



**XXIV SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

CB/GMI/31

22 a 25 de outubro de 2017
Curitiba - PR

GRUPO - 12

GRUPO DE ESTUDO ASPECTOS TÉCNICOS E GERENCIAIS DE MANUTENÇÃO – GMI

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM ELEMENTOS DE BANCOS
DE BATERIAS COMO FERRAMENTA DE MANUTENÇÃO**

**Carlos Mario Garcia(*)
COPEL G&T**

**Tiago Manczak
COPEL G&T**

**Marcos V. H. Rambo
COPEL G&T**

**Patricio R. Impinnisi
LACTEC, Lab. Pilhas e Baterias**

**Juliano de Andrade
LACTEC, Lab. Pilhas e Baterias**

RESUMO

Novos métodos de determinação de SOC e SOH têm sido propostos na literatura. Dentre esses métodos está a medida de condutância (ou resistência interna de cada bateria), inclusive com equipamentos já comercializados no mercado brasileiro, que realizam as medidas em frequências maiores que 10 Hz. Outros parâmetros utilizados são medidas de capacitância de dupla camada e o produto da resistência de transferência de carga pela capacitância de dupla camada. Estes últimos parâmetros necessitam de medidas elétricas realizadas a diferentes frequências utilizando o método denominado espectroscopia de impedância (EIS). Este método permite a realização de diversas medidas aplicando sinal senoidal em corrente, com diferentes amplitudes e frequências. Neste trabalho são apresentados resultados experimentais do estudo sistemático de baterias de Pb/ácido VRLA, com capacidades entre 50 e 600 Ah. Foram levantados os espectros entre 10^{-3} Hz e 10 kHz com diferentes estados de carga e envelhecimento, tanto em estado estacionário quanto em flutuação. Alguns modelos teóricos de bateria foram utilizados para simular os efeitos observados experimentalmente. Os componentes dos modelos são associados com a interpretação dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem nas baterias. Os valores experimentais foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos propostos. As diferenças entre os modelos ensaiados estiveram nos componentes relacionados com a difusão e com a estrutura porosa dos eletrodos. Os modelos propostos demonstram que a condutância (resistência interna) das baterias não é um parâmetro confiável para determinação de SOH e SOC. Parâmetros do modelo relacionados com os poros e a difusão, que são obtidos a frequências menores de 10 Hz na EIS, apresentam uma correlação maior com SOC e o SOH dos elementos analisados.

PALAVRAS-CHAVE

Baterias de chumbo/ácido, estado de carga, estado de saúde, espectroscopia de impedância,

1.0 - INTRODUÇÃO

Bancos de baterias são utilizados em grande número por todas as concessionárias de energia. Sua principal aplicação é garantir o fornecimento de energia, nos casos de falhas da rede principal, a equipamentos e circuitos considerados críticos. Desta forma, garantir a confiabilidade destes bancos de baterias, minimizando as probabilidades de falhas quando solicitados para entrar em operação é uma preocupação constante das equipes de manutenção. Outro aspecto importante relacionado a estes sistemas auxiliares é garantir uma manutenção adequada para estender sua vida útil. Em ambos os casos, seja para garantir sua confiabilidade ou para estender sua vida útil, o ponto central passa pelo conhecimento do estado operacional das baterias. Tradicionalmente, a determinação do estado operacional das baterias é feito através das medidas de capacidade em regime nominal, procedimento que

(*) José Izidoro Biazzetto, 158 – sala 222 - Bloco A – CEP 81.200-240 Curitiba, PR – Brasil
Tel: (+55 41) 3331-4780 – Fax: (+55 41) 3234-6045 – Email: carlos.garcia@copel.com

exige descarregar o banco de baterias e posteriormente recarregar ele. Este procedimento é demorado (em geral demora 1 dia, mas em alguns casos pode demorar mais de 2 dias até completar a recarga das baterias) e durante sua execução o banco de baterias está indisponível (o que as vezes exige ter um segundo banco de baterias) além de exigir o deslocamento de equipamentos e pessoal durante todo este tempo. Desta forma, a possibilidade de obter informações do estado operacional de bancos de baterias de forma rápida, confiável e automatizada foi sempre um desafio que só nos últimos anos começou a ser levado em consideração, principalmente devido aos avanços na eletrônica, à disponibilidade de novas ferramentas para diagnóstico junto com um maior conhecimento dos mecanismos que levam às falhas das baterias. Uma das ferramentas mais promissoras para acessar o estado operacional das baterias é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*). A EIS de uma bateria caracteriza seu comportamento dinâmico, ou seja, caracteriza a resposta do sistema a uma perturbação externa de pequena amplitude (pequena o suficiente para permanecer na região linear, que no caso de baterias corresponde a aproximadamente 10 mV). Segundo um dos desenvolvedores desta ferramenta “...o EIS contém todas as informações que podem ser extraídas da bateria por métodos lineares de perturbação elétrica” [1]. Assim, o principal objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia baseada na utilização da técnica EIS para acessar o estado operacional de baterias de forma rápida e confiável.

As análises da evolução dos diagramas de EIS com a variação do estado operacional das baterias permite a identificação, interpretação e quantificação de mudanças físicas internas, como porosidade das placas, sulfatação dos eletrodos, variações de concentração do eletrólito, além de permitir determinar os valores de parâmetros internos como a resistência ôhmica, a resistência à transferência de carga, a resistência difusional, a carga da dupla camada, entre outros considerados importantes para determinar o estado operacional das baterias.

