

Baterias estruturais e suas aplicações em veículos elétricos: uma revisão

Structural batteries and their applications in electric vehicles: a review

DOI:10.34117/bjdv8n4-305

Recebimento dos originais: 21/02/2022

Aceitação para publicação: 31/03/2022

Henrique Friggi Ivanovich

Graduando do Curso de Engenharia de Controle e Automação

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Rua João Pessoa, nº 2750, Bairro Velha, Blumenau – SC, CEP: 89036-256
Brasil

Alex Fabiano Bueno

Professor do Departamento de Engenharia de Controle, Automação e Computação

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Rua João Pessoa, nº 2750, Bairro Velha, Blumenau – SC

CEP: 89036-256 Brasil

E-mail: alex.bueno@ufsc.com

Tiago Davi Curi Busarello

Professor do Departamento de Engenharia de Controle, Automação e Computação

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Rua João Pessoa, nº 2750, Bairro Velha, Blumenau – SC

CEP: 89036-256 Brasil

E-mail: tiago.busarello@gmail.com

Adriano Péres

Professor do Departamento de Engenharia de Controle, Automação e Computação

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Rua João Pessoa, nº 2750, Bairro Velha, Blumenau – SC

CEP: 89036-256 Brasil

E-mail: aperes.ufsc@gmail.com

Clayton André Motta

Doutorando do Curso de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e
Materiais

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, CEP: 91501-970, Porto
Alegre – RS – Brasil

E-mail: clayton.motta@yahoo.com.br

Lírio Schaeffer

Professor do Centro de Tecnologia e do Programa de Pós Graduação PPGEMMM
Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina
Endereço: Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, CEP: 91501 970, Porto Alegre – RS – Brasil
E-mail: schaefer@ufrgs.br

RESUMO

Trata-se neste trabalho como a tecnologia pode trazer mudanças que viabilizam o uso de veículos elétricos e híbridos e os torna uma opção mais interessante que os veículos à combustão interna. O petróleo pode se tornar escasso e seus combustíveis derivados poderão ficar mais caros conforme a escassez. Por outro lado, o custo de produção de baterias e soluções elétricas para veículos cai a cada ano. Essa potencial economia pode ser impulsionada por tecnologias como: baterias estruturais, que são mais leves para automóveis, fibras de carbono e supercapacitores, que podem compor sistemas híbridos muito econômicos. Assim, os futuros veículos elétricos ou híbridos podem se tornar tão economicamente viáveis quanto ecológicos.

Palavras-chave: baterias estruturais, eficiência energética, fontes renováveis de energia, íons de lítio, veículos elétricos.

ABSTRACT

It is discussed in this work how technology can bring about changes that make feasible the use of electric and hybrid vehicles and makes them a more interesting option than vehicles to internal combustion. Oil may become scarce and its derived fuels may become more expensive as the shortage. On the other hand, the cost of producing batteries and electrical solutions for vehicles drops every year. This potential economy can be boosted by technologies such as: structural batteries, which are lighter for cars, carbon fibers and supercapacitors, which can compose very economical hybrid systems. Thus, future electric or hybrid vehicles can become as economically viable as they are ecological.

Keywords: electric vehicles, energy efficiency, lithium ion, renewable sources of energy, structural batteries.

1 INTRODUÇÃO

A crescente conversão de praticamente todos os grandes fabricantes de automóveis para *powertrains* elétricos e a crescente adesão de prazos à circulação de carros a gasolina e diesel por alguns países resultaram no incentivo ao desenvolvimento de baterias e sistemas capazes de suprir motores elétricos por cada vez mais quilômetros [1].

Esse estímulo tem origem na economia que um veículo elétrico (VE) pode proporcionar. Algumas pesquisas indicam que as reservas de petróleo estão crescendo menos que a demanda para os próximos anos e isso pode pressionar os preços de derivados de petróleo, como a gasolina. Por outro lado, o custo do quilowatt-hora dos

íons de lítio caiu de US\$ 1.000,00 em 2010 para US\$ 273,00 em 2016 [2]. Dito isto, algumas fontes de eletricidade podem fornecer energia a preços inferiores a um litro de gasolina, produzindo um veículo que economiza energia e dinheiro a longo prazo. Se a energia que o recarrega vem de uma fonte renovável, como a energia solar, temos também um veículo sustentável. O que soa bem e são as principais propagandas dos fabricantes [2].

As inovações de íons de lítio possibilitaram baterias com maior capacidade, possibilitam mais funções em um sistema e agora também são recarregadas 500 ou até mil vezes sem perder eficiência. Em 2010, um Mercedes B 200 elétrico percorria 160 quilômetros com carga total, hoje o Tesla P100D percorre 507 quilômetros com uma única carga, o que se aproxima da autonomia de um carro a gasolina. Com esses avanços, espera-se que os veículos elétricos conquistem grande parte do mercado automotivo nas próximas décadas, principalmente por sua eficiência e sustentabilidade, silêncio, menor manutenção e maior torque [2].

As baterias estruturais surgem como uma forma de adicionar mais capacidade e eficiência aos veículos elétricos. As baterias de íon-lítio com mais autonomia exigem mais espaço físico e são mais pesadas, normalmente ocupam o piso do veículo, para baixar o centro de gravidade e melhorar a dinâmica. Porém, com mais peso, mais o motor tem que fornecer potência para tirar movimentar o veículo, assim consumindo mais energia. A ideia é utilizar as baterias como um componente intrínseco à estrutura, fazendo parte da construção do veículo, para que as baterias continuem aumentando sua capacidade sem ocupar mais espaço, com peso ocioso reduzido [3].

Existem exemplos antigos que ilustram bem os componentes estruturais. Em 1967 a Lotus utilizou o próprio motor V8 Cosworth do Lotus 49 como base para fixação dos componentes de suspensão dianteira do carro que eram tradicionalmente apoiados no chassi. Assim o sistema de suspensão foi reduzido e o motor ganhou a função estrutural antes reservada ao chassi. Isto reduziu peso e as dimensões do carro. A mesma ideia se aplica às baterias, em vez de repousadas sobre o assoalho do veículo, elas podem fazer parte da carroceria e desempenhar outras funções além de fornecer energia. Por enquanto as tecnologias estão sendo postas a prova em protótipos [3].

O que torna possível o uso de baterias estruturais é o auxílio de componentes e projetos que serão apresentados neste trabalho, tais como: supercapacitores, fibra de carbono, materiais poliméricos, entre outros [3].

2 BATERIAS

Uma bateria é um aparelho ou dispositivo que transforma em corrente elétrica a energia desenvolvida numa reação química. Cada célula de uma bateria contém um terminal positivo e um terminal negativo. O processo químico de troca de elétrons é conhecido como oxirredução. [4]

Os veículos elétricos devem ser capazes de fornecer energia suficiente para acelerar a uma taxa razoável ao mesmo tempo que devem manter uma velocidade de cruzeiro com um consumo de carga constante. Os picos de potência demandam mais energia e as velocidades constantes ou de cruzeiro, menos. Pode-se imaginar também que o veículo pode recuperar parte da energia gasta quando desacelera através de frenagem regenerativa. [4]

Pode-se escrever uma equação que mostra o dimensionamento do sistema de energia elétrica para um veículo, desconsiderando as perdas. O aproveitamento da energia armazenada na bateria (A_p) é dada por (1). O resultado da equação é uma relação de consumo, quanto menor o resultado, mais energia é absorvida da bateria.

$$A_p = B - (E + E_c + E_p)$$

Sendo:

B a energia fornecida pela bateria [kWh]

