Encontro Nacional do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP - 2026

Desenvolvimento e avaliação de sistemas redox para baterias de fluxo baseados em materiais carbonáceos: um passo rumo à transição energética

Bolsista: Luis Felipe Silva de Miranda

Orientador(a): Profa. Dra. Elisama Vieira dos Santos

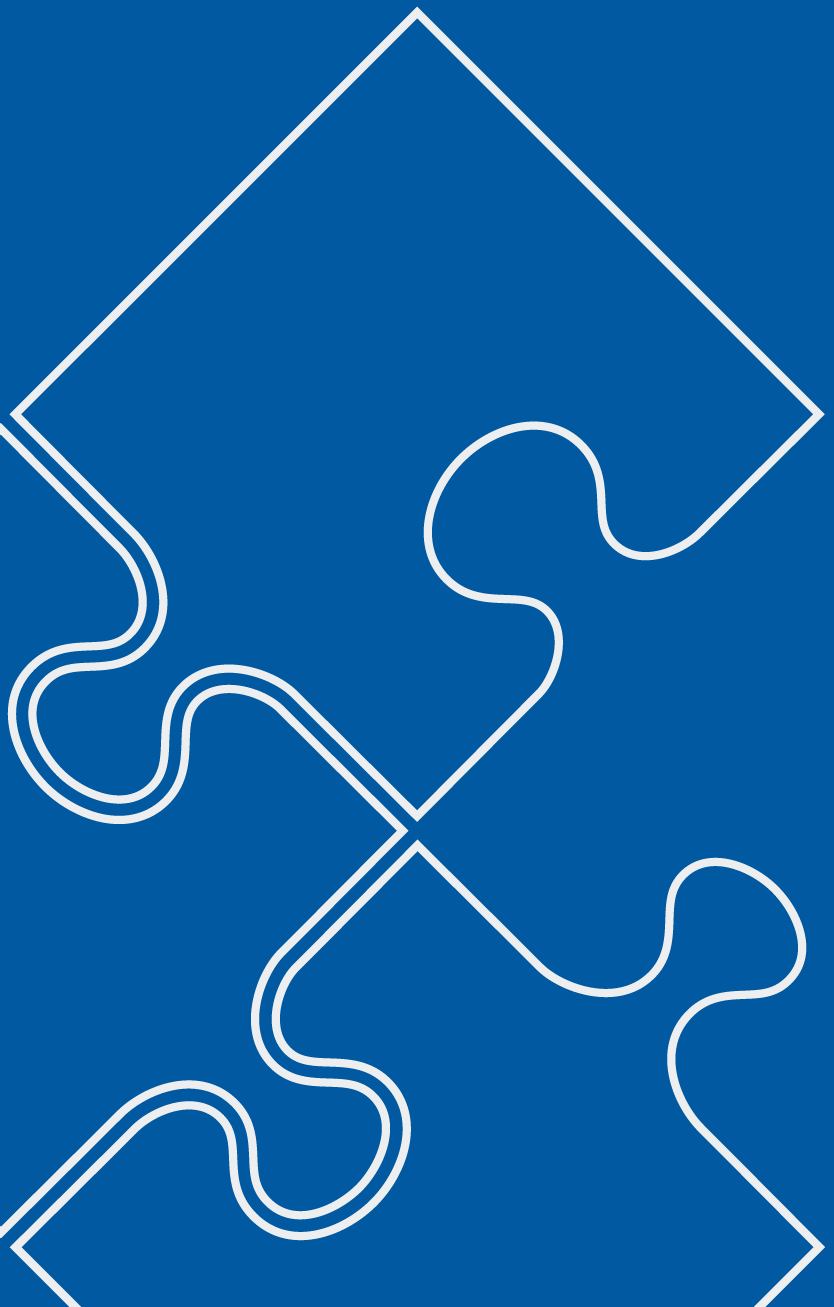
Coordenador: Prof. Edney Rafael V. P. Galvão

PRH 26/UFRN

Tipo de bolsa: Mestrado

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Gestão:



#1

Introdução

Contexto: armazenamento de energia

A expansão das fontes solar e eólica exige sistemas capazes de deslocar a energia entre geração e consumo, garantindo estabilidade à rede.

R$ 2,24 bi

perdas estimadas no RN em 2025 por cortes de geração renovável (curtailment)

≈ 24%

do potencial de geração renovável do estado deixou de ser aproveitado

O armazenamento estacionário amplia a confiabilidade da rede, reduz restrições de despacho e posterga investimentos em transmissão e distribuição.

Fontes: Tribuna do Norte (2026); ANEEL (2023).