Outro ponto importante é que a interpretação destes diagramas de EIS dependem do desenvolvimento de modelos matemáticos que representem as baterias. Estes modelos são os que permitem correlacionar os dados experimentais (obtidos, neste caso, pela técnica da EIS) com os parâmetros internos das baterias (representados pelos elementos matemáticos utilizados nos modelos). Os modelos utilizados para representar as baterias podem ser classificados em 4 grupos: a) modelos físico-químicos, caracterizados pela solução de equações diferenciais acopladas que descrevem os fenômenos físicos que acontecem dentro das baterias; b) modelos empíricos, também chamados de “caixa preta”; c) circuitos elétricos equivalentes, que são os mais generalizados e fáceis de aplicar, e d) modelos de auto aprendizado (tipo redes neurais, filtros Kalman ou modelos especialistas), que não necessitam qualquer conhecimento sobre o sistema, sendo que somente requerem um amplo conjunto de dados de entrada e saída cuja relação deve ser modelada. Neste trabalho será aplicada a modelagem com circuitos elétricos equivalentes para a interpretação dos espectros de impedância que permitirá determinar o estado operacional das baterias.

A partir da disponibilização da técnica EIS, sistemas de avaliação de baterias utilizando parcialmente esta ferramenta foram disponibilizados comercialmente. Estes sistemas são um passo adiante respeito aos sistemas tradicionais utilizados atualmente, fundamentados em medidas de tensão, densidade de eletrólito e descargas de capacidade (muitas vezes executadas a intervalos superiores a 1 ano). No entanto, ainda não há consenso a respeito da confiabilidade e do significado dos resultados apresentados por estes equipamentos comerciais. Novos desenvolvimentos que permitam aprofundar a utilização da técnica EIS têm o potencial de permitir, com medidas executadas em minutos, avaliar o estado operacional das baterias (ou seja, seu estado de carga - SoC e seu estado de degradação - SoH), fornecendo informações detalhadas sobre a possibilidade de falhas iminentes. Outro motivo que demanda o desenvolvimento desta técnica de avaliação por impedância é a introdução das baterias seladas, do tipo VRLA e as livres de manutenção, em bancos de baterias estacionários.

Na literatura sobre baterias a palavra impedância possui diferentes significados. No campo da eletroquímica significa espectroscopia de impedância, que é a função de transferência entre o potencial e a corrente, quantidade complexa usualmente medida usando um analisador de resposta em frequência. Na engenharia elétrica, geralmente impedância denota um parâmetro elétrico, algumas vezes chamado de resistência interna, cujo significado depende da técnica de medição [2].

2.0 - EXPERIMENTAL

As medições de EIS foram realizadas sobre baterias estacionárias do tipo VRLA (*Valve Regulated Lead Acid*) comerciais de 50 e 600 Ah de capacidade nominal, tensão nominal de 2 V e de placas planas. Todas elas foram estabilizadas por meio de ciclos de carga – descarga até que 3 medidas consecutivas da capacidade apresentassem diferenças inferiores a 4 %. As descargas foram realizadas em regime de 10 horas de descarga, o denominado C₁₀ (5 A para as baterias de 50 Ah e 60 A para as baterias de 600 Ah). As cargas posteriores foram realizadas seguindo o procedimento indicado pelo fabricante, limitando a corrente de carga ao valor I₁₀ (capacidade dividida por 10) e com tensão de carga de 2,4 V.

As medições de EIS foram realizadas com um potenciostato/galvanostato marca Gamry, na faixa de frequências entre 10³ Hz e 10⁻³ Hz. O procedimento consistiu na aplicação de um sinal senoidal em corrente (EIS galvanostática) com amplitude de 50 mA para as baterias de 50 Ah, e de 500 mA para as baterias de 600 Ah. Estes equipamentos permitem realizar medidas com 2, 3 ou 4 eletrodos. Neste caso as medidas foram realizadas na configuração de 2

eletrodos (os polos das baterias), conectando o eletrodo de referência, o sensor do contra-eletrodo e o contra-eletrodo juntos no polo negativo e o sensor do eletrodo de trabalho e próprio eletrodo de trabalho no polo positivo.

O sinal de excitação de corrente, expresso em função do tempo, tem a forma $I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)$, onde $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, f = frequência, e I_0 é a amplitude. Em um sistema linear, a resposta $E(t)$ da bateria está deslocada na fase φ e tem uma amplitude E_0 , tal que $E(t) = E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t - \varphi)$. A impedância do sistema será:

$$Z = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t - \varphi)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t - \varphi)}{\text{sen}(\omega \cdot t)} \quad \text{ou, usando as relações de Euler:} \quad Z(f) = \frac{E_0}{I_0} \cdot e^{j\varphi}$$

Assim, a EIS de uma bateria é um número complexo dependente da frequência caracterizado pela parte real e pela parte imaginária, ou pelo módulo $|Z| = E_0/I_0$ e seu ângulo de fase φ .

Assim, a impedância de uma bateria é uma função da frequência e geralmente é analisada no plano complexo. As leis básicas que governam a cinética de transporte de carga, de massa e as das reações eletroquímicas, assim como o acoplamento desses processos elementares fazem que os sistemas eletroquímicos sejam de comportamento não-linear. No entanto, a aplicação de sinal de baixa amplitude, com o sistema estudado em estado estacionário, permite a aproximação a sistemas lineares. Neste trabalho as amplitudes aplicadas em cada caso devem ser consideradas dentro desta aproximação, principalmente quando se leva em conta as áreas das placas positivas e negativas.

Estas medidas foram realizadas nas baterias novas e nas baterias após diferentes períodos de envelhecimento. Em todos os casos as baterias ficaram um período de 24 horas de repouso antes das medidas de EIS. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, 23 ± 2 °C.

O envelhecimento das baterias de 50 Ah foi realizado numa câmara térmica com temperatura constante, por períodos de 1 mês a 50°C e com tensão de flutuação de 2,3 V. No caso das baterias de 600 Ah, o procedimento foi o mesmo, ou seja, foram envelhecidas também por períodos de 1 mês, mas a temperatura foi de 40°C, mantendo-as na mesma tensão de flutuação de 2,3 V. Os dados de capacidade após 4 processos de envelhecimento são apresentados na Figura 1 para as baterias de 50 Ah e na Figura 2 para as baterias de 600 Ah. Após 24 horas de repouso logo do envelhecimento, era realizada a primeira medida de EIS, considerada esta como com estado de carga da bateria 100%. A seguir, a bateria era descarregada 20% (normalmente em duas horas), deixada em repouso até o dia seguinte, quando era realizada a seguinte medida de EIS.

