4 e V_2O_5). Um comportamento semelhante a dissociação promovida por prótons de vanádio foi observado por V_2O_3 e V_2O_4. Em geral, soluções ácidas são mais benéficas para dissociação de vanádio que soluções básicas. Entretanto, para V_2O_5, condições básicas fortes (pH 9,1 e 10,0) favorecem a dissociação de vanádio (HU; YUE; PENG, 2018).

A dissociação de vanádio e sua cinética em meios com pH variando de 3,1 a 10 para as fontes de vanádio de trióxido de vanádio V_2O_3, óxidos de V_2O_4 e pentóxido de vanádio V_2O_5. Na Figura 18 a seguir são apresentados os dados obtidos (HU; YUE; PENG, 2018).

Figura 18 – Níveis de dissociação acumulada de vanádio total dependentes do pH vs. tempo da dissolução de V_2O_3, V_2O_4 e V_2O_5.



Fonte: Adaptado de Hu, Yue e Peng (2018)

Pode ser observado que V_2O_3 e V_2O_4 são beneficiados pelo meio ácido para dissociação de vanádio enquanto para o V_2O_5 apresenta maior dissociação de vanádio total em meios mais básicos. A razão de dissociação de vanádio dos três óxidos com a variação de temperatura também foi estudada e a Tabela 4 a seguir traz os dados obtidos.

Tabela 4 – Taxas de dissociação de vanádio dependentes da temperatura da dissolução de óxidos de vanádio (V_2O_3, V_2O_4 e V_2O_5) por 0-8 hr (unidade:10^{-2} mmol/(m^2·hr))

	V_2O_3			V_2O_4			V_2O_5		
	pH 3,8	pH 6,0	pH 7,4	pH 3,8	pH 6,0	pH 7,4	pH 3,8	pH 6,0	pH 7,4
298,15 K	2,01	0,266	0,632	1,11	0,682	1,44	15,9	13,9	2,74
308,15 K	2,27	0,793	1,35	1,68	0,787	2,38	64,6	29,6	28,6
323,15 K	8,68	2,97	7,43	4,89	6,85	5,12	104	40,7	47,7

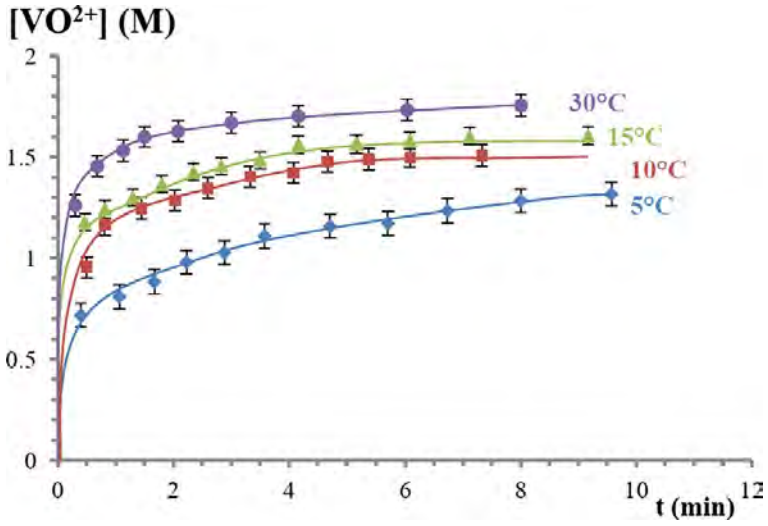
Fonte: Hu, Yue e Peng (2018)

Partindo dos dados na tabela acima, a dissociação de vanádio aumenta com o aumento da temperatura e para cada pH avaliado mostrou apresentou um comportamento diferente de forma a não ter assim uma relação direta entre a taxa de dissociação de vanádio com o pH.

3.10 DISSOLUÇÃO

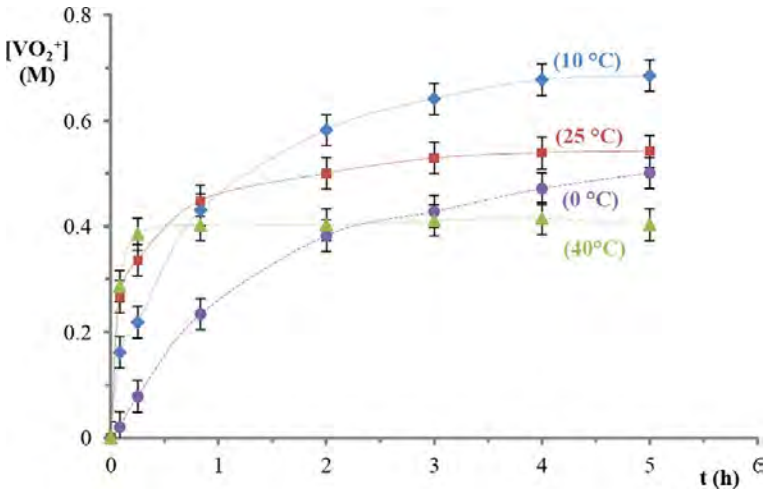
El Hage et al. (2019) demonstraram a cinética de dissolução de sulfato de vanadila $VOSO_4 \cdot xH_2O$ e pentóxido de vanádio V_2O_5 em ácido sulfúrico H_2SO_4 3 M e água deionizada submetidos a ensaios com temperaturas constantes mantidos em reator termorregulado e agitação magnética constante durante o experimento. Foram constatadas que a agitação de 500 rpm e tamanho de partícula menores que 315 μm de diâmetro de partícula auxilia na cinética da dissolução. Primeiramente avaliaram a influência da temperatura sendo ensaios com variação de 5 a 30 °C para $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ e de 0 a 40 °C para V_2O_5 sob agitação de 500 rpm como pode ser observado nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Evolução temporal da concentração de VO^{2+} liberado pela dissolução de $VOSO_4 \cdot {}_5H_2O$ nas temperaturas de 5 a 30 °C.



Fonte: El Hage et al. (2019)

Figura 20 – Evolução temporal da concentração de VO_2^+ liberado pela dissolução de pentóxido de vanádio.



Fonte: El Hage et al. (2019)

É possível ser observado a partir da Figura 19 que sulfato de vanadil apresenta rápida dissolução até ser atingido o equilíbrio com aproximadamente 10 minutos para todas as temperaturas analisadas sendo a maior concentração de vanádio obtida a de 1,7 M no equilíbrio sob a temperatura de 30 °C. De mesmo modo ao analisar a Figura 20 é possível observar que pentóxido de vanádio apresenta comportamento semelhante de dissolução, porém muito mais

longo necessitando 5 horas para atingir o equilíbrio chegando a uma concentração de 0,7 M a 10 °C.

3.11 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Uma célula a combustível é um dispositivo que gera eletricidade por meio de uma reação eletroquímica de oxirredução de forma semelhante as baterias, porém com reservatório de energia externo. A célula a combustível é composta por um anodo onde ocorre a oxidação do combustível, um cátodo com a redução de um oxidante e uma membrana eletrolítica tendo como combustível normalmente hidrogênio (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004). Com o atual estado da arte desta tecnologia existem alguns modelos de células a combustível em nível comercial, sendo elas a célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC), a célula a combustível de óxido sólido (SOFC), a célula a combustível alcalina (AFC) e a célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC) (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004).

3.11.1 Célula a combustível de vanádio

A célula a combustível de vanádio foi primeiramente proposta por Kaneko et al. (1992) e estudada por Menictas e Skyllas-Kazacos (2011). Este sistema apresenta uma mescla entre a célula a combustível de hidrogênio tradicional e a bateria de fluxo de vanádio, utilizando um eletrólito de V^{2+} como o anólito e oxigênio como o católito do sistema seguindo as reações apresentadas a seguir onde pode-se atingir um potencial por célula de 1,49 V. A Figura 21 apresenta um diagrama de uma célula a combustível de vanádio (KANEKO et al., 1992; MENICTAS; SKYLLAS-KAZACOS, 2011).

Ânodo - Eletrodo negativo:

$$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^{-} \qquad (E°= -0{,}26 \text{ V vs. SHE}) \qquad (12)$$

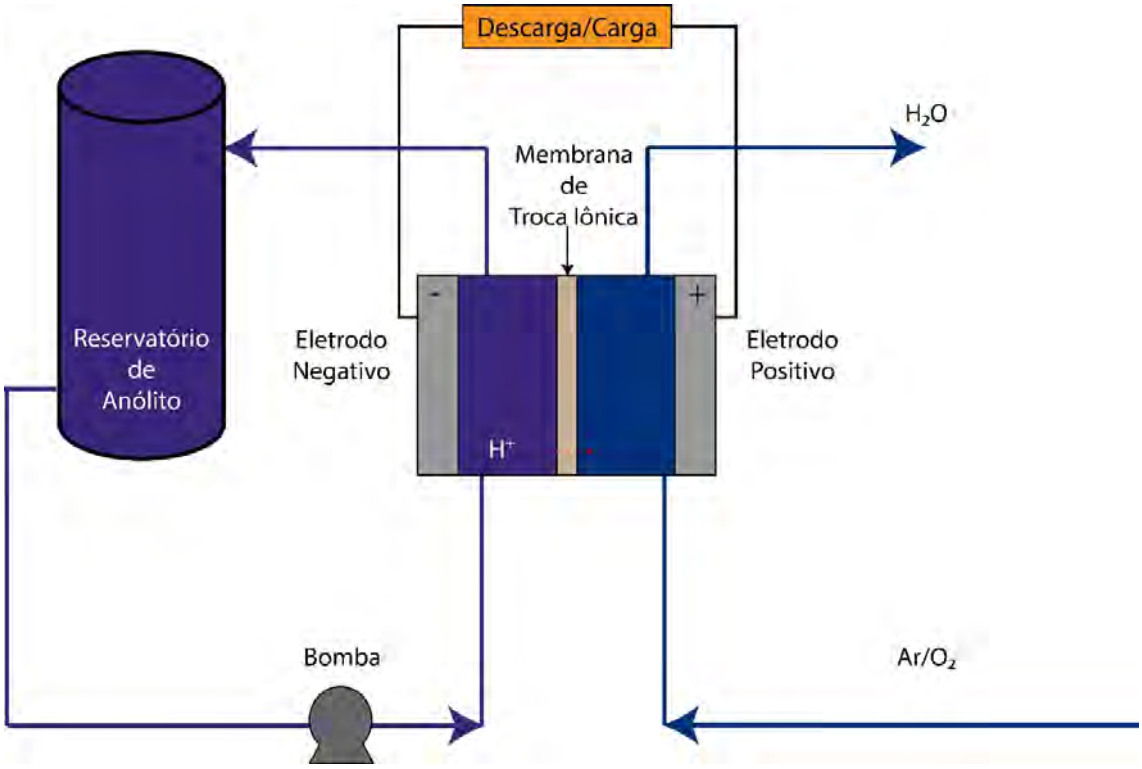
Cátodo - Eletrodo positivo:

$$\frac{1}{2} O_2 + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightleftharpoons H_2O \qquad (E°= +1{,}23 \text{ V vs. SHE}) \qquad (13)$$

Reação Global:

$$4\,V^{2+} + O_2 + 4\,H^{+} \rightleftharpoons 4\,V^{3+} + 2\,H_2O \qquad (E°= +1{,}49 \text{ V vs. SHE}) \qquad (14)$$

Figura 21 – Evolução temporal da concentração de VO_2^+ liberado pela dissolução de pentóxido de vanádio.



Fonte: Autor adaptado de Kaneko et al. (1992)

3.12 CARACTERIZAÇÃO

3.12.1 Espectroscopia UV/Vis

A espectrofotometria UV/Vis é fundamentada na medida da absorbância ou transmitância de radiação que atravessa uma solução a ser analisada, nessa técnica a luz de uma lâmpada é dispersada por um prisma ou difracionada por um monocromador de grade, absorvida pela substância em solução, possibilitando a variação do comprimento de onda dentro do espectro de 200 a 1000 nm.

Por meio da Lei de Bouguer-Lambert-Beer Equação 15 a seguir, pode-se utilizar a absorbância de uma solução diluída de um ou mais componentes como parâmetro quantitativo com base no comprimento de onda.

$$A_{\tilde{\nu}} = \varepsilon_{\tilde{\nu}}.c.d \tag{15}$$

Onde,

$A_{\tilde{\nu}}$ é a absorbância,

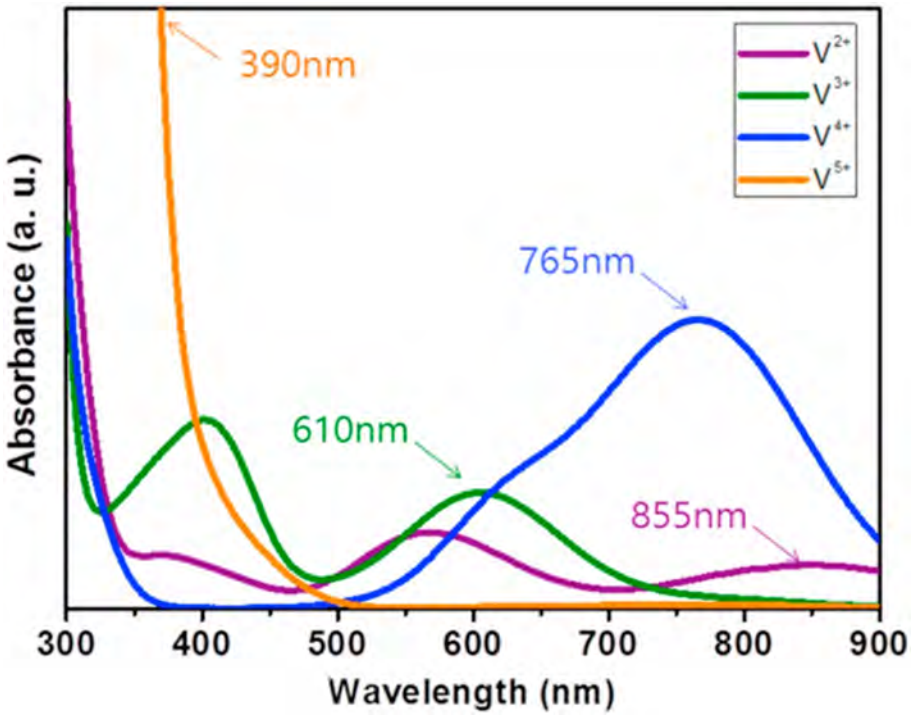
c é a concentração em $mol\ L^{-1}$,

D é o caminho ótico em cm,

$\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ é o coeficiente de extinção molar em $mol^{-1}\ cm^{-1}$

A Figura 22 traz o espectro UV de eletrólitos de vanádio 2 M, em diferentes valências, diludas em 1/20 com água deionizada, onde é possível observar o comprimento de onda característico de cada valência.

Figura 22 – Espectro UV de eletrólitos de vanádio em diferentes valências.



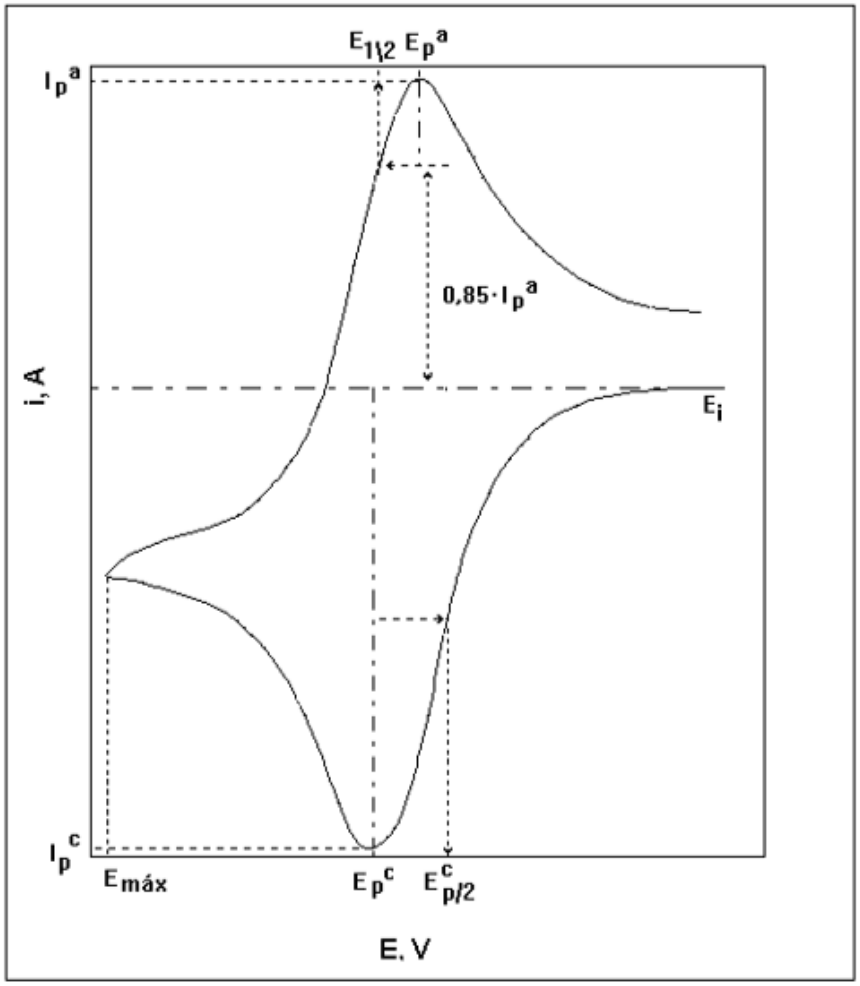
Fonte: Choi et al. (2017)

3.12.2 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica é baseada na medida de corrente como função do potencial aplicado, através de uma varredura cíclica e é comumente aplicada para estudar o comportamento eletroquímico do material a ser estudado por meio do registro da corrente pela ciclagem de potencial entre dois limites escolhidos. A perturbação rápida do potencial do eletrodo de trabalho

em relação ao eletrodo de referência é conseguida por meio de um equipamento eletrônico denominado potenciostato.

Figura 23 – Voltamograma cíclico padrão.



Fonte: ETT (1999)

Onde,

E_p^a é Potencial de pico anódico;

E_p^c é Potencial de pico catódico;

$E_{p/2}$ é Potencial de meio pico;

$E_{1/2}$ é 0,85 $i_p^a \rightarrow E_{1/2}$;

$E_{máx}$ é Potencial de inversão;

i_p^a é Densidade de corrente anódico;

i_p^c é Densidade de corrente catódico;

n é o número de elétrons envolvidos.

Com base nos voltamogramas cíclicos é possível relacionar os dados obtidos com o mecanismo das espécies eletroativas sendo as principais reações reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis. Destas reações, as reversíveis são rápidas o suficiente mantendo o equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas nas superfícies do eletrodo sendo limitado apenas pelo processo de difusão. As quase-reversíveis os pares das reações redox cujos picos se afastam com o aumento de velocidade de varredura seguindo a relação $\Delta E_p > \left|E_p^a - E_p^c\right| > 0{,}059/n$ e são limitados pelo transporte de carga em conjunto com a difusão. Já as reações irreversíveis possuem picos de corrente anódico e catódico afastado suficientemente limitada pela transferência de carga lenta entre o par redox e o eletrodo (BRETT; BRETT, 1993).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo destina-se à definição da metodologia e recursos abordados para execução dos ensaios planejados de forma a atingir o objetivo desta dissertação que compreenderam a preparação dos eletrólitos, o estudo dos voltamogramas cíclicos e caracterização destes por meio de espectrofotometria UV-Vis.

4.1 ELETRÓLITO

Dividiu-se a metodologia de produção do eletrólito em materiais, preparação, solventes e aditivos descritos nas seções a seguir.

4.1.1 Materiais

Na Tabela 5 estão apresentados os reagentes utilizados para preparação dos eletrólitos.

Tabela 5 – Reagentes usados e seus fabricantes.

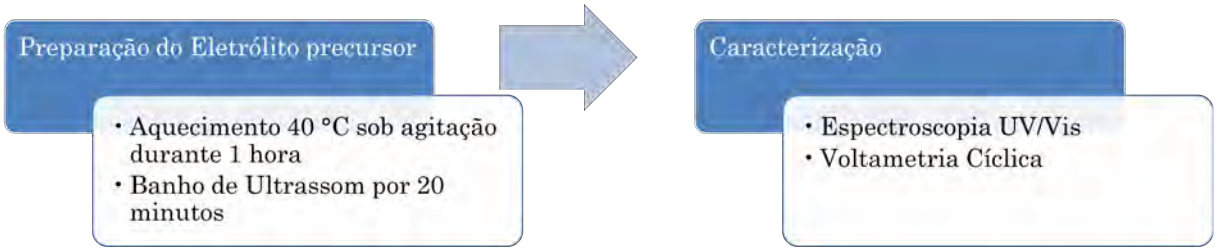
Reagente	Fabricante
V_2O_5 98,0%	Dinâmica
V_2O_5 99,6%	Merck
H_2SO_4 98%	Neon
HCl 37,0%	Neon
Ácido cítrico	Neon
EDTA sal dissódico	Merck
Zinco em pó Zn	Neon
Cloreto de amônio NH_4Cl	Merck
H_2O deionizada	

Fonte: Autor

4.1.2 Preparação

A rota de preparo dos eletrólitos adotada foi primeiramente medir o volume de solvente definido para o ensaio se pesar o pentóxido de vanádio em balança analítica visando obter o eletrólito com a concentração desejada. A mistura do solvente e soluto foi levada a manta aquecedora com agitador magnético de forma a manter o eletrólito sob agitação a 40 °C por um período de 1 hora. Por fim o eletrólito foi levado a banho de ultrassom por 20 minutos. A Figura 24 traz o fluxograma da preparação do eletrólito e a Figura 25 traz a preparação do eletrólito.

