

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Matheus Hohmann

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE
BATERIAS DE LÍTIUM EM SEGUNDA VIDA**

FLORIANÓPOLIS
2022

Matheus Hohmann

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE
BATERIAS DE LÍTIO EM SEGUNDA VIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Universidade Federal de Santa Catarina, como
requisito necessário para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Elétrica.

Orientadora: Eng. Eletric. Aline Kirsten Vidal
de Oliveira.

Florianópolis, outubro de 2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Hohmann, Matheus

Avaliação de métodos para a caracterização de baterias de lítio em segunda vida / Matheus Hohmann ; orientador, Aline Kirsten Vidal de Oliveira, 2022.

81 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia Elétrica, Florianópolis, 2022.

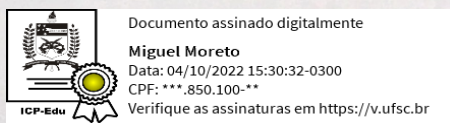
Inclui referências.

1. Engenharia Elétrica. 2. Armazenamento de Energia. 3. Bateria de Segunda Vida. 4. Caracterização de Bateria de Lítio. 5. Nissan LEAF. I. Oliveira, Aline Kirsten Vidal de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Elétrica. III. Título.

Matheus Hohmann

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE BATERIAS DE
LÍTIO EM SEGUNDA VIDA

Esta Monografia foi julgada adequada para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Elétrica, sendo aprovada em sua forma final pela banca examinadora:



Prof. Miguel Moreto, Dr.
Coordenador do Curso de Graduação em
Engenharia Elétrica

Eng. Eletric. Aline Kirsten Vidal de Oliveira
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Hans Helmut Zurn, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Eng. Eletric. Daniel Odilio dos Santos
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 04 de outubro de 2022

*Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais,
meus familiares, colegas que me acompanharam ao longo da graduação
e aos meus professores, que guiaram esta caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado saúde, força, discernimento, vida e iluminado minha mente em todos momentos desta caminhada.

Fortemente agradeço minha família, em especial meus pais Raquel e Sisto e minha irmã Julia, que me deram apoio, forças e suporte quando eu precisei, estando sempre ao meu lado e espero um dia conseguir retribuir o bem que me fizeram durante esse período, além de constante fonte de inspiração em diversos momentos.

Também agradeço aos meus avós Hamilton e Rosa por me prestarem um amor incondicional em todos os momentos e, mesmo sem saber, serem fonte de motivação em momentos difíceis.

Agradeço minha tia Daiana e seu marido Gustavo pelas conversas, risadas e brincadeiras. Ao meu primo Sebastian que aos domingos me pedia pra parar de estudar e ir brincar com ele.

Um abraço especial para todos os familiares mais distantes, que apesar do pouco contato, são de grande importância para meu desenvolvimento pessoal.

Agradeço profundamente a minha orientadora Aline por todas as conversas, orientações, discussões e aprendizados. Por me doar a maior fonte de aprendizado do laboratório, meu filho, o eBus. Por sempre estar disposta a me compreender quando queimava ou estragava alguma coisa no laboratório, enfim, agradeço imensamente a oportunidade de te chamar de Chefa.

Agradeço imensamente ao Professor Ricardo Rütther e Professora Helena Flávia Napolini por me acolherem no laboratório Fotovoltaica UFSC, aconselhando da melhor maneira que podiam e transmitindo mensagens importantes que levarei para a vida. Uma bela casca construída nesse processo, com muito aprendizado. Espero ter correspondido às suas expectativas.

Agradeço a todos os amigos do laboratório Fotovoltaica UFSC por compartilharem momentos profissionais e pessoais ao longo desta caminhada. Carrego comigo aprendizados de cada um de vocês e agradeço muito por isso.

Um agradecimento especial aos amigos do Os Virgula zero: De deus, Ossoda, Ju e especialmente Fucas e Marcellinho Itajoka VL que estão comigo desde o início da graduação. Agradeço também aos amigos da UFSC e IFSC: Kiki, Lobinho, Julia, Larissa, Carol, Gustavo, Smegol, Bruno e Enzo. Vocês foram muito importantes nessa caminhada.

Agradeço aos integrantes do Rebanho do Cetrucó: Ângelo, Xande, Jiu-jitsu, Brogedo, Osório, Diegol, Alemão, Hand, Fontão, Gado Jhon, Gudang, Guerra, Hélio, Goedert, John,

Leo, Lobo, Cuca, Materiais, Cidade, Piupas, Comp e Yuri, em especial aos integrantes da série A. Todos parceiros de baralho no mais famoso, criminoso e de altíssima qualidade truço do Cetec, viva ao dois de espada.

Também agradeço aos amigos Lupicrime, Pivoto, Tui, Yago, Ribak, Lobo, Pavanati, Marcelo, Recruta, Bonomo, Gegegeorgia, Sabrina, Julinha, Vitória, Marina, Maria, Gabriel, Pet, Lorrán, Lucas, Carla, Carol, Rafa e Volpato. Agradeço a todas as amizades realizadas dentro e fora da UFSC ao longo deste período.

Agradeço a Ampera Racing por possibilitar o meu primeiro contato com bateria lítio, e a todos integrantes da equipe no período de 17.2 a 18.2, em especial a chefinha Mariana por servir de conselheira nas mais diversas áreas da vida e proporcionar diversos debates filosóficos ou não durante nosso trabalho.

Um abraço especial aos amigos Leo, Tapera e Vandeco por mais que tenhamos pouco contato ao longo da graduação, foram de suma importância ao longo do curso técnico de eletrotécnica que considero o início da minha vida acadêmica/profissional.

RESUMO

Com o desenvolvimento do mercado de eletromobilidade, e em contrapartida os elevados investimentos de recursos ambientais e financeiros em baterias de lítio, o termo bateria de segunda vida surgiu como uma opção para dissolver o alto investimento econômico e ambiental realizado. Essas baterias retiradas dos veículos elétricos possuem alta densidade de energia e potência, o que possibilita sua utilização em novas aplicações com menor demanda energética, como atuar junto à geradores solares fotovoltaicos provendo energia elétrica para regiões isoladas da rede básica. Estas novas utilizações trazem a demanda de avaliação das características técnicas destas baterias, para verificar a viabilidade técnica da sua utilização e seus parâmetros elétricos, bem como determinação de sua vida útil. Este trabalho tem como objetivo analisar metodologias disponíveis na literatura a respeito da determinação de parâmetros elétricos das baterias de lítio, escolher um método mais apropriado e utilizá-lo para determinar capacidade e resistência interna em baterias retiradas de veículos Nissan LEAF modelo 2012. Tais carros foram utilizados como táxis das cidades de São Paulo/SP e Rio de Janeiro/RJ durante um período de cinco anos, e por consequência, sofreram um regime de trabalho e demandas bastante heterogêneas. A respeito dos resultados, foram realizados testes de medição de capacidade dos módulos de baterias, o que são considerados testes confiáveis, porém com um tempo elevado para execução. Os testes realizados de resistência interna foram realizados de maneira rápida com diferentes valores de correntes $\frac{1}{4}C$, $\frac{1}{2}C$ e $1C$ sendo que a utilização da corrente nominal das baterias demonstrou os resultados com menor variabilidade. Foi possível observar uma variância dos parâmetros elétricos dentro de um mesmo carro, possivelmente relacionada a temperatura interna de cada veículo, além das variações encontradas entre os veículos. Também foi possível determinar uma relação matemática entre capacidade e resistência interna baseados nos valores médios encontrados de forma prática. Com isso foi possível concluir que as baterias de segunda vida são uma alternativa para prolongar a vida útil das baterias de lítio e otimizar todo o processo produtivo deste componente, mas ainda encontra dificuldade em realizar este processo de caracterização em larga escala.

Palavras-chave: Armazenamento de Energia, Bateria de Segunda Vida, Caracterização de Bateria de Lítio, Nissan LEAF.

ABSTRACT

With the development of the electromobility market, and on the other hand the high investments of environmental and financial resources in lithium batteries, the term second life battery emerged as an option to dissolve the high economic and environmental investment made. These batteries removed from electric vehicles have high energy and power density, which makes it possible to use them in new applications with lower energy demand, such as performing together with photovoltaic solar generators, providing electricity to isolated regions of the basic grid. These new uses bring the demand for evaluation of the technical characteristics of these batteries, to verify the technical feasibility of their use and their electrical parameters, as well as determination of their useful life. This work aims to analyze methodologies available in the literature regarding the determination of electrical parameters of lithium batteries, choose a more appropriate method and use it to determine capacity and internal resistance in batteries removed from Nissan LEAF model 2012 vehicles. These vehicles were used as taxis in the cities of São Paulo/SP and Rio de Janeiro/RJ for a period of five years, and as a result, they suffered from a very heterogeneous work regime and demand. Regarding the results, tests were carried out to measure the capacity of the battery modules, which are considered reliable tests, but with a long time to perform them. The internal resistance tests were performed quickly with different values of currents $\frac{1}{4}C$, $\frac{1}{2}C$ and $1C$ and the use of the rated current of the batteries showed the results with less variability. It was possible to observe a variance of electrical parameters within the same car, possibly related to the internal temperature of each vehicle, in addition to the variations found between vehicles. It was also possible to determine a mathematical relationship between capacity and internal resistance based on the average values found in the tests. It was possible to conclude that second life batteries are an alternative to prolong the life of lithium batteries and optimize the entire production process of this component, but it still finds it difficult to carry out this characterization process on a large scale.

Keywords: Energy Storage, Second Life Battery, Lithium Battery Characterization, Nissan LEAF.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Pilha de Bagdá.	26
Figura 2 – Pilha de Volta.	27
Figura 3 – Pilha de Daniello.	28
Figura 4 – Pilha de Leclanché.	29
Figura 5 – Processo de oxi-redução.	29
Figura 6 – Componentes de uma bateria de chumbo.	30
Figura 7 – Componentes de uma bateria de níquel cádmio.	32
Figura 8 – Componentes de uma bateria de hidreto metálico de níquel.	33
Figura 9 – Exemplo bateria de lítio óxido de manganês.	34
Figura 10 – Sistema de gerenciamento da bateria (BMS).	35
Figura 11 – Formatos de células de lítio.	36
Figura 12 – Caracterização da tecnologia de lítio cobalto.	37
Figura 13 – Formação cristalina do cátodo do óxido de manganês.	38
Figura 14 – Caracterização da tecnologia de lítio manganês.	39
Figura 15 – Caracterização da tecnologia de lítio níquel manganês cobalto.	40
Figura 16 – Caracterização da tecnologia de lítio ferro fosfato.	40
Figura 17 – Conjuntos de baterias do Nissan LEAF para aplicação em segunda vida.	43
Figura 18 – Capacidade de baterias em segunda vida acumuladas.	44
Figura 19 – Curva de carga da bateria de Lítio íon.	46
Figura 20 – Curvas de descarga da bateria de Lítio íon para várias taxas C.	47
Figura 21 – Curva de Peukert.	47
Figura 22 – Modelo de bateria simplificada.	48
Figura 23 – Modelo de bateria <i>Thevenin</i>	50
Figura 24 – Modelo de bateria DP.	51
Figura 25 – Modelo de bateria com circuito combinado.	52
Figura 26 – Nissan LEAF utilizado no Rio de Janeiro.	53
Figura 27 – Configuração das baterias do Nissan LEAF.	54
Figura 28 – Conjunto de baterias do Nissan LEAF aberto.	55
Figura 29 – Carga eletrônica NHR 9430-12.	56
Figura 30 – <i>Software</i> da carga eletrônica NHR 9430-12.	57
Figura 31 – BESS de primeira e segunda vida.	58
Figura 32 – <i>Racks</i> de baterias em segunda vida.	59
Figura 33 – Conjuntos de baterias em segunda vida.	60
Figura 34 – BMS utilizado no BESS em segunda vida.	61
Figura 35 – <i>Software</i> do BMS.	61
Figura 36 – Diagrama <i>Boxplot</i>	63

Figura 37 – SoH das baterias utilizadas no BESS em segunda vida.	66
Figura 38 – SoH dentro dos carros.	68
Figura 39 – Variação do SoH dentro dos carros.	68
Figura 40 – Resistência interna do BESS de segunda vida.	70
Figura 41 – Curva de tendência para degradação.	72
Figura 42 – Extrapolação da curva de tendência.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo entre as tecnologias de baterias.	42
Tabela 2 – Comparativo de capacidade e resistência interna	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BNEF	Bloomberg New Energy Finance
BESS	<i>Battery Energy Storage Systems</i> - Sistema de Armazenamento de Energia em Baterias
BMS	<i>Battery Management System</i> - Sistema de Gerenciamento da Bateria
PV	Primeira Vida
SV	Segunda Vida
VEs	Veículos Elétricos
SLA	Bateria de chumbo-ácido seladas
VRLA	Bateria de chumbo-ácido regulada por válvula
NiMh	Níquel Hidreto Metálico de Níquel
NiCd	Níquel Cádmio
LCO	Óxido de Lítio Cobalto
LMO	Óxido Lítio Manganês
NMC	Óxido de Lítio Níquel Manganês Cobalto
GM	General Motors
LFP	Fosfato de Lítio Ferro
CC-CV	<i>Current Constant Voltage Constant</i> - Corrente Constante Tensão Constante
SOC	<i>State of Charge</i> - Estado de carga, em percentual
SoH	<i>State of Health</i> - Estado de Saúde, em percentual

LISTA DE SÍMBOLOS

Wh	Medida de Energia, em watt-hora
V	Tensão elétrica, em volts
A	Corrente elétrica, em Ampère
R	Resistência elétrica, em ohm
Ah	Capacidade, em Ampère-hora
C	Taxa C, em Ampère

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Objetivo geral	24
1.2	Objetivos específicos	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	Baterias	25
2.2	ASPECTOS HISTÓRICOS	25
2.2.1	Pilha de Volta	26
2.2.2	Pilha de Daniell	27
2.2.3	Pilha de Leclanché	28
2.3	Reação de oxirredução	29
2.4	Tipos de Baterias Recarregáveis	30
2.4.1	Baterias de Chumbo - Ácido	30
2.4.2	Baterias de Níquel Cádmio - (NiCd)	31
2.4.3	Baterias de Hidreto Metálico de Níquel - (NiMH)	32
2.4.4	Baterias de Lítio	33
2.5	Tipos de Bateria de Lítio	36
2.5.1	Óxido de Lítio Cobalto – LCO	37
2.5.2	Óxido Lítio Manganês – LMO	38
2.5.3	Óxido de Lítio Níquel Manganês Cobalto – NMC	39
2.5.4	Fosfato de Lítio Ferro – LFP	40
2.6	Bateria em Segunda Vida	43
2.7	Determinação de capacidade	45
2.8	Determinação de Resistência Interna	48
2.8.1	Modelo Simplificado	48
2.8.2	Modelo Adaptado	49
2.8.3	Modelo de <i>Thevenin</i>	49
2.8.4	Modelo DP	50
2.8.5	Modelo de Circuito Elétrico Combinado	52
3	METODOLOGIA	53
3.1	Baterias da Nissan	53
3.2	Teste de Capacidade	55
3.2.1	Carga Eletrônica	55
3.2.2	Procedimento de Teste de Capacidade	57
3.3	Teste de Resistência Interna	58

3.3.1	BESS Fotovoltaica/UFSC	58
3.3.2	BMS Utilizado	60
3.3.3	Procedimento de Medição de Resistência Interna	62
3.4	Apresentação dos Resultados	63
4	RESULTADOS	65
4.1	Teste de Capacidade	65
4.2	Teste de Resistência Interna	69
5	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

A questão de armazenamento de energia de modo geral não é um problema apenas dos dias atuais. Antes mesmo do descobrimento da energia elétrica, existia a necessidade de armazenar óleos para abastecer as lamparinas que iluminavam as cidades. Este exemplo pode parecer meio distante da atualidade, mas mostra que de certa maneira a humanidade sempre buscou formas de contornar a variância de um determinado recurso ou energia, aprendizado que foi fundamental para desenvolvimento da sociedade como um todo (PRESSLEY, 1996).

Atualmente, a nossa relação com a utilização da energia elétrica é tão natural e contínua, que seria impossível suprir a demanda sem nenhuma forma de armazenamento. Seria caótico consumir energia elétrica apenas nos momentos de disponibilidade de geração. A partir desta ideia podemos citar as usinas hidroelétricas, que armazenam quantidades enormes de energia em forma mecânica (potencial gravitacional), até as pequenas baterias para alimentar aparelhos eletrônicos.

Outro exemplo são os automóveis movidos a energia elétrica, visto que a eletrificação dos veículos só foi possível através do desenvolvimento tecnológico dos armazenadores de energia. Em contrapartida do desenvolvimento, os custos para adquirir um veículo deste tipo vêm caindo ano após ano, o que reflete em sua popularização. Desta maneira, a produção de baterias de íons de lítio, utilizadas neste tipo de veículo, vem crescendo em ritmo acelerado a cada ano que passa (BLOCH et al., 2019).

Mesmo que estas baterias possuam uma grande vida útil, sua capacidade de armazenamento sofre uma degradação característica com o tempo. Em determinado momento será necessário realizar sua substituição do conjunto, pois sua degradação reduzirá em muito a autonomia do veículo. Mesmo assim, as baterias descartadas ainda possuem uma considerável capacidade de armazenar energia. Desta forma, mesmo que não possam mais ser utilizadas em veículos elétricos podem ser reutilizadas nos mais diversos tipos de sistemas. Essa reutilização de baterias descartadas de veículos elétricos é identificada com o termo bateria em segunda vida (STRICKLAND et al., 2014). A utilização de baterias em segunda vida tem um grande apelo financeiro e ambiental pois causa uma diluição dos custos de produção e redução dos impactos ambientais gerados no ciclo de vida das células (CICCONI et al., 2012).