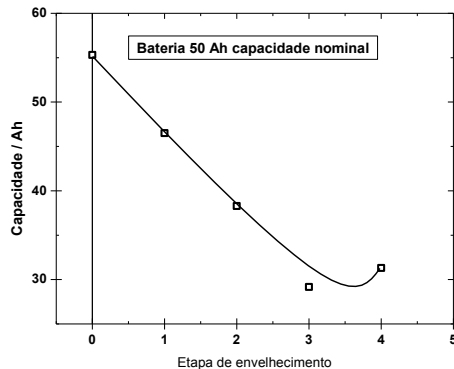


Figura 1. Variação da capacidade de uma bateria tipo VRLA, capacidade nominal 50 Ah, de placas planas, com o processo de envelhecimento em câmara térmica a 50°C, com tensão de flutuação de 2,3 V.

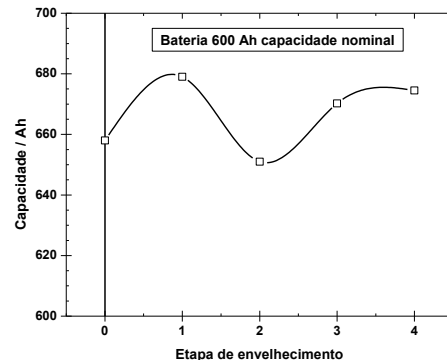


Figura 2. Variação da capacidade de uma bateria tipo VRLA, capacidade nominal 600 Ah, de placas planas, com o processo de envelhecimento em câmara térmica a 40°C, com tensão de flutuação de 2,3 V.

A Figura 2 mostra que após 4 períodos de envelhecimento ainda a capacidade não está estabilizada. Este fato foi encontrado já outras vezes e a explicação é simples: os fabricantes não entregam ao usuário as baterias completamente formadas. Assim, quando são realizados os testes de capacidade e envelhecimento com temperatura o material ativo das placas termina de se formar, aumentando a capacidade. Outra questão importante é que as baterias estão sobre-dimensionadas já que a capacidade nominal das mesmas é de 600 Ah. Por estas questões, estas baterias não serão analisadas neste trabalho, a pesar de que em cada envelhecimento as medidas de EIS foram realizadas mas não pode ser considerado como um envelhecimento real.

3.0 - MODELOS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES

As medidas experimentais dos espectros de impedância podem ser representadas com o auxílio dos diagramas de Bode (escala logarítmica de frequência vs módulo e/ou ângulo de fase) ou de Nyquist (parte imaginária vs. parte real). A forma geral dos diagramas de Nyquist de baterias de chumbo-ácido, como pode ser observado na Figura 3, apresenta uma parte indutiva para às frequências elevadas ($f > 500$ Hz), uma resistência de alta frequência (na ordem

dos miliohms ou décimos de miliohms) no ponto onde o diagrama apresenta parte imaginária nula (geralmente entre 100 e 500 Hz), um primeiro arco capacitivo pequeno para frequências entre 0,1 e 100 Hz e, para $f < 0.1$ Hz, uma outra forma do gráfico de Nyquist, geralmente um arco seguido de um linha reta com inclinações diferentes, que depende do SOC/SOH, da capacidade e do tipo de bateria. A forma dos diagramas dos espectros de impedância apresentada pelas baterias de Ni/Cd, e alguns tipos de baterias de íons de lítio são semelhantes [2] [3].

A parte indutiva do diagrama é atribuída à indutância dos cabos e conectores que fazem a união entre o equipamento e os bornes da bateria. R_i é a resistência interna da própria bateria (chamada as vezes de resistência em série). A resistência interna, R_i , é originada nos conectores, os separadores internos, o eletrólito e, segundo Huet [2] o sulfato de chumbo cristalizado sobre os eletrodos. Segundo este mesmo autor, o pequeno semicírculo de diâmetro R_1 está relacionado com a porosidade dos eletrodos. Já a parte do gráfico para as baixas frequências (inferiores a 10^{-1} Hz) é influenciado pela sulfatação dos eletrodos cuja velocidade é controlada pelo transporte de íons Pb^{2+} e pela distribuição de poros e suas características. Este modelo é simples, já que não leva em conta que os eletrodos possuem poros de diferentes tamanhos e que a difusão dentro dos poros não deve ser tratada como difusão semi-infinita, tipo Warburg, como feito por Huet [4].

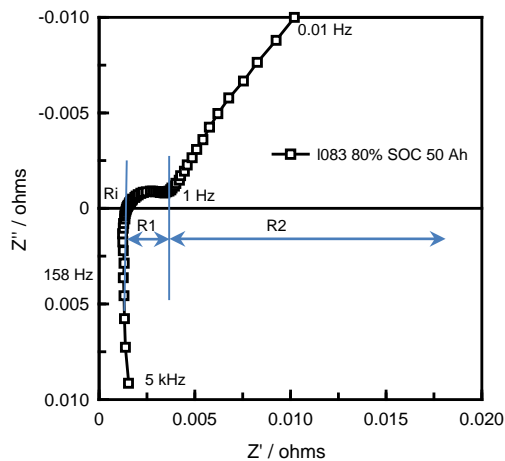


Figura 3 – Representação de Nyquist de uma medida experimental de EIS em bateria de chumbo-ácido de 50 Ah de capacidade, tipo VRLA.

