

Universidade Federal de Campina Grande Centro de Engenharia Elétrica e Informática Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Modelagem e caracterização experimental do envelhecimento de baterias de chumbo-ácido

Eduardo Guimarães de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada à Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande - Campus de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Processamento da Informação

Antonio Marcus Nogueira Lima, Dr. Orientador Saulo Oliveira Dornellas Luiz, D. Sc. Orientador

Campina Grande, Paraíba, Brasil ©Eduardo Guimarães de Souza, 05 de agosto de 2019 S729m Souza, Eduardo Guimarães de. Modelagem e caracterização experimental do envelhecimento de baterias de chumbo-ácido / Eduardo Guimarães de Souza. - Campina Grande, 2019. 99 f. : il. color. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Engenharia Elétrica e Informática, 2019. "Orientação: Prof. Dr. Antonio Marcus Nogueira Lima, Prof. Dr. Saulo Oliveira Dornellas Luiz". Referências. 1. Bateria Chumbo-ácido. 2. Modelo de Bateria. 3. Estado de Saúde de Baterias. I. Lima, Antonio Marcus Nogueira. II. Luiz, Saulo Oliveira Dornellas. III. Título. CDU 621.354(043) FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

"MODELAGEM E CARACTERIZACAO EXPERIMENTAL DO ENVELHECIMENTO DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO "

EDUARDO GUIMARÃES DE SOUZA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16/07/2019

ANTONIO MARCUS NOGUEIRA LIMA, Dr., UFCG Orientador(a)

Saulo O. D. Luis SAULO OLIVEIRA DORNELLAS LUIZ, D.Sc., UFCG Orientador(a)

o lub Mirda

ALÉXANDRE CUNHA OLIVEIRA, D.Sc., UFCG Examinador(a)

HERVÉ MICHEL LABORDE, Dr., UFCG Examinador(a)

CAMPINA GRANDE - PB

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais que foram fundamentais para minha formação enquanto pessoa e acadêmico e ao Grupo Moura pelo apoio ao desenvolvimento científico, que foram fundamentais para obtenção dos dados e estudos ao qual esta obra se baseia.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, por terem se esforçado tanto para me proporcionar uma boa educação, por ter me alimentado com saúde, força e coragem, as quais que foram essenciais para superação de todas as adversidades ao longo desta caminhada. Agradeço aos professores Saulo Oliveira e Antônio Marcus que tiveram paciência e sempre me orientaram pelos melhores caminhos para a conclusão deste trabalho. Agradeço também a todos os meus amigos e familiares, que com todo carinho e apoio, não mediram esforços para me ajudar a chegar nesta etapa da minha vida. Enfim, agradeço a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje. A Acumuladores Moura S.A. e ao Instituto de tecnologia Edson Mororó Moura que gentilmente forneceram todo o material necessário para desenvolvimento deste trabalho. E por fim agradeço a Deus, pelo dom da perseverança, que me permitiu concluir este trabalho.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo experimental para baterias de chumbo-ácido, que consiga estimar seu estado de saúde, estado de carga, tensão de circuito aberto e resistência interna, ao longo de sua vida útil em diferentes condições de temperatura. Para definição do modelo foram realizados ensaios de envelhecimento, que geraram um banco de dados que é usados no modelo através de tabelas, permitindo a predição de diversos parâmetros do acumulador. Foi desenvolvido um modelo, composto por um automato de estado finito determinístico que parametriza o estado de vida atual da bateria e diversas tabelas contendo os dados experimentais. Como saída foi possível obter o estado de saúde e o estado de carga, bem como a tensão de circuito aberto nos terminais da bateria e sua resistência interna. Utilizando modelo proposto foi possível estimar, usando dos dados obtidos em laboratório, o estado de saúde da bateria com um erro de 13,06%. Os resultados foram obtidos através do envelhecimento acelerado de nove amostras de baterias com capacidade de 70Ah, que teve seus parâmetros monitorados ao longo do tempo possibilitando a criação do modelo.

Palavras-chave: Bateria Chumbo-ácido; Estado de carga; Estado de Saúde; Envelhecimento; Modelo elétrico, Modelo de bateria;

Abstract

This work aims at the creation of a model for a lead-acid battery representing state of charge, open circuit voltage and internal resistance, over its lifetime under different temperature conditions. To define the model, ageing tests were performed, which generated a database that is used in the model through look-up tables, allowing the prediction of several parameters of the accumulator. A block-shaped model was developed, consisting of an automaton that parameterizes the current state of life of the battery and several look-up tables containing the experimental data. As an output it was possible to obtain the state of health and the state of charge, as well as the open circuit voltage at the terminals of the battery and its internal resistance. The model represented the data obtained in the laboratory with a maximum error of 13.06 %, allowing the prediction of battery health, which can not be measured directly by the user. The state of health determines the variation of parameters that occurs during the use of the battery, so it's estimation is of great importance, so that the user can identify the moment of the change and if the use is according to the necessary for its application. The content of this work was obtained through the aging of nine samples with their parameters monitored over time and allowed the creation of a block model that determines the state of health, state of life, internal resistance and open circuit voltage of the accumulator, based on temperature conditions and depth of discharge.

keywords: Lead Acid Battery; Ageing; Battery Model; State of Charge; State of Health; Internal Resistance;

Sumário

1	Intr	odução	0	1
	1.1	Motiva	ação	3
	1.2	Escope	o e Objetivos	4
	1.3	Organ	ização do Texto	5
2	Fun	damen	utação teórica	6
	2.1	Bateri	as de chumbo ácido	6
	2.2	Compo	onentes de um acumulador chumbo-ácido	7
		2.2.1	Conjunto plástico	7
		2.2.2	Placas	8
		2.2.3	Separadores	8
		2.2.4	Conectores	9
		2.2.5	Eletrólito	9
		2.2.6	Polos	10
	2.3	Funcio	onamento do acumulador	10
		2.3.1	Aditivos para bateria	13
	2.4	Princi	pais causas de falha	14
		2.4.1	Sobrecarga	14
		2.4.2	Sulfatação das placas	14
		2.4.3	Corrosão de grade	15
	2.5	Estado	o de carga	16
	2.6	Estado	o de saúde	17
		2.6.1	Espectroscopia de impedância	18

		2.6.2	Cálculo de capacidade	20
		2.6.3	Envelhecimento de bateria	21
	2.7	Revisã	ão da literatura	21
	2.8	Consid	derações Finais	23
3	Rev	visão B	libliográfica	24
	3.1	Métod	los para estimação de SOC e SOH	26
		3.1.1	Estimação de SOC	26
		3.1.2	Estimação de SOH	27
	3.2	Métod	los diretos	27
	3.3	Métod	los indiretos	31
	3.4	Model	o de Trembley	33
	3.5	Model	o de Neves	37
	3.6	Model	o Onori	39
	3.7	Consid	lerações finais	42
4	Mat	teriais	e métodos	44
	4.1	Mater	iais	44
		4.1.1	Acumulador	44
		4.1.2	Cicladores Digatron	44
		4.1.3	Galvanostato e Potenciostato VSP	45
		4.1.4	Multimetro FLUKE 289 TRUE RMS	45
		4.1.5	Banhos térmicos	46
	4.2	Metod	lologia	46
		4.2.1	Métodos de envelhecimento	47
		4.2.2	Considerações finais	51
5	Mo	delo pi	roposto	52
	5.1	Premi	ssas	52
	5.2	Parâm	netros do modelo	53
	5.3	Entrad	das e saídas	55
	5.4	Diagra	ama de blocos	57

	5.5	Consid	lerações Finais	57
6	Des	envolv	imento	58
	6.1	Planej	amento experimental	59
		6.1.1	Validação de conceitos	60
		6.1.2	Métodos de envelhecimento	65
		6.1.3	Espectroscopia de impedância	69
	6.2	Experi	mentos	71
		6.2.1	Ensaios de envelhecimento	71
		6.2.2	Banco de dados	72
		6.2.3	Criação do modelo	77
		6.2.4	Blocos para o modelo	78
		6.2.5	Modelo Completo	85
	6.3	Cálcul	o de erro	92
7	Con	clusão		95
	7.1	Perspe	ectivas de trabalhos futuros	96
	Ref	erência	as bibliográficas	98

Lista de símbolos e abreviaturas

ΔG	Energia de Gibbis de uma reação química	11
Γ	Função evento ativo	83
ω	Resistência analisada a partir da Espectroscopia	70
^{o}C	Graus Celsius	21
C_c	Capacidade atual	17
C_m	Capacidade medida	92
C_r	Capacidade Real	30
C_s	$Capacidade\ simulada$	92
C_{min}	Capacidade mínima	30
C_n	Capacidade nominal	30
E^{o}	Potencial padrão	11
F	constante de Faraday	11
H^+	íon de Hidrogênio	11
H_2O	água destilada	11
H_2SC	D_4 Ácido Sulfúrico	10
n	Numero de elétrons	11
P_r	Potência Real	31
P_{min}	Potência mínima	31
P_n	Potência nominal	31

PbO_2	Dióxido de chumbo	10
PbSO	$_4$ Sulfato de Chumbo	10
q_m	Capacidade medida	31
q_o	valor inicial	83
R_i	Resistência interna	2
SO_4	íons de Sulfato	10
ABN	Γ-15940 Normal Brasileira de baterias automotivas	47
Ah	Ampère Hora	44
BMS	Baterry management system	2
BMU	Battery Management unit	2
С	Capacitância	56
CIC	ciclos	83
Cn	Capacidade Nominal	44
Cn	Capacidade nominal	16
Cn	Capacidade nominal	78
CR	Charging ratio	50
Е	Eventos associados ao autômato	83
е	elétron	11
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	28
EN 50	342 European Standard for automotive batteries	47
EOL	End of life	2
FEM	Força Eletromotriz	32
i	Corrente	31
I(t)	Carga consumida	17
i(t)	Corrente drenada	78

I20	Corrente de descarga de bateria em regime de 20 horas	20
ITEM	IM Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura	3
Kg	Quilograma	44
LT	Lookup Table	81
OCV	Tensão de circuito aberto	18
OCV	Tensão de circuito aberto	2
Pb	Chumbo Metálico	10
PP	Polipropileno	7
RC	Associação de circuito elétrico composto por Resistência e Capacitância	25
Rin	Resistência interna	82
SAE .	J2801 Norma americana de baterias	47
SOC	State of Charge	2
SOH	State of Health	2
Т	Temperatura	78
V	Volts	21
Vn	Tensão Nominal	44
Vocv	open circuit voltage	85
Х	Conjunto de estados associados ao autômato	83
Ζ	Impedância	28

Lista de Tabelas

3.1	Métodos matemáticos para calculo de SOC	27
4.1	Detalhamento ABNT-15940 - Passo 1	49
4.2	Detalhamento ABNT-15940 - Passo 2	49
61	Correntes de descarga	63
6.0		70
0.2		13
6.3	Comparativo de OCV	73
6.4	Comparativo de Resistência interna	73
6.5	Comparativo de Peso	73
6.6	Tabela de estados de Autômato	83

Lista de Figuras

2.1	Construção da bateria de chumbo-ácido [6]	7
2.2	a. Caixa b. Tampa	8
2.3	a. Placa positiva b. Placa negativa	8
2.4	Separador	9
2.5	Conectores.	9
2.6	Elemento de bateria chumbo-ácido.	12
2.7	Elementos em série para bateria 12V [8]	13
2.8	Diagrama elétrico para espectroscopia de impedância	20
3.1	Modelo baseado em impedância [18]	25
3.2	Modelo baseado Thevenin [18].	25
3.3	Modelo baseado runtime [18]	26
3.4	Diagrama de impedância de uma bateria chumbo-ácido de alta capacidade[20]	29
3.5	Curva de descarga do modelo de Shepherd [24].	34
3.6	Modelo de circuito equivalente proposto por Trembley [25]	35
3.7	Curva tipica de descarga utilizada no modelo Trembley	36
3.8	Diagrama de blocos representando a função de transferência de Neves [18]. $% \left[18, 1, 2, 2, 3, 2, 3, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2,$	38
3.9	Modelo hibrido criado por Neves.[18]	39
3.10	Corrente típica de utilização durante um ciclo de trabalho em uma bateria.[26]	40
3.11	Fator de severidade em função da temperatura e da profundidade de descarga	
	em baterias [26]	41
3.12	Esquemático do modelo de Onori[26]	42

5.1	Circuito equivalente de bateria com sensor de corrente e possível carga co-	
	nectada.[Autoria própria]	55
5.2	Diagrama do blocos modelo proposto	57
6.1	Diagrama elétrico com fonte de tensão para realizar sobrecarga na bateria.	61
6.2	Recarga de 24 h com 16V em bateria inicialmente completamente des carregada.	61
6.3	Diagrama elétrico do ensaios de capacidade	62
6.4	Evolução temporal da tensão (linha vermelha) e corrente (linha verde) da	
	bateria 01 do lote de teste durante a realização do teste de capacidade. $\ .\ .$	62
6.5	Avaliação de tempo de pausa na amostra 01 - Estabilização em 02:45 h. $\ .\ .$	64
6.6	Avaliação de tempo de pausa na amostra 02 - Estabilização em 03:00 h. $\ .\ .$	64
6.7	Avaliação de tempo de pausa na amostra 03 - Estabilização em 03:00 h. $\ .$.	65
6.8	Medição de corrente segundo a norma ABNT 15904. Corrente x Tempo. $\ .$.	66
6.9	Medição de tensão segundo a norma ABNT 15904. Tensão x Tempo . $\ .\ .$.	67
6.10	Medição de tensão segundo a norma SBA-S-0101. Tensão x Tempo . $\ .\ .\ .$	68
6.11	Medição de corrente segundo a norma SBA-S-0101. Corrente x Tempo. $\ .\ .$.	68
6.12	Dados experimentais de impedância para bateria: (a)carregada e (b)descarregada	a. 70
6.13	Dados experimentais de impedância para bateria 60 Ah: (a) carregada e (b) AGM.	70
6.14	Fluxogramas do ensaio de envelhecimento	72
6.15	Comparativo de peso entre temperaturas	74
6.16	Comparativo individual de capacidade	75
6.17	Comparativo da média de capacidade entre as temperaturas	75
6.18	Comparativo individual de tensão de circuito aberto.	76
6.19	Comparativo da média de tensão de circuito aberto entre as temperaturas.	76
6.20	Comparativo da média de resistência interna entre as temperaturas	77
6.21	Modelo de SOC: diagrama de blocos desenvolvido por Neves[18]	79
6.22	Simulação do modelo de Neves [18] com 50% de profundidade de descarga	80
6.23	$\mathit{Look-up}\ tables$ para parametrização do sistema em relação à capacidade e	
	resistência interna.	81
6 94		
0.24	Blocos de Look-up tables para estimação da tensão de circuito aberto e resis-	

6.25	Autômato para contagem de ciclos	84
6.26	Modelo completo implementado em <i>Simulink</i>	86
6.27	Simulação em 20°C	88
6.28	Simulação em $30^{\circ}C$	88
6.29	Simulação em $45^{\circ}C$	89
6.30	Comparativo de resistência em simulação.	90
6.31	Simulação com variação de temperatura.	91
6.32	Simulação de erro a 20°C	93
6.33	Simulação de erro à 30° C	94

Capítulo 1

Introdução

O aumento mundial da preocupação em relação ao meio ambiente tem impulsionado o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia. A bateria é um dos mecanismos mais atrativos devido a sua alta eficiência e baixo índice de poluição. A bateria é um acumulador de energia elétrica que armazena energia na forma eletroquímica. No entanto, uma bateria não produz energia, somente armazena [1]. Atualmente existem diversos tipos de baterias no mercado, e variam em tamanho, estrutura e natureza das reações. Elas variam de acordo com seu desempenho e parâmetros mas todas as baterias são sistemas eletroquímicos, compostos de um material ativo positivo, um negativo e um eletrólito [2], sendo as mais utilizadas: chumbo-ácido, Litio-íon, Níquel-Cádmio e Níquel-hidreto metálico.

Todas essas tecnologias tem diferentes características quanto a sua capacidade, tolerância de descarga e perfil de carga[3]. Esses tipos de tecnologia são utilizados em diversas aplicações como: eletrônicos portáteis, aplicações automotivas e aplicações industriais.

Esse trabalho tem foco nas aplicações automotivas que utilizam bateria de chumboácido. Nesse contexto a bateria apresenta uma enorme importância pois oferece diversas funcionalidades para o veículo como:

- Fornece energia para o motor de partida e sistema de ignição.
- Estabilização da tensão do alternador, atuando como filtro para absorção de flutuações.

- Fonte de energia complementar para instantes em que as cargas excedam a capacidade do alternador.
- Alimentação de cargas externas ou existentes quando o veículo está com alternador desligado.

Percebe-se que devido o papel que a bateria tem em um veículo, monitorar seu funcionamento bem como informar o estado desse acessório continuamente é de extrema importância. Os principais parâmetros que devem ser medidos para que a bateria seja analisada são:

- Estado de carga (SOC): Representa o percentual da capacidade de carga disponível em relação à sua capacidade nominal [4].
- Estado de saúde (SOH): Representa uma medição da habilidade do acumulador de armazenas e entregar energia elétrica [4].
- Resistência interna (R_i) da bateria.
- Tensão de circuito aberto (OCV).

Quando uma bateria automotiva não cumpre mais seu principal objetivo de partir o motor de um veículo pode-se considerar que atingiu o fim de sua vida útil (EOL), assim causando uma péssima experiência para o usuário.

A fim de evitar inconveniências ao usuário, como o de tentar dar partida em seu veículo e não conseguir ou do modo *Start-Stop* não funcionar durante um engarrafamento, aumentando o consumo de combustível, algumas baterias utilizam o sistema de gerenciamento da bateria, conhecido com *Battery Management System*(BMS) ou um sistema de aquisição de informações do acessório, chamado de *Battery management Unit (BMU)*. A diferença entre eles é a capacidade do BMS de atuar sobre a bateria, podendo interromper o fornecimento de carga em momentos críticos e descargas profundas que são conhecidas como as principais causas de falha em baterias automotivas, além de monitorar continuamente o sistema e disponibilizar informações relevantes ao usuário ou fornecedor[5]. Já o BMU tem apenas a função de leitura de parâmetros e disponibilização de informações relevantes.

A criação de modelos de bateria para determinação do SOH e SOC e sua implementação em BMS e BMU são de interesse do mercado automotivo e industrial para melhorar a experiência do usuário. Para que esses dispositivos sejam de interesse do usuário é necessária a implementação de modelos de bateria nos aparelhos, para que possam fornecer informações condizentes com a realidade e baixo erro. O estado de saúde determina a variação de parâmetros que ocorre ao longo da utilização da bateria, por isso sua estimação é de grande importância, para que o usuário consiga identificar o momento da troca e se a utilização está de acordo com o necessário para sua aplicação.