Para utilizar um conjunto de baterias em segunda vida, é necessário a avaliação de alguns aspectos que determinam a viabilidade econômica e técnica das células. Este processo de averiguação, é imprescindível para se obter um bom desempenho em segunda vida, pois é nesta etapa que será encontrado qualquer problema já existente ou prevenir

problemas futuros. Para realizar esta avaliação, diversos métodos têm sido analisados na literatura (DüRR et al., 2006; Mousavi G.; NIKDEL, 2014; GONZALEZ-LONGATT, 2006). Por essas razões, este trabalho tem o objetivo de estudar diferentes métodos de caracterização de baterias em segunda vida. Para avaliar a aplicação prática destes métodos, serão realizados testes em baterias em segunda vida retiradas de carros NISSAN Leaf, que pertenceram à taxistas que circularam nas cidades de São Paulo e Rio de Janeiro em um projeto piloto realizado pela NISSAN.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo analisar e caracterizar parâmetros elétricos de baterias de íons de lítio, definindo a metodologia mais adequada para tais medições de acordo com a literatura e realizando testes para validar sua aplicabilidade em baterias de SV retiradas de VEs.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são listados a seguir.

- Revisão bibliográfica a respeito do tema baterias em um contexto geral;
- Pesquisa bibliográfica associada à aferição capacidade e de resistência interna para baterias lítio-íon;
- Analisar os métodos utilizados na literatura para determinação dos parâmetros elétricos de baterias em segunda vida;
- Comparar os testes da literatura de acordo com sua efetividade, rapidez e praticidade de realização.
- Escolher um entre os métodos analisados e elaborar o procedimento para sua realização;
- Testar o método escolhido em baterias retiradas de carros elétricos;
- Validar os resultados com a revisão da literatura realizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentados fundamentos teóricos a respeito de baterias de uma maneira geral, com o objetivo de apresentar informações e conceitos importantes para a compreensão do trabalho.

2.1 BATERIAS

Existe uma certa confusão a respeito das terminologias que identificam os sistemas eletroquímicos. Inicialmente o termo pilha deve ser utilizado para identificar um dispositivo que possui dois eletrodos e um eletrólito, que tem como finalidade produzir energia elétrica. O eletrólito pode ser de natureza sólida, líquida ou pastosa, mas sempre deve ser um condutor iônico. Já o termo bateria deve ser usado quando se tem um conjunto de pilhas conectadas seja em série ou em paralelo (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Essas células químicas são divididas em primárias e secundárias. As primárias são as não recarregáveis, onde a reação química que ocorre em seu interior não pode ser revertida. Comumente chamamos este tipo de célula de pilha (GOTTESFELD et al., 1991). São alguns exemplos as pilhas formadas por zinco/dióxido de manganês (Leclanché), zinco/dióxido de manganês (alcalina), zinco/óxido de prata etc. O foco deste trabalho não será este tipo de célula, portanto será pouco abordado as tecnologias deste segmento. As células secundárias são recarregáveis, possuem a capacidade de reverter o processo químico que ocorre em seu interior com a aplicação de uma tensão em seus terminais (processo de carregamento), podendo ser utilizadas diversas vezes. Normalmente a denominação que é dada para este tipo de sistema é bateria (GOTTESFELD et al., 1991). Existe uma grande diversidade de células secundárias que serão abordadas posteriormente neste trabalho.

2.2 ASPECTOS HISTÓRICOS

As pilhas e baterias já fazem parte do cotidiano da população mundial há muitas décadas. Sem esse pequeno artefato capaz de converter a energia de reações químicas em energia elétrica não seria possível o uso de controles remotos, celulares, notebooks, bicicletas elétricas, relógios e muitos outros dispositivos que facilitam a nossa vida (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000). Este dispositivo vem se tornando cada vez mais versátil e eficiente o que garante uma empregabilidade em diversos equipamento e funcionalidades.

Em 1936, a primeira pilha noticiada foi encontrada perto de Bagdá durante a construção de uma ferrovia. Acredita-se que essa pilha foi construída anos e era composta por uma jarra de barro (como mostrado na Figura 1) que contia uma solução de vinagre

em seu interior. Dentro desta solução se colocava uma haste de ferro e um cilindro de cobre. Infelizmente, não há registro escrito sobre a função exata da jarra de barro, mas a melhor suposição é que era um tipo de pilha para realização do processo de galvanização, colocar uma camada de um metal (ouro) na superfície de outro (prata), um método ainda praticado hoje (BATTAGLINA; BARRETO, 2011).

Figura 1 – Pilha de Bagdá.



Fonte: (TAMANINI, 2013).

Devido às diversas incertezas que circundam as funcionalidades e veracidade da pilha de Bagdá, o que é aceito pela comunidade acadêmica, é que a primeira pilha foi inventada por Alessandro Volta em 1800. A Pilha de Volta, foi a primeira bateria que podia continuamente prover uma corrente elétrica a um circuito convertendo energia química em elétrica (FOGAÇA, 2016).

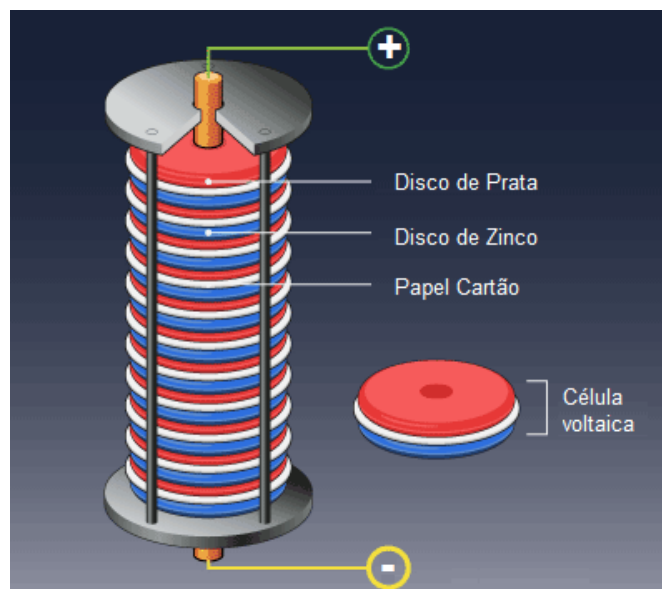
2.2.1 Pilha de Volta

Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, conhecido como Alessandro Volta, em 1800 criou a primeira pilha a partir do empilhamento de discos alternados de zinco e cobre, separando-os por pedaços de tecidos embebidos em solução de ácido sulfúrico. Sempre que um fio condutor era ligado aos discos das extremidades, o aparelho produzia corrente elétrica, como mostra a Figura 2. Na época, a explicação que tida para este efeito era que a eletricidade seria produzida pelo contato entre os dois metais – o cobre e o ferro – cujas cargas elétricas tinham sido ativadas por um fator de desequilíbrio entre os seus potenciais elétricos, ou seja, por uma força eletromotriz (TURISMO, 2021).

Mais tarde, descobriu-se que o efeito observado no experimento de Volta era um processo químico chamado oxirredução, que consiste na utilização de dois metais com características específicas e separados por um eletrólito. Vale fazer uma menção a Luigi

Galvani, no qual foi o primeiro cientista a fazer experimentos com pilhas em rãs no ano de 1780, mas sua interpretação dos efeitos e conceitos envolvidos foi errada (RAFAEL, 2014).

Figura 2 – Pilha de Volta.

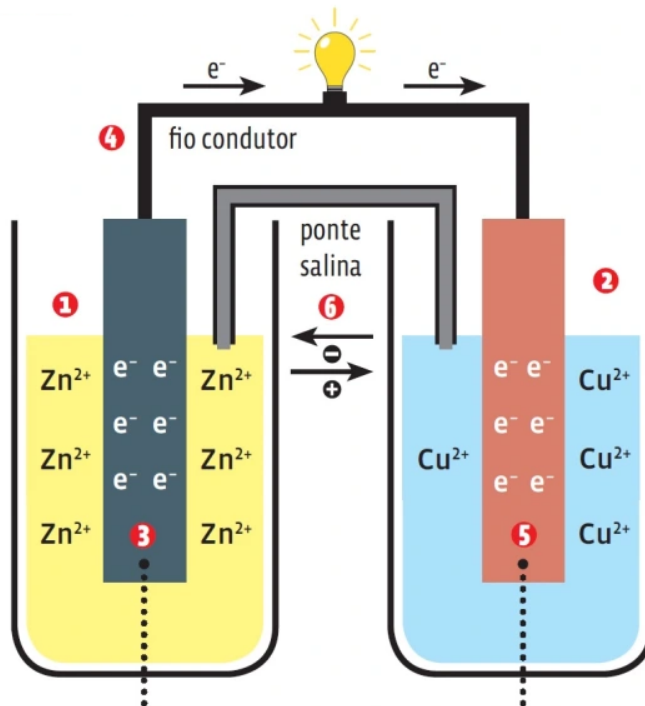


Fonte: (BARRETO, 2016).

2.2.2 Pilha de Daniell

John Frederic Daniell, um químico inglês, em 1836 inventou uma bateria capaz mais estável do as anteriores. O funcionamento da pilha de Daniell é semelhante à pilha de Volta já que possui elétrodos feitos de cobre e zinco. Porém na pilha de Daniell os elétrodos estão em compartimentos separados e se utiliza uma ponte salina para fechamento do circuito elétrico, como mostra a Figura 5. Os elétrodos de cobre e zinco são imersos numa solução de sulfato de cobre e sulfato de zinco, respectivamente. A pilha de Daniell foi uma das baterias antigas mais bem-sucedidas, sendo usada para alimentar dispositivos de comunicação (FOGAÇA, 2020).

Figura 3 – Pilha de Daniello.



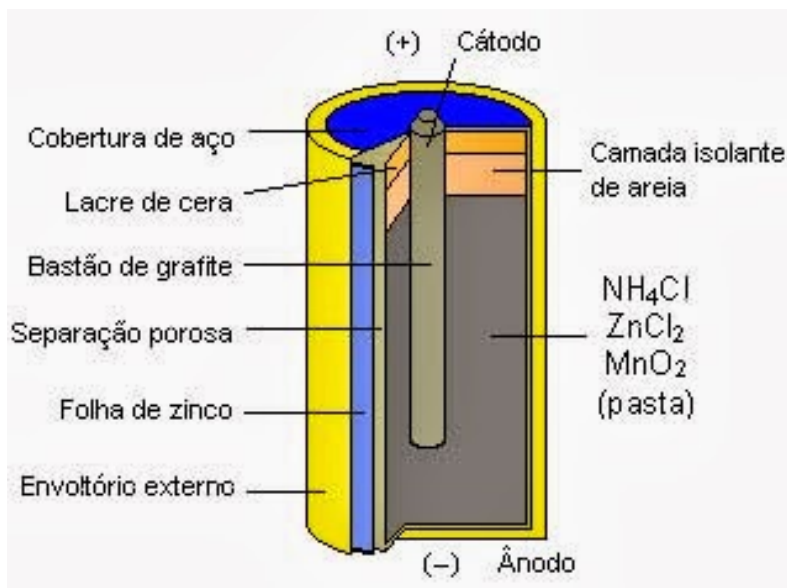
Fonte: (ESTUDANTE, 2020).

2.2.3 Pilha de Leclanché

O engenheiro francês Georges Leclanché inventou, em 1865, uma bateria considerada a precursora das pilhas comuns que utilizamos atualmente. A pilha de Leclanché, ou pilha seca, é formada por um cilindro de zinco metálico que forma o ânodo (polo negativo), e um cilindro de grafite que forma o cátodo (polo positivo), como ilustrado na Figura 4. O cilindro de grafite é coberto por uma camada de dióxido de manganês e carvão em pó. Estas pilhas possuem tensão de 1,5 V e sofreram poucas alterações desde sua criação. Elas são amplamente utilizadas em diversos equipamentos eletrônicos atuais como controle remotos, brinquedos, rádios etc. (CERQUEIRA, 2006). A pilha de Leclanché não é recarregável, pois a reação química que ocorre em seu interior é irreversível. Com isso, a pilha interrompe o fornecimento de energia quando não há mais dióxido de manganês para ser consumido.

O termo pilha seca é utilizado para distinguir os tipos de pilhas com base em seu eletrólito. Estas pilhas por sua vez, utilizavam recipientes com soluções aquosas, como a pilha de Daniell. Porém, a pilha de Leclanché não funciona totalmente a seco, já que ocorrem paralelamente lentas reações redox causando ruptura do cilindro de zinco e vazamento da pasta ácida corrosiva (CIÊNCIA, 2018).

Figura 4 – Pilha de Leclanché.



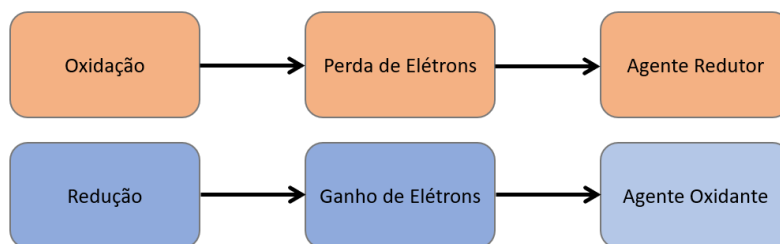
Fonte: (RACIOCÍNIOS, 2013).

2.3 REAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO

A reação de oxirredução é o procedimento no qual qualquer pilha ou bateria é baseada para funcionamento. Desta forma, é de extrema importância a compreensão dos conceitos envolvidos neste processo. Quando se conecta uma carga aos terminais de uma bateria, esta começa a fornecer corrente elétrica e conseqüentemente a reação de oxirredução acontece. Esta reação química constitui em um agente químico que doa elétrons e outro que recebe.

O elemento que fornece elétrons é o agente redutor e conseqüentemente sofre oxidação e pode ser chamado de ânodo. Já o elemento que recebe elétrons é o agente oxidante, sofre redução e pode ser chamado de cátodo (FOGAÇA, 2017). Este processo de recebimento e doação nada mais é que um fluxo ordenado de elétrons que quando conectado a um circuito elétrico tem a capacidade de fornecer uma corrente elétrica. Na Figura 5 podemos observar um resumo do processo de químico.

Figura 5 – Processo de oxi-redução.



Fonte: Autor.

2.4 TIPOS DE BATERIAS RECARREGÁVEIS

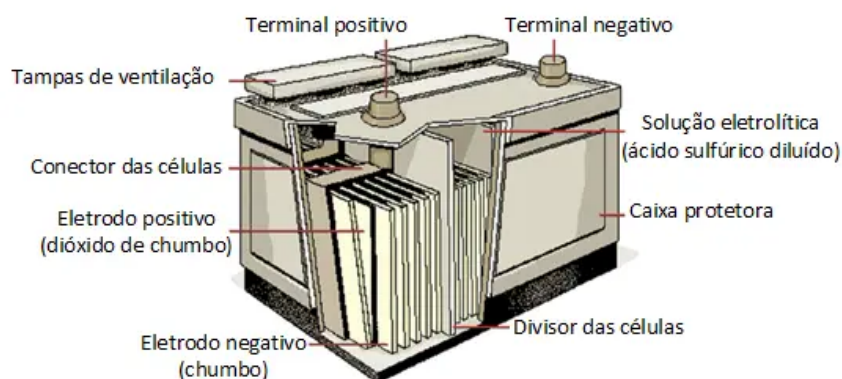
Todos os tipos de baterias apresentadas até momento não podem ser recarregadas, ou seja, não possuem a capacidade de reverter o processo de oxirredução e portanto não podem ser reutilizadas. Já as baterias que possuem a capacidade de reversão deste processo químico, são chamadas de baterias recarregáveis. Este tópico tem como objetivos abordar os principais tipos de baterias recarregáveis disponíveis no mercado.

As baterias recarregáveis estão em constante evolução e se desenvolveram muito nos últimos 30 anos. Cada tipo de baterias tem suas vantagens e limitações para cada aplicação. Por este motivo é importante se definir as necessidades e objetivos que se quer atingir com o banco de baterias, bem como as características individuais de cada tecnologia.

2.4.1 Baterias de Chumbo - Ácido

Baterias de chumbo-ácido consistem na tecnologia mais barata de armazenamento quando o problema com o peso pode ser desprezado (BODE, 1977). São amplamente utilizadas nas mais diversas aplicações como equipamentos hospitalares, nobreaks e luzes de emergência. Ela foi inventada pelo físico francês Gaston Planté em 1859 e foi a primeira bateria para uso comercial. A Figura 6 apresenta as características construtivas externas e internas da bateria de chumbo-ácido.

Figura 6 – Componentes de uma bateria de chumbo.



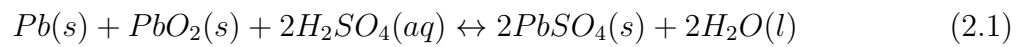
Fonte: (AKINYELE; RAYUDU, 2014).

Esta tecnologia pode ser dividida em duas classes, as baterias de chumbo-ácido seladas (SLA) e as baterias de chumbo-ácido regulada por válvula (VRLA). Tecnicamente, ambas as tecnologias são as mesmas, visto que nenhuma delas são efetivamente seladas devido à necessidade de uma válvula para liberar os gases produzidos ao longo da sua operação.

Um fator que pode servir para diferenciar os dois tipos de baterias de chumbo é sua capacidade. Tipicamente as baterias SLA têm capacidade que variam de 0,2 Ah a 30 Ah.

Devido à sua capacidade reduzida, são utilizadas em aplicações que necessitam de um desempenho elétrico um pouco menor como nobreaks para computadores e iluminação de emergência. Já as baterias da tecnologia VRLA possuem capacidade de 30 Ah até milhares de Ah e normalmente são usadas para aplicações estacionárias em situações que requerem grande disponibilidade de energia (BODE, 1977).

Nesta tecnologia de bateria, o ânodo é representado pelo chumbo que sofre processo de oxidação enquanto temos o dióxido de chumbo no cátodo que sofre redução. Podemos observar na equação de balanceamento 2.1 os produtos iniciais e finais do processo químico de uma bateria de chumbo.