Um outro fenômeno que não é tratado pelos modelos convencionais de circuitos elétricos é a passivação dos eletrodos. As medidas de EIS são realizadas em condição estacionária (circuito aberto), várias horas após qualquer tratamento, seja de carga, descarga ou flutuação. Nessas condições (circuito aberto) formam-se camadas de sulfato de chumbo tanto na placa positiva como na negativa, que passivam os eletrodos [5]. Estas camadas apresentam resistência elétrica que será adicionada à resistência interna R_i . Um dos primeiros modelos propostos na literatura para simular as baterias é mostrado na Figura 4 [4]. O modelo completo, A, leva em conta os dois eletrodos, mas devido à semelhança de parâmetros, é muito difícil a separação dos valores que correspondem ao eletrodo positivo dos que correspondem ao eletrodo negativo, por isso na prática é muito utilizado o modelo simplificado B.

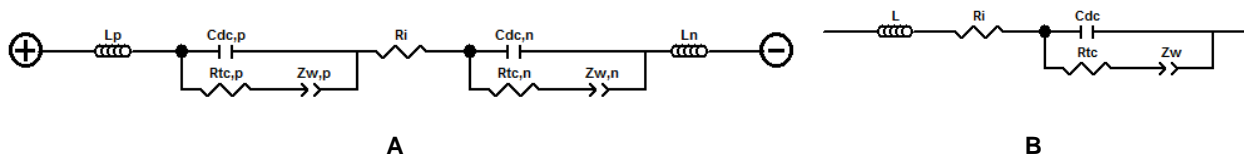


Figura 4. Circuito equivalente proposto por GOPIKANTH (5), A: modelo completo, B: modelo simplificado.

Muitos tipos de modelos de circuitos equivalentes tem sido propostos para simular o funcionamento de baterias [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14]. Na maior parte dos casos os modelos são bem-sucedidos ao descrever a parte de altas frequências ($f > 10^{-1}$ Hz) do espectro de impedância, mas perdem generalidade na parte das baixas frequências. Esta região corresponde à porosidade das placas das baterias. Esta porosidade permite obter uma alta relação da interface eletrodo/eletrólito com grande quantidade de material ativo. de Levie [15] desenvolveu um modelo analítico da impedância de eletrodos porosos. Sua aproximação a uma linha de transmissão requer algumas simplificações especialmente aquela de homogeneidade espacial. No caso das baterias de Pb/ácido, existe uma distribuição de tamanho de poros [16]. Ainda com os eletrodos homogêneos no estado inicial, a reação e o transporte dentro dos poros leva a uma falta de homogeneidade espacial durante a carga e/ou descarga [12 – 14].

Durante os processos de carga/descarga o ácido sulfúrico é gerado ou consumido respectivamente. Isto gera importantes processos de difusão, representados pelas impedâncias de Warburg [14], com diferentes condições de contorno:

- i) Eletrólito de comprimento finito l estando limitado por um reservatório de concentração constante,

- ii) Eletrólito de comprimento finito l estando limitado por uma parede impermeável (sem transporte de material através da parede),
- iii) Caso limite de eletrólito com camada de difusão infinita ($l \rightarrow \infty$).

Estes 3 tipos de difusão geram representações de Nyquist diferentes. Dentro da bateria o eletrólito está espacialmente limitado, já que não pode difundir pelas paredes externas. Outro fator que deve ser levado em conta é a porosidade, de diferentes tamanhos e composições devido as reações zonais e as distribuições não homogêneas de corrente nas placas. Assim, deve se esperar, nas baixas frequências, misturas de comportamentos dos 3 tipos de difusão mencionados, fazendo difícil qualquer tipo de ajuste das medidas experimentais. O elemento de difusão de Warburg é um elemento de circuito equivalente para modelar estes processos de difusão. É um elemento de fase constante (CPE pelas siglas em inglês) Z_w com módulo inversamente proporcional à raiz quadrada da frequência para o caso de difusão linear semi-infinita:

$$Z_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} + \frac{A_w}{j\sqrt{\omega}} \quad A_w \text{ coeficiente de Warburg}$$

O elemento de Warburg aberto (W_o) descreve a impedância com camada de difusão finita com contorno reflexivo:

$$Z_{W_s} = \frac{A_w}{\sqrt{j\omega}} \cdot \coth(B \cdot \sqrt{j\omega}) \quad \text{onde } B = \frac{\delta}{\sqrt{D}} \quad \text{com } \delta \text{ espessura da camada de difusão, } D \text{ coeficiente de difusão}$$

Os elementos Z_w e Z_{W_s} são utilizados nos circuitos equivalentes deste trabalho, aparecendo como CPE. Eles estão relacionados com as características dos poros através da difusão dentro dos mesmos.

4.0 - RESULTADOS

4.1 Baterias de 50 Ah.

Nas Figuras 5 a 9 são apresentados os resultados de medidas de EIS nas baterias de 50 Ah de capacidade nominal, para a bateria nova com diferentes estados de carga (Fig. 5), e logo de 4 processos de envelhecimento. A Figura 10 apresenta o diagrama de Bode para as medições com a bateria nova.

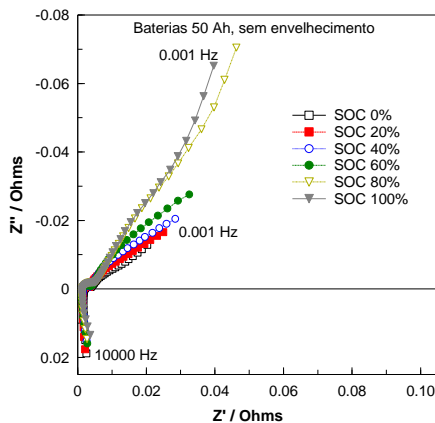


Figura 5. Diagramas de Nyquist de medida de EIS em bateria de 50 Ah, sem envelhecimento, com diferentes estados de carga.