Em virtude do interesse no desenvolvimento destes dispositivos e da necessidade da implementação de modelos de suas baterias nos equipamentos.

1.1 Motivação

No âmbito do melhor gerenciamento do acumulador de energia e da necessidade das industrias e do mercado automotivo de melhorias contínuas em seus produtos e processos se tornou necessária a implementação da eletrônica embarcada em baterias para se ter um melhor gerenciamento dos ciclos de carga e descarga, bem como o monitoramento das condições operacionais. Esses são parâmetros essenciais para o bom aproveitamento de toda a capacidade dos acumuladores elétricos. Cargas excessivas ou descargas profundas, por exemplo, podem comprometer a capacidade das baterias de reter energia ou até mesmo inutilizá-las. Por outro lado, um bom acompanhamento e gerenciamento podem prolongar o tempo de vida do acumulador e aperfeiçoar a sua aplicação em uma determinada tarefa.

Para a implementação adequada desses equipamentos eletrônicos, são necessários estudos detalhados do produto e no processo. Afinal, com essas informações é possível a implementação de um modelo que possa predizer o comportamento da bateria, avaliar sua condição atual e até mesmo prever o fim de sua vida útil.

Pensando na utilização de BMS em ambientes industriais, como centros de distribuição, fábricas, etc. também é possível verificar a qualidade de operação de certos equipamentos, como empilhadeiras elétricas que são completamente dependentes da bateria. Nesse caso um equipamento eletrônico pode medir a corrente que a bateria está fornecendo e a partir dessa informação, analisar vários fatores, por exemplo, se uma empilhadeira excede o limite de velocidade ou é utilizada para levantamento de peso maior que o limite do equipamento. Nesses casos, a corrente demandada é mais alta e um circuito eletrônico pode informar ao responsável a má operação.

Tendo em vista as necessidades do mercado na implementação de um modelo de bateria preciso e que leve em consideração o envelhecimento da amostra, percebe-se a oportunidade de aprimorar os modelos existentes a fim de obter parâmetros dinâmicos, que sejam condizentes com a realidade aplicada em campo e variem ao longo da vida útil da amostra. O interesse está em conseguir gerar um modelo confiável a aplicação previamente definida. De maneira que seja possível calcular o SOC e SOH baseado nos parâmetros elétricos externos da bateria.

1.2 Escopo e Objetivos

O foco desse trabalho está na determinação de um modelo para uma bateria de chumboácido. O modelo deverá se basear na estimação de parâmetros externos de um acumulador de energia de chumbo ácido: Tensão, corrente de entrada, resistência interna e capacidade nominal. Esses parâmetros externos serão medidos durante o envelhecimento de uma bateria. Não serão levados em consideração os parâmetros internos como: Densidade de eletrólito, sulfatação do material ativo, queda de massa e corrosão de grade que só podem ser medidos com a abertura do acumulador, o que inutiliza o dispositivo. Boa parte dos estudos da literatura mostraram que existem muitos modelos que estimam os parâmetros da bateria a partir apenas do SOC, desconsiderando o processo de envelhecimento da bateria, que tem grande influência nos parâmetros externos. Sendo assim o objetivo principal do trabalho se dá em definir um modelo em função das variáveis externas do acumulador, para que gere saídas de SOC e SOH que serão calculadas a partir da estimação desses parâmetros. O trabalho também irá conter alguns objetivos específicos:

- Revisão da literatura para identificar modelos existentes de acumuladores de chumboácido.
- Avaliação comparativa dos modelos existentes.
- Realizar simulação computacional do modelo considerado.
- Propor modelo a ser desenvolvido

- Obter dados relevantes e confiáveis dos ensaios de laboratório para implementação no modelo.
- Geração de um banco de dados experimentais, relativos ao envelhecimento.
- Validação de modelo em baterias 70Ah.

1.3 Organização do Texto

A Dissertação está organizada em 6 capítulos, incluindo este capítulo introdutório:

- Capítulo 2: Fundamentação teórica sobre do tema tratado, na qual são apresentadas as definições e métodos de estimação de SOC e SOH existentes bem como informações relevantes sobre acumuladores automotivos.
- Capitulo 3: Revisão bibliográfica sobre os modelos de bateria existentes na literatura.
- Capítulo 4: Apresentação dos materiais a serem utilizados no desenvolvimento da pesquisa e metodologia proposta para a avaliação das teorias abordadas no Capítulo 3.
- Capítulo 5: Modelo proposto.
- Capítulo 6: Desenvolvimento, exposição e discussão do modelo obtido.
- Capitulo 7: Conclusão e perspectiva de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

Neste capítulo é apresentada uma síntese dos temas mais relevantes para o desenvolvimento desta dissertação. Inicialmente são relatados os conceitos fundamentais sobre acumuladores, bem como conceitos relevantes para a estimação de SOC e SOH. Por fim, fundamentos sobre a modelagem de baterias.

2.1 Baterias de chumbo ácido

Uma bateria de chumbo-ácido é tipicamente um aparato eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica e vice-versa. Uma bateria armazena energia elétrica na forma de energia química para o uso quando necessário e seu processo de transformação de energia é reversível, permitindo que a mesma seja carregada e descarregada até milhares de vezes durante sua vida útil. Em um ambiente automotivo e industrial, para a realização de um projeto que envolve um acumulador devem ser analisados três pontos básicos [6] em relação a bateria.

- Seu aspecto químico envolvendo a natureza e as propriedades dos materiais utilizados. As reações que ocorrem durante o processo de carga e descarga não são lineares e oferecem uma grande dificuldade de predição e modelagem;
- Em sua construção o aspecto físico da bateria que envolve o estudo dos requisitos elétricos da bateria relacionados com a sua capacidade nominal e necessidade da aplicação.

3. Aplicação das baterias, podendo ser automotiva, industrial, náutica, etc..

2.2 Componentes de um acumulador chumbo-ácido

Um acumulador é composto por vários componentes que juntos possibilitam o armazenamento e fornecimento energia elétrica. Alguns desses componentes estão na massa ativa, que permite que a reação eletro-química aconteça à componentes plásticos para proteger e dar um formato padrão a bateria. Dentre todos os componentes de uma bateria de chumboácido, existem sete principais, apresentados na Figura 2.1



Figura 2.1: Construção da bateria de chumbo-ácido [6].

Todos esses elementos em conjunto formam uma bateria e cada um tem sua função específica na construção do acumulador.

2.2.1 Conjunto plástico

Composto por caixa, tampa e sobre tampa e tendo como seu principal componente em sua construção o polipropileno (PP). Tem por função acondicionar os elementos e a solução, isolando-os do contato com o exterior. Na Figura 2.2 podemos ver um conjunto plástico de uma bateria automotiva, onde temos as divisões para cada elemento e entradas para a inserção de eletrólito e densímetro.



Figura 2.2: a. Caixa b. Tampa

2.2.2 Placas

As placas de uma bateria são compostas principalmente por grades de chumbo e massa de material ativo, em geral compostas por chumbo esponjoso que tem uma densidade de aproximadamente $3g/cm^3$ e é responsável pelas reações. Placas de tamanho 7x5cm, que é o padrão automotivo, estão representadas na Figura 2.3;



Figura 2.3: a. Placa positiva b. Placa negativa.

2.2.3 Separadores

O separador, representado na Figura 2.4, tem por função principal evitar curto-circuito entre placas adjacentes O separador envelopa a placa positiva ou negativa, de forma que isole a placa de contato com a placa oposta. Além disso, o separador também serve para reter o material ativo que tende a se desprender da grade ao longo do envelhecimento da bateria, evitando que o mesmo se acumule no fundo do conjunto plástico. Por ser micro poroso ele também permite o fluxo iônico e de eletrólito;



Figura 2.4: Separador.

2.2.4 Conectores

Pequenas peças de chumbo que fazem as conexões entre os elementos da bateria, conectandoos em série, denominado também de *Strap*. Na Figura 2.5 pode se observar que a interligação entre os conectores para junção dos elementos é realizada por meio de uma solda à base de chumbo e estanho, denominada de *Intercell*;



Figura 2.5: Conectores.

2.2.5 Eletrólito

Solução usualmente composta de ácido sulfúrico e água desmineralizada, é um elemento fundamental que facilita o processo das reações químicas. O eletrólito é uma combinação de ácido sulfúrico que tem a densidade de $1,83g/cm^3$ e água desmineralizada com densidade de $1,00g/cm^3$. Como para a bateria automotiva sua aplicação é em 12V e a densidade do eletrólito influencia diretamente na mesma, faz-se uma combinação que permita o eletrólito ficar com aproximadamente $1.280g/cm^3$, possibilitando uma tensão de saída de 12,8V.

2.2.6 Polos

Peças de chumbo indicadas na Figura 2.1 que são os terminais de conexão positivo e negativo da bateria. Basicamente são os conectores externos do acumulador e ao longo do envelhecimento, caso a amostra em questão esteja sem defeitos e não apresente vazamento, eles não irão sofrer nenhuma alteração.

2.3 Funcionamento do acumulador

A característica de armazenar energia em um acumulador de chumbo-ácido é possível devido a condições físicas e químicas próprias das substâncias que fazem parte de um acumulador. O dióxido de chumbo (PbO_2) é uma substância que possui uma grande tendência de receber elétrons, enquanto que o chumbo metálico (Pb), tem uma grande tendência de doar elétrons. Assim, se colocarmos em contato chumbo metálico com dióxido de chumbo, e estabelecermos condições para que elétrons possam caminhar de um para outro, a transferência de elétrons do chumbo para o dióxido de chumbo se dará com extrema facilidade. Para se estabelecer estas condições é importante saber exatamente o que está ocorrendo com o material ativo (isto é, chumbo e dióxido de chumbo, normalmente aditivados), após a transferência dos elétrons. A substância na qual o chumbo e o dióxido de chumbo se transformam após a transferência de elétrons, depende do meio em que eles se encontram. No acumulador de chumbo-ácido, esse meio é uma solução de ácido sulfúrico que tem a função de ser o catalisador da reação. Nesse caso, o chumbo metálico ao perder e o dióxido de chumbo ao receber elétrons, se transformam em sulfato de chumbo $(PbSO_4)$. Os íons de sulfato (SO_4) necessários para essa transformação, são provenientes do catalisador ácido sulfúrico (H_2SO_4) . Na Figura 2.6 é apresentado o funcionamento de uma bateria chumbo ácido[7].

Com o entendimento dos elementos envolvidos e suas respectivas funções, podemos descrever o funcionamento da bateria a partir de reações químicas. Uma que ocorre na placa negativa, que contém majoritariamente chumbo metálico, uma que ocorre na positiva onde se tem dióxido de chumbo e a equação global da bateria, que é exotérmica e representa os processos de carga e descarga que ocorrem na bateria. Capítulo 2. Fundamentação teórica

$$Pb + H_2SO_4 \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H^+ + 2e^- \tag{2.1}$$

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrows PbSO_4 + 2H_2O \tag{2.2}$$

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \tag{2.3}$$

Pode ser observado que a reação entre a placa negativa, composta de chumbo metálico, e a solução de ácido sulfúrico, resulta na formação de sulfato de chumbo, dois íons de hidrogênio e liberação de dois elétrons. O elétron junto ao íon de Hidrogênio, ao entrar em contato com a placa de dióxido de chumbo(positiva), resulta na formação de sulfato de chumbo e água. Quando temos a junção das reações obtemos a reação global de uma bateria e nela é descrito o processo de descarga da bateria, como citado anteriormente.

Também é notório que a bateria sofre uma reação espontânea no sentido do produto por ter em sua descarga uma reação exotérmica, ou seja, há a liberação de calor durante sua descarga. Isso pode ser comprovado com o cálculo da energia de Gibbis:

$$\Delta G^o = -nFE^o \tag{2.4}$$

Onde temos por n o número de elétrons, ΔG a energia de Gibbis, F a constante de Faraday(9,648 e^4) e E^o o potencial padrão de uma bateria(2,04V). Realizando os cálculos podemos obter que a energia de Gibbis para a descarga da bateria é de $-3,93 \cdot 10^2 \frac{kJ}{mol}$. O valor negativo da energia representa uma reação exotérmica. Como é desejado que a reação seja reversível para a reutilização do acumulador a reação de carga precisa ser endotérmica para que haja um equilíbrio no funcionamento.

Desta forma, o papel do funcionamento de uma bateria, nada mais é do que possibilitar a alimentação do circuito elétrico de um automóvel, uma motocicleta, uma embarcação, ou um sistema de telecomunicações, entre outros, por meio da passagem dos elétrons oriundos da reação química[8]. Entretanto, depois que ambas as placas se encontram transformadas em sulfato de chumbo, faz-se necessário que haja a reversão de sulfato de chumbo para que a bateria possa readquirir diferença de potencial entre suas placas. Para isso, deve-se aplicar uma tensão externa sobre a bateria, que obrigue os elétrons a seguirem em sentido contrário, revertendo, assim, o processo.

Os elétrons, sendo partículas de carga negativa, tendem a ser atraídos por regiões de potencial elétrico positivo e repelidos por regiões de potencial negativo. Nesta perspectiva, em uma bateria como a descrita neste trabalho, a composição das placas negativas de chumbo metálico é tida como sendo o polo negativo, enquanto que a composição das placas positivas de dióxido de chumbo é tida como sendo o polo positivo da bateria. A quantidade de carga que essas placas podem fornecer é uma função da quantidade de material [9]. Dessa forma, se o tamanho das placas é dobrado, teoricamente, a quantidade de carga disponível é dobrada. Todavia, ao invés de dobrar o tamanho das placas, é possível dobrar sua quantidade de carga ligando uma placa positiva à outra placa positiva e uma negativa à outra também negativa. Tal ligação deve ser do tipo em paralelo, formando-se, assim, um elemento da bateria [8]. O elemento de uma bateria de chumbo-ácido representado na Figura 2.6 possui uma diferença de potencial entre o conjunto de placas de, aproximadamente, 2V. Essa tensão gerada é uma função, principalmente, da densidade da solução de ácido sulfúrico absorvida pelas placas.



Figura 2.6: Elemento de bateria chumbo-ácido.

Partindo-se do princípio de que as baterias em questão são projetadas para sistemas elétricos de 12V, as mesmas devem possuir seis elementos ligados em série, como apresentados na Figura 2.7, de modo que as diferenças de potencial dos elementos individuais possam se somar. Elementos ligados em série devem estar em compartimentos separados. Isto é, a solução de um elemento não deve entrar em contato com a de outro elemento. Se isto ocorresse, ocorreria a descarga instantânea da bateria, pois, estaria formando um circuito elétrico fechado através da solução. Com a ligação entre elementos em série, pode-se aumentar a tensão de 2 em 2 volts.



Figura 2.7: Elementos em série para bateria 12V [8].

Por esse motivo, também, existe um separador entre as placas positivas e negativas de cada elemento, impedindo o contato direto entre elas. Enquanto que os separadores das células são sólidos impermeáveis, os separadores existentes entre as placas devem ser porosos para permitirem a condução de íons de hidrogênio entre uma placa e outra através da solução.

2.3.1 Aditivos para bateria

A apresentação do funcionamento da bateria nesse trabalho considerou os principais elementos em sua formulação mais simples. Porém, comumente são utilizados aditivos nas formulações de massa ativa, grade e eletrólito para melhorar o desempenho do acumulador ou para adaptá-lo a determinada aplicação onde terá seu melhor desempenho. Dentre esses aditivos os mais comuns e seus efeitos são:

• Carbono adicionado na placa negativa para aumentar a condutividade do material ativo negativo durante a descarga profunda da bateria, onde é evidenciado um aumento da resistência elétrica devido à formação dos cristais de sulfato de chumbo;

- O lignosulfonato, que é um composto orgânico, afeta a plasticidade do material ativo negativo contribuindo para o aumento das características de fluidez da pasta;
- Sulfato de bário na placa negativa para promover locais para a nucleação no sulfato de chumbo durante a descarga da bateria;
- Sulfatos no eletrólito que aumenta a aceitação de carga dinâmica e redução do consumo de água ex. Sulfato de sódio;
- Fibras sintéticas que tem a função de garantir a coesão da massa com a grande no empastamento.

A adição de aditivos depende do fabricante e da aplicação, pois alteram o custo da bateria e o seu comportamento, além de estudos prévios e homologação junto as agências regulamentadoras.

2.4 Principais causas de falha

2.4.1 Sobrecarga

Fenômeno caracterizado pelo prolongamento do fornecimento de energia elétrica na forma de corrente ao acumulador após o final das reações envolvendo o material ativo, onde a carga da bateria já está finalizada. Esse excesso de energia a mais que a bateria recebe, já não pode ser acumulada e então é dissipada internamente no formato de energia térmica, o que gera a evaporação do H_2O presente no eletrólito, consequentemente aumentando a densidade e a tensão nos terminais da bateria. Essa tensão elevada pode danificar o equipamento ao qual a bateria está conectada, além de que o aumento da densidade aumenta a corrosão das grades da bateria.

2.4.2 Sulfatação das placas

A sulfatação das placas de uma bateria é um fenômeno natural que ocorre devido a repetição de descargas no acumulador. Esse fenômeno ocorre principalmente nas placas negativas, e faz com que na carga da bateria o sulfato de chumbo não se transforme em matéria ativa, ou seja, o elemento não carrega. Quando a sulfatação é muito intensa a bateria perde parte ou mesmo toda a sua capacidade. Esse motivo de falha pode ser causado por vários motivos como:

- Descargas profundas rápidas, com recargas incompletas ou longo tempo sem recarga;
- Cargas sistematicamente incompletas;
- Bateria semi-carregada ou descarregada durante um tempo prolongado;
- Baixo nível do eletrólito.

Podemos conhecer uma bateria com placas sulfatadas através de determinadas características, como a diminuição da capacidade ou densidade, a baixa reação química no vasos sulfatados durante a recarga provocando um aquecimento excessivo e uma coloração anormal das placas(manchas brancas) que podem ser observadas com a abertura do acumulador.

2.4.3 Corrosão de grade

Essa falha ocorre normalmente nas placas positivas do acumulador. De maneira geral, a corrosão ocorre quando há utilização prolongada da bateria. Sabe-se que a transformação do sulfato de chumbo em dióxido de chumbo, proveniente da carga, reduz aos poucos a vida da bateria, devido a sulfatação do material. Como a capacidade de uma bateria é limitada pela quantidade de placas, logo, quando ocorre a corrosão da grade ocorre também a perda de capacidade de conduzir corrente elétrica, acarretando numa diminuição de capacidade. A corrosão prematura da grade da placa positiva é derivada de alguns fatores como sobrecargas prolongadas, recargas em temperatura inadequada, contaminantes no eletrólito e densidade de eletrólito acima do especificado. A corrosão da grade diminui a aderência da massa fazendo com que também ocorra queda de massa da placa para o fundo do monobloco diminuindo a quantidade de material ativo em contato com a grade consequentemente a capacidade, além de que a massa no fundo do monobloco também altera outras propriedades internas da bateria, como a concentração do eletrólito e o aumento de contaminantes no conjunto.