Figura 24 – Fluxograma da preparação do eletrólito precursor.



Fonte: Autor

Figura 25 – Preparação do eletrólito.

Fonte: Autor

4.1.3 Solventes

Na Tabela 6 estão apresentados os sistemas de solventes utilizados para preparação dos eletrólitos.

Tabela 6 – Sistemas propostos para o estudo.

Sistema	Solvente
A	H_2SO_4 5 M
B	H_2SO_4 5 M+HCl 6 M

Fonte: Autor

Foram feitos ensaios seguindo a sequência da seção 4.1.2 de solubilização para soluções de volume 100 mL com concentração de vanádio VO_2^+ de 0,1 M e em seguida procedeu-se com a caracterização destas amostras por meio das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia UV/Vis.

4.1.4 Aditivos

Na Tabela 7 estão apresentados os aditivos utilizados para preparação dos eletrólitos.

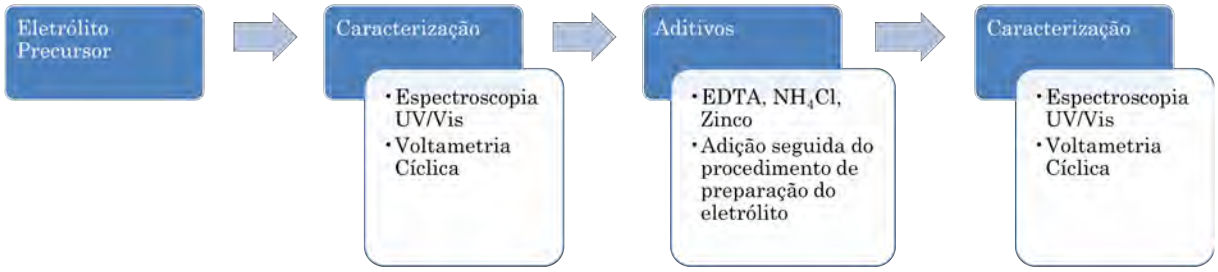
Tabela 7 – Sistemas propostos para o estudo.

Sistema	Solvente	Fabricante
1	EDTA	Merck
2	NH_4Cl	Merck
3	Ácido cítrico	Neon
4	Zinco	Neon

Fonte: Autor

Após a definição dos solventes a serem utilizados foi preparada uma solução do eletrólito com concentração de 0,1 M de VO_2^+ para base dos ensaios com os aditivos. Primeiramente foram feitos ensaios em tubos de ensaio com 5 mL de eletrólito e adição dos aditivos de forma a observar a estabilidade e precipitação. Em seguida baseado no procedimento apresentado na seção 4.1.2 preparou-se novamente 100 mL de solução eletrolítica com concentração de VO_2^+ de 0,1 M para ser utilizada com cada aditivo, sendo adicionados após o eletrólito pronto e agitado com o auxílio de agitador magnético sem aquecimento até completa solubilização. A Figura 26 representa o fluxograma dos ensaios com aditivos.

Figura 26 – Fluxograma dos ensaios com aditivos.

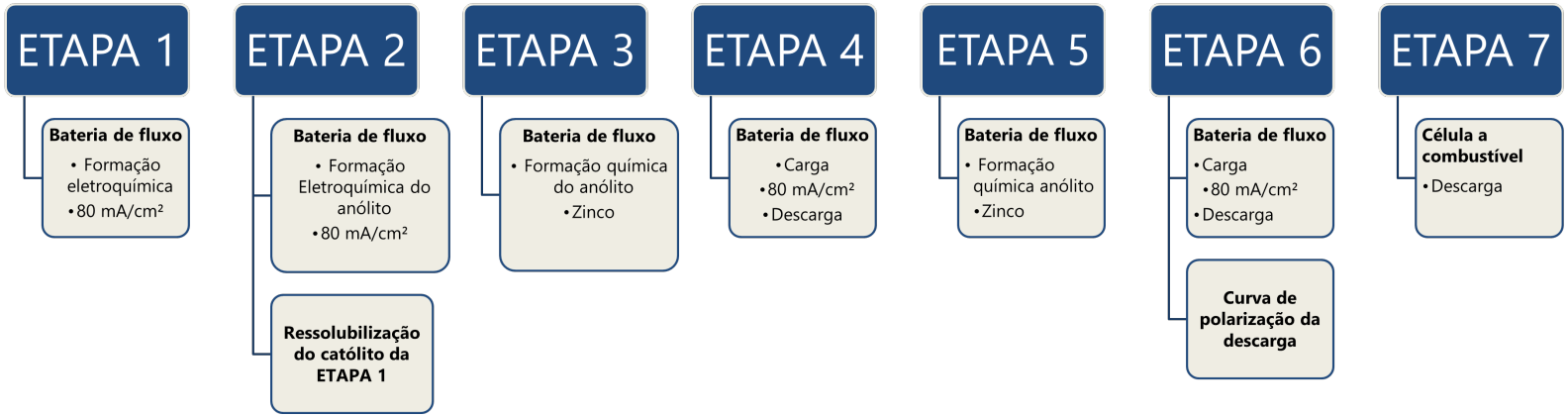


Fonte: Autor

4.2 ROTAS DE OBTENÇÃO DAS DIFERENTES VALÊNCIAS

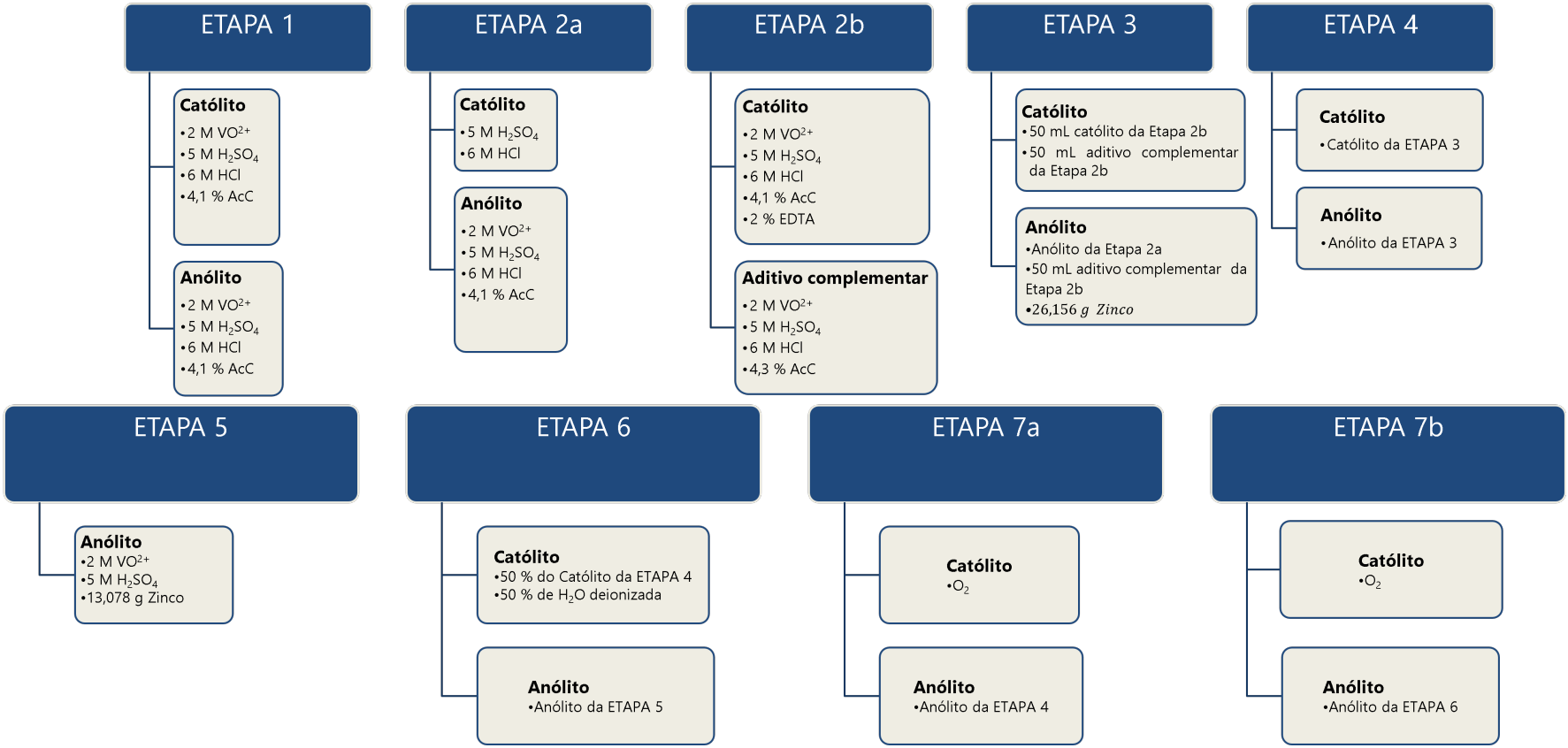
Com o objetivo de se obter eletrólitos nos diferentes estados de valência são propostas duas rotas para ser seguidas por redução química para o anólito e por redução química e eletrolítica para o católito. Os ensaios para obtenção das diferentes valências estão representadas na Figura 27 e os eletrólitos utilizados em cada etapa estão apresentados na Figura 28.

Figura 27 – Etapas da pesquisa.



Fonte: Autor

Figura 28 – Eletrólitos das etapas da pesquisa.

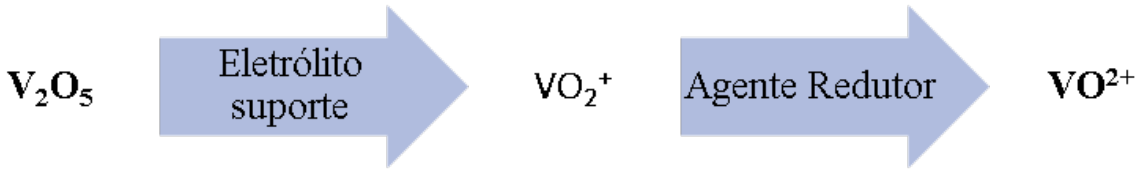


Fonte: Autor

4.2.1 Preparação do católito

A rota de redução química pode ser adotada adicionando uma quantidade calculada de um agente redutor de forma a obter a valência desejada. Partindo do eletrólito obtido na seção 4.1.2 adiciona-se o agente redutor ao eletrólito mantendo a solução sob agitação até ser obtida valência desejada podendo ser confirmada pela mudança de coloração do eletrólito, pela voltametria cíclica e por espectroscopia UV/Vis comparando com dados da literatura (BROOKER et al., 2015; CHOI; KWON; KIM, 2013). Na Figura 29 pode ser observado um fluxograma para produção do católito.

Figura 29 – Fluxograma para produção do católito.



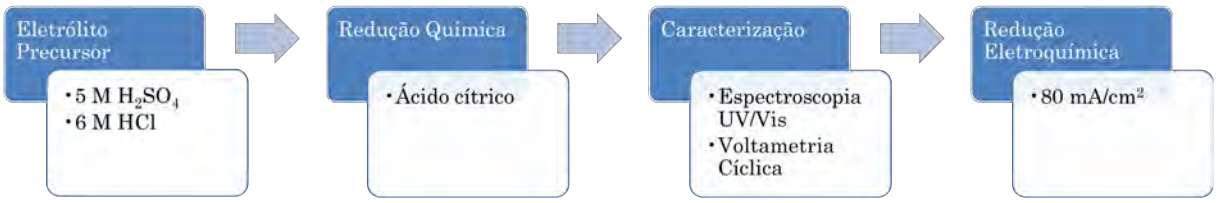
Fonte: Autor

4.2.1.1 Católito VO^{2+}

Devido a precipitação do católito, como será abordado na seção 5.5.1, formado após total mudança de coloração do eletrólito de azul, característico de VO^{2+}, para amarelo, característico de VO_2^+, e início de evolução de O_2, foi primeiramente feita a ressolubilização do precipitado por meio de uma adição de 2% m/v EDTA, onde por sua vez ocasionou a redução da amostra de VO_2^+ para VO^{2+}, como esperado (CAO et al., 2018). Por fim, foi feita a mistura do eletrólito ressolubilizado e o aditivo complementar preparado.

Ambos os eletrólitos foram submetidos a espectroscopia UV/Vis e voltametria cíclica de forma a caracterizá-las. A Figura 30 traz o fluxograma para preparação do católito. 30

Figura 30 – Fluxograma para preparação do católito.



Fonte: Autor

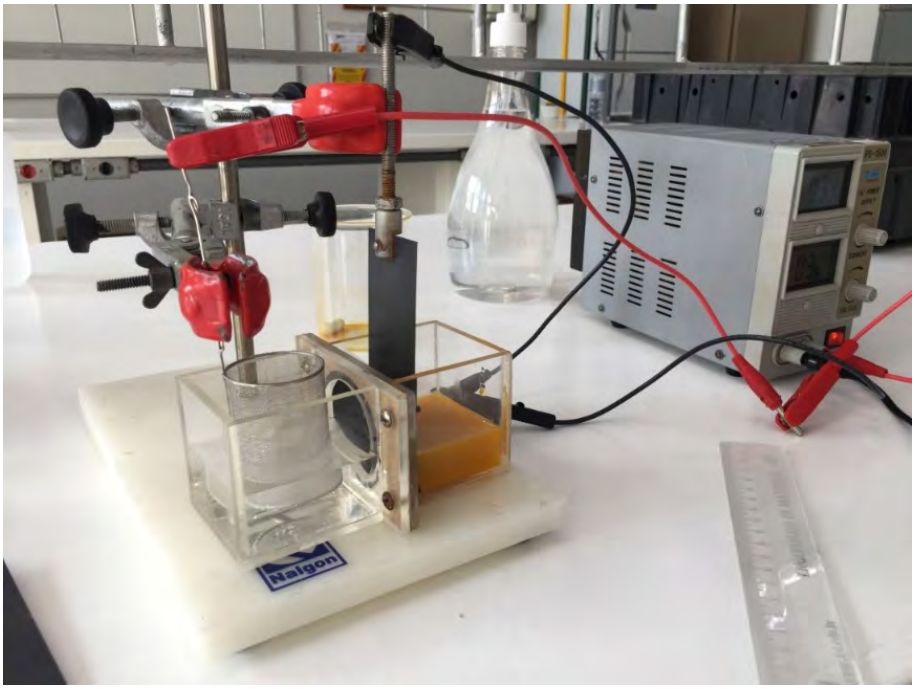
4.2.2 Preparação do anólito

As valências V^{3+} e V^{2+} podem ser obtidas seguindo duas rotas, a química por meio de um agente redutor e a eletroquímica por meio de eletrólise.

4.2.2.1 Eletrólise em célula eletrolítica aberta

Com o intuito de se obter amostras com as diferentes valências de vanádio, preparou-se um sistema para ser feita a redução eletrolítica dos eletrólitos. Foi utilizado uma célula eletrolítica com ácido sulfúrico 5 M e o eletrólito, obtido seguindo a metodologia descrita na seção 4.1.2, separados por uma membrana Nafion™ 115 e sendo mantido uma densidade de corrente constante de 80 mA/cm^2, com auxílio de uma fonte de alimentação ICEL PS-1500. O sistema pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 – Célula eletrolítica aberta com H_2SO_4 na esquerda e eletrólito VO_2^+ na direita.



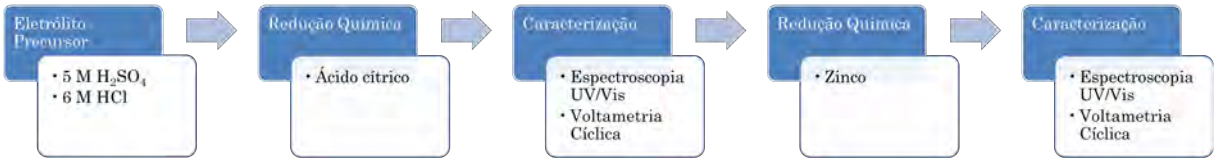
Fonte: Autor

4.2.2.2 Anólito V^{3+}

Partindo da observação do ensaio de formação eletroquímica em célula fechada, o qual será abordado mais detalhadamente na seção 5.5.1, notou-se a necessidade de um volume maior de eletrólito, levando em consideração que ao final do processo a alimentação da célula apresentava bolhas, devido ao volume baixo no reservatório, sendo assim, seguindo a mesma metodologia descrita na seção 4.1 preparou-se um aditivo complementar, onde foi utilizado 4,3% (m/v) de ácido cítrico para produzir a 100 mL de eletrólito com 2,00 M de vanádio VO^{2+}, sendo a diferença de ácido cítrico ocasionada pelo intervalo de preparação ter sido reduzido quando comparado com o anterior.

De forma a obter o anólito na valência V^{3+}, foi feita a redução química do anólito que foi adicionado o aditivo complementar utilizando como redutor químico zinco em pó, sob agitação constante e mantido ambiente de N_2. A Figura 32 apresenta o fluxograma para a preparação do anólito.

Figura 32 – Fluxograma para preparação do anólito.

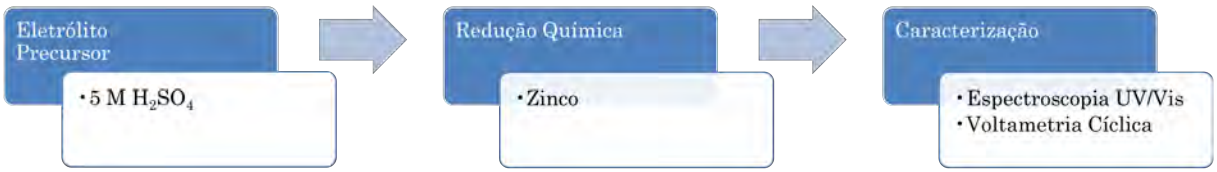


Fonte: Autor

4.2.2.3 Redução química para V^{2+}

De forma a avaliar a rota química para obtenção de V^{2+}seguiu-se o procedimento a seguir de forma a obter um eletrólito com concentração 1,00 M de V^{2+}. Primeiramente dissolveu-se 0,227 g de pentóxido de vanádio em 100 mL de ácido sulfúrico 5 M e em seguida foi adicionado 13,078 g de zinco em pó lentamente sob agitação e temperatura ambiente. Ao fim da adição obteve-se uma solução de coloração roxa, característica de V^{2+}. A Figura 33 traz o fluxograma para a preparação do anólito.

Figura 33 – Fluxograma para preparação do anólito.



Fonte: Autor

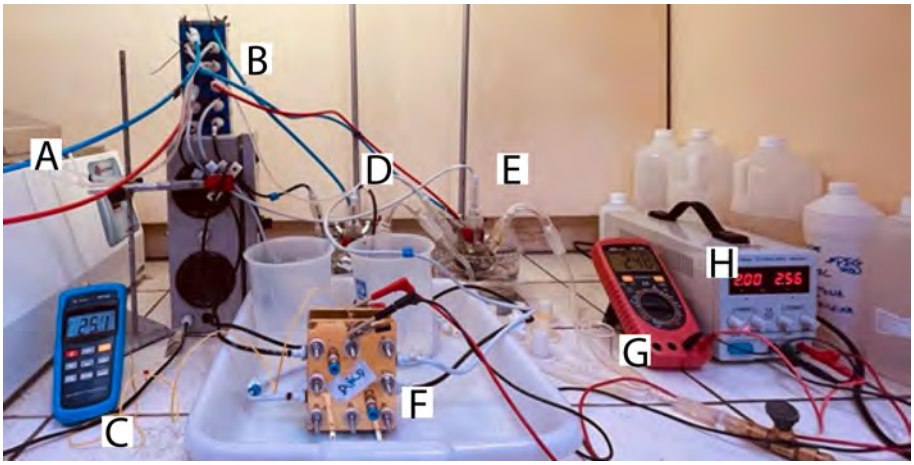
4.3 BATERIA DE FLUXO

Primeiramente foi preparada a célula de fluxo a partir da adaptação de uma célula a combustível modelo FC25 da ElectroCell composta por duas placas bipolares de grafita da POCO, as juntas para fornecer vedação em torno do conjunto membrana eletrodos (Membrane Electrode Assembly- MEA) onde estão incorporadas as camadas difusoras e catalítica do anodo e cátodo.