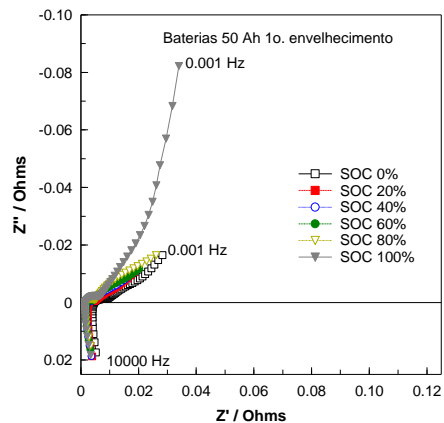


Figura 6. Diagramas de Nyquist de medida de EIS em bateria de 50 Ah, 1º envelhecimento, com diferentes estados de carga.

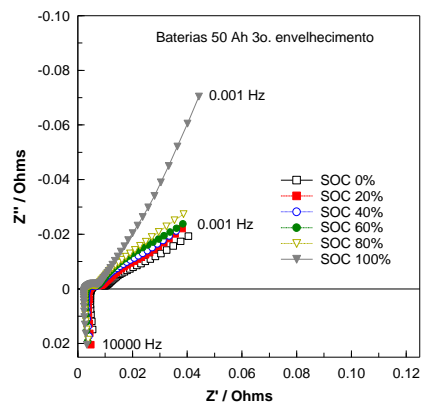
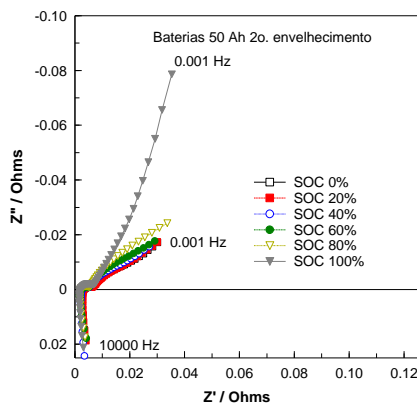


Figura 7. Diagramas de Nyquist de medida de EIS em bateria de 50 Ah, 2º envelhecimento, com diferentes estados de carga.

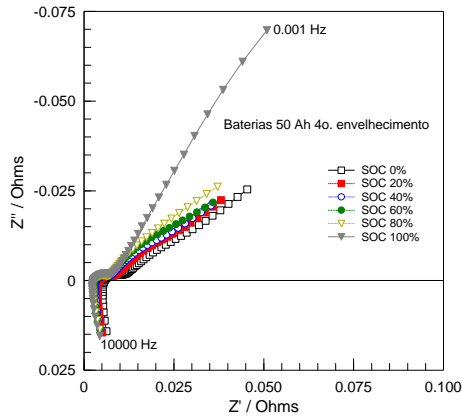


Figura 9. Diagramas de Nyquist de medida de EIS em bateria de 50 Ah, 4º envelhecimento, com diferentes estados de carga.

Figura 8. Diagramas de Nyquist de medida de EIS em bateria de 50 Ah, 3º envelhecimento, com diferentes estados de carga.

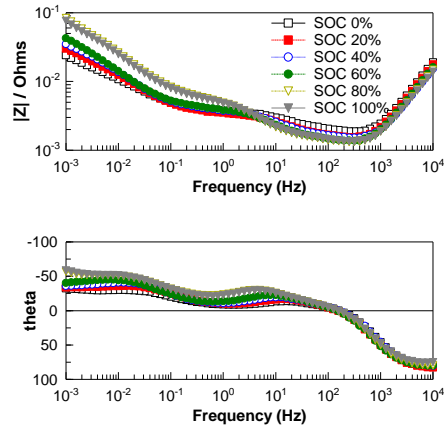


Figura 10. Diagramas de Bode de medida de EIS em bateria de 50 Ah, sem envelhecimento, com diferentes estados de carga.

Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os resultados anteriores ordenados por estado de carga e com diferentes envelhecimentos. Estas figuras mostram claramente as variações dos diagramas com o envelhecimento. Com o SOC de 100% as diferenças de comportamento aparecem nas baixas frequências. No entanto, para SOC 0% as diferenças aparecem também nas frequências maiores, já que o primeiro arco capacitivo aumenta de tamanho com o envelhecimento.

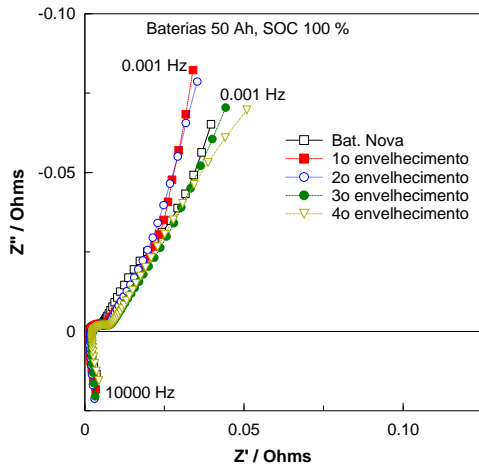


Figura 11. Diagramas de Nyquist de medida de EIS em bateria de 50 Ah, SOC 100%, com diferentes envelhecimentos.

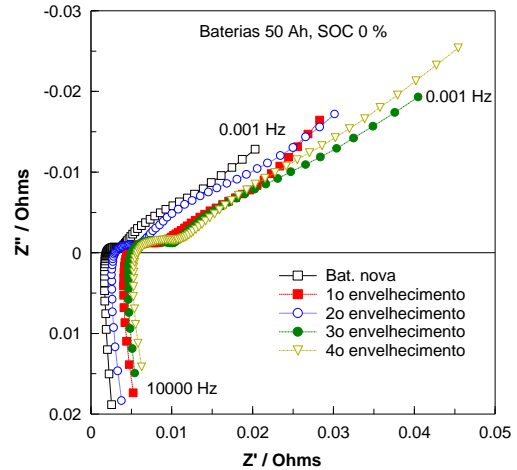


Figura 12. Diagramas de Nyquist de medida de EIS em bateria de 50 Ah, SOC 0%, com diferentes envelhecimentos.