Observa-se, do lado esquerdo da equação, a presença dos elementos do cátodo, ânodo e eletrólito, e na direita os produtos da descarga da bateria. À medida que a bateria é descarregada água é produzida na forma líquida, o que causa a diluição do eletrólito da bateria. Em outras palavras, é possível medir o nível de carga da bateria através da concentração de sulfato de chumbo ($PbSO_4$) presente no eletrólito (AKINYELE; RAYUDU, 2014).

2.4.2 Baterias de Níquel Cádmio - (NiCd)

A bateria de níquel cádmio é uma bateria com muito tempo de uso no mercado, usadas comercialmente desde 1950. Assim, esta é uma tecnologia bastante desenvolvida e madura (CHEN et al., 2009). Sua densidade de energia não é muito elevada, sendo inferior as tecnologias mais novas como NiMH (Níquel-Hidreto Metálico) e Li-Ion. A bateria de NiCd é utilizada em aplicações que requerem longa vida útil, robustez e preço baixo, sendo as principais aplicações telefones sem fio, equipamentos médicos e ferramentas elétricas.

As baterias NiCd, ilustrada na Figura 7, contem metais tóxico e não podem ser descartadas de qualquer forma, precisam passar pelo processo de reciclagem, o que resulta em uma diminuição da sua atratividade do seu uso devido aos problemas ambientais. O cátodo desta bateria é hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$) na forma esponjosa, que é convertida em hidróxido de óxido de níquel ($NiOOH$) durante o processo de carregamento; seu ânodo é um cádmio metálico, que é convertido em hidróxido de cádmio ($Cd(OH)_2$) por oxidação quando é carregado na presença de hidróxido de potássio aquoso (KOH - eletrólito) (ECKROAD; GYUK, 2003). Podemos observar na equação de balanceamento 2.2 os produtos iniciais e finais do processo químico que ocorre dentro da bateria.

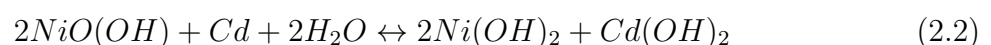
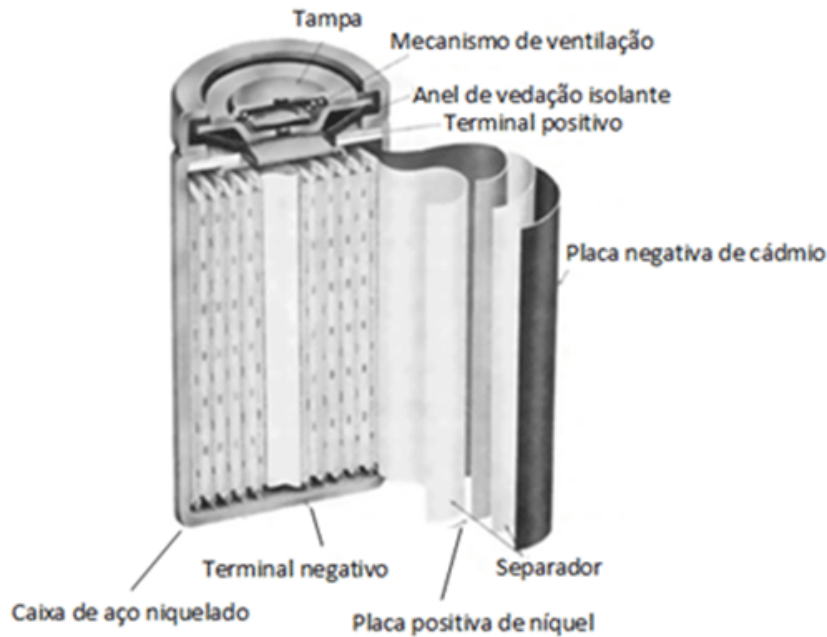


Figura 7 – Componentes de uma bateria de níquel cádmio.

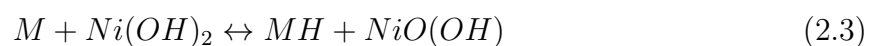


Fonte: (AKINYELE; RAYUDU, 2014).

Diferentemente da bateria de chumbo, as baterias de NiCd preferem carga rápida ao invés de carga lenta e carga pulsada ao invés de carga contínua (ECKROAD; GYUK, 2003). Isso se deve pela sua composição química, e por isso ela é ótima para trabalhar em regimes extremamente rigorosos, visto que não é tão sensível a altas temperaturas e correntes. Se for submetida a longos períodos de carga ou períodos sem utilização, inicia-se o processo de efeito memória, que consiste na perda de capacidade da bateria. Este efeito ocorre com a deposição de cádmio nos eletrodos da bateria, fazendo com que se diminua a área de contato do eletrodo, que por consequência causa uma diminuição da tensão, e capacidade. Quando este efeito é muito agravado, pode ocasionar altos valores de autodescarga e o curto-circuito da bateria (AKINYELE; RAYUDU, 2014).

2.4.3 Baterias de Hidreto Metálico de Níquel - (NiMH)

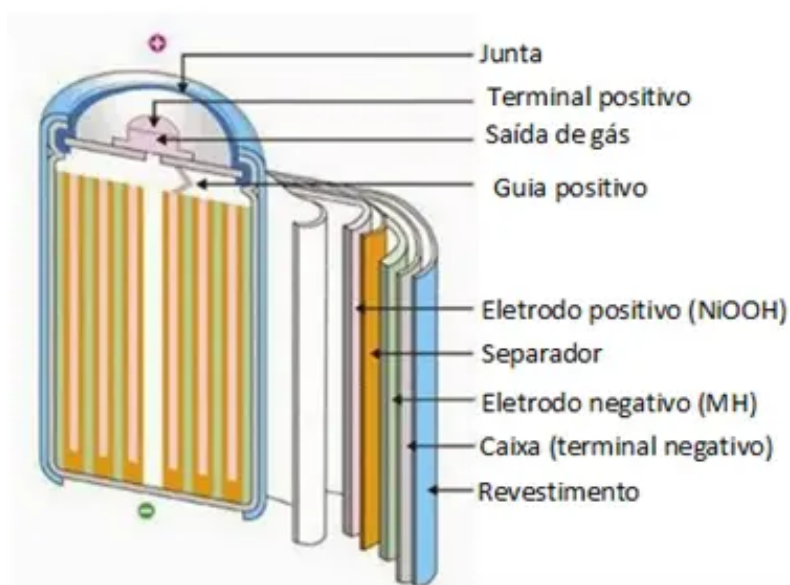
A bateria NiMH é composta de hidróxido de níquel no eletrodo positivo e o eletrodo negativo consiste em uma liga de vanádio, titânio, níquel e outros metais, como podemos observar a equação de balanceamento 2.3 e na ilustração da Figura 8. A densidade de energia da bateria NiMH é ligeiramente inferior à de NiCd, mas devido à seus elementos químicos, é inofensiva ao meio ambiente, e pode ser reciclada (FETCENKO et al., 2007).



Com as restrições ambientais cada vez maiores esta tecnologia vem tomando espaço do mercado de NiCd. Além disso, as baterias NiMH são preferidas em aplicações industriais e de consumo devido à sua flexibilidade de design (por exemplo, variando de 30 mAh a 250 Ah), baixa manutenção, alta potência, custo e, mais importante, segurança (nos modos de carga e descarga, especialmente em altas tensões) (POLLET; STAFFELL; SHANG, 2012).

As baterias de níquel metal hidreto, ou hidreto metálico de níquel, são utilizadas em cerca de 95% dos veículos híbridos, porém, é muito difícil encontrar esta tecnologia em veículos totalmente elétricos. Isso ocorre devido à forma de gerenciamento de energia entre um veículo híbrido e elétrico (POLLET; STAFFELL; SHANG, 2012). Cada um desses veículos utiliza a energia elétrica em momentos diferentes e para objetivos diferentes. Nesse caso, as características da bateria de níquel metal hidreto favorecem o uso dessa bateria para veículos híbridos e não para veículos elétricos.

Figura 8 – Componentes de uma bateria de hidreto metálico de níquel.



Fonte: (SILVA, 2021b).

2.4.4 Baterias de Lítio

É a tecnologia mais recente, está tendo um rápido crescimento e é a química de bateria mais promissora. Além disso, as baterias de íon de lítio diferentemente das outras químicas de baterias possui baixa manutenção (KHALIGH; LI, 2010). Além do mais, não possui efeito memória e possui alta densidade de energia, bom desempenho em altas temperaturas e é reciclável. Sua autodescarga é inferior a metade da autodescarga das baterias de NiCd e NiMh (AKINYELE; RAYUDU, 2014). Geralmente é usada quando

se deseja alta densidade de energia e peso leve como em veículos elétricos, BESS e equipamentos sofisticados.

O material do cátodo alterna entre diferentes tipos de baterias, mas é sempre uma composição de lítio misturado com outros elementos. O ânodo geralmente é grafite e em alguns casos pode incluir outros elementos. O eletrólito é geralmente um composto orgânico contendo sais de lítio para transferir íons de lítio (POLLET; STAFFELL; SHANG, 2012). Como citado anteriormente, as células de lítio podem ter diferentes composições químicas. Um exemplo de composição é mostrado na Figura 9. Por isso, a equação de balanceamento 2.4 é representada de forma genérica para este tipo de bateria onde o x representaria a tecnologia específica das baterias. Posteriormente serão abordados tipos de baterias de lítio e suas especificidades.

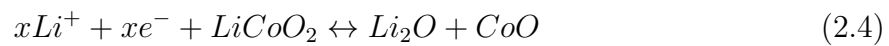
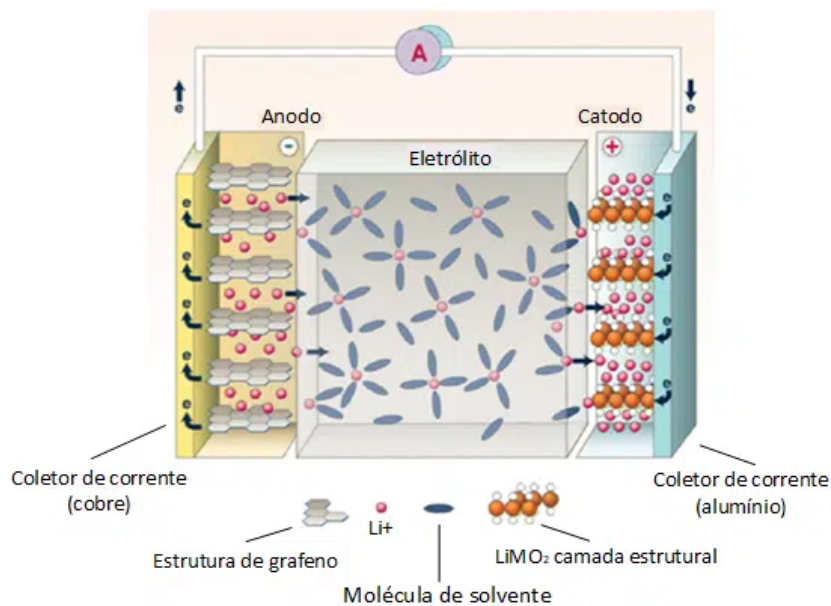


Figura 9 – Exemplo bateria de lítio oxido de manganês.



Fonte: (SILVA, 2021a).

Apesar de suas vantagens, as baterias de Li-Ion também têm as suas desvantagens, como sua fragilidade a sobretemperatura e sobretensão, desta forma é necessária utilização de um circuito de proteção para funcionar de maneira segura. Embutido dentro de cada conjunto, o circuito de proteção limita a tensão de pico de cada célula durante a carga e previne que a tensão da célula caia muito durante a descarga. Além disso, a máxima corrente de carga e descarga é limitada e a temperatura da célula é monitorada para prevenir temperaturas extremas (LAWDER et al., 2014).

Figura 10 – Sistema de gerenciamento da bateria (BMS).



Fonte: (LITHIUMATE, 2022).

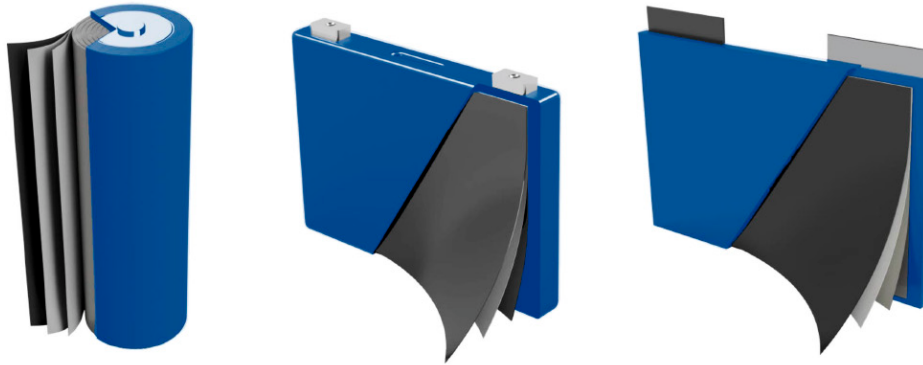
Este circuito de proteção é denominado BMS (*Battery Management System*) ou sistema de gerenciamento da bateria e possui diversas topologias e fabricantes no mercado. Um exemplo de BMS da fabricante Elithion é mostrado na Figura 10. Suas funcionalidades básicas são as já mencionadas, mas podem envolver gerenciamentos mais sofisticados como a comunicação com outros equipamentos para otimizar a vida útil do banco, processo de carga e descarga entre outras funcionalidades.

Baterias de lítio podem ser encontradas no mercado em formatos cilíndrica, prismática e *pouch*, sendo que cada formato tem suas especificidades e atenderá melhor uma aplicação. As células cilíndricas são uma tecnologia comprovada na produção de baterias e também utilizada em outras tecnologias com NiCd e NiMH. O tipo 18650 (18 mm de diâmetro e 65 mm de altura) é frequentemente usado em engenharia automotiva, como por exemplo os veículos da Tesla (BERDICHEVSKY et al., 2007). Devido ao seu design, este tipo de célula é limitado em termos de quantidade máxima de carga. Isso significa que muitas células são necessárias para um alto desempenho. As células cilíndricas apresentadas na Figura 11 consistem em apenas um ânodo e cátodo em formato de folha, estes são enrolados em um cilíndrico separadamente por um separador (CIEZ; WHITACRE, 2017). No nível do módulo, entretanto, a construção cilíndrica resulta em uma perda considerável de espaço (BERDICHEVSKY et al., 2007).

Já as células prismáticas geralmente consistem em ânodos empilhados e pacotes catódicos, a chamada pilha de células. O formato de caixa metálica sólida resulta em vantagens de economia de espaço ao embalar as células no módulo (CIEZ; WHITACRE, 2017). A produção da caixa da célula prismática é mais complexa, mas oferece um alto nível de segurança e densidade de energia no nível do módulo. A célula prismática é

caracterizada por uma combinação quase perfeita de densidade de energia e segurança com uma longa vida útil. Atualmente é o formato de célula mais comum em carros elétricos (ECKROAD; GYUK, 2003).

Figura 11 – Formatos de células de lítio.



Fonte: (CHENG et al., 2011).

No entanto as células *pouch* tem a vantagem que sua geometria pode ser selecionada quase livremente, e seu tamanho é facilmente escalonável. A chamada 'célula de bolsa' também é relativamente fácil de fabricar em comparação com os outros tipos de células, mas requer muito mais esforço no nível do módulo para ter uma operação segura (ECKROAD; GYUK, 2003). Atualmente, a segunda construção de célula mais comum na construção de automóveis é caracterizada pela boa dissipação de temperatura e simples gerenciamento de energia. Isso é possível graças ao posicionamento livre das derivações de célula e ao empilhamento dos elétrodos (ânodo sobre cátodo, separados por um separador) (AN et al., 2017).

De maneira geral, observa-se que com o passar do tempo as baterias evoluíram na densidade energética, número de ciclos e velocidade de carga. Esta direção de evolução é perfeitamente compreensível com o desenvolvimento da tecnologia, visto que se busca um aumento de eficiência em qualquer processo ou produto. As baterias de lítio são capazes de armazenar mais energia em um mesmo volume do que as outras tecnologias, possuem maior vida útil e conseguem trabalhar com maiores correntes de carga, que de forma indireta diminui o tempo de carga.

Em contrapartida as novas tecnologias, possuem maior sensibilidade a sobrecargas e menor estabilidade térmica, o que torna sua aplicação mais complexa por necessitar de um BMS e um sistema de refrigeração projetado para determinada carga térmica.

2.5 TIPOS DE BATERIA DE LÍTIO

Como já mencionado anteriormente, a tecnologia mais nova e promissora no mercado de armazenamento são as baterias de lítio, mas dentro desta classificação ainda se realiza

outras combinações com diferentes metais que criam novos tipos de células. Estas derivações são feitas através da associação de materiais como Níquel, Cobalto, Manganês, Fósforo etc. nos polos da célula para alterar características e comportamento elétrico. Geralmente esta alteração é realizada no cátodo da bateria, mas em algumas tecnologias podem variar o material do ânodo que comumente é grafite.

De maneira mais prática, com a utilização de manganês em sua composição, consegue-se alcançar maiores valores de potência instantânea, já com a utilização de cobalto é possível uma energia específica mais elevada. Desta maneira, é possível determinar e manipular a química de forma específica para cada tipo de aplicação. Devido ao objetivo do trabalho, serão abordadas apenas quatro químicas nas quais são as mais utilizadas no setor de armazenadores em geral.

2.5.1 Óxido de Lítio Cobalto – LCO

A bateria de lítio do tipo óxido de cobalto (LCO) é a mais antiga dentre todas as tecnologias apresentadas, descoberta por volta dos anos 90. Com uma alta energia específica, é uma boa escolha para utilização em telefones celulares, notebooks e câmeras digitais, por outro lado possui as limitações de baixa estabilidade térmica, vida relativamente curta, custo e segurança moderados (HARAM et al., 2021). Na Figura 12 podemos observar um gráfico que caracteriza seis diferentes aspectos desta tecnologia.

Figura 12 – Caracterização da tecnologia de lítio cobalto.



Fonte: (HARAM et al., 2021).