Com o uso de uma bomba peristáltica polycanal 6 DM5000 da Provitec com mangueiras de silicone, utilizando vazão constante 27 mL/min de água deionizada de modo a testar vazamentos no sistema, como pode ser observado na Figura 34.

Para o sistema de controle de temperatura foi utilizado o equipamento banho maria microprocessado modelo Q215M2 da Quimis mantido a 25 °C onde a água era circulada entre duas cubas de vidro de forma a manter os eletrólitos a temperatura constante e um termômetro digital modelo MT-455 da Minipa com um termopar acoplado na bateria de fluxo. A fonte DC utilizada foi uma modelo MPS-3005A da Minipa a qual foi utilizada para aplicar uma tensão de forma a manter uma densidade de corrente constante de 80 mA/cm^2 e o multímetro modelo MD-1500 da ICEL.

Figura 34 – Sistema da bateria de fluxo. (A) controle de temperatura dos eletrólitos, (B) bomba peristáltica, (C) controle de temperatura da célula, (D) reservatório do anólito, (E) reservatório do católito, (F) célula eletrolítica, (G) multímetro digital, (H) fonte de alimentação



Fonte: Autor

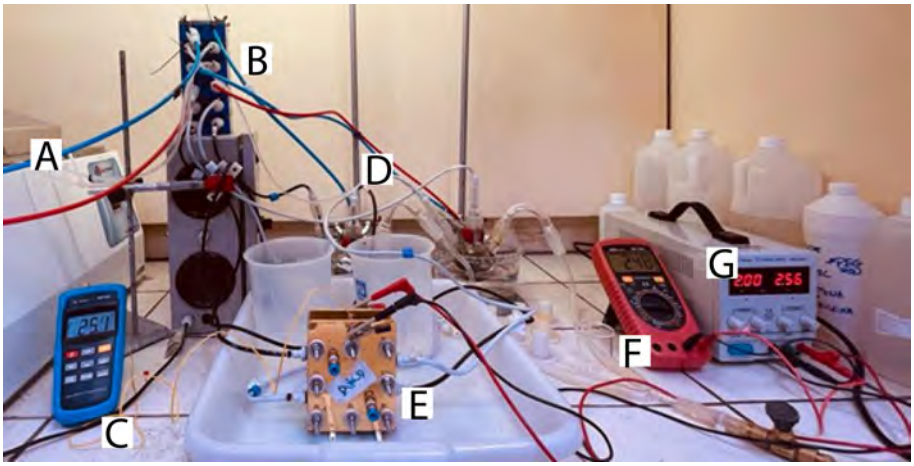
4.3.1 Célula a combustível de vanádio

O sistema para a célula a combustível de vanádio foi preparada utilizando uma célula a combustível modelo FC25 da ElectroCell composta por duas placas bipolares de grafita da POCO, as juntas para fornecer vedação em torno do conjunto membrana eletrodos (Membrane Electrode Assembly- MEA) onde estão incorporadas as camadas difusoras e catalítica do anodo e cátodo.

Para o sistema de controle de temperatura foi utilizado o equipamento banho maria microprocessado modelo Q215M2 da Quimis mantido a 25 °C onde a água era circulada para uma cuba de vidro de forma a manter o eletrólito a temperatura constante e um termômetro digital modelo MT-455 da Minipa com um termopar acoplado na célula a combustível e o multímetro modelo MD-1500 da ICEL.

Com o uso de uma bomba peristáltica polycanal 6 DM5000 da Provitec com mangueiras de silicone, utilizando vazão constante 27 mL/min de anólito de vanádio, similar a bateria de fluxo de vanádio, porém o católito é substituído pelo gás O_2 como catodo. O sistema da célula a combustível de vanádio é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Sistema da bateria de fluxo. (A) controle de temperatura dos eletrólitos, (B) bomba peristáltica, (C) controle de temperatura da célula, (D) reservatório do anólito, (E) célula eletrolítica, (F) multímetro digital, (G) fonte de alimentação



Fonte: Autor

4.4 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS

4.4.1 Espectroscopia UV/Vis

As amostras dos ensaios foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis por meio do aparelho espectrofotômetro AJX-1000 (AJ Micronal, Brasil) sendo efetuadas medidas de absorbância das soluções na faixa de comprimento de onda de 325 nm a 1000 nm utilizando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico. A partir dos ensaios da bateria de fluxo e célula a combustível foi utilizado o espectrofotômetro UV/Vis modelo IL-593-S-BI da KASUAKI. Os equipamentos estão representados na Figura 36.

Figura 36 – A direita equipamento AJX-1000 da AJ Micronal e a esquerda IL-593-S-BI da KASUAKI.

Fonte: Autor

As análises foram feitas com diluição das amostras em água deionizada de forma atender as condições de validade da Lei de Bouguer-Lambert-Beer e comparadas com valores da literatura demonstrados por Brooker et al. (2015) e as curvas foram normalizadas de forma a facilitar a observação dos picos de comprimento de onda característicos a vanádio em determinada VO_2^+ a V^{2+} sendo essas respectivamente, 390 nm, 765 nm, 610 nm e 855 nm.

4.4.2 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica é baseada na medida de corrente como função do potencial aplicado, através de uma varredura cíclica e é comumente aplicada para estudar o comportamento eletroquímico do material a ser estudado por meio do registro da corrente pela ciclagem de potencial entre dois limites escolhidos. A perturbação rápida do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência é conseguida por meio de um equipamento eletrônico denominado potenciostato sendo o utilizado o aparelho Autolab multicanal da Metrohm METROHM AUTOLAB - BP25483 em conjunto com o software NOVA 2.0 para execução dos

ensaios de voltametria cíclica com as variáveis de ensaio definidas na Tabela 8 a seguir. A Figura 37 a seguir traz o equipamento utilizado.

Figura 37 – Potenciostato METROHM AUTOLAB - BP25483, célula eletrolítica e eletrólito de 0,1 M de vanádio VO_2^+ e VO^{2+} com 1% m/v de NH_4Cl utilizados .

Fonte: Autor

Tabela 8 – Variáveis dos ensaios de voltamograma cíclico.

Variáveis	
Eletrodo de trabalho	Grafita - POCO
Eletrodo de referência	Ag/AgCl KCl saturado - Metrohn
Eletrodo auxiliar	Platina
Eletrólito	A ser definido
$Área_{Trabalho}$	0,28 cm^2
Sentido	Catódico
Limites $E_{anódico}$	1,4 V
Limites $E_{catódico}$	-1,0 V
Velocidade de varredura	20 a 500 mV/s
Ciclos	3 a 6

Fonte: Autor

A Figura 23 a seguir apresenta um voltamograma padrão produzido utilizando um potenciostato.

4.4.3 Preparação dos eletrodos

Os eletrodos utilizados para o ensaio foram preparados a partir de peças de grafita cilíndricas com área superficial de troca 0,2827 m^2 embutidos em resina fenólica #135-10005 da ALLIED e haste de tungstênio para contato com o eletrodo. Antes de cada ensaio foi feita a sequência de lixamento com lixas de granulação 600 e 1200 seguidas de banho de ultrassom por 10 minutos.

4.4.4 Difração de raio X

O precipitado formado após a etapa 4, como indicado no fluxograma da Figura 27, foi analisado por meio da técnica de difração de raio X de pó utilizando o equipamento modelo MAXima X XRD-7000 da SHIMADZU representado na Figura 38, operando com anodo de Cu Kα 1,54 Å à 40 KV e 30 mA, com velocidade de varredura de 0,5° $min^{-1}(2\theta)$.

Figura 38 – Difratômetro de raio X modelo MAXima X XRD-7000 da SHIMADZU.

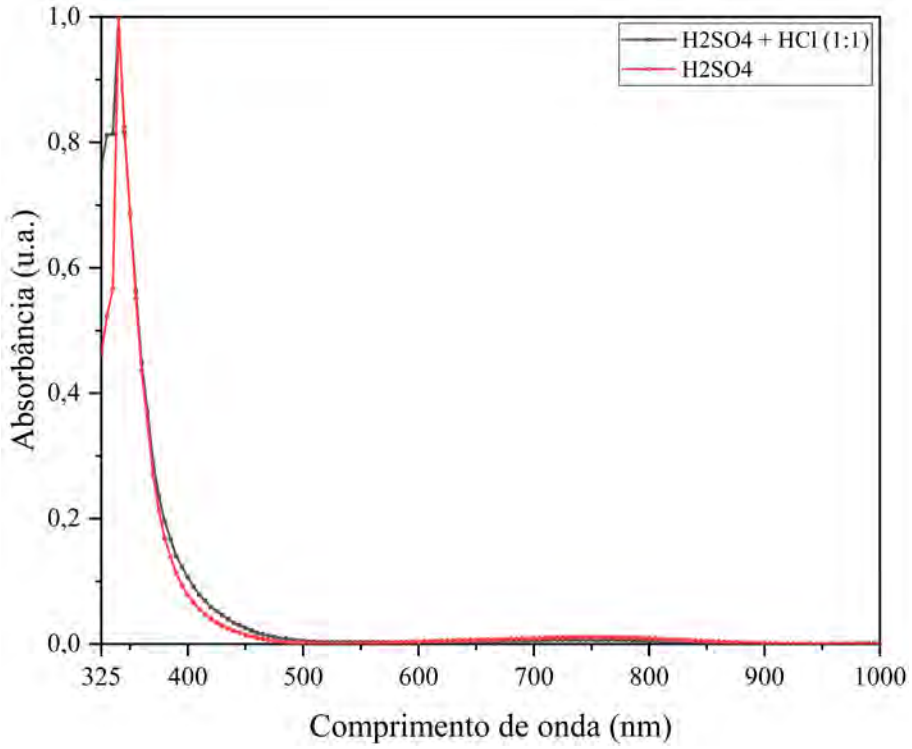
Fonte: Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SOLVENTES

De forma a avaliar os principais solventes utilizados para o sistema de bateria de fluxo redox de vanádio foram preparadas as soluções e submetidas a espectroscopia UV/Vis e voltametria cíclica conforme descritas no capítulo Materiais e Métodos. A Figura 39 e a Tabela 9 apresentam a curva e dados da absorbância por comprimento de onda das amostras de 0,1 M de vanádio VO_2^+ nos solventes analisados sendo estas diluídas em água deionizada em 1:20 de forma a estar dentro da Lei de Bouguer-Lambert-Beer (CHOI; KWON; KIM, 2013).

Figura 39 – Curva de comprimento de onda por absorbância de H_2SO_4 5 M e H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) ambas com 0,1 M de VO_2^+.



Fonte: Autor

Tabela 9 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

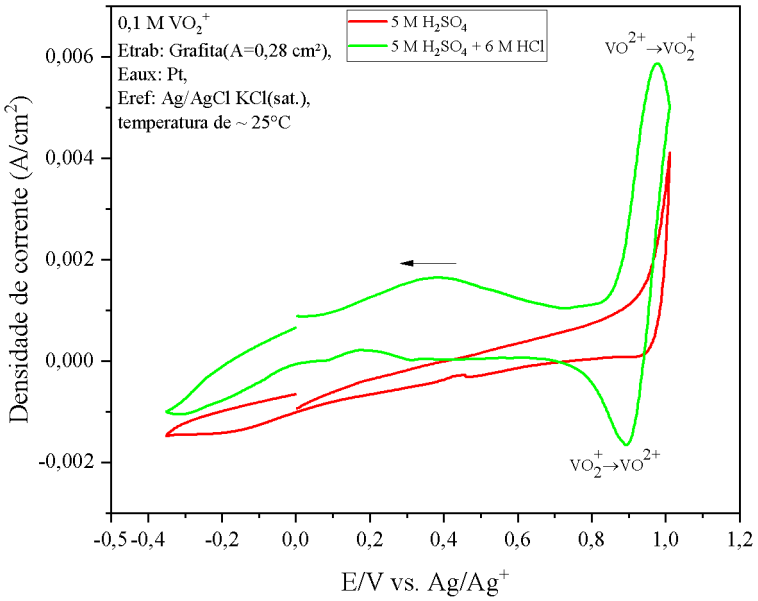
Amostra	Comprimento de onda (nm)
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1)	340
H_2SO_4 5 M	340

Fonte: Autor

Pode-se observar em ambas as curvas o pico em 340 nm podendo representar a presença de íons de VO_2^+ como evidenciado por Choi, Kwon e Kim (2013), porém, .com a presença de HCl o pico é de menor intensidade devido a provável formação do complexo $VO_2Cl(H_2O)_2$ (LI et al., 2011).

A seguir, são apresentadas as curvas plotadas com os dados obtidos por meio de voltametria cíclica, utilizando velocidade de varredura de 20 mV/s, na Figura 40 e Tabela 10 observa-se que o uso de ácido clorídrico em conjunto com o ácido sulfúrico como eletrólito suporte apresenta maiores densidades de corrente anódicas e catódica. A descontinuidade nessas curvas se da pela menor quantidade de pontos coletados durante o ensaio

Figura 40 – Voltametria cíclica com o uso de H_2SO_4 e H_2SO_4 + HCl (1:1).



Fonte: Autor

Tabela 10 – Dados de densidade de corrente e pico anódico e catódico das amostras.

Amostra	i_p^a (A/cm^2)	i_p^c (A/cm^2)	Epc (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)
H_2SO_4 5 M	0,004	0,000	0,933	1,011
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1)	0,008	-0,002	0,905	1,011

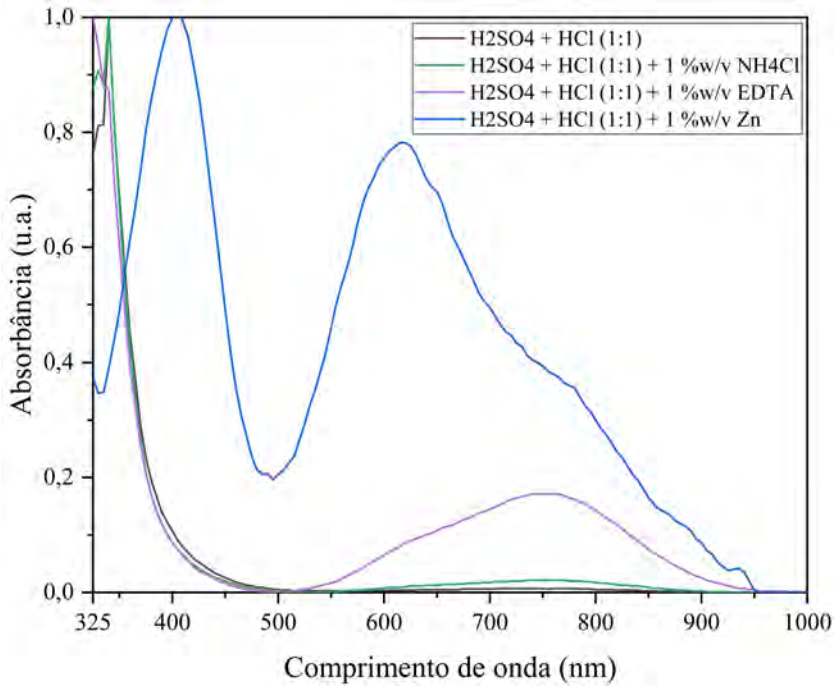
Fonte: Autor

Com base nos dados obtidos é possível observar a similaridade entre as curvas utilizando ácido clorídrico em conjunto a ácido sulfúrico, porem com melhora nas densidades de correntes anódicas e catódicas como também observado por Xiao et al. (2016) e Zhang et al. (2021).

5.2 ADITIVOS

Com base nos dados obtidos pela espectroscopia UV/Vis das amostras com 0,1 M de vanádio em meio 1:1 de ácido sulfúrico e clorídrico e o uso de 1% m/v de aditivo zinco, NH_4Cl e EDTA foram plotadas as curvas na Figura 41.

Figura 41 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras com o uso de aditivos.



Fonte: Autor

Na Figura 41 pode ser observado pico na região de 340 nm para a curva sem o uso de aditivos e com NH_4Cl, mostrando presença de íons de VO_2^+. A curva com o uso de EDTA apresenta um pico em 740 nm denotando majoritária presença de VO^{2+} e com o uso de Zn foi obtido uma curva com pico em 610 nm indicando provável presença de V^{3+}. A Tabela 11 traz um resumo destes dados.

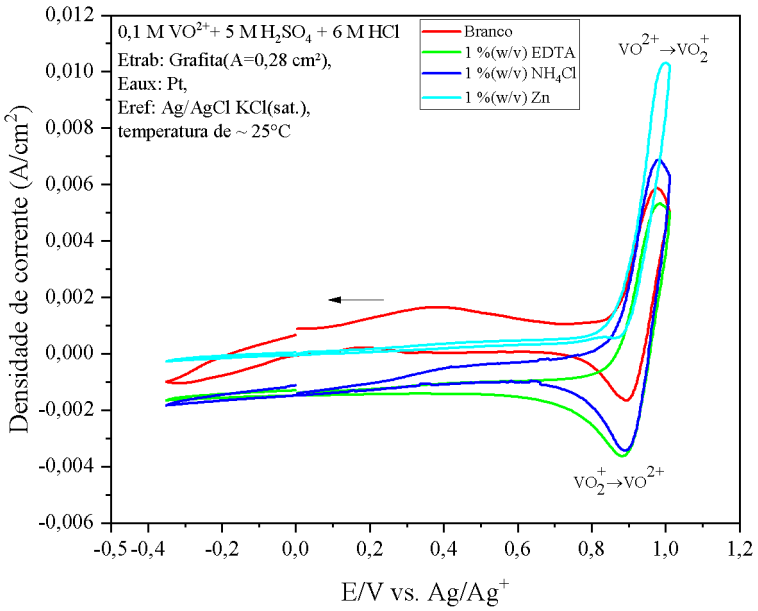
Tabela 11 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1)	340
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) + 1% m/v EDTA	765
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) + 1% m/v NH_4Cl	340
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) + 1% m/v Zn	610

Fonte: Autor

A Figura 42 apresenta as curvas da voltametria cíclica, utilizando velocidade de varredura de 20 mV/s, para o uso dos aditivos e a Tabela 12 traz um resumo de suas densidades de correntes e pico anódicos e catódicos.

Figura 42 – Voltametria cíclica com o uso de aditivos.



Fonte: Autor

Tabela 12 – Dados de densidade de corrente e pico anódico VO_2^+ e catódico VO^{2+} das amostras.

Amostra	i_p^a (A/cm^2)	i_p^c (A/cm^2)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1)	0,008	-0,002	0,920	1,010
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) + 1% m/v EDTA	0,006	-0,003	0,930	0,950
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) + 1% m/v NH_4Cl	0,007	-0,004	0,890	0,960
H_2SO_4 5 M + HCl 6 M (1:1) + 1% m/v Zn	0,010	0,000	-0,300	1,000

Fonte: Autor

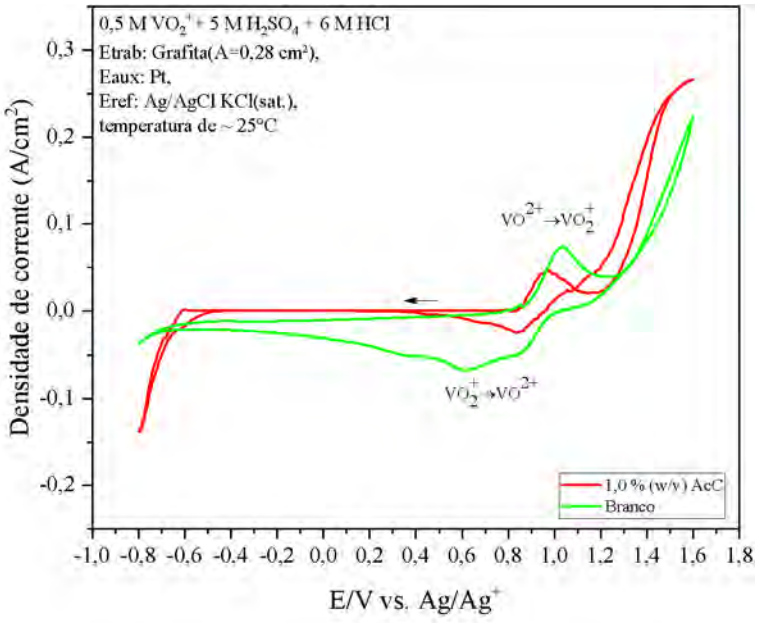
5.2.1 Ácido cítrico

A utilização de um bioaditivo como o ácido cítrico conhecido por sua propriedade de complexar e auxiliar na redução do vanádio foi utilizado com o intuito de obter uma maior solubilização do pentóxido de vanádio(CAO et al., 2018; RAMINELLI; JOSÉ BARRETO; TAKASHIMA, 2000). Segundo Raminelli et al. (2000) a reação entre vanádio e ácido cítrico se dá pela seguinte reação 16:

$$\text{Ácido Cítrico} + 3VO_2^+ \rightarrow CH_3COCH_3 + 3CO_2 + 3VO^{2+} + 2H_2O \tag{16}$$

A Figura 43 traz um voltamograma cíclico com as curvas de um eletrólito com concentração de vanádio 0,50 M VO_2^+ sem aditivos e do mesmo eletrólito com adição de 1% (m/v) de ácido cítrico com velocidade de varredura de 50 mV/s e a Tabela 13 traz os seus dados de densidade de corrente e picos anódicos e catódicos.

