



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
CURSO DE INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Lucas Emanuel Dantas do Nascimento

O uso do alumínio em células voltaicas secundárias: Uma revisão bibliográfica

CARAÚBAS

2023

Lucas Emanuel Dantas do Nascimento

O uso do alumínio em células voltaicas secundárias: Uma revisão bibliográfica

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Marcelo Batista de Queiroz, Prof. Dr.

CARAÚBAS

2023

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

N244u Nascimento , Lucas Emanuel Dantas do.
O uso do alumínio em células voltaicas
secundárias: uma revisão bibliográfica / Lucas
Emanuel Dantas do Nascimento . - 2023.
59 f. : il.

Orientador: Marcelo Batista de Queiroz.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de , 2023.

1. bateria. 2. capacidade específica. 3.
ciclos. 4. comparação.. I. Queiroz, Marcelo
Batista de , orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Biblioteca Campus Caraúbas
Bibliotecária: Dalvanira Brito Rodrigues
CRB: 15/700

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

Lucas Emanuel Dantas do Nascimento

O uso do alumínio em células voltaicas secundárias: Uma revisão bibliográfica

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia.

Defendida em: 09/10/ 2023.

BANCA EXAMINADORA

MARCELO BATISTA DE
QUEIROZ: [REDACTED]

Assinado de forma digital por
MARCELO BATISTA DE
QUEIROZ [REDACTED]
Dados: 2023.10.19 15:11:05
-03'00'

Marcelo Batista de Queiroz, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



Documento assinado digitalmente
GUYMMANN CLAY DA SILVA
Data: 19/10/2023 16:35:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Guymmann Clay da Silva, Profa. Dra. (UFERSA)
Membro Examinador



Documento assinado digitalmente
ITALLA MEDEIROS BEZERRA
Data: 19/10/2023 19:12:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Italla Medeiros Bezerra, Profa. Dra. (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Deus Uno e Trino pela Graça da vida, remissão e anseio pela visão beatífica. Às aptidões, pessoas, oportunidades e vocações a mim confiadas.

Agradeço aos meus pais Lindoberto e Soneide por sustentarem e apoiarem essa oportunidade de qualificação profissional e pela dignidade a qual me criaram. A todos os familiares (Avós, Tios, Primos, Padrinhos e Irmão) que das mais diversas formas me ajudaram desde o início dessa jornada.

A Denildo, Wellington, Valdomiro e famílias pela grande força. Aos grandes amigos de minha terra, especialmente Sandro, Paulo e Matheus. E aos amigos que fiz aqui, especialmente Leticia com seus conselhos, Jonas com sua complacência, Thiago, Victor, Ezequias e Vitória pelos bons momentos, e Antônio pelo apoio e ajuda. E a todas as outras pessoas que, se diretamente citadas, ocupariam mais de uma lauda. A São José pela ajuda nessa reta final.

Ao Professor Orientador Marcelo pela disposição e tempo dedicado e à banca examinadora pelo seu trabalho atencioso.

Toda ciência, cultivada isoladamente, não é somente imperfeita, mas oferece perigos que todos os homens sensatos reconheceram [...]. É necessário passar de um espírito a outro para corrigir um através do outro; é necessário aliar as culturas para não arruinar o solo.

A. D. Sertillanges.

RESUMO

Considerando os constantes avanços tecnológico e energético e, atrelado a estes, a necessidade de meios cada vez mais eficazes de armazenamento da energia elétrica produzida para o seu posterior uso, as baterias eletroquímicas desempenham um papel ímpar nessa questão. A gama de aplicações para o armazenamento de energia elétrica em forma de energia eletroquímica abrange desde os dispositivos móveis, aos meios de transporte movidos por motores elétricos, sistemas de comunicação, distribuição de energia em rede, dentre outros. Essa gama de aplicações fomenta a constante busca por aprimoramento dos modelos de baterias eletroquímicas já desenvolvidos e a busca por novos sistemas, sempre com o foco em eficiência, custo e sustentabilidade. Esse trabalho tem o objetivo de apresentar uma comparação entre as principais baterias comerciais e as células eletroquímicas secundárias de íons de alumínio. A comparação compreendeu as características técnicas (modo de funcionamento, dados relativos à capacidade de armazenamento e fornecimento de energia elétrica) e as características logísticas (disponibilidade das principais matérias primas e sustentabilidade) relativas a essas baterias. Esse trabalho de exploração bibliográfica é justificando pela grande disponibilidade do metal alumínio na crosta terrestre e sua alta capacidade teórica de armazenamento de energia elétrica. Foram explorados artigos de periódicos, livros físicos e eletrônicos de leitura corrente, e sites governamentais ou empresariais. Os resultados revelam que o alumínio entrega capacidades específicas em torno 221,76 Ah/kg de material ativo, semelhantes à maioria das baterias convencionais, mas em contrapartida, possui uma vida útil média de aproximadamente 900 ciclos de carga/descarga (média de todas as células), cerca de apenas 10 % da vida útil das baterias de maior vida (íons de lítio e Ni-Cd). Pouco se pode inferir à cerca do comportamento das células de alumínio em diferentes temperaturas e operação. Mas, no quesito logístico, o alumínio encontra-se em vantagem de abastecimento perante os outros materiais para bateria. Concluiu-se que as células de íons de alumínio apresentam um pequeno potencial de crescimento e aplicações futuras, dado que sua pequena vida útil é o seu principal fator limitante.

Palavras-chave: bateria; capacidade específica; ciclos; comparação.

ABSTRACT

Considering the constant technological and energy advancements, coupled with the increasing need for more efficient means of storing the electric energy produced for later use, electrochemical batteries play a unique role in this matter. The range of applications for storing electric energy in the form of electrochemical energy spans from mobile devices to electric motor-driven transportation means, communication systems, grid energy distribution, among others. This range of applications drives the ongoing pursuit of improving existing electrochemical battery models and the search for new systems, always focusing on efficiency, cost, and sustainability. This work aims to present a comparison between the main commercial batteries and secondary aluminum-ion electrochemical cells. The comparison included technical characteristics (operating mode, data related to storage capacity, and electric power supply) and logistical characteristics (availability of key raw materials and sustainability) related to these batteries. This bibliographic exploration is justified by the abundant availability of aluminum in the Earth's crust and its high theoretical capacity for storing electric energy. Journal articles, current physical and electronic books, as well as government or corporate websites were explored. The results reveal that aluminum delivers specific capacities of around 221,76 Ah/kg of active material, similar to most conventional batteries, but, on the other hand, it has an average lifespan of approximately 900 charge/discharge cycles (average of all cells), about only 10 % of the lifespan of longer-life batteries (lithium-ion and Ni-Cd). Little can be inferred about the behavior of aluminum cells at different temperatures and operations. However, in terms of logistics, aluminum is advantageous in terms of supply compared to other battery materials. It was concluded that aluminum-ion cells have limited growth potential and future applications due to their short lifespan being their main limiting factor.

Keywords: battery; specific capacity; cycles; comparison.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Uma célula galvânica de Zn e Cu.	15
Figura 2 - Célula de Na-S.....	18
Figura 3 - Corte esquemático de uma bateria automotiva de chumbo e ácido	20
Figura 4 - Tipos de estruturas cristalinas dos materiais de eletrodo para mecanismos de inserção.....	22
Figura 5 - Mecanismo de descarga célula de Íons de Lítio com eletrodos de inserção	23
Figura 6 - Mecanismo de descarga célula de Polímero de Lítio	24
Figura 7 - Célula de Cloreto de Sódio-Níquel.....	25
Figura 8 - Bateria cilíndrica de níquel cádmio	27
Figura 9 - Bateria cilíndrica de Ni-MH	28
Figura 10 – Desempenho das células Al-S@Co/C e Al-S@C a 1 A/g em 200 ciclos. O desempenho eletroquímico foi testado com o eletrólito EMIMCl: AlCl ₃ sem adição de CoCl ₂	37
Figura 11 – (a) Imagem de MET do G3-400 e (b) Imagem de MET do SPG3-400.	39
Figura 12 – Capacidade de descarga da célula com catodo SPG3-400 em 1000 ciclos a 5 A/g e 1000 ciclos a 7 A/g e eficiência de Coulomb.	40
Figura 13 - Ilustração da vantagem do SPG3-400 sobre o G3-400 e SPG7-400 para intercalação do AlCl ₄ ⁻	41
Figura 14 – Imagens de MEV do (a) Zn/Co-ZIF; e (b) Zn/Co-Se RD.....	42
Figura 15 - Desempenho em ciclos CoSe ₂ , Zn/Co–Se e ZnSe.	43
Figura 16 - Imagens de MEV do (a) Cu ₂ O; (b) MXene@Cu ₂ O e (c) MXene@Cu.	44
Figura 17 - Estabilidade cíclica da célula com eletrodo positivo MXene@Cu ₂ Se–Cu _{1.8} Se/GF/C@CMK-3 a 2 A/g.	45
Figura 18 - Desempenho de ciclagem das células com diferentes agentes aglutinantes a uma densidade de corrente de 1000 mA/g.	47
Figura 19 – Vida e capacidades específicas das baterias comerciais e células de íons de alumínio	51
Figura 20 - Vida das células de Íons de Al e baterias convencionais.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de comparação de pilhas secundárias	32
Tabela 2 - Aspectos da obtenção dos materiais envolvidos	34
Tabela 3 - Principais células de íons de alumínio e seus parâmetros	49
Tabela 4 – Parâmetros comparativos entre baterias químicas convencionais e células secundárias experimentais de íons de alumínio.....	50

SIMBOLOGIA, ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

@	Compósito
A	Amper
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
CMK-3	Carbon Messtructures from Korea (Carbono mesoporoso hexagonal)
Co	Cobalto
Cu	Cobre
EMIMCl	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
GG	Goma guar
H	Hidrogênio
H ₂ O	Água
HSO ₄	Ácido sulfúrico
KCl	Cloreto de potássop
KOH	Hidróxido de potássio
Li	Lítio
MET	Microscópio eletrônico de varredura
MH	Metal hidreto
Na	Sódio
Na-Alg	Alginato de sódio
Ni	Níquel
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NOX	Número de oxidação dos átomos
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
ppm	Partes por milhão
PVDF	Poli(fluoreto de polivinilideno)
RD	Rôbico-dodecaedro
S	Enxofre
SO ₄	Sulfato
SPG	Surface-perfoted graphene (grafeno superficialmente perfurado)
TGA	Análise termogravimétrica

V	Volt
VC	Voltametría cíclica
W	Watt
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos.....	13
1.1.1 Objetivo geral	13
1.1.2 Objetivos específicos	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Eletroquímica.....	13
2.1.1 Oxirredução	14
2.1.2 Células voltaicas	14
2.2 Principais pilhas secundárias	17
2.2.1 Bateria de Sódio-Enxofre.....	17
2.2.2 Chumbo-ácido.....	19
2.2.3 Íons de Lítio	21
2.2.4 Cloreto de Sódio-Níquel	24
2.2.5 Ni-Cd.....	26
2.2.6 Ni-MH (Níquel- Metal hidreto)	27
2.3 Tecnologias do alumínio.....	29
2.4 Parâmetros relativos ao desempenho das células voltaicas	30
2.5 Dados de comparação de baterias	31
2.6 Aspectos da obtenção dos materiais envolvidos.....	32
3 METODOLOGIA.....	35
3.1 Percurso metodológico	35
3.2 Materiais.....	36
3.2.1 Artigo 1	36
3.2.2 Artigo 2	37
3.2.3 Artigo 3	41
3.2.4 Artigo 4	43
3.2.5 Artigo 5	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Comparativo dos parâmetros de baterias convencionais e baterias de íons de alumínio	49
4.2 Considerações sobre os parâmetros de obtenção de materiais	52
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia e também o aumento da sua acessibilidade no mundo gera consequentemente, uma necessidade constante de meios mais eficazes e eficientes de armazenamento da energia gerada, seja para aplicações cotidianas para o indivíduo comum, como iluminação, automóveis, e dispositivos eletrônicos num geral, como para aplicações mais específicas, como militares ou industriais (NEWCHARGE, 2020).

As protagonistas da armazenagem de energia elétrica continuam sendo as pilhas e baterias que, por si só, já apresentam um enorme avanço, desde os primeiros conceitos com Alessandro Volta em 1796 citado por Filho (2007), até os modelos atuais, onde destacam-se os baseados em lítio, que apresentaram um grande desenvolvimento na última década segundo a NewCharge (2020).

Atualmente, os meios mais comuns de armazenamento de energia elétrica por meio de conversão eletroquímica são as pilhas primárias(não recarregáveis) ou secundárias (recarregáveis), sendo desta categoria, a bateria de chumbo-ácido, a pilha seca ácida (pilha comum), a pilha alcalina, as baterias de Ni-Cd, Ni-MH, e íons de lítio, e as células combustíveis, que funcionam por oxidação do hidrogênio gasoso ou do hidrogênio presente no metanol, como elencam Brown, Lemay e Bursten (2005) e Atkins, Jones e Laverman (2018).

Ainda segundo Brown, Lemay e Bursten (2005), esta conversão ocorre através das semi-reações de oxidação e redução presentes no anodo e no catodo da pilha, respetivamente, movidos pela diferença da eletronegatividade dos pares envolvidos na equação. Em outras palavras, a capacidade dos elementos de atrair ou repulsar elétrons numa reação. Esta reação pode ou não ser reversível e, quando sim, a pilha recebe a denominação de pilha secundária, ou seja, uma bateria recarregável. Já no caso das células combustíveis, os reagentes para a reação são alimentados de forma mecânica, não havendo reação reversa.

Dentre os pontos de interesse envolvidos no desenvolvimento, aprimoramento e consolidação das pilhas, e de outros produtos, estão a eficiência, evidentemente, e as logísticas direta e reversa do produto. A eficiência, de modo mais amplo, abrange o quanto de energia a pilha pode oferecer, propriedades de descarga, carregamento, influências de aplicação, influências de ambiente, propriedades de densidade e volume. Já os ciclos de logística, segundo Lacerda (2002), tratam, a primeira da criação do produto: obtenção de matéria prima, produção e distribuição e a segunda da obsolescência do produto: quando este será descartado, reparado e ou reaproveitado.

Dentre os metais amplamente estudados para esse propósito, o alumínio recebe atenção por conta de suas características eletroquímicas sua alta energia específica teórica de 8,1 kWh/kg segundo Vian et al. (2021), e abundância. Por esse motivo, é relevante revisar dentre os principais trabalhos desenvolvidos na área, como o alumínio se coloca diante das pilhas e baterias convencionais levando em conta os três pontos citados, a eficiência e o ciclo de logística direta e reversa.

Todavia, os seguintes fatores impulsionam e justificam a contínua pesquisa acerca deste material em sistemas eletroquímicos: a grande disponibilidade, infraestrutura de produção e reciclagem do metal já presentes, que no Brasil, por exemplo, somam um montante de produção de alumínio líquido de 345 mil toneladas e 179,3 mil toneladas de sucata consumida no ano de 2021 segundo a CBA (2021); os mais diversos tipos de aplicações diferentes com demandas de potência e descarga elétrica específicas em todo o mundo; e a busca por sistemas mais economicamente viáveis, de menor impacto ambiental e de menores riscos à saúde humana.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Comparar as principais baterias comerciais com as células eletroquímicas secundárias de íons de alumínio.

1.1.2 Objetivos específicos

- Revisar o funcionamento das células eletroquímicas secundárias baseadas na participação do metal alumínio;
- Agregar os principais resultados que estas células podem desempenhar;
- Comparar os parâmetros obtidos das células comerciais e das células baseadas em alumínio, concluindo qual a perspectiva de futuro para o desenvolvimento e eventual aplicação real da tecnologia do alumínio no mercado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Eletroquímica

2.1.1 Oxirredução

As reações de oxirredução (redox) são a base do funcionamento das pilhas e baterias e são caracterizadas pelo movimento natural da perda ou ganho elétrons de uma substância para outra substância gerando seus respectivos produtos de reação. Ao oxidar, o átomo perde elétrons para o meio que o oxida, ficando mais eletropositivo, pois vem a possuir mais prótons do que elétrons, o produto dessa perda se denomina cátion, um íon positivo. O movimento contrário é denominado redução: o átomo ganha elétrons do meio que o reduz, ficando mais eletronegativo, contendo mais elétrons que prótons, o produto da reação é denominado ânion, um íon negativo (ATKINS; JONES e LAVERMAN, 2018).

A aritmética atrelada a esse movimento de elétrons entre os átomos e moléculas na reação utiliza dos números de oxidação dos átomos (NOX). O NOX vale zero para um átomo em forma elementar e varia de acordo com um conjunto de regras pré-estabelecidas para cada elemento. A oxidação de metais por ácidos e sais metálicos seguem o padrão das reações de deslocamento da Equação 1.