Algo bem particular desta tecnologia é a limitação da corrente de carga e descarga, que deve atingir valores máximo nestes processos de 1 C (DIOUF; PODE, 2015). Para realização de carga rápidas deve-se consultar valores de corrente com o fabricante, mas de maneira geral esse valor fica por volta de 0,8 C.

Taxa C é o valor de normalização para corrente de operação da bateria, seja carga ou descarga. De maneira prática, 1C representa uma corrente de magnitude igual a capacidade da célula, ou seja, uma bateria com 10 Ah carregando a 1C está consumindo 10 A. Ainda podemos ter múltiplos deste valor como 0,3C, 0,5C, 2C e assim por diante. Na Figura 12 podemos observar um gráfico que caracteriza seis diferentes aspectos desta tecnologia.

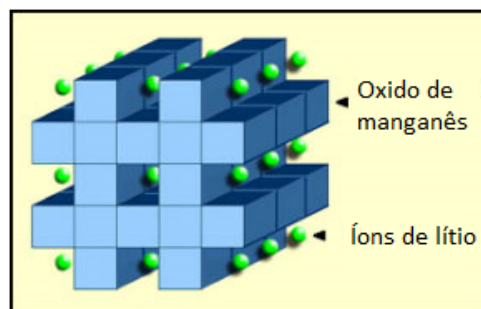
Esta limitação é consequência da baixa estabilidade térmica desta tecnologia e este controle de corrente deve ser feito pelo BMS, que como comentado anteriormente, deve ser utilizado na operação de todo banco de baterias de lítio.

2.5.2 Óxido Lítio Manganês – LMO

A célula de lítio manganês possui características diferentes e de certa forma até antagônicas em relação tecnologia de cobalto. Como pontos positivos possui menor resistência interna e maior estabilidade térmica, o que possibilita operar com valores de corrente superiores se comparado a LCO (DIOUF; PODE, 2015).

A diminuição da resistência interna ocorre devido à arquitetura de espinélio tridimensional do manganês utilizado no eletrodo da célula, está por sua vez possibilita uma melhor passagem do fluxo de elétrons resultando em uma menor resistência interna (MIAO et al., 2019). Na Figura 13 podemos observar a formação cristalina do cátodo de óxido de manganês e Figura 14 um gráfico onde caracteriza seis diferentes aspectos desta tecnologia.

Figura 13 – Formação cristalina do cátodo do óxido de manganês.



Fonte: (BUCHMANN; INC, 2021).

Como ponto negativo esta tecnologia possui uma capacidade 33% menor e vida útil mais limitada, mas por outro lado apresenta mais segurança e potência específica se comparado a LCO (BUCHMANN; INC, 2001). Sua utilização é em ferramentas elétricas, instrumentos médicos, bem como veículos híbridos e elétricos.

Figura 14 – Caracterização da tecnologia de lítio manganês.



Fonte: (HARAM et al., 2021).

2.5.3 Óxido de Lítio Níquel Manganês Cobalto – NMC

Observando as características das duas tecnologias apresentadas anteriormente, percebe-se que os pontos positivos de uma são os negativos da outra e vice-versa. Desta forma, a união das duas tecnologias criaria uma célula com especificações muito interessantes do ponto de vista elétrico e construtivo. Esta junção foi feita, dando origem a bateria de níquel manganês e cobalto (NMC). Na Figura 15, podemos observar um gráfico que caracteriza seis diferentes aspectos desta tecnologia.

O segredo das boas características elétricas da NMC é justamente a união de metais com diferentes características: o níquel é usado por sua alta energia específica, mas pouca estabilidade; o manganês tem a vantagem de baixa resistência interna, mas oferece baixa energia específica; o cobalto possui alta capacidade e energia específica (MIAO et al., 2019).

A relação entre os materiais do cátodo é tipicamente um terço de níquel, um terço de manganês e um terço de cobalto, esta relação se denomina NCM111. Isso oferece uma mistura única que também reduz o custo da matéria-prima devido ao teor reduzido de cobalto. Outra combinação de sucesso é o NCM532 com 5 partes de níquel, 3 partes de cobalto e 2 partes de manganês. Outras combinações usando várias quantidades de materiais catódicos são possíveis (BUCHMANN; INC, 2001). Devido ao custo elevado do cobalto, cada vez mais se buscam outras combinações dos minerais para sua redução e consequentemente diminuição dos custos.

Esta química pode ser usada nas mais diversas aplicações inclusive em VEs. Marcas com BMW, Nissan e GM usaram estas tecnologias em alguns de seus veículos como I3, Leaf e Volt, respectivamente.

Figura 15 – Caracterização da tecnologia de lítio níquel manganês cobalto.



Fonte: (HARAM et al., 2021).

2.5.4 Fosfato de Lítio Ferro – LFP

Em 1996, pesquisadores da Universidade do Texas em Austin descobriram que materiais de fosfato poderiam ser usados em elétrodos positivos de baterias de íons de lítio. Com isso, nasceram as baterias de lítio ferro fosfato ou LFP. Como as tecnologias anteriores, esta também possui algumas características particulares. A primeira dela é sua tensão nominal de 3,2 V em contrapartida a 3,7 V das tecnologias anteriores (BUCHMANN; INC, 2021). Esta diferença de tensão se deve pela presença do fosfato de lítio em sua composição química (MIAO et al., 2019), que coloca equipamento com esta tecnologia em uma situação um pouco menos flexível, visto que basicamente apenas esta química possui este nível de tensão, impossibilitando a troca por outra tecnologia. Na Figura 16 podemos observar um gráfico que caracteriza seis diferentes aspectos desta tecnologia.

Figura 16 – Caracterização da tecnologia de lítio ferro fosfato.



Fonte: (HARAM et al., 2021).

Como pontos positivos desta tecnologia temos altas potências instantâneas, longa vida útil, baixa resistência e segurança durante operação e armazenamento (MIAO et al., 2019). Devido às suas especificações, esta química se torna muito interessante para aplicação em sistemas de potência que necessitam manipular grandes quantidades de energia, com curtos intervalos de tempo e com alta confiabilidade e segurança. Esta segurança é oriunda da capacidade de suportar sobrecargas e maior faixa de temperatura para operação (BUCHMANN; INC, 2021).

Por outro lado, as LFPs apresentam normalmente uma capacidade inferior e maior auto descarga, que pode causar um problema de desbalanço ao se operar um banco por muito tempo (BUCHMANN; INC, 2021). Para contornar este problema de balanceamento é necessário um sistema mais sofisticado de BMS para operar esta química, que de forma indireta aumenta seu custo.

A Tabela 1 sintetiza todas as informações e apresenta os parâmetros elétricos referentes a cada tipo de tecnologia.

Tabela 1 – Comparativo entre as tecnologias de baterias.

Especificações	Chumbo Ácido	NiCd	NiMH	Lítio		
				Cobalto	Manganês	Fosfato
Densidade específica (Wh/kg)	30-50	45-80	60-120	150-190	100-135	90-120
Resistência interna (mΩ)	<100 pack 12V	100-200 pack 6V	200-300 pack 6V	150-300 7,2V	25-75 por célula	25-50 por célula
Ciclo de vida (80% descarga)	200-300	1000	300-500	500-1000	500-1000	1000-2000
Tempo de carga rápida	16h	Típico 1h	4h	4h	<1h	<1h
Tolerância de carga	Alta	Moderada	Baixa	Baixa, não tolera carga lenta		
Autodescarga por mês	5%	20%	30%	<10%		
Tensão da célula (V)	2,0	1,2		3,6	3,8	3,3
Tensão de corte de carga (V)	2,4 flutuação 2,25	Detecção por sinal de tensão		4,2	4,2	3,6
Tensão de corte de descarga (V, 1C)	1,75	1,0		2,5-3,0		2,8
Corrente de carga máxima	5C	20C	5C	>3C	>30C	>30C
Temperatura de carga	-20 a 50 °C	0 a 45 °C				
Temperatura de descarga	-20 a 50 °C	-20 a 65 °C				
Requisitos de manutenção	6 meses	60 dias	90 dias	Não exigido		
Requisitos de segurança	Termicamente estável	Termicamente estável, proteção por fusível		Obrigatório circuito de proteção		
Em uso desde	1860	1950	1990	1991	1996	1999
Toxicidade	Muito alta		Baixa			

Fonte:(DIOUF; PODE, 2015)

2.6 BATERIA EM SEGUNDA VIDA

Os VEs são considerados uma das soluções mais promissoras para a descarbonização do setor dos transportes, sendo as baterias de íons de lítio uma das tecnologias chaves para permitir a viabilidade técnico-econômica dos VEs adotados em massa. Essas baterias são utilizadas por cerca de 5 anos antes de serem descartadas, momento em que preservam 70% - 80% de sua capacidade inicial (SAXENA et al., 2015). Essas baterias, não mais utilizáveis para aplicações de eletromobilidade, ainda seriam capazes de fornecer serviços de armazenamento de energia em outras aplicações menos exigentes (MARTINEZ-LASERNA et al., 2018).

A pauta de reutilização de baterias tem sido abordada desde o surgimento dos primeiros modelos de VEs comerciais, e vários estudos avaliaram a viabilidade econômica do uso da chamada bateria em segunda vida (CREADY et al., 2003). Reutilizar baterias de VEs garante a extensão de vida útil para um produto que estaria em estágio de descarte. Este fato está chamando cada vez mais a atenção de importantes fabricantes como Nissan-Renault, BMW, Tesla ou Daimler (GOHLA-NEUDECKER; BOWLER; MOHR, 2015). Na Figura 17 pode-se observar uma aplicação em segunda vida para baterias do NISSAN Leaf.

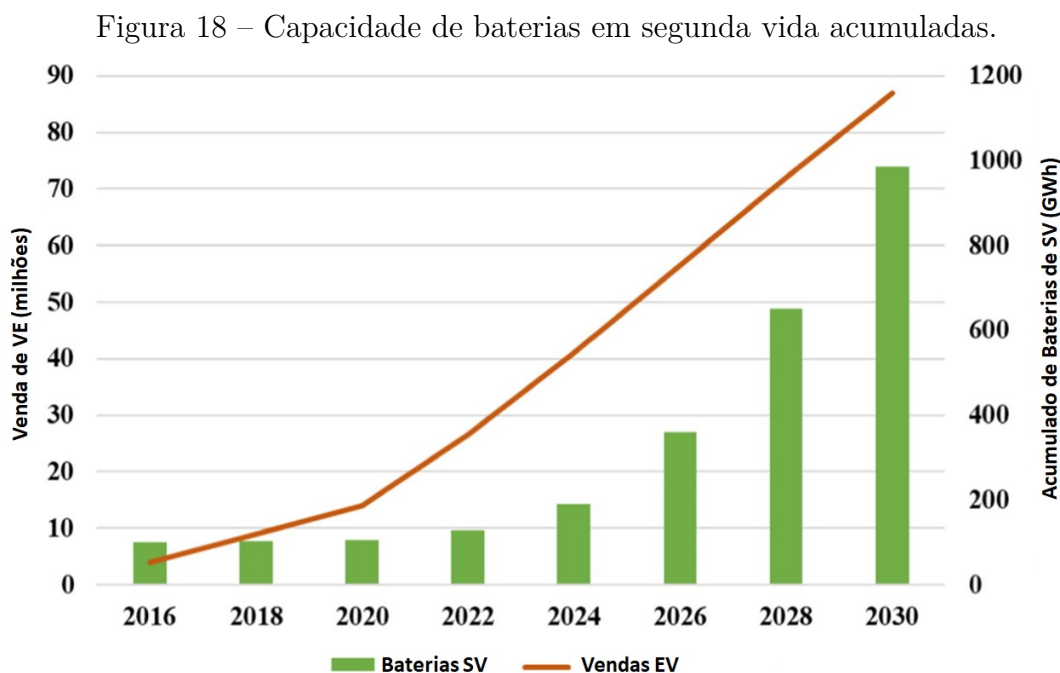
Figura 17 – Conjuntos de baterias do Nissan LEAF para aplicação em segunda vida.



Fonte: (MORRIS, 2021).

De acordo com um estudo da Bloomberg New Energy Finance (BNEF), cerca de 95 GWh de baterias de íons de lítio serão retiradas de VE e cerca 26 GWh serão usadas como baterias em segunda vida até 2025 (MARTIN, 2016). Outros estudos apontam que

a capacidade acumulada de baterias de SV pode chegar a 1000 GWh até o ano de 2030 (REID; JULVE, 2016), na Figura 18 podemos observar esta projeção.



Fonte: (REID; JULVE, 2016).

Reutilizar esta quantidade significativa de baterias representa uma grande oportunidade não apenas para a indústria automotiva, mas também para outros setores do mercado como um todo. Além disso, existe uma motivação puramente econômica: as baterias em segunda vida representam uma alternativa a outras soluções de armazenamento de energia, o que poderia evitar ou adiar a fabricação de novos sistemas, levando a mitigações indiretas de questões ambientais.

Neste contexto, o termo Primeira Vida (PV) é aplicado ao seu uso como armazenamento de energia nos VEs, enquanto o termo Segunda Vida (SV) se refere à sua etapa de reutilização. As aplicações potenciais de SV para essas baterias são principalmente estacionárias, em que a potência volumétrica e a densidade de energia não são fatores tão críticas como nos VEs (BRACO et al., 2020).

De acordo com um relatório publicado pela Comissão Europeia, uma das aplicações mais promissoras da SV é o armazenamento de energia em instalações com geração de energia limpa (PODIAS et al., 2018). Formas de integração adequadas entre fontes de geração de energias renováveis intermitentes e sistemas de armazenamento de energia podem proporcionar uma melhor inserção destas tecnologias no mercado, assim como minimizar emissões de carbono (CARRASCO et al., 2006). Através de um fornecimento de energia coordenado, levando em consideração horários de pico de geração e consumo, os sistemas de armazenamento de energia em baterias (BESS) podem equalizar flutuações e

auxiliar no controle da rede (HESSE et al., 2017), sendo essa umas das diversas aplicações que um BESS pode exercer.

Uma das grandes dificuldades da utilização em massa das baterias de SV é a aferição, separação e escolha das baterias que poderão ser reutilizadas (MARTINEZ-LASERNA et al., 2018). Esses métodos têm sido alvo de estudos, pois a medição do estado de saúde das baterias pode ser realizada com diversas metodologias, que avaliam diferentes parâmetros elétricos das baterias, como a resistência interna e a capacidade. A praticidade, o tempo necessário para as medições e os custos envolvidos, além da acurácia das medições são fatores que afetam a escolha do melhor método para realizar esta avaliação.

2.7 DETERMINAÇÃO DE CAPACIDADE

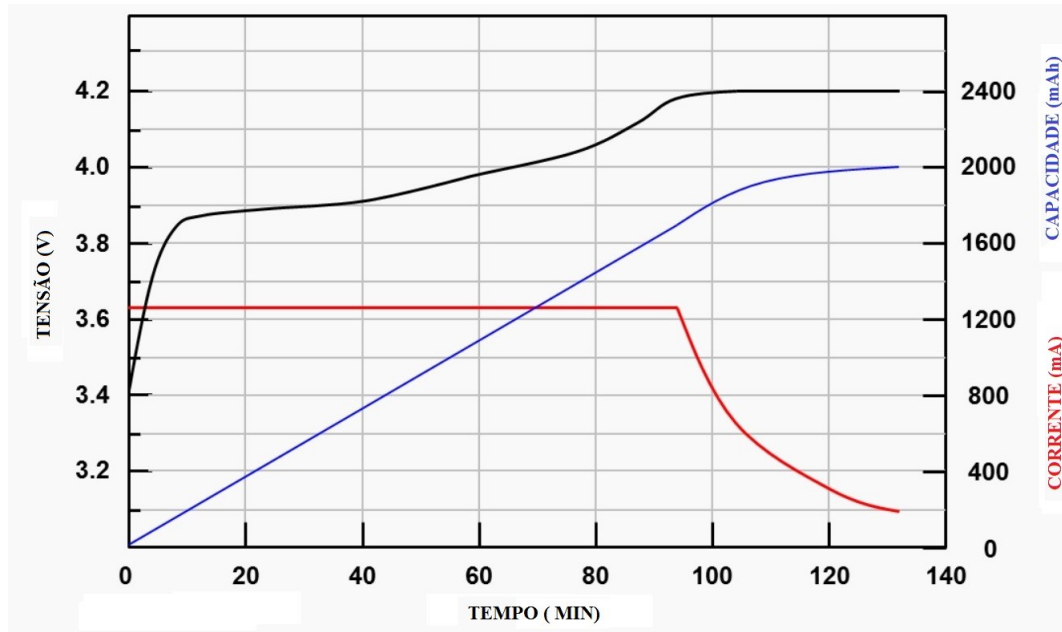
Um dos testes mais importantes quando se tem como objetivo analisar de viabilidade técnica de bateria em segunda vida é a medição de capacidade, visto que este parâmetro representa a quantidade de energia que é possível armazenar na bateria. Desta maneira, quanto menor a capacidade de uma bateria, quanto mais degradada ela estiver, menor será sua empregabilidade como célula em segunda vida (CASALS; Amante García; CANAL, 2019). Normalmente este parâmetro expresso em Ampere-hora (Ah) e é obtido através do produto da corrente elétrica em Ampere pelo tempo de operação em horas.

Outra definição que está muito relacionado à capacidade de uma bateria é o seu estado de saúde (SOH), do inglês *State of Health*. Este parâmetro tem como objetivo expressar a relação entre a capacidade atual e a capacidade inicial de uma bateria (HARAM et al., 2021). A partir da determinação deste parâmetro, se tem uma visão muito clara do verdadeiro potencial energético que uma célula, pack ou banco de baterias, pois se consegue determinar a degradação da sua capacidade. Geralmente é apresentado em percentual por se tratar de uma grandeza adimensional.

Por definição o teste de capacidade consiste em descarregar por completo uma célula completamente carregada com uma corrente constante. Como se pode analisar para realização do teste de capacidade é necessário que a bateria esteja completamente carregada e seja descarregada por completo (BRACO et al., 2020), requisitos não tão triviais.