E_c a energia consumida pelos acessórios de conforto (rádio, aquecedor, etc.) [kWh]

E_p a energia consumida por periféricos do motor (direção elétrica, ar condicionado, etc.) [kWh]

E a energia consumida pelo motor [kWh]

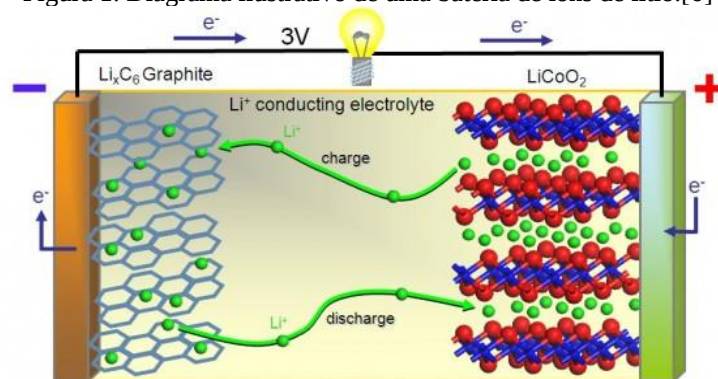
Nos veículos pode-se usá-la para medir quanta energia cada periférico como: ar condicionado, faróis, aquecedores, telas, direção elétrica e outros equipamentos gastam de energia para regular quantos deles podem ser instalados sem comprometer a performance do motor. Um veículo com muitos recursos e com motor maior demanda mais energia, maiores baterias, é mais pesado e menos econômico. Visto que baterias são na maioria das vezes o componente mais caro de um veículo elétrico é interessante ter essa relação bem regulada.

Na atualidade cada vez há mais equipamentos e funções que consomem energia e

aumentam o peso do veículo, mas ainda assim, ele deve se mostrar economicamente viável. É nessa linha que surge o interesse da indústria automotiva pelas baterias estruturais. Essa técnica proporciona uma bateria otimizada ao transformá-la em parte da carroceria, o que torna o veículo com menos peso, garantindo o aumento de funções, equipamentos e conforto. Não é uma questão apenas de economia e eficiência.

Já faz alguns anos que o carbono é utilizado como componente na fabricação de baterias, geralmente em forma de grafite. Serve como eletrodo positivo, enquanto o lítio é utilizado como eletrodo negativo. Assim, os íons de lítio navegam pelo eletrólito da bateria e depositam-se na estrutura atômica do carbono. No processo, geram energia elétrica: a carga da bateria. Quando esta energia elétrica é utilizada, os íons de lítio se desprendem do grafite e voltam a se integrar aos átomos de lítio do outro lado, descarregando a bateria [5]. Uma estrutura simplificada de uma bateria de íons de lítio é apresentada na Figura 1 [6].

Figura 1: Diagrama ilustrativo de uma bateria de íons de lítio.[6]



Fonte: Obtido de Dalmo Hernandes, 2018.

Como a ideia é fazer baterias que consigam suportar cargas mecânicas é necessário fazer um design diferente, usando polímeros condutores iônicos ou eletrólitos poliméricos que substituiriam os eletrodos tradicionais, de lítio e grafite. Os polímeros sintéticos têm grande resistência e são maleáveis, o que permite boa manipulação para baterias moldáveis ao contrário das baterias de íons de lítio convencionais com tradicional formato cilíndrico. O lítio não deixaria de ser usado, pois é necessário no eletrólito, mas a bateria não teria mais lítio como anodo, assim a possibilidade de ser construída de formas diferentes graças a maleabilidade dos polímeros. [7]

Outra situação do lítio é que ele apresenta oxidação durante ciclos de carga e descarga devido a variação do volume da solução, que reduz sua capacidade energética ao longo do tempo, além disso o lítio é volátil em contato com o ar atmosférico, podendo

pegar fogo em colisões [8]. Uma célula baseada em eletrólitos poliméricos continua estável, sem a degradação, pois dispensam a necessidade de incorporar um separador inerte poroso na célula. Isso aumenta a vida útil e diminui custos de posteriores substituições [9].

Os polímeros são plásticos, como o POE (polióxido de etileno), o PAN (poliacrilonitrila) e PMMA (polimetil metacrilato), que vêm sendo estudados há vários anos para aplicações em baterias. Alguns como o POE foram estudados durante 20 anos como uma matriz de eletrólito polimérico. Esses estudos foram impulsionados com o aumento no uso de fontes inesgotáveis de energia como a energia solar e a eólica que requerem sistemas de alto poder de estocagem para validar sua aplicação. [9]

Polímeros tem propriedades elétricas interessantes, por exemplo, os eletrólitos poliméricos podem formar filmes muito finos de alta área superficial, conferindo altos valores de densidade de potência ($>100 \text{ W por dm}^{-3}$) [9].

O sistema proposto por Armand ilustra essas propriedades, o experimento envolve um gerador sólido composto por dois eletrodos de lítio. Um servindo como fonte de íons e outro como receptor, dois eletrodos são separados por um filme de eletrólito polimérico sólido (SPE) que age como um transportador dos íons de lítio [8]. A versão de estado sólido (SS) das baterias de íons de lítio promete carregar e descarregar rapidamente, oferecer ciclos de vida mais longos, fornece uma densidade de energia maior, custa menos e fornecer maior segurança [10].

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as baterias de lítio utilizando eletrólitos poliméricos (SPE-Li) e os sistemas comerciais mais comuns [7]. Pode-se perceber que a relação entre o valor teórico e o prático obtido para a densidade de energia da bateria feita com o eletrólito polimérico sólido supera os valores obtidos para os demais sistemas, ou seja, Pb-ácido e Ni-Cd. É também importante salientar que não há reação secundária no processo eletroquímico envolvendo baterias SPE-lítio, o que não ocorre nos demais sistemas onde há uma reação secundária de formação de água. O tempo de vida útil de uma bateria SPE-lítio se iguala ao tempo de uma bateria Ni-Cd e ambos são superiores ao tempo de vida útil de uma bateria Pb-ácido. [10]

Tabela 1: Características das baterias SPE-lítio frente às baterias comerciais mais utilizadas, Pb-ácido e Ni-Cd

Sistema ou Tipo de bateria	Densidade de energia [Wh/kg]		Temperatura de Operação [°C]
	Teórica	Prática	
Pb-ácido	250	~25-35	-20 a 40
Ni-Cd	245	~35	-40 a 50
SPE-lítio	480	120	-10 a 130

Fonte: Virginia P. R. Silva; Vinicius Calliman; Glaura G. Silva. 2005.