O deslocamento do íon em solução ocorre pela oxidação de um elemento, na Equação 1, o elemento A é oxidado e o B é reduzido, o resultado da reação para alguns elementos pode ser previsto pela série de atividade¹ dos metais envolvidos (BROWN; LEMAY e BURSTEN, 2005).

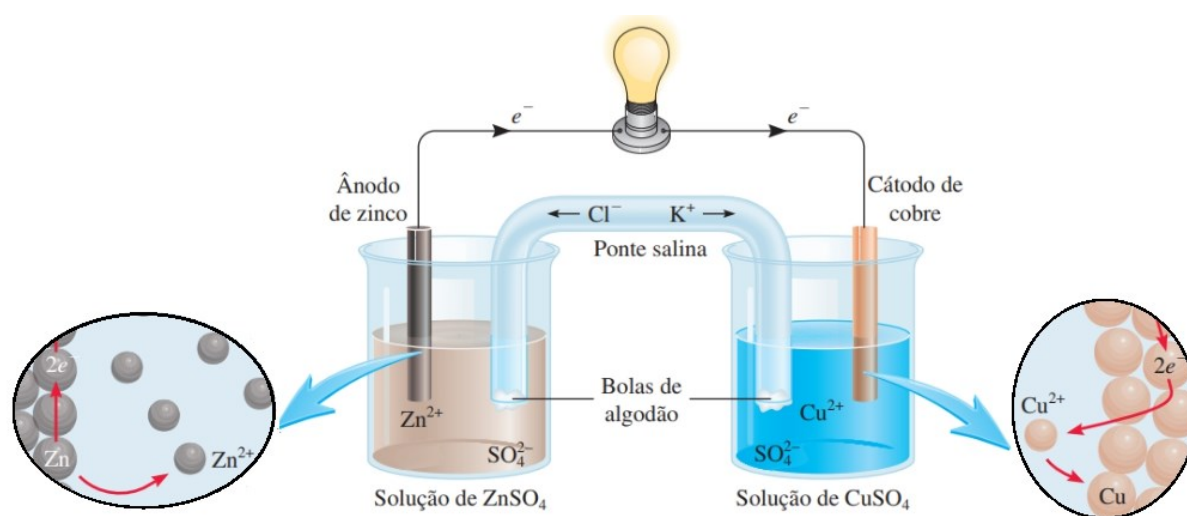
2.1.2 Células voltaicas

As células voltaicas ou pilhas são uma forma de aproveitar o trabalho elétrico proveniente da energia liberada pelas reações redox. A Figura 1 exibe o formato genérico de uma célula galvânica, nela é possível observar dois eletrodos, que são denominados anodo e catodo da esquerda para a direita, neles ocorrem as reações de oxidação e redução respectivamente. O movimento dos elétrons se dá por um material condutor externo aos

¹ Segundo Chang e Goldsby (2013), é a capacidade de um metal no estado elementar de deslocar hidrogênio da água ou de um ácido, e também deslocar os íons de outro metal em um composto.

reagentes (do anodo para o catodo) e é por esse condutor que se retira a energia elétrica que foi convertida na reação, à exemplo está a lâmpada da Figura 1. Cada eletrodo fica envolvido por sua respectiva solução iônica no compartimento chamado semi-célula. Na semi-célula do anodo, o material do eletrodo será oxidado e convertido em íons que migram para a solução. Na semi-célula do catodo, os íons presentes da solução serão reduzidos e se juntarão ao eletrodo. Esse movimento só ocorrerá se as soluções se manterem eletricamente neutras, por isso, as semi-células são interligadas por um meio permeável, denominado ponte salina ou separador que permite a migração dos íons de uma solução para outra (BROWN; LEMAY e BURSTEN, 2005). Na célula galvânica da Figura 1, zinco metálico é o anodo que é oxidado, liberando íons de Zn^{2+} que migram para a solução de $ZnSO_4$, os elétrons da reação alimentam a lâmpada e migram para o catodo de cobre metálico, onde o Cu^{2+} presente na solução é reduzido para Cu metálico que se acumula no eletrodo de cobre. A solução de KCl presente na ponte salina permite a neutralidade iônica em ambos as semi-células à medida que as semi-reações ocorrem, o que garante o funcionamento da célula.

Figura 1 - Uma célula galvânica de Zn e Cu.

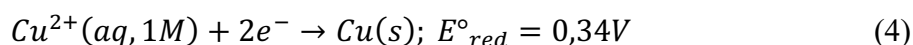
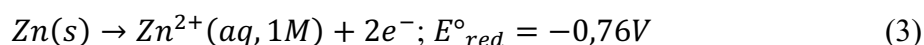


Fonte: Adaptado de Chang e Goldsby (2013).

Segundo Brown, Lemay e Bursten (2005), uma célula galvânica apresenta uma diferença de potencial elétrico entre seus eletrodos, chamada de força eletromotriz ou fem (E_{cel}). A fem padrão de uma célula (E°_{cel}) é o resultado da contribuição das reações anódica e

catódica, de acordo com a Equação 2. O termo E°_{red} é o potencial padrão de redução² de cada semi-reação. Na célula da Figura 1, por exemplo, o anodo de zinco oxida obedecendo a reação da Equação 3, e o seu $E^\circ_{red} = -0,76V$, no catodo da Figura 1, os íons de Cu^{2+} reduzem de acordo com a Equação 4 e o seu $E^\circ_{red} = 0,34V$, portanto, pela Equação 2, o $E^\circ_{cel} = 1,10V$. Ainda segundo o autor, num par de semi-reações, a semi-reação de valor de E°_{red} mais positivo indica o reagente que é reduzido, e analogamente a semi-reação de valor E°_{red} menos positivo indica o reagente que é oxidado, e valores de E°_{cel} positivos indicam que a célula galvânica funciona de forma espontânea.

$$E^\circ = E^\circ_{red(\text{processo de redução})} - E^\circ_{red(\text{processo de oxidação})} \quad (2)$$



A fem real de uma célula sofre influências do ambiente, e concentração dos reagentes. Atkins, Jones e Laverman (2018) demonstram, por meio da equação da energia livre de Gibbs, na Equação 5, a medida da espontaneidade de um processo a pressão e temperatura constantes e considerando também a influência das concentrações dos reagentes de cada reação.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (5)$$

Na Equação 5, $\Delta G^\circ = -n_r F E^\circ$, em que n_r é o número de elétrons transferidos na reação e F é a carga elétrica em um mol de eletrons ($F = 96500 \text{ C/mol} = \text{J}/(\text{Vmole})$) e E° é a fem padrão da reação. R é a constante ideal de gás $8,314 \text{ J/molK}$, T é a temperatura, e Q é o quociente de reação. Por meio de manipulação algébrica e definida uma temperatura, chega-se à Equação 6, denominada equação de Nernst.

² As reações padrão foram convencionalmente padronizadas utilizando em uma semi-célula a redução do $2H^+(aq, 1\text{mol/L}) + 2e^- \rightarrow H_2(g, 1 \text{ atm})$, $E^\circ_{red} = 0V$ num eletrodo de platina (eletrodo padrão de hidrogênio - EPH) como referência, e na outra semi-célula o eletrodo e líquido iônico a serem padronizados (BROWN; LEMAY e BURSTEN, 2005).

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916 V}{n_r} \cdot \log Q \text{ (para } T = 298,15 \text{ K)} \quad (6)$$

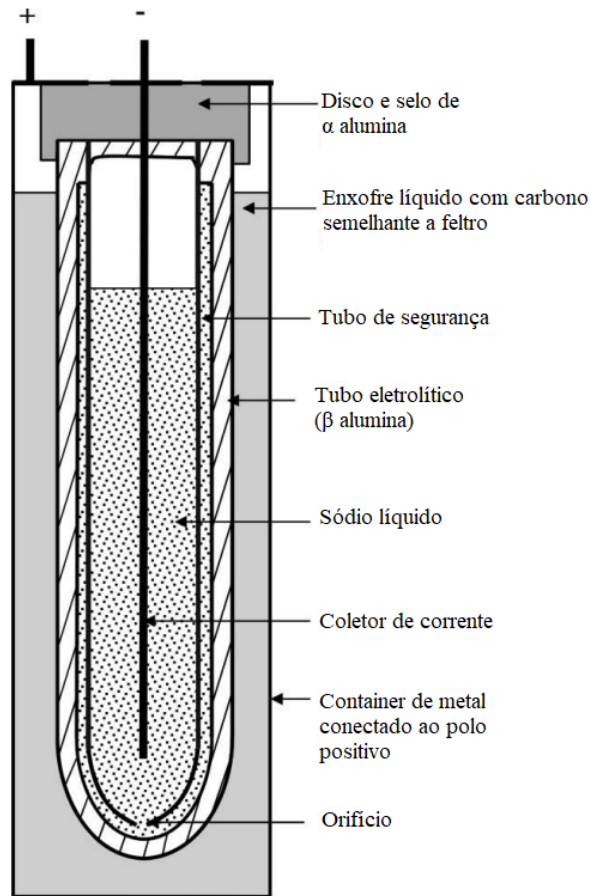
Pilhas e baterias são células voltaicas portáteis que podem ser unitárias ou múltiplas, ligadas em série quando se deseja uma fem maior, ou em paralelo, quando se deseja uma corrente maior. Elas podem ser divididas em pilhas primárias, que são utilizadas até que sua fem caia a zero e seus reagentes sejam consumidos, a partir daí elas tornam-se obsoletas e são descartadas, e em pilhas secundárias ou pilhas recarregáveis, que quando sua fem cai até o estado de descarga, são submetidas a uma corrente elétrica de direção oposta à corrente espontânea que essas geram, dessa forma as semi-reações ocorrem inversamente (de forma não espontânea) e a pilha é recarregada (CHANG E GOLDSBY, 2013).

2.2 Principais pilhas secundárias

Tendo como base o funcionamento genérico das células voltaicas mencionadas, Vian et. al. (2021) agregam os sistemas eletroquímicos que foram estudados e amadurecidos ao longo do tempo e que hoje em dia fazem parte das principais tecnologias utilizadas para o armazenamento de energia no mundo.

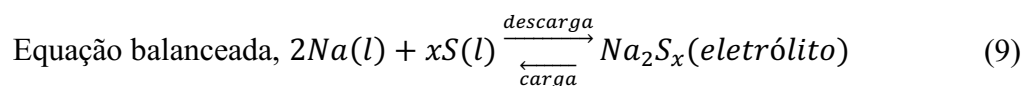
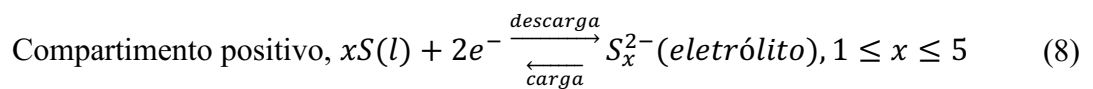
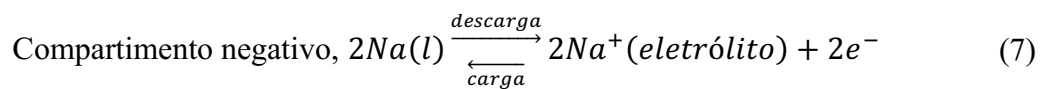
2.2.1 Bateria de Sódio-Enxofre

Segundo Glaize e Genies (2013), as baterias de Na-S são construídas conforme a Figura 2, a célula possui um eletrodo positivo de enxofre, um eletrodo negativo de sódio, ambos na fase líquida, e uma cerâmica separadora de β alumina ($\beta - Al_2O_3$) que conduz os íons de sódio. A célula funciona em altas temperaturas para garantir a fase líquida do Na e S. Ainda pela Figura 2 observa-se um tubo de segurança que através de um orifício, limita a quantidade de sódio líquido que entra em contato com a cerâmica. O tubo de segurança mitiga o contato do Na com o S numa eventual quebra da cerâmica. A presença do dispositivo de segurança limita as correntes de carga e descarga da bateria.

Figura 2 - Célula de Na-S

Fonte: Adaptado de Glaize e Genies (2013).

Ainda de acordo com Glaize e Genies (2013), a reação na semi-célula negativa é a Equação 7, durante a descarga o $2Na$ oxida para $2Na^+$, na semi-célula positiva há a presença de S líquido e do composto Na_2S_x imiscíveis, durante a descarga o xS reduz para S_x^{2-} , de acordo com a Equação 8, por fim, a equação balanceada da célula é a Equação 9. A tensão da célula é 2,08 V.



Vian et. al. (2021) destacam que sua eficiência é de 89 % e esse modelo apresenta autodescarga próximo de zero. A bateria entrega alta densidade de energia em aplicações que não exijam altas descargas de potência. E pode funcionar por mais de 4000 ciclos em alta profundidade de descarga³ de 80 %. Um dos seus pontos positivos é o baixo custo dos materiais, principalmente do enxofre, por ser subproduto de alguns setores da indústria. Para que seja possível o correto funcionamento da célula, o sódio e enxofre presentes devem estar no estado líquido, portanto, a bateria precisa estar a uma temperatura por volta de 350 °C, necessitando de sistemas de aquecimento. Por conta disso, seu uso é inadequado para dispositivos móveis como aparelhos celulares. Segundo Sabihuddin, Kiprakis e Mueller (2014) essa tecnologia é aplicada no armazenamento de energia em sistemas na rede elétrica.

2.2.2 Chumbo-ácido

As baterias de chumbo ácido possuem uma estrutura genérica semelhante à da Figura 3, seu eletrodo positivo é feito de liga de chumbo que tem a função de coletor de corrente e estrutura mecânica, o eletrodo pode ter o formato de grades planas ou tubos porosos e são preenchidos com pasta de ácido sulfúrico, pó de óxido de chumbo PbO_2 e chumbo metálico. O eletrodo negativo segue o formato do eletrodo positivo de grades planas somente, e também são preenchidos com a mesma pasta, com o detalhe de que o material ativo presente no eletrodo negativo, chamado de chumbo esponjoso, é formado eletricamente na primeira carga da bateria. O separador dos eletrodos é geralmente feito de polímero, fibra de vidro e ou um compósito de ambos e possui as características de não condutividade elétrica (para que não haja curto-circuito entre os eletrodos), resistência mecânica, resistência à solução corrosiva, e estrutura microporosa para permitir o transporte iônico. Essas baterias operam com diferentes tipos de eletrólitos, as baterias “inundadas” utilizam eletrólito líquido de solução de água destilada e ácido sulfúrico (H_2SO_4), as baterias de eletrólito absorvido utilizam a mesma solução que as baterias inundadas, porém o separador destas absorve o eletrólito e o mantém entre os eletrodos,

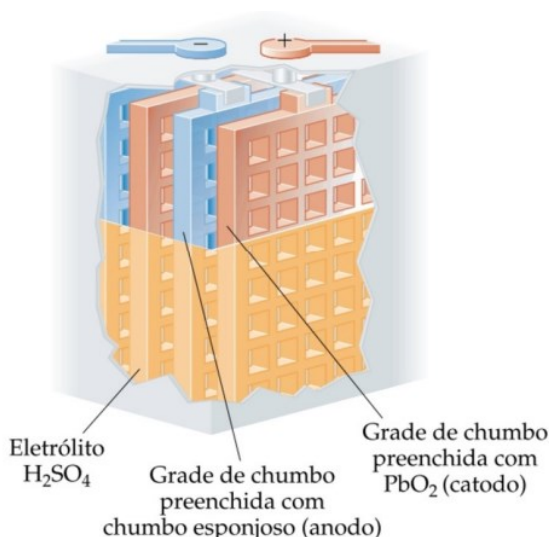
³ Profundidade de descarga é o quanto da carga total da bateria é retirada em um ciclo de descarga. Chegar ao potencial de 0 Volts significa uma profundidade de 100 % de descarrega e para algumas baterias, quanto maior a profundidade de descarga nos ciclos, menos ciclos a bateria vai entregar em sua vida útil. BERTO, Alessandra. **Você já ouviu falar em ciclo de vida e profundidade de descarga de uma bateria?**. [S. l.], 5 jul. 2021. Disponível em: <https://www.solarbrasil.com.br/blog/voce-ja-ouviu-falar-em-ciclo-de-vida-e-profundidade-de-descarga-de-uma-bateria/>. Acesso em: 9 set. 2023.

consequentemente utilizando uma quantidade menor de eletrólito. O segundo tipo de eletrólito é o eletrólito em gel, que é a reação da mistura de pó de sílica com o ácido sulfúrico (GLAIZE e GENIES, 2012).

As baterias de chumbo ácido possuem alta taxa de reciclagem (alcançando uma taxa de reciclagem de 95 % nos EUA) e eficiência de recarga superior a 70 %. Uma desvantagem é a toxicidade dos componentes e a presença de antimônio e arsênico (perigosos à saúde e ao meio ambiente) (VIAN et al., 2021).