Para realizar a carga de uma bateria de lítio se utiliza a método de CC-CV (BRACO et al., 2020) (*constant current - constant voltage*) ou corrente constante - tensão constante. Esta nomenclatura faz referência as etapas do processo de carga de uma bateria como se pode observar na Figura 19.

Figura 19 – Curva de carga da bateria de Lítio íon.



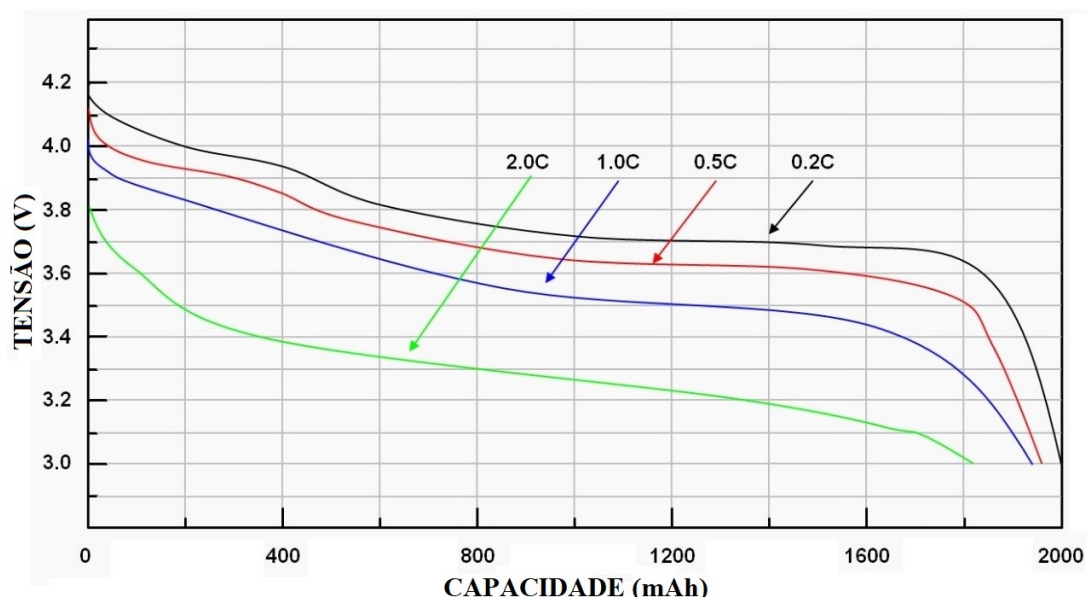
Fonte: (MICHELINI; STA, 2020).

Nota-se que ao iniciar a carga da bateria se utiliza um valor de corrente constante até atingir valor máximo de tensão da célula, etapa que pode ser referenciada como corrente constante ou CC. Após atingir o valor máximo de tensão da célula, a corrente começa a diminuir e quando chegar a zero a bateria está completamente carregada (esta etapa pode ser referenciada como tensão constante ou CV). O tempo necessário para a corrente atingir zero pode ser muito elevado, e proporcionalmente a etapa CV contribui pouco para carga da bateria. Por essa razão, normalmente estipula-se valores de corrente de corte para sinalizar o fim da carga. Tipicamente estes valores são $\frac{C}{10}$ até $\frac{C}{20}$ (BRACO et al., 2020). Já descarregar uma bateria de lítio por completo é um processo um pouco mais simples, sendo necessário atingir apenas o limite de tensão mínima da célula (HARPER et al., 2019).

Com as condições iniciais para teste de capacidade explicadas, é necessário definir a corrente de descarga que seja utilizada no teste, visto que a determinação correta deste valor é de grande importância para veracidade do resultado (MARTINEZ-LASERNA et al., 2018). Na Figura 20, estão apresentados testes de capacidade realizados na mesma bateria com diferentes correntes de descarga e pode-se observar uma variação da capacidade em relação a corrente do teste. Esta variação está relacionada a equação de Peukert, que quantifica de forma empírica a ligação entre capacidade da bateria e corrente de descarga (DüRR et al., 2006). Podemos observar esta relação na Figura 21.

Tipicamente os valores de corrente utilizado neste teste são inferiores a 1 C, devido ao fenômeno citado anteriormente. Normalmente os fabricantes informam no *datasheet* a corrente na qual foi realizada o teste em primeira vida, que para observar a degradação é

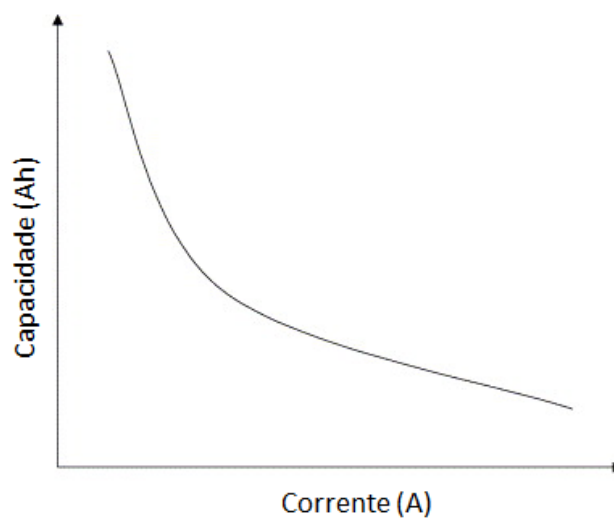
Figura 20 – Curvas de descarga da bateria de Lítio íon para várias taxas C.



Fonte: (MICHELINI; STA, 2020).

a situação ideal para realização do teste. Desta forma, a célula estará sobre as mesmas condições em ambos os testes, primeira e segunda vida, realizando assim uma comparação justa. Mas se o acesso a esta informação não for algo fácil, encontra-se na literatura valores típicos para realização deste tipo de ensaio, que ficam em torno de $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{4}$ de C (BRACO et al., 2020; MARTINEZ-LASERNA et al., 2018).

Figura 21 – Curva de Peukert.



Fonte: (DüRR et al., 2006).

2.8 DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA INTERNA

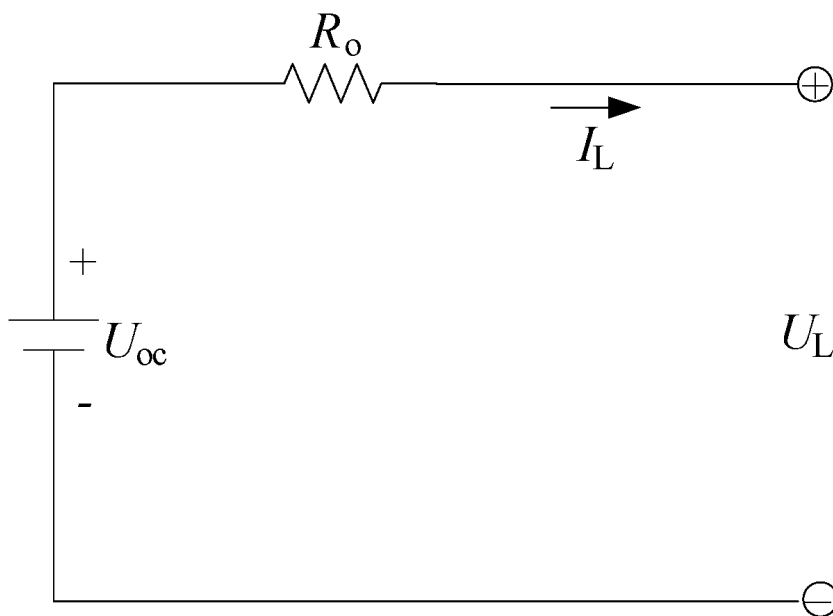
Atualmente, existem diversos modelos que utilizam elementos passivos para representar eletricamente uma bateria, desde circuitos mais básicos com fonte de tensão e resistência até modelos mais complexos considerando a dinâmica dos componentes (DüRR et al., 2006). Como o objetivo deste trabalho não é modelagem elétrica, mas a determinação de um dos parâmetros que representam o estado de vida de uma bateria, a explanação se limitará a quatro modelos representativos com enfoque na determinação da resistência interna em cada um deles.

Além da representação através de circuito elétricos, existe a representação através de circuitos eletroquímicos. Esta por sua vez é mais complexa pois necessita do reconhecimento preciso dos processos eletroquímicos que acontecem no interior da célula. Por este motivo, esta representação não é utilizada no estudo de sistema dinâmicos e de potência (Mousavi G.; NIKDEL, 2014).

2.8.1 Modelo Simplificado

Este modelo é o mais básico para representação de uma bateria, utiliza-se uma fonte de tensão ideal em série com uma resistência como se observa na Figura 22. Neste modelo é desconsiderada qualquer interferência do SOC, SoH ou temperatura nos parâmetros elétricos (GONZALEZ-LONGATT, 2006). Na Figura 22, U_{oc} representa a tensão de circuito aberto, U_L a tensão terminal e R_0 representa a resistência interna.

Figura 22 – Modelo de bateria simplificada.



Fonte: (HE; XIONG; FAN, 2011).

Neste modelo U_{oc} pode ser determinado a partir da medição de tensão em circuito aberto, já U_L é medido quando há uma carga conectada nos terminais da célula. Se considera R_0 constante independente da carga conectada em seus terminais e por este motivo este modelo é utilizado em aplicações onde a energia consumida da bateria é ilimitada ou quando as considerações do estado de carga não são importantes. Esta metodologia não é adequada para aplicação em trens e veículos elétricos mas pode ser usada em ultra capacitores e armazenamento de energia (GONZALEZ-LONGATT, 2006; Mousavi G.; NIKDEL, 2014). Para este método, utiliza-se a equação 2.5 para calcular o valor da resistência interna.

$$R_0 = \frac{U_{oc} - U_t}{I_L} \quad (2.5)$$

2.8.2 Modelo Adaptado

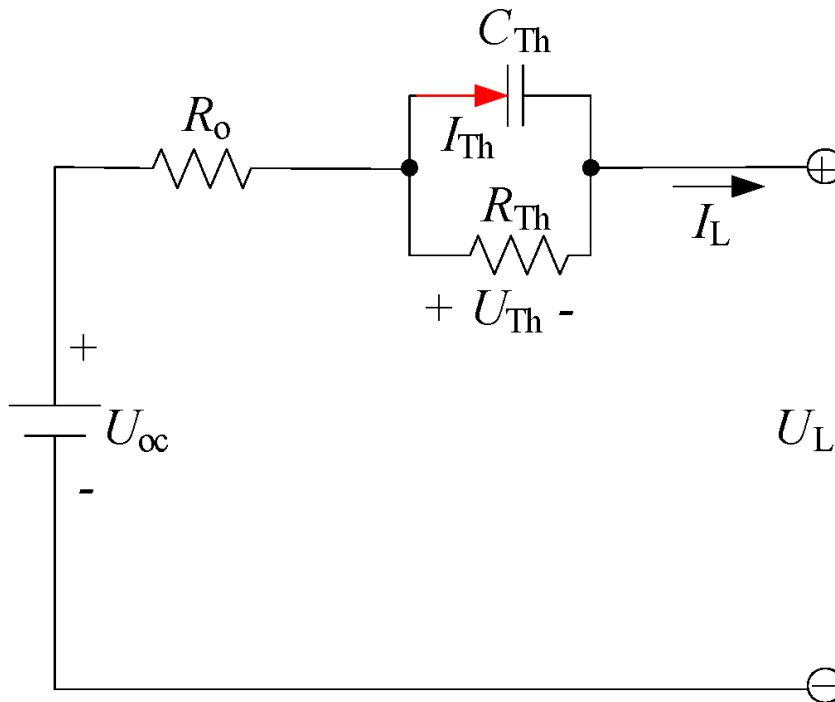
Quando se busca uma representação com maior fidelidade de uma bateria, consideram-se as não linearidades do célula como SOC, SoH e temperatura (THAKKAR, 2021; Mousavi G.; NIKDEL, 2014; ZHAO; CAO; HE, 2014). Na verdade, procura-se a influência destas variáveis na determinação dos parâmetros elétricos da célula. Desta maneira, toda a abordagem matemática apresentada no modelo simplificado pode ser reutilizada, mas as constantes serão funções das não linearidades da bateria. Assim, o circuito equivalente da Figura 22 e a equação 2.5 são válidas para este modelo.

Dos três parâmetros que causam influenciam no método, o que pode ser mais difícil de se determinar é o SOC, vista a necessidade de algoritmos complexos para sua definição ou de se ter as condições iniciais de carga armazenada muito bem definidas. Estas condições, são de difíceis determinação pois geralmente não se tem um histórico minucioso de toda carga e descarga realizada ao longo de toda vida útil (THAKKAR, 2021; ZHAO; CAO; HE, 2014; HE; XIONG; FAN, 2011). Se por algum motivo estas condições iniciais estiverem definidas, o cálculo do SOC se torna trivial, como demonstrado na equação 2.6.

$$SOC(t) = SOC_0 + \int_0^t i(t)dt \quad (2.6)$$

2.8.3 Modelo de *Thevenin*

Assim como nos modelos adaptados, os que utilizam *Thevenin* também têm diversos estágios de complexidade. O apresentado na Figura 23 é um dos mais completos modelos que se pode obter com esta técnica. Este modelo de representação elétrica consegue ser mais completo que os apresentados anteriormente pois possui a capacidade de representar o comportamento transitório de uma bateria, o que não é possível com os métodos anteriores.

Figura 23 – Modelo de bateria *Thevenin*.

Fonte: (HE; XIONG; FAN, 2011).

Cada elemento ou conjuntos de elementos que constitui este modelo tem como objetivo representar uma característica ou comportamento diferente. O elemento R_0 tem como objetivo representar a queda de tensão da célula quando conectada a uma carga. O capacitor C_{th} tem o papel de representar a capacitância de dupla camada e o comportamento dinâmico tanto no processo de carga quanto na descarga. Já o resistor R_{th} é responsável pela polarização e possui duas parcelas, uma constante, que não varia com as condições atuais do acumulador e outra que varia com o SOC. Os resistores têm por finalidade representar a queda de tensão quando a célula entra em operação. (THAKKAR, 2021; ZHAO; CAO; HE, 2014; HE; XIONG; FAN, 2011).

Com base no circuito equivalente, pode-se deduzir as Equações 2.7 e 2.8 que representam matematicamente o comportamento das variáveis elétricas da célula.

$$\dot{U}_{Th} = -\frac{U_{Th}}{R_{Th}C_{Th}} + \frac{I_L}{C_{Th}} \quad (2.7)$$

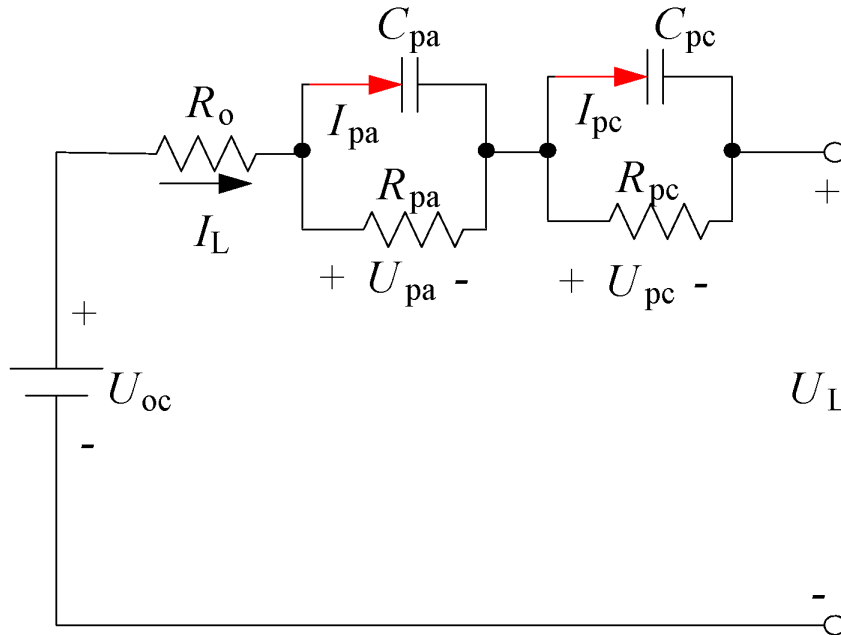
$$U_L = U_{oc} - U_{Th} - I_L \cdot R_0 \quad (2.8)$$

2.8.4 Modelo DP

Este modelo é uma sofisticação do apresentado anteriormente, visto que a polarização pode ser representada até certo ponto pelo do modelo *Thevenin*. Diante disso fez-se necessário a criação de outro modelo que diferenciasse a polarização concentrada da

eletroquímica. O modelo DP ou polarização dupla tem como objetivo principal representar os processos de polarização em separado, com objetivo de garantir maior fidelidade do fenômeno (THAKKAR, 2021; ZHAO; CAO; HE, 2014; HE; XIONG; FAN, 2011). O circuito equivalente deste modelo pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 – Modelo de bateria DP.



Fonte: (HE; XIONG; FAN, 2011).