Apesar das vantagens apresentadas pela bateria SPE-lítio em relação aos demais sistemas comumente usados, existem alguns obstáculos a serem superados para a comercialização dos dispositivos. O aumento da condutividade dos eletrólitos poliméricos sólidos obtido pelo esforço de duas décadas de trabalho não tem sido suficiente para permitir seu uso em larga escala, visto que sua condutividade iônica é de 100 a até 1000 vezes menor que uma bateria comum. [10;9]

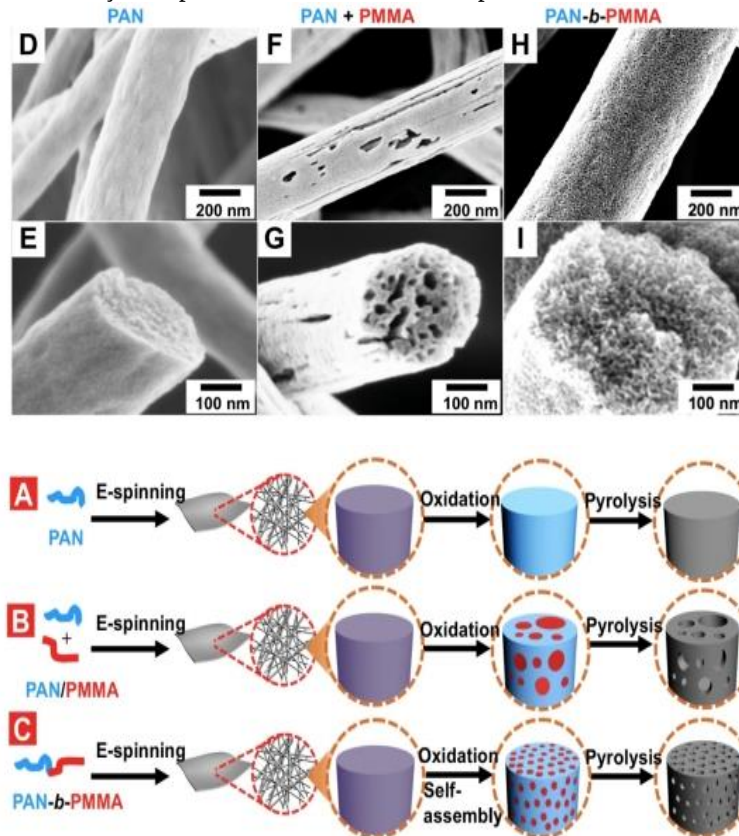
Os já citados polímeros PAN e PMMA por sua vez vem sendo estudados junto com fibras de carbono (FC), conhecidas por suas propriedades mecânica e química, são muito resistentes, eletricamente condutoras, retardantes de fogo e muito leves. Pesquisadores da Universidade de Tecnologia da Virgínia, nos EUA, desenvolveram uma técnica para fabricar fibras de carbono porosas, com poros em dimensões e espaçamentos controlados. Em função de criar a capacidade de usar copolímeros de bloco para criar estruturas porosas uniformes para o armazenamento de energia.[11]

As fibras de carbono baseadas em PAN são a base estrutural e o PMMA atua como suporte e é removido para criar os poros que se vê na Figura 2. Os dois polímeros são inseridos junto a fibra e passam por um processo de oxidação e depois uma pirólise que retira os átomos não carbônicos, formando uma estrutura porosa capaz de armazenar íons e transformando a fibra em uma bateria estrutural. Pode-se criar tecidos e estruturas maleáveis para armazenar eletricidade na lataria dos veículos, porém, o resultado ainda é caro para uso em larga escala, mas poderá ser barateado no futuro com novos materiais. [5]

Desta maneira, os CF baseados em PAN conseguem altas capacidades eletroquímicas (até 300 mAh/g) em vista dos CF comuns, com cerca de 150 mAh/g. Porém, existe uma relação delicada entre a rigidez dessas novas baterias e suas propriedades eletroquímicas. Fibras de carbono com partículas pequenas e dispersas são excelentes para armazenar energia, porém apresentam rigidez muito baixa. No outro extremo, fibras com partículas grandes e bem organizadas são muito mais rígidas, porém

possuem pouca capacidade de armazenar eletricidade. O novo rumo dessa tecnologia é encontrar uma rigidez segura para uso em automóveis e com boa capacidade eletroquímica. [12]

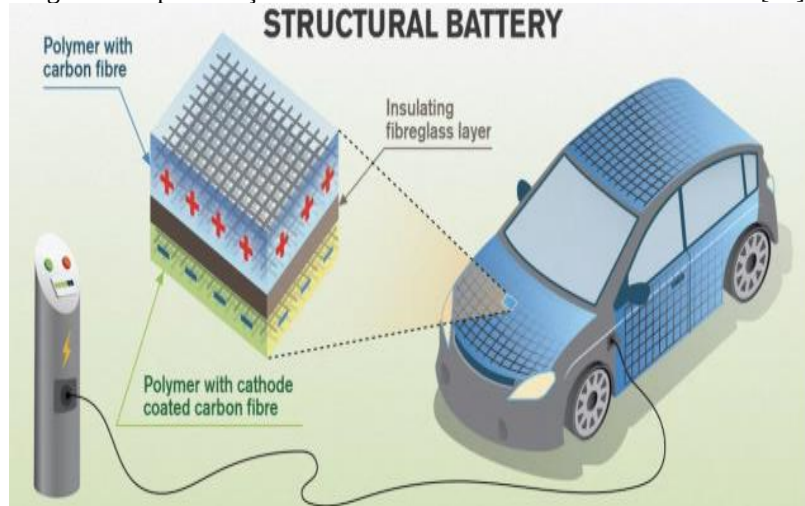
Figura 2: Formação de poros nas fibras de carbono para baterias PAN e PMMA.[12]



Fonte : Zhengping Zhou, Tianyu Liu, Assad U Khan, Guoliang Liu, 2019.

Duas camadas de polímeros poderiam servir uma de ânodo e outra de cátodo, divididos por fibra de vidro. Assim seria possível construir baterias estruturais sem lítio, mais leves e que não incendiariam em caso de colisões. Ainda assim, sua condutividade é baixa para as necessidades de um automóvel. São excepcionalmente leves e talvez a melhor matriz no que diz respeito aos futuros aviões e veículos de alta performance por sua eficiência. Desta forma, existe potencial para reduzir o peso de um veículo elétrico em até 50%, seja ele um carro ou um avião. Quando esta tecnologia se tornar viável a bateria poderá se tornar a própria estrutura do veículo, como ilustrado na Figura 3. [12]

Figura 3: Representação de bateria estrutural em um veículo elétrico.[13]

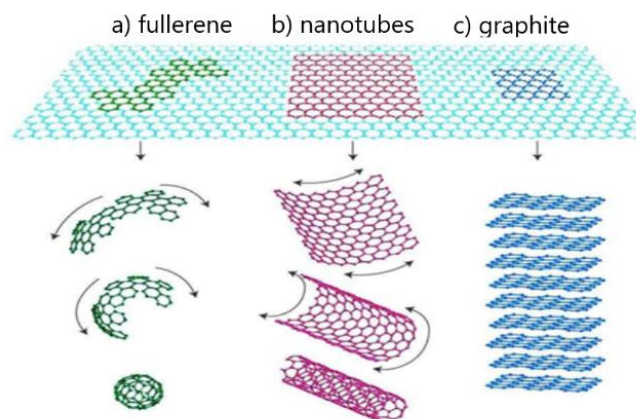


Fonte: Yen Strandqvist/Chalmers. 2018.

3 GRAFENO

Hoje, uma grande atenção é dada ao grafeno para compor as baterias de próxima geração [14]. Derivado do grafite, o grafeno é formado por uma camada 2D de carbono ligada hexagonalmente [15]. A Figura 4 ilustra uma camada de grafeno e seus derivados (figura 4). Esta estrutura única personalizada para o grafeno possui diversas propriedades, como alta condutividade elétrica e térmica, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e uma enorme área superficial específica [16].

Fig. 4: Grafeno e seus derivados [11].



No entanto, o grafeno puro normalmente interage com outras moléculas por adsorção física (interações π - π). Para permitir que o grafeno seja mais reativo e possa controlar melhor a concentração e o fluxo de cargas elétricas, geralmente é feita dopagem

química, com átomos como B e N e a introdução de grupos funcionais como grupos carboxila, carbonila e amina que podem ajustar as propriedades de superfície e as propriedades eletrônicas do grafeno [17].