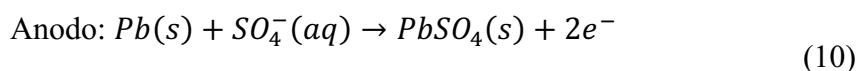
Sabe-se que essas baterias tem forte dependência da vida útil em função da profundidade de descarga a qual são submetidas. Glaize e Genies (2012) mencionam que uma mesma bateria de eletrodos tubulares vive 1200 ciclos a uma profundidade de descarga de 75 %, mas a uma profundidade de 5 % alcança 5000 ciclos.

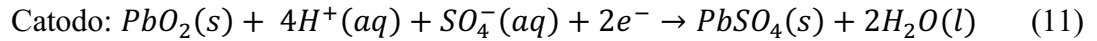
Figura 3 - Corte esquemático de uma bateria automotiva de chumbo e ácido



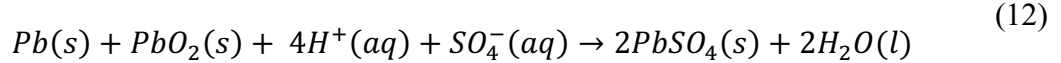
Fonte: Brown, Lemay e Bursten (2005).

Suas reações de oxirredução, segundo Chang e Goldsby (2013), são a do anodo conforme a Equação 10, onde o material de chumbo esponjoso é oxidado de $Pb(s)$ para $PbSO_4(s)$, e no catodo, de acordo com a Equação 11, o óxido de chumbo $PbO_2(s)$ reduz para $PbSO_4(s)$. A equação global da célula é a Equação 12, a célula gera uma fem de 2 Volts.





Global:

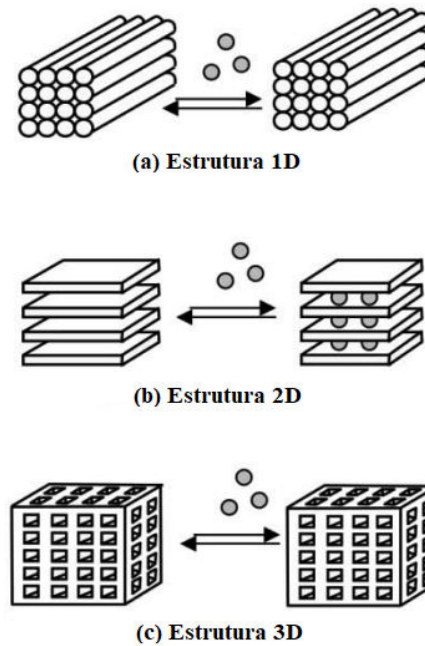


2.2.3 Íons de Lítio

Glaize e Genies (2013) dividem as baterias de lítio em duas categorias. Na primeira categoria estão as baterias que utilizam eletrodos de inserção, eletrólito líquido (carbonatos de etileno, propileno, dimetil, entre outros) e sais de lítio ($LiPF_6$ (Hexafluorofosfato de lítio) ou $LiN(SO_2CF_3)_2$ (lítio bis(trifluorometanosulfonil)imida)) e separador microporoso de polímero. Na segunda categoria estão as baterias que utilizam eletrodo negativo de lítio metálico, eletrodo positivo de inserção e eletrólito de filme de polímero baseado em poli (óxido de etileno) e sal de lítio.

Ainda segundo os autores, os eletrodos de inserção devem ser capazes de aceitar o lítio da forma mais reversível possível, ou seja, o material deve apresentar característica porosa que permita a ocupação e desocupação dos íons de lítio entre esses espaços, e a capacidade de armazenamento de energia da bateria está diretamente ligada à quantidade de íons que pode ser armazenada reversivelmente nesses espaços. Conforme a Figura 4, existem três tipos de estrutura para eletrodos de inserção. As estruturas 1D, na Figura 4.(a), são feitas de grafites lamelares ou de óxidos $LiMO_2$ (onde $M = Co, Ni, Mn$) e as reações de inserção ocorrem entre os planos ou as camadas do material. Estruturas 2D, vistas na Figura 4.(b) são feitas dos materiais $LiMn_2O_4$ ou $Li_4Ti_5O_{12}$, e a inserção reversível ocorre nos sítios vagos(cavidades), e por fim, as estruturas 3D (Figura 4.(c)) são baseadas em fosfatos de lítio ($LiFePO_4$ ou $LiFe_yM_{(1-y)}PO_4$, onde $M = Mn, Co, etc.$) que possuem uma estrutura tridimensional que permite a intercalação.

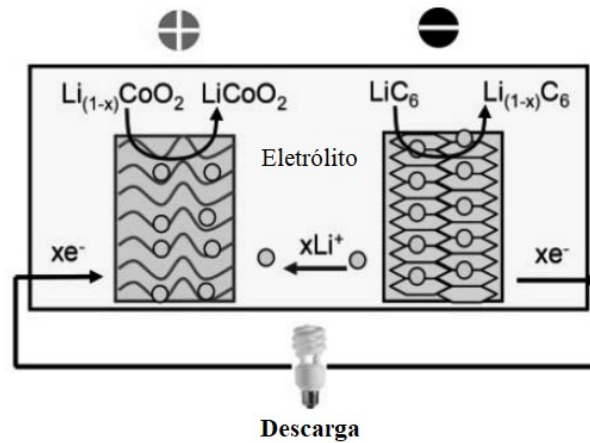
Figura 4 - Tipos de estruturas cristalinas dos materiais de eletrodo para mecanismos de inserção



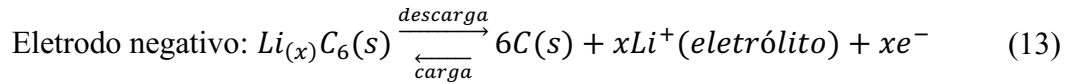
Fonte: Adaptado de Glaize e Genies (2013).

Dentre as baterias convencionais da primeira categoria, Glaize e Genies (2013) citam as células $C - LiMO_2$, $C - LiCoO_2$, $C - LiFePO_4$, $Li_4Ti_5O_{12} - LiMn_2O_4$ e $Li_4Ti_5O_{12} - LiFePO_4$. A célula $C - LiCoO_2$, por exemplo, descarrega conforme a Figura 5, onde os íons de lítio presentes por inserção no eletrodo negativo na forma de $Li_{(x)}C_6$, oxidam para xLi^+ , conforme a Equação 13, esses íons migram pelo eletrólito, e são reduzidos de xLi^+ para $LiCoO_2$ se intercalando no eletrodo positivo, conforme a Equação 14. O movimento contrário de extração e inserção ocorre durante a carga. A Equação 15 mostra as equações dos eletrodos negativo e positivo balanceadas e segundo Chang e Goldsby (2013) a fem da célula C-LiCoO₂ é $E_{célula} = 3,4 V$.

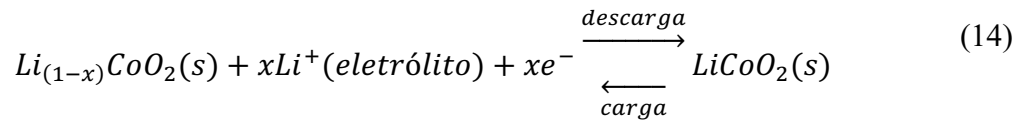
Figura 5 - Mecanismo de descarga célula de Íons de Lítio com eletrodos de inserção



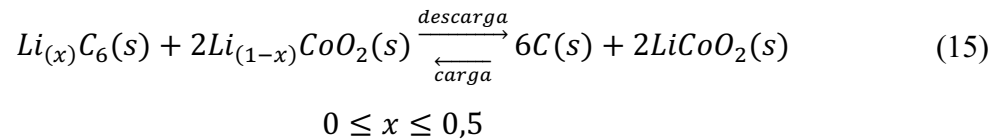
Fonte: Adaptado de Glaize e Genies (2013).



Eletrodo positivo:

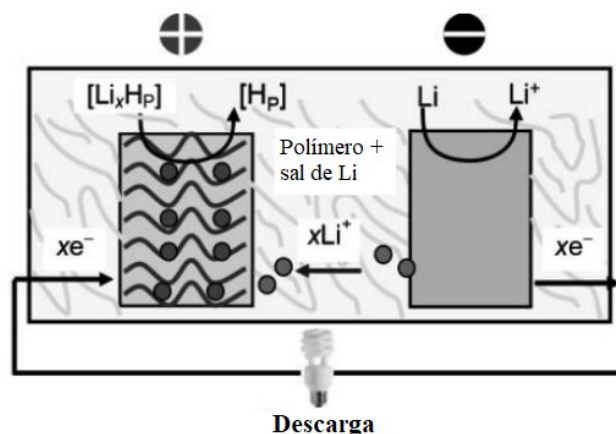


Equação balanceada,



Nas baterias de polímeros de lítio, o mecanismo é semelhante ao mecanismo das baterias da primeira categoria. Conforme ilustra a Figura 6, o eletrodo positivo é um material de inserção, simbolizado por H_p e somente nesse eletrodo há inserção e extração de íons na descarga e carga respectivamente. O eletrodo negativo da bateria é composto por lítio metálico, e nele ocorre a oxidação do Li na descarga e redução e deposição dos íons de xLi^+ na carga.

Figura 6 - Mecanismo de descarga célula de Polímero de Lítio



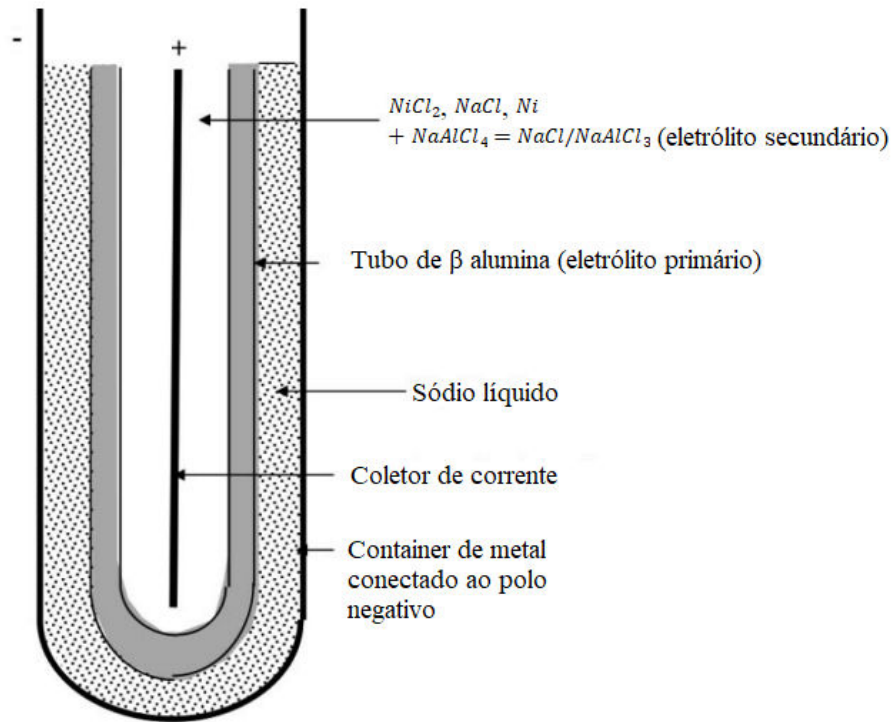
Fonte: Adaptado de Glaize e Genies (2013).

As baterias de lítio entregam maiores valores de densidade de energia e densidades de potência comparado com os outros modelos, atrelado a baixos valores de autodescarga e baixas perdas de armazenamento em longos períodos, com baixa necessidade de manutenção e sem efeito memória (efeito de “bateria viciada”). Envelhece em função do tempo e dos ciclos de carga-descarga (VIAN et al., 2021). Todavia, necessita de sistemas individuais de proteção para correntes e tensão de carga e descarga dentro dos limites de segurança, com risco de perdas permanentes na capacidade ou danos térmicos e até explosão (SABIHUDDIN; KIPRAKIS e MUELLER, 2014).

2.2.4 Cloreto de Sódio-Níquel

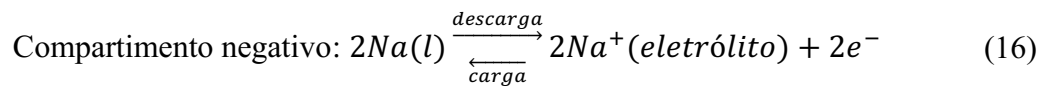
As baterias de cloreto de sódio-níquel possuem um modo de construção semelhante às baterias de Sódio-Enxofre. De acordo com a Figura 7, sua estrutura é formada por dois compartimentos, o compartimento interno é um tubo de cerâmica de β alumina, que, por ser um material condutor iônico, é considerado o eletrólito primário da bateria (chamado de eletrólito sólido). Dentro desse tubo há um eletrodo positivo de cloreto de níquel ($NiCl_2$) que está em contato com o sal $NaCl$ impregnado com a mistura líquida de $NaAlCl_3$. A mistura $NaCl/NaAlCl_3$ é considerada como o eletrólito secundário. Este tubo de cerâmica fica mergulhado em sódio líquido e envolvido pelo compartimento externo, um container de metal, onde está ligado o eletrodo negativo da bateria (GLAIZE e GENIES, 2013).

Figura 7 - Célula de Cloreto de Sódio-Níquel

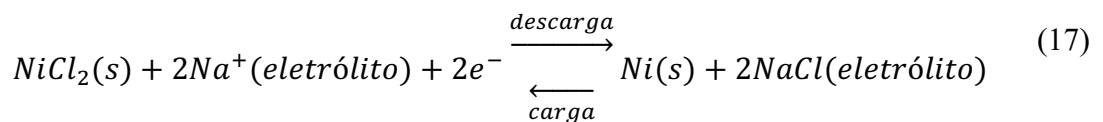


Fonte: Adaptado de Glaize e Genies (2013).

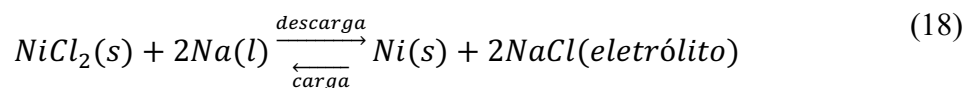
Durante a descarga, o sódio líquido presente entre o tubo cerâmico e o container metálico, conforme a Figura 7, oxida, conforme a Equação 16, os íons de Na^+ resultantes da Equação 16 migram por meio da cerâmica para o compartimento positivo, onde se unirão com o $NiCl_2$, formando Ni e $NaCl$, como expressa a Equação 17. Balanceando as reações das semi-células, obtém-se a Equação 18, a tensão nominal da célula é 2,58 V (GLAIZE e GENIES, 2013).



Compartimento positivo:



Equação balanceada:

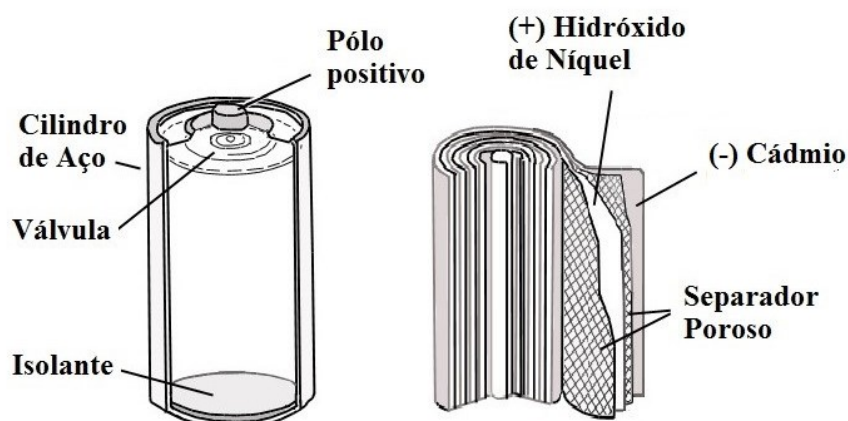


Conhecidas como ZEBRA (Zero Emission Battery Research Activities), essas baterias operam entre 270 °C e 350 °C, para garantir a presença do sódio no estado líquido, e necessitam de sistema de segurança contra fogo. Possui alta densidade de energia, vida de 4500 ciclos com 75 % de eficiência, porém apresentam alta taxa de autodescarga. Apesar da alta taxa de autodescarga, a quantidade de ciclos que a bateria alcança independe da profundidade de descarga aplicada (VIAN et al., 2021).