Os resultados foram ajustados com diferentes circuitos equivalentes, começando pelo da Fig. 4 B. Estes circuitos são mostrados na Figura 13, A, B, C e D. O programa utilizado para ajuste ("fitting") foi Zview versão 2.9 de Scribner Associates Inc.

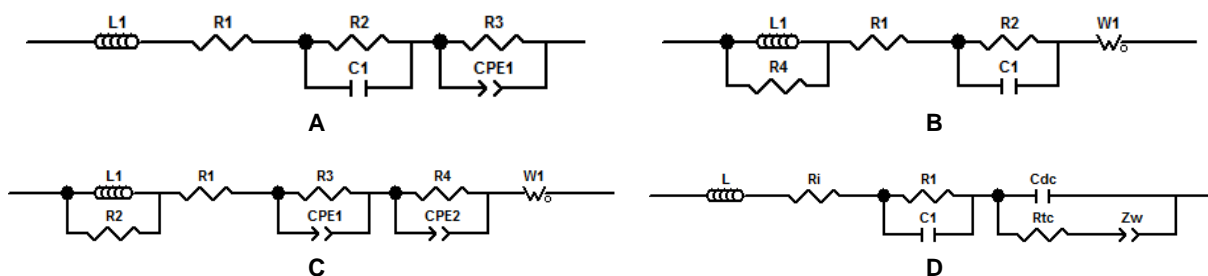


Figura 13. Circuitos equivalentes utilizados para ajuste das medidas experimentais de EIS.

Na Figura 14 mostram-se 5 ajustes com os circuitos equivalentes da Fig. 4B, e os da Figura 13. Como exemplo foi utilizada a medida de EIS com SOC 100% após o segundo envelhecimento. Todos eles ajustam muito bem a medida entre 2 kHz e 10^{-1} Hz. Para as frequências maiores, até 10 kHz os circuitos que melhor ajustam a medida são os que utilizam uma resistência em paralelo com a indutância. Assim, esta indutância e a resistência deve ser atribuída à cabos de conexão entre o equipamento e os bornes da bateria. Quando o gráfico da medida corta o eixo de Z' (parte real) se obtém o valor da resistência interna da bateria. O primeiro arco de semi-círculo que aparece a seguir quando a frequência diminui é atribuído a fenômenos de eletrodo. Os valores da impedância para as frequências menores, até 10^{-3} Hz, correspondem a fenômenos de difusão dentro dos poros. Deve-se indicar que todas as medidas foram realizadas em estado estacionário, após pelo menos 12 horas de repouso, e a medida é realizada somente com aplicação de sinal alternado que não produz alterações significativas nas placas. No período de repouso forma-se um filme de passivação sobre o metal chumbo, que apresenta resistência e efeitos capacitivos. Esta camada deve ser incluída nas frequências menores à aquela que mostra a resistência interna da bateria, provavelmente dentro do primeiro arco capacitivo.

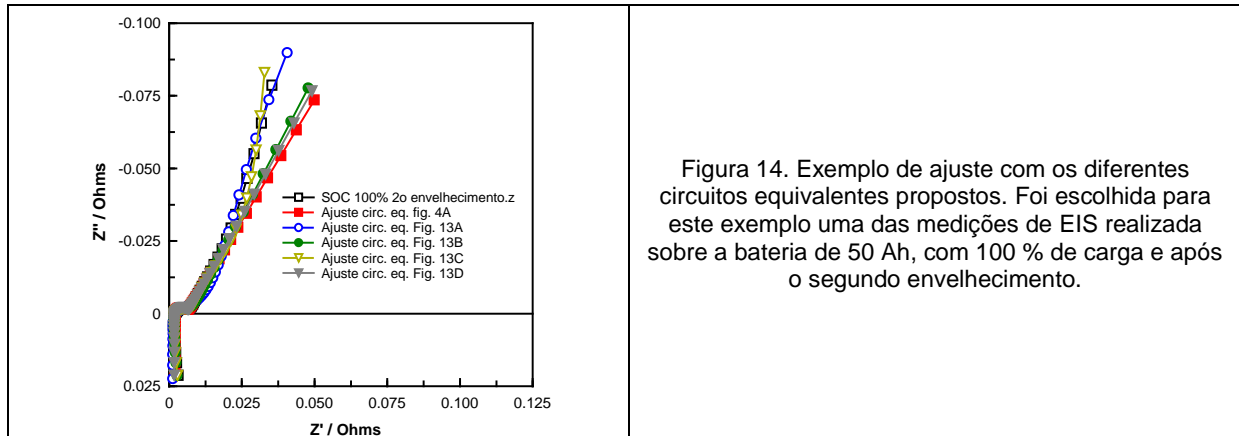


Figura 14. Exemplo de ajuste com os diferentes circuitos equivalentes propostos. Foi escolhida para este exemplo uma das medições de EIS realizada sobre a bateria de 50 Ah, com 100 % de carga e após o segundo envelhecimento.

A Figura 12 mostra outra conclusão importante: o ponto de corte com o eixo Y, a resistência interna, varia em forma irregular com o envelhecimento. A R_i da bateria nova é menor que as medidas após envelhecimentos, mas a medida após o segundo envelhecimento é menor que a obtida após o primeiro envelhecimento. Este tipo de irregularidade se repete em outras medidas com outros estados de carga. As Figuras 15 a 19 mostram as variações dos parâmetros do circuito equivalente proposto neste trabalho (Figura 13 D) com o envelhecimento e o estado de carga. A Figura 15 mostra a tendência ao aumento da resistência interna quando o SOC diminui devido a que a concentração de ácido sulfúrico diminui por formação de sulfato de chumbo (Figura 15), mas apresentando alguns cruzamentos nos valores para diferentes envelhecimentos. A Figura 17 mostra o aumento da resistência R_1 na mesma situação, mas esta resistência não pode ser definido claramente seu significado físico, provavelmente relacionado com a porosidade macro das placas e/ou com a formação da camada de passivação de sulfato de chumbo.