Figura 43 – Voltamograma cíclico de 0,50 M de vanádio VO_2^+ sem o uso de aditivo e com 1,00%(m/v) Ácido Cítrico.



Fonte: Autor

Tabela 13 – Dados de densidade de corrente e pico anódico VO_2^+ e catódico VO^{2+} das amostras.

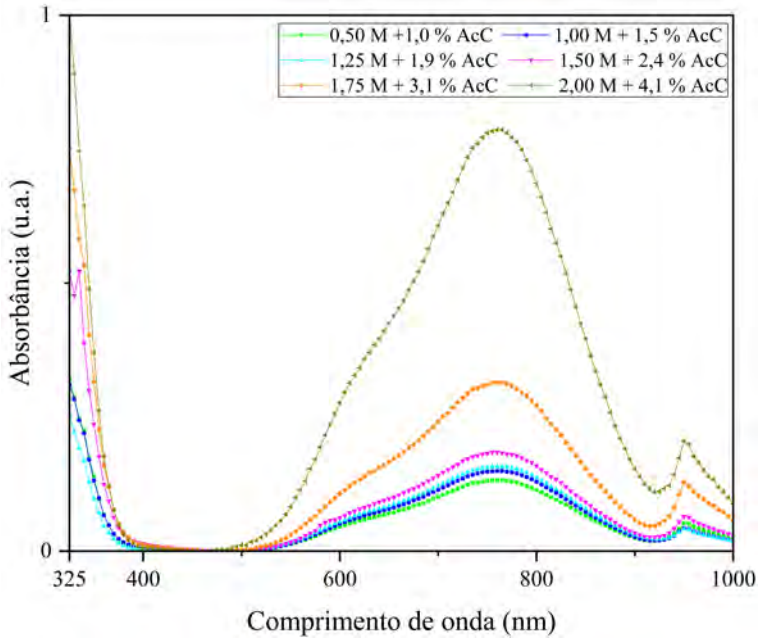
Curva	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag⁺)	Epa (V vs. Ag/Ag⁺)
Branco	0,026	-0,023	0,864	0,891
Com aditivo	0,062	-0,034	0,898	0,952
Comparação	138%	48%		

Fonte: Autor

Pode ser observado que o uso de ácido cítrico possibilita uma melhoria de 138% na densidade de corrente anódica e 48% na catódica devido a sua ação de auxiliar na redução de VO_2^+ para VO^{2+}.

A Figura 44 e a Tabela 14 foram plotadas de forma a compilar os dados obtidos nas análises espectroscópicas UV/Vis das amostras com o aumento da concentração de íons vanádio de 0,5 M a 2 M onde pode ser observado um consistente pico em 760 nm apresentando assim provável presença de VO^{2+}.

Figura 44 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras com aumento de concentração de íon vanádio e uso de ácido cítrico.



Fonte: Autor

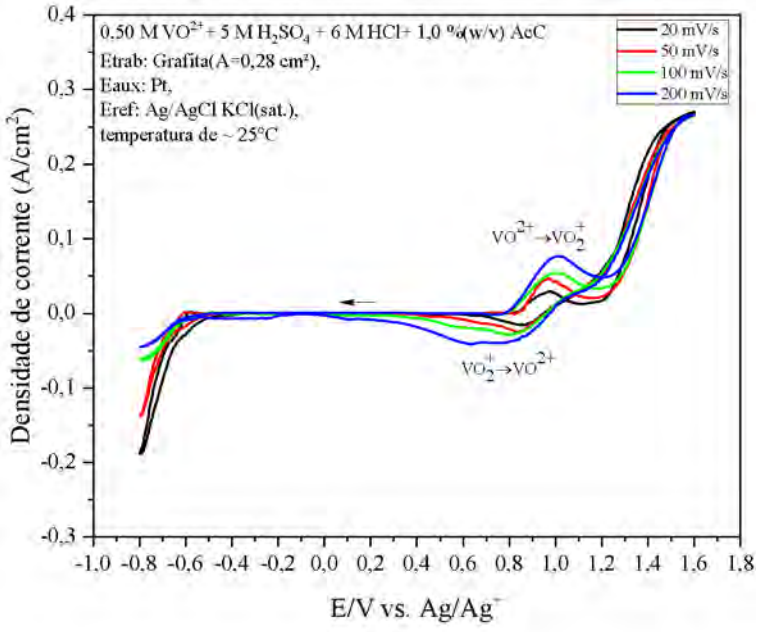
Tabela 14 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
0,50 M + 1,00% m/v AcC	760
1,00 M + 1,50% m/v AcC	760
1,25 M + 1,95% m/v AcC	760
1,50 M + 2,40% m/v AcC	760
1,75 M + 3,10% m/v AcC	760
2,00 M + 4,10% m/v AcC	760

Fonte: Autor

Na sequência das Figuras 45 a 51 são apresentadas as voltametrias cíclicas para os eletrólitos nas concentrações de 0,50 M a 2,00 M de VO^{2+} com a adição de ácido cítrico e acompanhados das Tabelas 15 a 21 com os dados das densidades de correntes e picos anódicos e catódicos.

Figura 45 – Voltamograma cíclico de 0,50 M de VO^{2+} + 1,00%(m/v) ácido cítrico.



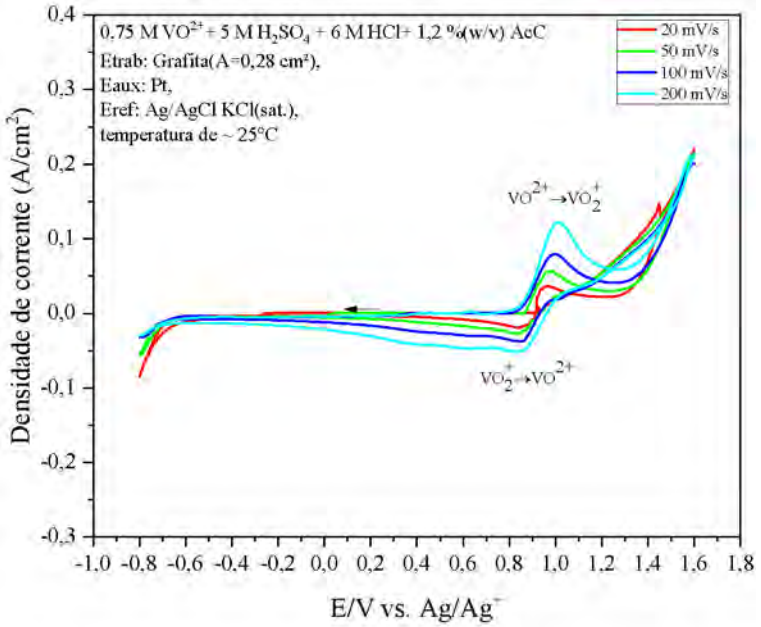
Fonte: Autor

Tabela 15 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 0,50 M de VO^{2+} 1,00%(m/v) ácido cítrico.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,043	-0,021	0,903	1,010	-0,054
50	0,062	-0,034	0,898	0,950	-0,054
100	0,077	-0,050	0,886	0,960	-0,080
200	0,104	-0,092	0,871	1,000	-0,098

Fonte: Autor

Figura 46 – Voltamograma cíclico de 0,75 M de VO^{2+} + 1,20%(m/v) ácido cítrico.



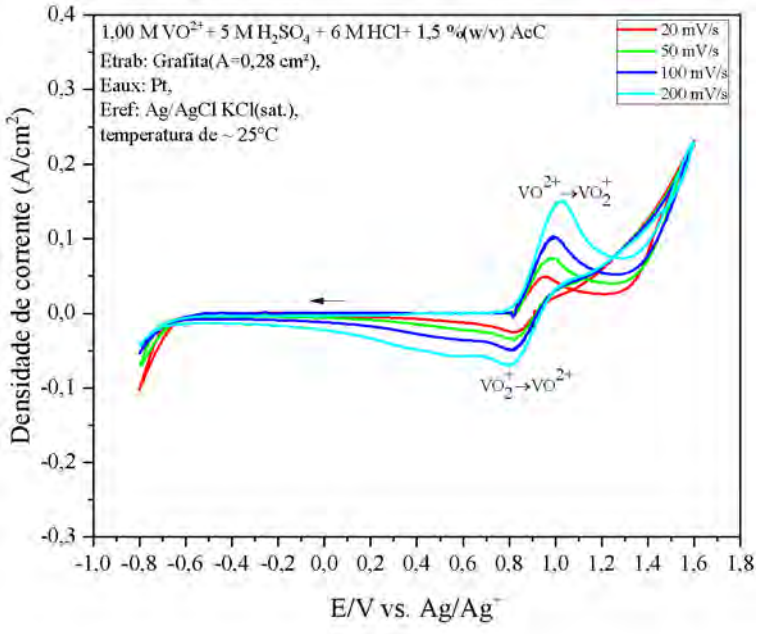
Fonte: Autor

Tabela 16 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 0,75 M de VO^{2+} 1,20%(m/v) ácido cítrico.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,039	-0,020	0,835	0,964	-0,129
50	0,062	-0,029	0,850	0,976	-0,126
100	0,093	-0,043	0,852	0,986	-0,134
200	0,137	-0,059	0,863	1,008	-0,145

Fonte: Autor

Figura 47 – Voltamograma cíclico de 1,00 M de VO^{2+} + 1,50%(m/v) ácido cítrico.



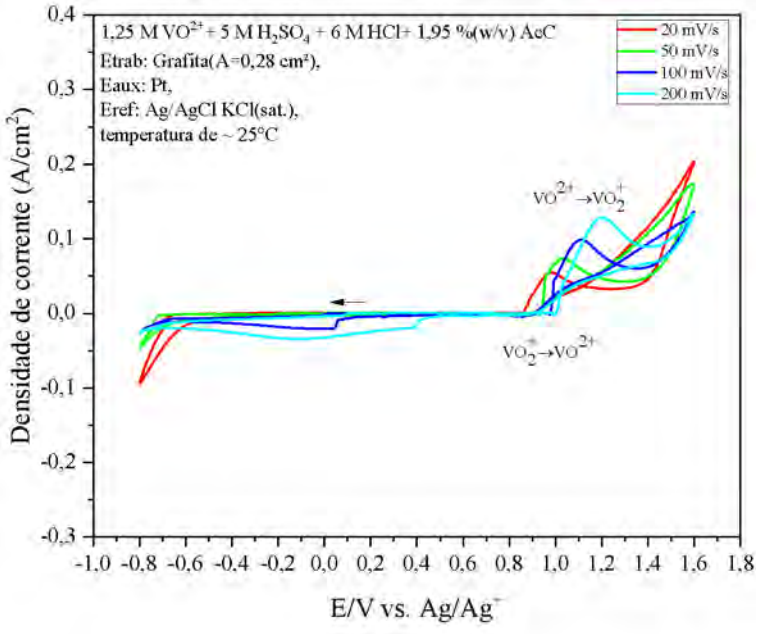
Fonte: Autor

Tabela 17 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,00 M de VO^{2+} 1,50%(m/v) ácido cítrico.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,048	-0,024	0,820	0,943	-0,123
50	0,085	-0,042	0,827	0,966	-0,139
100	0,129	-0,067	0,837	0,974	-0,137
200	0,179	-0,093	0,825	1,016	-0,191

Fonte: Autor

Figura 48 – Voltamograma cíclico de 1,25 M de VO^{2+} + 1,95%(m/v) ácido cítrico.



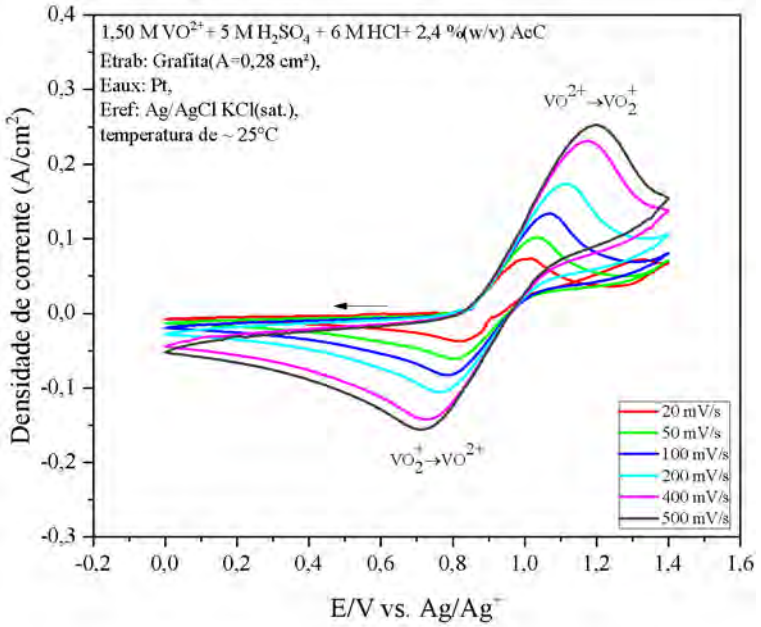
Fonte: Autor

Tabela 18 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,25 M de VO^{2+} 1,95%(m/v) ácido cítrico.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,072	-0,001	0,886	1,000	-0,114
50	0,050	-0,003	0,887	1,018	-0,131
100	0,103	-0,007	0,861	1,074	-0,213
200	0,139	-0,008	0,821	1,147	-0,326

Fonte: Autor

Figura 49 – Voltamograma cíclico de 1,50 M de VO^{2+} + 2,40%(m/v) ácido cítrico.



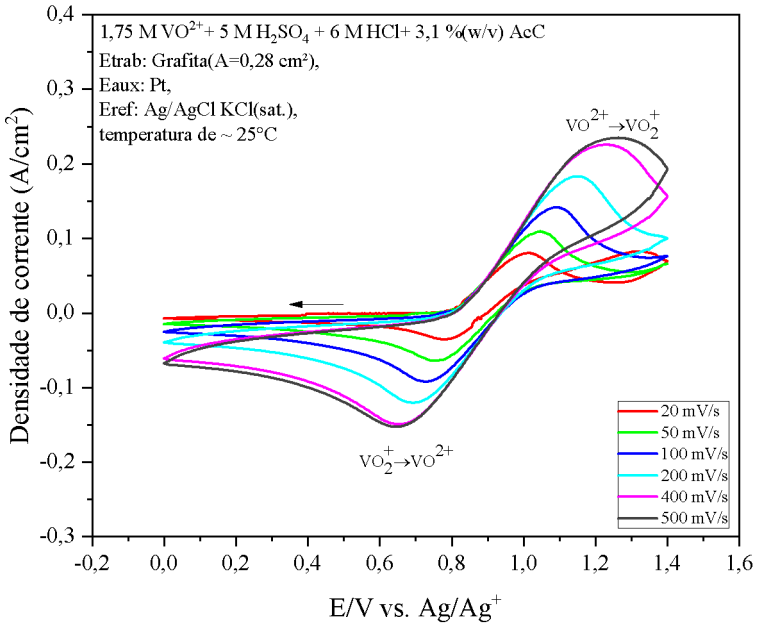
Fonte: Autor

Tabela 19 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,50 M de VO^{2+} 2,40%(m/v) ácido cítrico.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,073	-0,038	0,814	1,010	-0,196
50	0,104	-0,063	0,806	1,032	-0,226
100	0,139	-0,088	0,792	1,070	-0,278
200	0,180	-0,108	0,767	1,107	-0,340
400	0,249	-0,141	0,720	1,190	-0,470
500	0,272	-0,156	0,704	1,210	-0,506

Fonte: Autor

Figura 50 – Voltamograma cíclico de 1,75 M de VO^{2+} + 3,10%(m/v) ácido cítrico.



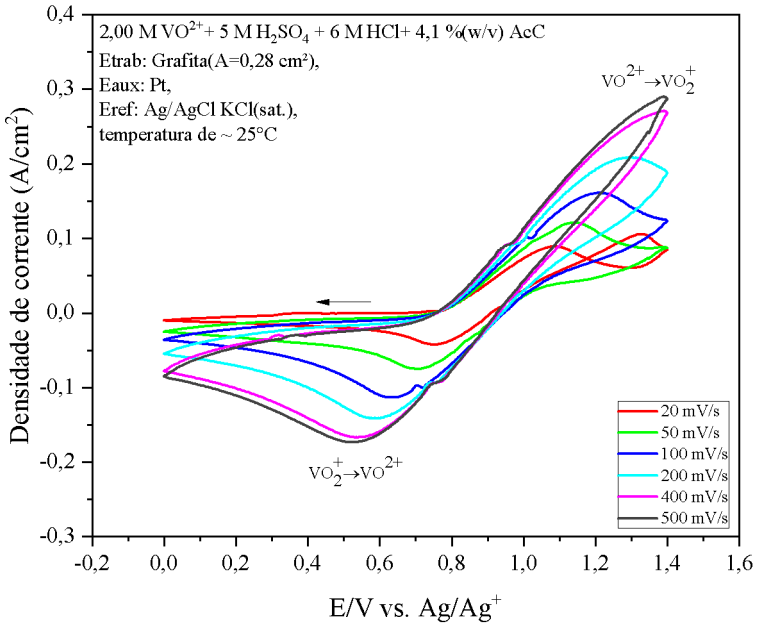
Fonte: Autor

Tabela 20 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 1,75 M de VO^{2+} 3,10%(m/v) ácido cítrico.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,080	-0,036	0,781	1,015	-0,234
50	0,109	-0,065	0,755	1,046	-0,291
100	0,148	-0,094	0,722	1,099	-0,377
200	0,193	-0,121	0,688	1,157	-0,469
400	0,235	-0,147	0,652	1,265	-0,613
500	0,242	-0,153	0,647	1,312	-0,665

Fonte: Autor

Figura 51 – Voltamograma cíclico de 2,00 M de VO^{2+} + 4,10%(m/v) ácido cítrico.



Fonte: Autor

Tabela 21 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 2,00 M de VO^{2+} 4,10%(m/v) ácido cítrico.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,089	-0,041	0,748	1,084	-0,336
50	0,123	-0,078	0,687	1,142	-0,455
100	0,165	-0,112	0,616	1,190	-0,574
200	0,217	-0,142	0,592	1,300	-0,708
400	0,279	-0,157	0,534	1,390	-0,856
500	0,299	-0,167	0,546	1,390	-0,844

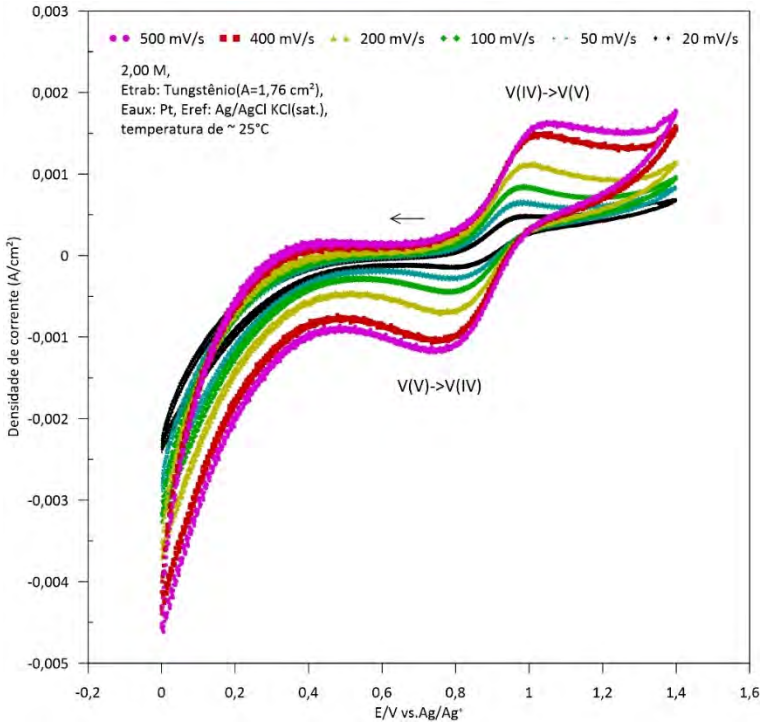
Fonte: Autor

Com base nas curvas de voltametria cíclica apresentadas nas Figuras 45 a 51 para as várias concentrações de vanádio em conjunto com ácido cítrico observa-se que com o aumento da concentração de íons de vanádio, como estudado por Xiao et al. (2016) e Zhao et al. (2019), ocorre um aumento da densidade de corrente nos eletrólitos, bem como a tendência de movimentação de separação dos picos anódicos para o extremo anódico e os picos catódicos tendem ao extremo catódico de forma a atingir uma maior distância entre estes. Também quando focado nos picos

de potencial de redução e oxidação é possível observar que estes aumentam em conjunto com a concentração de íons vanádio e velocidade de varredura.