2.2.5 Ni–Cd

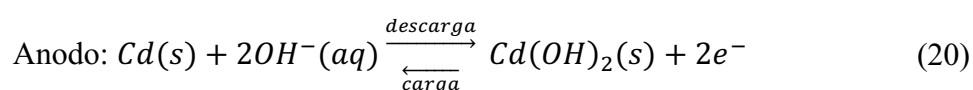
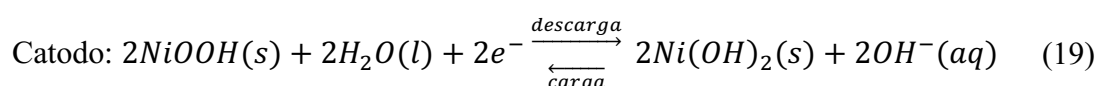
Glaize e Genies (2012) descrevem que as baterias de níquel cádmio são formadas por um catodo de hidróxido de óxido de níquel (NiOOH) e eletrodo negativo de cádmio metálico, e o eletrólito é a solução de água e hidróxido de potássio (KOH) e separador poroso, apresentam células no formato cilíndrico conforme a Figura 8, mas podem apresentar também o formato de botão e prismático. Durante a descarga, no eletrodo positivo, conforme a Equação 19, o níquel que está na molécula NiOOH e reduz para hidróxido de níquel $Ni(OH)_2$. Já no anodo, o cádmio oxida para hidróxido de cádmio, pela Equação 20. A Equação 21 é a equação balanceada da célula. Atkins, Jones e Laverman (2018) apontam que a fem dessa célula é 1,25 V.

Figura 8 - Bateria cilíndrica de níquel cádmio

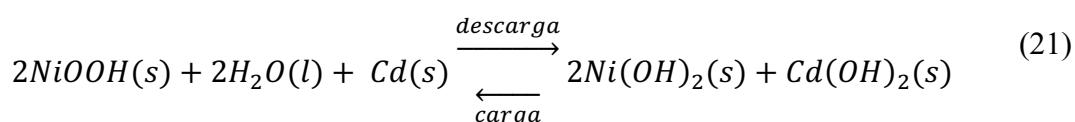


Fonte: Sistemas e Tecnologia Aplicada⁴.

As baterias de Ni-Cd resistem a abusos mecânicos e trabalham em uma ampla faixa de temperatura, necessitam de baixa manutenção, mas possuem a característica de perda da capacidade de ser recarregada devido a descargas superficiais em curtos períodos de tempo (efeito de “bateria viciada”). Além disso, o cádmio é um metal pesado dotado de alta toxicidade, um fator prejudicial em seu descarte, por conta disso sua produção foi reduzida para aplicações de dispositivos móveis e voltada para aplicações mais específicas como a indústria aeroespacial, por exemplo (SABIHUDDIN; KIPRAKIS e MUELLER, 2014).



Equação balanceada:

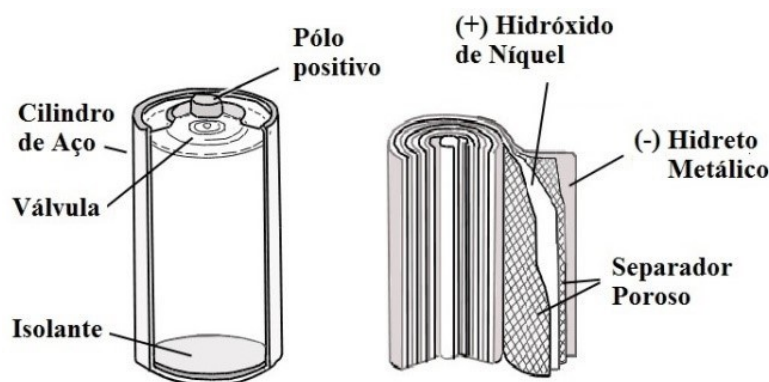


2.2.6 Ni-MH (Níquel- Metal hidreto)

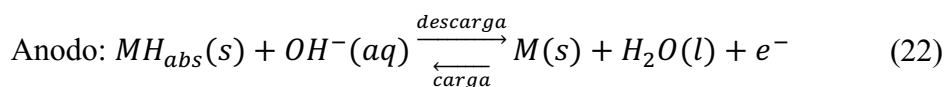
⁴ Disponível em <https://www.sta-eletronica.com.br/artigos/baterias-recarregaveis/baterias-de-nicd/formatos-de-baterias>. Acesso em: 02 out. 2023.

A tecnologia das baterias de Ni-MH foi desenvolvida para substituição das células Ni-Cd. Essas baterias utilizam o hidróxido de óxido de níquel (NiOOH) como catodo, o anodo dessa célula é a liga metálica LaNi_5 , segundo Glaize e Genies (2012), armazenadora de hidrogênio, simbolizada na equação do eletrodo negativo como MH_{abs} , separador poroso e líquido iônico de hidróxido de potássio (KOH) em água, conforme a Figura 9. Além do formato cilíndrico, é fabricado também em células prismáticas e de botão. No eletrodo positivo, a reação eletroquímica é a da Equação 19, por ter o mesmo eletrodo das células de Ni-Cd. Já no eletrodo negativo, conforme a Equação 22, o átomo de hidrogênio absorvido pela liga M é oxidado, se unindo ao íon de OH^- , formando H_2O . A Equação 23 balanceia as reações no anodo e catodo. Atkins, Jones e Laverman (2018) afirmam que a fem da célula de Ni-MH é 1,2 V.

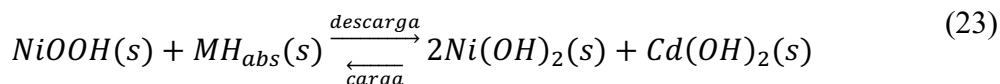
Figura 9 - Bateria cilíndrica de Ni-MH



Fonte: Sistemas e Tecnologia Aplicada.



Equação balanceada:



Sabihuddin, Kiprakis e Mueller (2014), mencionam que a bateria Ni-MH apresenta maiores densidades de energia do que as baterias de Ni-Cd, possui menor tempo de recarga e menor dano ambiental, todavia, quando comparadas com as baterias de íons de lítio, são mais caras e entregam uma menor potência. As baterias de Ni-MH não apresentam efeito memória

(efeito de “bateria viciada”) como as baterias de Ni-Cd. Sua aplicação engloba células recarregáveis comerciais (tamanhos AAA, AA, etc.), baterias para dispositivos portáteis, e baterias para pequenos veículos de duas rodas (bicicletas elétricas, scooters, cadeiras de rodas, etc.) e baterias para veículos híbridos (GLAIZE e GENIES, 2012).

2.3 Tecnologias do alumínio

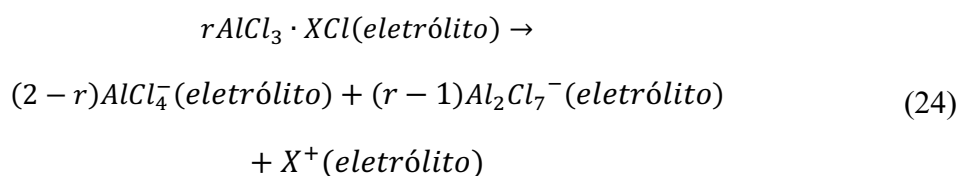
Na procura de materiais alternativos para construção de sistemas de armazenamento de energia eletroquímica, o alumínio tem se destacado por sua abundância e potenciais características eletroquímicas já mencionadas. Isso permitiu o estudo de sua aplicação em pilhas galvânicas primárias e secundárias. As pilhas primárias possuem anodo de alumínio metálico, catodo que incorpora uma camada de difusão de gás e uma camada de catalisador, e eletrólito à base de KOH para amenizar a reação natural de passivação isolante de Al_2O_3 no alumínio em meio aquoso. Na descarga ocorre a oxidação do alumínio no anodo seguida da passivação do alumínio em Al_2O_3 e a reação de redução do oxigênio no catodo (ARAI, 2020). Essa pilha possui características de reação de redução do oxigênio lenta, deslocamento positivo do potencial de oxidação do alumínio (por conta da passivação), autodescarga severa, geração de gás hidrogênio em soluções alcalinas, e dificuldade da eletrodeposição do Al em eletrólito aquoso por ter um potencial de redução Al^{3+}/Al mais baixo em relação ao H_2O/H_2 do ponto de vista termodinâmico. Vale salientar que essas pilhas primárias podem ser mecanicamente recarregáveis por meio da substituição do eletrodo de alumínio e o eletrólito (NG; AMRITHRAJ e AZIMI, 2022). Contudo, este trabalho irá abordar apenas as pilhas secundárias de alumínio.

As pilhas secundárias de alumínio com considerável desempenho são baseadas, segundo Ng, Amrithraj e Azimi (2022), em líquidos iônicos cloroaluminatos (líquido iônico cloroaluminato $AlCl_3 - EMIMCl$ (EMIMCl: cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio) como eletrólito, e seus mecanismos eletroquímicos são semelhantes ao mecanismo das células de íons de lítio. Na maioria das baterias recarregáveis de alumínio o líquido iônico funciona tanto como material de ânodo ativo (ânodo líquido ou anólito em baterias de íons duplos), quanto como meio de transporte de íons.

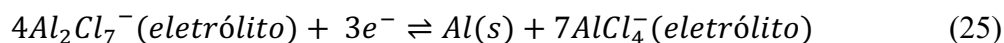
Ainda segundo os autores, essas células utilizam em sua grande maioria o líquido iônico $AlCl_3 - EMIMCl$ ou análogos de $AlCl_3 - ureia$ por possuir propriedades vantajosas como alta condutividade elétrica (aproximadamente 20 mS/cm), ampla faixa de temperatura no estado líquido (-80 °C a 120 °C), alta ionicidade relativa e a capacidade de erodir a camada de

passivação Al_2O_3 , tornando possível a eletrodeposição/dissolução reversível do Al, desde que seja uma solução ácida Lewis⁵. A reação de oxirredução desse líquido iônico pode variar de acordo com a proporção molar (r) de $AlCl_3$ para XCl na solução e pelo tipo de catodo que é empregado na célula. A proporção r resulta em soluções neutras ($r = 1$) onde apenas o $AlCl_4^-$ está presente, básicas ($r < 1$) existindo $AlCl_4^-$ e Cl^- em equilíbrio, e ácidas ($1 < r \leq 2$) havendo o equilíbrio dos íons $AlCl_4^-$ e $Al_2Cl_7^-$, de acordo com a acidez de Lewis.

O mecanismo de dissociação destas soluções neutras e ácidas ocorre de acordo com a Equação 24, segundo Fannin et al. (1984).



Para Ng, Amrithraj e Azimi (2022), a equação num ácido de Lewis, será, no eletrodo negativo conforma a Equação 25.



2.4 Parâmetros relativos ao desempenho das células voltaicas

Um dos principais parâmetros considerados na análise de uma célula voltaica é a sua capacidade, que, de forma simplista, consiste na quantidade potencial de eletricidade que pode ser liberada por uma célula pré-carregada e o valor de capacidade é dado em Amper x hora, ou em unidade de carga (Coulomb) ($1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$).

Se considerado que para diferentes tipos de células, diferentes reações eletroquímicas ocorrerão, convém trabalhar em termos intensivos para uma melhor comparação de tipos diferentes de células. Por meio da lei de Faraday, que indica a quantidade de eletricidade necessária para mudar um Mol de certo material, pode-se chegar, com as devidas correções de unidades de medida à equação da Capacidade gravimétrica teórica de uma reação

⁵ De acordo com Chang e Goldsby (2013), ácidos de Lewis são substâncias que recebem pares de elétrons e bases de Lewis são substâncias que doam pares de elétrons. Denomina-se também ácidos de Lewis a substância que além de receber pares de elétrons, não possui átomos de hidrogênio ionizáveis.

eletroquímica, conforme a Equação 26. Onde $C_{m.th}$ é a capacidade gravimétrica teórica de célula, n é o número de Mols de elétrons trocados por molécula na reação da célula, F é a constate de Faraday (96485 C/Mol), e M é a massa molar do íon de material ativo convertido na reação (GLAIZE e GENIES, 2013).

$$C_{m.th} = \frac{1000 \cdot n \cdot F}{3600 \cdot M}, \left[\frac{mAh}{g} \text{ ou } \frac{Ah}{kg} \right] \quad (26)$$

A capacidade específica é a Capacidade gravimétrica real da célula, considerando a quantidade real de material ativo que é convertido durante a reação, e, desse parâmetro pode-se obter os parâmetros de energia específica, como sendo o produto da capacidade específica pela tensão nominal da célula e o parâmetro de densidade de energia, que considera o volume e a massa da célula. Porém, os autores afirmam que há ambiguidade no uso do termo “capacidade específica”, pois ele pode ser aplicado a um único eletrodo, a um elemento e também a um conjunto de baterias, por isso deve ser analisado o contexto em que o parâmetro é apresentado (GLAIZE e GENIES, 2013).

2.5 Dados de comparação de baterias

Alguns dos pontos cruciais que influenciam diretamente a viabilidade de uso dos sistemas de baterias, são características de quantidade de energia e potência que esses sistemas entregam, como também a durabilidade e a capacidade desses sistemas de guardar energia ao longo do tempo. A Tabela 1 agrupa os principais dados de células secundárias eletricamente recarregáveis para comparação com base em diversos autores.

Tabela 1 - Dados de comparação de pilhas secundárias

Parâmetro		Sódio-Enxofre	Chumbo-ácido	Íons de Lítio	Níquel-Metal Hidreto	Cloreto de Níquel-Sódio	Níquel-Cádmio
Capacidade específica	Ah/kg	260 (teórico)	83,4	120 a 160	37,5 a 100	305 (teórico)	12 a 45,83
Energia específica	Wh/kg	100 a 240	10 a 50	30 a 300	30 a 90	85 a 140	10 a 80
Densidade de energia	kWh/m ³	150 a 345	25 a 90	94 a 500	38,9 a 300	108 a 190	15 a 150
Potência específica	W/kg	14,29 a 260	25 a 415	8 a 2000	6,02 a 1100	10 a 260	50 a 1000
Densidade de potência	kW/m ³	1,33 a 50	10 a 400	56,8 a 800	7,8 a 588	54,2 a 300	37,66 a 141,05
Temperatura de operação	°C	300 a 500	-5 a 40	-30 a 60	-20 a 65	270 a 350	-40 a 50
Eficiência	%	65 a 92	63 a 90	70 a 100	50 a 80	21 a 92,5	59 a 90
Vida	Ciclos	1000 a 4500	100 a 2000	250 a 10000	300 a 3000	2000 a 3000	300 a 10000
Taxa de auto-descarga	%/dia	0 a 20	0,033 a 1,1	0,03 a 0,33	0,3 a 4	11,89 a 26,25	0,07 a 0,71
Custo capital de energia	US\$/kWh	150 a 900	50 a 1100	200 a 4000	200 a 729	100 a 345	330 a 3500
Custo capital de potência	US\$/kW	100 a 4000	175 a 900	175 a 4000	270 a 530	150 a 10000	270 a 1500
Maturidade		Comprovado/ Comercializado	Muito maduro/ Totalmente comercializado	Comprovado/ Comercializado	Muito maduro/ Totalmente comercializado	Comprovado/ Comercializado	Muito maduro/ Totalmente comercializado
Impacto ambiental		Médio/Baixo	Alto	Alto/Médio	Alto	Médio/Baixo	Alto

Fonte: Adaptado de Glaize e Genies (2012) e Glaize e Genies (2013); Linden e Reddy (2002); Sabihuddin, Kiprakis e Mueller (2014); Vian et al. (2021).

2.6 Aspectos da obtenção dos materiais envolvidos.

Dado a particularidade de cada um dos diferentes sistemas citados, é necessário partir de pontos comuns, neste caso, os materiais ativos. Esse tópico irá elencar as principais informações relacionadas à obtenção de matéria prima, e a possibilidade de reaproveitamento expostos na Tabela 2, que associa para cada um dos materiais ativos envolvidos, a partir de diversas fontes, o meio de obtenção, sua abundância na crosta terrestre em porcentagem de

massa ou partes por milhão de átomos, o risco relativo de fornecimento⁶, taxa de reciclagem e toxicidade.

⁶ A Royal Society of Chemistry (2023) define o risco relativo de fornecimento como um parâmetro que associa parâmetros de abundância, distribuição de reservas do material e concentração da produção no globo terrestre, a estabilidade política dos locais envolvidos, substitutibilidade e taxa de reciclagem.