É o material mais fino já conhecido e o mais resistente já medido na história [18], possui um módulo de Young extremamente alto, 1 Terapascal, o que significa que possui enorme elasticidade, e a maior resistência intrínseca, aproximadamente 130 GigaPascal, já medida [19]. A condutividade térmica do grafeno pode chegar a 5000 W/mK, para comparação, o cobre é 400 W/mK, o que sugere que além de poder ser utilizado em baterias, tem potencial para gerenciamento térmico em sistemas elétricos veiculares [20].

Outra característica interessante é a grande área teórica específica (SSA), de aproximadamente 2.630 metros quadrados por grama (m^2/g) [21]. Essa quantidade, em razão da área de superfície por grama de substância, é particularmente importante para compor potenciais componentes de uma bateria, pois permite que eles armazenem e liberem portadores de carga, vitais para qualquer componente lidar com o armazenamento de energia [22].

O grafeno foi obtido pela primeira vez em 2004 usando o método de esfoliação micromecânica. [23]. Hoje existem outras maneiras de obter grafeno, conforme explicado a seguir.

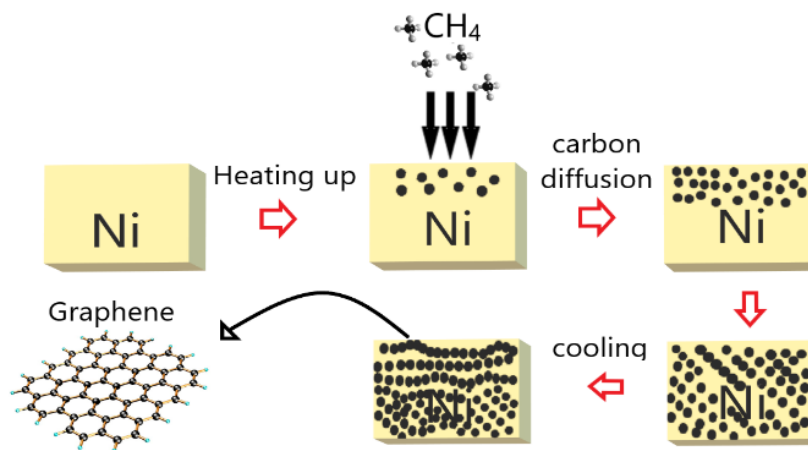
3.1 ESFOLIAÇÃO QUÍMICA EM FASE LÍQUIDA A PARTIR DE GRAFITE

Baseia-se na adição de qualquer tipo de grafite (natural, expandido, oxidado, etc.) em solventes orgânicos ou soluções aquosas, como por exemplo a betaína 2g que foi usada para obtenção de grafeno por decantação na Universidade de Rio Verde [24]. Depois expor essas misturas a ondas ultrassônicas (sonificação) por um determinado tempo. Ao expor essa mistura ao ultrassom, é possível esfoliar a grafite, superando as interações de Van der Waals que existem entre os planos de grafeno na grafite e, com isso, obtém-se grafeno de diferentes números de camadas. Posteriormente, esta mistura passa por um processo de centrifugação para remover os agregados de grafite que não foram esfoliados [25]. Esta técnica mostra-se versátil por utilizar agentes químicos de fácil obtenção como cloreto de potássio e ácidos nítrico e sulfúrico, ressaltando também que pode ser realizada em larga escala para a produção de grafeno [26].

3.2 DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO - CVD

Consiste na obtenção do grafeno através da deposição química na fase vapor sobre superfícies metálicas, como Ni, Co e Cu, colocando o substrato metálico em uma câmara CVD sob vácuo de 10^{-3} Torr na presença de hidrocarbonetos gasosos diluídos e temperatura abaixo de 1000 °C. Nestas condições, uma quantidade limitada de átomos de carbono é incorporada ao substrato. Em seguida, o substrato é submetido a resfriamento rápido. À medida que a solubilidade do carbono diminui com a temperatura, os átomos de carbono se depositam na superfície do substrato, organizando-se na estrutura do grafeno [27]. A Figura 5 ilustra um método CVD usando um substrato de Ni. Seu ponto fraco está no tamanho da folha de grafeno a ser produzida, que é limitada pelo tamanho da superfície da amostra do substrato [28].

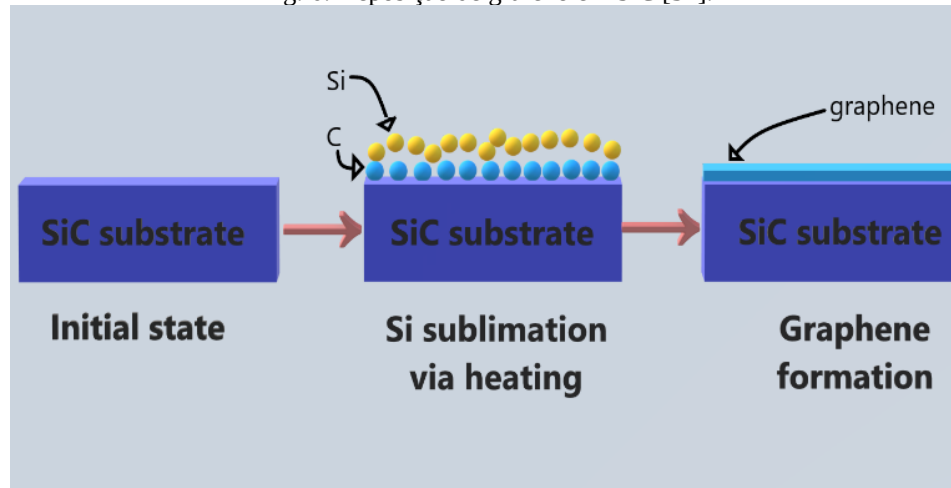
Fig. 5: Método CVD ilustrado com substrato de Ni. [29]



3.3 CRESCIMENTO DE GRAFENO EPITAXIAL EM SiC

Neste método, a amostra de SiC é colocada dentro de um forno à pressão atmosférica em um ambiente contendo argônio. O forno é aquecido a temperaturas que variam de 1500°C a 2000°C, causando assim a sublimação do substrato silício, conforme esquema mostrado na Figura 6. O carbono é então depositado na superfície do SiC onde é reorganizado para formar as monocamadas de grafeno [30].

Fig. 6: Deposição de grafeno em SiC [31].