2.5 Estado de carga

O estado de carga da bateria, o qual é utilizado para descrever a capacidade remanescente de um acumulador, é um parâmetro muito importante para a estratégia de controle para economizar energia. Logo, há uma necessidade de estimar o SOC com precisão, de modo a permitir uma maior proteção da bateria e prevenir situações de utilização que ofereçam risco à sua vida útil. Além disso, o conhecimento do SOC torna possível a aplicação racional de estratégias de controle para economizar energia.

Durante o processo de fabricação de um acumulador de energia, em determinado momento sua tampa e sobre-tampa são seladas junto a caixa da bateria, fazendo com que não se tenha acesso, por parte do usuário ao interior do acumulador. Essa dificuldade de acesso, dificulta a estimativa do SOC de um acumulador, já que variáveis químicas internas, que poderiam auxiliar na determinação da quantidade de energia química remanescente, não podem ser medidas após a fabricação. Sendo assim, a estimação precisa do SOC é um problema complexo, já que apenas variáveis externas como: tensão e resistência interna podem ser verificadas e muitas vezes não são o suficiente para a geração de um modelo. Isso acarreta em modelos de baixa precisão e confiabilidade, afinal, parâmetros internos como sulfatação e corrosão de grade, que variam ao longo do tempo, são de suma importância na avaliação do SOC da bateria.

Em geral, o SOC de uma bateria é definido como a razão entre a capacidade de fornecer corrente (Q(t)) e a capacidade nominal (C_n) . A capacidade nominal é obtida a partir do fabricante e representa a máxima quantidade de carga que pode ser armazenada em uma bateria, em Ampére hora. O SOC pode ser definido como:

$$SOC(t) = \frac{Q(t)}{C_n} \tag{2.5}$$

A capacidade de fornecer corrente Q(t) de uma bateria é determinada por:

$$Q(t) = C_i(t) - C_I(t) - C_{ind}(t)$$
(2.6)

Onde $C_i(t)$ é a capacidade inicial da bateria, $C_I(t)$ é a carga total consumida pelo sistema dada por:

$$C_I(t) = \int_0^t i_{bat} d\tau \tag{2.7}$$

O termo C_{ind} é a capacidade indisponível no tempo t. Essa carga indisponível existe devido aos processos eletroquímicos da bateria como a transferência de íons e o processo de difusão. Dependendo da corrente utilizada C_{ind} varia e tem seu menor valor quando $i(t) \rightarrow 0$. Sendo assim, o SOC da bateria pode ser definido por[10]

$$SOC(t) = SOC_i(t) - \frac{1}{C_n} \left[\int_0^t i_{bat} d\tau + C_{ind}(t) \right]$$
(2.8)

2.6 Estado de saúde

O estado de saúde é um indicador da capacidade atual da bateria carregada em comparação com sua capacidade inicial. É um importante parâmetro de avaliação, pois determina o tempo de vida útil e auxilia na manutenção dos sistemas eletrônicos abastecidos por estas baterias. O SOH reflete o estado geral da bateria e sua capacidade de desempenho, levando em conta fatores como carga, resistência interna, tensão e auto descarga. O SOH é a razão entre a capacidade de descarga de uma bateria completamente carregada (C_c) com a sua capacidade nominal(C_n), como mostrado em (2.9).

$$SOH(t) = \frac{C_c(t)}{C_n} \tag{2.9}$$

A capacidade C_c deve ser avaliada na mesma taxa que a capacidade nominal. Durante a vida útil de uma bateria, o seu desempenho ou "saúde" tende a deteriorar-se gradualmente, devido às alterações físicas e químicas irreversíveis que ocorrem no interior do sistema. A finalidade da determinação do SOH é fornecer uma indicação do desempenho que pode ser esperado da bateria no seu estado atual ou apontar quanto tempo de vida útil já foi consumido e quanto ainda resta antes da substituição do acumulador. A determinação do estado de saúde da bateria leva em conta alguns parâmetros da mesma, que mudam com a idade, como a tensão de circuito aberto (OCV) e a resistência interna. Alterações nestes parâmetros normalmente significam que outras mudanças no desempenho da bateria podem ter ocorrido, como perda da capacidade nominal, corrosão ou aumento da temperatura durante a operação, por exemplo. Como o SOH é determinado em comparativo à uma condição da bateria nova, o sistema de medição da bateria deve sempre manter esta condição determinada para a avaliação. Por exemplo, se a resistência interna é o parâmetro que está sendo monitorado, o sistema deve manter este parâmetro como referência para todas as medidas[11].

2.6.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é um método para definição da impedância de um corpo de estudo. Ele é muito utilizado na caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos, líquidos e dispositivos eletrônicos. Essa técnica de medida baseia-se na aplicação de um potencial elétrico variável por meio de um potencióstato em um corpo de prova, onde se aplica um estímulo elétrico através de dois eletrodos conectados a amostra e então se observa a resposta. Vários estímulos podem ser utilizados, sendo o considerado nesse trabalho o mais comum entre eles, que é a utilização de uma tensão alternada senoidal em vários valores de frequência $(10\mu\text{Hz} até 32\text{Mhz})$ para se medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência.

A impedância é a ação conjunta de resistências e reatâncias contidas em um sistema, que pode ser simplificado em uma combinação de resistores, capacitores e indutores. O seu espectro é obtido quando se constrói em um mesmo gráfico a parte real e a parte imaginária em função da frequência.

Baseado na descrição do equipamento que se encontra na seção 2.1.4, para realizar uma espectroscopia de impedância dez passos precisam ser realizados. Eles são:

 Inicialmente são conectados os eletrodos de medição aos polos positivo e negativo da bateria. O equipamento possui 3 canais, na forma de eletrodos, destes tem-se que o eletrodo azul trata-se do eletrodo de trabalho, o branco trata-se do eletrodo de referência e o preto trata-se do terra. Usualmente o eletrodo preto não é usado, tendo sua aplicabilidade voltada para testes que incluem um maior nível de sensibilidade na colheita de dados;

- 2. Faz-se necessário carregar o tipo de experimento a ser realizado na interface do *software* da plataforma de comunicação, onde, na medição de espectroscopia de impedância, esta pode ser galvanostática ou potenciostática. Nos testes utilizando baterias, normalmente utiliza-se o software no formato de testes galvanostáticos, devido às oscilações de tensão e corrente que podem ocorrer;
- Escolha do tipo de onda a ser utilizada no teste, por padrão esta onda trata-se de uma onda senoidal simples;
- Escolhe-se o nível de perturbação a ser inserido no sinal. Para baterias, normalmente utiliza-se o valor de 10mA, onde este valor pode variar dependendo do estado de carga que deseja-se atingir;
- 5. Determina-se os valores de frequência a serem utilizados no teste. Inicialmente escolhese a maior frequência, aplicada no inicio do teste, e sequencialmente a menor frequência, que seu resultado poderá ser visto no final no ultimo intervalo de tempo.
- Define-se a quantidade de pontos/década desejada para fins de exibição no gráfico contendo os dados do experimento. Normalmente o valor utilizado é de 10;
- 7. Nesta etapa define-se a amplitude da perturbação, onde normalmente utiliza-se 100mA para uma melhor precisão na curva gerada pelo equipamento, que nos mostra a polarização do objeto em questão, podendo ela ser anódica ou catódica;
- Para esta etapa é necessário definir quantas vezes a perturbação vai acontecer, na intenção de obter maior ou menor precisão e sensibilidade;
- Define-se a janela de tensão, para o caso de um teste galvanostático, a ser utilizada. Por padrão este valor vai de -10V a +10V;
- 10. Estabelece-se a faixa de corrente a ser utilizada no teste.
Na Figura 2.8 é possível observar o diagrama elétrico do arranjo entre galvanostáto e a bateria utilizado para realizar uma medição.



Figura 2.8: Diagrama elétrico para espectroscopia de impedância.

2.6.2 Cálculo de capacidade

A capacidade nominal é normalmente medida em termos de quantidade de eletricidade que a bateria fornece numa descarga a corrente constante por um período prolongado. Normalmente, em acumuladores automotivos, sua capacidade é medida através de um teste denominado C_{20} . Esse teste utiliza uma corrente denominada I_{20} que é $\frac{1}{20}$ do valor numérico da capacidade que a bateria tem. Como podemos ver na equação 2.10.

$$I_{20} = (\frac{1}{20})C_n \tag{2.10}$$

Inicialmente se determina o I20 da bateria de 60Ah a partir da equação 2.10.

$$I_{20} = \left(\frac{1}{20}\right)60 = 3A \tag{2.11}$$

Então se utiliza a corrente de 3A, obtida na equação 2.11, como o I_{20} para descarregar a bateria.

Para realizar o procedimento se utiliza um acumulador, com 6 elementos. Nele se induz uma descarga, com corrente igual à I_{20} , até que o acumulador atinga uma tensão abaixo de 10,5V. Em geral, num teste de descarga lenta como essa, o joelho da curva tensão versus tempo ocorre já próximo aos 10,5V. Se a descarga durar 20 horas ou mais antes de atingir o critério de parada, a bateria é considerada aprovada, ou seja, tem pelo menos a capacidade nominal especificada. Uma ressalva deve ser feita em relação à temperatura em que o teste é realizado, pois essa influencia na capacidade da bateria, apesar de existirem correlações que podem compensar esse efeito. De toda forma, os resultados em geral são expressos para ensaios a $25^{\circ}C$. A descarga, em geral é limitada pela quantidade de massa ativa positiva.

Nesse trabalho, esses ensaios serão realizados através dos cicladores Digatron, em banhos térmicos definidos para $25^{\circ}C$.

2.6.3 Envelhecimento de bateria

O envelhecimento de uma bateria é o fenômeno no qual o acumulador perde suas capacidades de armazenar de energia ao longo do seu tempo de utilização. Essa diminuição da capacidade de armazenamento ocorre principalmente por reações químicas que ocorrem nos componentes do acumulador. Essas reações causam a degradação dos materiais contidos na bateria, como por exemplo a perda de H_2O , que aumenta a densidade do eletrólito, sulfatação das placas, que é o fenômeno onde o sulfato de chumbo não se transforma em matéria ativa, ou seja, a bateria não retém energia, corrosão das grades positivas que ocorre durante a transformação de sulfato de chumbo em dióxido de chumbo durante o processo de recarga, entre outros. Todos os efeitos citados vão ocorrendo lentamente durante os ciclos de carga e descarga da bateria e são influenciados diretamente pela temperatura. Essas reações vão ocorrendo até que a bateria não consiga mais reter energia, fornecer energia suficiente para a aplicação ou ocorra um curto-circuito interno que resulta na diminuição da tensão nos polos do acumulador, que é quando a bateria atinge o fim de sua vida útil.

2.7 Revisão da literatura

Envelhecimento x SOH x SOC x Resistência interna

O envelhecimento de uma bateria de maneira geral ocorre por uma repetição de ciclos compostos por cargas, descargas e repouso ao longo do tempo, com corrente e tensões que variam com o uso da bateria. Em laboratório, quando se envelhece uma bateria, normalmente são utilizadas normas que tem seções de envelhecimento para averiguar se a bateria terá uma durabilidade de acordo com o mercado e nelas são definidos todos os parâmetros de corrente e tensão ao longo do tempo. As principais normas atualmente utilizadas no mercado são a **SAE-J2801**[12], **IEC-62620**[13] e no Brasil a **ABNT-15914**[14]. Cada uma tem suas peculiaridades e definem uma maneira de envelhecer uma bateria em ambiente controlado, por exemplo a norma Brasileira considera uma temperatura de operação mais alta do que a Americana **J2801**. Os ciclos de envelhecimento presentes em normas para ensaios em laboratório são de forma geral uma simulação da utilização em campo da bateria.

Em campo o envelhecimento da bateria ocorre de maneira variada, dependendo da utilização do usuário e da aplicação. Por exemplo, o envelhecimento de uma bateria em um veículo *Start-Stop* depende diretamente da quantidade de partidas que o veículo precisa ter durante um dia uso, baterias em cidades com maiores taxas de engarrafamento envelhecem em um menor espaço de tempo, porém com a mesma quantidade de ciclos que baterias em aplicações semelhantes.

A medida que o acumulador envelhece, seu SOH diminuí afetando todos os outros parâmetros, isso faz com que a variação percentual de SOC ocorra de maneira mais rápida, afinal a diminuição da capacidade da bateria irá atingir mais rápido seu limite inferior de retenção de carga. O cálculo de SOH em função da capacidade pode ser observado na Seção (2.6). A resistência interna da bateria também aumenta durante esse período devido a variações internas da bateria.

A temperatura também é de alta influência nos processo de envelhecimento, baterias que tem sua utilização em temperaturas mais elevadas tendem a demorar mais para envelhecer, porque como as reações eletroquímicas internas são exotérmicas, uma temperatura mais alta facilita o processo. Porém há um limite superior nesse valor, pois a partir de uma determinada temperatura o eletrólito pode perder H_2O o que causaria uma falha prematura do acumulador.

Internamente, as principais reações químicas que ocorrem são: Corrosão das placas, sulfatação, perda de material ativo, degradação da massa ativa e estratificação do eletrólito. Todas essas modificações internas influenciam diretamente na resistência interna da bateria, que aumenta ao longo do seu envelhecimento, pois essas alterações químicas internas diminuem a capacidade da bateria de fornecer energia elétrica, gerando mais trabalho na reação para que a mesma quantidade de energia seja fornecida dentro de um instante de tempo.

2.8 Considerações Finais

Com os fundamentos da bateria relatados nesse capítulo e o conhecimento sobre seus principais parâmetros, construção e medidas básicas, é possível tratar sobre acumuladores nos próximos capítulos de maneira mais específica, possibilitando uma revisão bibliográfica específica para modelos de baterias e a partir daí a criação de um novo modelo de envelhecimento.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Para o embasamento deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica dos métodos de estimação de SOC e SOH atualmente utilizados em muitos modelos e também sobre principais modelos de bateria existentes na literatura. A depender da aplicação, alguns tipos de modelos são propostos na literatura para representar sistemas de acumuladores de energia [15]. Os principais modelos são[16]:

- Modelos analíticos onde são utilizadas expressões analíticas para cálculo de capacidade e tempo de vida. Apesar de terem uma boa acurácia, geralmente estas expressões são complexas e de difícil implementação;
- Modelos eletroquímicos que são baseados em processos químicos que ocorrem na bateria, em geral com grande detalhamento. Esses modelos tem uma grande acurácia, porém são de difícil implementação pelo alto número de parâmetros considerados.
- Modelos de tempo de vida que utilizam o histórico da bateria para medição. São modelos que necessitam de uma grande amostragem de utilização e com pouca precisão devido a variabilidade no processo produtivo;
- Modelos análogos que utilizam parâmetros externos da bateria para construção de um circuito elétrico equivalente. Esses modelos geralmente determinam o SOC da bateria, sem considerar sua variável de envelhecimento.

O foco do estudo foram modelos análogos, e são definidos por parâmetros que podem ser verificados externamente a bateria, por exemplo: fontes de tensão e de corrente, resistores, capacitores e indutores[16]. Entretanto são parâmetros que variam ao longo do envelhecimento devido as várias reações químicas internas que ocorrem durante o processo de envelhecimento e essas modificações precisam ser consideradas. Focando no âmbito dos modelos análogos, pode-se verificar na literatura que a maioria dos modelos se enquadram dentro de três categorias[17]:

- Modelos baseados em impedância que utilizam um resistor, um indutor e uma impedância Zac para representar a impedância da bateria, com a finalidade de representar o modelo eletroquímico como mostrado na Figura 3.1;
- Modelos baseados em Thevenin que utiliza dois resistores, um em paralelo para representar a auto descarga e outro em série para representar a resistência interna da bateria, além de uma malha RC para o comportamento transiente representado na Figura 3.2;
- Modelos baseados em *runtime* que é composto de uma rede de circuitos elétricos que simulam a resposta DC e a vida útil do acumulador, apresentados na Figura 3.3.



Figura 3.1: Modelo baseado em impedância [18].



Figura 3.2: Modelo baseado Thevenin [18].



Figura 3.3: Modelo baseado runtime [18].

3.1 Métodos para estimação de SOC e SOH

Na literatura é possível encontrar diversas maneiras de se determinar o SOC e SOH de um acumulador de chumbo ácido, alguns deles estão descritos nesta seção.

3.1.1 Estimação de SOC

Os diversos métodos matemáticos para estimativa de SOC são classificados de acordo com a metodologia empregada. Apesar do fato de que na bibliografia sobre o tema, tal classificação pode variar bastante, é possível identificar quatro categorias básicas nas quais boa parte deles se encontram:

- Medidas Diretas: Utiliza-se propriedades físicas da bateria, como a tensão e a impedância da bateria;
- 2. *Book-Keeping Estimation*: Utiliza-se corrente de descarga como a entrada e realiza a integração em relação ao tempo para calcular o SOC;
- Sistemas Adaptativos: Sistemas capazes de ajustar automaticamente o SOC para diferentes condições de descarga;
- 4. Métodos Híbridos: métodos que tem por finalidade unir benefícios de dois ou mais métodos de estimativa de SOC para obter uma otimização de desempenho. Em geral esses são métodos que utilizam da retro-alimentação, onde dados são coletados ao longo do tempo e inseridos de volta ao sistema, assim diminuindo o erro da predição de SOC.

	1	
Categoria	Método	
	Tensão de circuito aberto	
Medidas diretas	Tensão do terminal	
	Impedância	
	Book-keeping estimation	
Medidas indiretas	Contagem de Coulomb	
	Contagem de Coulomb Modificado	
	Redes Neurais	
Sistemas adaptativos	Lógica Fuzzy	
	Filtro de Kalman	

Tabela 3.1: Métodos matemáticos para calculo de SOC.

Na Tabela 3.1, tem-se a classificação dos métodos matemáticos mais comuns encontrados na literatura para estimativa do SOC a partir das divisões definidas anteriormente.

Deve-se notar que a Tabela 3.1 não é uma solução ortogonal, os sistemas adaptativos também podem utilizar de medidas diretas e indiretas para o calculo de SOC.

3.1.2 Estimação de SOH

Existem diferentes métodos para o cálculo do SOH, contudo o mais direto e confiável é realizar uma descarga até o completo descarregamento da bateria. Hoje, o principal método utilizado para a determinação do SOH é a submissão da bateria a um ciclo completo de carga e descarga para obtenção da capacidade atual, ou seja, na descarga avalia-se a quantidade de carga disponível na bateria (processo espontâneo). Apesar de preciso, este método não é vantajoso, pois além do tempo de análise ser longo, dependendo do valor da corrente elétrica utilizada, a bateria deve ser retirada de operação durante este período de avaliação. A seguir descreve-se sobre algumas metodologias existentes.