O modelo DP é constituído por três partes. A primeira consiste na tensão de circuito aberto U_{oc} ; Já a segunda consiste nas resistências internas como a resistência ôhmica R_0 e as resistências de polarização constituídas de R_{pa} para representar a resistência referente a polarização eletroquímica e R_{pc} para representar a resistência de polarização de concentração; Por fim, temos as capacitâncias C_{pa} e C_{pc} , que são usadas para caracterizar a resposta transitória durante a transferência de energia para a bateria e para descrever a polarização eletroquímica e a polarização de concentração separadamente (THAKKAR, 2021; ZHAO; CAO; HE, 2014; HE; XIONG; FAN, 2011). Com base no circuito equivalente pode-se deduzir as Equações 2.9, 2.10 e 2.11 que representam matematicamente o comportamento das variáveis elétricas da célula.

$$\dot{U}_{pa} = -\frac{U_{pa}}{R_{pa}C_{pa}} + \frac{I_L}{C_{pa}} \quad (2.9)$$

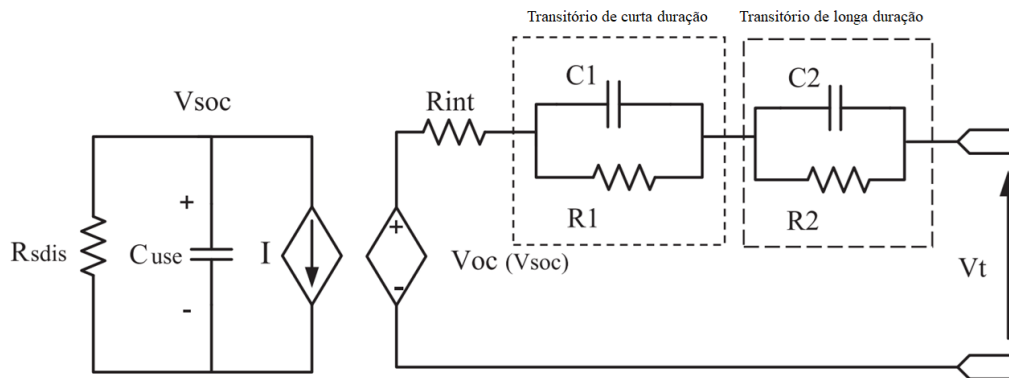
$$\dot{U}_{pc} = -\frac{U_{pc}}{R_{pc}C_{pc}} + \frac{I_L}{C_{pc}} \quad (2.10)$$

$$U_L = U_{oc} - U_{pa} - U_{pc} - I_L \cdot R_0 \quad (2.11)$$

2.8.5 Modelo de Circuito Elétrico Combinado

Este modelo é a junção de outros três modelos existentes na literatura o de *Thevenin*, impedância e *runtime-based*. É formado por duas partes separadas: um referente a troca de energia com o meio e outra referente a resposta de tensão.

Figura 25 – Modelo de bateria com circuito combinado.



Fonte: (Mousavi G.; NIKDEL, 2014).

A primeira parte é responsável por representar a capacidade da célula, a quantidade de energia restante nas células da bateria, a autodescarga e o tempo de execução da bateria. A capacidade da bateria é representada pelo C_{use} e este não representa a capacidade real da bateria, mas sim a capacidade que ela tem com a carga atual. O V_{SOC} é um valor de tensão que varia de 0 a 1 e representa o estado de carga da bateria que pode variar, aumentar ou diminuir, de acordo com a corrente de carga ou descarga representada pela fonte de corrente I . Já a autodescarga da bateria é representada pelo resistor R_{sdiss} (HE; XIONG; FAN, 2011; Mousavi G.; NIKDEL, 2014; THAKKAR, 2021).

Já a segunda parte representa a resposta da tensão à corrente carga I , podemos observar que a tensão de circuito aberto V_{oc} depende do SOC e pode ser medida através do terminal V_t . R_{int} representa as perdas ôhmica da bateria, que é composta por duas parcelas R_b e R_{sei} denominadas resistência de volume e de camada superficial, respectivamente. Já as redes transitórias de curta e longa duração são responsáveis por representar o comportamento dinâmico da tensão em seus respectivos períodos de tempo (HE; XIONG; FAN, 2011; Mousavi G.; NIKDEL, 2014; THAKKAR, 2021).

3 METODOLOGIA

Nesta sessão são descritas as metodologias utilizadas nos testes de resistência interna e capacidade que englobam o conceito de avaliação técnica de baterias em segunda vida. Além disso, a sessão contém outros pontos importantes para a compressão de todas as fases que permeiam esta avaliação.

3.1 BATERIAS DA NISSAN

No ano de 2012, com o propósito de avaliar a viabilidade econômica de veículos elétricos em solo brasileiro, a Nissan criou, em colaboração com as prefeituras de São Paulo e Rio de Janeiro, um projeto piloto para testar uma frota de táxis eletrificados. A Figura 26 mostra um dos veículos participantes do projeto. O projeto contava com 25 veículos Nissan LEAF que circularam ao longo de 5 anos nas duas capitais, e ao final do projeto, os veículos juntos rodaram mais de 2,2 milhões de quilômetros (DANA, 2016).

Figura 26 – Nissan LEAF utilizado no Rio de Janeiro.

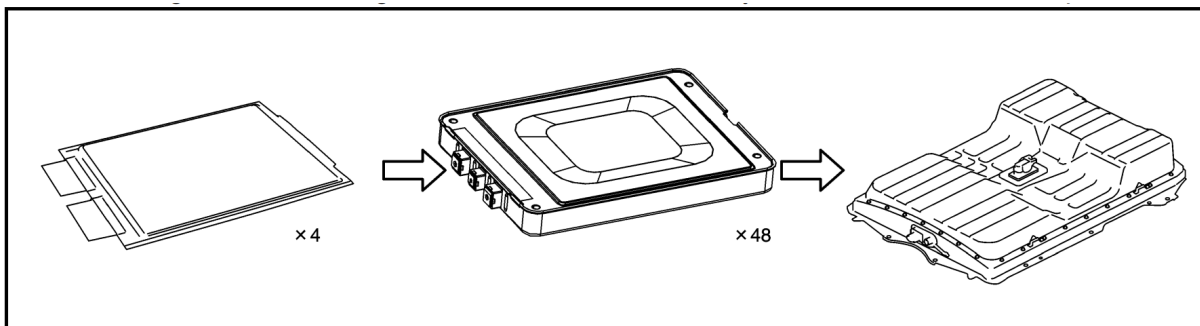


Fonte: (SOUZA, 2017).

Em 2018, após o término do projeto, a cooperação entre o Laboratório de Energia Solar da Universidade Federal de Santa Catarina (Fotovoltaica/UFSC) e Nissan foi iniciada, com finalidade de desenvolver conhecimento acadêmico sobre baterias em segunda vida, utilizando os conjuntos de células retiradas do LEAF. De maneira sucinta, este projeto tinha como objetivo determinar o estado de degradação das baterias e descobrir novas aplicações, visando a diluição de custo e fatores ambientais. Para isto, dos 25 veículos utilizados no projeto piloto, 12 conjuntos de baterias foram entregues ao Laboratório para realização desta pesquisa.

Os conjuntos de baterias doadas ao Fotovoltaica/UFSC foram retirados de veículos do Nissan LEAF modelo 2012 e possuíam 24,5 kWh, que proporcionava uma autonomia de 160 km ao veículo quando novo. O conjunto de baterias conta com 48 módulos ligados em série e cada módulo possui uma tensão nominal de 7,4 V e 66 Ah de capacidade. O módulo utilizado é composto de quatro células da tecnologia de LMO, e sua configuração é 2s2p, ou seja, duas células em série com outras duas células em paralelo. A célula é do tipo *pouch* e possui 3,7 V de tensão nominal e 33 Ah de capacidade (CARMANUALS, 2012). A Figura 27 demonstra a configuração do conjunto de bateria do Nissan LEAF.

Figura 27 – Configuração das baterias do Nissan LEAF.



Fonte: (CARMANUALS, 2012).

Para realização dos testes de capacidade e resistência interna foi necessário desmontar o conjunto de baterias, visto que estes testes foram realizados a nível de módulo ou célula. O processo de desmontagem pode ser observado na Figura 28.

Com objetivo de manter a rastreabilidade de cada módulo foi utilizado uma identificação do tipo *A.BB*, onde *A* representa o número do conjunto que pode variar de 1 a 12. Já *BB* representa a posição do módulo dentro do conjunto, podendo variar de 1 a 48, onde 1 é o módulo mais positivo e 48 o mais negativo. Exemplificando, se um módulo possui a identificação 5.18, ele é o decimo oitavo módulo iniciando pelo lado positivo e foi retirado do quinto conjunto de baterias.

Figura 28 – Conjunto de baterias do Nissan LEAF aberto.



Fonte: (HOHMANN; OLIVEIRA; RÜTHER, 2022).

3.2 TESTE DE CAPACIDADE

3.2.1 Carga Eletrônica

Como mencionado no tópico 2.7, para realização do teste de capacidade é necessário que ocorra uma descarga completa na bateria, podendo se utilizar as mais variadas cargas para realizar este processo. Com objetivo de se obter um teste com maior precisão e minimizar as variações por efeito térmico e elétrico, optou-se por utilizar uma carga eletrônica. Pode-se observar este equipamento na Figura 29.

Este equipamento consegue simular uma impedância com resistência variável possibilitando assim uma descarga com corrente constante, visto a chance de alteração dos parâmetros elétricos da carga à medida que o teste vai acontecendo. Estes ajustes são importantes pois no início, meio e fim do teste as condições não são as mesmas. Um exemplo é a diminuição da tensão da bateria à medida que ela vai descarregando, que acarretaria em uma diminuição da corrente ao longo do teste. Em resumo, para se garantir consistência ao longo dos diversos teste é necessário a utilização de um equipamento que se adapte às condições no presente momento.

Especificamente o modelo da carga eletrônica utilizada para realização destes testes é 9430-12 fabricado pela *NH Research*. Além das características já citadas, ela conta com medição de energia em *kWh* e capacidade em *Ah* o que facilita todo o processo, pois não se

Figura 29 – Carga eletrônica NHR 9430-12.



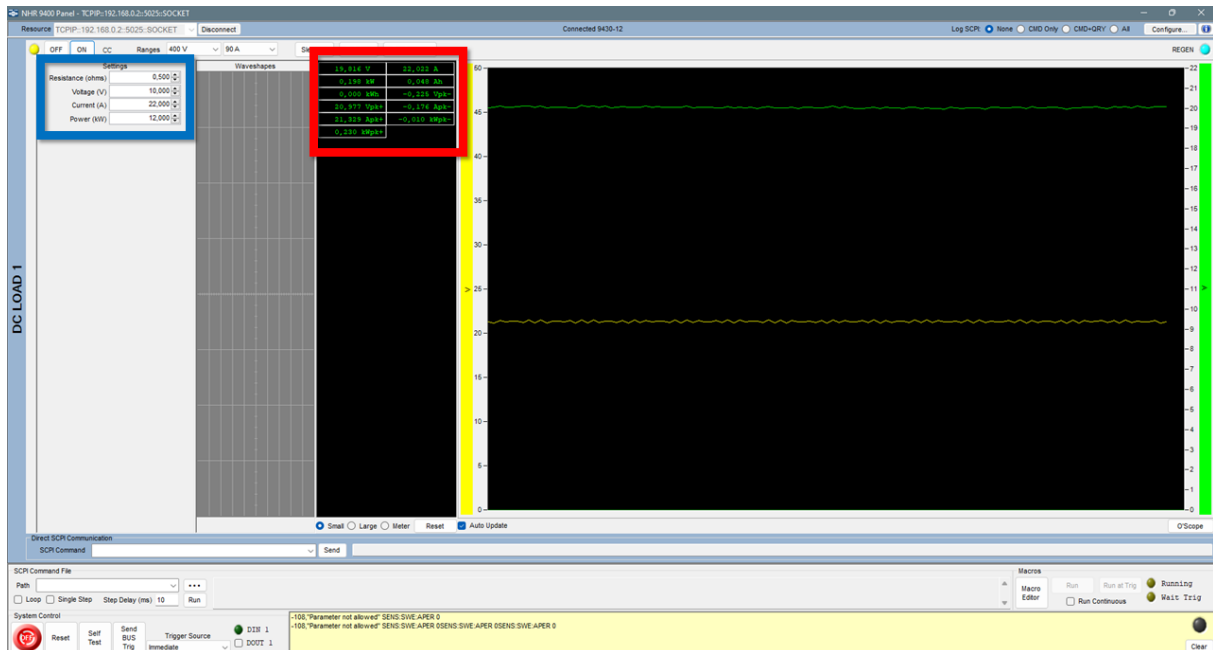
Fonte: Autor.

tem a necessidade de calcular este valor conforme explicado em 2.7. Na Figura 30 podemos observar o *software* da carga eletrônica onde é possível observar os parâmetros elétricos medidos da bateria (quadrado vermelho) e os parâmetros de ajuste da carga eletrônica (quadrado azul).

Os valores de tensão adquiridos possuem 5 algarismos significativos com um erro de precisão de no máximo $\pm 0.1\%$. Já os valores de corrente possuem 4 algarismos significativos e possuem um erro de precisão de no máximo $\pm 0.2\%$. Como as grandezas medidas ao longo dos testes possuem magnitude muito maior do que os erros apresentados pelos dispositivos de medição, estas incertezas serão desconsideradas e estão apresentadas apenas à nível de informação.

Como se pode perceber, este equipamento atende muito bem às necessidades do teste proposto, mas devido à sua tensão de operação mínima ser 10 V e a faixa de tensão de um módulo variar entre 8,4 V e 5,0 V, é necessário a utilização de três módulos em série para realização do teste. Foram realizados testes utilizando dois módulos, mas quando a tensão se aproxima de 12 V, a carga eletrônica se desconecta das baterias e finaliza o teste sem ter atingido a tensão mínima das células. As consequências desta associação serão discutidas de forma mais detalhada posteriormente, mas de forma sucinta, ao realizar esta associação, está se limitando o teste pelo módulo com menor capacidade.

Figura 30 – Software da carga eletrônica NHR 9430-12.



Fonte: Autor.

3.2.2 Procedimento de Teste de Capacidade

O processo para realização do teste de capacidade pode ser separado em duas etapas: a primeira consiste no processo de carregamento da bateria e a segunda a realização propriamente do teste de capacidade, com o descarregamento da bateria.

Antes de iniciar a etapa de carregamento é necessário escolher os três módulos que serão conectados para realização do teste. Com objetivo de minimizar as variações de degradação ao longo da primeira vida, foram combinados sempre módulos consecutivos e com proximidade física dentro do mesmo carro, ou seja, foi selecionado para o teste os módulos 1, 2 e 3 depois 4, 5 e 6 até 46, 47 e 48. Este procedimento foi utilizado para todos os teste e veículos.

Com os módulos selecionados se inicia a etapa de carregamento. Para este processo se realiza a carga com os três módulos conectados em série até a tensão de 25,2V com uma corrente de 0,5C. É realizado o monitoramento da tensão ao longo de toda carga, assim, se por algum motivo existir uma diferença de SOC entre os módulos e um atingir tensão máxima primeiro do que os outros, ele é retirado da série e carregado separadamente. A corrente de corte para carga foi definida como 0,1C. Em resumo o objetivo deste processo é que os três módulos atinjam tensão máxima e corrente de corte de forma conjunta ou individual, mas este requisito tem que ser respeitado pois sinaliza a carga completa da bateria.

Após a conclusão da primeira etapa passamos para a realização do teste de capacidade propriamente dito. Para isso é realizado a conexão das três baterias carregadas

na carga eletrônica, configurado a corrente de descarga e se dá início ao teste. A corrente utilizada neste teste é $\frac{1}{3}$ C definida com base na literatura (BRACO et al., 2020; MARTINEZ-LASERNA et al., 2018) visto que não se teve acesso ao *datasheet* desta célula. Como já citado anteriormente a carga eletrônica realiza a contabilização de capacidade e energia drenada da bateria, desta forma não é necessário realizar medidas adicionais para realização do teste.

Ao longo do teste, é realizado o acompanhamento de tensão de cada célula, buscando monitorar a equipotencialidade dos módulos e conseqüentemente identificar alguma degradação mais acentuada que antecipará o final do teste. O teste de capacidade é finalizado quando qualquer célula atingir a tensão mínima de operação que é de 2,5 V.

3.3 TESTE DE RESISTÊNCIA INTERNA

3.3.1 BESS Fotovoltaica/UFSC

Para realização deste estudo, foi analisado o BESS de primeira e segunda vida localizado no Laboratório de Energia Solar da Universidade Federal de Santa Catarina (Fotovoltaica/UFSC). Como o tema principal deste trabalho é baterias em segunda vida, o foco deste tópico será nesta etapa do ciclo de vida das baterias. Na Figura 31, pode-se observar o BESS.

Figura 31 – BESS de primeira e segunda vida.



Fonte: (CANTÚ et al., 2022).

O BESS é composto por dois *racks* de baterias de SV e estes são conectados a um *Power Conversion System* (PCS). Este equipamento por sua vez é um conversor bidirecional responsável por fazer a carga e descarga das baterias. Os dois bancos podem ser observados na Figura 32 e podem ser conectados de maneira individual ou paralela ao PCS. Com objetivo de se individualizar a operação dos bancos e por limitação de *hardware*, utiliza-se um BMS para cada banco. Desta forma, o monitoramento e ações de proteção são tomadas de forma individual, gerando um grau de liberdade maior em sua utilização.

Cada um dos *racks* é constituído com baterias de SV do Nissan LEAF e no total possui 105 módulos conectado em série, o que totaliza uma tensão nominal de 787V e uma capacidade energética de 52,5 kWh quando em primeira vida. Estes módulos estão dispostos em 16 conjuntos com 6 ou 7 módulos em cada grupo que podem ser observados na Figura 33.

Figura 32 – *Racks* de baterias em segunda vida.



Fonte: (CANTÚ et al., 2022).

No ambiente onde se localizam os *racks* de baterias, o controle de temperatura é realizado por dois ar-condicionados de 36,000 BTUs que estão ajustado para manter a temperatura do ambiente em 23°C, e o controle de umidade é desempenhado por um desumidificador de ar com 313 W ajustado para garantir um máximo de 60% de umidade.

Figura 33 – Conjuntos de baterias em segunda vida.



Fonte: (CANTÚ et al., 2022).