Além disso, uma inversão da curva na região de 1,1 V em velocidades de varredura abaixo de 200 mV/s devido a provável polarização do eletrodo por uma reação superficial na grafita tendo em vista não existir tal inversão quando o eletrodo de trabalho é trocado por tungstênio como pode ser observado na Figura 52.

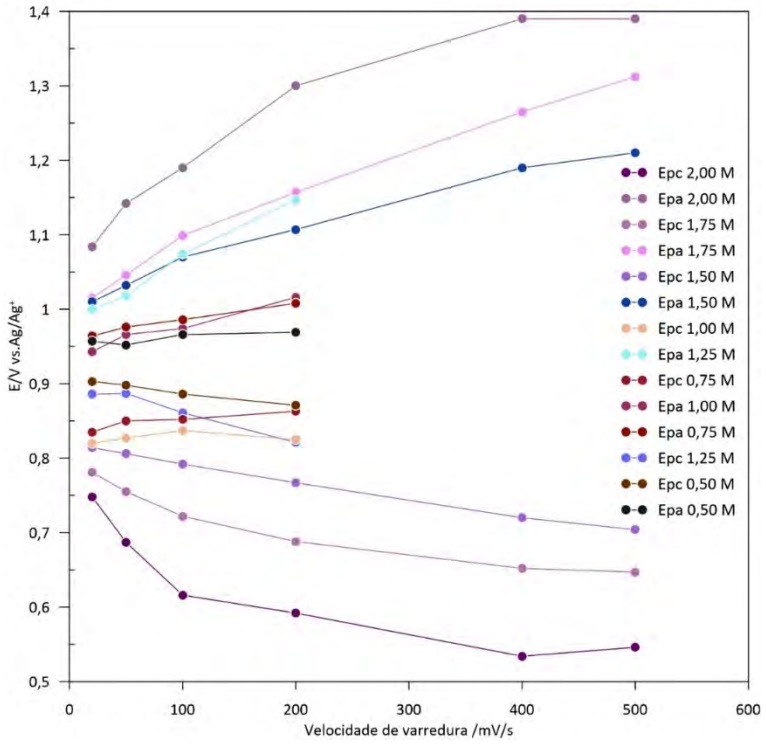
Figura 52 – Voltamograma cíclico de 2,00 M de VO^{2+} + 4,10%(m/v) ácido cítrico com eletrodo de trabalho de tungstênio.



Fonte: Autor

Partindo dos dados das tabelas dos potenciais de picos catódico e anódico para cada velocidade de varredura separado por concentração de vanádio plotou-se a Figura 53.

Figura 53 – Curvas dos picos Epc VO^{2+} e Epa VO_2^+ para cada velocidade de varredura e concentração do eletrólito.

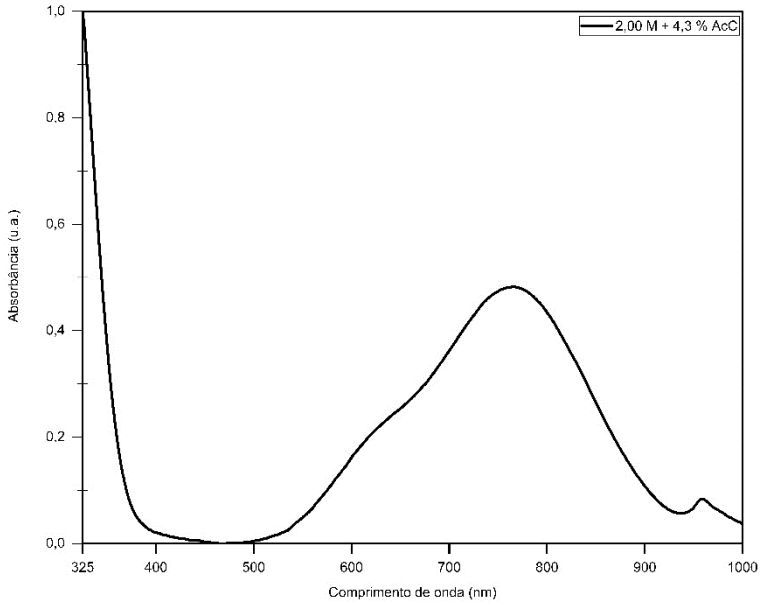


Fonte: Autor

5.2.2 Impacto da pureza de V_2O_5

Com o intuito de se avaliar a diferença do comportamento eletroquímico entre uma amostra 2,00 M de VO^{2+} utilizando pentóxido de vanádio com pureza de 98% e 99,6%, preparou-se uma amostra de eletrólito seguindo o procedimento descrito na metodologia com o pentóxido de maior pureza sendo utilizado 4,3% (m/v) de ácido cítrico. Essa amostra foi submetida a espectroscopia UV/Vis, com seus resultados apresentados na Tabela 22 e Figura 54, e a voltametria cíclica sendo as curvas demostradas na Figura 55 e seus principais dados resumidos na Tabela 23.

Figura 54 – Curva de comprimento de onda por absorbância da amostra de 2,00 M de VO^{2+} + 4,30%(m/v) ácido cítrico partindo de pentóxido com pureza de 99,6%.



Fonte: Autor

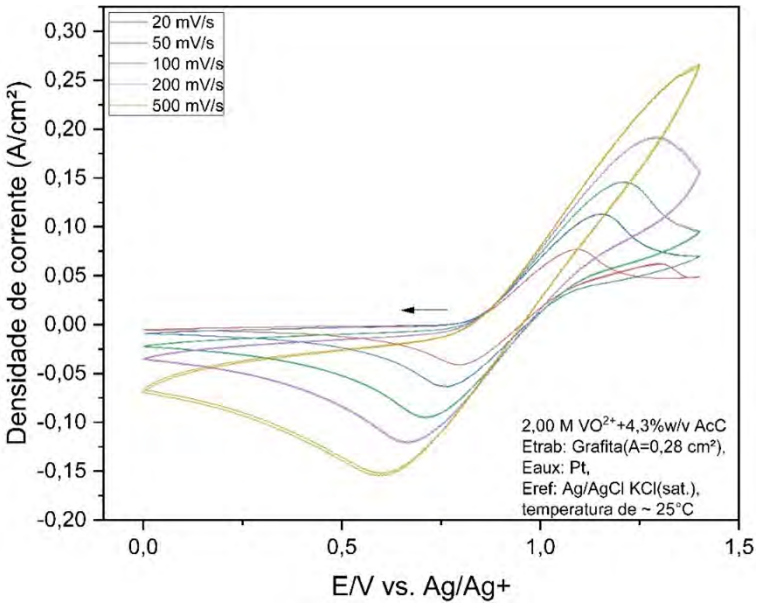
Tabela 22 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
2,00 M de VO^{2+} + 4,30%(m/v) ácido cítrico	765

Fonte: Autor

A amostra foi submetida a técnica de voltametria cíclica e com os dados obtidos plotou-se a Figura 55 e a Tabela 23 a seguir.

Figura 55 – Voltamograma cíclico de 2,00 M de VO^{2+} + 4,10%(m/v) ácido cítrico partindo de pentóxido com pureza de 99,6%.



Fonte: Autor

Tabela 23 – Dados das Voltametrias Cíclicas para amostra de 2,00 M de VO^{2+} 4,30%(m/v) ácido cítrico partindo de pentóxido com pureza de 99,6%.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,077	-0,041	0,789	1,091	-0,303
50	0,113	-0,063	0,746	1,165	-0,419
100	0,146	-0,094	0,697	1,214	-0,517
200	0,191	-0,119	0,648	1,302	-0,654
500	0,267	-0,152	0,599	1,402	-0,802

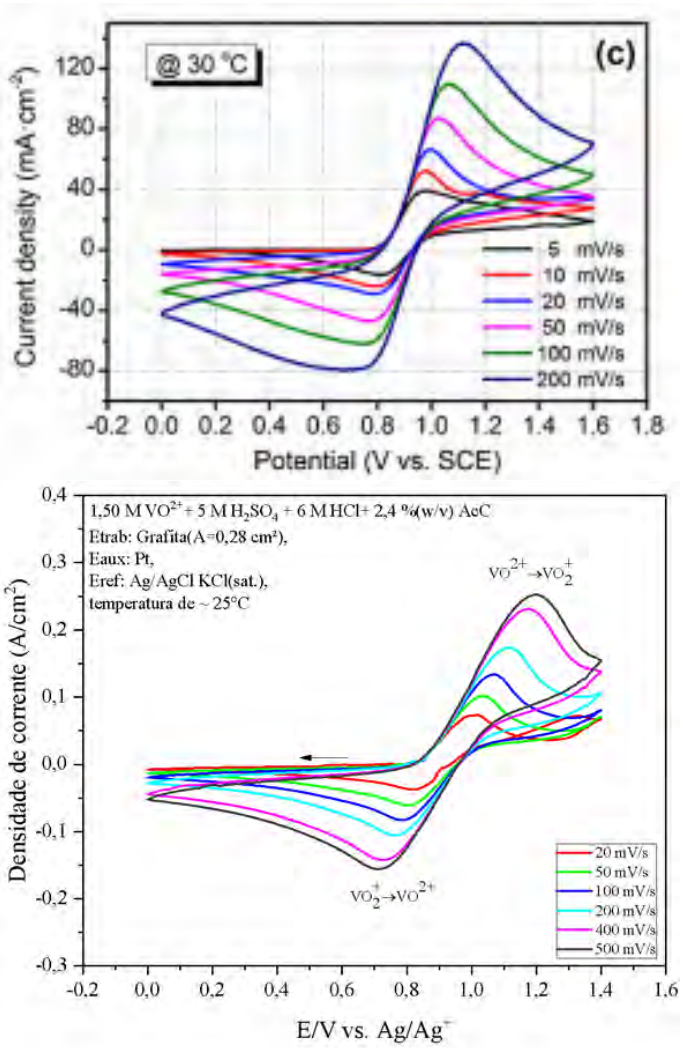
Fonte: Autor

Partindo dos dados demonstrados acima pode ser observado que a utilização de ácido cítrico permite redução para VO^{2+} baseado no pico em 765 nm na curva da Figura 54 e as curvas de voltametria cíclica na Figura 55 em diferentes velocidades de varredura apresentam valores densidade de corrente anódica e catódica bem como picos anódico e catódico semelhantes com diferenças menores que 5%.

5.2.3 Avaliação do eletrólito suporte e aditivo

Com o objetivo de comparar a performance do eletrólito produzido neste estudo com o tradicional sem o uso de HCl e aditivos, traz-se na Figura 56 a seguir um voltamograma cíclico de um eletrólito de vanádio com concentração de 1,50 M em meio de ácido sulfúrico 30 °C divulgado por Xiao et al. (2016) seguido do produzido com os dados obtidos neste trabalho onde notasse que os picos anódicos se mantém na mesma região de 1,0 a 1,2 V e os catódicos entre 0,7 e 0,8 V, porém com o uso do aditivo os valores de densidade de corrente são maiores em 60% no anódico e 25% no catódico.

Figura 56 – Voltamograma cíclico para eletrólito de vanádio com concentração 1,50 M de vanádio a 30 °C.

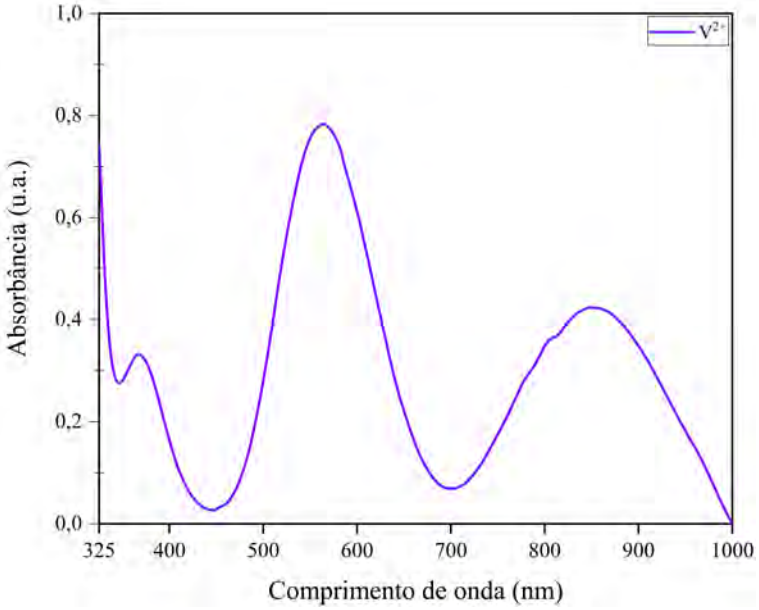


Fonte: Imagem superior adaptada de Xiao et al. (2016). Imagem inferior :Autor

5.3 REDUÇÃO QUÍMICA

Partindo da metodologia descrita na seção 4.2.2.3 obteve-se uma amostra a qual foi submetida a espectroscopia UV/Vis para ser caracterizada onde os dados obtidos estão demonstrados na Figura 57 e Tabela 24 onde pode ser observado pico no comprimento de onda em 855 nm característico de V^{2+}.

Figura 57 – Curva de comprimento de onda por absorbância da amostra V^{2+}.



Fonte: Autor

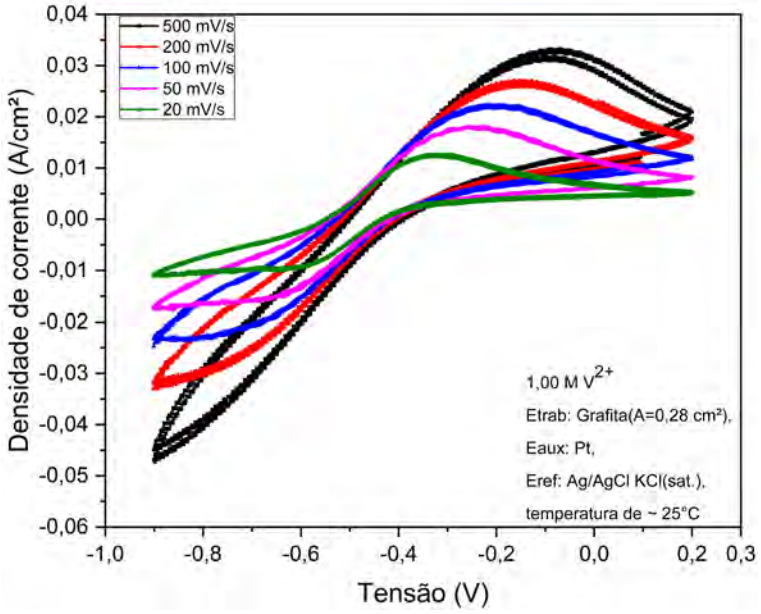
Tabela 24 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
V^{2+}	855

Fonte: Autor

Por meio da técnica de voltametria cíclica da amostra 1,00 M V^{2+} foram coletados dados para plotar a Figura 58 e a Tabela 25.

Figura 58 – Voltametria cíclica para amostra de 1,00 M de V^{2+} + zinco.



Fonte: Autor

Tabela 25 – Dados das voltametrias cíclicas para amostra de 1,00 M de V^{2+}.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,012	-0,010	-0,603	-0,315	-0,288
50	0,018	-0,016	-0,664	-0,244	-0,420
100	0,022	-0,022	-0,757	-0,200	-0,557
200	0,027	-0,029	-0,789	-0,144	-0,645
500	0,033	-0,045	-0,894	-0,054	-0,840

Fonte: Autor

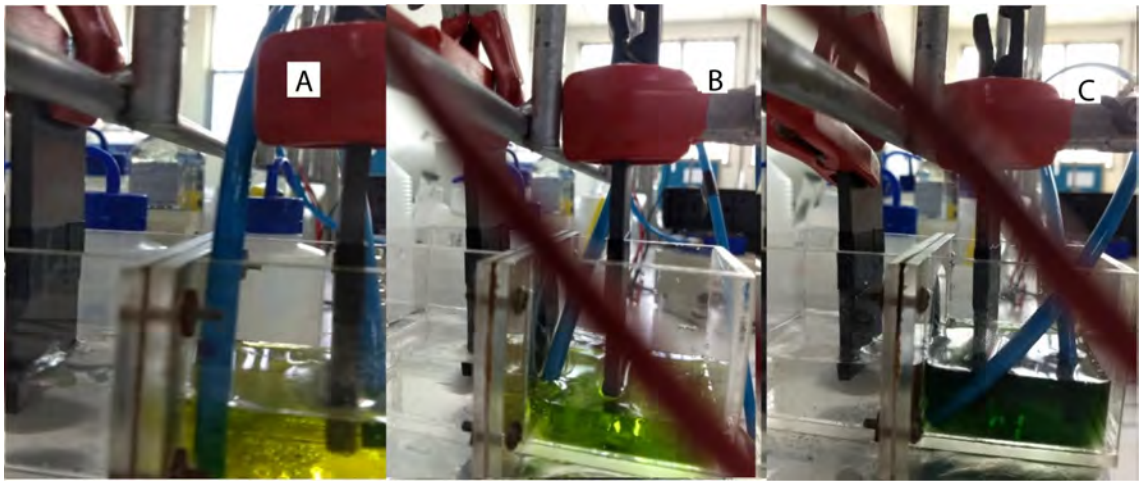
Pode ser observado que o com o aumento da velocidade de varredura, os picos de potencial de redução e oxidação se afastam e aumentam seguindo a relação $\Delta E_p > |E_{pa} - E_{pc}| > 0{,}059/n$ sugerindo que o sistema apresenta o padrão de reações quase-reversíveis.

5.4 ELETRÓLISE

Foram feitos ensaios de eletrólise seguindo o sistema descrito na seção 4.2, utilizando o ácido sulfúrico e o eletrólito 0,1 M de VO_2^+ + H_2SO_4 + HCl (1:1), produzido seguindo o procedimento da seção 4.1.2.

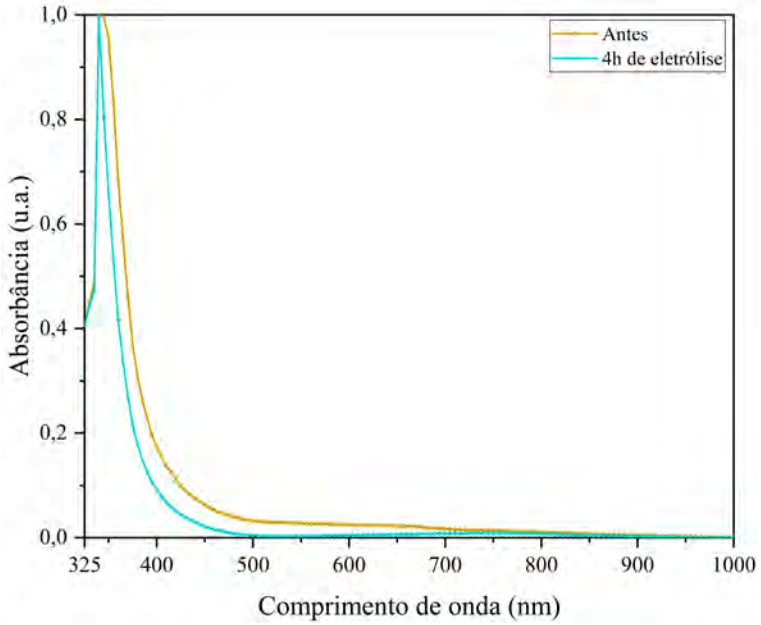
A Figura 59 traz uma sequência de imagens tiradas durante o processo de eletrólise em diferentes momentos. Após 4 horas em funcionamento foram obtidos resultados insatisfatórios, tendo em vista que não ocorreu a redução do eletrólito de VO_2^+ para V^{3+} ou V^{2+}, sendo obtido no final um eletrólito com mistura de VO_2^+ e VO^{2+}, possivelmente devido a presença de oxigênio no sistema, bem como a existência de multivalência na solução, desta forma tornando o processo utilizado ineficiente para seu objetivo, como pode ser comprovado com base na Figura 60 e Tabela 26 que trazem a espectroscopia UV/Vis da amostra antes e depois da eletrólise e seus picos de comprimento de onda, sendo para ambas leituras 340 nm.

Figura 59 – Sistema de eletrólise. (A) Início (B) Após 2 horas (C) Após 4 horas.