3.2 Métodos diretos

Esta denominação agrupa os métodos que utilizam medidas das variáveis das baterias, como a tensão, impedância e o tempo de relaxamento da tensão após perturbação com corrente. A maioria das relações entre as variáveis das baterias e o SOH dependem da temperatura. Por isso, paralelamente às medidas de tensão e impedância, a temperatura também deve ser medida. A principal vantagem do sistema de medidas diretas para determinar o SOH de uma bateria é que ele não precisa estar ligado continuamente à bateria. A medida pode ser realizada a qualquer momento, bastando ser conectado à bateria nesse momento.

Método baseado em medidas de impedância

Quando se determina a razão entre a tensão complexa e uma corrente complexa dado por:

$$V(t) = V_o \sin\left(\omega t + \phi_V\right) \tag{3.1}$$

$$I(t) = I_o \sin\left(\omega t + \phi_I\right) \tag{3.2}$$

Geralmente o resultado é uma grandeza complexa. A razão V/I é geralmente denominada impedância (Z). Esta grandeza não é sempre corretamente utilizada na literatura de baterias. Uma ferramenta poderosa para estudar processos em sistema eletroquímicos, incluindo os biológicos, as baterias e os capacitores é realizar medidas de impedância numa ampla faixa de frequências, o que se denomina de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – "*Electrochemical Impedance Spectroscopy*").

A impedância eletroquímica (ou impedância CA) de uma bateria caracteriza seu comportamento dinâmico, ou seja, sua resposta a uma perturbação externa, que pode ser um pulso de tensão ou corrente com uma pequena variação amplitude e mudanças de frequência. Em princípio, como perturbação, pode ser utilizado um sinal de qualquer tipo (onda senoidal, quadrada, degrau, etc.) em tensão ou corrente, mas, na prática, na maioria das vezes, utilizam-se sinais senoidais para se obter uma melhor interpretação do resultado. A impedância eletroquímica pode ser representada pelo módulo de angulo e fase e como qualquer sinal complexo, também pode ser analisado pela soma de valores reais e imaginários. A análise de parte real mais a parte imaginária é mais utilizada devido a facilidade de interpretação. Outro ponto importante é a amplitude da excitação imposta na amostra. O manual do galvanostato indica que a amplitude desse sinal deve ser maior que 10mV para que as medidas ocorram em condições lineares. Isso pode ser facilmente definido, já que a amplitude é definida pelo usuário. Isso faz com que a medida de impedância não seja dependente do sinal de excitação[19].

Quando se opera no modo galvanostático a indicação é para que o usuário escolha a

corrente máxima (I_{max}) que resulte em uma resposta de tensão do sistema na faixa de 10mV, em todas as frequências, visto que nas baixas frequências a impedância irá atingir um valor máximo.

Valores elevados de sinais de perturbações em corrente (vários Ampères) podem ser necessários para baterias de elevadas capacidades, onde os valores de impedância estão na faixa dos $m\Omega$. Os diagramas de impedância podem ser apresentados na forma utilizada por Bode (num eixo o módulo da impedância em escala logarítmica e no outro eixo a frequência e em outro gráfico o ângulo de fase contra a frequência) ou, mais frequentemente, na forma utilizada por Nyquist (parte imaginaria contra parte real). Neste último caso, os eletroquímicos geralmente desenham a parte imaginaria negativa no eixo ordenado, de tal forma que os loops capacitivos aparecem nos quadrantes superiores. Na Figura 3.4 é apresentado a forma geral de um diagrama de Nyquist para a impedância eletroquímica de uma bateria de chumbo-ácido de alta capacidade. Os valores indicados pelas setas correspondem às frequências nas quais foram realizadas as medidas. Para a obtenção deste diagrama é necessário seguir a sequência descrita na Seção (**2.6.1**), onde se define como um teste de espectroscopia de impedância deve ser realizado.



Figura 3.4: Diagrama de impedância de uma bateria chumbo-ácido de alta capacidade[20]

Tendo como base a Figura3.4 pode-se obter uma expressão análoga a lei de Ohm para definição do valor de impedância do sistema[20].

$$Z = \frac{V_0}{I_0} \measuredangle (\phi_V - \phi_I) = Z_0 \measuredangle \phi \tag{3.3}$$

Sendo assim a impedância pode ser expressa em termos de magnitude(Z_0) e fase (ϕ).

Estimativa combinada

Existem diferentes abordagens para estimar o SOH com base na variação de características da bateria:

• Estimativa baseada na capacidade:

Define o estado de saúde como a diminuição percentual da capacidade a respeito do valor nominal. Esta abordagem, contudo, desconsidera a função mais importante da bateria: a capacidade de arranque.

$$SOH_{c20} = \frac{C_r - C_{mn}}{C_n - C_{mn}} \cdot 100$$
 (3.4)

A indicação "r" indica a capacidade máxima atual da bateria. A "mín" é a capacidade mínima para a execução da atividade designada a bateria. E "n" é a referência dada pela capacidade máxima de uma bateria nova.

• Estimativa baseada em potência de arranque:

Considera o estado de saúde como a diminuição percentual da potência de arranque em relação ao valor nominal. Esta definição alternativa avalia a função primordial da bateria (o arranque) e pode ser mensurada a partir da resistência interna da bateria (característica diretamente relacionada à potência de arranque) ou realizando descargas de curta duração com corrente elevada.

$$SOH_{C20} = \frac{P_r - P_{min}}{P_n - P_{min}} \cdot 100 \tag{3.5}$$

A indicação "r" indica a potência atual da bateria. A "mín" é a potência mínima para a execução da atividade designada à bateria, e "n" é a referência dada pela potência de arranque de uma bateria nova.

3.3 Métodos indiretos

Coulomb Counting

Coulomb Counting [21] é um dos métodos mais comuns para estimativa de SOH. Este método consiste de duas etapas: a primeira etapa estima a capacidade total da bateria através da integral da corrente no seus terminais no tempo; na segunda etapa o valor de SOH é estimado através da divisão da carga calculada pela capacidade inicial informada

$$C_m(t) = \int_0^t i(t)d\tau \tag{3.6}$$

$$SOH(t) = \frac{C_m(t)}{C_n} \cdot 100\%$$
(3.7)

A capacidade C_m decresce com o aumento do número de ciclos de carga/descarga. Isso gera uma tendência negativa para os valores de SOH. A acurácia deste tipo de medição depende principalmente da acurácia dos instrumentos de medição utilizados. A temperatura da bateria também pode ser utilizada para diminuir os erros. Este método depende dos ciclos de carga/descarga da bateria, erros obtidos durante as medições vão se acumulando no método. Por isso, *Coulomb Counting* normalmente é utilizado em conjunto com algum outro método para retirar ruídos, como filtros de Kalman. O reinício do algoritmo em alguns momentos estratégicos pode ser utilizado para diminuir os efeitos de propagação do erro. Integrar a corrente da bateria no tempo possui requisitos computacionais baixos, o que torna esse método apito a ser utilizado em microcontroladores com recursos e energia limitados. A precisão da estimativa dada varia de acordo com o número de ciclos da bateria. Os testes estudados apresentam erro de 1% no 80 ciclo e 9% no 21° ciclo. Utilizando filtros de Kalman em conjunto, o erro da estimativa reside na faixa de 3%[22].

Método da Tabela de referência

O método utiliza uma tabela de referência, com os valores dos parâmetros medidos em condições de SOH conhecidas[23]. A precisão da determinação do SOH depende do número de valores armazenados na tabela e da precisão destes valores armazenados. Diversos parâmetros podem ser medidos para indicar a degradação de uma bateria, sendo os mais comuns o aumento da resistência interna da bateria e a diminuição da capacidade máxima da bateria. O primeiro parâmetro está diretamente relacionado com a capacidade de a bateria fornecer a potência necessária para o pleno funcionamento em determinada aplicação, como a partida de um veículo. A segunda característica é intrinsecamente relacionada a aceitação de carga pela bateria, uma vez que a degradação da mesma pode levar a sulfatação das placas, o que impossibilita a mesma quantidade de reações de quando a bateria estava em um estado de saúde mais elevado[17]. A partir do correto mapeamento da evolução do SOH em relação a um grupo de parâmetros específicos é possível ter uma "tabela-verdade" na qual se observa o valor do estado-de-saúde em função das características observadas.

$$SOH = f(R_{in}, C_m) \tag{3.8}$$

Uma das desvantagens deste método é que, mesmo para um único tipo de bateria, é impossível armazenar cada ponto da curva da FEM (Força Eletromotriz) para ter um valor preciso do SOC. Mesmo que muitos pontos da curva da FEM de referência sejam armazenados, o processo se torna cada vez mais complicado e caro que outros métodos disponíveis, sem oferecer vantagens significativas.

Métodos que utilizam o histórico da bateria

Estes métodos para determinar o SOH da bateria utilizam medidas de corrente e de integração de corrente. Estes métodos poderiam ser denominados como medidas da carga. Os dados da carga fornecida ou retirada da bateria juntamente com outros dados relevantes como a taxa de auto-descarga, a eficiência da carga/descarga, a temperatura e o histórico (vida cíclica) são utilizados como dados de entrada para o sistema que utiliza o denominado histórico da bateria. Estes métodos conseguem compensar efeitos como:

- Eficiência da descarga. Dependendo do SOH, da temperatura e principalmente da corrente de descarga I, só parte da energia armazenada na bateria é liberada. Os principais mecanismos que contribuem para a "eficiência" da descarga são a cinética das reações e os processos difusionais. O envelhecimento da bateria também influência a eficiência de descarga devido ao aumento da sua resistência interna;
- Auto descarga. Toda bateria, com o passar do tempo, perde gradativamente a carga armazenada nela, sem que esta energia perdida realize qualquer trabalho útil. Um equipamento que mede a carga fornecida ou retirada da bateria não pode determinar esta perda, pois não há uma corrente fluindo pelos terminais da bateria. A auto descarga da bateria depende fortemente da temperatura e do SOH;
- Perda de capacidade. A capacidade máxima da bateria, em Ah, diminui com o envelhecimento da bateria (com o aumento dos ciclos de carga e descarga). Esta perda de capacidade depende de vários fatores. Em geral, quanto mais a bateria é exigida, ou utilizada indevidamente (com sobrecargas e descargas profundas frequentes), maior e mais rápida é a perda de capacidade. Para determinar qual é a capacidade máxima num determinado momento, os sistemas que se fundamentam nos denominados métodos históricos, utilizam medidas de tensão.

3.4 Modelo de Trembley

Em 1963 Sherpherd[24] definiu um modelo matemático de descarga para baterias de chumboácido baseado em uma série de suposições relacionadas a química e a fabricação de um acumulador, para que fosse possível o desenvolvimento de um acumulador ótimo, com condições mínimas de peso e volume para a marinha americana. Esse modelo contém algumas premissas básicas como [16]:

- Temperatura constante
- Resistência interna constante

- corrente de descarga constante
- Queda de tensão dividida em três fases

O modelo era definido pela equação de descarga 3.9:

$$E = E_s - K(\frac{Q}{Q - it})i - Li + Ae^{\frac{-Bit}{Q}}$$
(3.9)

Essa equação resultou numa curva de descarga mostrada na figura 3.5.



Figura 3.5: Curva de descarga do modelo de Shepherd [24].

Onde E é o potencial da célula durante a descarga, E_s é o potencial base da bateria, K a inclinação da curva de polarização, Q a capacidade por unidade de área, i é a densidade de corrente aparente, t o tempo de descarga, L a resistência interna da célula e finalmente A e B que são constantes empíricas calculadas para determinar a queda de potencial inicial e são adequadas na maioria das situações.

A curva de carga pode ser encontrada apenas revertendo os sinais de alguns termos. Ela é definida por 3.10:

$$E = E_s + K\left(\frac{Q}{Q - it}\right)i + Li - Ae^{\frac{-Bit}{Q}}$$
(3.10)

A descrição detalhada de como os parâmetros foram obtidos pode ser encontrada em [24].

Mesmo com o modelo de Shepherd sendo utilizado em situações de carga e descarga ele entra em um *loop* algébrico em determinadas situações assim como tem uma instabilidade de simulação[25].

Para a solução do problema encontrado, Trembley[25] propôs um modelo onde a única variável de estado é o SOC do acumulador, que é utilizada para determinar a tensão não linear da bateria, para conseguir reproduzir curvas de carga e descarga da maioria dos fabricantes de baterias e de quatro principais tipos de química: Chumbo-ácido, íon de lítio, Níquel- Cadimo e Níquel-metal-hidreto. O modelo proposto por Trembley, é baseado em um circuito elétrico composto por uma combinação de uma fonte de tensão em série com uma resistência,gerando uma corrente constante como mostrado na figura 3.6.



Figura 3.6: Modelo de circuito equivalente proposto por Trembley [25]

Esse modelo tem as mesmas características para a carga e a descarga e sua tensão de circuito aberto é calculada através dde (3.11).

$$v = E_o - K(\frac{Q}{Q - it})i - Ri + Ae^{-Bit}$$
(3.11)

na qual:

- $\bullet \ v$ é a tensão da bateria no instante de tempo calculado
- E_o é a tensão de circuito aberto

- R é a resistência interna
- i é a corrente no instante de tempo calculado

Esse modelo é baseado em algumas suposições, similares ao modelo de Shepherd[24]:

- A resistência interna é constante
- os parâmetros são deduzidos pela curva de descarga e eles são considerados os mesmos durante a carga
- A capacidade do acumulador não muda com a amplitude da corrente
- a temperatura não afeta o comportamento do modelo
- A auto-descarga da bateria não está representada
- A bateria não tem efeito de memória

A extração dos parâmetros é realizada através de três pontos da curva de descarga. P1, P2 e P3 representados na figura 3.7.



Figura 3.7: Curva tipica de descarga utilizada no modelo Trembley

O modelo de Trembley tem uma acurácia bem precisa em baterias novas, porém quando olhamos o envelhecimento da bateria, sua curva de SOC altera ao longo do tempo, algo que inviabiliza sua utilização com baterias já em uso.

3.5 Modelo de Neves

Em 2018, Neves[18] definiu em sua dissertação de mestrado um modelo híbrido de baterias para que pudesse, a partir dele, estimar o SOC. No modelo se entra como variável a corrente de entrada, em seguida determina-se o SOC da bateria e o utiliza como entrada em um circuito equivalente, previamente parametrizado.

Para obter o modelo, foi realizada uma adaptação do modelo de Rakmatov-Vrudhula[23] que define:

$$\alpha = \int_0^L i(t)dt + 2\sum_{m=1}^\infty \int_0^L i(t)e^{-\beta^2 m^2(L-\tau)}dt$$
(3.12)

onde α e β representam respectivamente a capacidade máxima de carga da bateria e a velocidade de difusão das espécies eletroativas no eletrólito. Esses parâmetros são estimados a partir de dados experimentais. A equação 5.6 relaciona a capacidade máxima da bateria com a corrente i(t) de descarga. No lado direito da equação, o primeiro termo é a carga total entregue pela bateria à carga externa, e o segundo é a carga que não foi entregue, pois permaneceu indisponível. Em (3.11) a medida que o β aumenta o segundo termo tende a zero. Portanto um valor alto denota que a bateria é praticamente uma fonte ideal (carga total consumida pelo sistema é igual a capacidade da bateria, definida por α). Por outro lado, um valor pequeno indica que não foi utilizada toda a capacidade da bateria[23].

Apesar de ser um modelo preciso, ele não envole variáveis que representem o SOH da bateria, então esse modelo só deve ser utilizado para determinar o SOC de uma bateria nova.

A partir do modelo original de Rakhmatov-Vrudhula, Neves chegou a um modelo que consegue prever o estado de carga da bateria a partir de sua corrente de entrada com uma estimação de parâmetros com um erro inferior a 6%.

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

$$\sum(s) = \mathcal{L}[l(t) + u(t)] = L(s) + U(s) = \frac{1}{s}I(s) + 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{s + \beta^2 m^2}I(s)$$
(3.13)

A partir da equação 3.13 pode-se determinar uma função de transferência para o sistema e representa-la através de um diagrama de blocos como mostrado na figura 3.8.



Figura 3.8: Diagrama de blocos representando a função de transferência de Neves [18].

A partir de um estudo de parametrização e validação de modelo o trabalho chegou a um modelo híbrido que rastreia o SOC da bateria e suas respostas dinâmicas, baseandose apenas na corrente de entrada. Ele consegue determinar o SOC da bateria a partir da corrente de entrada (I_{bat}) e implementar esse parâmetro como entrada para o circuito elétrico equivalente onde estão parametrizadas as características dinâmicas e a resposta transiente do acumulador. Porém não levando em conta o envelhecimento. O modelo híbrido está representado na Figura 3.9

Assim como no modelo de Trembley, Neves não levou em consideração o envelhecimento do acumulador ao longo do tempo, apesar de conseguir uma boa precisão para determinação do SOC da bateria, ele apenas levou em consideração baterias novas. Quando a capacidade atual da bateria varia muito com seu envelhecimento o modelo se torna impreciso.



Figura 3.9: Modelo hibrido criado por Neves.[18]

3.6 Modelo Onori

Em 2012 Oniri[26] propôs um método para detectar o envelhecimento em baterias de lítio com o intuito de quantificar a degradação da bateria sob condições de operação me campo. Pois é de comum conhecimento que a tempo de vida útil da bateria em aplicações automotivas é crítico para garantir a durabilidade e performance desejada.

Para a predição do tempo de vida da bateria, Onori define um mapa com um fator de severidade que inclui variáveis relacionada a dinâmica da bateria, entradas externas, fatores conhecidos de envelhecimento, entre outros. Com isso, Onori determinou que o progresso de envelhento pode ser dado Por (3.14).

$$\sigma(\theta) = \frac{\theta_o - \theta}{\theta_o - \theta_f} = \frac{S_o - S}{S_o - S_f}$$
(3.14)

Onde σ é o dano medido da bateria, que varia entre 0 e 1, sendo 0 uma bateria nova e 1 uma bateria em fim de vida e S é o valor de capacidade medido. No modelo de Onori foram considerados os dois fatores mais danosos a bateria que seriam a temperatura da bateria e a profundidade de descarga[27]. A partir disso foi coletado um *drive cicle* de um veiculo híbrido padrão apresentado na Figura 3.10.