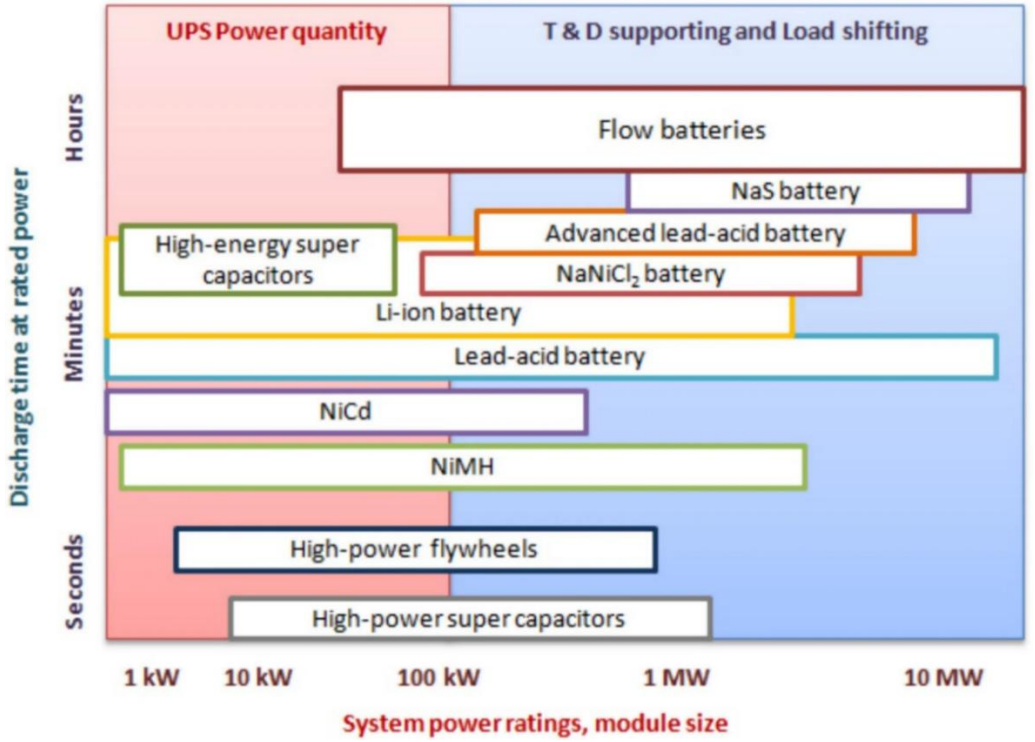


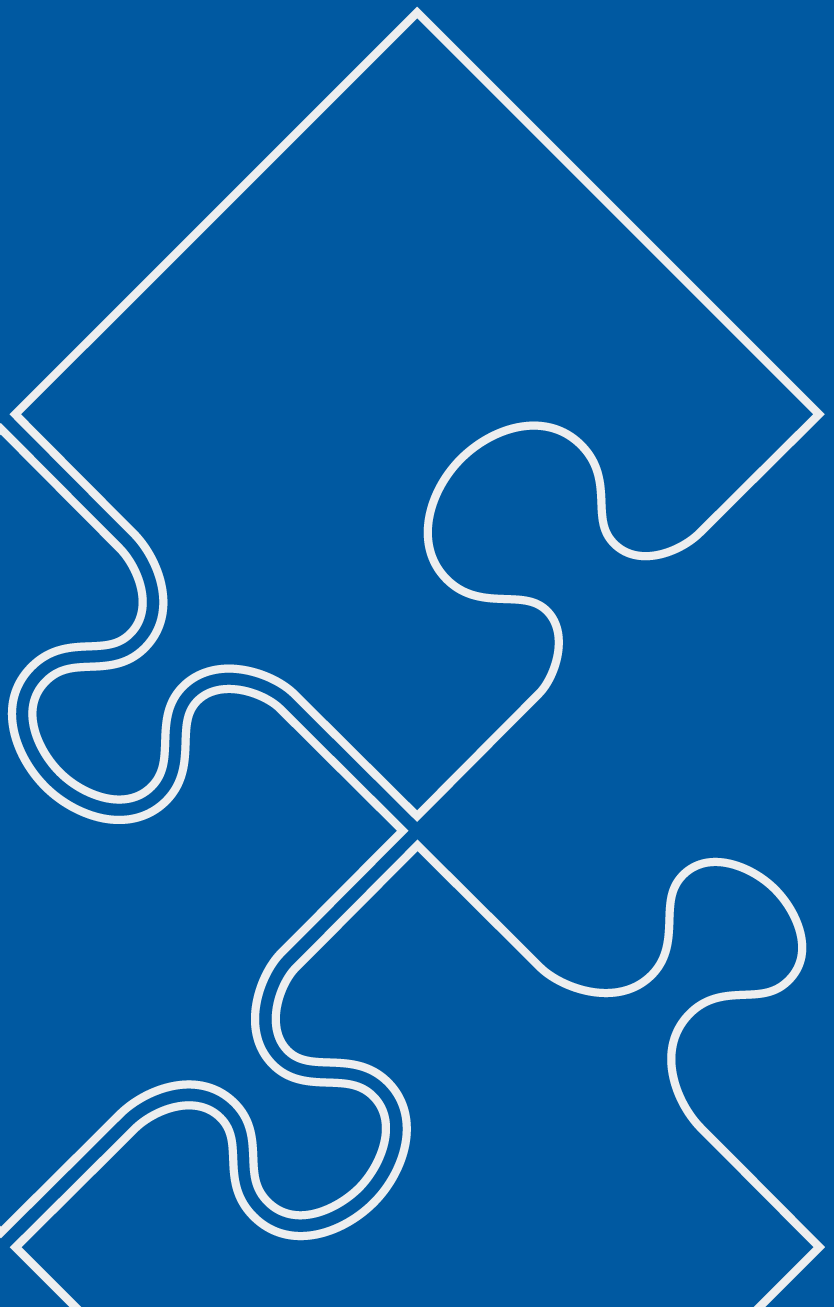
Figura 1: Tecnologias de armazenamento por potência e tempo de descarga. Adaptado de Tahir et al. (2026).

Por que baterias de fluxo redox?

Comparação entre tecnologias de armazenamento para aplicações estacionárias:

Tecnologia	Principal vantagem	Principal desafio
Íons de lítio	Alta densidade energética	Segurança e reciclagem
Hidrogênio	Armazenamento de longa duração	Infraestrutura complexa
Baterias de fluxo redox	Dimensionamento independente de potência e capacidade	Baixa densidade energética e desafios de membrana

RFB: energia armazenada em eletrólitos externos e potência definida pela célula → modularidade, escalabilidade, milhares de ciclos e menor risco de incêndio.



#2

Objetivos

Objetivos

Objetivo geral

Desenvolver e avaliar sistemas redox para baterias de fluxo com eletrodos carbonáceos, relacionando propriedades de superfície e comportamento eletroquímico.

Objetivos específicos

1

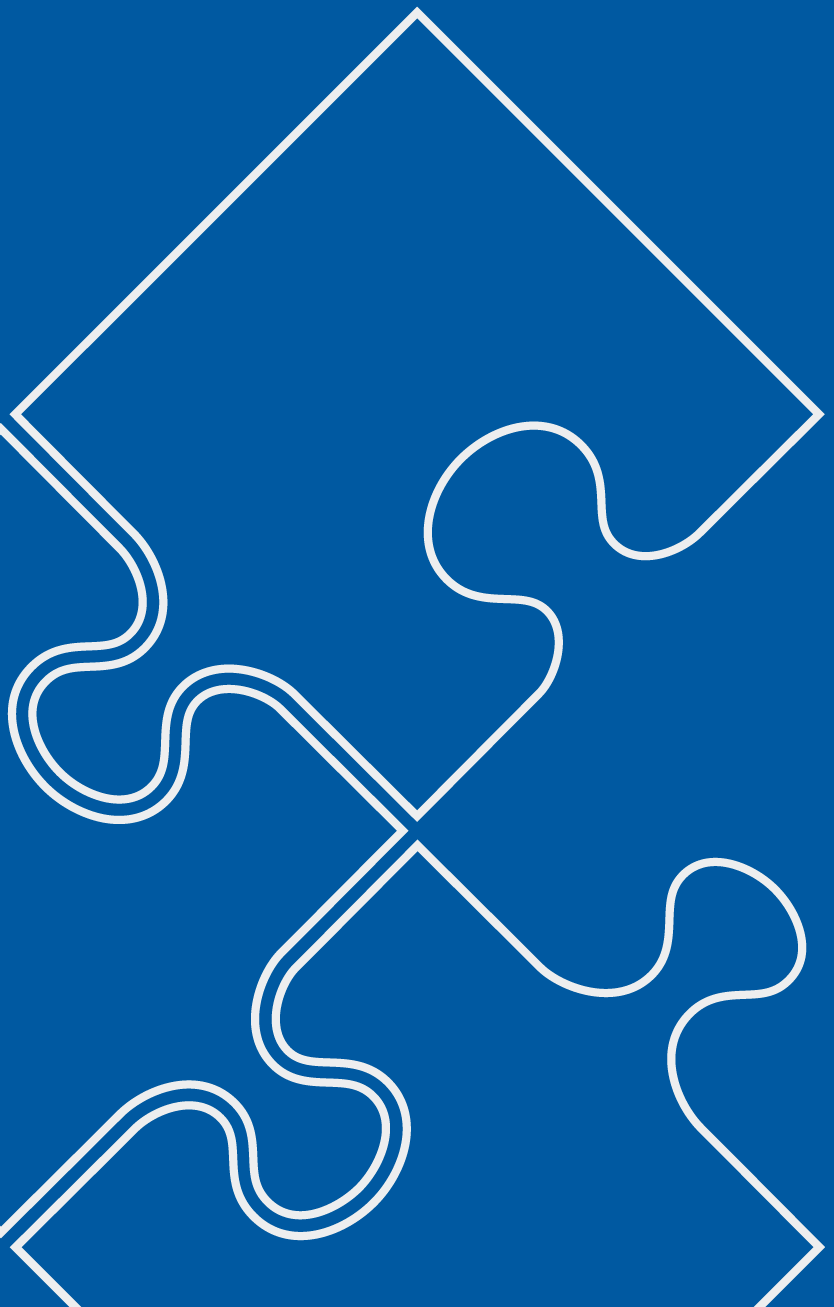
Funcionalizar o tecido de carbono com $KMnO_4$ e caracterizar os eletrodos BDD, TC_s e TC_f (MEV, EDS e ângulo de contato)