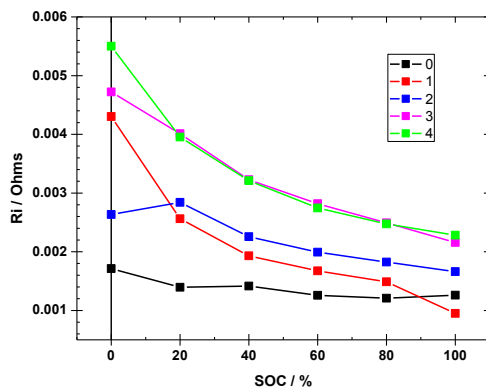


Figura 15. Variação da resistência interna da bateria com o envelhecimento e com o estado de carga.

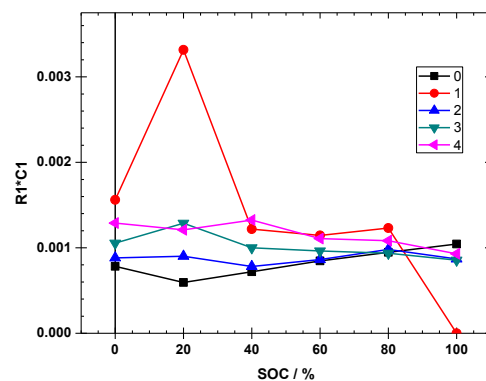


Figura 16. Variação do produto $R_1 \cdot C_1$ (parâmetros do primeiro semicírculo) com o envelhecimento e com o estado de carga.

A Figura 18 mostra a variação da constante de Warburg A_w com o envelhecimento e o estado de carga e apresenta uma característica importante: praticamente para todos os envelhecimentos o valor para estado de carga 100 % é o mesmo, mostrando variações importantes para outros estados de carga com o envelhecimento. Assim, este parâmetro deverá ser avaliado com envelhecimentos posteriores e com medidas que devem ser realizadas em

campo, com bancos de baterias instalados em usinas e subestações. Em todos os casos com SOC 100 % se tem a maior concentração de ácido sulfúrico possível para essas condições.

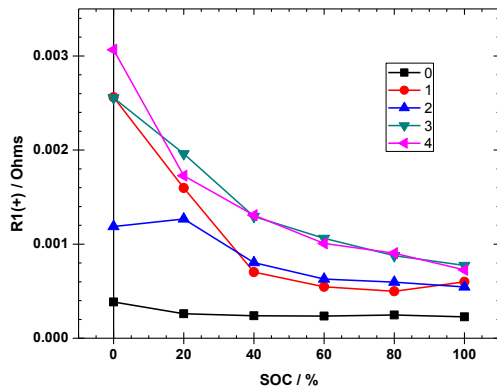


Figura 17. Variação da resistência R1 com o envelhecimento e com o estado de carga.

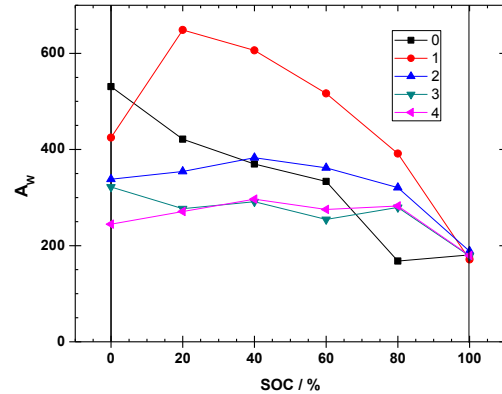


Figura 18. Variação da constante de Warburg A_w com o envelhecimento e com o estado de carga

5.0 - CONCLUSÕES

A resposta em frequência das baterias de chumbo/ácido cobre uma ampla faixa, desde 10^{-3} Hz até 10^4 Hz e deve ser atribuída a diferentes efeitos físicos como transporte de massa, transporte de carga, efeitos de dupla camada assim como efeitos elétricos simples causados por conexões. Estes efeitos são influenciados pelo estado de carga e pelo estado de saúde, ainda em forma pouco precisa.

O critério utilizado pelos equipamentos comerciais, principalmente a resistência interna como critério de envelhecimento da bateria, não parece ser completamente confiável. Os baixos valores da resistência interna para baterias de grande capacidade, na faixa dos miliohms, e suas pequenas variações com o SOC e/ou SOH originam sérias dificuldades em reproduzir medidas exatas e confiáveis. Os resultados obtidos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica são adequados mas não permitem ter conclusões definitivas sobre este parâmetro como medida de estado de saúde e estado de carga.

Um outro critério, utilizado por Huet [2], o produto da resistência pela capacitância do primeiro semicírculo, verifica-se ineficaz neste estudo. Para os semicírculos pode-se demonstrar que $R.C.\omega^* = 1$, com $\omega^* = 2.\pi.f^*$ (o asterisco indica o valor da frequência no máximo do semicírculo).

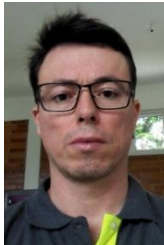
Sem dúvidas, o estado de saúde e o estado de carga de uma bateria influenciam nos valores da impedância a diferentes frequências, sendo que as maiores diferenças aparecem nas baixas frequências $f < 0,1$ Hz. Nesta faixa de frequências é onde deve se encontrar a resposta para avaliar estado de carga e estado de saúde de baterias de chumbo/ácido.