Figura 3.10: Corrente típica de utilização durante um ciclo de trabalho em uma bateria.[26]

Considerando que fabricantes de bateria consideram a vida da bateria como uma variação de Ampére-hora ao longo de sua vida, como definido em 3.15. Em que $I_n(t)$ é o ciclo nominal da bateria com condições normais de operação e a integral representa a concatenação da corrente I(t) ao longo de toda vida da bateria e

$$Ah - throughput_{nominal} = \int_{0}^{EOL} |I_n(t)| dt$$
(3.15)

Onori considerou um fator de severidade σ , que é apresentado em 3.16.

$$\sigma(DOD, T_{bat}) = \frac{Ah - throughput_{nominal}}{\int_0^{EOL} |I_n(t)| dt}$$
(3.16)

Um fator de severidade maior que 1 representa que a bateria está envelhecendo sob condições elevadas de severidade em relação ao esperado. A partir dessas informações Onori[28] realizou vários ciclos de carga e descarga em uma bateria de exemplo, com diferentes valores de temperatura e de profundidade de descarga(DOD). Com isso a influência da temperatura e da profundidade de descarga pode ser facilmente observada no Figura 3.11 na qual é apresentado o gráfico do fator de severidade em função da temperatura e do DOD.



Figura 3.11: Fator de severidade em função da temperatura e da profundidade de descarga em baterias[26].

Com a validação do fator de severidade, Onori chegou a um modelo de Ampére-hora de saída de uma bateria através da Equação 3.17.

$$Ah_{ref} = \int_0^T \sigma(DOD, T_{bat}) |I_{bat}(t)| dt$$
(3.17)

E assim foi gerado um esquemático baseado em modelo para estimar o estado de saúde da bateria, através de dados experimentais. O esquemático criado por Onori pode ser visualizado na Figura 3.12.



Figura 3.12: Esquemático do modelo de Onori[26].

Apesar do modelo de Onori tem indicações de funcionamento bem positivas ele é um modelo desenhado para baterias de Íons de lítio e não há indicações de que o mesmo pode funcionar em outras tecnologias de baterias. Outra quesito a ser considerado é que o fator de severidade utilizado foi fornecido pelo fabricante da bateria e não validade em laboratório. Por último esse modelo trouxe muita contribuição para a sequência deste trabalho pois deixou claro e comprovado que a temperatura é de fato um fator crucial no envelhecimento da bateria, bem como a profundidade de descarga utilizada ao longo da vida útil[27].

3.7 Considerações finais

Neste capítulo foi possível conhecer alguns modelos existentes e o funcionamento dos mesmos. Porém, para o fim desejado nesse trabalho, tais modelos não podem ser utilizados pois não se adaptam ao envelhecimento da bateria e ao passar do tempo o erro destes é cada vez maior. Sendo assim, não é possível utilizá-los pra predizer a vida da bateria em conjunto com o estado de carga instantâneo da mesma. A partir disso uma metodologia foi desenvolvida para permitir a criação de um novo modelo que levasse em consideração fatores de envelhecimento assim como a precisão já conhecida para o cálculo do SOC.

Capítulo 4

Materiais e métodos

Para que todos os ensaios e procedimentos mencionados na metodologia e revisão bibliográfica possam ser realizados, são necessários vários equipamentos de laboratório compatíveis com o nível técnico e de precisão que serão submetidos. Entre as máquinas e aparelhos à disposição é importante destacar: Acumulador, Módulos cicladores, Galvanostato, Banhos térmicos e o Medidor de resistência interna.Em adição também serão relatados os métodos possíveis de utilização desses materiais e aparelhos, de maneira a auxiliar nesta pesquisa.

4.1 Materiais

4.1.1 Acumulador

Para a realização dos ensaios serão utilizados acumuladores automotivos de chumbo-ácido Moura. O acumulador tem 70Ah de capacidade nominal (Cn), 12,8V de tensão nominal(Vn), peso de aproximadamente 14kg, e uma resistência interna de 0,018Ω.

4.1.2 Cicladores Digatron

Para ensaios de envelhecimento deste trabalho, onde são realizadas cargas, descargas e testes de capacidade, serão utilizados módulos cicladores programáveis chamados de Digatron, fabricados pela *Digatron Power electronics*, uma empresa especializada nesse tipo de equipamento. Eles possuem a capacidade de impor tensão e corrente na bateria de maneira a controlar os parâmetros de carga e descarga, sendo sua precisão de 0,1V e 0,01A. Assim será possível envelhecer a bateria, apenas programando o equipamento para seguir a norma de envelhecimento escolhida. O Digatron também possuí correntes que variam de 0 a 60A, tensão que opera na faixa de 5 a 60V e um sistema de aquisição de dados com taxa de aquisição mínima de 50ms.

4.1.3 Galvanostato e Potenciostato VSP

O Galvanostato/Potenciostato VSP trata-se de um dispositivo eletrônico capaz de controlar a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica. Ao realizar este controle, este dispositivo atua como um catalisador ou inibidor de reações eletroquímicas, sendo possível controlar, através do potencial elétrico, estas reações. Além disso, este dispositivo possui 3 canais, onde um possui funcionamento como fonte de tensão, outro como fonte de corrente e o terceiro como sensor de referência. Diversos testes podem ser realizados utilizando este dispositivo tais como: testes eletroquímicos, potenciometria, voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, dentre outros. Seus processos de carga e descarga estão limitados a uma faixa de tensão de até 20V e uma limitação de corrente de até 250mA, tendo seu registro de dados realizado pelo Software "EC Lab". Neste trabalho o galvanostato será utilizado para realizar o cálculo de capacidade via espectroscopia de impedância.

4.1.4 Multimetro FLUKE 289 TRUE RMS

O Fluke 289 TRUE RMS trata-se de um multímetro digital de alto desempenho, projetado para auxiliar em problemas complexos em eletrônica, automação, distribuição de energia e equipamentos eletromecânicos. Tem faixa de operação de 50.000mV a 1000,0V compreendendo uma faixa de precisão de 99,97% para tensão em nível DC e 99,6% em nível AC. Esse modelo tem alta precisão na medição de resistência interna de baterias, através de pontas de prova especificas que devem ser posicionadas nos terminais do objeto medido. O Fluke possui um periférico que transmite dados em tempo real via *bluetooth* ou Wi-Fi, caso não se utilize o acessório, ele consegue fazer aquisições com taxa de amostragem de 50ms e 16Gb de memoria. Este multímetro irá medir a resistência interna das baterias durante os experimentos.

4.1.5 Banhos térmicos

Os banhos térmicos tratam-se de plataformas, com temperatura controlada, onde as baterias são testadas de maneira que permanecem com 80% de corpo imerso em água, assim garantindo uma homogeneidade térmica no eletrólito. No banho; é possível fazer o controle de sua temperatura bem como da altura da coluna de água com referência aos polos da bateria. Os banhos térmicos disponíveis irão ser utilizados para manter a temperatura desejada nas baterias durante os ensaios realizados para o objetivo deste trabalho.

4.2 Metodologia

Para realizar o trabalho, algumas etapas serão realizadas de maneira sequencial. O inicio será a realização de uma série de experimentos preliminares que irão determinar e aperfeiçoar a maneira de utilizar cada equipamento, definir sua importância e necessidade para ensaios futuros, além de testar as normas de envelhecimento presentes na literatura. Após a realização desses ensaios será definido o método de envelhecimento que será utilizado nesse trabalho, a fim de obter os resultados desejados. A partir da definição dos métodos será feita uma modelagem do processo de envelhecimento do acumulador escolhido, para que a mesma possa ser verificada e reproduzida caso necessário.

Com todas as definições e ensaios prévios realizados, os ensaios completos propostos serão realizados utilizando os equipamentos disponíveis e a metodologia previamente definida. Após a conclusão dos ensaios, os dados foram coletados e uma análise foi realizada, a fim de obter conclusões sobre os mesmos, gerar um modelo para a bateria em utilização e possivelmente alcançar o objetivo final de se ter um modelo de predição de SOH para a bateria. A sequencia do trabalho será:

- Revisão da literatura para identificar modelos existentes de acumuladores de chumboácido;
- Avaliação comparativa dos modelos existentes;

- Ensaios preliminares e de validação;
- Desenvolvimento dos ensaios de envelhecimento;
- Ensaios de envelhecimento e geração de banco de dados para modelo;
- Análise de resultados;
- Desenvolvimento e obtenção de modelo de acumulador;
- Verificação do modelo obtido.

Para a realização dos experimentos, alguns métodos de envelhecimento precisaram ser seguidos, para obtenção de resultados precisos e confiáveis. Os mesmos estão descritos a seguir.

4.2.1 Métodos de envelhecimento

Existem várias metodologias para se envelhecer uma bateria. Para a realização desse trabalho três métodos foram levados em consideração. A norma de referência brasileira ABNT-15940, a norma europeia EN 50342 e a norma americana para baterias automotivas de chumbo-ácido SAE J2801. Os procedimentos utilizados em cada uma dessas normas tem características distintas, descritas a seguir.

Seção 6.6 da norma ABNT-15940[14]

Essa norma é a mais comum no mercado brasileiro. Como a maioria das normas ela está divida em ciclos até que o ponto de fim de vida seja atingido ou até o final da ultima etapa da mesma, que é o critério para que ela possa ser utilizada no mercado. O procedimento é dividido em repetições de ciclos de envelhecimento, onde cada ciclo de envelhecimento é composto de:

- 1. (a) Descarga de 18 segundos, 25 A;
 - (b) Carga de 30 minutos, 14,2V, máximo de 25A;
 - (c) Descarga de 15 minutos, 3 A;

- (d) Carga de 30 minutos, 14,2V, máximo de 25A;
- (e) Descarga de 18 segundos, 25 A;
- (f) Carga de 30 minutos, 14,2V, máximo de 25A;
- (g) Descarga de 15 minutos, 3 A;
- (h) Carga de 30 minutos, 14,2V, máximo de 25A;
- (i) Descarga de 15 minutos, 3 A;
- (j) Carga de 29 minutos e 24 segundos, 14,2V, máximo de 25A;

Após as seis repetições do procedimento acima se realiza o segundo passo do ciclo:

- 1. Descarga de 10A por 15 minutos;
- 2. Carga de 25A, com a tensão de 14,2V por 255 minutos

Quando o segundo passo está finalizado, se repete tudo por mais 4 vezes. Após essas 4 repetições temos uma etapa completa. Se deverá realizar 4 etapas completas, que ao fim, representarão o fim da vida útil do acumulador chumbo-ácido.

Para finalizar, se realiza uma descarga de 15 minutos de 10A e uma recarga de 120 minutos com tensão de 14,2V e 25A.

Outras observações importantes que devem ser seguidas são:

- Um tempo de não mais de 10 segundos será permitido entre a transição de uma etapa de carga para uma de descarga e vice-versa;
- Após a realização dos passos acima a bateria deve permanecer em circuito aberto por um período entre 28 e 33 horas no mesmo banho anteriormente mencionado;
- Após o descanso, a bateria deve ser descarregada usando uma corrente de 200 A até que a bateria atinja uma tensão de 7,2 V ou por um tempo máximo de 10 segundos.

O teste será considerado completo se alguma das condições ocorra:

- A corrente de carga da bateria seja maior que 15A em qualquer etapa de carga;
- A bateria falhe em manter uma tensão de pelo menos 7,2V nas etapas de descarga;

• A tensão da bateria chegue a menos de 12V ao fim do período de repouso.

Para a bateria ser homologada ela deve percorrer todas as quatro etapas de teste sem atingir nenhum critério de falha, em qualquer parte do teste. Nas tabelas 4.1 e 4.2 é apresentada de maneira mais clara a metodologia do ensaio, sem as repetições.

Açao	Limite	Tempo
	Passo 1	
Descarga	25A	18s
Carga	25A/14,2V	18s
Descarga	3A	15s
Carga	25A/14,2V	18s
Descarga	25A	18s
Carga	25A/14,2V	18s
Descarga	3A	15s
Carga	25A/14,2V	18s
Descarga	3A	15min
Carga	25A/14,2V	29min

Tabela 4.1: Detalhamento ABNT-15940 - Passo 1

Tabela 4.2: Detalhamento ABNT-15940 - Passo 2

		Passo 2	
-	Descarga	10A	15min
	Carga	25A/14,2V	255min

Em adição, a norma solicita que o ensaio inicie com uma bateria nova e completamente carregada, a 40 graus Celsius, o tempo de troca entre carga e descarga seja menor que 10 segundos e o nível da água a pelo menos 75% da altura do elemento.

Seção 3.1 da norma SAE-J2801[12]

Este padrão de envelhecimento simula serviços automotivos quando a bateria opera em um sistema de recarga com tensão regulada. Este teste submete a bateria a ciclos de carga e descarga similares aos encontrados em serviços automotivos e está dividido em etapas, assim como os padrões já apresentados neste documento. Os procedimentos para obtenção de um ciclo de envelhecimento completo constam a seguir:

 A bateria deve ser mergulhada em um banho térmico com temperatura regulada a 75 Graus Celsius;

- A altura do nível de água não deve ser maior que 75% do total da altura da bateira;
- Descarga de 4 minutos, 25A;
- Carga de 10 minutos, 25A, 14,8V;
- A bateria é continuamente envelhecida por um período de 100 horas;
- A bateria permanece por um período entre 60 à 72 horas em circuito aberto em 75°C no banho térmico;

Algumas observações importantes devem ser lembradas. A bateria só deve passar no máximo 10 segundos entre ciclos de carga e descarga, além de que seu critério de falha é 7,2V enquanto estiver em uma descarga, que dure até 30 segundos, após dois períodos de teste de 100 horas. Além de que o procedimento de ciclagem da norma é feito até certo ponto de falha para a homologação do acumulador em uso e não até seu fim de vida.

Seção 9 da norma EN 50342[13]

Esta norma é a mais comum no mercado americano. Este padrão aplica-se a baterias de armazenamento utilizadas em veículos de combustão, sendo também utilizada como fontes de energia para dispositivos internos auxiliares dos motores de combustão. Assim como a maioria das demais normas, ela também está dividida em ciclos até que o ponto de fim de vida seja atingido ou até o final da última etapa da mesma, que se trata do critério para que ela possa ser utilizada no mercado. O procedimento consiste em um ciclo de envelhecimento composto por cargas e descargas sucessivas até que o valor chamado de CR (*charging ratio*) seja maior que 1,08. O CR da bateria pode ser calculado da seguinte maneira:

$$CR = \frac{C_{rch}}{C_n} \tag{4.1}$$

Sendo CR o *Charging ratio* desejado, C_n a capacidade nominal e C_{rch} a capacidade da bateria recarregada.

Cada ciclo de envelhecimento da EN50342 segue a sequência:

- A bateria deve ser colocada em um banho térmico com altura da coluna de água entre 15mm à 25mm acima da superfície de água à +40°C.
- 2. Aplica-se uma descarga de 2 horas, com corrente de $5I_{20}$.
- 3. Aplica-se uma carga de 5 horas, com corrente de $5I_{20}$.
- 4. Caso o valor CR seja atingido, o teste é encerrado. Caso contrário, após um intervalo de descanso de 1 hora repete-se os passos "2" e "3" até que o critério de parada seja atingido.

4.2.2 Considerações finais

Neste Capítulo foram expostos várias normas para envelhecer baterias, baseada nas fundamentações teóricas, que pudessem gerar dados experimentais para a construção de um modelo experimental diferente dos encontrados na literatura. Bem como os equipamentos a disposição para a realização dos ensaios de envelhecimento, proporcionando a oportunidade de envelhecer a bateria da maneira mais adequada ao clima tropical no qual o modelo será utilizado.

Capítulo 5

Modelo proposto

Para o desenvolvimento deste trabalho nesse capítulo é proposto um modelo de envelhecimento de bateria com base nos objetivos almejados. Esse modelo será baseado em entradas de corrente temperatura e capacidade e deverá ter um circuito equivalente de saída, bem como uma estimativa de tensão de circuito aberto nos terminais da bateria, tensão em carga, resistência interna, estado de carga e estado de saúde. O modelo estimará as variáveis em questão a partir de dados experimentais que serão obtidos em laboratório sob condições controladas.

5.1 Premissas

O modelo proposto neste trabalho deverá seguir algumas premissas que irão servir de base durante o planejamento e desenvolvimento experimental. As premissas serão utilizadas para estabelecer as condições iniciais do modelo.

A principal premissa do trabalho é que o modelo proporcione uma estimativa fiel a realidade de utilização de uma bateria chumbo-ácido em um ambiente tropical, funcionando em estado parcial de carga e em veículos com a tecnologia *start-stop*. A partir dela foram definidas outras premissas que serão tomadas como base no desenvolvimento do trabalho. Sendo elas descritas a seguir

- O modelo deverá conter um circuito elétrico equivalente da bateria.
- A temperatura deverá ser uma variável de entrada do modelo.

- Os dados obtidos deverão ser correlacionados com dados de campo.
- O desenvolvimento será feito a partir de uma bateria de chumbo-ácido de 70Ah.

5.2 Parâmetros do modelo

Com as premissas bem definidas, um modelo genérico de bateria foi definido. Será um modelo de blocos, onde um sistema de controle em tempo real irá gerar informações, previamente obtidas por via de experimentos ou medições instantânea, que alimentarão o circuito elétrico equivalente, que irá proporcionar uma estimativa do atual estado de carga da bateria. Dentro do sistema de controle também será estimado o atual estado de saúde, a tensão de circuito aberto e a resistência interna da bateria.

Dados experimentais

Para o devido armazenamento dos dados gerados em laboratório, serão utilizadas *look up* tables(LUTs), essas tabelas são capazes de interpolar ou extrapolar curvas a partir de pontos medidos. Nesse trabalho será utilizada a interpolação para que a variação do modelo fique dentro da margem de operação da bateria no mercado nacional Brasileiro. A ferramenta LUT permite que a interpolação seja linear ou polinomial e a partir da entrada define instantaneamente uma saída a partir dos dados experimentais.

Envelhecimento

Para o controle do envelhecimento da bateria será utilizado um automato, que irá receber o valor de corrente que está passando pela bateria e determinar se a bateria está em carga, descarga ou repouso e assim determinar a profundidade de descarga da bateria, bem como quando a bateria completa um ciclo de carga e descarga, para que seu envelhecimento seja registrado. Apesar do envelhecimento da bateria ser um processo linear, os experimentos em laboratório e medições ocorrem de maneira discreta. Sendo assim, uma saída discreta para o Automato tem maior sintonia com os dados experimentais representando as LUTs de maneira mais adequada.

Estado de saúde

O estado de saúde da bateria deverá ser estimado a partir de uma função matemática que confrontará os dados em tempo real com as medições de capacidade feitas em laboratório e terá como resultado um valor percentual entre 0 e 100. Esse valor irá representar o SOH da bateria dentro do padrão automotivo, onde ela será considerada em fim de vida ao atingir $0, 8C_n$. Ele também irá servir de entrada para o modelo de Neves que calcula o estado de carga ad bateria.

Estado de carga

Para o estado de carga será utilizado o modelo criado por Neves [18]. Esse modelo precisa de algumas entradas que serão alimentadas pelo sinal de corrente que está passando no sistema e um coeficiente de capacidade, denominado α que será alimentado pela valor percentual de capacidade calculado a partir da LUT de capacidade e quantidade de ciclos.