2

Comparar o comportamento eletroquímico dos eletrodos em cinco sistemas redox (CV, LSV e EIS)

3

Implementar a bateria de fluxo e avaliar carga e descarga com a melhor combinação eletrodo-eletrólito em diferentes densidades de corrente



#3

Metodologia

Metodologia

Etapa 1 - Caracterização em célula de bancada

Preparo e funcionalização dos eletrodos ($KMnO_4$) → Caracterização morfológica (MEV, EDS e ângulo de contato) → Caracterização eletroquímica (CV, LSV e EIS) → Seleção do sistema eletrodo-eletrólito mais promissor

Etapa 2 - Aplicação na bateria de fluxo redox (RFB)

Montagem da célula RFB piloto → Condicionamento operacional (circulação e OCP) → Carga e descarga galvanostática (GCD)

Luis Felipe Silva de Miranda - Mestrado
PRH 26/UFRN

Pares redox e funcionalização do TC

Par redox	E° (V vs EPH)	Solução de trabalho
$I_3^- / 3I^-$	0,536	1 mM KI + 1 M KCl
$[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,358	1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 1 M KCl
Ce^{4+} / Ce^{3+}	1,61	1 mM $Ce(NO_3)_3$ + 1 M HNO_3
Mn^{3+} / Mn^{2+}	1,51	100 mM $MnSO_4$ + 0,5 M H_2SO_4
Cu^{2+} / Cu^{+}	0,153	10 mM $CuSO_4$ + 3 M H_2SO_4

Critérios de escolha

Baixo custo, solubilidade em meio aquoso e potencial compatível com a janela dos eletrodos — alternativas ao vanádio.

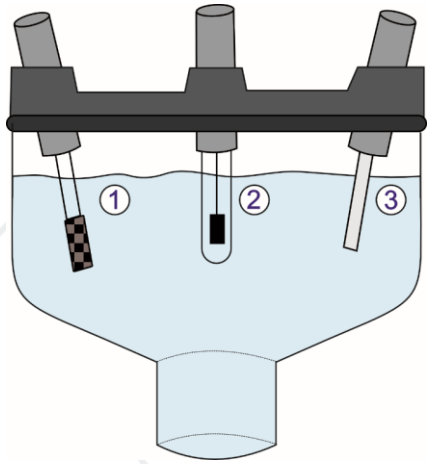
Funcionalização: $TC_s \rightarrow TC_f$

1. **Pré-tratamento térmico**
   200 °C, 6 h, ao ar (5 °C min^{-1})
2. **Oxidação química**
   $KMnO_4$ 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 2 mol L^{-1}; 70 °C, 1 h
3. **Neutralização e lavagem**
   H_2SO_4/H_3PO_4 + H_2O_2; 3 ciclos em água deionizada
4. **Secagem**
   80 °C por 12 h; armazenamento em recipiente fechado

Luis Felipe Silva de Miranda - Mestrado
PRH 26/UFRN

Configurações experimentais

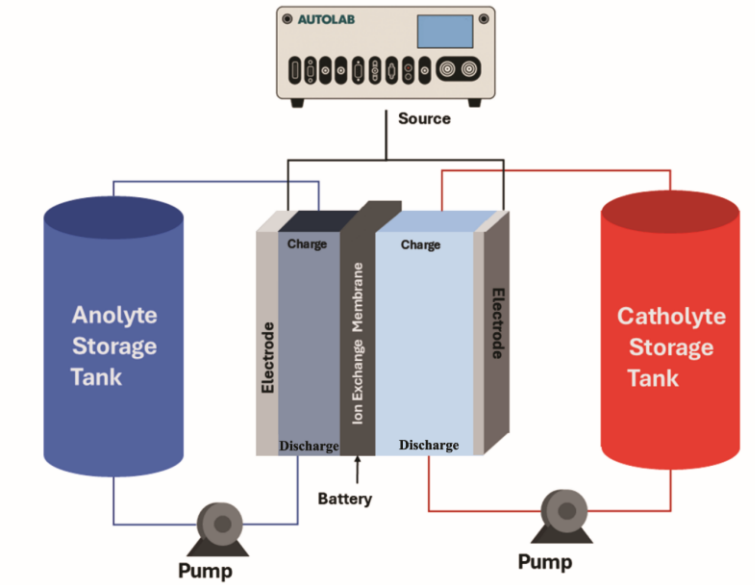
Etapa 1: célula eletroquímica de caracterização



CE (3)	Pt/Grafite
RE (2)	Ag/AgCl
WE (1)	BDD/TC_F/TC_S

Figura 2: Célula não dividida de três eletrodos para CV, LSV e EIS.