Tabela 2 - Aspectos da obtenção dos materiais envolvidos

	Obtenção	Encontrado na forma elementar	Abundância na crosta(ppm)	Abundância na crosta (% massa)	Risco relativo de fornecimento (1 a 10)	Toxicidade	Taxa de reciclagem (%)
Li	Lavra, tratamento ácido ou alcalino dos minerais de lítio, eletrólise ígnea do cloreto de lítio	Não	16	0,004	6,7	Tóxico, salvo em pequenas doses	<10
Na	Eletrólise de sal de sódio ou soda	Não	23600	2,6	4	Não	-
S	Mineração	Sim	404	0,03	3,5	Não	-
Ni	Mineração, concentração por flotação, conversão em mate de níquel, solução e eletrodeposição ou redução	Não	23,6	-	6,2	Não	>30
Al	Mineração, tratamento alcalino(Processo Bayer), eletrólise ígnea	Não	84149	8,3	4,8	Não	>30
Pb	Mineração, ustulação, redução em forno, flotação e destilação	Não	11	-	6,2	Tóxico e cancerígeno	>30
Cd	Subproduto do zinco: Mineração, ustulação, lixiviação com ácido sulfúrico, precipitação em forma de impureza		0,08	-	6,7	Tóxico	10-30

Fonte: Adaptado de múltiplas fontes⁷.

Os parâmetros de abundância na crosta, na quarta e na quinta colunas da tabela 2 associados aos parâmetros de obtenção na segunda coluna dessa tabela podem sugerir a dificuldade de produção do material ativo de uma bateria pois agregam a quantidade de matéria

⁷ Fontes: Baird e Cann (2011); BNDES (1998); CBA (2022); Chang e Goldsby (2013); Chaves, Dias e Cardoso (2018); Crundwell (2011); Holzbach (2012); Peixoto (2002); PPC Group (2023); Royal Society of Chemistry (2023) e Sampaio e Braga (2008).

prima disponível e quantidade de processos para se chegar ao produto final. Junto a esses parâmetros, o parâmetro de risco relativo ao fornecimento sugere o nível de propensão que esse produto tem de passar por uma crise de abastecimento, pois além de considerar dados de abundância, leva também em conta, os países que detêm a produção desses materiais e suas relações geopolíticas com o mundo, de acordo com a Royal Society of Chemistry (2023). Os parâmetros de toxicidade, na sétima coluna da tabela 2 podem sugerir possíveis impactos ambientais e à saúde humana caso ocorra o descarte inadequado de baterias obsoletas em aterros sanitários. Ainda na tabela 2, o parâmetro de taxa de reciclagem, na oitava coluna, pode sugerir a vantagem de uma maior taxa de reciclagem de um material ativo de bateria em função de outro.

3 METODOLOGIA

3.1 Percurso metodológico

Esse trabalho se enquadra nas características de um levantamento bibliográfico. Segundo Gil (2002), a pesquisa bibliográfica visa obter uma maior clareza ou a formulação de suposições sobre determinado assunto por meio da exploração das fontes bibliográficas, resultando em uma gama de informações mais ampla do que se poderia obter, neste caso específico, por pesquisa experimental direta e que irão nortear e responder o problema proposto.

Para o embasamento teórico foi utilizado em grande parte livros físicos e eletrônicos de leitura corrente, artigos de periódicos, e sites governamentais ou empresariais, ambos nacionais e internacionais. A busca exploratória acerca do que é mais recente à tecnologia e avanços das baterias de alumínio abarcou artigos periódicos de diversas revistas e a pesquisa foi feita por meio da plataforma Portal de Periódicos CAPES, utilizando as palavras-chave: “aluminum”, “performance”, e “Battery”. O espaço temporal da pesquisa cobriu os artigos publicados entre os anos de 2018 e 2023, ordenados pelo critério de relevância da própria plataforma, em periódicos com classificação Qualis A1. Foram selecionados para a amostra todos os artigos publicados em periódicos de acesso livre e ou de acesso concedido pela UFERSA que tratassem de aprimoramentos de baterias de íons de alumínio e seus respectivos resultados, estando estes escritos em língua portuguesa ou inglesa. Obtida uma amostra de dez artigos com os pré-requisitos especificados acima, foram selecionados os cinco artigos de publicação mais recente. Após a seleção, procedeu-se à etapa de síntese destes e posterior análise comparativa de seus resultados com os dados da literatura do referencial teórico.

3.2 Materiais

3.2.1 Artigo 1

Título do estudo: Rechargeable Aluminium–Sulfur Battery with Improved Electrochemical Performance by Cobalt-Containing Electrocatalyst [Bateria recarregável de alumínio-enxofre com melhor Desempenho eletroquímico por eletrocatalisador contendo cobalto]

Tipo de estudo: Experimental

Instituição: University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026 (China); Chinese Academy of Sciences Changchun, Jilin 130022 (China); University of Science and Technology of China Hefei, Anhui 230029 (China) e Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190 (China).

Periódico: Angewandte Chemie International Edition

Classificação do periódico: A1

Ano: 2020

Autores: Yue Guo, Zhiqiu Hu, Jiawei Wang, Zhangquan Peng, Junfa Zhu, Hengxing Ji, e Li-Jun Wan.

Síntese do texto:

Neste trabalho, os autores investigam a influência no desempenho de uma bateria de alumínio-enxofre por meio da adição do cobalto, tanto no eletrólito quanto no cátodo. A conversão do enxofre no cátodo é a principal causa da baixa cinética de reação (baixo consumo de enxofre), resultando numa limitação da capacidade específica, capacidade de taxa, ciclo de vida e eficiência energética. Os autores analisaram o efeito catalítico do $Co^{II,III}$ sobre as reações de conversão eletroquímica do enxofre, melhora da capacidade de retenção e capacidade de taxa. O efeito foi observado quando o $Co^{II,III}$ foi imobilizado na matriz de carbono do cátodo ou dissolvido no eletrólito à base de líquido iônico. Sugere-se o efeito catalítico para a formação de sulfetos de cobalto, e também a associação às mudanças nos estados de valência Cobalto nos ciclos de descarga-carga.

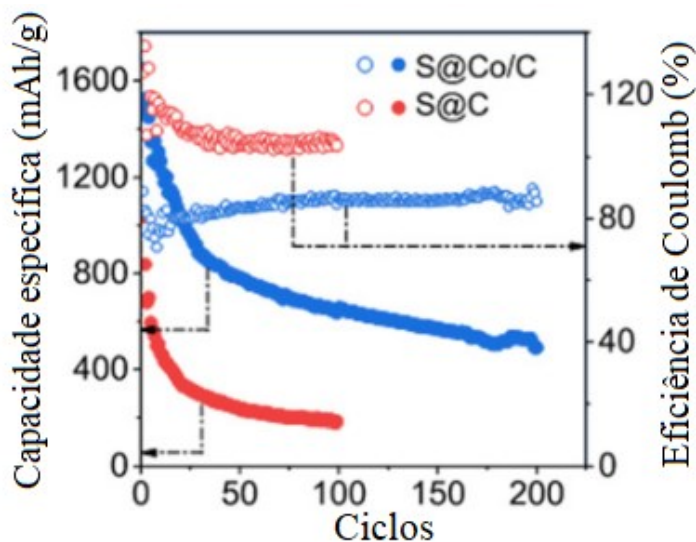
Foram ensaiadas 3 células onde os cátodos eram:

- 1) S@C: O eletrodo é um compósito de matriz de carbono com enxofre ancorado;
- 2) S@C/Co-eletrólito: Mesmo eletrodo (1) e adição de eletrólito com 1 % peso de $CoCl_2$ anidro;
- 3) S@Co/C: O eletrodo é um compósito de matriz de carbono decorado com cobalto (a uma proporção de 1 átomo de Co para 10 de C) e enxofre ancorado.

A partir dos testes eletroquímicos que foram realizados em células de anodo de Al e catodos 1, 2 e 3, os autores chegaram à conclusão de que as amostras 2 e 3 com a presença de Co demonstraram melhora na taxa de reação, tanto como aditivo no eletrólito quanto como composto no cátodo, na seguinte ordem de capacidade de descarga: $S@Co/C > S@C/Co\text{eletrólito} > S@C$. Também foi observado uma utilização de 90 % do enxofre (relação entre a capacidade específica no primeiro ciclo e capacidade teórica).

A Figura 10 demonstra a capacidade específica das células com cátodo $S@Co/C$ e $S@C$ em 200 ciclos de descarga a uma taxa de 1 A/g. Os autores mencionam que o $S@Co/C$ pôde trabalhar sob 3 A/g a uma capacidade específica de 300 mAh/g e no teste de longos ciclos, a capacidade específica permanece maior que 500 mAh/g sob uma densidade de corrente de 1 A/g com eficiência de Coulomb de 90 % após 200 ciclos, como visto na Figura 10 demonstrando um desempenho eletroquímico avançado comparando com o eletrodo livre de Co e, segundo os autores, às das baterias Al-S relatadas em trabalhos anteriores. Além disso, inferiram que há maior utilização de enxofre no cátodo $S@Co/C$.

Figura 10 – Desempenho das células Al- $S@Co/C$ e Al- $S@C$ a 1 A/g em 200 ciclos. O desempenho eletroquímico foi testado com o eletrólito EMIMCl: $AlCl_3$ sem adição de $CoCl_2$.



Fonte: Adaptado de Guo et al. (2020).

3.2.2 Artigo 2

Título do estudo: Thermal Reductive Perforation of Graphene Cathode for High-Performance Aluminum-Ion Batteries [Perfuração Redutiva Térmica de Cátodo de Grafeno para Baterias de Íons de Alumínio de Alto Desempenho.]

Tipo de estudo: Experimental

Instituição: The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia; Queensland University of Technology, Gardens Point Campus, Brisbane, QLD 4000, Australia e East China, Normal University, Shanghai 200241, P. R. China.

Periódico: Advanced Functional Materials

Classificação do periódico: A1

Ano: 2021

Autores: Yueqi Kong, Cheng Tang, Xiaodan Huang, Ashok Kumar Nanjundan, Jin Zou, Aijun Du, e Chengzhong Yu.

Síntese do texto:

Nesse artigo os autores testam uma técnica de perfuração de nanofolhas de grafeno para melhorar sua capacidade de armazenar íons de alumínio entre camadas visto que, os cátodos mais atuais, segundo eles, geram capacidades específicas entre 60 a 148 mAh/g, o que limita o desenvolvimento das baterias, dado que os íons $AlCl_4^-$ possuem tamanho aproximado de 5,28 Å⁸ intercalam-se entre as camadas gráficas com tamanhos reduzidos 3,35 Å. Esta intercalação é possível por meio da distorção e aplainamento do íons $AlCl_4^-$, porém o caminho de difusão é longo e dificultado pelo acúmulo desses íons, que leva ao aumento da barreira potencial.

Dentre os meios disponíveis para aumentar essa capacidade de armazenamento do grafeno, estão os meios físicos que são limitados e introduzem oxigênio no grafeno e os meios químicos que podem corroê-lo. Dentre os meios físicos, os autores citam o ataque de plasma em espumas de grafeno que foi usado para melhorar o transporte e a capacidade do $AlCl_4^-$ e o recozimento em alta temperatura (3000 °C) para retirada do oxigênio(as baterias resultantes chegaram a 148 mAh/g a uma taxa de 2 A/g). A alternativa proposta pelos autores é a técnica de perfuração redutora térmica que consiste em decompor um surfactante de copolímero em bloco plurônico, F127 ($EO_{100}PO_{65}EO_{100}$, onde EO é óxido de etileno e PO é óxido de propileno) que reveste o grafeno de três camadas, a uma temperatura de 400 °C em uma atmosfera de argônio, gerando radicais ativos que consomem o oxigênio e perfuram a superfície do grafeno. Foi possível obter um espaço entre as camadas (aumento de 50 %) e menor teor de oxigênio que o obtido no recozimento em alta temperatura (3000 °C) de outros trabalhos.

⁸ Ångström (Å) é uma unidade de medida equivalente a $10^{-10}m$.

Foram sintetizados e analisados os cinco cátodos diferentes:

G3-400: Nanofolhas de grafeno três camadas recozidas a 400 °C;

SPG3-400: Nanofolhas de grafeno três camadas após a decomposição do F127 a 400 °C;

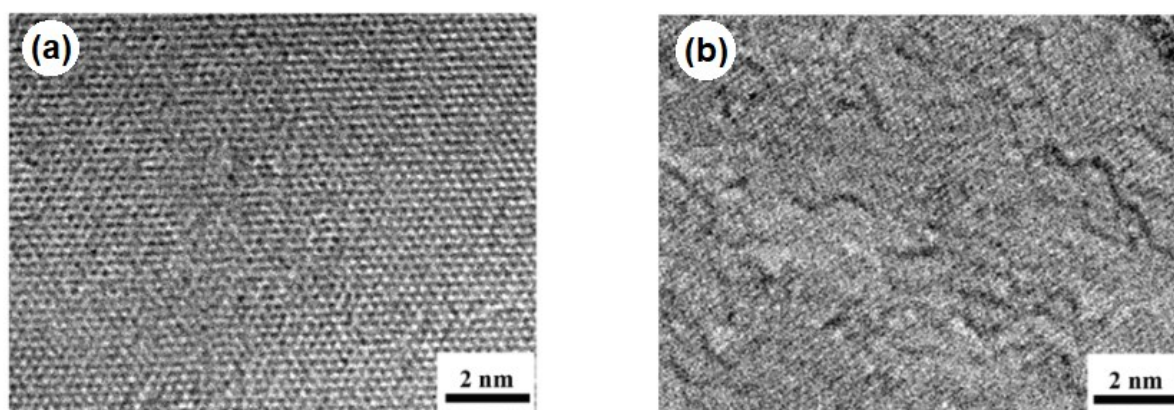
SPG7-400: Nanofolhas de grafeno sete camadas após a decomposição do F127 a 400 °C;

SPG3-600: Nanofolhas de grafeno três camadas após a decomposição do F127 a 600 °C;

SPG3-800: Nanofolhas de grafeno três camadas após a decomposição do F127 a 800 °C;

A Figura 11 mostra a superfície do grafeno antes e após o processo de perfuração.

Figura 11 – (a) Imagem de MET do G3-400 e (b) Imagem de MET do SPG3-400.



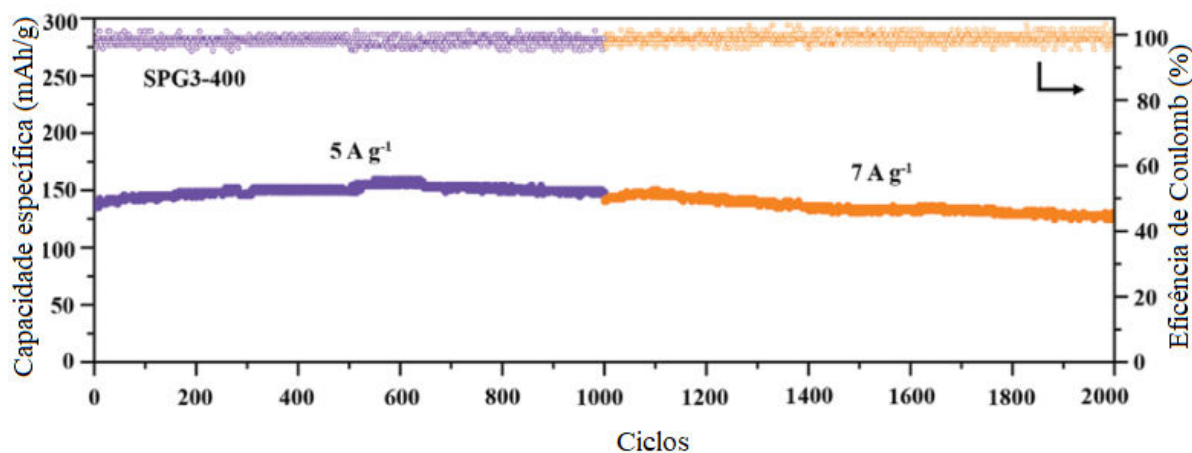
Fonte: Adaptado de Kong et al. (2021).

Os autores afirmam que a amostra SPG3-400 obteve o menor domínio grafítico, o que indica maiores espaços entre camadas e manteve uma baixa relação de O/C, dado que a porcentagem de oxigênio na nanofolha aumenta a barreira potencial na intercalação do $AlCl_4^-$. Afirmam ainda que a amostra SPG3-400 apresentou o maior volume de nanoporos e densidade de defeitos na superfície, sendo este o melhor resultado na aplicação da técnica. Pela análise do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) é possível observar a amostra de três camadas antes e após a técnica de perfuração a 400 graus nas Figuras 11.(a) e (b), sendo visível a alteração na superfície da camada.