Circuito equivalente

Nos estudos preliminares para as baterias chumbo ácido disponíveis foram realizadas espectroscopias de impedância para baterias de 70Ah e um diagrama da carregada e descarregada foi obtido. Como explicitado na seção 3.2, cada loop no diagrama representa uma propriedade capacitiva da bateria, porém experimento realizado e explicitado na seção 6.1.4 não houve um loop capacitivo relevante, sendo assim o modelo irá utilizar um circuito equivalente de bateria, composto por uma fonte de tensão variável que representa a bateria, uma fonte de corrente que representa a corrente que está sendo drenada pela carga ou inserida na bateria através de um carregador e uma resistência representando a resistência interna, como mostrado na Figura 5.1.



Figura 5.1: Circuito equivalente de bateria com sensor de corrente e possível carga conectada.[Autoria própria]

5.3 Entradas e saídas

De maneira genérica o modelo terá como entrada um sinal de temperatura, capacidade inicial (C_n) e corrente. Deverá ele estimar as saídas de tensão de circuito aberto, tensão nos terminais da bateria, resistência interna, estado de saúde e estado de carga. Matematicamente podemos descrever o sistema a partir de uma série de funções, apresentadas a seguir.

A capacidade atual da bateria será estimada a partir da LUT de capacidade e da temperatura instantânea que influência diretamente no desempenho da bateria. A temperatura precisa ser incluída por ser um fator determinante no desemprenho da bateria, ela foi uma variável constante durante os ensaios de laboratório, onde será controlada, porém em campo é um valor variável e precisa ser levado em conta durante todo o período de vida da bateria. A temperatura é inclusa nas diversas funções pelo fato de que todo o sistema tem uma dependência estatística não causal em relação a temperatura, ou seja, qualquer alteração nela gera uma mudança no valor de capacidade, por exemplo, mas uma variação de capacidade não modifica a temperatura.

$$C_{ins}(t) = f(ciclos, T(t)) \tag{5.1}$$
Sendo **ciclos** a quantidade de vezes que a bateria passou pelo processo de carga e descarga por completo, onde cada ciclo é composto por uma descarga de 50% de profundidade de descarga mais a recarga completa. O estado de saúde, baseado no padrão automotivo, será representado por

$$SOH(t) = \frac{C_{ins}(t) - (0, 8C_n)}{0, 2C_n}$$
(5.2)

Onde 80% da capacidade nominal é reduzida da capacidade instantânea e dividido por 0.2 da capacidade nominal para encontrar o valor percentual da capacidade, considerando que 80% da capacidade nominal é o fim de vida útil da bateria.

A resistência interna e tensão de circuito aberto serão representadas por

$$R_{in}(t) = f(SOH(t), T(t)) \tag{5.3}$$

$$OCV(t) = f(SOH(t), T(t))$$
(5.4)

Ambas as funções estão implementadas nas LUTs de capacidade e de resistência, criadas a partir de dados experimentais, elas também levam em conta a variação de temperatura que altera a maneira que o sistema se comporta para estima-las. A nos terminais da bateria então pode ser determinada a partir de

$$V_{bat}(t) = f(R_{in}(t), ocv(t), i(t))$$
(5.5)

Por fim o SOC é calculado de acordo com o modelo de Neves, alimentado pelo SOH instantâneo da bateria.

$$\alpha(SOH(t)) = \int_0^L i(t)dt + 2\sum_{m=1}^\infty \int_0^L i(t)e^{-\beta^2 m^2(L-\tau)}dt$$
(5.6)

5.4 Diagrama de blocos

Com todas as equações de entrada e saída definidas, foi possível então montar o diagrama de blocos do modelo proposto. O diagrama é apresentado na Figura 5.2, onde os blocos amarelos representam as tabelas, o bloco verde representa as funções matemáticas, blocos na cor branca as constantes e o bloco roxo representa o autômato.



Figura 5.2: Diagrama do blocos modelo proposto.

A partir do diagrama de blocos criado, é possível realizar a implementação do mesmo em algum *software* de simulação para a verificação de sua funcionalidade.

A temperatura será inserida no modelo como uma constante, a se definir como entrada do sistema, que poderá variar ao longo do tempo dentro do modelo.

5.5 Considerações Finais

A partir do modelo proposto neste capítulo é possível fazer o desenho dos experimentos para encontrar os dados necessários para a implementação. Os experimentos que foram realizados serão descritos no próximo capítulo a fim garantir dados confiáveis para a o desenvolvimento do modelo experimental.

Capítulo 6

Desenvolvimento

Para a criação de um modelo que represente de maneira adequada o comportamento do acumulador ao longo do tempo, foi necessária a definição dos parâmetros de entrada e saída do modelo, para que assim os ensaios em laboratório resultassem em informações relevantes e precisas para alcançar o objetivo do trabalho. A partir disso, foi verificado que em campo a carga à qual a bateria está conectada necessita de uma tensão dentro de um intervalo de operação, bem como irá drenar uma quantidade de corrente do acumulador e muitas vezes essa corrente tem um comportamento variável ao longo do tempo. Essa troca de energia ocorre dentro de uma faixa de temperatura ao qual todo o sistema está submetido. Sendo assim, foi definido que o modelo terá como entrada a temperatura à qual o sistema está submetido e uma corrente de operação variável a ser determinada pela carga à qual a bateria está submetida. Como saída, foram analisados os principais parâmetros de interesse do usuário e do sistema. Sendo eles o estado de carga da bateria, C20, para que se possa planejar a sua utilização de forma adequada, a tensão de circuito aberto, OCV, e a resistência interna, R_i definem se o sistema irá inicializar e funcionar de maneira adequada. A partir destas grandezas, foi estimado o estado de saúde da bateria, que é de extrema relevância para que o usuário saiba identificar quando deverá realizar a troca. Tendo os parâmetros definidos, foi criado um planejamento experimental que pudesse fornecer todas essas informações de maneira precisa ao modelo.

6.1 Planejamento experimental

Todo o procedimento foi concebido a partir da disponibilização de um lote de teste com 9 baterias de 70Ah por Acumuladores Moura S.A. para a realização do estudo. Considerando a aplicação das baterias a serem testadas no mercado automotivo em cenário de utilização tropical, onde as temperaturas variam entre 10 e 50 graus Celsius, em média, no vão motor de um veículo padrão, foram escolhidas 3 temperaturas que representassem o vão do motor de um automóvel, sendo essas 20 °C, 30 °C e 45 °C. Essas são as temperaturas que representam a maioria das aplicações automotivas no Brasil, segundo o próprio fabricante. Então baterias do lote foram divididas em três grupos de três amostras, um para cada classificação de temperatura.

Para a melhoria na precisão e amostragem do experimento, todas as amostras em cada temperatura devem ser submetidas à mesma rotina de testes, e ao final uma média das três que ficaram na mesma condição de temperatura será considerada como um valor comum. O processo de fabricação das baterias tem uma variação muito pequena, de 0,5%, de acordo com o fabricante, e elas foram retiradas de um lote de 84 baterias, ou seja, o teste para as medições do modelo foi realizado em uma amostragem de 10,7% do conjunto.

Com a representatividade e condições de temperatura definidas, o próximo passo foi a definição dos ensaios elétricos e medições às quais as amostras devem ser submetidas. Para o envelhecimento, foi concluído que o procedimento utilizado seria o procedimento de ciclagem(carga e descarga) da norma SAE J2801, descrito no Capítulo 4. O procedimento via norma deve encerrar ao final de uma quantidade fixa de repetições ou ao atingir algum critério de falha. Como esse estudo visa medir a vida útil da bateria e não a quantidade de ciclos necessários para homologação no mercado, a quantidade fixa de repetições foi retirada e a bateria foi analisada até o fim de sua vida, ou seja, quando algum critério de falha for atingido.

Como a ciclagem é contínua e o processo de medição de certos parâmetros só pode ser realizado com a bateria fora de teste, definiu-se que seria feita uma coleta de capacidade, peso, resistência interna e tensão de circuito aberto a cada 3600 ciclos, que é um padrão utilizado no mercado automotivo, até o fim de vida dela. Essas medições forçam a parada da ciclagem, pois para medição de capacidade é necessária uma carga e descarga completa da bateria e a tensão de circuito aberto e resistência só podem ser medidas com a amostra desconectada do equipamento de ciclagem.

É importante ressaltar que a carga completa, que realizamos a cada 3600 ciclos, se dá em um período de 24 horas, porém antes de completar as 24 horas a bateria já não aceita mais carga e fica apenas recebendo uma corrente de flutuação, devido à imposição de tensão, causando aquecimento através da perda de energia dentro do acumulador causado pelo excesso de energia imposto. Quando isso se repete várias vezes o modo de falha provável da bateria é por sobrecarga, descrito no Capítulo 3, que causa a perda de água e o aumento da densidade do eletrólito, elevando a tensão de circuito aberto até determinado ponto onde a bateria falha ou sai do *range* de operação. Com isso em vista, sabemos que nosso ensaio estará forçando esse modo de falha às amostras. A falha por perda de água pode ser percebida ao analisar o peso da amostra, pois ocorre a evaporação de água desmineralizada contida no eletrólito.

6.1.1 Validação de conceitos

Antes da inicialização dos ensaios, alguns conceitos precisavam ser definidos para garantir a confiabilidade do resultado e comprovar que nossos ensaios iriam gerar dados dentro do esperado. Dentre os possíveis testes, foram escolhidos os que afetariam de maneira direta o nosso resultado, como sobrecarga, capacidade e perda de água.

Sobrecarga

Para validação do conceito de sobrecarga foi realizada uma descarga completa em uma bateria, seguindo o diagrama apresentado na Figura 6.1. A Figura 6.2 mostra a curva de carga em uma bateria completamente descarregada por um ensaio de capacidade. Pode-se perceber que a corrente fica aproximadamente igual a 0,1A após 10 horas de carga, onde a aceitação de carga do acumulador já está baixa, e a partir daí mantém uma pequena corrente de flutuação.

Após essa recarga, o peso da amostra foi medido e apresentou uma diferença de 96g em peso, valor equivalente à perda de água, provando assim o conceito de que a sobre-carga causa a perda de volume do eletrólito.



Figura 6.1: Diagrama elétrico com fonte de tensão para realizar sobrecarga na bateria.



Figura 6.2: Recarga de 24h com 16V em bateria inicialmente completamente descarregada.

Teste de capacidade

Para a descarga da bateria na realização do teste de capacidade, foi considerado o critério de falha padrão automotivo que é quando o acumulador atinge uma tensão de 10,5V. O tamanho da amostra nesse ensaio determina a corrente que deve ser utilizada para descarregá-la. Para a realização deste teste é drenada da bateria uma corrente constante calculada a partir da equação 2.10. O diagrama elétrico que representa esta descarga é apresentado na Figura 6.3. Uma descarga realizada em amostra de teste de 70Ah está em evidência na Figura 6.4.



Figura 6.3: Diagrama elétrico do ensaios de capacidade



Figura 6.4: Evolução temporal da tensão (linha vermelha) e corrente (linha verde) da bateria 01 do lote de teste durante a realização do teste de capacidade.

Descarga com variação de corrente

Sabendo que as baterias se comportam de maneira diferente para valores distintos de corrente de descarga, uma bateria de 80Ah foi descarregada em 6 regimes de corrente diferentes para a comprovação que uma bateria tem um comportamento distinto dependente da corrente de descarga, e de que descargas com correntes mais baixas rendem um melhor desemprenho da bateria quanto a sua capacidade. A Tabela 6.1 mostra os valores obtidos para as 6 baterias.

Corrente de descarga(A)	Capacidade obtida(Ah)	Tempo até descarga total(h)
5	78,76	15:33
10	75,5	7:39
40	$55,\!48$	02:14
46	50,95	1:06
53	49,80	00:56
60	46,11	00:49

Tabela 6.1: Correntes de descarga.

Pode se observar claramente um aumento exponencial entre os tempos de descarga de acordo com a corrente utilizada, uma elevação considerável também é percebida em relação a capacidade da bateria, onde quanto menor a corrente maior a capacidade do acumulador de fornecer energia.

Carga residual

Durante todo o procedimento de envelhecimento, a tensão da bateria e a corrente drenada da mesma foram monitoradas a cada segundo. As medições de resistência interna, capacidade e tensão de circuito aberto foram realizadas antes de uma pausa de 4 horas, com coleta a cada 15 minutos, para que a tensão pudesse estabilizar e a leitura das grandezas fosse condizente com o estado de repouso da bateria que se dá após o efeito de carga residual finalizado. O critério para que a tensão seja considerada estável é de que a variação entre duas medições seja menor do que 0,01V. O valor de 4 horas de pausa foi definido experimentalmente, em três amostras teste, e nelas a carga residual atingiu o critério acima com no máximo 03 horas de pausa. como pode ser observado nas Figuras: 6.5, 6.6 e 6.7.



Figura 6.5: Avaliação de tempo de pausa na amostra 01 - Estabilização em 02:45h.



Figura 6.6: Avaliação de tempo de pausa na amostra 02 - Estabilização em 03:00h.



Figura 6.7: Avaliação de tempo de pausa na amostra 03 - Estabilização em 03:00h.

Com estes resultados ficou claro que existe uma carga residual pós a recarga das baterias e que ela pode influenciar nas medições posteriores. Para que não ocorra esse risco durante este trabalho será feita uma pausa de 04 horas ao final de cada recarga para garantir que a carga residual não influencie no resultado final. O valor de 04 horas foi utilizado pelo fato de que na bateria que teve o maior valor de tempo de influência de carga residual obteve 03 horas de carga remanescente.

6.1.2 Métodos de envelhecimento

Como descrito na metodologia, existem vários procedimentos para envelhecer um acumulador. Para escolher o melhor método de envelhecimento, foi utilizada uma bateria de amostra, que não está no lote de ensaio, com capacidade de 45Ah para realizar a validação da metodologia utilizada na norma. Os modelos de envelhecimento escolhidos para as medições em amostra preliminar foram os propostos pela ABNT 15940 e pela SBA-S-0101. O método EN 50342 não foi testado, pois ele é baseado em uma norma europeia e realizados em temperaturas frias, que não são condizentes com a realidade do Brasil e sua realização no laboratório do ITEMM iria descaracterizar o teste.

Norma ABNT 15940

A verificação do método foi programada no Digatron exatamente como descrita na seção 3.2.1, e por questões de tempo e disponibilidade de equipamento, apenas um ciclo completo de envelhecimento foi realizado, o que foi suficiente para verificarmos os parâmetros desejados e o funcionamento do equipamento. Quando a corrente é analisada, percebemos um perfil dentro do esperado, onde houve uma imposição de corrente na amostra para descarga da bateria por um curto período de tempo e em seguida acontece a reposição da energia retirada da bateria, que é possível observar nos picos do gráfico, marcados em vermelho na figura 6.8, onde por alguns minutos o tempo da aceitação de carga da bateria é máxima, e assim se repete, durante todo o envelhecimento. Também é possível afirmar que quando temos descargas mais longas o tempo de aceitação de carga, com uma corrente mais alta é maior, sendo assim temos sempre uma proporcionalidade entre a quantidade de energia retirada e a aceitação de carga da bateria. Na figura 6.8 de corrente versus tempo, que é uma demonstração do comportamento da curva, para o procedimento ABNT 15940.



Figura 6.8: Medição de corrente segundo a norma ABNT 15904. Corrente x Tempo.

Em relação à tensão, o comportamento é o inverso em relação à corrente. Durante a carga temos um valor fixo, definido pelo usuário no equipamento Digatron, e na descarga, a tensão vai caindo lentamente. Isso se repete ao longo de todo o envelhecimento, até que em algum desses intervalos de queda de tensão, o seu valor atinja 10,5V, que implica na falha da amostra. O gráfico de tensão relativo ao processo contínuo de carga/descarga pode ser visto na Figura 6.9.



Figura 6.9: Medição de tensão segundo a norma ABNT 15904. Tensão x Tempo.

Após a realização de um ciclo de envelhecimento completo, composto por 3600 cargas e 3599 descargas, foi observado que a bateria sofreu algumas alterações. Dentre elas, foi possível notar o aumento da resistência interna de 1,2 Ω para 2,7 Ω , com medições do Fluke. Uma diferença de peso na amostra, de 14,900kg para 14,780kg, o que implica em perda de H_2O , que a longo prazo pode ser um modo de falha da bateria. Como a amostra ainda foi utilizada para outros ensaios, não foi possível realizar a abertura da mesma e analisar os efeitos internos, como oxidação da grade e sulfatação.

Norma SBA-S-0101

Um ensaio foi realizado segundo a norma SBA-S-0101, por meio do equipamento Digatron por sua necessidade de altas correntes. As imagens obtidas a partir dos experimentos estão apresentadas nas Figuras 6.10 e 6.11.



Figura 6.10: Medição de tensão segundo a norma SBA-S-0101. Tensão x Tempo.



Figura 6.11: Medição de corrente segundo a norma SBA-S-0101. Corrente x Tempo.

Como ensaios de envelhecimento tendem a estar sempre carregando e descarregando o acumulador ao longo do tempo, o comportamento de tensão funciona de maneira análoga à norma ABNT, onde temos para a descarga correntes fixas e a tensão em comportamento livre e na carga temos tensão fixa e corrente livre, que irá variar com a aceitação de carga da amostra.

A norma SBA tem sempre os passos de carga um pouco mais longos que o de descarga, para assim manter o balanço energético positivo e a bateria só atingir a tensão de 10,5V quando realmente estiver no final da sua vida útil.

Como na norma ABNT os resultados ficaram dentro do esperado, onde a amostra teve uma perda de água e um aumento de resistência interna. Também notou-se que a perda de água foi maior, pois saiu de 14,780kg para 14,400kg, o que comprova que as cargas mais longas exigem um consumo de água maior da bateria, devido à natureza da reação.

6.1.3 Espectroscopia de impedância

Para a obtenção de resistência interna mais precisa e sua comparação com os resultados obtidos no multímetro Fluke, o Galvanostato foi utilizado para calcular a impedância de uma amostra. A Impedância da amostra foi medida quando a bateria estava carregada e em seguida descarregada, para verificar se houve alguma alteração em sua resistência interna. Os passos da Seção 2.2.5 foram seguidos e na Figura 6.12 podemos observar que com a amostra descarregada a resistência interna é maior. Isso pode ser visto porque na espectroscopia o galvanostato emite ondas senoidais com frequências diferentes e mede a impedância que a bateria mostrou em cada uma delas. Dentro do espectro de frequência imposto a bateria de 45Ah o momento que a curva de impedância cruza a abscissa, ele está no seu valor puro de resistência e esse valor pode ser assumido como a resistência interna da bateria. O mesmo foi verificado com outras duas amostras, sendo uma de capacidade maior, 60Ah e outra de uma tecnologia de acumulador diferente, chamada de AGM, que tem seus separadores feitos de fibras de vidro. O resultado pode ser observado na Figura 6.13, que mostra a impedância em outros dois tipos de baterias descarregadas. É possível observar que os valores estão próximos dos obtidos para a bateria de 45Ah descarregada, que faz sentido, por serem todas baterias novas de chumbo-ácido.