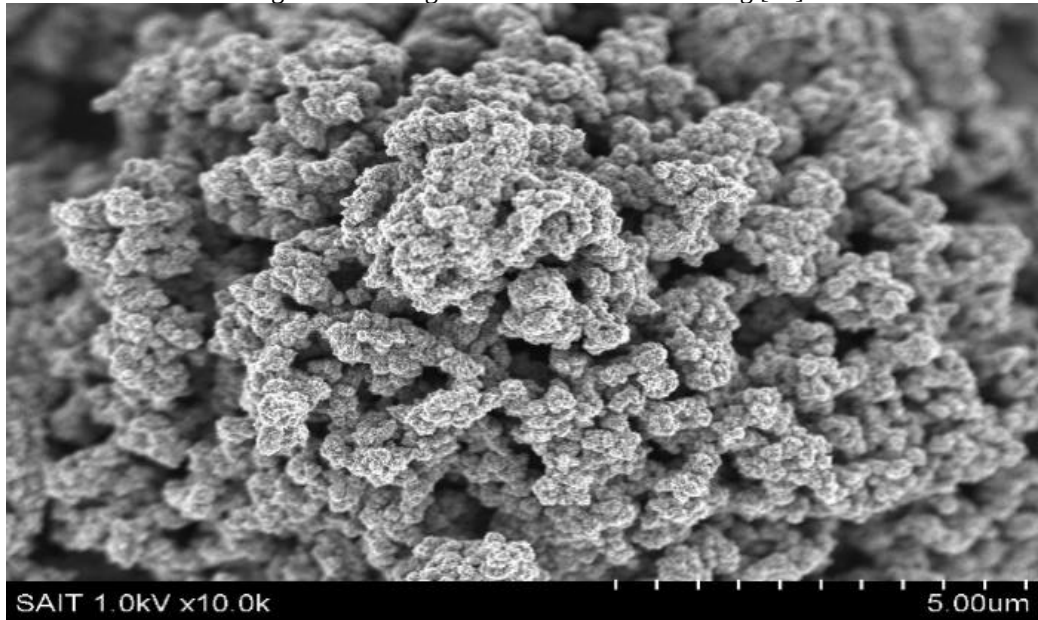
3.4 CLIVAGEM ULTRASSÔNICA

Com o uso do ultrassom, o grafite é disperso em soluções surfactantes aquosas, este processo resulta em uma grande produção de grafeno multicamadas. Esses filmes são razoavelmente condutores e semitransparentes [32]. Prevê-se que suas propriedades podem ser significativamente melhoradas pela remoção do surfactante [33]. É um método útil para a deposição de filmes de grafeno em substratos mais sensíveis, requisito essencial para a fabricação de eletrodos para baterias e painéis fotovoltaicos [34].

Essas são formas de obtenção de grafeno em larga escala, para fins de pesquisa, entendemos que obter o material mais puro possível é mais interessante do que uma grande quantidade, porém esses métodos devem ganhar seu espaço na indústria pelo uso do grafeno para fins eletrônicos.

Um exemplo prático é a bateria de grafeno da Samsung, que tem um aumento de 45% na capacidade, além de uma velocidade de carregamento cinco vezes mais rápida que os modelos mais antigos devido à estrutura eficiente do grafeno que permite o rápido deslocamento da eletricidade pela sua superfície [34]. Esta bateria é feita com grafeno na forma de pequenas bolas, em um processo de deposição de vapor, cujas partículas de sílica (SiO_2) foram alimentadas com gás metano (CH_4) a uma temperatura de 1000 °C [35]. O material resultante é mostrado em escala microscópica na Figura 7.

Fig. 7: Bolas de grafeno na bateria da Samsung [35]



Conforme demonstrado anteriormente, existem inúmeros métodos para obtenção do grafeno, mas muitos deles apresentam uma ou mais falhas que limitam seu uso: produção de substâncias tóxicas ou químicas nocivas ao meio ambiente, impurezas, síntese lenta e/ou produto defeituoso ou de baixa qualidade. Além disso, muitos desses processos não produzem grafeno suficiente para produção em larga escala. Essas barreiras estão sendo gradativamente superadas para a divulgação desse material.

4 SUSTENTABILIDADE

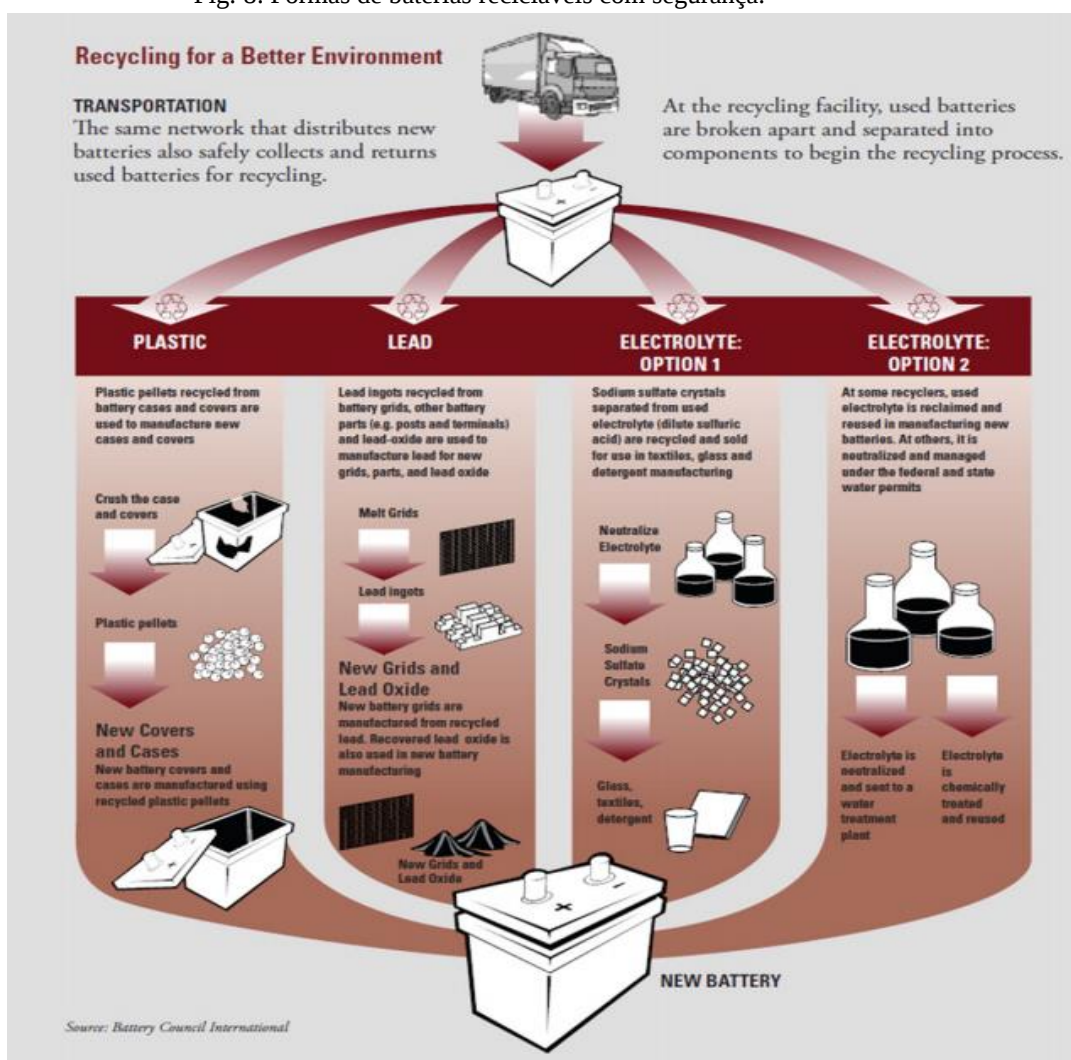
A busca por materiais, como o grafeno, capazes de substituir o lítio vem não apenas de vantagens técnicas, mas também de uma preocupação ambiental: a mineração e refino do lítio é um processo que gera grande impacto ambiental [36]. Os locais de produção de lítio mais importantes estão na América do Sul (Chile e Argentina). Nas salinas, vários compostos têm apresentado sérias ameaças à saúde das pessoas que ali trabalham [37]. Também foi demonstrado que a diversidade aquática nos neotrópicos é fortemente afetada pela poluição da água [38].

Além disso, o lítio é um recurso limitado, considerando seu uso em veículos elétricos assumindo apenas um uso máximo de 20 kg de lítio por bateria de veículo, recursos globais de lítio de 25,5 milhões de toneladas, uma produção moderada de veículos de 60 milhões por ano (desconsiderando a reciclagem) as reservas naturais de lítio se esgotariam em 2031 [39].