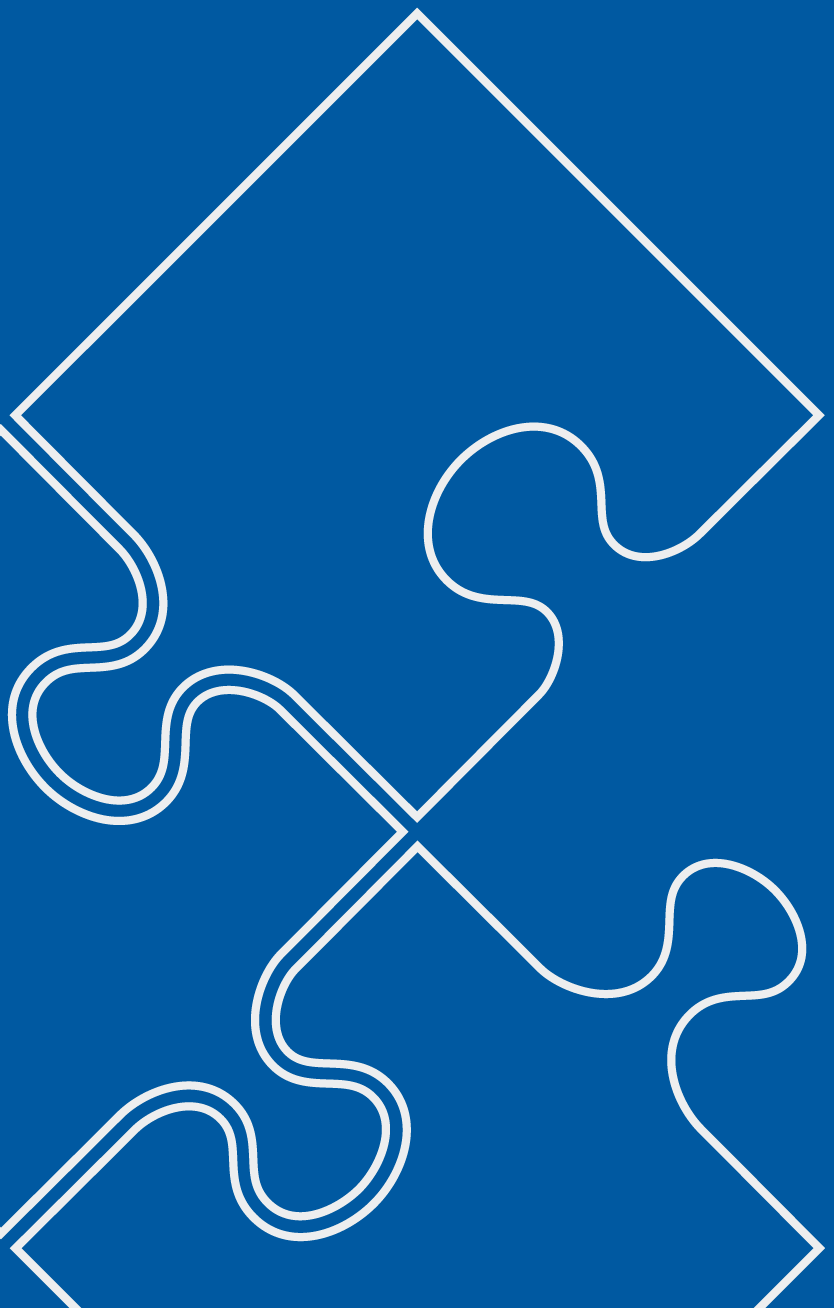
Etapa 2: BFR com membrana catiônica



CE (3)	BDD
RE (2)	-
WE (1)	BDD

Figura 3: Bancada da RFB: célula dividida, tanques de anólito/católito e bombas.

Nafion 212	2 × 250 mL	Vazão 0,9 mL s^{-1}	j = 0,4 | 0,8 | 1,0 µA cm^{-2}	100 ciclos · corte ±0,7 V



#4

Resultados

Morfologia e molhabilidade dos eletrodos

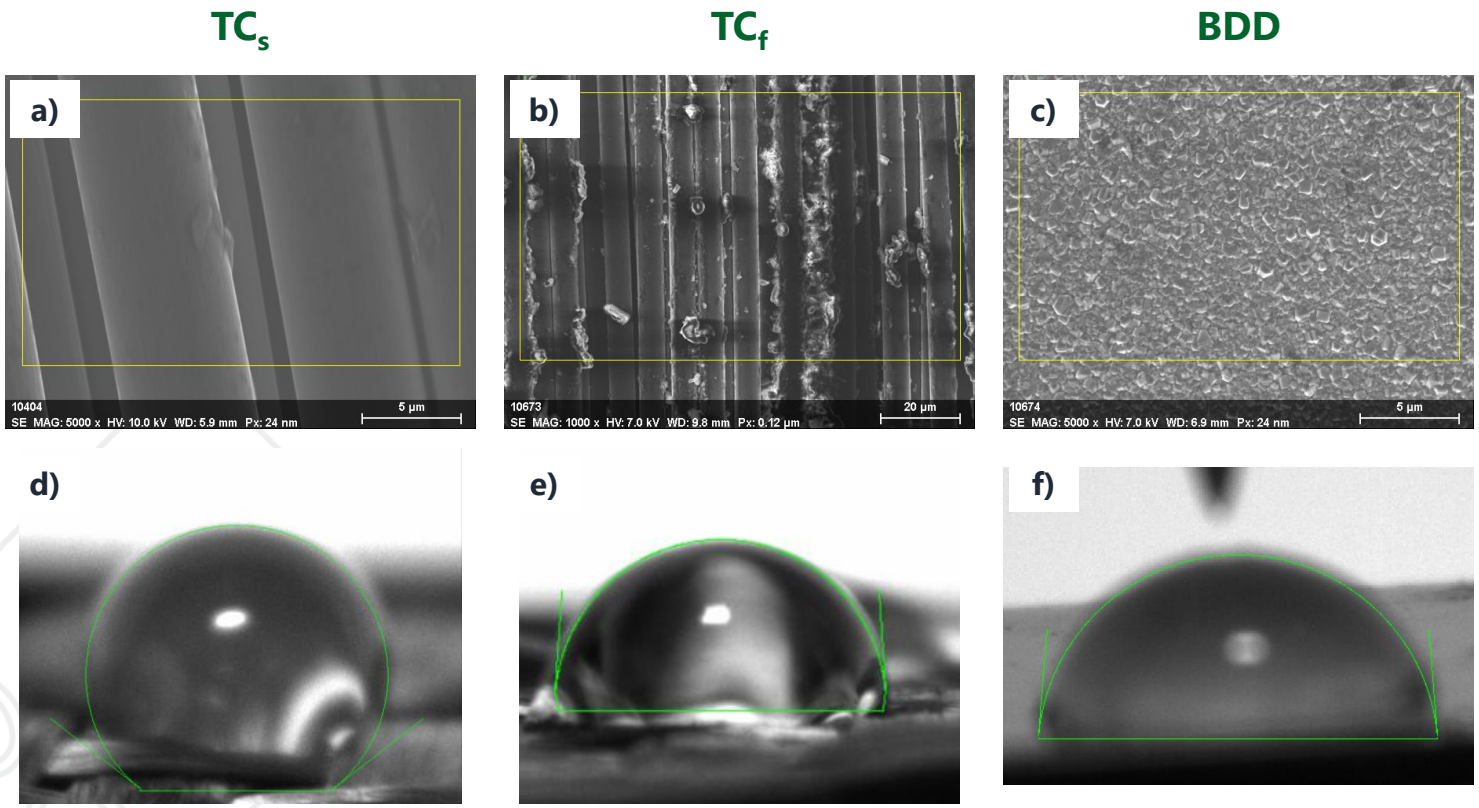


Figura 4: MEV (a–c) e ângulo de contato com água (d–f) de TC_s, TC_f e BDD.