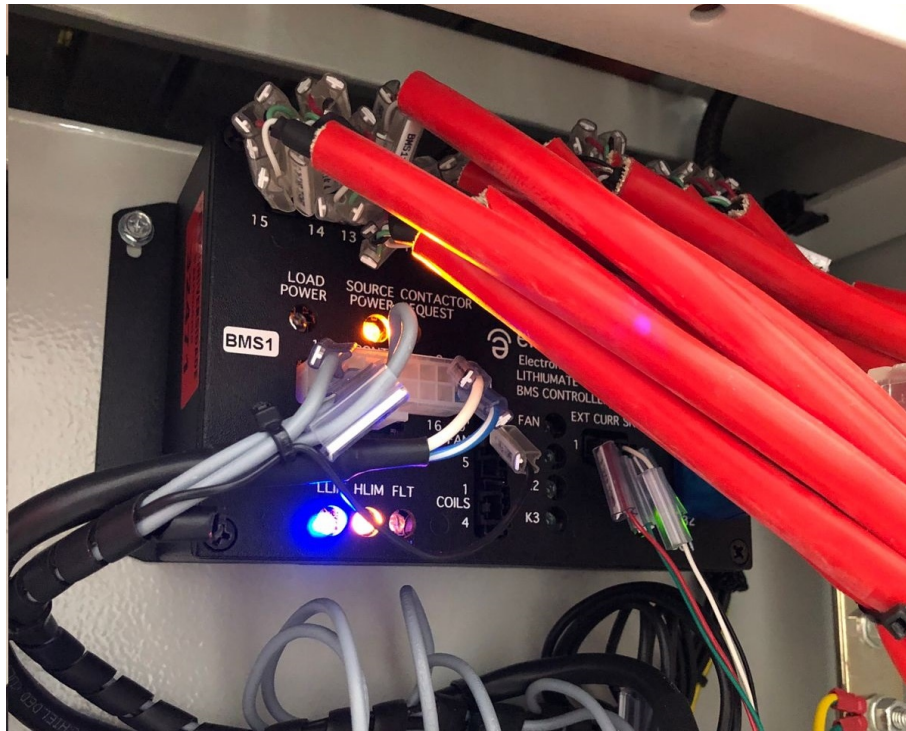
3.3.2 BMS Utilizado

Como já comentado anteriormente, para realizar a operação de um banco com baterias de lítio é necessário a utilização de um BMS para garantir a segurança, integridade e longevidade das células. O BMS utilizado neste projeto pode ser observado na Figura 34 e seu modelo é um Lithiumate Lithium-ion BMS, fabricado pela empresa americana *Elithion*.

Este equipamento foi escolhido devido à grande versatilidade e modularidade entregue ao consumidor final. Dentro de seus ajustes, possibilita configuração de diversos parâmetros elétricos e de segurança, funciona com diferentes químicas de baterias de lítio, possui balanceamento passivo e conta com um software que permite monitoramento e aquisição de dados durante sua operação. Esta última característica será de grande valia para este trabalho, visto que estas informações coletadas servirão de base para a realização da análise de viabilidade técnica das baterias em segunda vida.

Para realizar o controle de forma mais detalhada e conseqüentemente uma operação mais segura do banco de baterias, optou-se por realizar o monitoramento das baterias a nível de célula e não apenas de módulo. Este detalhe pode ser observado na Figura 33, que mostra as placas de medição localizadas entre os pólos de um mesmo módulo. Ali são realizadas as medições de parâmetros elétricos e ambientais, e estes por sua vez, são informados ao BMS para que ele possa tomar decisões com base nessas informações.

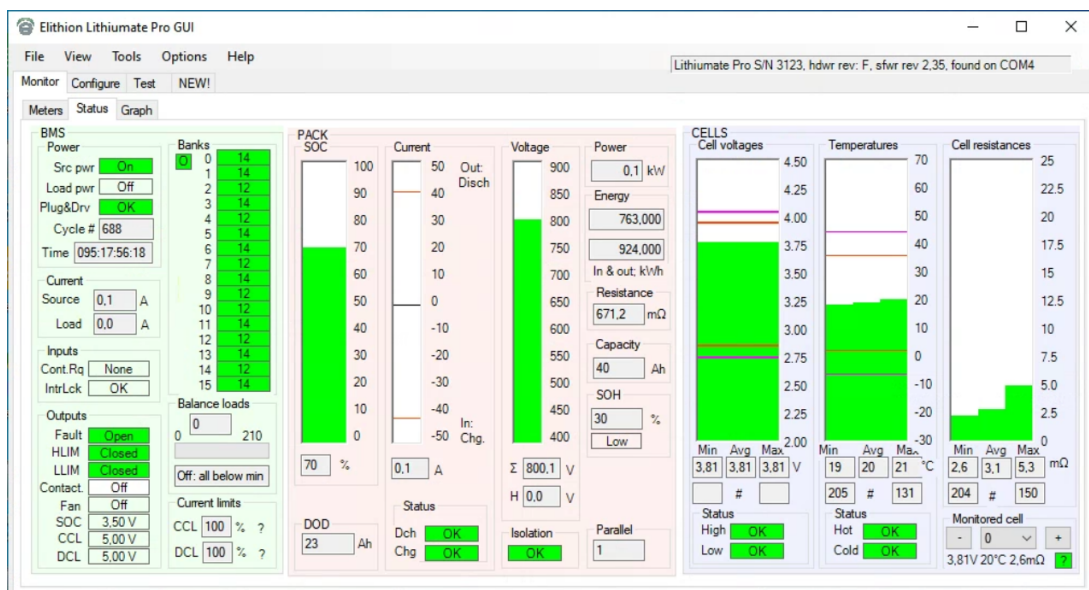
Figura 34 – BMS utilizado no BESS em segunda vida.



Fonte: Autor.

Na Figura 35, podemos observar uma imagem do *software* utilizado pelo BMS que apresenta diversas informações como tensão total do banco, SOC, corrente de carga ou descarga e valores mínimos, médios e máximos de tensão, temperatura e estimativa de resistência interna de cada célula.

Figura 35 – Software do BMS.



Fonte: Autor.

3.3.3 Procedimento de Medição de Resistência Interna

Para realização deste estudo, foi analisado o BESS de primeira e segunda vida localizado no Laboratório de Energia Solar da Universidade Federal de Santa Catarina (Fotovoltaica/UFSC). Como o tema principal deste trabalho é baterias em segunda vida, o foco deste tópico será nesta etapa do ciclo de vida das baterias

Em paralelo a estes fatores, foi realizado um estudo de diversas topologias de caracterização de baterias e as consideradas mais pertinentes foram detalhadas na sessão 2.8. Levando em consideração estes fatores e o estudo bibliográfico, se optou pela escolha da metodologia simplificada visto que se encontrou referências na literatura utilizando deste método em sistemas de armazenamento (Mousavi G.; NIKDEL, 2014).

Ao longo das buscas bibliográficas, observou-se uma frequente preocupação com a influência da corrente de descarga no teste de resistência interna (Mousavi G.; NIKDEL, 2014; GONZALEZ-LONGATT, 2006), desta forma serão realizados testes com corrente de descarga de $\frac{1}{4}C$, $\frac{1}{2}C$ e $1C$.

Como citado no tópico 3.3.2 será utilizado o próprio *software* do BMS para aquisição dos dados de tensão e corrente durante a realização do teste. Os valores de tensão adquiridos possuem 3 algarismos significativos com um erro de precisão de no máximo ± 15 mV. Já os valores de corrente possuem 2 algarismos significativos e possuem um erro de precisão de no máximo $\pm 0,5$ A (LITHIUMATE, 2022). Como as grandezas medidas ao longo dos testes possuem magnitude muito maior do que os erros apresentados pelos dispositivos de medição, estas incertezas serão desconsideradas e estão apresentadas apenas à nível de informação.

A respeito propriamente do teste de resistência, será realizado em duas etapas, inicialmente serão medidas as tensões em circuito aberto de todas as células do banco de baterias, e posteriormente inicia a segunda etapa que consiste em descarregar a bateria com a respectiva corrente de teste. Esta segunda etapa será realizada em 20 segundos e após este período o teste é finalizado. Por limitações do PCS não é possível realizar o teste com corrente constante, apenas com potência, desta forma a corrente sofre algumas pequenas variações de magnitude ao longo da descarga. Para remediar este problema, será realizado a média dos valores adquiridos ao longo do teste.

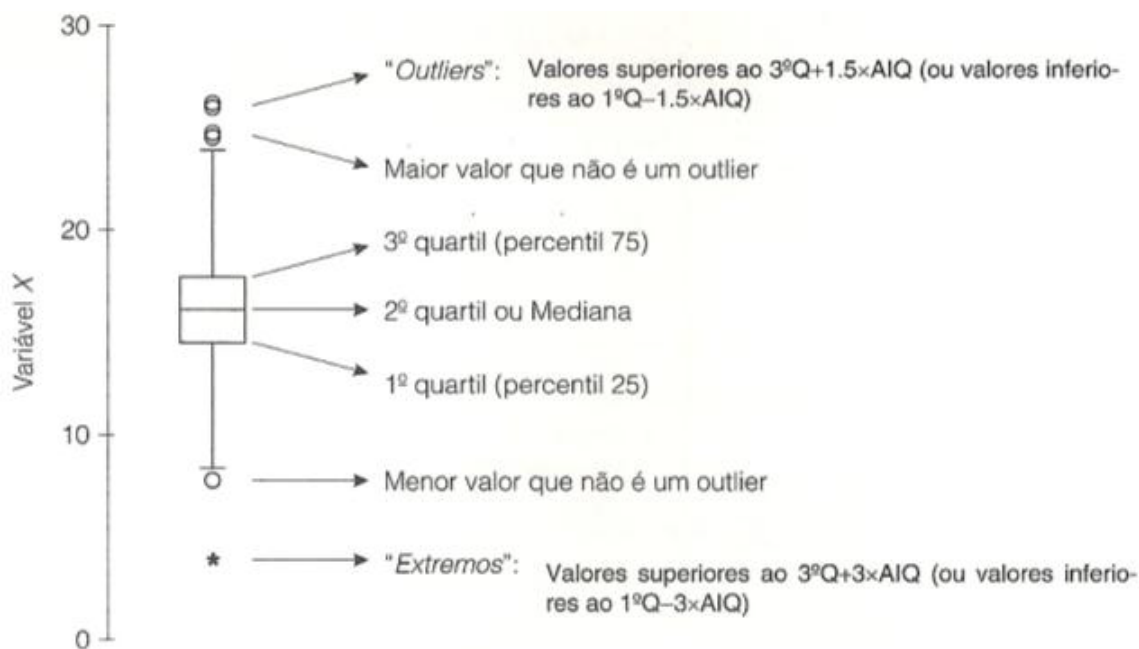
Com o teste finalizado e os dados adquiridos, utilizar a equação 2.5 será utilizada para calcular a resistência interna de todas as 420 células que compõem os dois *racks* do BESS de segunda vida.

3.4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

O *Boxplot* possibilita a avaliação de simetria, dispersão e presença ou não de *outliers* em um determinado conjunto de dados, sendo principalmente utilizado quando se necessita a comparação de dois ou mais conjuntos de dados referentes a mesma variável (CAPELA; CAPELA, 2011).

De maneira simplificada, este tipo de gráfico apresenta seis características importantes dos dados. Primeiramente, temos os pontos de máximo e mínimo representados pelos traços na horizontal localizados fora do retângulo colorido, este que por sua vez se chama amplitude interquartílica. Esta região colorida é dividida em duas partes: a de cima se denomina quartil Q3, a de baixo quartil Q1 e a linha horizontal que os divide representa a mediana. Ainda é possível observar o valor médio representado pelo símbolo x. Adicionalmente, cada quartil representa 25% dos dados e as duas regiões fora da amplitude interquartílica representa os outros 50% dos dados.

Figura 36 – Diagrama *Boxplot*



Fonte: (CAPELA; CAPELA, 2011).

4 RESULTADOS

As próximas sessões apresentam os resultados obtidos com os dois diferentes métodos de caracterização de baterias de lítio em segunda vida.

4.1 TESTE DE CAPACIDADE

Primeiramente é necessário salientar que a conexão dos três módulos em série acarreta em uma limitação na determinação da capacidade. Esta limitação está associada às variações do SoH existentes dentro de um mesmo carro, que por sua vez, são inerentes às suas condições de fabricação e utilização. De maneira prática, um módulo com maior degradação atingirá a tensão mínima do teste primeiro do que as outras baterias menos degradadas. Desta forma, estas baterias ainda poderiam continuar o processo de descarga sem que houvessem danos em seu ciclo de vida, mas ficam limitadas pelo módulo de menor capacidade.

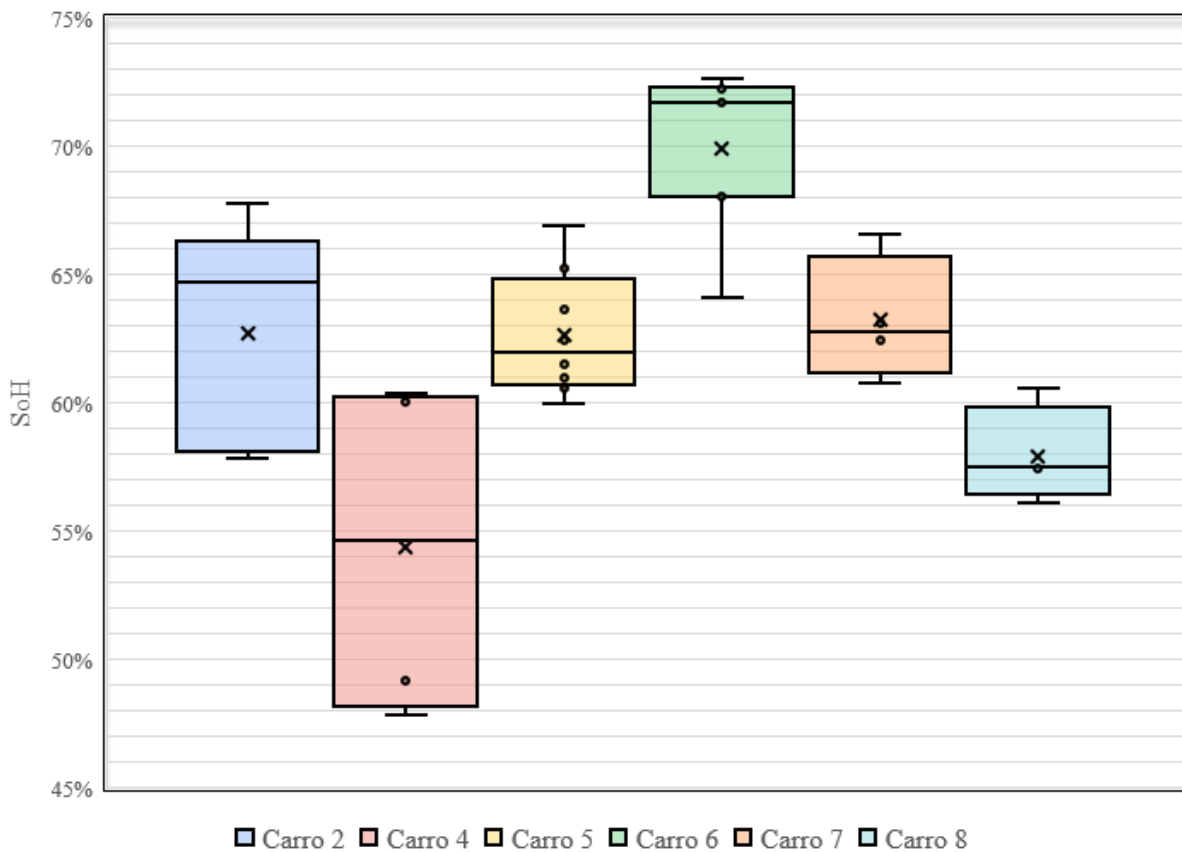
Conseqüentemente, o resultado apresentado para um conjunto de três módulos representa a capacidade da pior célula, e justamente por este motivo se forma o conjunto com os três módulos afim de se obter resultados mais homogêneos. Como mencionado anteriormente, esta conexão de três módulos em série foi realizada para atender os limites mínimos de tensão da carga eletrônica.

Ao longo dos 35 testes realizados ou 105 módulos testados, esta associação se mostrou eficaz em 81,25% dos casos, ou seja, em apenas 18,75% dos testes houve limitação de uma ou mais células. Desta forma, é importante salientar que os resultados a seguir são limitados por essa característica do teste, sendo que medições de módulos individuais poderiam levar a capacidades maiores em alguns dos módulos testados.

A Figura 37 apresenta as capacidades remanescentes ou SoH dos seis carros utilizados para este estudo em forma de *boxplot*, desta maneira é possível observar informações de caráter quantitativo e qualitativo a respeito dos resultados. Todos os resultados apresentados em percentual referente ao SoH e à variação de SoH tem a capacidade do módulo quando novo como referência, ou seja, 66 Ah.

Os carros 5, 7 e 8 possuem resultados com comportamento parecido, visto a pequena amplitude interquartilica, que representa uma pequena variação dos resultados de capacidade. Também é possível notar que os valores máximo e mínimos não são muito distantes do retângulo, o que reforça a ideia de pequena variação dentro de um mesmo carro. Os valores de SoH médio e variação para o carro 5 foram de 62% e 6,9%, para o carro 7 de 63% e 5,8% e para o carro 8 de 57% e 4,4%, respectivamente.

Figura 37 – SoH das baterias utilizadas no BESS em segunda vida.



Fonte: Autor.

Já para o carro 6 pode-se observar uma distribuição parecida com os carros já comentados, mas com a ressalva de uma maior parcela dos valores mínimos de capacidade. Este comportamento já representa uma discrepância maior entre os resultados dentro de um mesmo veículo, o que sugere um questionamento da existência de condições de operação diferentes, possivelmente temperatura, dentro de um mesmo veículo que ocasionam degradações heterogêneas. Os resultados encontrados para o carro 6 são de 70% para SoH médio com uma variação de 8,9%.

Observando os resultados para os carros 2 e 4 fica evidente a existência de uma degradação desigual dentro de um mesmo carro. Podemos observar variações de 10% para o carro 2 e 13% para o carro 4, valores muito acima dos encontrados nos veículos 5, 7 e 8 e próximos ao carro 6, demonstrando uma certa tendência no comportamento. Os valores de SoH médios encontrados no carro 2 foram de 63% e 54% para o carro 4.