Foram montadas baterias tipos moeda, com os cátodos G3-400, SPG3-400 e SPG7-400 e ânodo de folhas de alumínio metálico, ambas utilizando o líquido iônico $[EMIm]Cl: AlCl_3$ (1:1,3) como eletrólito. A bateria contendo o cátodo SPG3-400 apresentou os melhores resultados, dentre estes, uma alta capacidade específica de descarga de 197 mAh g⁻¹. 92,5 % do valor da capacidade teórica, mantendo essa capacidade por 200 ciclos sem decaimento. A Figura 12 mostra o desempenho do catodo SPG3-400 de uma célula que funcionou por 1000 ciclos a 5 A/g chegando a 147 mAh/g e posteriormente mais 1000 ciclos a 7 A/g, finalizando

com uma capacidade reversível de 128 mAh/g, mostrando a alta estabilidade de ciclagem e concluindo que a técnica de perfuração redutora térmica pode melhorar a capacidade de armazenamento de carga e a difusividade dos íons $AlCl_4^-$ nos cátodos de grafeno.

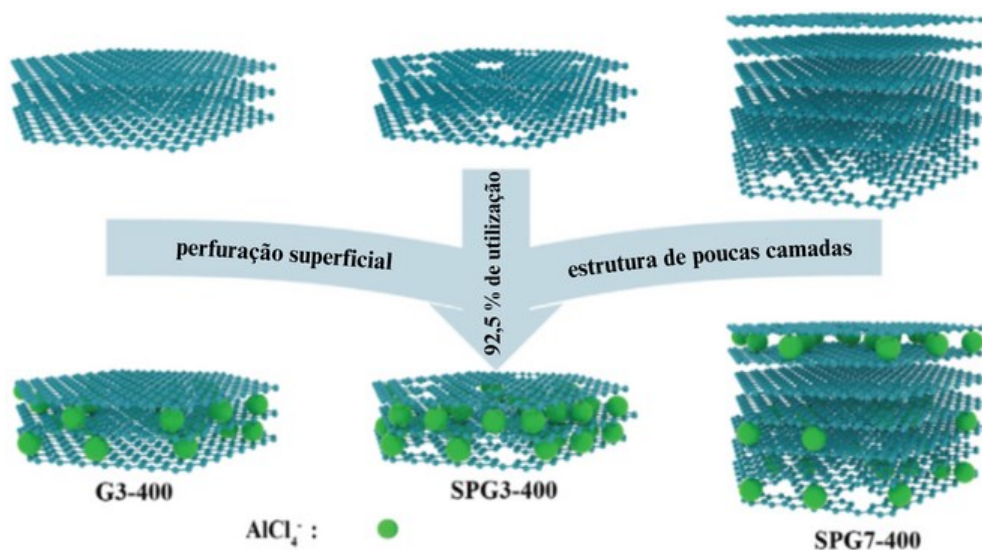
Figura 12 – Capacidade de descarga da célula com catodo SPG3-400 em 1000 ciclos a 5 A/g e 1000 ciclos a 7 A/g e eficiência de Coulomb.



Fonte: Adaptado de Kong et al. (2021).

Por fim, os autores concluem, a partir de resultados obtidos da Espectroscopia Raman das amostras G3-400, SPG3-400 e SPG7-400 nos estados primitivo, totalmente carregado e totalmente descarregado, que o SPG3-400, por conta da perfuração da superfície, oferece maior espaço entre camadas e menor número de camadas em comparação com o SPG7-400, obtém uma melhor utilização do espaço e maior capacidade de armazenamento do $AlCl_4^-$ e ilustram por meio da Figura 13, a contribuição dessas características gerando uma capacidade de 92,5 % do valor teórico.

Figura 13- Ilustração da vantagem do SPG3-400 sobre o G3-400 e SPG7-400 para intercalação do $AlCl_4^-$.



Fonte: Adaptado de Kong et al. (2021).

3.2.3 Artigo 3

Título do estudo: Rhombic dodecahedron hetero-structure Zn/Co-Se@C as cathode material for aluminum batteries with excellent electrochemical performance [Estrutura hetero-estruturada de rômbico-dodecaedro Zn/Co-Se@C como material de cátodo para baterias de alumínio com excelente desempenho eletroquímico.]

Tipo de estudo: Experimental

Instituição: Hebei University, Baoding, 071002, China.

Periódico: Journal of Power Sources

Classificação do periódico: A1

Ano: 2021

Autores: Zhanyu Li, Wenrong Lv, Gaohong Wu e Wenming Zhang.

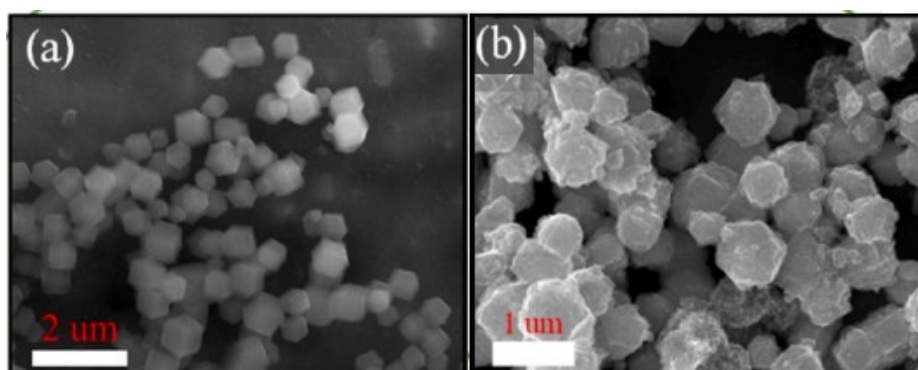
Síntese do texto:

Neste trabalho, foi sintetizado o bimetálico Zn/Co-Se por meio do Zn/Co-ZIF (Zn/Co - com estrutura zeolítica de imidazolato) de estrutura de rômbico-dodecaedro com superfície lisa, na Figura 14.(a), tratado com pó de selênio para gerar uma estrutura de rômbico-dodecaedro de face rugosa composta de nanopartículas de Zn/Co-Se, na Figura 14.(b), segundo os autores, a camada de revestimento na superfície do Zn/Co-Se RD bimetálico impede que o selênio e o seleneto se dissolvam no eletrólito e também aumenta a condutividade do material do eletrodo

e facilita o contato entre a superfície do material do eletrodo e o eletrólito, melhorando assim a inserção e remoção do ânion polialumínio para aumentar o desempenho eletroquímico do material do eletrodo, pois segundo os autores, os óxidos de metais de transição possuem capacidade de 200 a 500 mAh/g, mas possuem tensão de trabalho inferior a 1,0 V como cátodos de baterias de alumínio.

Ainda é citado que há discordância entre estudiosos quanto à reversibilidade da reação de conversão do Al^{3+} ou a intercalação e desintercalação ânion polialumínio no eletrólito. Foi investigado a participação do CoSe (427 mAh/g a 1000 mA/g) e alta tensão operacional (1,0 V e 1,9 V), diante dessa discordância os autores tentam investigar qual é o mecanismo eletroquímico que acontece.

Figura 14 – Imagens de MEV do (a) Zn/Co-ZIF; e (b) Zn/Co-Se RD.

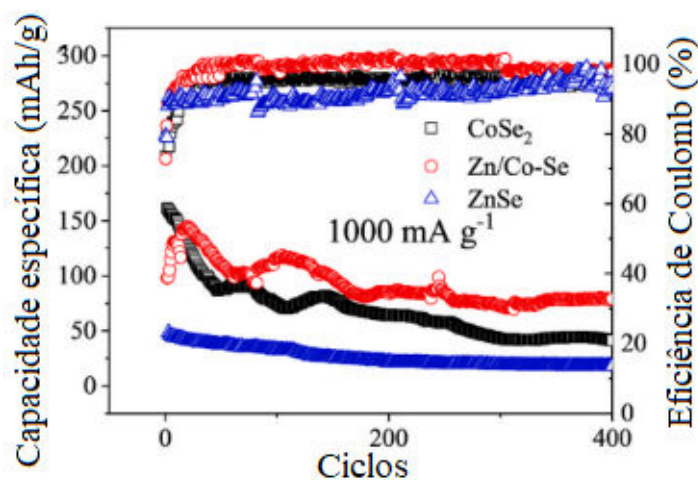


Fonte: Adaptado de Li et al. (2021).

Para estudar as propriedades químicas do composto, foram preparadas baterias de anodo de alumínio metálico e catodos de $CoSe_2$, Zn/Co-Se e ZnSe, e ensaiadas. As células com cátodo de $CoSe_2$ e Zn/Co-Se apresentaram decréscimo de capacidade de descarga, e os autores observaram também, a participação do Co na reação eletroquímica, fornecendo mais capacidade para a bateria na célula com o catodo de $CoSe_2$.

Segundo os autores, a célula com o catodo de Zn/Co-Se é um eletrodo intermediário, pois apresentou vantagens combinadas do $CoSe_2$ e do ZnSe. A Figura 15 demonstra que o Zn/Co-Se tem capacidade de 79,1 mAh/g após 400 ciclos, enquanto a de $CoSe_2$ e ZnSe são apenas 41,3 mAh/g e 18,1 mAh/g, respectivamente. Ambas as eficiências de Coulomb das três amostras se estabilizam em torno de 95 % após os 10 primeiros ciclos.

Figura 15 - Desempenho em ciclos CoSe₂, Zn/Co–Se e ZnSe.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2021).

Os autores destacaram ainda, que o processo de oxidação a tensão superior a 2,1 V causa decomposição do eletrólito e, a partir de análises quantitativas, os autores chegaram à conclusão de que o modo de armazenamento de energia do Zn/Co-Se como cátodo é a inserção e esfoliação de $AlCl_4^-$ ou reação de conversão.

3.2.4 Artigo 4

Título do estudo: Dual Protection Strategy by Constructing MXene-Coated Cu₂Se–Cu_{1.8}Se Heterojunction and CMK-3 Modification for High-Performance Aluminum-Ion Batteries [Estratégia de Dupla Proteção através da Construção de Heterojunção Cu₂Se–Cu_{1.8}Se com Revestimento de MXeno e Modificação CMK-3 para Baterias de Íons de Alumínio de Alto Desempenho.]

Tipo de estudo: Experimental

Instituição: Hebei University, Baoding 071002, China.

Periódico: ACS Applied Materials & Interfaces

Classificação do periódico: A1

Ano: 2021

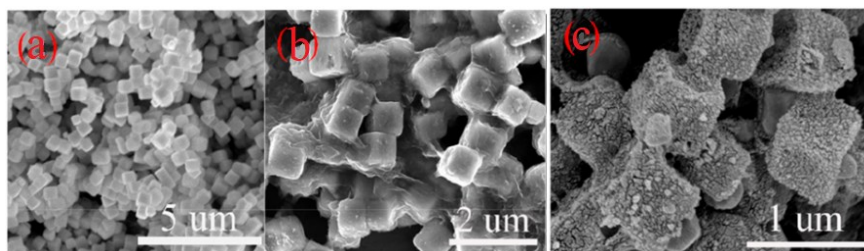
Autores: Luning Chai, Xiaoxiao Li, Wenrong Lv, Gaohong Wu, Wenming Zhang, and Zhanyu Li.

Síntese do texto:

Neste trabalho, foi desenvolvido um material de cátodo por meio do MXene@ Cu_2O ⁹, calcinados com pó de selênio para formar o compósito MXene@ $Cu_2Se - Cu_{1,8}Se$. O objetivo dos autores foi avaliar o desempenho de catodos de selenetos de metal em baterias de íons de alumínio, por conta de sua maior tensão e capacidade de descarga, e evitar ou minimizar a dissolução Cu presente e produtos de seleneto no eletrólito, alterando sua estrutura cristalina, problema característico desse material. Foi feito também o aprimoramento da célula com o CMK-3 como separador para minimizar o efeito da difusão do material ativo no eletrólito.

A partir da Figura 16 é possível acompanhar o processo de fabricação do compósito a partir da sintetização do Cu_2O na Figura 16.(a), mistura e agitação com a solução de MXene/PVP alterando a superfície das partículas conforme a Figura 16.(b), processo de pirólise que gera Cu metálico resultando na superfície da Figura 16.(c) e por fim, calcinação com pó de selênio. Em comparação, o compósito MXene@ $Cu_2Se - Cu_{1,8}Se$ apresentou a maior área de superfície específica de 16,77 m²/g que o material $Cu_2Se - Cu_{1,8}Se$.

Figura 16 - Imagens de MEV do (a) Cu_2O ; (b) MXene@ Cu_2O e (c) MXene@Cu.



Fonte: Adaptado de Chai et al. (2022).

Os materiais de cátodo MXene, $Cu_2Se - Cu_{1,8}Se$ e MXene@ $Cu_2Se - Cu_{1,8}Se$ foram testados em baterias de bolsa. Dentre os resultados, os autores perceberam que o MXene não fornece muita capacidade específica, mas quando usado em combinação, ativa o material do eletrodo, melhorando o desempenho da célula.

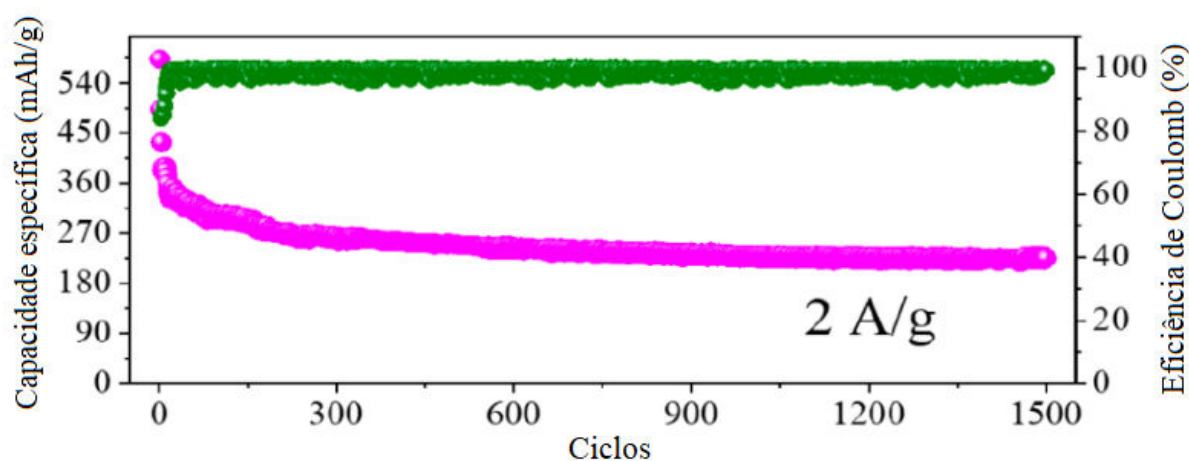
Os autores destacam que no teste de estabilidade cíclica para longos ciclo, a célula com o catodo de MXene@ $Cu_2Se - Cu_{1,8}Se$ sustentou uma capacidade de descarga de 79,8 mAh/g após 1500 ciclos a 2,0 A/g, com uma eficiência de Coulomb de 95 %. Destacou-se também que

⁹ MXene são materiais cerâmicos com morfologia semelhante ao grafeno, são feitos à base de um metal de transição (M), um elemento da família A (que é retirado no processo e carbono ou nitrogênio (X) (MARTENDAL, 2018).

todas as amostras apresentam uma grande queda na capacidade de descarga nos primeiros ciclos.

A partir dos primeiros testes, os autores utilizaram o separador modificado com CMK-3 com o intuito de diminuir a dissolução das espécies ativas de Cu e Se no eletrólito durante os ciclos. Após uma nova bateria de testes, foi observado, por meio da Figura 17 que o MXene@ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_{1.8}\text{Se} / \text{GF/C@CMK-3}$ manteve uma capacidade mais alta de 225,1 mAh/g e eficiência de Coulomb de 99,2 % após 1500 ciclos.

Figura 17 - Estabilidade cíclica da célula com eletrodo positivo MXene@ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_{1.8}\text{Se} / \text{GF/C@CMK-3}$ a 2 A/g.



Fonte: Adaptado de Chai et al. (2022).

3.2.5 Artigo 5

Título do estudo: Aqueous Binders Compatible with Ionic Liquid Electrolyte for High-Performance Aluminum-Ion Batteries [Agentes Aquosos Compatíveis com Eletrólito de Líquido Iônico para Baterias de Íons de Alumínio de Alto Desempenho.]

Tipo de estudo: Experimental

Instituição: Shanghai Jiao Tong University, 200240 Shanghai (P. R. China) e Qingdao University, 266071 Qingdao (P. R. China).

Periódico: Chemistry: A European Journal

Classificação do periódico: A1

Ano: 2021

Autores: Zhaohui Yan, Meilin Guo, Pengyu Meng, Min Jiang, Xiangyun Qiu, Jiao Zhang, and Chaopeng Fu.