Fonte: Autor

Figura 60 – Curva de comprimento de onda por absorbância da amostra com 0,1 M de VO_2^+ + H_2SO_4 + HCl (1:1) antes e depois da eletrólise



Fonte: Autor

Tabela 26 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
Antes	340
Após 4 horas de eletrólise	340

Fonte: Autor

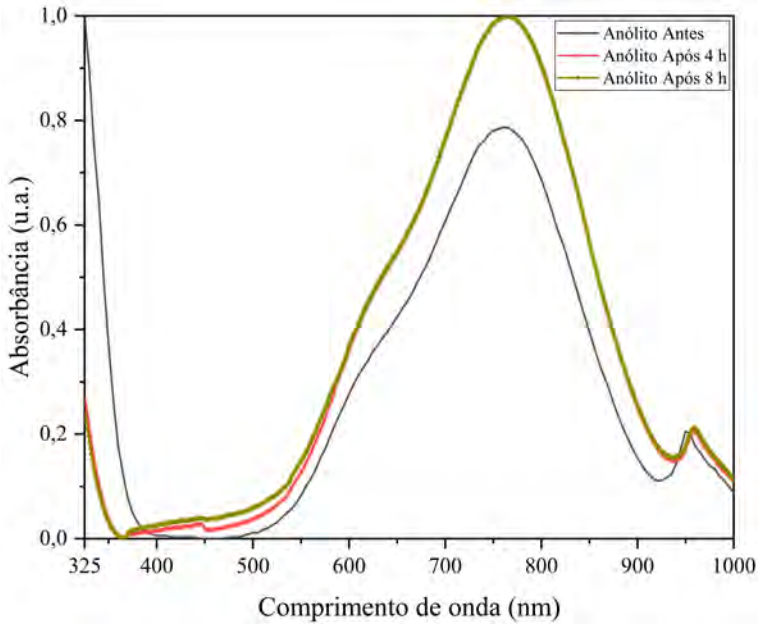
5.5 BATERIA DE FLUXO DE VANÁDIO

5.5.1 Bateria de fluxo com anólito e católito VO^{2+}

Foram feitos ensaios de formação dos eletrólitos das meias células (anólito e católito) com a bateria de fluxo de vanádio utilizando o sistema descrito na seção 4.3 onde iniciou a carga da bateria sendo mantida densidade de corrente constante de 80 mA/cm^2 com 50 mL do eletrólito de VO^{2+} tanto no anólito quanto no católito durante 8 horas com o objetivo de obter os eletrólitos nas valências V^{2+} e VO_2^+, mantendo ambiente de N_2 com o intuito de evitar a oxidação de V^{2+} para V^{3+}.

As Figuras 61 e 62 a seguir trazem as curvas de comprimento de onda por absorbância do anólito e católito, respectivamente, durante o ensaio utilizando VO^{2+} / VO^{2+} e nas Tabelas 27 e 28 os respectivos picos de comprimento de onda.

Figura 61 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do anólito antes, após 4 horas e 8 horas com VO^{2+} / VO^{2+}



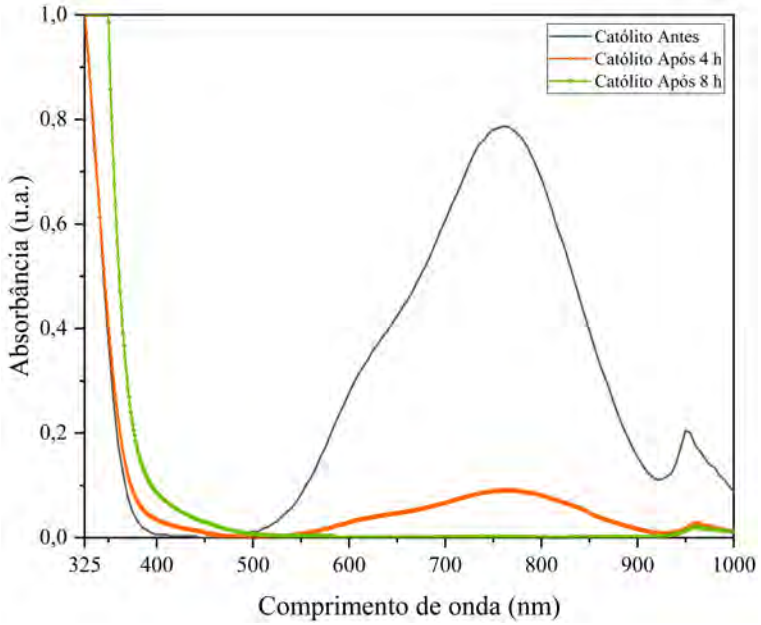
Fonte: Autor

Tabela 27 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
Anólito antes	765
Anólito após 4 horas	765
Anólito após 8 horas	765

Fonte: Autor

Figura 62 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do católito antes, após 4 horas e 8 horas com VO^{2+} / VO^{2+}



Fonte: Autor

Tabela 28 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

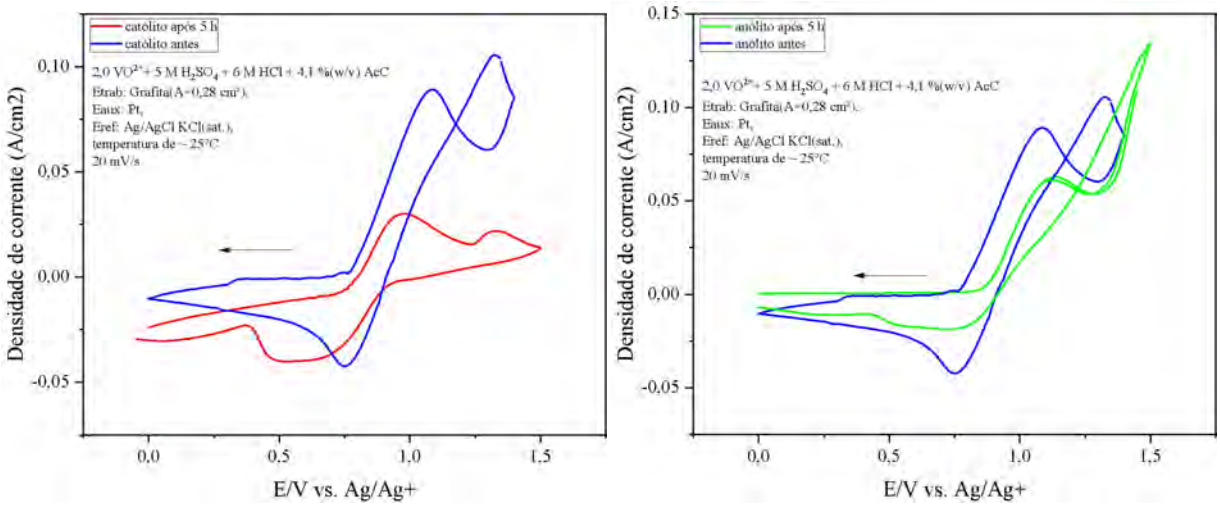
Amostra	Comprimento de onda (nm)
Católito antes	765
Católito após 4 horas	765
Católito após 8 horas	390

Fonte: Autor

Foi observado que durante o período do ensaio ocorreu formação de bolhas nas saídas da célula devido a provável evolução de H_2 no catodo e O_2 no anodo. Após o ensaio o católito oxidou na valência VO_2^+ como observado na Tabela 28, sendo observado neste a formação de precipitado o qual pode ter sido formado devido a variação de temperatura, já no anólito não foi observado a redução a V^{3+} baseado nos picos apresentados na Tabela 27 como esperado possivelmente devido a formação de um complexo que impossibilitou a redução nas condições de ensaio.

Os dados obtidos durante os ensaios de voltametria cíclica estão demonstrados na Figura 63 e Tabela 29.

Figura 63 – Voltametria cíclica para o eletrólitos de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 5 horas. Esquerda refere-se ao católito e direita o anólito.



Fonte: Autor

Tabela 29 – Dados das Voltametrias Cíclicas para as amostras dos eletrólitos de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 5 horas.

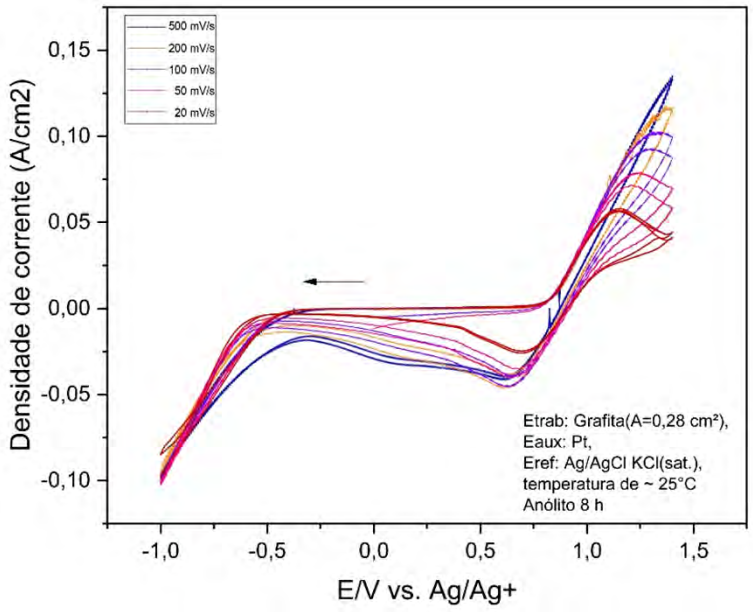
mV/s	i_p^a (A/cm^2)	i_p^c (A/cm^2)	Epc (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)
Católito	0,029	-0,044	0,563	0,962	-0,399
Anólito	0,062	-0,020	0,705	1,114	-0,409

Fonte: Autor

Com base na Figura 63 e na Tabela 29 é possível notar que para o anólito, apesar de não ter sido reduzido para a valência V^{3+} , apresenta aumento de 3% no pico anódico quando comparado com o eletrólito antes de ser submetido a carga no sistema de bateria e uma redução no pico catódico de 5,7% de forma a confirmar o observado na espectroscopia UV/Vis apresentando uma maior concentração de VO^{2+} sendo observado durante a voltametria cíclica uma maior oxidação de VO^{2+} para VO_2^+ e uma menor redução de VO_2^+ para VO^{2+} de forma a mostrar que na solução a concentração de vanádio na valência VO^{2+} é maior que a VO_2^+ e apresenta uma certa característica de irreversibilidade. Já quanto ao católito, é possível observar uma redução do pico anódico em 11% e 25% no pico catódico que leva a comprovar a maior concentração de VO_2^+.

Com o intuito de obter a redução do anólito retornou-o ao sistema por mais 3 horas com o católito substituído pelo eletrólito suporte onde a Figura 64 e Tabela 30 trazem os dados da voltametria após o período do ensaio.

Figura 64 – Voltametria cíclica para o anólito de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 3 horas com o católito substituído pelo eletrólito suporte.



Fonte: Autor

Tabela 30 – Dados das Voltametrias Cíclicas para o anólito de vanádio com concentração 2,00 M de vanádio após 3 horas com o católito substituído pelo eletrólito suporte.

mV/s	i_p^a (A/cm^2)	i_p^c (A/cm^2)	Epc (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)
20	0,055	-0,026	0,689	1,157	-0,468
50	0,077	-0,349	0,657	1,256	-0,599
100	0,101	-0,041	0,626	1,319	-0,693
200	0,115	-0,4	0,621	1,361	-0,74
500	0,134	-0,401	0,605	1,408	-0,803

Fonte: Autor

Partindo dos dados apresentados acima na Tabela 30, observa-se que, apesar de não ter sido atingido a redução desejada, foi constatado uma redução do pico anódico em 3,7% e um aumento do catódico em 2,3% e um afastamento entre esses, de forma a mostrar uma característica quase reversível.

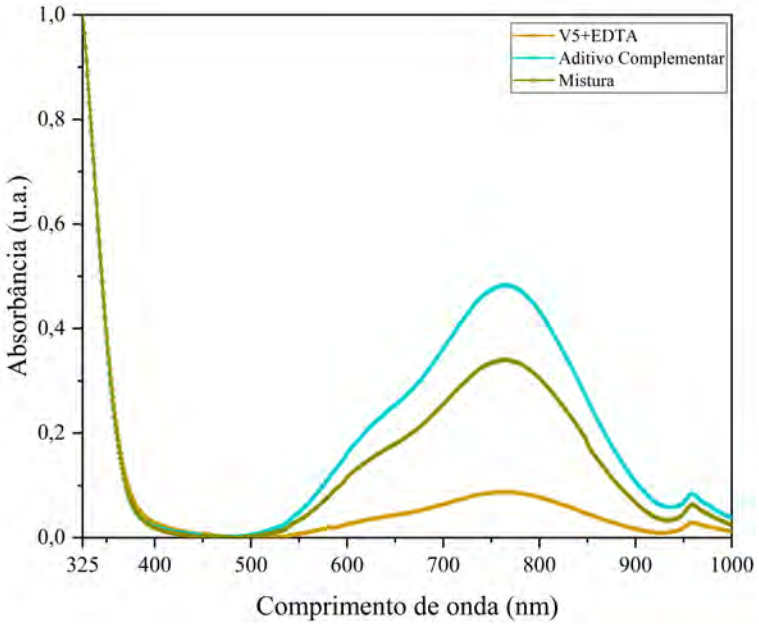
Com base dos dados apresentados na Figura 61 pode-se notar na espectroscopia UV/Vis que no final começa a ter um início de um pico em 400 nm característico quando V^{3+} está presente,

sendo o pico característico dessa valência 610 nm que possivelmente está sendo mascarado pela intensidade do pico em 765 nm, referente a VO^{2+} e na Figura 64 é possível ser observado um início de formação de um pico de redução na região de 0,3 V de forma a intensificar esta possibilidade.

5.5.2 Bateria de fluxo com anólito V^{3+} e católito VO^{2+}

O sistema da bateria de fluxo de vanádio utilizando o anólito V^{3+} e o católito VO^{2+} atingiu um potencial de circuito aberto de 0,80 V. Os eletrólitos foram submetidos as técnicas de espectroscopia UV/Vis onde foram plotadas as Figuras 65 e 66 e Tabelas 31 e 32 a seguir.

Figura 65 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do católito antes, de ser usado no sistema com V^{3+} / VO^{2+}.



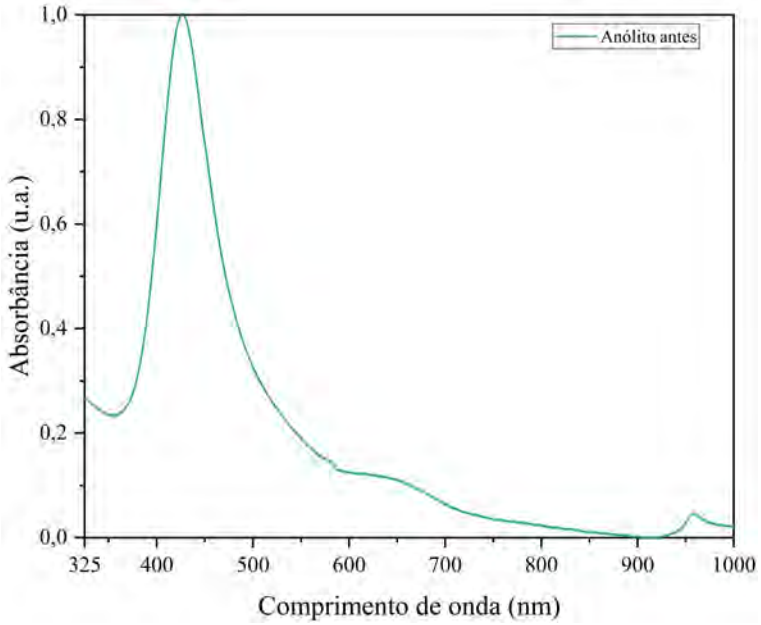
Fonte: Autor

Tabela 31 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
VO_2^+ + EDTA	765
Aditivo complementar	765
Mistura do católito	765

Fonte: Autor

Figura 66 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do anólito antes, de ser usado no sistema com V^{3+} / VO^{2+}.



Fonte: Autor

Tabela 32 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
Anólito	610

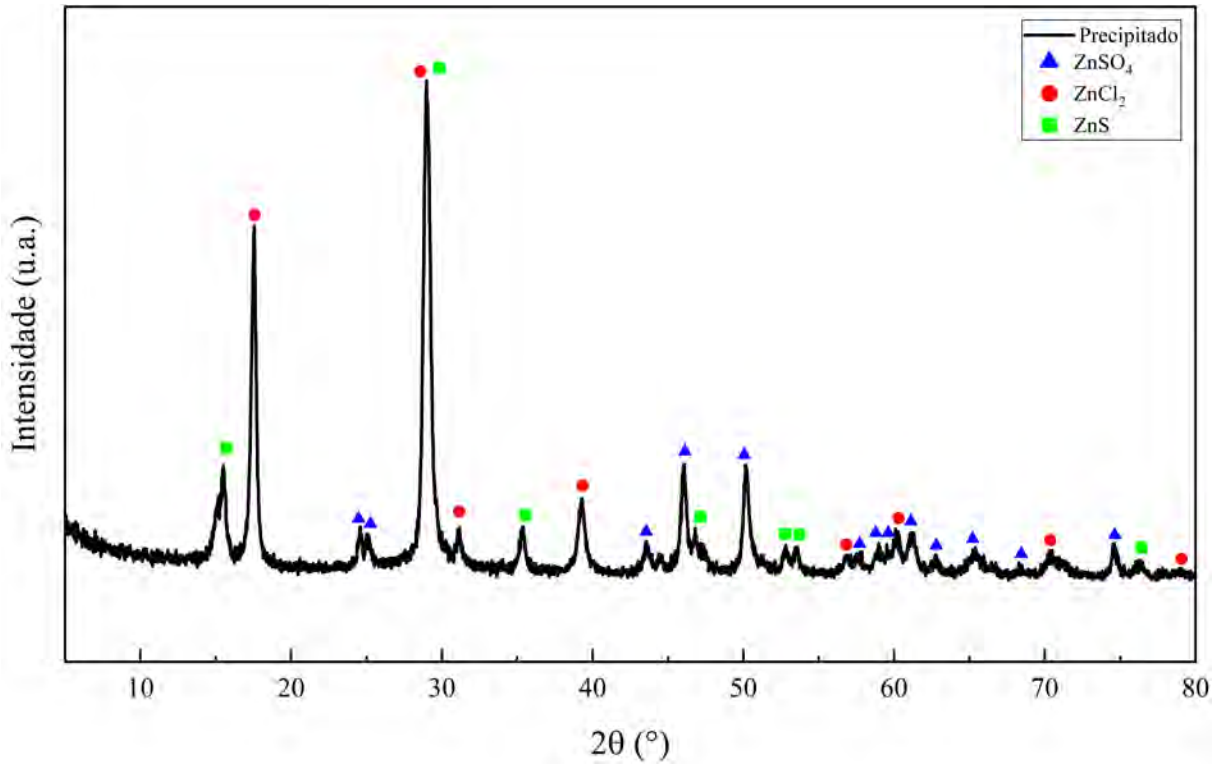
Fonte: Autor

Tendo como base os dados dos picos de comprimento de onda apresentados nas Tabelas 31 e 32 é possível observar que o católito apresentou em todas as etapas pico de comprimento de onda em 765 nm como era esperado partindo dos aditivos EDTA e ácido cítrico apresentarem características redutoras (CAO et al., 2018). Já o anólito após a adição de zinco apresentou o pico em 610 nm característico de V^{3+}.

Para a preparação do anólito seguindo a metodologia da seção 4.2.3, foi observado a formação de precipitado no eletrólito o qual foi feita a coleta de uma amostra por meio de filtração a vácuo de uma alíquota e levado a uma estufa para retirada da umidade. Esta amostra foi submetida ao ensaio de difração de raio X de forma a caracterizá-lo. O difratograma obtido pode ser observado na Figura 67 a seguir onde pode ser observado a provável composição do

precipitado com $ZnSO_4$,ZnS e $ZnCl_2$ (MARDIX, 1986; OSWALD; JAGGI, 1960; SPIESS; GRUEHN, 1978) .

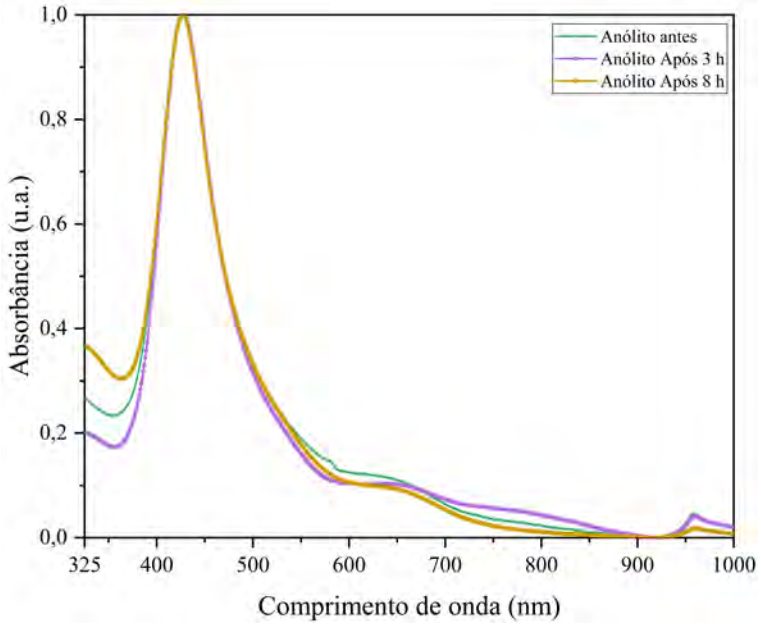
Figura 67 – Difratograma de raios X do precipitado formado.