Figura 6.12: Dados experimentais de impedância para bateria: (a)carregada e (b)descarregada.

Para medirmos a resistência do corpo de prova, baseado nos gráficos obtidos nos ensaios, precisamos analisar as curvas no instante em que o valo medido cruza o eixo horizontal. Nesse instante de tempo, o valor de impedância tem sua variável imaginaria, derivada da parte capacitiva do corpo de prova igual à zero. Então resta apenas o valor real da impedância, que é equivalente a resistência em ω do acumulador.



Figura 6.13: Dados experimentais de impedância para bateria 60Ah: (a)carregada e (b)AGM.

Esses resultados foram obtidos em baterias que não estão no lote de teste e tem capacidade diferente da empregada na proposta de modelo.

6.2 Experimentos

Com o procedimento e pontos de medição definidos, baseados na seção anterior, os experimentos finais para geração do banco de dados foram realizados. Para a criação do modelo de envelhecimento, foi definido que determinadas grandezas fossem monitoradas ao longo do envelhecimento da bateria. Elas foram medidas e utilizadas para compor o banco de dados que alimentará o modelo. Devido à impossibilidade de abrir o acumulador durante sua vida útil, foram acompanhados apenas os parâmetros externos como: capacidade atual, tensão de circuito aberto, resistência interna e peso.

O modelo de ciclagem definido foi o da seção 3.1 da norma SAE-J2801[12], onde ocorre uma descarga até 50% de SOC, com uma corrente de 40A e em seguida a bateria é recarregada com 60A até atingir 100% de SOC. Nessa programação em especifico, o SOC é baseado na ultima leitura de capacidade da bateria, realizada ao final de cada etapa de envelhecimento, composta por 3600 ciclos de carga e descarga e onde ocorrem as medições e reparametrização do sistema.

6.2.1 Ensaios de envelhecimento

Ao longo do envelhecimento, todas as nove baterias foram submetidas aos mesmos ensaios que seguiram o fluxograma da Figura 6.14. Baseado nessa rotina de testes, as amostras foram sempre submetidas às mesmas condições e pontos de medição.



Figura 6.14: Fluxogramas do ensaio de envelhecimento.

O critério de falha utilizado no fluxograma é o do padrão automotivo, ou seja, caso a bateria fique com uma capacidade menor do que 80% da nominal ou caso ela atinja uma tensão muito baixa durante a ciclagem e não seja capaz de continuar.

Ao final de todas às medições que foram realizadas ao longo do processo, chegamos aos resultados finais, que foram utilizados para a definição do modelo de bateria. Esses resultados podem ser resumidos em tabelas comparativas de capacidade, resistência interna, tensão de circuito aberto e peso.

6.2.2 Banco de dados

As nove amostras tiveram suas capacidades coletadas ao final de cada ciclo de envelhecimento, porém para otimizarmos o resultado e o modelo, foi feita uma média ponderada entre as baterias com mesmas condições de ciclagem e temperatura. As médias de capacidade, resistência interna e tensão de circuito aberto podem ser vistas nas Tabelas 6.2, 6.4 e 6.3 respectivamente.

Capítulo 6. Desenvolvimento

Etapa de envelhecimento	Média de cap. $20C^{o}C$	Média de cap. 30° C	Média de cap. 45° C
0%	69.25	69,93	68,14
20%	59,53	62,35	61,17
40%	55,48	60,04	58.96
60%	52.46	$52,\!39$	53,04
80%	41.72	39,48	$35,\!55$
100%	25,98	$25,\!35$	15,90

Tabela 6.2: Comparativo de capacidade.

Etapa de envelhecimento	Média de OCV 20°C	Média de OCV 30°C	Média de OCV 45° C
1	12,07	12,11	12,10
2	12,26	12,29	12,27
3	12,36	12,36	12,36
4	12,43	12,50	12,46
5	12,73	12,78	12,87
6	12,81	12,92	13,03

Tabela 6.3: Comparativo de OCV.

Etapa de envelhecimento	Média de Rin 20°C	Média de Rin 30°C	Média de Rin 45°C	
1	3,95	3,85	3,80	
2	3,80	3,73	3,88	
3	3,86	3,81	3,83	
4	4,20	4,18	4,12	
5	4,22	4,85	5,16	
6	4,79	6,30	4,02	

Tabela 6.4: Comparativo de Resistência interna.

Etapa de envelhecimento	Média de Peso 20°C	Média de Peso 30°C	Média de Peso 45°C	
1	20.382	20,397	20,155	
2	20,124	20,171	19,944	
3	19,723	19,771	19,559	
4	20,124	19,528	19,319	
5	20,171	19,274	19,066	
6	19,944	19,115	18,885	

Tabela 6.5: Comparativo de Peso.

Como a variável peso consta nas medições apenas para comprovar o elevado consumo de água e a falha por sobrecarga, foi criado um gráfico apenas para ilustrar a evolução do peso em cada temperatura, considerando uma média das três amostras. O gráfico pode ser visto na Figura 6.15.



Evolução da Massa

Figura 6.15: Comparativo de peso entre temperaturas

Os efeitos da perda de massa são relatados na seção 2.4.1, pois a perda de água ocorre devido a sobrecarga da bateria. Ela também pode ocorrer devido a altas temperaturas ambiente porém os efeitos são similares ao de quando ocorre a sobrecarga. A tensão de circuito aberto, apesar de ser influenciada consideravelmente pela perda de água e pela densidade do eletrólito, também sofre a influência de outros fatores não lineares ao longo de seu envelhecimento, então, a perda de peso pode não causar uma elevação do valor de tensão. Por exemplo, quando uma bateria está em processo de corrosão e tem contaminação do eletrólito, que é o acumulo de massa ativa no fundo do monobloco, causando uma mistura do mesmo com o eletrólito, a tensão aumenta e não houve influência da perda de água, assim como a oxidação dos polos gera uma variação de tensão.

Capacidade

Ao longo do envelhecimento pode-se perceber uma diminuição não linear nas curvas de capacidade. Os pontos de envelhecimento tem um decaimento que podem ser aproximados a uma curva em formato cúbico, onde são mais acentuados nas extremidades do gráfico. Os pontos de inflexão em todas as condições de temperatura estão sempre na faixa de 20% e 60% de SOH. Na Figura 6.16 pode-se observar a variação de capacidade entre todas as 9

amostras.



Figura 6.16: Comparativo individual de capacidade.

Isso pode ser claramente visto nas curvas da Figura 6.17, em que são apresentadas as médias das amostras. É possível observar que para temperaturas de 30°C e 45°C o decaimento de capacidade é mais lento. É perceptível que a temperatura mais alta favorece o funcionamento da bateria, porém na primeira medição de capacidade, com todas as baterias novas, elas ainda não sofreram envelhecimento e seus resultados são muito próximos e ao longo da vida útil o decaimento nas temperaturas mais altas se da de maneira mais lenta, causando assim que ao final de sua vida as baterias que foram submetidas a temperaturas mais altas terminaram os testes com uma reserva de capacidade maior do que as que foram testadas em temperaturas mais baixas.



Figura 6.17: Comparativo da média de capacidade entre as temperaturas.

Tensão de circuito aberto

A mesma análise gráfica foi feita para a tensão de circuito aberto. Essa porém teve um comportamento diferente, quase linear, onde seu valor aumentava ao longo do tempo à medida que a bateria envelhecia e perdia sua capacidade devido à sobrecarga causada pelas recargas constantes. As Figuras 6.16 e 6.19 ilustram o comportamento individual e da média das amostras em cada temperatura.



Figura 6.18: Comparativo individual de tensão de circuito aberto.



Figura 6.19: Comparativo da média de tensão de circuito aberto entre as temperaturas.

Resistência interna

Os valores de resistência interna tem um comportamento onde a variação até 50% de vida útil é muito próxima entre todas as temperaturas, mas a partir disso a diferença entre elas é cada vez maior. O comparativo entre as 9 amostras pode ser observado na Tabela 6.4. A média entre as amostras está disposto na Figura 6.20



Figura 6.20: Comparativo da média de resistência interna entre as temperaturas.

6.2.3 Criação do modelo

Com o banco de dados gerado, foi realizada a construção do modelo de envelhecimento da bateria chumbo-ácido. O modelo consiste de uma sequência de blocos, onde há uma corrente de entrada que estará sendo monitorada para a contagem de ciclos que determinam o ponto de envelhecimento da bateria. Também será considerada a capacidade da amostra e a condição climática à qual a bateria está submetida. Sendo assim, nossos parâmetros de entrada são: Capacidade Nominal(C_n), Temperatura(T) e Corrente drenada pela carga(i(t)).

A partir da quantidade de ciclos de envelhecimento, o modelo deve fornecer ao usuário uma estimativa de estado de carga, capacidade, resistência interna e estado de saúde em qualquer momento de sua vida.

O modelo também deverá ser capaz de analisar quando a bateria atingiu $0, 8C_n$ que indica que ela está fora da janela de uso para o ramo automotivo, que é o foco do trabalho. Porém, é valido que o modelo além de identificar quando o acumulador atinge seu valor limite de capacidade para um automóvel, mostre também o comportamento do acumulador após esse ponto, afinal baterias podem ser utilizadas em outras aplicações até que sua característica de reter energia seja perdida. Esse segundo ponto de SOH é identificado como o final de vida da bateria, ou seja, onde a bateria falhou em nosso teste de envelhecimento, que é um ponto onde ela além de estar com seus parâmetros nominais fora dos limites de uso, já não é mais capaz de absorver carga suficiente para qualquer tipo de aplicação, esse valor variou em torno de 20Ah.

6.2.4 Blocos para o modelo

A partir da premissa de entradas e saídas desejadas, o modelo foi criado por partes, representadas por blocos no *software Simulink*, onde cada uma tem sua devida função para que o conjunto represente a bateria por completo. Os blocos principais são descritos a seguir.

Bloco RV de Neves[18]

Para a determinação da tensão nos terminais da bateria, é necessário que se tenha o seu atual SOC. O SOC também irá servir para alimentar o nosso modelo de envelhecimento, pois ele fornecerá para o sistema como a bateria está ciclando, para que o nível de envelhecimento seja calculado.

Como o foco do trabalho está no desenvolvimento do modelo de envelhecimento, para o estado de carga foi utilizado um bloco já pronto, desenvolvido por Neves[18] em sua dissertação de mestrado. O funcionamento do bloco é descrito na Seção 3.5 e seu diagrama de blocos detalhado pode ser visto na Figura 6.21.



Figura 6.21: Modelo de SOC: diagrama de blocos desenvolvido por Neves[18].

O bloco apresentado na Figura 6.21 tem como entradas a corrente que está fluindo pelo sistema e o SOC inicial da bateria. A partir daí ele deverá gerar uma saída com o valor em porcentagem do SOC instantâneo. Para verificar o funcionamento do bloco utilizado, foi feita uma simulação isolada do mesmo, com uma corrente de entrada que deve drenar 50% de SOC e em seguida a bateria deve ser recarregada por um tempo maior que o de descarga para que as perdas sejam compensadas. O resultado da simulação do modelo em um ciclo de 50% de profundidade de descarga pode ser visto na Figura 6.22.



Figura 6.22: Simulação do modelo de Neves[18] com 50% de profundidade de descarga.

Ao simular o modelo de Neves, se tinha por expectativa a visualização de uma curva representativa do SOC mostrando que com correntes positivas a bateria vai perdendo carga gradualmente, em carga com o mesmo valor de corrente obtivesse a curva a recuperação de SOC um pouco mais lenta devido as perdas e que quando em repouso gerasse uma carga residual, que aumentaria o SOC da bateria levemente ao passar do tempo. Com o sucesso da simulação e a curva gerada de estado de carga dentro do esperado, o modelo de envelhecimento irá utilizar do bloco criado por Neves para o cálculo do SOC instantâneo do acumulador.

Look-Up Tables

Para que tenhamos a saída desejada, é necessário incluir no modelo o nosso banco de dados, para que ele seja capaz de estimar a saída desejada tomando como base as informações de entrada. Para alcançar o resultado desejado, foram criadas três *Lookup Tables*, que em essência são matrizes de dados que contêm itens que serão identificados a partir de uma informação de entrada. Como a variável de *peso* não irá entrar como parâmetro do nosso modelo, foram criadas tabelas contendo as informações de capacidade, resistência interna e tensão de circuito aberto, coletadas ao longo dos 6 ciclos de vida de cada conjunto de bateria. O *software Simulink* fornece uma ferramenta que pode ser preenchida em formato de tabela e realiza a interpolação de acordo com o polinômio selecionado pelo usuário. Neste trabalho, a interpolação cúbica é a mais adequada e define melhor o comportamento das medições, porque quando as *Lookup Tables* foram criadas, foram simuladas a interpolação cúbica, a quadrática e a ponto a ponto verificando que visualmente a cúbica representou da maneira mais precisa a curva dos dados de entrada.

O preenchimento da ferramenta pode ser observado na Figura 6.23, que exemplifica o preenchimento da variável capacidade ao longo dos ciclos das amostras. Na Figura 6.24 são apresentados os blocos do *Simulink* em que foram implementadas as *Lookup tables*.

Models:	Viewing "n-D Lookup Table" block data [T(:,;)]:				
🛅 ModeloNovo 🛛 🗸 🖨	Breakpoints	Column	(1)	(2)	(3)
Table blocks:	Row	<u> </u>	20	30	45
ET_C20_T	(1)	0	69.25666	69.93	68.14
🖻 🄄 LookUpTables	(2)	25	59.53	62.35666	61.17666
LT_OCV_T	(3)	50	55.48333	60.04333	58.96333
LT_Rin_T	(4)	75	52.46666	52.39000	53.04333
Repeating Sequence	(5)	100	41.72333	39.48333	35.55666
	Data Type: Rov	/: double 🚿	 Column: נ 	double ~ 1	able: doubl

Figura 6.23: *Look-up tables* para parametrização do sistema em relação à capacidade e resistência interna.



Figura 6.24: Blocos de *Look-up tables* para estimação da tensão de circuito aberto e resistência interna (R_{in}) .

Como o modelo em construção deve considerar o SOH igual a 0% quando atingirmos $0, 8C_n$, a *Lookup Table* de capacidade será colocada de forma separada na combinação de blocos e a saída dela será um valor de capacidade, que será convertido matematicamente em uma porcentagem, equivalente à vida útil do acumulador em um veículo. Sendo assim, após o tratamento matemático teremos que 100% de vida útil será equivalente a capacidade nominal e 0% de vida útil a $0, 8C_n$.

Essa saída percentual irá servir de entrada para as próximas *Lookup Tables*, que farão a leitura do estado de saúde, variando de 0% a 100% e retornarão o respectivo valor de tensão de circuito aberto e resistência interna equivalente.

Isso pode ser observado na equação 5.3, onde temos como entradas C_n e a capacidade estimada pela *Lookup Table*, e como saída um valor de SOH.

Autômato

Para calcularmos a quantidade de ciclos ao longo da vida do acumulador e assim definir o parâmetro de entrada para a *Lookup Table* de capacidade, foi criado um autômato cuja entrada é corrente. Cada borda de subida do sinal de corrente representa um ciclo completo de carga e descarga. Isso se dá pelo fato de que o autômato acompanha o estado atual da bateria e ele é programado para que sempre que a bateria saia de uma descarga e entre em carga, incremente em 1 seu contador, que é equivalente a um ciclo da bateria, já que nesse momento, a bateria sofreu uma descarga seguida de uma carga, o que caracteriza um ciclo de envelhecimento. Foi feita a escolha do autômato para acompanhar os estados da bateria porque ele permite que seja incrementado de maneira simples um diagrama de estados, com todos os possíveis estados que a bateria pode percorrer durante sua vida útil, nesse caso, repouso, carga e descarga. A partir da saída que o autômato fornece sobre qual estado atual, pode-se implementar no próprio autômato uma saída em formato de contador, que irá informar diretamente para o modelo quantas vezes o autômato já realizou um ciclo, que nesse trabalho foi definido como uma descarga seguida de uma carga.

Matematicamente a saída do autômato pode ser representada por

$$CIC = (X, E, f, \Gamma, x_0) \tag{6.1}$$

em que:

 $X = \{carga, descarga, repouso\}$ é o conjunto estados

 ${\cal E}$ é a quantidade de eventos associados ao autômato

 $f: X \times E \to X$ é a função de transição

 $\Gamma: X \to 2^E$ é a função evento ativo e

 x_0 é o estado inicial.

Como as simulações e ensaios realizados sempre consideram que, após uma descarga virá uma carga que fornece de volta ao acumulador a quantidade total de energia cedida ao sistema, o autômato foi desenvolvido considerando que sempre que uma carga iniciar, a bateria completou um ciclo. A saída do autômato é um contador do número total de ciclos, que serve de entrada para a tabela de capacidade. O autômato tem seis transições descritas na Tabela 6.6.

Transição	Ação		
Repouso => Carga	Incrementa contador ($+1$)		
Descarga => Carga	Incrementa contador $(+1)$		
Repouso => Descarga	Mantém contador		
Carga => Descarga	Mantém contador		
Carga =>Repouso	Mantém contador		
Descarga =>Repouso	Mantém contador		

Tabela 6.6: Tabela de estados de Autômato.



O diagrama de estados do autômato é apresentado na Figura 6.25.

Figura 6.25: Autômato para contagem de ciclos.

Parâmetros elétricos

Para que o modelo construído seja condizente e aplicável a situações reais, é de grande importância que o mesmo forneça uma tensão de saída instantânea para a bateria de acordo com a carga à qual está conectada, ou em caso de repouso, a tensão de circuito aberto. Para obter esses valores de forma instantânea, foi criado um circuito equivalente para a bateria onde teríamos a tensão de circuito aberto em série com a resistência interna, que são estimados pelas *Lookup Tables*. Essas variáveis estimadas, foram conectados a uma fonte de corrente, que nesse caso deve ser definida pelo usuário e que representa a corrente drenada pela carga à qual a bateria está conectada.

O circuito elétrico utilizado é similar ao circuito de saída do modelo de *Runtime*, descrito no capítulo 2. Ele é apresentado na Figura 3.3(c). A partir disso teremos uma saída de tensão instantânea. A fonte de corrente utilizada também pode ser substituída por uma carga conectada ao sistema, demandando certa corrente quando a bateria descarrega, o sinal dessa fonte de corrente é trocado e está se torna um carregador. A representação do circuito elétrico, criada a partir da lei de Ohm, é definida em (6.2).

$$V_{bat}(t) = OCV(t) - R_{in}(t) \cdot i(t)$$
(6.2)

Um parâmetro importante é o α do modelo Rakmatov-Vhudrula. Ele é estimado a partir da corrente de entrada e do tempo de descarga da bateria. No modelo deste trabalho o α é estimado a partir de um sinal correspondente à capacidade atual da bateria, esse sinal é proveniente da LUT de capacidade conectada diretamente ao autômato como pode ser observado na Figura 6.26, onde a entrada do SOH que serve de parâmetro para as *Lookup Tables* de OCV e R_{in} também é levada até o modelo de Neves.