Considerando a reciclagem de baterias, os esforços se concentram principalmente em materiais catódicos economicamente interessantes, cobalto e níquel, mas negligenciam amplamente o manganês e o lítio, mesmo onde existem sistemas sofisticados de reciclagem [39]. Na Alemanha, por exemplo, a fundação GRS, apoiada pelos principais fabricantes de baterias do mundo, reciclará as baterias conforme exigido pela lei alemã. No entanto, o lítio não é considerado para reciclagem (GRS 2010) porque ainda é barato o suficiente para usar material virgem. Ou seja, estamos longe de um sistema que reaproveite a maior parte da bateria descartada.

O modelo mostrado na Figura 9 funcionou admiravelmente para a reciclagem de baterias ácidas. Nos Estados Unidos, cerca de 99% das baterias de chumbo-ácido são recicladas. É possível que qualquer variação deste modelo funcione bem para outros tipos de bateria [39]. Mas outros fatores contribuem para tornar a reciclagem de baterias de íon-lítio mais complicada do que a reciclagem de ácido Pb ou Ni-MH.

Fig. 8: Formas de baterias recicláveis com segurança.



A Tabela 2 mostra os componentes alocados na maioria das baterias comuns. As composições diferem muito entre os tipos de bateria. Quanto mais diversos os materiais da bateria, mais complexa é a reciclagem. Para baterias de chumbo-ácido, em média 60% da bateria é composta por chumbo. Exceto pelos terminais elétricos, que podem ser transportados em seu interior, não possuem nenhum outro metal. Na bateria Ni-MH, os componentes de Ni-MH são o foco principal para reciclagem. Porém, no caso das baterias de Lítio, existem diversos materiais distintos, o que complica a reciclagem [39].

Tabela 2: Comparação de materiais celulares.

COMPONENTE DE CÉLULA/TIPO DE BATERIA	PB-ÁCIDO	NI-MH	LI-ION
CÁTODO	PbO ₂	Ni(OH) ₂	LiMO ₂
PLACA/FOLHA DE CATODO	Pb	Espuma de níquel	Alúminio
ANODO	Pb	MH (AB ₅)	Grafite
PLACA DE ANODO	Pb	Ni-Aço chapeado	Cu
ELETROLITO	H ₂ SO ₄	KOH	Solvente orgânico + LiPF ₆
SEPARADOR	PE ou PVC c/sílica	Poliolefina	PE/PP
INVÓLUCRO DA CELULA	PP	Aço inoxidável	Metais variados

5 SUPERCAPACITORES

Supercapacitores de placas paralelas são dispositivos eletrolíticos que armazenam energia em seu campo eletromagnético, ao contrário das baterias, que tem sua energia proveniente da química dos elementos internos. Por não terem uma transformação energética para fornecer carga, os supercapacitores liberam sua energia muito rapidamente, ou seja, têm muita potência instantânea [40].

O carvão ativado é o material mais utilizado na fabricação de capacitores eletroquímicos de dupla camada. As principais razões para o uso de carbono são: baixo custo, alta área específica e disponibilidade de recurso. O carbono pode ser obtido na forma de pó, tecido condutor, fios ou fibras e pode ter uma área superficial de até 2.500 m²/g. No entanto, foi demonstrado que a estabilidade e a condutividade do carbono diminuem com o aumento da área de superfície [41]. Recentemente, o grafeno foi amplamente pesquisado para substituir o carvão ativado, principalmente na forma de nano tubos [43].

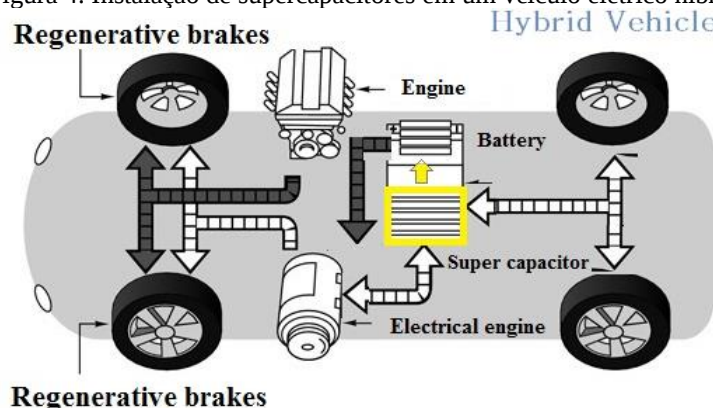
Além disso, os supercapacitores, em geral, têm uma vida útil muito maior do que as baterias de lítio, pois as alterações químicas que ocorrem no supercapacitor através do processo de carga-descarga são insignificantes, permitindo que esse sistema dure muito mais [44].

O que difere um capacitor comum de um supercapacitor tem relação com o valor da capacitância, que é uma grandeza que reflete a capacidade do dispositivo de armazenar energia. Ela depende somente de parâmetros dimensionais, sendo diretamente proporcional à área das placas e inversamente proporcional à distância que as separa. Um supercapacitor tem a distância entre as placas muito pequena, podendo ter capacitâncias na ordem de milhares de Farad. [45]

O valor extremamente elevado de capacitância é alcançado graças à enorme área superficial dos eletrodos e à mínima distância entre as cargas. Assim, esses dispositivos são capazes de armazenar uma quantidade de energia muito maior do que qualquer capacitor convencional de mesma massa ou volume [44].

Pela baixa quantidade de energia que acumulam não são indicados para substituir a bateria convencional de um veículo elétrico. Entretanto, são aptos a suprir picos de potência, como em acelerações. Podem ser recarregados pela energia da frenagem do veículo, podendo compor um sistema híbrido para automóveis. Dessa forma, a bateria teria sua energia economizada pela presença de supercapacitores. Outra boa vantagem é que o supercapacitor prolonga a vida útil da fonte primária de energia, a bateria, pois assume os picos de potência, evitando o estresse do conjunto. Um esquemático da instalação de supercapacitores [42] em um veículo elétrico híbrido é apresentado na Figura 4 [44].

Figura 4: Instalação de supercapacitores em um veículo elétrico híbrido.



Fonte: ANDRÉ AUGUSTO FERREIRA E JOSÉ ANTENOR. 2005.

Para medir a energia(E) que um capacitor deve ter para operar em um VE, temos [44]:

$$E = \frac{1}{2} m \cdot v_{max}^2 \quad [45]$$

Onde m é a massa do veículo e v_{max}^2 é a velocidade máxima que se pretende chegar. Em posse da quantidade de energia, podemos calcular a capacitância (C) necessária desse capacitor [44]:

$$C = \frac{2E}{|v_i^2 - v_f^2|} \quad [44]$$

Onde v_i é a velocidade inicial e v_f é a velocidade final do veículo.

A potência máxima P_{max} dada em Watts [W] alcançada pelos capacitores eletroquímicos, onde R_{esr} é a resistência série equivalente, é dada pela seguinte equação [46].

$$P_{max} = \frac{v_{max}^2}{4R_{esr}}$$

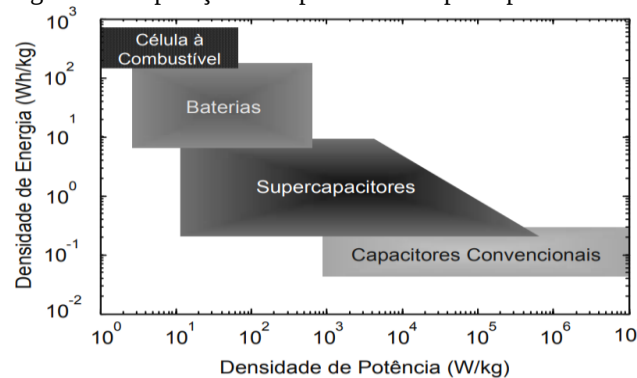
Assim podemos dimensionar um sistema de SC capaz de suprir acelerações e ser recarregada pela energia da frenagem, podendo economizar a energia principal da bateria em até 25%. Outro critério para levar em conta desse projeto é suprir energia durante falhas na bateria, podendo levar o veículo durante mais alguns quilômetros para recarregar [44;46].