Fonte: Autor

As Figuras 68 e 69 bem como as Tabelas 33 e 34 foram construídas com base na espectroscopia UV/Vis dos eletrólitos utilizados no sistema da bateria de fluxo com V^{3+} / VO^{2+}.

Figura 68 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do anólito antes, após 3 horas e 8 horas com V^{3+} / VO^{2+}.



Fonte: Autor

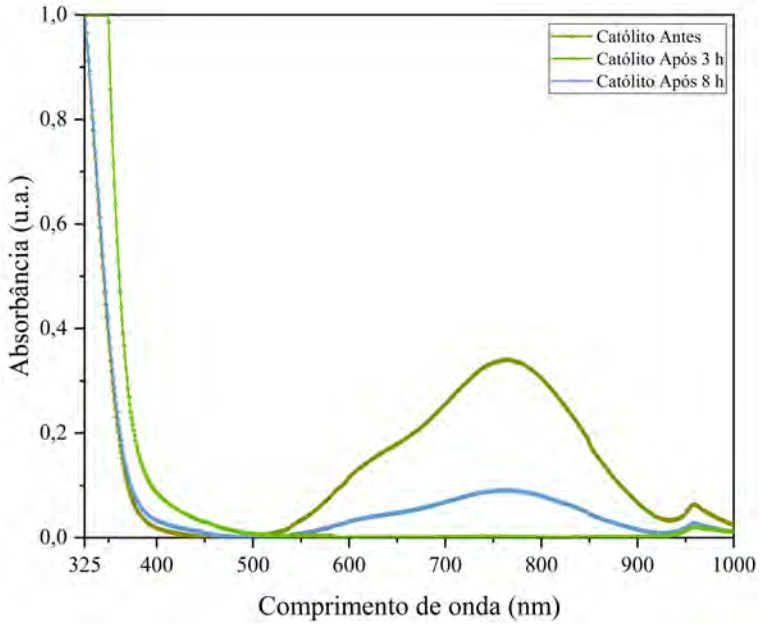
Tabela 33 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
Anólito antes	610
Anólito após 3 horas	610
Anólito após 8 horas	610

Fonte: Autor

Partindo da Figura 68 é possível observar que, durante o período do ensaio o anólito apresentou pico característico de V^{3+} em 610 nm e após 8 horas é possível observar uma redução do pico característico 610 nm e um início de formação de um pico em 855 nm referente a V^{2+}.

Figura 69 – Curva de comprimento de onda por absorbância das amostras do católito antes, após 3 horas e 8 horas com V^{3+} / VO^{2+}.



Fonte: Autor

Tabela 34 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

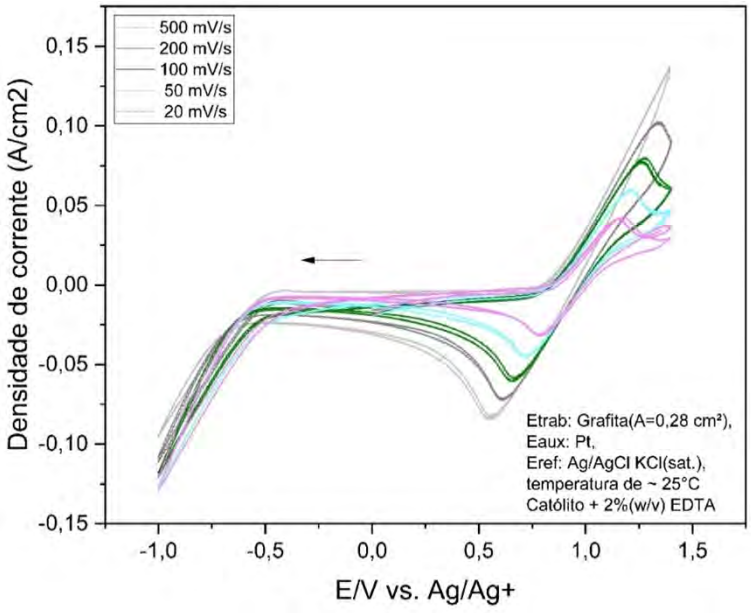
Amostra	Comprimento de onda (nm)
Católito antes	765
Católito após 3 horas	765
Católito após 8 horas	390

Fonte: Autor

Com base na Figura 69 construída a partir dos dados do católito no sistema de bateria de fluxo com V^{3+} / VO^{2+} é possível se verificar novamente a redução do pico em 765 nm durante o ensaio, sendo esse finalizado com pico em 390 nm, característico de VO_2^+.

A Figura 70 e a Tabela 35 trazem as voltametrias cíclicas do católito ressolubilizado pela adição de EDTA onde é possível observar uma presença de VO^{2+} e VO_2^+ na amostra como demonstrado pela espectroscopia UV/Vis tendo com o aumento da velocidade de varredura o aumento dos picos catódicos e anódicos bem como seus espaçamentos demonstrando a reação referente apresenta características de quase-reversível, seguindo a relação $\Delta E_p > |E_{pa} - E_{pc}| > 0{,}059/n$.

Figura 70 – Voltametria cíclica para o católito de vanádio ressolubilizado pela adição de EDTA.



Fonte: Autor

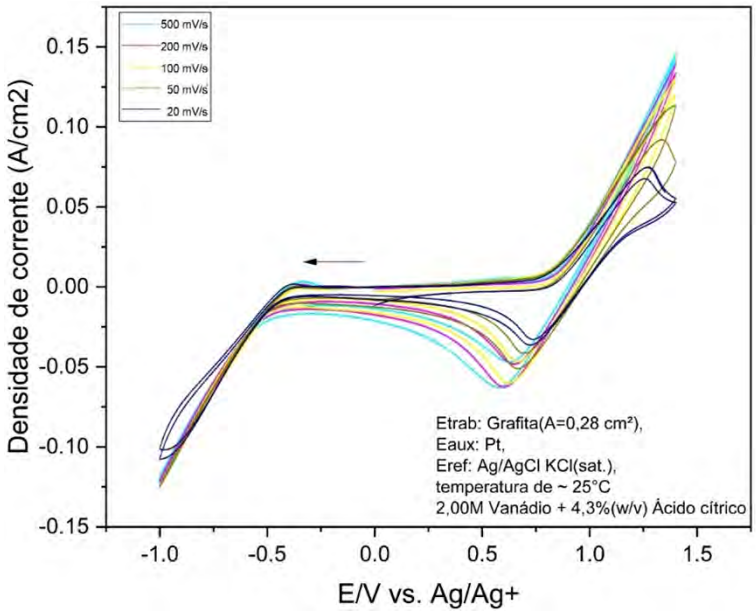
Tabela 35 – Dados das Voltametrias Cíclicas para o católito de vanádio ressolubilizado pela adição de EDTA.

mV/s	i_p^a (A/cm^2)	i_p^c (A/cm^2)	Epc (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)
20	0,041	-0,031	0,784	1,167	-0,383
50	0,059	-0,045	0,706	1,204	-0,498
100	0,079	-0,060	0,657	1,265	-0,608
200	0,101	-0,071	0,596	1,350	-0,754
500	0,139	-0,083	0,566	1,401	-0,835

Fonte: Autor

A Figura 71 e a Tabela 36 a seguir trazem os dados da voltametria cíclica do eletrólito feito novamente onde é possível observar que com o aumento da velocidade de varredura o valor do pico anódico aumenta e o espaçamento diminui demonstrando característica mais próxima de uma reação irreversível.

Figura 71 – Voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M preparado novamente.



Fonte: Autor

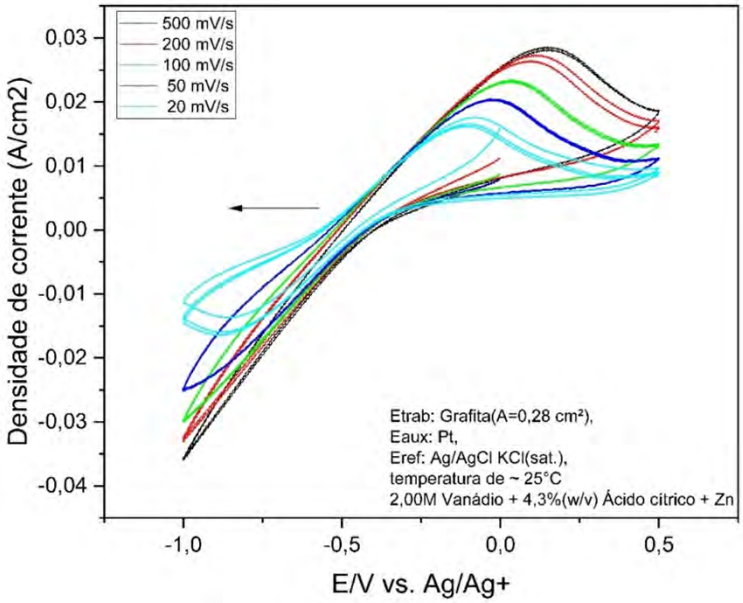
Tabela 36 – Dados da voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M preparado novamente.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag⁺)	Epa (V vs. Ag/Ag⁺)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag⁺)
20	0,075	-0,037	0,725	1,265	-0,540
50	0,113	-0,051	0,656	1,399	-0,743
100	0,131	-0,060	0,618	1,401	-0,784
200	0,140	-0,063	0,601	1,401	-0,801
500	0,146	-0,063	0,567	1,401	-0,834

Fonte: Autor

A seguir a Figura 72 e a Tabela 37 são apresentados dados da voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M os com adição de zinco em pó os quais apresentam as características de pico de oxidação e redução de V^{2+} e V^{3+} porém pode ser observado que o pico catódico referente a redução de V^{3+} para V^{2+} apresenta uma redução na sua área gerado provavelmente devido à instabilidade da valência V^{2+} em contato com O_2.

Figura 72 – Voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M com adição de zinco em pó.



Fonte: Autor

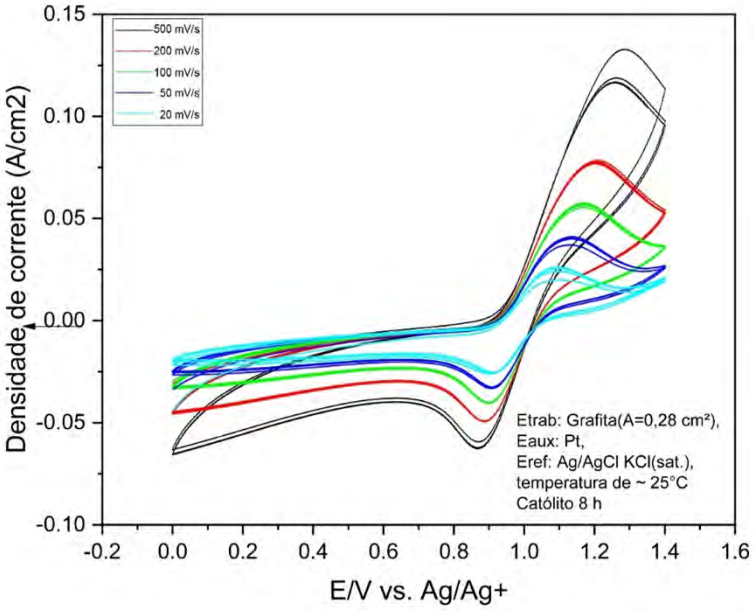
Tabela 37 – Dados da voltametria cíclica do eletrólito de vanádio 2,00 M com adição de zinco em pó.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag⁺)	Epa (V vs. Ag/Ag⁺)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag⁺)
20	0,018	-0,016	-0,898	-0,076	-0,823
50	0,020	-0,025	-1,001	-0,002	-0,999
100	0,023	-0,030	-1,001	0,049	-1,050
200	0,027	-0,033	-1,001	0,134	-1,135
500	0,028	-0,036	-1,001	0,173	-1,174

Fonte: Autor

Partindo do utilizou-se o sistema V^{3+} / VO^{2+} com os eletrólitos supracitados durante 8 horas e os dados das voltametrias cíclicas destas amostras estão representados nas Figuras 73 e 74 bem como nas Tabelas 38 e 39.

Figura 73 – Voltametria cíclica do católito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}..



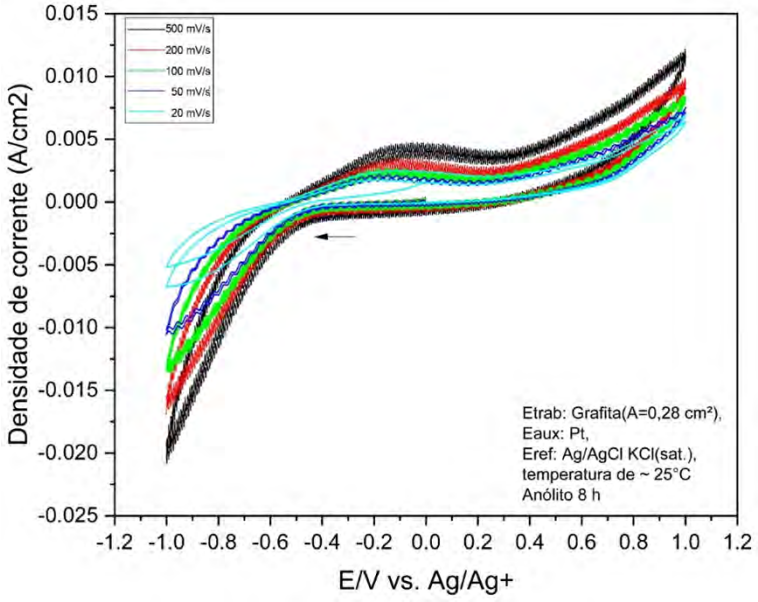
Fonte: Autor

Tabela 38 – Dados da voltametria cíclica do católito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}.

mV/s	i_p^a (A/cm^2)	i_p^c (A/cm^2)	Epc (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag$^+$)
20	0,026	-0,025	0,908	1,106	-0,198
50	0,040	-0,033	0,908	1,133	-0,225
100	0,057	-0,040	0,894	1,179	-0,286
200	0,078	-0,049	0,884	1,218	-0,334
500	0,133	-0,062	0,859	1,292	-0,432

Fonte: Autor

Figura 74 – Voltametria cíclica do anólito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}..



Fonte: Autor

Tabela 39 – Dados da voltametria cíclica do anólito de vanádio 2,00 M após 8 horas no sistema V^{3+} / VO^{2+}.

mV/s	i_p^a (A/cm²)	i_p^c (A/cm²)	Epc (V vs. Ag/Ag^+)	Epa (V vs. Ag/Ag^+)	Epc - Epa (V vs. Ag/Ag^+)
20	0,002	-0,007	-1,001	-0,103	-0,898
50	0,002	-0,011	-1,001	-0,110	-0,891
100	0,003	-0,013	-1,001	-0,112	-0,889
200	0,003	-0,017	-1,001	-0,098	-0,903
500	0,005	-0,020	-1,001	-0,100	-0,901

Fonte: Autor

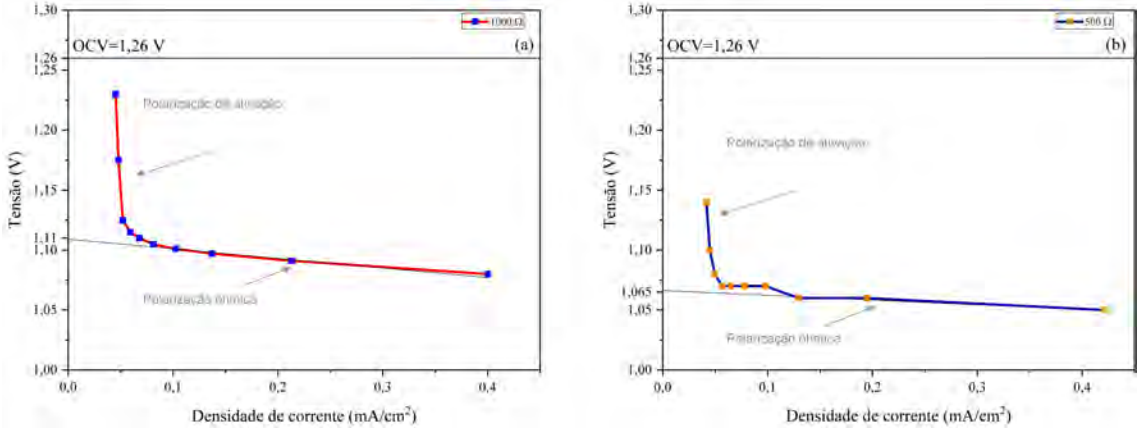
Tendo em vista os dados apresentados Figuras 73 e 74 bem como nas Tabelas 38 e 39 em suas respectivas espectroscopias UV/Vis o católito finalizou as 8 horas com oxidação total do eletrólito de VO^{2+} a VO_2^+ enquanto o anólito apresentou um possível início de formação de V^{2+} tendo como base a sua curva de absorbância que já não pode ser tão facilmente visualizado na voltametria da Figura 74. Também é possível observar a redução dos picos anódicos de 50% e catódicos de 80% quando comparados com antes de rodar o sistema e a área do pico catódico aumentou devido ao provável início de redução a V^{2+} e do volume de precipitado gerado.

5.5.3 Bateria de fluxo com anólito V^{2+} e católito VO_2^+

Foram feitos ensaios de com a bateria de fluxo de vanádio utilizando o sistema descrito na seção 4.3 onde o anólito utilizado foi 1,00 M V^{2+} + 5 M H_2SO_4 e zinco, produzido na seção 4.2.2.3, e o católito 1,00 M VO_2^+ + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) + 2,1% de ácido cítrico + 0,5% EDTA, produzido diluindo o católito descrito na seção 4.2.1.1 em 50%. O sistema da bateria de fluxo de vanádio utilizando esses eletrólitos atingiu-se um potencial de circuito aberto 1,25 V.

A Figura 75 traz as curvas de polarização da bateria de fluxo utilizando reostatos de 1000 Ω e 500 Ω, sendo a coleta de dados com 500 Ω feita após uma carga de 10 minutos.

Figura 75 – (a)Curva de polarização com reostato de 1000 Ω (b)Curva de polarização com reostato de 500 Ω .



Fonte: Autor

Com base na Figura 75 pode-se observar que até 50 $\mu A/cm^2$ representa a região de sobretensão de ativação, onde existe uma queda de tensão após solicitar baixas densidades de corrente, possível ser visualizado tanto na curva com reostato de quanto 1000 Ω quanto na de 500 Ω. Seguida desta região de 50 $\mu A/cm^2$ nota-se um comportamento linear sendo este referente essa queda referente a sobretensão ôhmica (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004). Ao calcular a eficiência utilizando a densidade de corrente de 0,4 mA/cm^2 baseado nos dados disponíveis na Figura 75 foi obtido uma eficiência de 85,71% e 83,33% para 1000 Ω e 500 Ω, respectivamente.

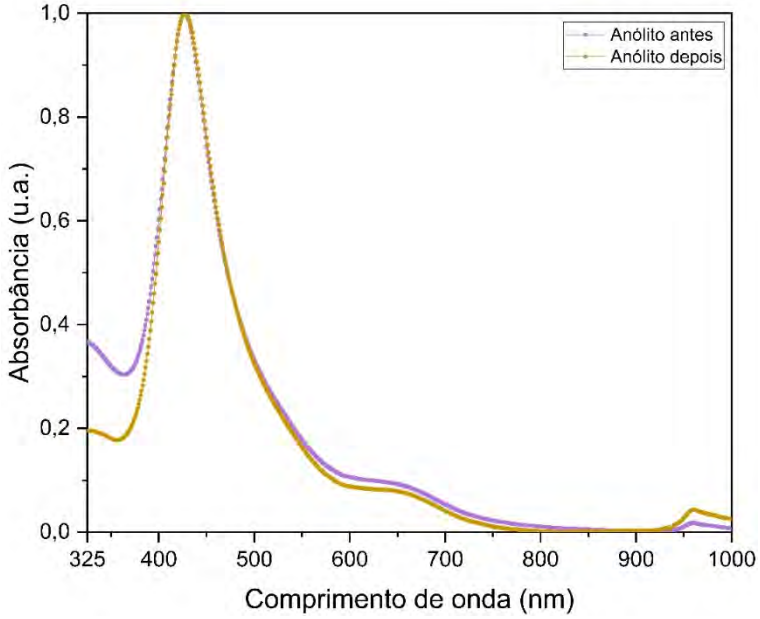
5.6 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE VANÁDIO

5.6.1 Célula a combustível com anólito V^{3+} e católito O_2

Após o ensaio de carga e descarga da bateria de fluxo de vanádio com o anólito V^{3+} e católito VO^{2+}, etapa 4, tendo em vista a formação de precipitado supracitado na seção 5.5.2, foi feita uma diluição em 50% do anólito e separação do precipitado. Foi utilizado gás O_2 grau 4.0 como cátodo da célula a combustível.