166,8° → 67,6°

ângulo de contato com água: TC_s → TC_f — de hidrofóbico a hidrofílico

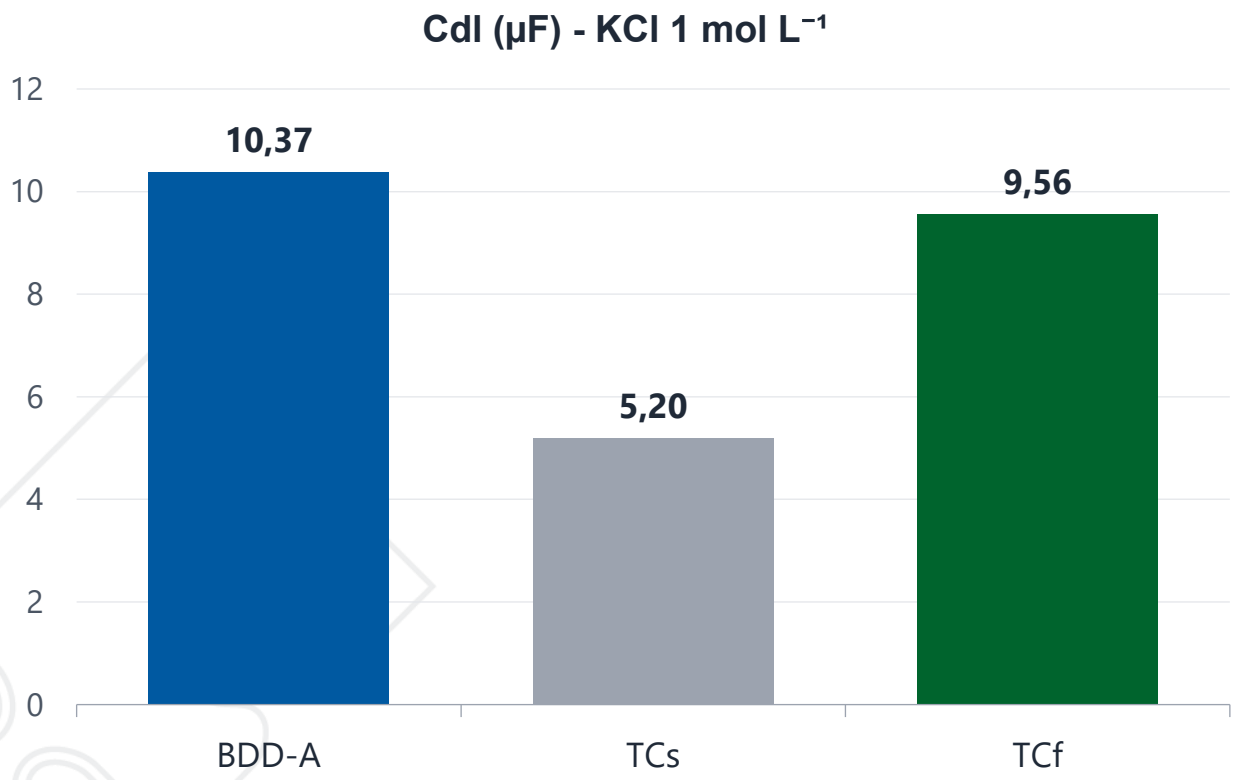
EDS do TC_f

O: 13,45% (vs. 4,10% no TC_s) → superfície oxidada e mais heterogênea

BDD

Filme policristalino compacto, sem fissuras; θ = 77,7° (água)

Capacitância da dupla camada



Eletrodo	C_{dl} (µF)	$A_{eletroativa}$ (cm^2)
BDD-A	10,37	0,173
TC_s	5,20	0,087
TC_f	**9,56**	**0,159**

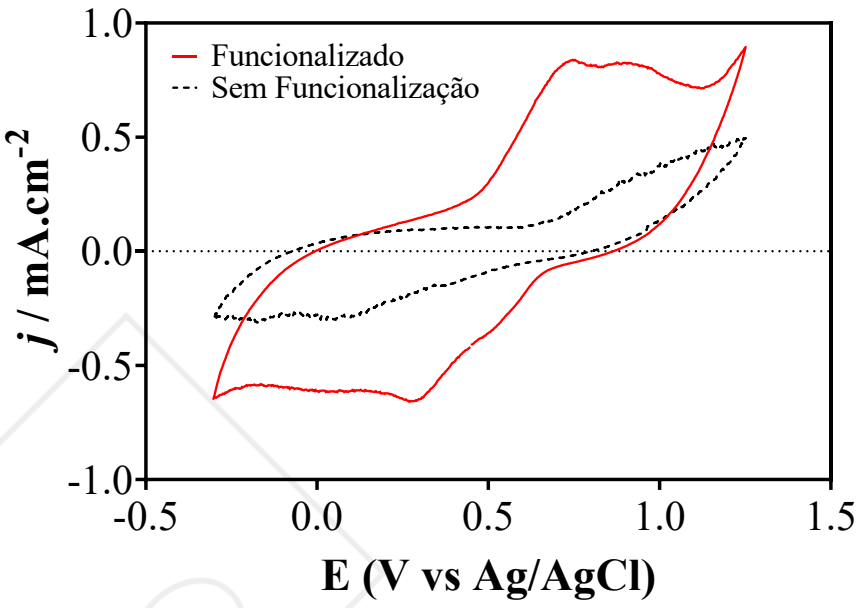
≈ 1,8×

C_{dl} do TC_f em relação ao TC_s — resposta próxima à do BDD-A

Figura 5: C_{dl} obtida por CV na região não faradaica (60–180 mV s^{-1}).

Efeito da funcionalização: KI + KCl

a)



b)

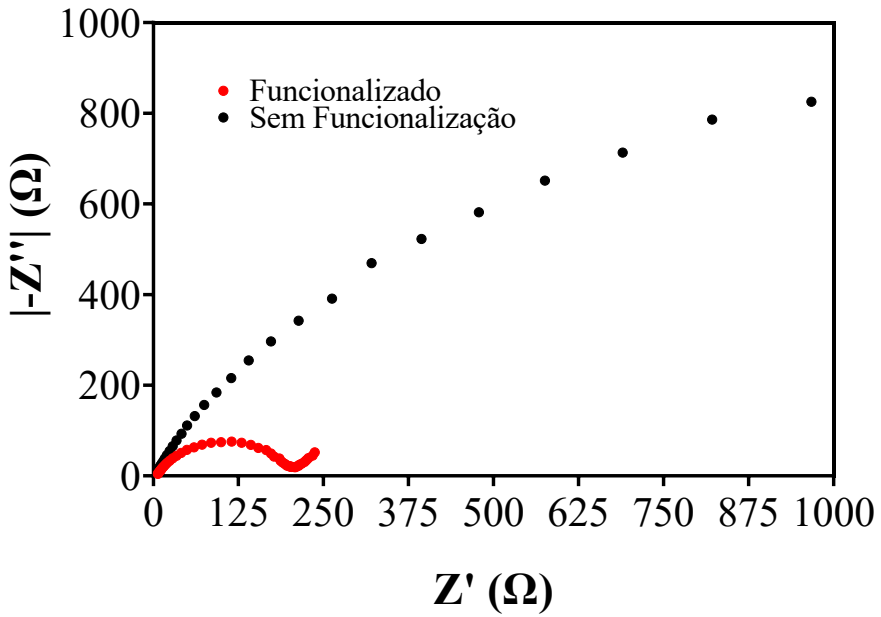


Figura 6: TC_s × TC_f em 1 mM KI + 1 M KCl: (a) CV a 10 mV s^{-1}; (b) EIS (Nyquist).