6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACDONALD, D. D. "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1376–1388, 2006.
- [2] HUET, F. "A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries". *J. Power Sources*, vol. 70, no. 1, pp. 59–69, 1998.
- [3] HUHMAN, B. M., HEINZEL, J. M., MILI, L., LOVE, C. T., WETZ, D. A. "Investigation into State-of-Health Impedance Diagnostic for 26650 4P1S Battery Packs". *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6401–A6411, 2017.
- [4] M. L. GOPIKANTH, M. L., SATHYANARAYANA, S. "Impedance parameters and the state-of-charge. II. Lead-acid battery," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 9, no. 3, pp. 369–379, 1979.
- [5] D'ALKAINE, C. V., GARCIA, C. M., BRITO, G. A. O., PRATTA, P. M. P., FERNANDES, F. P. "Disruption processes in films grown and reduced electrochemically on metals," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 11, pp. 1575–1583, 2007.
- [6] EL GHOSSEIN, N., SALAMEH, J. P., KARAMI, N., EL HASSAN, M., NAJJAR, M. B. "Survey on Electrical Modeling Methods Applied on Different Battery Types," pp. 39–44, 2015.
- [7] ZEITOUNY, J., MERHI, J. B., CHALAK, J., Karaki, S. "Estimation of battery internal parameters," *Proc. IEEE*

- Int. Conf. Ind. Technol.*, vol. 2015–June, no. June, pp. 1305–1310, 2015.
- [8] MOUSAVI, S. M., NIKDEL, M. "Various battery models for various simulation studies and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 477–485, 2014.
- [9] DEVARAKONDA, L., WANG, H., HU, T. "Parameter identification of circuit models for lead-acid batteries under non-zero initial conditions," *Proc. Am. Control Conf.*, pp. 4360–4365, 2014.
- [10] ZHU, W. H., Zhu, Y., Tatarchuk, B. J. "A simplified equivalent circuit model for simulation of Pb-acid batteries at load for energy storage application," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 8–9, pp. 2794–2799, 2011.
- [11] GONZÁLEZ - LONGATT, F. M., "Circuit Based Battery Models : A Review," *2o Congr. Iberoam. Estud. Ing. Electr.*, p. , 2006.
- [12] KARDEN, E., BULLER, S., DE DONCKER, R. W. "A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 13–14, pp. 2347–2356, 2002.
- [13] PILATOWICZ, G. *et al.*, "Simulation of SLI Lead-Acid Batteries for SoC, Aging and Cranking Capability Prediction in Automotive Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 9, pp. A1410–A1419, 2012.
- [14] MAURACHER, P., KARDEN, E. "Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification," *J. Power Sources*, vol. 67, no. 1–2, pp. 69–84, 1997.
- [15] DE LEVIE, R. "Electrochemical response of porous and rough electrodes". *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 6, editora John Wiley & Sons, Interscience, New York, London, Sydney, (1967) 329 - 397.
- [16] BODE, H. "Lead-acid batteries". Editora John Wiley & Sons, Interscience, New York, London, Sydney, (1977).

7.0 – DADOS BIBLIOGRÁFICOS



Juliano de Andrade, Engenheiro Químico (2002), com PhD em ciência dos materiais (2010). Trabalha em eletroquímica desde 1998, com experiência em mecanismos de reação, trabalhos com baterias de chumbo/ácido. Atualmente trabalha como pesquisador nos Institutos LACTEC, dedicado a pesquisas em sistemas de potência e setor industrial em geral. Também atua como professor e orientador em cursos de mestrado, tendo sido orientador de 4 dissertações, co-orientador em outra 4, e orientador de vários projetos de alunos de graduação, sempre na área de armazenamento de energia. Possui 6 trabalhos publicados, várias apresentações em conferências e uma patente.



Patricio Rodolfo Impinnisi nasceu em Buenos Aires (Argentina) em 1962. Graduado em 1989 em Física na Universidade Estadual Lomonossov de Moscou (Rússia), obteve seu mestrado em 1991 em Física Matemática na mesma universidade e seu PhD em 1995 em Físico Química na Universidade Federal de São Carlos – SP Brasil. Desde 1999 é pesquisador Senior do LACTEC em Curitiba – PR é líder do grupo de baterias. Desde 2010 é Professor Assistente no Departamento de Engenharia Elétrica na Universidade Federal do Paraná. Possui grande experiência em química, com ênfase em eletroquímica. Desenvolve programas na área de baterias, sistemas de armazenamento, aplicações de Smart-grid, sistemas não-convencionais de energia. Tem orientado 15 dissertações de mestrado e teses de PhD nessas áreas e autor ou co-autor de mais de 30 publicações científicas em baterias.



Marcos V. H. Rambo, Brasília, DF 1978, é professor no Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR e supervisor do Setor de Automação da Transmissão da COPEL G&T. Possui graduação em Engenharia Industrial Elétrica com ênfase em Eletrônica pela UTFPR (2002), mestrado e doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial pela UTFPR (2006 e 2012, respectivamente) e especialização em Proteção de Sistemas Elétricos pela UNIFEI (2012). É o atual gerente de projeto do P&D ANEEL que produziu os resultados apresentados neste artigo



Tiago Manczak nasceu em São Bento do Sul, Santa Catarina em 1985. Formado pela Escola Técnica Tupy como Técnico em Eletrônica em 2003, graduou-se em 2009 como Engenheiro Eletrônico pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná onde também obteve o título de Mestre em Ciências em Engenharia Elétrica no ano de 2012. Atua desde 2011 como engenheiro de automação de subestações de transmissão pela Copel Geração e Transmissão. Desenvolve projetos de P&D ANEEL com integração de equipamentos de monitoramento, controle e proteção



Carlos Mario Garcia, nasceu em Buenos Aires, Argentina em 1950. Formado em Química na Universidade de Buenos Aires (UBA, 1976). Doutorado em Química, orientação físico – química (na área de eletroquímica) (UBA, 1988). Trabalha atualmente na Copel Geração e Transmissão, Departamento de Engenharia (desde 1989). Área de atuação: físico – química, eletroquímica, corrosão e proteção anticorrosiva, desde 1976. Orientou dissertações de mestrado e doutorado na UFPR (Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharias). Professor na disciplina Termodinâmica de Materiais do PIPE – UFPR (1997 – 2008). Possui publicações em revistas nacionais e internacionais (15), e congressos e seminários nacionais e internacionais (90).