Síntese do texto:

Nesse trabalho os autores buscam o aprimoramento dos cátodos de grafite, compostos por grafite, carbono condutor e aglutinante poli(fluoreto de polivinilideno) (PVDF). O PVDF pode ser dissolvido no eletrólito de cloreto de alumínio ácido/cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio $AlCl_3/[EMIm]Cl$ deteriorando a bateria e diminuindo seu desempenho e seu processamento, além disso, necessita do solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) o que ocasiona alto custo, poluição ambiental e dificuldade de reciclagem. Por conta disso os autores relatam que polímeros solúveis em água vêm sendo utilizados como alternativa de aglutinante para contornar os problemas citados, dentre eles o hidrocoloide Na-Alg (emulsificante alimentício), um polissacarídeo natural que, por possuir as características de ser sustentável, de baixo custo, não agressivo ao meio ambiente, alto peso molecular e forte adesão e característica mecânica de aliviar a expansão volumétrica dos materiais do eletrodo durante o carregamento e descarregamento. No trabalho, o Na-Alg e a goma guar (GG) foram avaliados como adesivos para baterias de íons de alumínio e comparados com o PVDF nos quesitos de estabilidade química, estabilidade térmica, propriedades mecânicas e desempenho eletroquímico.

Para avaliar a compatibilidade com o eletrólito, amostras dos adesivos PVDF, Na-Alg e GG foram submersos no líquido iônico. Após 24 h de teste, os autores concluíram que o Na-Alg e GG não tiveram alterações em sua estrutura, confirmando sua estabilidade e sugerindo que o PVDF não é tão compatível com o eletrólito de cloro alumínio ácido.

Os autores concluíram, por testes de TGA (Análise Termogravimétrica), que todos os três aglutinantes são termicamente estáveis numa faixa de temperatura abaixo de 120 °C utilizada para preparar os eletrodos positivos. Todavia o PVDF é mais estável e os outros dois perdem massa a 150 °C, isso foi relacionado à dessorção da água.

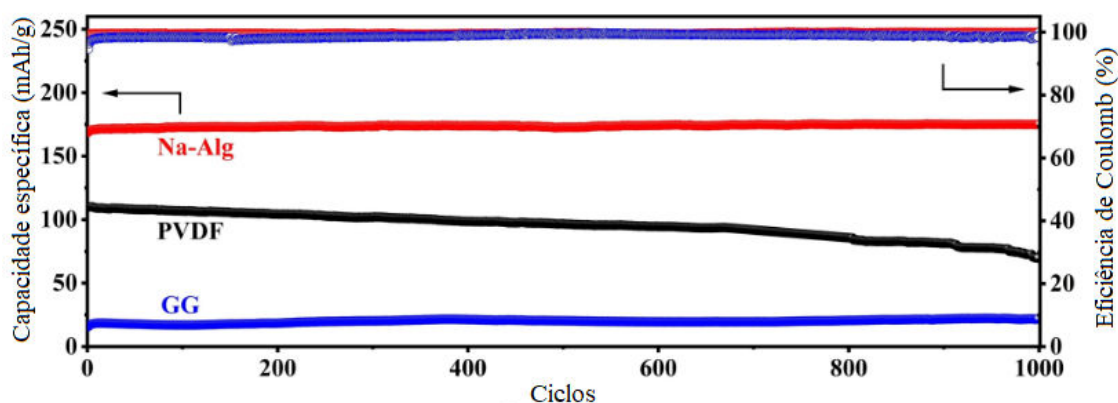
Após mais testes com as amostras e o eletrólito, os autores relataram que o adesivo Na-Alg é mais adequado que o PVDF e o GG pois demonstra melhor molhabilidade do eletrólito e evita esfoliação do material do eletrodo. Nos testes de resistência ao descascamento ambas as amostras tiveram desempenhos bons e semelhantes. Nos testes de resistência mecânica, dureza e o módulo elástico dos adesivos associados ao eletrodo de grafite, tiveram um desempenho do melhor para o menos bom na ordem o Na—Alg, GG e PVDF, respectivamente.

O desempenho eletroquímico das células com os adesivos foi averiguado em baterias tipo bolsa com grafite como cátodo, o alumínio de alta pureza como ânodo, e $AlCl_3/[EMIm]Cl$ (1.3 : 1, relação molar) como eletrólito. Os resultados indicam, segundo os autores, que o Na-Alg e o GG podem ser usados como adesivo de eletrodo em baterias de íons de alumínio com

o eletrólito líquido iônico de cloroalumínio. O eletrodo de grafite com Na-Alg entregou a maior capacidade de descarga das três amostras, sendo superior ao PVDF, e o GG que apresentou as menores capacidades.

A Figura 18 exibe ainda os resultados das três células em longos ciclos a 1000 mA/g, o Na-Alg com grafite se comportou de melhor forma, retendo uma capacidade de 173,1 mAh/g, sem decaimento, o PVDF perde retenção da capacidade gradualmente (86 % após 800 ciclos). Por fim, os autores afirmam que o Na-Alg tem cinética mais rápida e vida útil mais longa e entrega o maior coeficiente de difusão de íons, condizente com sua capacidade de taxa ótima. A GG apresenta o menor coeficiente de difusão de íons.

Figura 18 - Desempenho de ciclagem das células com diferentes agentes aglutinantes a uma densidade de corrente de 1000 mA/g.



Fonte: Yang et al. (2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Agrupando as melhores baterias de cada um dos artigos estudados com informações obtidas diretamente do texto ou por inferência do leitor, tem-se:

Artigo 1

Melhor bateria: Al-S, cátodo de S@Co/C compósito.

Composição: Catodo de S@Co/C, anodo de folha de alumínio metálico puro, líquido iônico [EMIm]Cl: $AlCl_3$ (razão molar de 1:1.3), filmes de fibra de vidro como separador.

Mecanismo: Conversão de Al (Al^{3+}).

Tensão da pilha: Testes de 0,1 a 1,8 V segundo os autores.

Principais resultados: Retenção de capacidade específica de 500 mAh/g após 200 ciclos de descarga-carga a 1 A/g e de 300 mAh/g quando ciclado a 3 A/g.

Artigo 2

Melhor bateria: Bateria Al com o cátodo SPG3-400 por técnica de PRT.

Composição: Catodo de SPG3-400, anodo de folha de alumínio metálico, líquido iônico de [EMIm]Cl: $AlCl_3$ (1:1,3) como eletrólito.

Mecanismo: Intercalação de $AlCl_4^-$.

Tensão da pilha: Platô de descarga de 1,9 a 1,7 V segundo os autores.

Principais resultados: Capacidade reversível de 147 mAh/g a 5 A/g em 1000 ciclos e 128 mAh/g a 7 A/g por 1000 ciclos, após 1000 ciclos a 5 A/g.

Artigo 3

Melhor bateria: Bateria Al com cátodo de Zn/Co-Se compósito.

Composição: Catodo do compósito Zn/Co-Se, anodo de alumínio metálico, eletrólito de líquido iônico $AlCl_3$ /[EMIm]Cl.

Mecanismo: Intercalação de $AlCl_4^-$ e conversão de Al do tipo 1 simultâneos.

Tensão da pilha: 1,9 V de acordo com os resultados da figura 9.(b) e considerações dos autores no artigo.

Principais resultados: Capacidade de 79,1 mAh/g a 1 A/g após 400 ciclos.

Artigo 4

Melhor bateria: Célula MXene@Cu₂Se-Cu_{1.8}Se/GF/C@CMK-3

Composição: Catodo de MXene@Cu₂Se-Cu_{1.8}Se, anodo de alumínio metálico, e eletrólito com ânions cloroaluminato, separador especial CMK-3.

Mecanismo: Intercalação de $AlCl_4^-$.

Tensão da pilha: 2,2 V de acordo com a figura 15(a) e considerações dos autores no artigo.

Principais resultados: Capacidade de descarga ultrarrápida inicial de 705,5 mAh/g a 1 A/g e retenção de capacidade de 225,1 mAh/g a 2 A/g após 1500 ciclos.

Artigo 5

Melhor bateria: Al-Gr com adesivo de Na-Alg.

Composição: Anodo de Grafite, carbono condutor e aglutinante Na-Alg, anodo de alumínio de alta pureza, espessura 50 micrômetros, e [EMIm]Cl e $AlCl_3$ (1.3 : 1, relação molar) foi utilizado como eletrólito metálico.

Mecanismo: Intercalação de $AlCl_4^-$.

Tensão da pilha: 1,91 a 2,4 V, segundo os autores.

Principais resultados: Capacidade de 173,1 mAh/g a 1 A/g por mais de 1000 ciclos sem decaimento.

4.1 Comparativo dos parâmetros de baterias convencionais e baterias de íons de alumínio

Os principais resultados obtidos da síntese dos artigos constante na seção 3.2 Materiais, foram agrupados na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais células de íons de alumínio e seus parâmetros

Célula	Capacidade (mAh/g)	Taxa respectiva (A/g)	Ciclos	Tensão de operação (V)		
				Superior menor	Superior maior	Média superior
Al, S@Co/C	500	1	200	1,80	1,80	1,80
	300	3	200	1,80	1,80	1,80
Al, SPG3-400	147	5	1000	1,70	1,90	1,80
	128	7	2000	1,70	1,90	1,80
Al-Zn/Co-Se	79,1	1	400	1,90	1,90	1,90
MXene + CMK-3	225,1	2	1500	2,20	2,20	2,20
Al-Gr, Na-Alg	173,1	1	1000	1,91	2,40	2,16

Fonte: Chai et al. (2022); Guo et al. (2020); Kong et al. (2021); Li et al. (2021) e Yang et al. (2023).

Com base na Tabela 3, pode-se observar que os catodos de enxofre com a influência do cobalto entregaram as maiores capacidades específicas, mas funcionaram por poucos ciclos. As células com catodos a base de materiais carbonáceos desempenham de forma mais consistente, tanto em capacidade específica quanto em números de ciclos, mesmo em altas densidades de corrente, no caso do Al, SPG3-400. O compósito Zn/Co-Se obteve o pior desempenho, com baixa capacidade específica e poucos ciclos. O compósito MXene@Cu₂Se-Cu_{1.8}Se com o auxílio do separador CMK-3 alcançou a melhor capacidade específica a 2 A/g com ótima quantidade de ciclos.

Os dados compatíveis para comparação das pilhas secundárias de alumínio com as convencionais restringem-se a capacidade específica redimensionada para a mesma unidade de medida do parâmetro na Tabela 1 (mAh/g para Ah/kg), quantidade de ciclos, tensão de operação e temperatura de operação. Os valores são conflitados com os da Tabela 1 na Tabela 4. A temperatura de operação das células de alumínio está limitada à dos experimentos realizados, e somente Chai et al. (2022) mencionam que seus testes foram feitos a 25 °C.

Tabela 4 – Parâmetros comparativos entre baterias químicas convencionais e células secundárias experimentais de íons de alumínio.

Baterias	Capacidade específica (Ah/kg)	Tensão (V)	Vida (Ciclos)	Temperatura de operação (°C)
Sódio-Enxofre	260	2,2	1000 a 4500	300 a 500
Chumbo-ácido	83,4	2	100 a 2000	-5 a 40
Íons de Lítio	120 a 160	3,4	250 a 10000	-30 a 60
Níquel-Metal Hidreto	37,5 a 100	1,25	300 a 3000	-20 a 65
Cloreto de Níquel-Sódio	305	2,58	2000 a 3000	270 a 350
Níquel-Cádmio	12 a 45,83	1,2	300 a 10000	-40 a 50
Al, S@Co/C	500	1,80	200	25
	300	1,80	200	25
Al, SPG3-400	147	1,80	1000	25
	128	1,80	2000	25
Al-Zn/Co-Se	79,1	1,90	400	25
MXene + CMK-3	225,1	2,20	1500	25
Al-Gr, Na-Alg	173,1	2,16	1000	25

Fonte: Adaptado de Chai et al. (2022); Glaize e Genies (2012); Glaize e Genies (2013); Guo et al. (2020); Kong et al. (2021); Li et al. (2021); Linden e Reddy (2002); Sabihuddin, Kiprakis e Mueller (2014); Vian et al. (2021); e Yang et al. (2023).

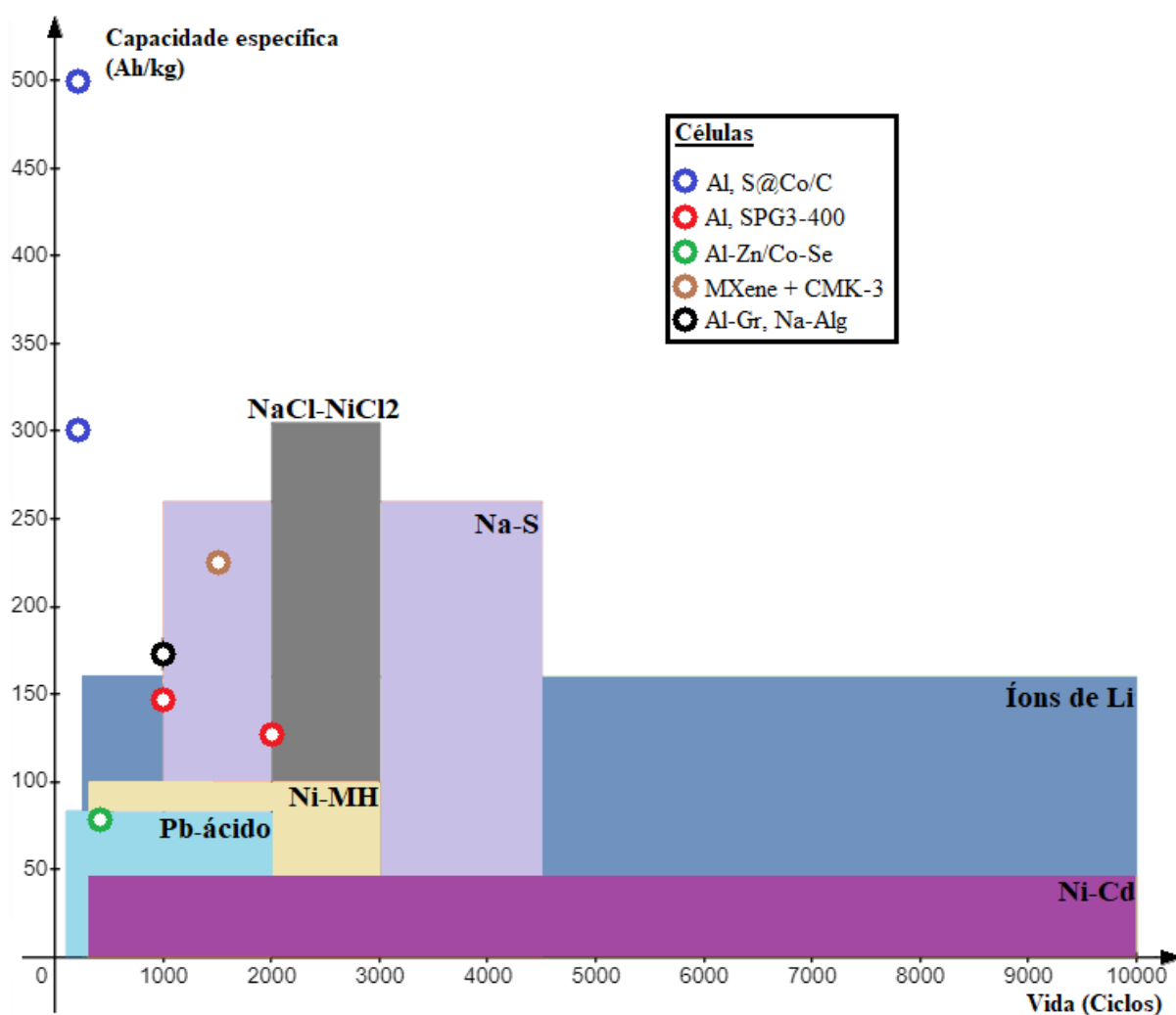
A partir da Tabela 4 pode-se observar que, no quesito capacidade específica, as células secundárias de alumínio chegaram todas a valores satisfatórios e mesmos patamares das células comerciais, com destaque à célula Al e catodo S@Co/C, que obteve capacidades específicas de 500 e 300 Ah/kg, praticamente superiores a todas as baterias convencionais, porém com a grande desvantagem de apenas 200 ciclos, insatisfatório para uma aplicação real.

Analizando a quantidade de ciclos de cada bateria na tabela 4, percebe-se que as células de Íons de Al, percebe-se que dois dos cinco tipos de células revisadas entregam vida inferior a 500 ciclos, sendo estas as células Al, S@Co/C e Al-Zn/Co-Se. Os outras três tipos de células, que utilizam os cátodos SPG3-400, MXene + CMK-3(separador) e Gr com Na-Alg(adesivo), entregam vida de 1000 a 2000 ciclos, aparentemente semelhante à vida das baterias de Pb-ácido, porém, esse dado pode levar a conclusões equivocadas. Se considerado a pequena quantidade de amostras de células de alumínio, apenas cinco, no total, e a alta dependência da vida em função da profundidade de descarga nas células de chumbo-ácido, mencionada no tópico 2.2.2, e a falta do dados de profundidade de descarga para a vida das células de chumbo-ácido na Tabela 1, não se pode concluir que as células de Íons de Al estão no mesmo patamar de

quantidade de ciclos alcançados que as células de Chumbo-ácido. Por tanto, é plausível considerar que as células baseadas em íons de alumínio ainda são imaturas em quantidades de ciclos alcançados, mesmo com capacidades específicas semelhantes às células comerciais.