CV

TC_f exibe ondas redox mais definidas (E_{pa} ≈ 0,75 V; E_{pc} ≈ 0,27 V) e maior corrente que o TC_s

EIS

Z′ a 0,1 Hz do TC_f 89,9% menor que o do TC_s

Impedância: TC_s × TC_f

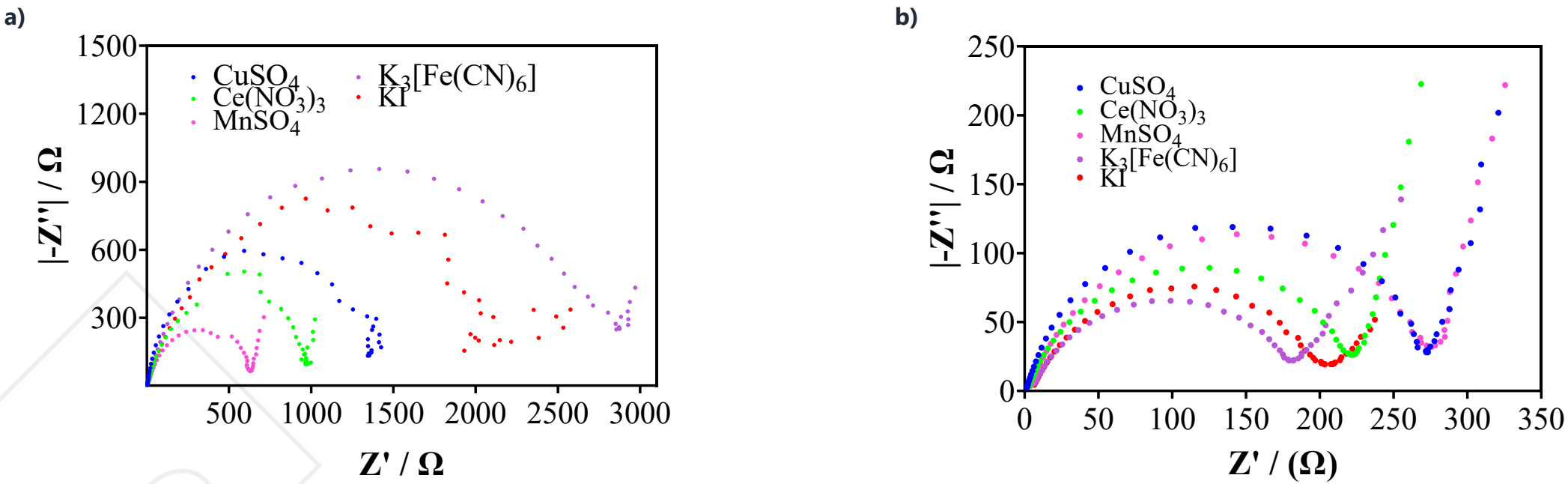


Figura 7: Diagramas de Nyquist para cada par redox em (a) TC_s e (b) TC_f. |Z| do TC_f é menor em todas as frequências e nos cinco sistemas.

Redução de Z′ a 0,1 Hz após a funcionalização (TC_s → TC_f):

−91,4%	−89,9%	−77,0%	−73,7%	−54,3%
$K_3[Fe(CN)_6]$	KI	$CuSO_4$	$Ce(NO_3)_3$	$MnSO_4$

Reversibilidade dos sistemas redox

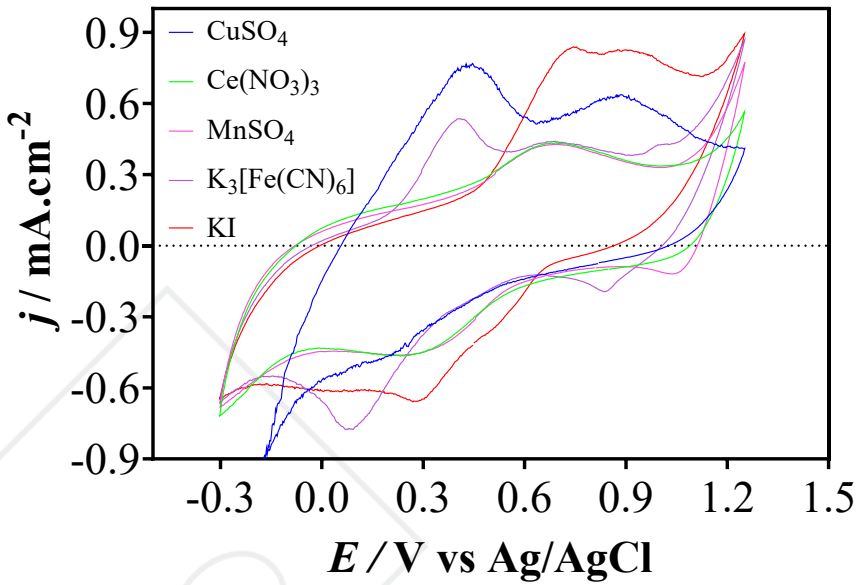


Figura 8: CV do TC_f em todos os sistemas redox (10 mV s^{-1}).

Par redox	ΔE_p (V) TC_f	$\lvert i_{pa}/i_{pc} \rvert$ TC_f	ΔE_p (V) BDD-A	$\lvert i_{pa}/i_{pc} \rvert$ BDD-A
$I_3^-/3I^-$	0,507	1,27	1,892	2,45
$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$	0,327	0,69	**0,100**	**0,88**
Ce^{4+}/Ce^{3+}	0,459	0,93	0,520*	0,45*
Mn^{3+}/Mn^{2+}	0,488	0,94	0,493*	1,48*
Cu^{2+}/Cu^{+}	0,742*	0,44*	0,625	0,95

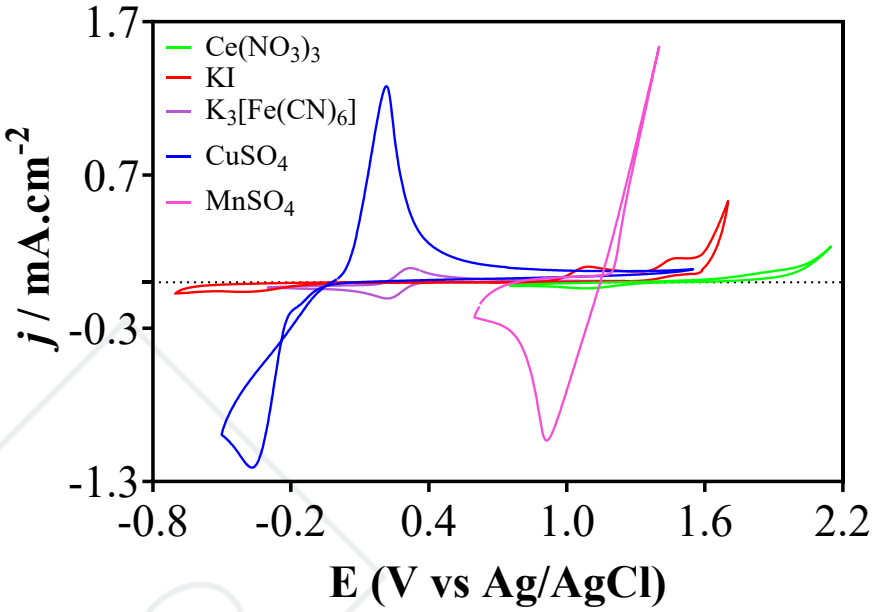
* extremo no limite da janela de potencial (sem pico completo): valores aparentes

Referência para processo reversível (1 e^-, 25 °C): $\Delta E_p \approx 0{,}059$ V e $\lvert i_{pa}/i_{pc} \rvert \approx 1$