A densidade de energia é a quantidade de energia armazenada por unidade de massa [J/kg] e a densidade de potência representa a velocidade em que determinada quantidade de energia pode ser transferida pelo dispositivo por unidade de massa [W/kg]. Esses são dois parâmetros fundamentais para comparar os desempenhos de diferentes dispositivos, conforme ilustra o diagrama de Ragone na Figura 5. Observa-se que o supercapacitor preenche a lacuna que havia entre as baterias e os capacitores convencionais.

Os capacitores eletrolíticos comuns possuem maior densidade de potência, mas podem suprir picos de corrente somente durante poucos milissegundos. Por outro lado, as baterias apresentam a melhor relação custo por armazenamento de energia, mas

absorvem e fornecem energia mais lentamente que um supercapacitor. Como exemplo, uma bateria típica de chumbo ácido de 42 V e 44 Ah possui uma densidade de energia de 40 Wh/kg e densidade de potência de 300 W/kg, enquanto um módulo supercapacitor de 150 F e 42 V possui uma densidade de energia de 2,3 Wh/kg e densidade de potência de 6,9 kWh/kg, ou seja, sua capacidade instantânea de fornecimento de energia é 23 vezes superior à bateria em questão [W/kg], mesmo tendo uma capacidade de armazenamento 17 vezes menor [Wh/kg] [45].

Figura 5: Diagrama de Ragone – comparação da capacidade dos principais armazenadores de energia.[45]



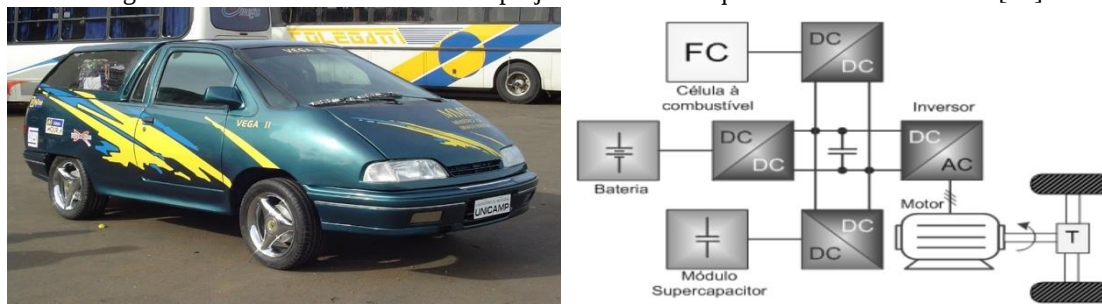
Fonte: ANDRÉ AUGUSTO FERREIRA E JOSÉ ANTENOR. 2005.

Por esses parâmetros tem-se como desenvolver um sistema elétrico dinâmico, capaz de utilizar supercapacitores e baterias em conjunto para otimizar o uso da energia. Para vencer as limitações dos supercapacitores, como menor densidade energética e baixa tensão, pode-se utilizar a associação em série de módulos de supercapacitores. A associação em série permite alcançar tensões mais elevadas. Outro aprimoramento em supercapacitores é a tecnologia do eletrólito orgânico. O eletrólito do tipo aquoso tem densidade de energia típica de 3,5 Wh/kg, enquanto o eletrólito do tipo solvente orgânico apresenta densidade de energia que pode chegar a 18 Wh/kg, devido à maior tensão suportável [9]. Em eletrólitos do tipo aquoso a tensão máxima que a célula pode suportar é de 1 V, enquanto em eletrólitos baseados em solventes orgânicos a tensão limiar da célula é de 2,3 V [45].

Um exemplo de aplicação integrada de mais de uma fonte de suprimento de energia é o projeto VEGA, desenvolvido pelo Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da UNICAMP. Inicialmente o veículo elétrico utilizava célula combustível como fonte, a qual foi mantida como a fonte primária para suprir a demanda média de consumo. Foi acrescentado ao conjunto uma bateria junto a um motor

elétrico para melhorar o desempenho do veículo em ambientes urbanos. A bateria entrega o complemento de energia requerida pelo dispositivo de tração e a energia fornecida pela célula à combustível. A terceira fonte de energia é o supercapacitor, o qual é dimensionado para suprir picos de potência na aceleração e absorver a energia cinética convertida na frenagem do veículo, ou a frenagem regenerativa. Este tipo de topologia, permite economia de energia de até 25%. O veículo do projeto VEJA e o esquema elétrico do sistema são apresentados na Figura 6 [45].

Figura 6: Veículo elétrico híbrido do projeto VEJA e o esquema elétrico do sistema [45].

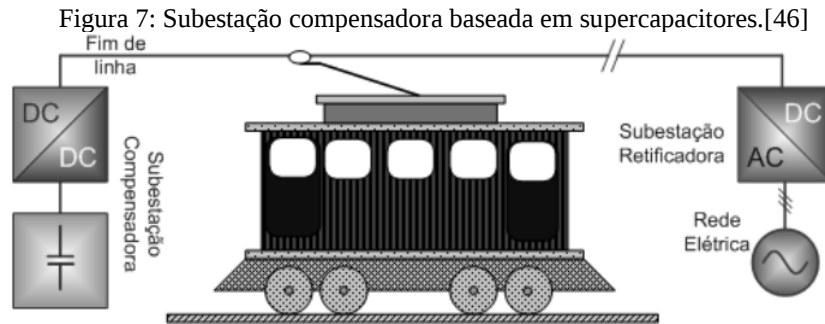


Fonte: ANDRÉ AUGUSTO FERREIRA E JOSÉ ANTENOR. 2005.

Assim é possível usar a célula combustível para manter velocidades de cruzeiro, enquanto os supercapacitores auxiliam na aceleração acentuada e as baterias podem tocar os sistemas de conforto do carro, sem interferir na autonomia do veículo [44].

Os supercapacitores também são utilizados em transportes públicos. Em 2003 um sistema de trens elétricos foi implantado em Mannheim (Alemanha). Utiliza supercapacitores no teto do trem para estocar energia das frenagens e chega a estocar 1,5 kWh. Na partida do trem, os SCs podem fornecer uma potência de 600 kW e o estoque é suficiente para mover o trem 1 km sem uso da energia da rede.

Linhas de metrô e bonde elétrico são alimentados por subestações, geralmente conectadas a rede de distribuição de energia e tem uma tensão média entre 500 V e 700 V. Atualmente, cresce a quantidade destes veículos em centros urbanos, tornando algumas linhas de alimentação suscetíveis a quedas de tensão. Ao invés de construir novas e dispendiosas subestações retificadoras, uma promissora e eficiente solução é instalar subestações compensadoras, baseadas em supercapacitores, para compensar quedas de tensão em pontos frágeis da rede de transporte, como finais de linha não alimentados, como ilustrado na Figura 7. Em termos de custo, a instalação de compensadores é economicamente mais viável do que a construção de uma nova linha ou um reforço da existente [46].



Fonte: ANDRÉ AUGUSTO FERREIRA E JOSÉ ANTENOR. 2005.