A célula a combustível apresentou uma tensão de 0,53 V durante seu funcionamento. A Figura 76 e a Tabela 40 trazem os dados da espectroscopia UV/Vis do anólito antes e depois.

Figura 76 – Curva de comprimento de onda por absorbância do anólito antes e depois de rodar o sistema de célula a combustível de vanádio.



Fonte: Autor

Tabela 40 – Picos de comprimento de onda para as amostras estudadas.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
Anólito antes	610
Anólito depois	610

Fonte: Autor

Com base nos dados acima é possível notar a redução do pico em 610 nm após o uso do anólito na célula a combustível como esperado para um sistema onde nesta situação o anólito é oxidado.

5.6.2 Célula a combustível com anólito V^{2+} e católito O_2

Foi feito um ensaio de com a célula a combustível de vanádio utilizando o sistema descrito na seção 4.3.1 onde o anólito utilizado foi 1,00 M V^{2+} + 5 M H_2SO_4 e zinco, produzido na seção 4.2.2.3, e o católito O_2 em temperatura ambiente. O sistema da célula a combustível de vanádio utilizando esses eletrólitos atingiu-se uma tensão de 0,80 V durante seu funcionamento. O resultado obtido foi satisfatório quando comparado com o de Menictas e Skyllas-Kazacos (2011) que obtiveram uma tensão de 0,842 V em temperatura ambiente e utilizando um eletrólito de 1,8 M de vanádio V^{2+} + 5 M H_2SO_4.

5.7 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

O estudo do comportamento eletroquímico por intermédio da voltametria cíclica, observou-se que com o uso de ácido clorídrico 6 M em conjunto com ácido sulfúrico 5 M em proporção 1:1 volumétrica, proporciona uma melhora de 50% na densidade de corrente anódica em relação ao uso de somente o ácido sulfúrico, para uma concentração de 0,1 M de VO_2^+.

Por meio da voltametria cíclica foi observado que, com o uso de EDTA e NH_4Cl auxiliam na redução de VO_2^+ para a valência VO^{2+} e a adição de EDTA proporcionou um aumento da densidade de corrente catódica em 33% e a de NH_4Cl em 50%, respectivamente, quando comparado com a amostra sem o uso de aditivos.

Por meio do uso de ácido cítrico, foi evidenciado que este auxilia fortemente na redução de VO_2^+ para VO^{2+} e ao analisar os voltamogramas para o uso de 1% m/v do eletrólito com 0,50 M de VO_2^+, em comparação com a amostra sem o seu uso, nota-se um aumento nas densidades de corrente anódica e catódica em 138% e 48%, respectivamente. Além disso, com o aumento da velocidade de varredura, os picos de potencial de redução e oxidação se afastam e aumentam, seguindo a relação $\Delta E_p > |E_{pa} - E_{pc}| > 0{,}059/n$ sugerindo que o sistema apresenta o padrão de reações quase-reversíveis.

Ao comparar os dados das voltametrias da amostra produzida com o eletrólito suporte de H_2SO_4 + HCl (1:1) e 2,4% m/v de ácido cítrico com um eletrólito de 1,50 M de vanádio e um eletrólito de 1,50 M de vanádio utilizando apenas ácido sulfúrico foi observado um aumento nas

densidades de corrente de 60% anódico e 25% catódico, no eletrólito produzido com a mistura de ácidos e uso de aditivo.

Durante a etapa de formação química do eletrólito (anólito e católito), a utilização do aditivo de 4,1% de ácido cítrico, possibilitou o aumento da solubilidade do eletrólito inicial para 2 M VO^{2+} + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1).

Durante a etapa de formação eletrolítica do católito, por intermédio da técnica de voltametria cíclica, notou-se que o VO^{2+} do católito foi completamente oxidado para VO_2^+, sem precipitar, de forma a se obter uma maior concentração de vanádio VO_2^+, confirmado pelos ensaios de espectroscopia UV/Vis com o pico de comprimento de onda em 340 nm, característico da valência de vanádio VO_2^+.

Durante sua oxidação para a formação de VO_2^+ apresentou a coloração completamente amarela, característica de VO_2^+, e em seguida foi observado a evolução de O_2 e notou-se a formação de precipitado. Nas curvas de voltametria cíclica do católito, após a observação do precipitado, notou-se uma diminuição na corrente de pico anódico em 67%, correspondente a oxidação de VO^{2+} a VO_2^+, em relação a curva de voltametria antes da eletrólise. A utilização de 2% (m/v) de EDTA para ressolubilizar o precipitado de VO_2^+ foi satisfatório para aumentar a estabilidade do eletrólito, ao estudar o seu voltamograma observou-se um aumento na densidade de corrente anódica em 41% quando comparado com antes da ressolubilização.

Durante a etapa de formação eletrolítica do anólito, da mesma solução, não foi possível observar a redução eletroquímica do VO^{2+} para V^{2+}, devido a provável formação de complexo, sendo observado pico característico de VO^{2+}, em 765 nm, no ensaio de UV/VIS. Por meio dos voltamogramas cíclicos, não foi observado a formação do V^{3+} e V^{2+}, apresentando o mesmo comportamento eletroquímico antes e depois da eletrólise, entretanto notou-se a evolução de H_2.

Após a etapa de formação eletrolítica, ao se utilizar o zinco como agente redutor químico no anólito, foi possível obter o V^{3+}, porém notou-se a presença de precipitado, com a formação de $ZnSO_4$,ZnS e $ZnCl_2$, com base nos resultados obtidos por difração de raio X. Esse precipitado deve-se a possível formação de complexo estável de vanádio com o HCl ou o ácido cítrico, tendo em vista que, quando utilizado apenas Zn, não foi observado.

Utilizando o eletrólito de 0,1 M de vanádio + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) e 1% de agente redutor de zinco, sem a presença de ácido cítrico, para a redução de VO_2^+ para V^{2+} provou-se eficiente, sendo comprovada pelos ensaios de espectroscopia UV/Vis, entretanto a presença de oxigênio no ar favoreceu a reoxidação de V^{2+} para V^{3+}, em atmosfera de nitrogênio, o V^{2+} ficou

estável. Dessa forma, o efeito do ácido cítrico como aditivo se apresentou mais eficaz no católito e prejudica a formação de V^{3+} e V^{2+} no anólito.

Foi utilizado também a técnica da voltametria cíclica para comparar o uso de pentóxido de vanádio 99,6% de pureza da MERCK ao de 98,0% de pureza da DINAMICA, onde se observou que a amostra com maior pureza apresentou dados similares a amostra de menor pureza, com diferenças menores que 5%. Assim pode-se inferir que para o uso de grau de pentóxido de vanádio de menor de pureza, em sistema da bateria de fluxo de vanádio e célula a combustível de vanádio, o uso de pentóxido comercial apresenta benefícios como menor custo e as impurezas não interferem na eficiência.

Nos ensaios preliminares de descarga da bateria de fluxo de vanádio, utilizando o católito 2 M VO^{2+} + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) + 4,1% de ácido cítrico + 1% EDTA e no anólito de 2 M V^{3+} + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) + 26,156 g de Zn , o potencial de circuito aberto obtido foi de 0,8V. Ao trocar o anólito por 1,00 M V^{2+} + 5 M H_2SO_4 e zinco, produzido na seção 4.2.2.3, e o católito 1,00 M VO_2^+ + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) + 2,1% de ácido cítrico + 0,5% EDTA, produzido diluindo o católito descrito na seção 4.2.1.1 em 50%, o potencial de circuito aberto obtido foi de 1,26V.

Nos ensaios preliminares de descarga da Célula a combustível de vanádio, utilizando como catodo o oxigênio 4.0 e no anólito de 1 M V^{3+} + 5 M H_2SO_4 + 6 M HCl (1:1) + 26,156 g de Zn, o potencial de circuito aberto obtido foi de 0,53 V. Ao trocar o anólito por 1,00 M V^{2+} + 5 M H_2SO_4 e zinco, o potencial de circuito aberto obtido foi de 0,80 V.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho visou aumentar a concentração do íon vanádio VO_2^+ em 25% para eletrólitos de bateria de fluxo e célula a combustível de vanádio com o intuito de melhorar a autonomia, densidade energética e o estado de saúde.

Com o uso de 1% (m/v) de NH_4Cl foi possível aumentar a solubilidade de pentóxido de vanádio V_2O_5 bem como a densidade de corrente catódica em 50%.

O uso de EDTA permitiu o auxílio na solubilização do pentóxido, a redução de VO_2^+ para VO^{2+} e um aumento na densidade de corrente catódica em 33%.

Zinco como agente redutor e como aditivo proporcionou a redução de VO_2^+ para V^{2+}.

Adicionar 1% (m/v) de ácido cítrico possibilitou a redução de 0,50 M VO_2^+ para VO^{2+}, o aumento das densidades de corrente anódica em 138% e catódica em 48%.

Aplicar H_2SO_4 5 M e HCl 6 M como eletrólito suporte possibilitou um aumento na densidade de corrente anódica em 50% e ao ser utilizado em conjunto com o aditivo de ácido cítrico foi obtido um aumento na densidade de corrente anódica em 60% e catódica em 25%.

Foi possível desenvolver uma bateria de fluxo de vanádio operacional utilizando eletrólitos de vanádio com 2 M na etapa 4 $V^{3+}/VO^{2+}//VO_2^+/VO^{2+}$ com potencial de circuito aberto de 0,80 V e com os eletrólitos da etapa 6,na concentração de 1 M, $V^{2+}/V^{3+}//VO_2^+/VO^{2+}$ o OCV obtido foi 1,26 V.

A célula a combustível de vanádio desenvolvida foi funcional utilizando V^{3+}/O_2 obteve-se uma tensão de 0,53 V e ao utilizar V^{2+}/O_2 conseguiu-se um aumento de 50,95%, atingindo 0,80 V .

7 TRABALHOS FUTUROS

Como indicação para trabalhos futuros, tem-se:

a) Desenvolver uma bateria de fluxo utilizando mais células

b) Aumentar a concentração do anólito

c) Fazer ensaios de curva de polarização de descarga e compara-los com resultados na literatura

REFERÊNCIAS

ARTHUSO, Aline et al. **DESENVOLVIMENTO DOS ELETRÓLITOS PARA UMA BATERIA DE FLUXO REDOX DE VANÁDIO**. São Bernardo do Campo: Centro Universitário FEI, 2020.

BARTOLOZZI, M. Development of redox flow batteries. A historical bibliography. **Journal of Power Sources**, v. 27, n. 3, p. 219–234, set. 1989. DOI: 10.1016/0378-7753(89)80037-0. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80037-0.

BEAUDIN, Marc et al. Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: An updated review. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, n. 4, p. 302–314, dez. 2010. DOI: 10.1016/j.esd.2010.09.007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.09.007.

BEN. **BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL BRAZILIAN ENERGY BALANCE**. [S.l.], 2021. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf.

BRETT, C M A; BRETT, A M O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. [S.l.]: Oxford University Press, 1993. ISBN 9780198553885. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=NmmeQgAACAAJ.

BROOKER, R. Paul et al. Determining Vanadium Concentrations Using the UV-Vis Response Method. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 4, a608–a613, jan. 2015. DOI: 10.1149/2.0371504jes. Disponível em: https://doi.org/10.1149/2.0371504jes.

CAO, Liuyue et al. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1269–1291, set. 2018. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.04.007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.007.

CASTILLO, Anya; GAYME, Dennice F. Grid-scale energy storage applications in renewable energy integration: A survey. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 885–894, nov. 2014. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.07.063. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.063.

CHOI, Chanyong et al. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 263–274, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.188. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.188.

CHOI, Nak Heon; KWON, Soon-kwan; KIM, Hansung. Analysis of the Oxidation of the V(II) by Dissolved Oxygen Using UV-Visible Spectrophotometry in a Vanadium Redox Flow Battery. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 6, a973–a979, abr. 2013. DOI: 10.1149/2.145306jes. Disponível em: https://doi.org/10.1149/2.145306jes.

DASSISTI, M. et al. Sustainability of vanadium redox-flow batteries: Benchmarking electrolyte synthesis procedures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37,

p. 16477–16488, out. 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.197. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.197.

EG&G TECHNICAL SERVICES, Inc. **Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)**. [S.l.: s.n.], 2004.

EL HAGE, R. et al. Kinetic study of the dissolution of vanadyl sulfate and vanadium pentoxide in sulfuric acid aqueous solution. **Chemical Engineering Science**, v. 199, p. 123–136, 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250919300983.

ETT, GERHARD. Estudo eletroquimico da co-reducao de KBFsub4 e Ksub2 TIFsub6 em meio de uma mistura eutetica de LiF-NaF-KF para a obtencao do diboreto de titanio [TIB sub 2], 1999. Disponível em: http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10772.

HEMMATI, Reza; SABOORI, Hedayat. Emergence of hybrid energy storage systems in renewable energy and transport applications – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 11–23, nov. 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.06.029. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.029.

HU, Xiaosong et al. Technological Developments in Batteries: A Survey of Principal Roles, Types, and Management Needs. **IEEE Power and Energy Magazine**, v. 15, n. 5, p. 20–31, set. 2017. DOI: 10.1109/MPE.2017.2708812. Disponível em: https://doi.org/10.1109/MPE.2017.2708812.

HU, Xingyun; YUE, Yuyan; PENG, Xianjia. Release kinetics of vanadium from vanadium (III, IV and V) oxides: Effect of pH, temperature and oxide dose. **Journal of Environmental Sciences**, v. 67, p. 96–103, mai. 2018. DOI: 10.1016/j.jes.2017.08.006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.006.

JARDIM, Carolina da Silva et al. **O potencial dos sistemas fotovoltaicos interligados à rede elétrica em áreas urbanas: dois estudos de caso.** [S.l.: s.n.], 2004.

JIANG, H. R. et al. A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery. **Energy Storage Materials**, v. 24, p. 529–540, jan. 2020. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.07.005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.005.

JOERISSEN, Ludwig et al. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. **Journal of Power Sources**, v. 127, n. 1-2, p. 98–104, mar. 2004. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.066. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.066.

KANEKO, Hiroko et al. **Redox battery**. [S.l.]: US, 1992.

KAZACOS, M.; CHENG, M.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 3, p. 463–467, mai. 1990. DOI: 10.1007/BF01076057. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF01076057.

LI, Liyu et al. A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 3, p. 394–400, mai. 2011. DOI: 10.1002/aenm.201100008. Disponível em: https://doi.org/10.1002/aenm.201100008.

MARDIX, Shmuel. Crystallographic aspects of polytypism in ZnS. **Bulletin de Minéralogie**, v. 109, n. 1, p. 131–142, 1986. DOI: 10.3406/bulmi.1986.7922. Disponível em: https://doi.org/10.3406/bulmi.1986.7922.

MARTIN, Jan; SCHAFNER, Katharina; TUREK, Thomas. Preparation of Electrolyte for Vanadium Redox-Flow Batteries Based on Vanadium Pentoxide. **Energy Technology**, v. 8, n. 9, p. 2000522–2000522, set. 2020. DOI: 10.1002/ente.202000522. Disponível em: https://doi.org/10.1002/ente.202000522.

MENICTAS, Chris; SKYLLAS-KAZACOS, Maria. Performance of vanadium-oxygen redox fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 10, p. 1223–1232, out. 2011. DOI: 10.1007/s10800-011-0342-8. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10800-011-0342-8.

MURUGESAN, Vijayakumar et al. Accelerated design of vanadium redox flow battery electrolytes through tunable solvation chemistry. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 2, p. 100323–100323, fev. 2021. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100323. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100323.

NOACK, Jens et al. The Chemistry of Redox-Flow Batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 34, p. 9776–9809, ago. 2015. DOI: 10.1002/anie.201410823. Disponível em: https://doi.org/10.1002/anie.201410823.

OSWALD, H. R.; JAGGI, H. Zur Struktur der wasserfreien Zinkhalogenide I. Die wasserfreien Zinkchloride. **Helvetica Chimica Acta**, v. 43, n. 1, p. 72–77, 1960. DOI: 10.1002/hlca.19600430109. Disponível em: https://doi.org/10.1002/hlca.19600430109.

PONCE DE LEÓN, C. et al. Redox flow cells for energy conversion. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 1, p. 716–732, 2006.

ROE, Sarah; MENICTAS, Chris; SKYLLAS-KAZACOS, Maria. A High Energy Density Vanadium Redox Flow Battery with 3 M Vanadium Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 1, a5023–a5028, jul. 2016. DOI: 10.1149/2.0041601jes. Disponível em: https://doi.org/10.1149/2.0041601jes.

RYCHCIK, M.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, v. 22, n. 1, p. 59–67, jan. 1988. DOI: 10.1016/0378-7753(88)80005-3. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0378-7753(88)80005-3.

SANTOS PONTES, Ana Karla dos; MORAIS DIAS, Gustavo Francesco de; SOUZA, Adriano Marlisom LeÃ00a3o de. **CARACTERIZAÃ‡ÃfO DA VELOCIDADE E DIREÃ‡ÃfO PREDOMINANTE DOS VENTOS NO LITORAL DO NORDESTE PARAENSE SPEED AND PREDOMINANT WINDING DIRECTION CHARACTERIZATION IN THE NORTHEAST PARAENSE**. [S.l.], 2018. P. 33–42. Disponível em: https://periodicos.itp.ifsp.edu.br/index.php/IC/article/view/744/844.

SEPEHR, Fatemeh; PADDISON, Stephen J. The solvation structure and thermodynamics of aqueous vanadium cations. **Chemical Physics Letters**, v. 585, p. 53–58, out. 2013. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.08.089. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.089.

SHEN, Junxi et al. Influence of antimony ions in negative electrolyte on the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries. **Electrochimica Acta**, v. 151, p. 297–305, jan. 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.11.060. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.060.

SILAMBARASAN, P. et al. Cerium-polysulfide redox flow battery with possible high energy density enabled by MFI-Zeolite membrane working with acid-base electrolytes. **Chemosphere**, v. 291, p. 132680–132680, mar. 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132680. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132680.

SKYLLAS-KAZACOS, M.; MENICTAS, C.; KAZACOS, M. Thermal stability of concentrated V (V) electrolytes in the vanadium redox cell. **Journal of the Electrochemical Society**, IOP Publishing, v. 143, n. 4, p. l86–l86, 1996.

SKYLLAS-KAZACOS, Maria; PENG, Christina; CHENG, Min. Evaluation of Precipitation Inhibitors for Supersaturated Vanadyl Electrolytes for the Vanadium Redox Battery. **Electrochemical and Solid-State Letters**, The Electrochemical Society, v. 2, n. 3, p. 121–121, 1999. DOI: 10.1149/1.1390754. Disponível em: https://doi.org/10.1149/1.1390754.

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

SPIESS, M.; GRUEHN, R. H-ZnSO4, das erste Sulfat mit einer kubischen H-Cristobalit-Struktur. **Naturwissenschaften**, v. 65, n. 11, p. 594–594, nov. 1978. DOI: 10.1007/BF00364914. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF00364914.

VYNNYCKY, M.; ASSUNÇÃO, M. On the significance of sulphuric acid dissociation in the modelling of vanadium redox flow batteries. **Journal of Engineering Mathematics**, v. 123, n. 1, p. 173–203, ago. 2020. DOI: 10.1007/s10665-020-10061-8. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10665-020-10061-8.

WANG, Ke et al. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery-Part 3: The effects of total vanadium concentration and sulfuric acid concentration. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 11–19, jan. 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.148. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.148.

WANG, Wei et al. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 8, p. 970–986, fev. 2013. DOI: 10.1002/adfm.201200694. Disponível em: https://doi.org/10.1002/adfm.201200694.

XIAO, Shuibo et al. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery—Part 1: Electrolyte research. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 525–534, jan. 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.11.062. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.062.

YE, Jiaye et al. **Redox targeting-based flow batteries**. v. 52. [S.l.]: Institute of Physics Publishing, ago. 2019. DOI: 10.1088/1361-6463/ab3251. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3251.

YUAN, Xiao-Zi et al. A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. **International Journal of Energy Research**, er.4607–er.4607, jun. 2019. DOI: 10.1002/er.4607. Disponível em: https://doi.org/10.1002/er.4607.

ZENG, Y. K. et al. A high-performance flow-field structured iron-chromium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, Elsevier B.V., v. 324, p. 738–744, ago. 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.138. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.138.

ZHANG, H. Polysulfide-bromine flow batteries (PBBs) for medium- and large-scale energy storage. In: [s.l.]: Elsevier, 2015. P. 317–327. (Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage). DOI: 10.1016/B978-1-78242-013-2.00009-1. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-013-2.00009-1.

ZHANG, Z. H. et al. Chloride ions as an electrolyte additive for high performance vanadium redox flow batteries. **Applied Energy**, v. 289, p. 116690–116690, 2021. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.116690. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116690.

ZHAO, Yang et al. Revealing sulfuric acid concentration impact on comprehensive performance of vanadium electrolytes and flow batteries. **Electrochimica Acta**, v. 303, p. 21–31, abr. 2019. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.02.062. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.062.