$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ no BDD-A: menor ΔE_p (0,100 V) e razão de correntes mais próxima de 1 → par selecionado para a RFB

Resposta do BDD-A nos sistemas redox

a)



b)

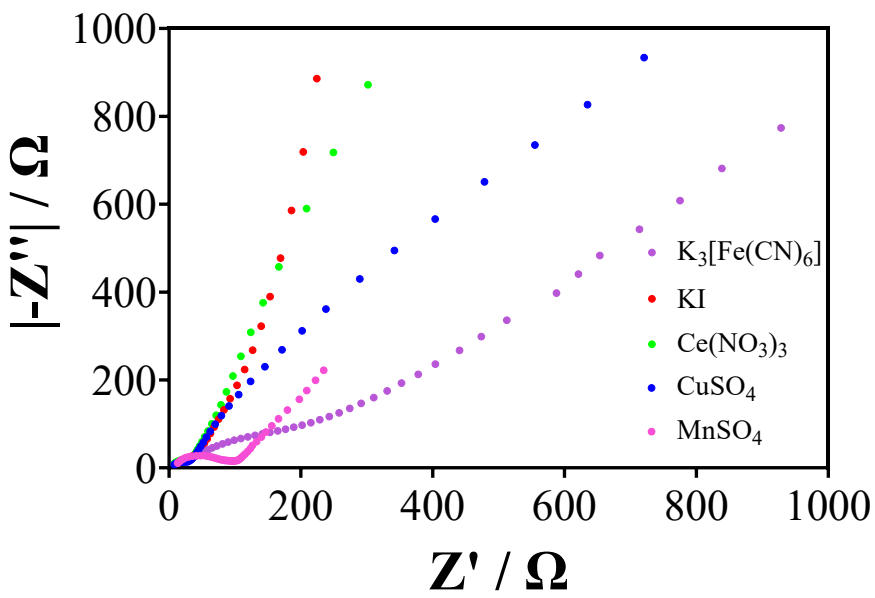


Figura 9: BDD-A nos sistemas redox: (a) CV a 10 mV s^{-1}; (b) EIS (Nyquist).

CV

Cu: perfil compatível com deposição/dissolução de cobre; Ce e Mn sem pico anódico completo na janela

EIS

Menor |Z| em $MnSO_4$ (323 Ω); KI fortemente capacitivo (|Z| = 70,7 kΩ; −81,7°)

BDD-A: iodeto × ferricianeto

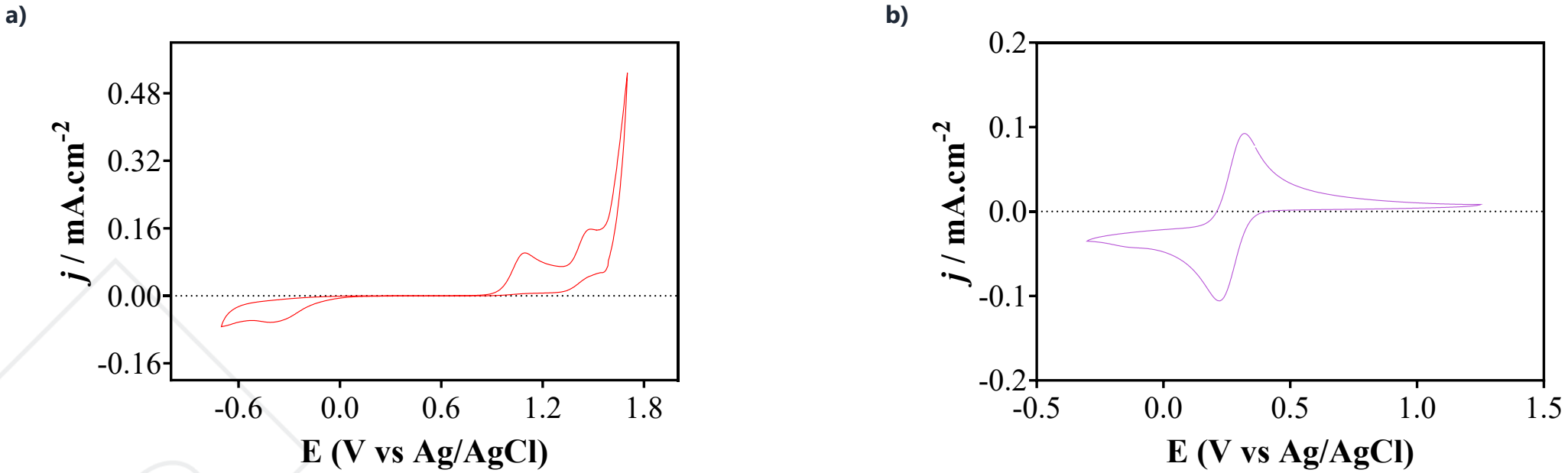


Figura 10: CV do BDD-A em (a) $I_3^-/3I^-$ e (b) $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

$I_3^-/3I^-$
Múltiplas ondas anódicas e $\Delta E_p \approx 1{,}89$ V: associação ambígua a um único par

$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$
Par bem definido: $E_{pa} = 0{,}318$ V; $E_{pc} = 0{,}218$ V; $\Delta E_p = 0{,}100$ V

BDD-A × TC_f: módulo de impedância

Par redox	|Z| BDD-A (Ω)	|Z| TC_f (Ω)	BDD-A / TC_f
$I_3^-/3I^-$	70 671	242,9	290,9
$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$	1 208,8	290,4	4,16
Ce^{4+}/Ce^{3+}	17 759,7	348,9	50,9
Mn^{3+}/Mn^{2+}	323,0	394,0	0,82
Cu^{2+}/Cu^{+}	4 383,0	379,2	11,6

Módulo de impedância a 0,1 Hz, medido no potencial de circuito aberto.

Exceção: $MnSO_4$
|Z| do BDD-A ≈ 18% menor que o do TC_f

CV e EIS são critérios complementares: o BDD-A apresenta a melhor reversibilidade com o ferricianeto.