6 CONCLUSÃO

Os veículos elétricos e híbridos terão uma ascensão no mercado automobilístico mundial, seja por exigência ambientais ou pela escalada de preços dos combustíveis fósseis. Vários países ou regiões tem implantado normas restritivas em termos de emissões de gases poluentes pela indústria automotiva. As tecnologias dos dispositivos armazenadores de energia, como as baterias e os supercapacitores, melhorarão a eficiência dos futuros automóveis. Estes desenvolvimentos recentes têm garantido não apenas maior economia e sustentabilidade aos automóveis, mas também maior segurança e maior autonomia aos veículos. As pesquisas com baterias estruturais aliadas aos supercapacitores fornecem bons resultados quando testados em veículos. No futuro a engenharia poderá ter soluções que possam viabilizar meios de transporte extremamente econômicos e sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- [1] Horn, M., MacLeod, J., Liu, M., et al.: Supercapacitors: A new source of power for electric cars? *Economic Analysis and Policy*, Elsevier, vol. 61(C), pages 93-103. 2018.
- [2] Berckmans, G., Messagie, M., Smekens, J., et al.: Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. *Vrije Universiteit Brussel*, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium.
- [3] Wilhelm, J., Dan, Z., Göran, L. Model of a structural battery and its potential for system level mass savings. *Multifunctional. Materials*, 2 035002, 2019.
- [4] Miao, Y., Hynan, P., von Jouanne, A., et al.: Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies* 2019, 12, 1074.
- [5] Miao, Y., Hynan, P., von Jouanne, A., Yokochi, A. Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies* 2019, 12, 1074.
- [6] Bruce, P., Scrosati, B. and Tarascon, J.-M. (2008), *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Angewandte Chemie International Edition*, 47: 2930-2946. doi:10.1002/anie.200702505
- [7] Virgínia, R., Silvia, V., Silva, G. Polímero de condutividade iônica. Departamento de Química, UFMG, 2005.
- [8] FERASSO, C, A. SCHAEFFER, L. OLIVEIRA, J, D. "Thermal control ways for Li-Ion batteries cooling: A review." *Brazilian Journal of Development*. Vol 6, N, 10. 2020.
- [9] Harnden, R., Zenkert, D., Hagberg, J., et al.: Graphitic microstructure and performance of carbon fibre Li-ion structural battery electrodes, *Multifunctional Materials*, Volume 1, Number 1. 2018.
- [10] Bindra, A. "Electric Vehicle Batteries Eye Solid-State Technology: Prototypes Promise Lower Cost, Faster Charging, and Greater Safety," in *IEEE Power Electronics Magazine*, vol. 7, no. 1, pp. 16-19, March 2020, doi: 10.1109/MPEL.2019.2961203.
- [11] Fredi, G., Jeschke, S., Boulaoued, A. et al. Graphitic microstructure and performance of carbon fibre Li-ion structural battery electrodes. *Multifunctional Materials*. Vol 1. 2018.
- [12] Z, Zhou., T, Liu., A, Khan., et al.: Block copolymer-based porous carbon fibers, *Science Advances*. 2019.
- [13] Padilha, J.E., Pontes, R.B., Crasto de Lima, F., et al.: Graphene on the oxidized SiC surface and the impact of the metal intercalation. *Xmol*, Vol. 145, April 2019, Pages 603-613, doi: 10.1016/j.carbon.2019.01.033
- [14] Alencar, E., Santana, D. Processos para obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil. *Oswaldo Cruz paper*. 2017.

- [15] Sun, Y., Wu, Q., Shi, G. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4, 1113-1132, 2011.
- [16] Novoselov, K, S., Gein, A, K., Morosov, S, V., et al.: Two Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*. Vol 438, no 10, pp. 197-200, 2005.
- [17] Xu, C., Xu, B., Gu, Y., et al.: Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6,1388-1414, 2013.
- [18] Chen, D., Tang, L., Li, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39, 3157-3180, 2010.
- [19] Wei, D., Kivioja, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, 5, 10108-10126, 2013.
- [20] Vieira Segundo, J. E. D., Vilar, E, O. Grafeno: Uma revisão de propriedades, mecanismos de produção e aplicações potenciais em sistemas de energia, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2. 2016.
- [21] Nascimento, B. B. I. Investigação teórica de nanoestruturas do tipo grafeno para aplicação em baterias de íons de lítio. *Teses – USP*. 2018
- [22] Zhu, Y., Murali, S., Ruoff, R. “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications.” *Advanced Materials*. 2010.
- [23] F, Bonaccorso., L, Colombo. et al. “Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage.” *Science*. 2015.
- [24] RIBEIRO, A. ROCHA, N. NAHIME, B. “Produção De Grafeno Por Esfoliação Em Fase Líquida Do Grafite.” *Brazilian Journal of Development*. Vol 7, N, 5. 2021.
- [25] Park, S., Ruoff, R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotech* 4, 217-224 (2009).
- [26] Soldano, C., Mahmood, A., Dujardim, E. *Production, properties and potential of graphene*. Toulouse: Elsevier, 2010.
- [27] Bhaviripud. et al. 2010 *Graphene: Synthesis, Characterization, Properties and Applications*. InTech Magazine 2010.
- [28] Barcelos, I, D. Crescimento de Grafeno CVD em Folhas de Cobre. 2010. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Ciências Exatas - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2010.
- [29] Al-Shurman, K., Naseem, H. *CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films*, COMSOL, 2014.
- [30] Gonçalves, R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofibras. Um estudo pelos primeiros princípios. 2013. 86 f. Tese (doutorado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e Naturais, João Pessoa, 2013.
- [31] Kumar, P., Wani, M, F. *Synthesis and tribological properties of graphene: A review*. *Jurnal Tribologi*. 2017.

- [32] Hernandez, Y., Lotya, M., Nicolosi, V., et al.: Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), 3611-3620, 2009.
- [33] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., et al.: High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3, 563-568, 2008.
- [34] Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., et al.: High-concentration solvent exfoliation of grapheme. *Small*, 6(7), 864-871, 2010.
- [35] Son, I., Park, J., Park, S., et al.: "Graphene balls for lithium rechargeable batteries with fast charging and high volumetric energy densities." *Nature Communications*. 2017.
- [36] Wanger, T, C. The Lithium future: resources, recycling, and the environment. Environment Institute, University of Adelaide, Australia. Agroecology, University of Göttingen, Germany. 2011.
- [37] Stern, S, E. Simple and accurate one-sided inference based on a class of M-estimators. *Biometrika* 93, 973–987. UN data (2010).
- [38] Barletta, M., Jaureguizar A.J; Baigun C et al.: Fish and aquatic habitat conservation in South America: a continental overview with emphasis on neotropical systems. (2010) *J Fish Biol* 76, 2118–2176.
- [39] Gaines, L. The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies*. Volumes 1–2, December 2014, Pages 2-7.
- [40] Simon, P., Gogotsi, Y., Dunn, B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? Vol. 343, Issue 6176, pp. 1210-1211 *Science*, Mar – 2014.
- [41] Kotz, R., Carlen, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45, p.2483-2498, dez. 1999.
- [42] LAGO, L, F, R. MENDONÇA, M, I. FACEROLI, T, S. "Power demand forecasting on hybrid energy storage system in electric vehicles using Narx networks." *Brazilian Journal of Development*. Vol 5, N, 10. 2019.
- [43] Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S., et al.: Nanotubular materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources* 97-98, p.822-825, jan 2001.
- [44] HUGGINS, R, A. Supercapacitors and elctrochemical pulse sources. *Solid State Ionics* 134, p.179- 195, jan. 2004.
- [45] Ferreira, A, A., Antenor, J. Estado da arte sobre a aplicação de supercapacitores em eletrônica de potência. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – UNICAMP, 2005.
- [46] W, Nunes. Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de energia. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da UNICAMP. 2019.