A Figura 19 coloca a posição das cinco células de íons de Al diante das baterias convencionais comparando suas capacidades específicas e números de ciclos.

Figura 19 – Vida e capacidades específicas das baterias comerciais e células de íons de alumínio

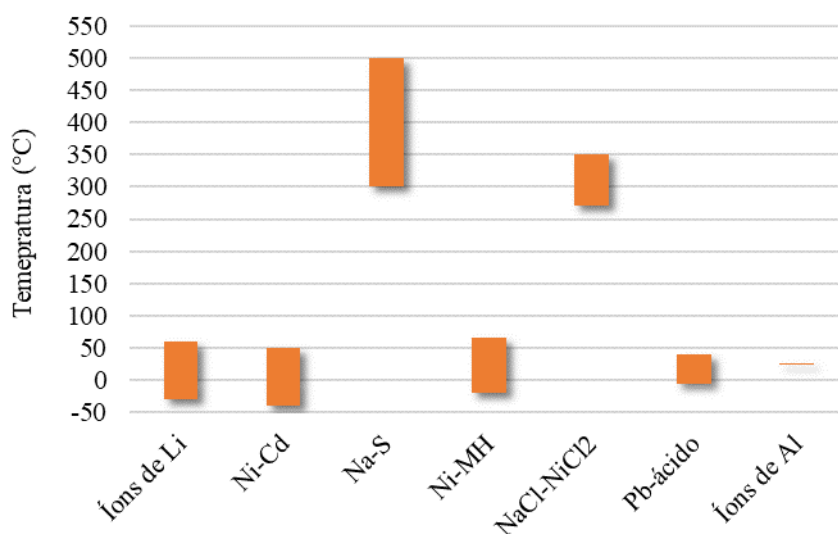


Fonte: Autor (2023).

A Figura 19 permite visualizar a posição de cada célula diante das baterias, sendo as células Al, S@Co/C de maiores capacidades específicas mas vida muito curta, as células Al, SPG3-400, MXene + CMK-3 e Al-Gr (Na-Alg) se destacaram dentre as outras, se situando na área das baterias de Na-S, apresentando capacidades específicas superiores às das baterias Ni-MH, Pb ácido e Ni-Cd, mas com vida média de 1375 ciclos, ainda baixo.

As faixas de temperatura de aplicação das baterias estudadas foram agrupadas na Figura 20. É notável que as células de Íons de Al possuem a menor faixa de temperatura de operação, e somente estudos posteriores, que foquem no comportamento dessas células em diferentes temperaturas de operação, podem gerar respostas consistentes para análise.

Figura 20- Vida das células de Íons de Al e baterias convencionais.



Fonte: Autor (2023).

Com esses resultados e as considerações feitas sobre a vida das baterias de Chumbo-ácido, é plausível concluir que as células de íons de Al revisadas por esse trabalho entregam capacidades específicas satisfatórias, mas possuem uma vida útil pequena em relação às baterias convencionais, mostrando que a tecnologia ainda é imatura para aplicações reais. Somente estudos posteriores que abordem faixas de temperatura de operação, maiores quantidades de ciclos, testes abusivos, vida em função da taxa de autodescarga, retenção de carga, custos de produção das partes, peculiaridades de fabricação em larga escala e demandas de parâmetros específicos que essas possam atender podem apontar se essa tecnologia terá alguma aplicação real de grande presença no futuro.

4.2 Considerações sobre os parâmetros de obtenção de materiais

Considerando o constante avanço tecnológico e por conseguinte as demandas energéticas mais diversas que esse avanço pode fomentar, se a tecnologia de células secundárias de alumínio evoluir a patamares de competição direta com os modelos de células em vigor,

pode-se esperar um cenário positivo dessa aplicação em larga escala pois nota-se, partindo da perspectiva de materiais ativos para baterias da Tabela 2, que o metal alumínio lidera a lista de abundância em partes por milhão na crosta terrestre. Dado o seu risco relativo de fornecimento menor que o do Lítio, Níquel e Chumbo, que são os materiais mais conhecidos de baterias, uma demanda do metal nesse nicho não implicaria em grandes dificuldades, pois é notável a sua presença consolidada na indústria, mas no quesito de custos, não se pode afirmar a mesma coisa com segurança, dado que o processo Bayer, de produção do alumínio é de alta complexidade e de grande consumo de energia e, conseqüentemente, caro.

Com relação à reciclagem, os materiais listados na tabela 2 se encontram em considerável equilíbrio, com exceção do sódio e enxofre sem dados de reciclagem já que são de fácil obtenção e em alguns casos, subproduto de processos industriais. A maioria dos metais envolvidos possuem taxa de reciclagem de 30% ou superior. Apesar disso, se considerada a realidade de descartes indevidos das células eletroquímicas em aterros sanitários, existe a possibilidade de contaminação do solo, principalmente por chumbo e cádmio, como apontam Baird e Cann (2011). Essa ocorrência é minimizada no caso do descarte indevido das células de alumínio, sendo o metal não tóxico.

Vale salientar que esse trabalho possui a limitação de não abranger as influências econômicas, logísticas e ambientais dos diferentes líquidos iônicos presentes nas baterias apresentadas, também da fabricação dos cátodos e materiais utilizados nas células de íons de alumínio visto que é uma tecnologia nova. Conclui-se que o alumínio atende com êxito a consolidação dessa tecnologia de acordo com os dados de logística observados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho apresenta os principais modelos de baterias eletroquímicas recarregáveis utilizadas, e as células secundárias de alumínio, seus processos eletroquímicos, parâmetros de desempenho, durabilidade e faixas de aplicação. Aborda os processos de obtenção, abundância, toxicidade, e reciclagem dos principais materiais envolvidos nestas e compara os resultados de células de íons de alumínio recentemente desenvolvidas com os das baterias convencionais.

Dentre as células de alumínio revisadas, a célula que apresentou resultados mais promissores foi a que utiliza cátodo do material SPG3-400 à base de grafeno e que pode entregar 128 Ah/kg por 2000 ciclos. Com isso, chegou-se à conclusão que as células de alumínio revisadas nesse trabalho entregam capacidades específicas semelhantes e até superiores às das baterias comerciais, porém, possuem uma vida útil pequena, sendo que, 40% das células de

alumínio revisadas vive menos que 500 ciclos, e os outros 60% das células vive em média 1375 ciclos, totalizando uma média global de 900 ciclos para as células de alumínio. Esses valores de vida útil colocam as células de íons de alumínio em última colocação, quando comparadas com as baterias comerciais, sendo esse um resultado bastante insatisfatório e limitante para aplicações reais de grande presença no mercado.

Quanto aos parâmetros de logística direta e reversa das baterias, a pesquisa comparou os principais materiais ativos das baterias, com foco na obtenção de matéria prima dos materiais ativos para baterias. Não obstante, no cenário de logística, conclui-se que a abundância do metal na crosta terrestre é superior a todos os outros materiais para baterias abordados nesse trabalho, sua grande presença na indústria em diversas áreas, boa taxa de reciclagem e não toxicidade indicam possível futuro para aplicações reais dessas células desde que consigam alcançar maiores ciclos e custo capital de energia e de potência menores que as baterias convencionais.

REFERÊNCIAS

- ARAI, Hajime. Introduction - general features of metal-air batteries. *In*: ARAI, Hajime; GARCHE, Jürgen; COLMENARES, Luis. (org.). **Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications**: Metal-Air Batteries: Present and Perspectives. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020. p. 1-10.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2018. E-book. ISBN 9788582604625. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788582604625/>. Acesso em: 08 fev. 2023.
- BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2011. E-book. ISBN 9788577808519. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788577808519/>. Acesso em: 01 fev. 2023.
- BERTO, Alessandra. **Você já ouviu falar em ciclo de vida e profundidade de descarga de uma bateria?**. [S. l.], 5 jul. 2021. Disponível em: <https://www.solarbrasil.com.br/blog/voce-ja-ouviu-falar-em-ciclo-de-vida-e-profundidade-de-descarga-de-uma-bateria/>. Acesso em: 9 set. 2023.
- BNDES. **ZINCO**. Rio de Janeiro, jul. 1998. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/16132>. Acesso em: 28 ago. 2023.
- BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química**: a ciência central. 9 ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2005.
- CBA. **Relatório Anual 2021**: Versão Resumida. São Paulo: Companhia Brasileira de Alumínio, 2021. Disponível em: <https://relatorioanual2021.cba.com.br/download-relatorio/>. Acesso em: 22 jan. 2023.
- CBA. **Relatório Anual 2022**. São Paulo: Companhia Brasileira de Alumínio, 2022. Disponível em: <https://relatorioanual2022.cba.com.br/pdfs/relatorio-anual-2022-pt.pdf>. Acesso em: 10 set. 2023.
- CHAI, Luning; LI, Xiaoxiao; LV, Wenrong; WU, Gaohong; ZHANG, Wenming; LI, Zhanyu. Dual Protection Strategy by Constructing MXene-Coated Cu₂Se–Cu_{1.8}Se Heterojunction and CMK-3 Modification for High-Performance Aluminum-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 14, ed. 43, p. 48780-48788, 20 out. 2022. DOI doi.org/10.1021/acsami.2c15189. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.2c15189?ref=PDF>. Acesso em: 5 jun. 2023.
- CHANG, Raymond; GOLDSBY, Kenneth A. **Química**. Porto Alegre: Grupo A, 2013. E-book. ISBN 9788580552560. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788580552560/>. Acesso em: 08 set. 2023.
- CHAVES, M. L. S. C. ; DIAS, C. H. ; CARDOSO, D. K. R. . **Lítio**. In: Antônio Carlos Pedrosa Soares; Eliane Voll; Edson Campos da Cunha. (Org.). Recursos Minerais de Minas Gerais On Line. 1ed.Belo Horizonte: CODEMIG, 2018, v. , p. 1-21. Disponível em:

<http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Litio.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2023.

CRUNDWELL, Frank K.; MOATS, Michael S.; RAMACHANDRAN, Venkoba; ROBINSON, Timothy G.; DAVENPORT, William G. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2011. ISBN 9780080968100.

FANNIN, Armand A.; KING, Lowell A.; LEVISKY, Joseph A.; WILKES, John S. Properties of 1,3-dialkylimidazolium Chloride-aluminum Chloride Ionic Liquids. 1. Ion Interactions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 88, ed. 12, p. 2609–2614, 1 jun. 1984. DOI <https://doi.org/10.1021/j150656a037>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/j150656a037>. Acesso em: 16 ago. 2023.

FILHO, Matheus Teodoro da S. **Fundamentos de Eletricidade**. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2007. E-book. ISBN 978-85-216-2444-8. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-2444-8/>. Acesso em: 10 jan. 2023.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.

GLAIZE, Christian; GENIES, Sylvie. **Lead and Nickel Electrochemical Batteries**. Great Britain: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., 2012. 291 p. ISBN 9781118562659. DOI 10.1002/9781118562659. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118562659>. Acesso em: 16 set. 2023.

GLAIZE, Christian; GENIES, Sylvie. **Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems**. Great Britain: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., 2013. 353 p. ISBN 9781118562659. DOI 10.1002/9781118761120. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118761120>. Acesso em: 16 set. 2023.

GUO, Yue; HU, Zhiqiu; WANG, Jiawei; PENG, Zhangquan; ZHU, Junfa; JI, Hengxing; WAN, Li-Jun. Rechargeable Aluminium–Sulfur Battery with Improved Electrochemical Performance by Cobalt-Containing Electrocatalyst. **Angew. Chem. Int. Ed.**, [s. l.], v. 59, ed. 51, p. 22963 – 22967, 14 dez. 2020. DOI doi.org/10.1002/anie.202008481. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202008481>. Acesso em: 5 jun. 2023.

HOLZBACH, Juliana Cristina; BARROS, Edna I. T. M.; KRAUSER, Maike de Oliveira; LEAL, Paulo Vitor Brandão. Chumbo: Uma introdução à extração e a fitorremediação. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, Gurupi, v. 3, n. 4, p. 178-183, 2012. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/2044/0a36c130d4eea35a85728c72922c8da96e64.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2023.

KONG, Yueqi; TANG, Cheng; HUANG, Xiaodan; NANJUNDAN, Ashok Kumar; ZOU, Jin; DU, Aijun; YU, Chengzhong. Thermal Reductive Perforation of Graphene Cathode for High-Performance Aluminum-Ion Batteries. **Adv. Funct. Mater.**, [s. l.], v. 31, ed. 17, p. 2010569, 19 fev. 2021. DOI doi.org/10.1002/adfm.202010569. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202010569>. Acesso em: 5 jun. 2023.

LACERDA, Leonardo. **Logística reversa**: uma visão sobre os conceitos básicos e as práticas operacionais. Revista Tecnológica, São Paulo: v.6, n.74, p. 46- 50, jan.2002.

LI, Zhanyu; LV, Wenrong; WU, Gaohong; ZHANG, Wenming. Rhombic dodecahedron hetero-structure Zn/Co–Se@C as cathode material for aluminum batteries with excellent electrochemical performance. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 511, ed. 1, p. 230455, 1 nov. 2021. DOI doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230455. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775321009599?via%3Dihub>. Acesso em: 5 jun. 2023.

LINDEN, David; REDDY, Thomas B. (org.). **Handbook of batteries**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0-07-135978-8. Disponível em: <https://dl.icdst.org/pdfs/files/b334382400c223631bea924f87b0a1ba.pdf>. Acesso em: 9 set. 2023.

MARTENDAL, Caronline. **MXenes: os materiais 2D mais versáteis do momento**. Engenheiro de Materiais, 2018. Disponível em <https://engenheirodemateriais.com.br/2018/11/28/mxenes-os-materiais-2d-mais-versateis-momento/>. Acesso em: 18 set. 2023.

NEWCHARGE. O futuro das tecnologias de baterias. NEWCHARGE, 2020. Disponível em: <https://www.newcharge.com.br/blog/o-futuro-das-tecnologias-de-baterias/#:~:text=Aplicações%20de%20mobilidade%20elétrica%20continuação,inherentes%20a%20esta%20nova%20tecnologia>. Acesso em: 16 out. 2023.

NG, Kok Long; AMRITHRAJ, Brohath; AZIMI, Gisele. Nonaqueous rechargeable aluminum batteries. **Joule**, Maryland Heights, v. 6, ed. 1, p. 134-170, 19 jan. 2022.

PEIXOTO, Eduardo Motta Alves. ENXOFRE. **Química nova: na escola**, São Paulo, n. 16, p. 51, 2002. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Litio.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2023.

PPC. Elementos na crosta terrestre. **PPC Group**, 2023. Disponível em: <https://www.products.pcc.eu/pt/academy/elementos-na-crosta-terrestre/>. Acesso em: 7 set. 2023.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Periodic Table, 2023. Página inicial. Disponível em: <https://www.rsc.org/periodic-table/>. Acesso em: 10 set. 2023.

SABIHUDDIN, Siraj; KIPRAKIS, Aristides E.; MUELLER, Markus. A Numerical and Graphical Review of Energy Storage Technologies. **Energies**, Edinburgh, v. 8, ed. 1, p. 172-216, 29 dez. 2014. DOI 10.3390/en8010172. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/8/1/172>. Acesso em: 9 set. 2023.

SAMPAIO, J. A.; BRAGA, P. F. A. **Lítio**. In: Adão Benvindo da Luz; Fernando A. Freitas Lins. (Org.). **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. 2ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008, v. , p. 586-604. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1115/1/26.%20LITIO.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2023.

VIAN, Ângelo; TAHAN, Carlos M. V.; AGUILAR, Guido J. R.; GOUVEA, Marcos Roberto; GEMIGNANI, Matheus M. F. **Armazenamento de Energia Fundamentos Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Editora Blucher, 2021. E-book. ISBN 9786555500578. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9786555500578/>. Acesso em: 06 jun. 2023.

YANG, Zhaohui; GUO, Meilin; MENG, Pengyu; JIANG, Min; QIU, Xiangyun; ZHANG, Jiao; FU, Chaopeng. Aqueous Binders Compatible with Ionic Liquid Electrolyte for High-Performance Aluminum-Ion Batteries. **Chemistry: A European Journal**, [s. l.], v. 29, ed. 22, p. e202203546, 3 fev. 2023. DOI doi.org/10.1002/chem.202203546. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202203546>. Acesso em: 5 jun. 2023.