Carga e descarga da RFB

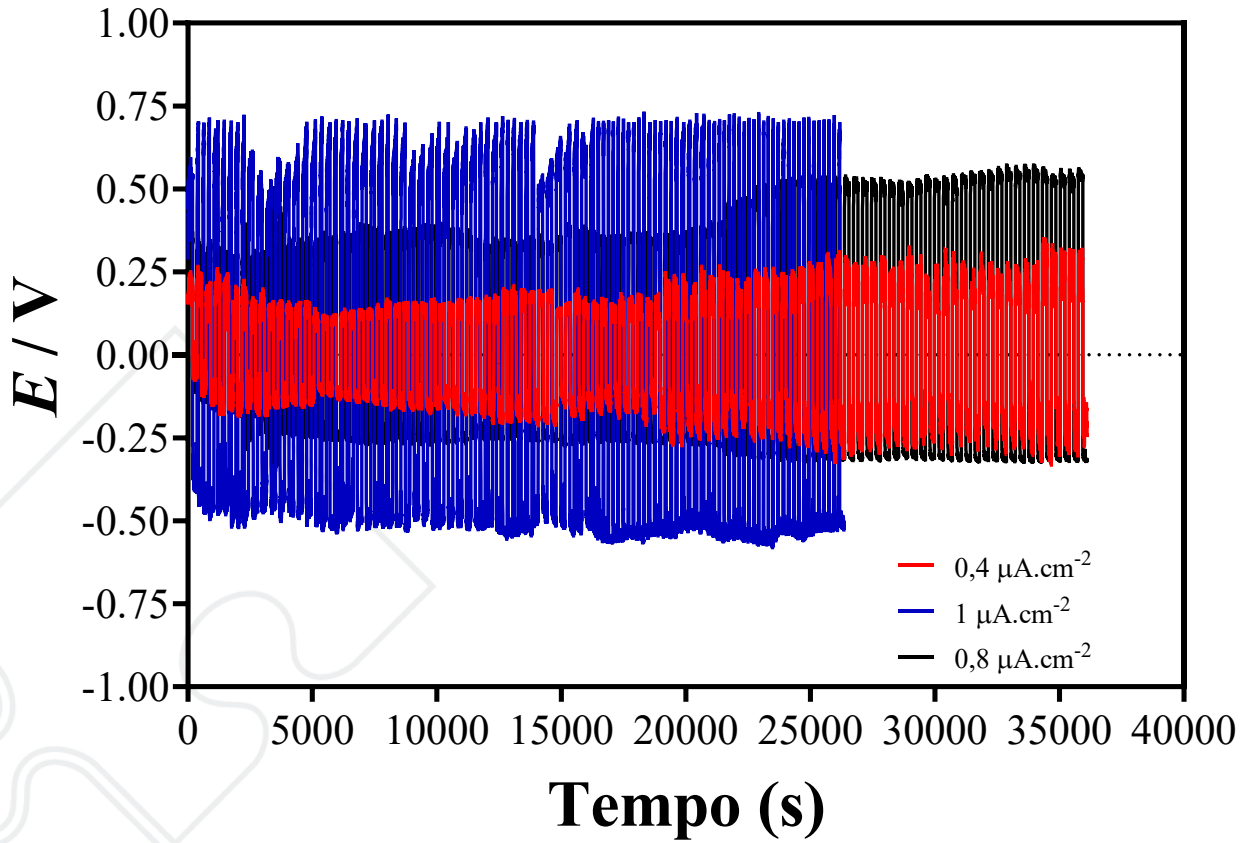
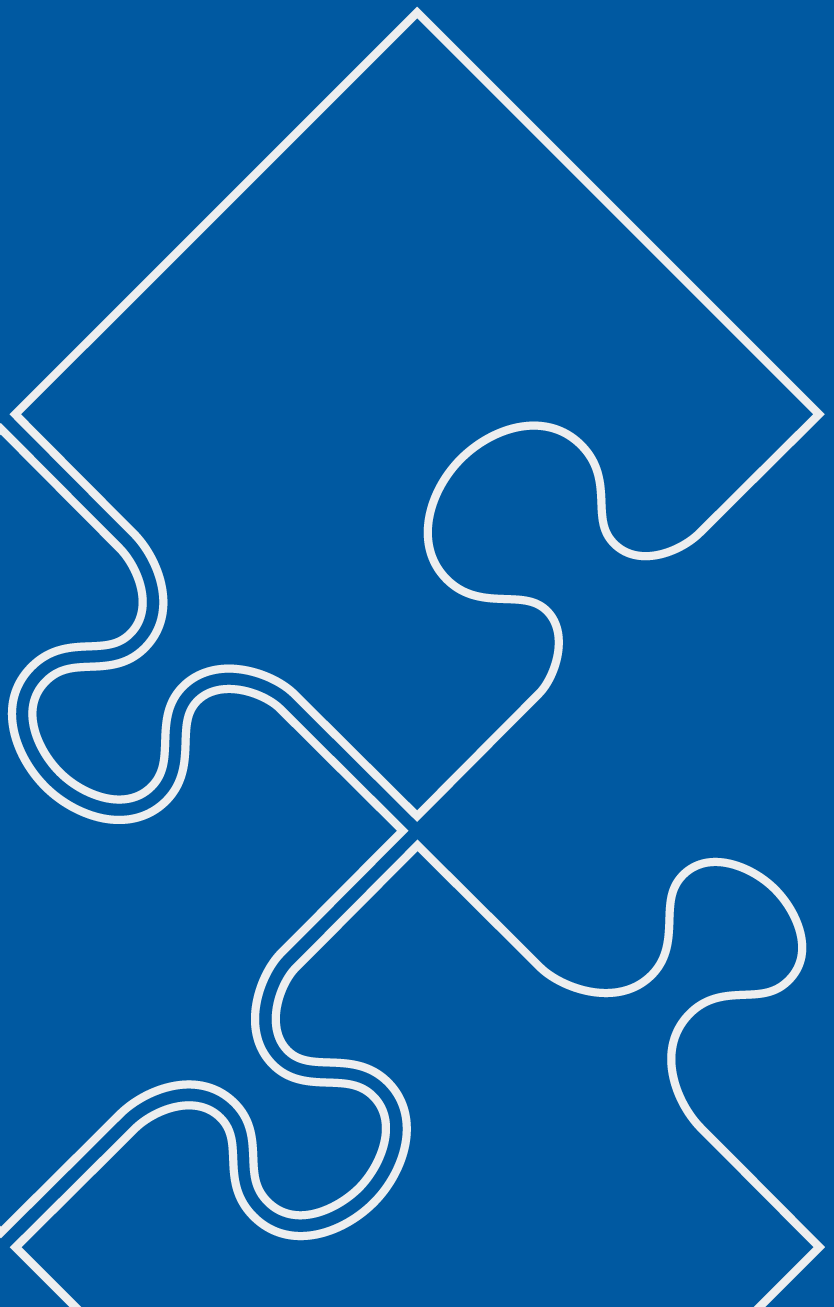


Figura 11: Potencial × tempo em carga/descarga (BDD-B; $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$) a 0,4; 0,8 e 1,0 µA cm^{-2}.

Condições

- 2 × BDD-B (25 cm^2) · Nafion 212
- 250 mL por tanque · 0,9 mL s^{-1}
- 100 ciclos · corte ±0,7 V ou 180 s



#5

Conclusão

Conclusões

Superfície

- $KMnO_4$ oxidou a superfície do tecido (O: 13,45%)
- TC_f hidrofílico: θ de 166,8° para 67,6°
- A modificação do TCf promoveu alterações superficiais detectáveis, indicando que o tratamento foi eficaz para a modificação da interface eletrodo-eletrólito;

Eletroquímica

- TC_f: menor impedância nos cinco sistemas (Z′ −54% a −91%)
- BDD-A + ferricianeto: melhor reversibilidade (ΔE_p = 0,100 V)
- BDD: mais viável por estabilidade, condutividade e corrente

Bateria de fluxo

- $K_3[Fe(CN)_6]$ selecionado para a célula dividida
- 1,0 μA cm^{-2}: forte polarização e capacidade irregular



Luis Felipe Silva de Miranda

Dados para contato

Email: lfs.silva@live.com

Linkedin: www.linkedin.com/in/lfsmiranda/


prh anp


anp
Gestão:
FAPESP