6.2.5 Modelo Completo

Com todos os parâmetros e blocos definidos e testados individualmente, o modelo completo foi construído no *software simulink* tendo como base o diagrama de blocos e o circuito elétrico apresentados nas seções 5.3 e 5.4 respectivamente. A primeira parte foi a conexão do autômato a um divisor que, baseado nos experimentos, divide o valor obtido pra um equivalente percentual, gerando um valor de 0 a 100 para que o modelo identifique a quantidade de ciclos pelos quais a bateria já foi submetida e a partir dele determine um estado de saúde para a *Lookup table* de capacidade.

A partir daí temos a capacidade atual da bateria calculada pela *Lookup Table* de capacidade. Esse valor é convertido em um percentual de SOH, sendo comparado à capacidade nominal da bateria.

Com o sinal de SOH definido em valor percentual, o mesmo é utilizado como entrada para o modelo de Rakmatov-Vhudrula, que irá atualizar o parâmetro α , e as *Lookup Tables* de resistência interna e tensão de circuito aberto.

Determinados os respectivos valores de resistência interna e tensão de circuito aberto, os utilizamos para gerar os parâmetros do circuito elétrico equivalente, que através de (6.2) nos dará a tensão nos terminais da bateria ao longo de sua utilização.

O modelo completo é apresentado na Figura 6.26. No modelo o automato está conectado a uma série de blocos que tem por função converter quantidade de ciclos atual para um valor percentual de SOH. Como cada coleta de dados de envelhecimento foi feita a cada 3600 ciclos, o conversor é uma divisão do ciclo atual, definido pelo Autômato, por 3600, em seguida o valor obtido é multiplicado por 20, que é o equivalente a porcentagem que cada ciclo de medição representa. O valor de SOH baseado em ciclos é utilizado como entrada para a LUT de capacidade que vai interpolar o valor e determinar qual é a capacidade remanescente na bateria. Essa capacidade é então comparada a sua capacidade nominal e convertida em um percentual de SOH equivalente a industria automotiva, nesse caso, 56Ah. O SOH de saída da LUT de capacidade é então utilizado para parametrizar o α do modelo de Neves e também é entrada nas LUTs de resistência interna e tensão de circuito aberto, que por sua vez irão estimar os parâmetros que serão utilizados pelo circuito equivalente, para o calculo da tensão nos terminais da bateria. Como entrada o sistema, através do autômato, recebe um sinal pré definido de corrente daí a cada contagem de ciclo do autômato todos os parâmetros são atualizados. O gerador do sinal de corrente também poderia ser substituído por uma carga equivalente que fizesse algum chaveamento com um carregador ao longo de sua utilização.



Figura 6.26: Modelo completo implementado em Simulink.

No canto inferior esquerdo da Figura 6.26 também pode se observar um conjunto de blocos desconectados. Eles representam uma carga real que poderia ser conectada no sistema, ao invés da fonte de corrente. A simulação foi realizada com a fonte de corrente para se obter uma melhor visualização e controle das respostas. Essa junção de blocos pode ser parametrizada com valores de qualquer sistema ao qual a bateria seja aplicada, como por exemplo um sistema de som 12V ou o motor de partida de um automóvel. Esse conjunto também pode ser parametrizado com os valores utilizados nos testes de laboratório.

Simulação

Ao final da construção do modelo foi realizada a verificação através de quatro simulações com diferentes perfis de temperatura: uma para cada temperatura de teste, e uma com temperatura variável, onde é possível observar o modelo variando sua saída de acordo com o valor de entrada.

As Figuras 6.27, 6.28 e 6.29 mostram o perfil de envelhecimento da bateria. Os sinais exibidos são:

- O estado de saúde da bateria em relação ao parâmetro automotivo que considera o estado de vida igual a 0 quando temos $C_{atual} = 0.8C_n$, em verde. O SOH inicial da simulação considera o SOH real medido da bateria, que tem uma variação de 5% em relação ao seu valor nominal devido a variância do processo de manufatura;
- A variação de tensão na saída da bateria, mostrando sua variação durante cargas e descargas e aumento de valor médio ao longo do tempo, em amarelo;
- O SOC da bateria, compatível com a corrente de entrada que gera uma profundidade de descarga de 50%, em azul;
- A capacidade atual da bateria, em vermelho que nos gráficos fica boa parte do tempo por trás do sinal de SOC;
- A resistência interna, que é apresentada separadamente na Figura 6.30, a qual contém os sinais de resistência interna nas simulações a 45°C em azul, 30°C em verde e 20°C em vermelho.



Figura 6.27: Simulação em $20^{\circ}C$.



Figura 6.28: Simulação em $30^{\circ}C$.



Figura 6.29: Simulação em $45^{\circ}C$.



Figura 6.30: Comparativo de resistência em simulação.

Ao analisar os gráficos gerados na simulação, percebemos que a bateria tem um envelhecimento variado de acordo com a temperatura de entrada. É visível que nas simulações em temperaturas mais altas, a capacidade de ciclagem é maior, gerando uma melhor utilização da bateria. Isso se dá pelo fato de que as reações químicas que ocorrem na bateria são em sua maioria exotérmicas e assim, diretamente afetadas pela temperatura. Nesse caso, temperaturas mais amenas favorecem o acontecimento da reação citada na Seção (2.3), causando um aumento de velocidade da mesma, descarregando a bateria em menos tempo, tornando o ciclo de carga e descarga mais rápido e o tempo de utilização menor. Também deve-se salientar que ao elevar muito a temperatura, outras reações podem ser favorecidas, como o consumo de água e corrosão de grade, o que diminuiriam a vida da bateria de maneira exponencial. As simulações também foram além da situação onde obtemos $C_{atual} = 0, 8C_n$, para que se possa avaliar baterias que não são utilizadas na industria automotiva, ou que são utilizadas em aplicações de *Second Life* nas quais ela ainda terá a capacidade de ciclagem por um longo tempo a depender da aplicação.

Na Figura 6.31, foi realizada uma simulação onde os valores de temperatura, em roxo, foram variando de forma aleatória ao longo do tempo de vida da bateria. Pode-se perceber que quando a temperatura varia, o estado de saúde, a capacidade e a tensão de operação também mudam. Em modos gerais, quando existe um aumento de temperatura a capacidade da bateria também aumenta, e quando esfria o efeito inverso ocorre.



Figura 6.31: Simulação com variação de temperatura.

Quando a bateria é submetida a uma temperatura maior, sua capacidade tem uma pequena elevação em valor, porque ao longo do tempo a bateria será capaz de fornecer uma maior quantidade de energia. Esse comportamento é semelhante ao descrito na Seção 4.1, onde a bateria mostra uma maior capacidade dependendo das condições a que é submetida.

Um comportamento semelhante acontece com o estado de saúde, que também tem variações proporcionais em seu cálculo de SOH, porém essas são mais acentuadas e ocorrem de
maneira mais rápida.

É interessante observar que a bateria submetida a baixas temperaturas sempre terá seu estado de vida reduzido, porém quanto mais baixa a temperatura mais rapidamente ela envelhece, porém se mudarmos o acumulador de ambiente, para um com temperatura mais elevada, ele ainda irá conseguir fornecer um pouco de energia. Por exemplo, pela manhã cedo onde as temperaturas são mais baixas um carro pode não dar partida devido à falta de capacidade da bateria, mas ao longo do dia, à medida que a temperatura aumenta, ele pode ser capaz de dar partida no motor.

6.3 Cálculo de erro

Para sabermos a precisão do nosso modelo, também foi calculado o erro para algumas das simulações. A variável utilizada para este cálculo foi a capacidade, que é o valor de maior influência no tempo de vida da bateria.

Para calcular o erro foi realizada uma simulação, utilizando o modelo em uma temperatura fixa e comparando o valor obtido com o de uma das amostras utilizadas nos experimentos, nas mesmas condições. O menor valor de erro foi encontrado para a temperatura de 20°C. O comparativo das curvas pode ser observado na Figura 6.32, onde obtivemos uma variação máxima de 1,19Ah de diferença quando a bateria estava em aproximadamente 70% de estado de saúde, o que corresponde a 8,51% da variação total. A capacidade do gráfico é o valor obtido baseado na equação de capacidade (5.1) que determina a capacidade instantânea da bateria em função da temperatura e da quantidade de ciclos que a bateria foi submetida. Matematicamente o erro foi medido segundo a equação matemática:

$$Erro = \frac{C_s(t)}{C_m(t)} \times 100\%$$
(6.3)

Onde C_s é a capacidade simulada em determinado momento da vida útil da bateria e C_m é a capacidade real medida.

É a variável de maior importância para o cálculo de erro pois a capacidade instantânea define o SOH da bateria, que é utilizado para os cálculos de resistência interna, tensão de circuito aberto e tensão da bateria.



Figura 6.32: Simulação de erro a 20°C.

Em 30°C obteve-se o maior valor de erro do modelo, chegando em 1,82Ah em aproximadamente 35% de SOH. Sendo assim, uma variação de 13,06%. O comparativo das curvas está representado na Figura 6.33 e é baseado na mesma equação 5.1 onde a capacidade instantânea tem seu valor em função da quantidade de ciclos e da temperatura.



Figura 6.33: Simulação de erro à 30° C.

Com uma faixa de erro variando entre 8,51% e 13,06%, podemos perceber que o modelo gera uma boa curva de estimação de capacidade.

Capítulo 7

Conclusão

Após o término do trabalho, pode-se concluir que houve sucesso na implementação do modelo quando confrontado com aplicações reais e de campo. A simulação gerou resultados dentro do esperado onde baterias em temperaturas mais altas tiveram um melhor desempenho em retenção de capacidade e quantidade de ciclos. O erro obtido variou entre aproximadamente 8 e 13% Assim o modelo é válido. Mas sua precisão ainda pode ser melhorada por meio de ensaios complementares.

Pode-se observar que as curvas de simulação foram similares às curvas médias adquiridas nos testes experimentais e que o ensaio acelerado pode ser correlacionado com a utilização em campo de acumuladores, principalmente em veículos de alta ciclagem, com a tecnologia *Start-Stop*.

Também foi perceptível que o modelo trabalha com um erro maior em apenas determinada faixa de temperatura. As simulações com temperaturas abaixo de 10°C e acima de 60°, não foram utilizadas neste trabalho porque não tem um comportamento condizente com a realidade, geram uma grande incerteza para o usuário.

Nesse trabalho foi criado um modelo de envelhecimento bem definido para baterias de chumbo-ácido com capacidade de 70Ah submetidas a diferentes condições de temperatura. Foi possível simular e determinar a utilização de uma bateria automotiva ao longo de sua vida útil.

Utilizando dados experimentais para a criação de *Lookup Tables* e o modelo de Neves[18], alimentado pelo estado de saúde estimado no modelo, para o cálculo da variável de SOC, foi possível estimar as variáveis desejadas no modelo. A tensão nos terminais da bateria pode ser implementada através do cálculo de circuito equivalente e independente da corrente de utilização foi obtida uma resposta condizente com a realidade de campo. O estado de saúde em relação a capacidade nominal da bateria também foi estimado, a partir de uma LUT específica apenas com dados experimentais. A tensão de circuito aberto e resistência interna, também puderam ser estimados ao longo de toda a vida útil do acumulador, independente do estado de carga da bateria as leituras fora condizentes com o esperado.

Foram obtidos resultados com uma faixa de erro abaixo de 15% que podem fornecer uma previsibilidade do estado de saúde da bateria, identificar qual a capacidade remanescente do acumulador baseado em sua utilização atual e parâmetros de tensão de circuito aberto e resistência interna, os quais afetam diretamente a carga à qual a bateria está conectada. Todos os resultados abrangem uma faixa de utilização de temperatura de 40°C que representa bem o ambiente tropical onde essa bateria é majoritariamente utilizada.

A representatividade dos dados experimentais comparados a dados obtidos em campo é válida pois por se tratar de um ensaio acelerado, foi utilizada a norma que representa bem a profundidade de descarga de um veículo com tecnologia *Start-stop*. As norma é crida para forçar o modo de falha mais comum em campo em um tempo reduzido, utilizando a mesma profundidade de descarga, apenas com mais repetições em um menor intervalo de tempo. Devido a esse fato o modelo é baseado em quantidade de ciclos realizados, que é equivalente ao visto em campo e não ao tempo que a bateria leva até chegar em seu fim de vida.

Este trabalho também gerou um novo modelo de estado de saúde para baterias de chumbo-ácido, contendo majoritariamente dados experimentais, para os usuários de acumuladores, que até os dias de hoje se deparam com falha inesperada da bateria em diversas situações. Também trouxe uma contribuição a literatura, na área de simulação de baterias, que carece de modelos experimentais que levem em consideração o estado de saúde da bateria, bem como modelos para aplicações em países com temperaturas elevadas

7.1 Perspectivas de trabalhos futuros

A fim de continuar o desenvolvimento da pesquisa e trabalhos futuros, seguem algumas sugestões que podem dar sequência a este trabalho:

- Realizar a medição de impedância no acumulador através de espectroscopia de impedância, o que não foi possível ser realizado nesse trabalho devo a indisponibilidade do equipamento adequado. Esse tipo de medição pode melhorar a implementação de circuitos equivalentes precisos que são desenvolvidos a partir de uma combinação em paralelo de resistores e capacitores e a associação em série com a impedância de Warburg.
- Aumentar a quantidade de temperaturas testadas para que o modelo seja mais preciso em um intervalo de temperatura maior;
- Aumentar a amostragem das medições de capacidade para melhorar a precisão;
- Desenvolver trabalho similar com baterias de outra tecnologia, como lítio, níquel hidreto metálico ou Níquel-Cádmio para validação do modelo em outras tecnologias ou criação de um fator de correção, possibilitando alterar o modelo a partir de um único parâmetro;
- Realizar estudo com a abertura das amostras testadas para inserção de parâmetros internos no modelo.

Referências bibliográficas

1 BASTOS, R. F. Sistema de Gerenciamento para Carga e Descarga de Baterias (Chumbo-Ácido) e para Busca do Ponto de Máxima Potência Gerada em Painéis Fotovoltaicos Empregados em Sistemas de Geração Distribuída. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2013.

2 BAGOTSKY, Vladimir S.; SKUDIN, Alexander M.; VOLFKOVIC, Yurij M. *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors.* New Jersey: Wiley, 2015. Chapter 2.

3 SHAFIEI, N. Burst mode elimination in high-power llc resonant battery charger for electric vehicles. *IEEE Trans. on Power Electronics*, v. 31, p. 15, 2016.

4 MURNANE, Martin; ADELGHAZEL. A closer look at state of charge(soc) and state of health(soh) estimation techniques for batteries. *Analog Devices Technical online*, 2017.

5 PURWADI, A.; RIZQIAWAN, Arwindra; KEVIN, Andre; HERYANA, Nana. State of charge estimation method for lithium battery using combination of coulomb counting and adaptive system considering the effect of temperature. *Power Engineering and Renewable Energy*, p. 15, 2015.

6 ANTONIO, J; ALVES, M. Baterias Automotivas. Belo Jardim - Pernambuco, 2006.

7 DINIZ, Flamarion B. Acumuladores de chumbo-ácido automotivos. 2. ed. Belo Jardim, 1994.

8 CABRAL, J. Baterias Automotivas de chumbo-ácido. Belo Jardim - Pernambuco, 2013.

9 BARSALI, Stefano; MASSIMO, Ceraolo. Models of lead-acid batteries: Implementation issues. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2002.

10 T, Kim. A hybrid battery model capable of capturing dynamic circuit characteristics an nonlinear capacity effects. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2011.

11 CHANG, Wen-Yeau. The state of charge estimating methods for battery: A review. *ISRN Applied Mathematics*, p. 7, 2013.

12 INTERNATIONAL, SAE. Comprehensive Life Test for 12V Automotive Storage Batteries. 2013.

13 COMISSION, International electrotechnical. *Batteries d'accumulateurs de dêmarrage au plomb.* 1988.

14 TéCNICAS, Associação brasileira de normas. *Acumulador chumbo-ácido estacionário ventilado - Ensaios.* 2018.

15 HARTMANN, L.V. Armazenamento e conversão de energia utilizando inversores fonte de impedância modificados em sistemas fotovoltaicos de iluminação. Dissertação (Mestrado) — UFCG, 2013.

16 FREITAS, D.C.C. Contribuições à Estimativa das Características Elétricas e ao Tempo de Vida Útil de Baterias de Chumbo-Ácido. Dissertação (Mestrado) — UFCG, 2016.

17 M., Chen; G.A., Rincón mora. Accurate electrical battery model capable of predicting runtime and i–v performance. *IEEE TRANSACTIONS ON ENERGY CONVERSION*, p. 504–511, 2004.

18 NEVES, B.H.M. Modelo híbrido no tempo contínuo para estimação da autonomia de baterias. Dissertação (Mestrado) — UFCG, 2018.

19 CHAGAS, Marcos Wilson Pereira. NOVAS TECNOLOGIAS PARA AVALIAÇÃO DE BATERIAS. Dissertação (Mestrado) — IEP/LACTEC, 2007.

20 INSTRUMENTS, Gamry. Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer.

21 S., Moo C.; C., Hsieh Y.; F., Huang Y. An enhanced coulomb counting method for estimating state-of-charge and state-of-health of lead-acid batteries. *31st International Telecommunications Energy Conference*, IEEE, p. 1–6, 2009.

22 UNGUREAN, L.; CâRSTOIU, G.; MICEA, M. V.; GROZA, V. Real-time modelbased estimation of soc and soh for energy storage systems. *IEEE Trans. Power Electron.*, v. 32, p. 151–181, 2017.

23 D.N., Rakhmatov; S.B.K., Vrudhula. An analytical high-level battery model for use in energy management of portable electronic systems. *IEEE/ACM International Conference on Computer Aided Design*, 2001.

24 C.M., Shepherd. Theoretical design of primary and secondary cells part iii - battery discharge equation. *Naval research laboratory*, 1965.

25 O., Trembley; L., Dessaint; A., Dekkiche. A generic battery model for the dynamic simulation of hybrid electric vehicles. *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, 2007.

26 S SPAGNOL P, et. all Onori. A new life estimation method for lithium-ion batteries in plug-in hybrid electric vehicles applications. *Power electronics, Vol. 4, No. 3*, 2012.

27 ENERGY, US department of. *Battery test Manual for Plug-In Hybrid Electric Vehicles*. 2008.

28~ S AHMED R, et. all Onori. Model-based parameter identification of healthy and aged li-ion batteries for electric vehicle applications. SAE international, 2015.