Considerando os casos mais extremos, carros 4 e 6, chegamos a uma variação de 25% do SoH que evidencia a importância do teste de capacidade para aplicações em segunda vida. Se este teste não fosse realizado e por algum motivo se montasse um conjunto com células em série com estes dois carros, teríamos módulos com 72% de capacidade remanescente, mas que entregariam apenas 47% pois estariam limitados pela capacidade

do mais degradado desta série. Este efeito é o mesmo observado e que se tenta minimizar no teste de capacidade.

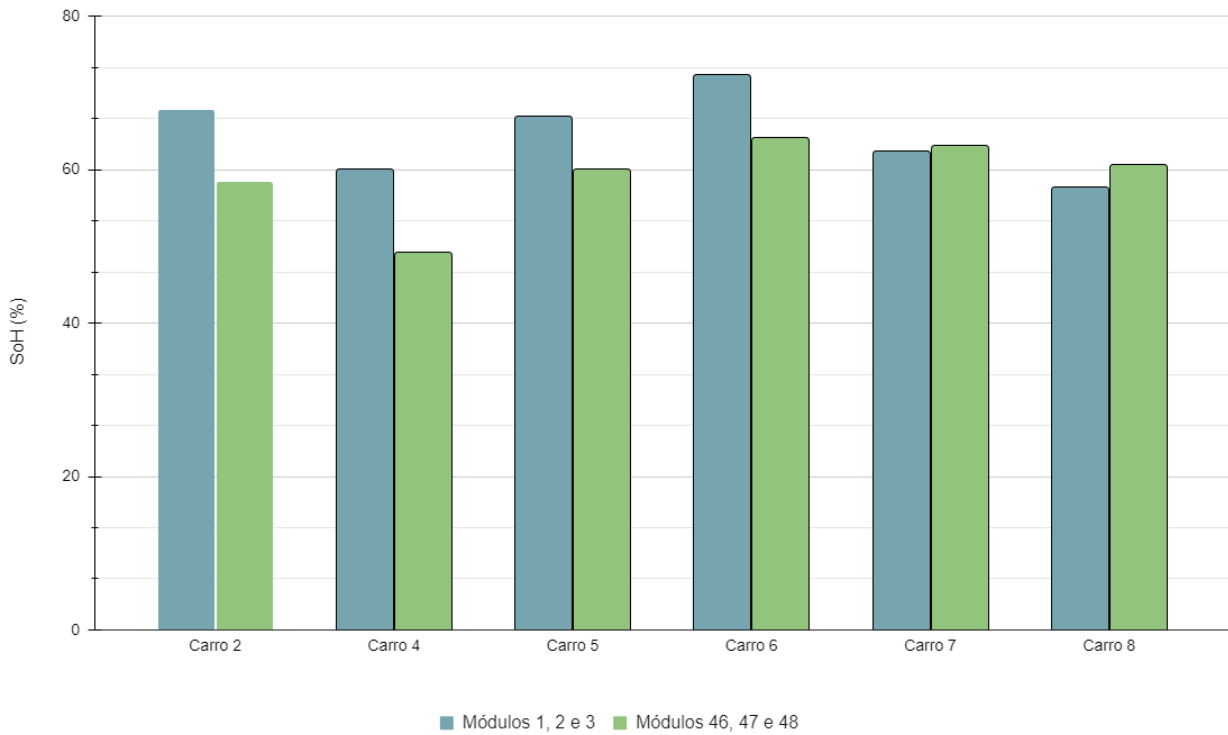
Como citado no capítulo 2.4.4, as baterias de lítio sofrem severamente com a operação em altas temperaturas. O compartimento que comporta as baterias do LEAF é hermeticamente fechado e não possui sistema de refrigeração ativa, apenas passiva. Desta maneira, quando em operação, a dissipação térmica certamente fica prejudicada acarretando na elevação da temperatura e conseqüentemente na degradação das células. Além disso, os módulos ficam dispostos com orientações diferentes, como se pode observar na Figura 28, e conseqüentemente sofrem influências térmicas diferentes. Possivelmente foram realizadas simulações de comportamento térmico ao longo da concepção do LEAF, mas talvez não foram consideradas condições climáticas tão severas como o clima brasileiro e de operação como a utilização em táxis.

Observando todos estes fatores e resultados apresentados, surge a hipótese que possivelmente estas variações de SoH são decorrentes das altas temperaturas em operação. Com objetivo de validar esta teoria se confrontou os resultados obtidos dentro de um mesmo veículo. Os módulos para comparação foram selecionados com objetivo de se obter a maior distância física dentro do compartimento de baterias. Para isto, o conjunto 1 (módulos 1, 2 e 3) e conjunto 16 (módulos 1, 2 e 3) de cada carro foram escolhidos. As Figuras 38 e 39 demonstram os resultados desta comparação, mostrando o resultado dos dois testes de capacidade e a variação entre eles.

Nas Figuras 38 e 39 é possível observar uma variação considerável entre as duas posições selecionadas para comparação. Nos carros 2 e 4, que também apresentaram maior variação de SoH, foi possível encontrar diferença de 10% e 11%, respectivamente. É possível encontrar estas variações nos carros 5 e 6 que ficam em torno de 7% e 8%, respectivamente. Quase como um todo, exceto os carros 7 e 8, a maior capacidade encontrada entre os testes de capacidade estão relacionadas aos módulos 1, 2 e 3 com módulos 46, 47 e 48. Não é possível afirmar com certeza que esta variação seja proveniente de temperatura, mas observando os resultados, a sensibilidade a temperatura das baterias e o sistema de refrigeração ativa implementado pela Nissan nos modelos seguintes do Leaf fomenta ainda mais a hipótese.

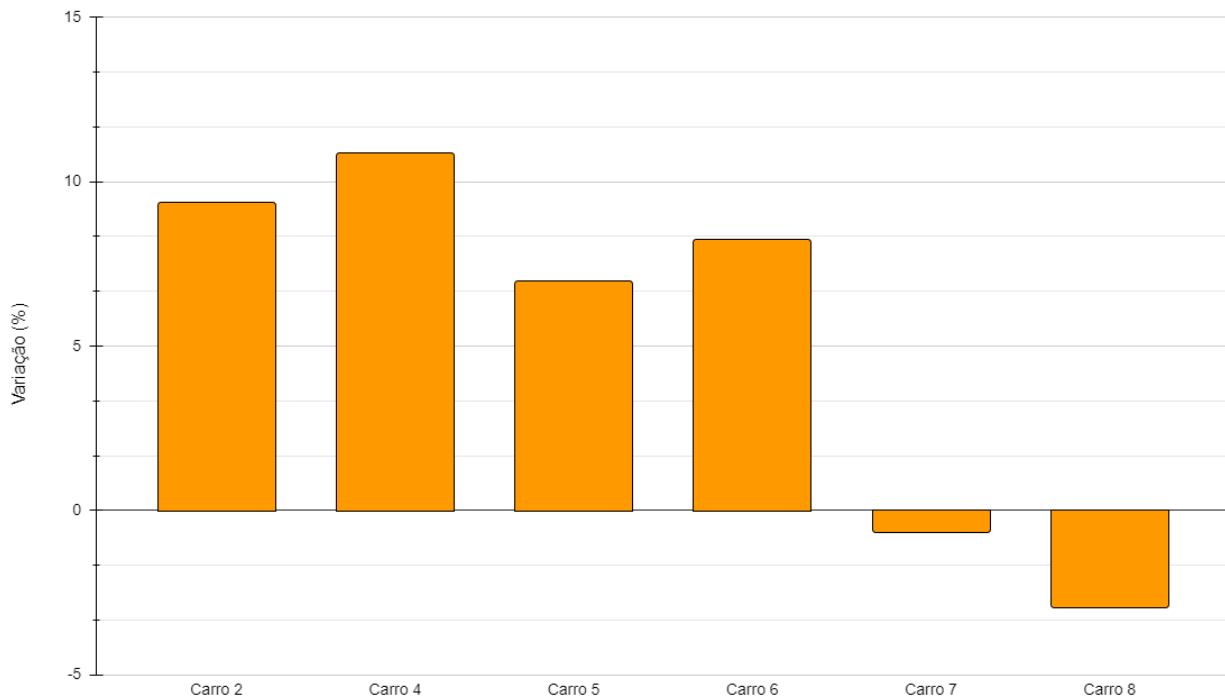
A falta de informações sobre a PV do veículo limita consideravelmente as possíveis análises e conclusões a respeito deste teste. Estes veículos foram utilizados nos mais diferentes regimes de recarga e jornada de trabalho. Alguns eram carregados com cargas rápidas para logo retomar a jornada de trabalho, já outros eram carregados na casa do motorista ao longo de todo período noturno. A jornada de trabalho do taxista também influencia nesta degradação e até as características demográficas podem acarretar em condições heterogêneas de temperatura e conseqüentemente degradação.

Figura 38 – SoH dentro dos carros.



Fonte: Autor.

Figura 39 – Variação do SoH dentro dos carros.



Fonte: Autor.

Se estas informações fossem disponibilizadas, um paralelo entre os teste e utilização do veículo poderia ser traçado. Um exemplo desta análise seria a comparação de veículos que utilizaram carga rápida e carga lenta. O primeiro caso, geralmente apresenta uma maior dispersão dos resultados de capacidade visto que a temperatura das baterias será mais elevada em decorrência da corrente de carga. Já o segundo, apresentará valores de capacidade mais homogêneos, visto que seu estresse térmico foi menor ao longo das cargas. Também é possível utilizar o contra-argumento, de que o veículo que utilizou carga rápida tinha um regime de trabalho mais rigoroso e por isto utilizava este tipo de carga. A última hipótese pode ser verdadeira, mas teria um impacto maior no valor médio de capacidade do veículo e não na dispersão dos valores.

Como apresentado anteriormente, os testes foram realizados com $\frac{1}{3}C$, que por consequência, em módulos novos acarretaria em um tempo de teste de 3 horas. No caso dos testes realizados para este trabalho o tempo médio ficou em duas horas. Analisando que a determinação do SoH é feita com objetivo de produzir um novo arranjo, como por exemplo para um BESS de segunda vida, este tempo necessário torna quase que inviável esta aplicação em larga escala. Considerando que serão utilizados 200 módulos para este novo arranjo e serão realizados testes de forma individual em cada módulos, seriam necessárias no mínimo 400 horas contínuas de testes. Este valor considera que todos os módulos testados serão usados, o que pelos resultados apresentados sabemos que não é comum devido à variabilidade entre carros. Este ponto representa um grande impasse na aplicação de segunda vida em larga escala, visto que é gasto um grande tempo na determinação de um parâmetro, sem a garantia o modulo servirá para aquela presente aplicação. Lembrando que ainda não foi contabilizado o tempo para fazer o carregamento das células, que pode variar com o SOC da bateria, mas em média fica em torno de uma hora e meia por módulo.

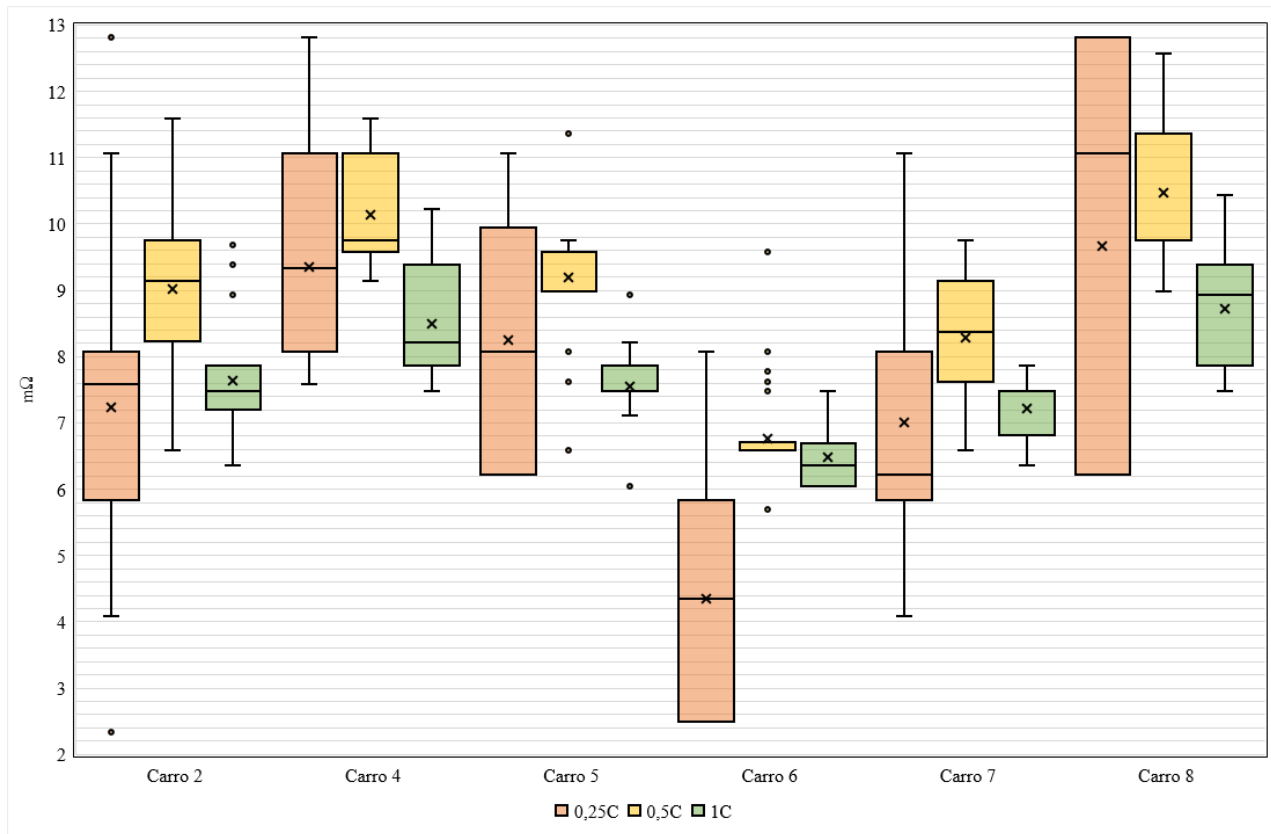
4.2 TESTE DE RESISTÊNCIA INTERNA

Devido à grande quantidade de dados e a difícil determinação de padrão entre eles, o resultado do teste de resistência interna também é apresentado em formato *boxplot* e pode ser observado na Figura 40. Desta forma, todas as considerações realizadas anteriormente são válidas para a interpretação destes resultados

Inicialmente, pode-se observar que com o aumento da corrente de teste, há uma diminuição do intervalo entre os valores máximos e mínimos para todos os veículos. Assim, todos os valores ficam mais concentrados em um intervalo e conseqüentemente há uma menor variabilidade nos resultados. Este fenômeno vai de encontro com o que é apresentado na literatura, visto que não é indicado a realização deste teste com valores pequenos de corrente como $\frac{1}{2}C$ ou $\frac{1}{4}C$. Para que se tenha confiabilidade nos resultados, é indicado a utilização de corrente superiores a 1 C (HE; XIONG; FAN, 2011; Mousavi G.; NIKDEL,

2014; THAKKAR, 2021). Desta maneira, a utilização de uma corrente não compatível com o teste pode acabar levando a resultados errados e posteriormente a conclusões e caracterizações falsas.

Figura 40 – Resistência interna do BESS de segunda vida.



Fonte: Autor.

Os carros 2, 4, 5, 7 e 8 apresentaram um diminuição da amplitude interquartílica à medida que a corrente do teste aumentou, ou seja, 50% dos dados ficaram mais próximo da média à medida que a corrente foi aumentando. Por outro lado, no resultado do carro 6, a amplitude interquartílica do teste de $\frac{1}{2}C$ foi inferior ao 1C. Talvez o que levou a este resultado seja a presença de outliers, valores descartados da análise por serem muito discrepantes. No caso do carro 6, dois *outliers* foram identificados que representam vinte e oito o módulos que foram desconsiderados da análise.

Pode-se observar que os carros 4 e 5 apresentaram um número elevado de *outliers*, que como citado anteriormente, são valores desconsiderados por serem muito discrepantes dos demais resultados. Desta maneira é possível concluir que a variabilidade dos resultados apresentados com corrente de $\frac{1}{2}C$ para os carros 4 e 5 é muito maior que as outras correntes e carros. Possivelmente este comportamento está relacionado com este nível de corrente não ser o adequado para realização deste teste e por consequência apresenta valores não condizentes com a realidade.

Outro padrão observado são os resultados encontrados no teste com corrente intermediária que apresentaram valores médio superiores às outras correntes. Por outro lado, os testes realizados com corrente $\frac{1}{4}C$ geraram valores médios de resistência mais baixos, com exceção do carro 5 que teve este valor como intermediário. Para a maior corrente, observou-se um valor médio na posição intermediária dos resultados, com ressalva do carro 5 que teve este valor como mínimo.

Todas estas considerações estão intimamente ligadas com a corrente utilizada no teste. Desta maneira, como observado nos resultados e orientado pela literatura, é aconselhável a utilização de valores superiores a $1C$ para a determinação da resistência interna.

Uma comparação muito relevante se baseia em confrontar os dados de resistência interna com os de capacidade de um mesmo carro em comparação com os outros. Esta análise tem por objetivo observar a degradação de uma forma geral, visto que estes dois parâmetros são os principais indicadores de deterioração da bateria (BRACO et al., 2020; MARTINEZ-LASERNA et al., 2018). Com o passar do tempo de utilização da bateria, o que se espera é uma diminuição da capacidade e aumento da resistência interna das mesmas, como é demonstrado pelos resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparativo de capacidade e resistência interna

Resistência média - $1C$ ($m\Omega$)		Capacidade média (%)	
Carro 6	6,48	Carro 6	69,89
Carro 7	7,22	Carro 7	63,21
Carro 5	7,55	Carro 2	62,71
Carro 2	7,63	Carro 5	62,64
Carro 4	8,49	Carro 8	57,92
Carro 8	8,72	Carro 4	54,32

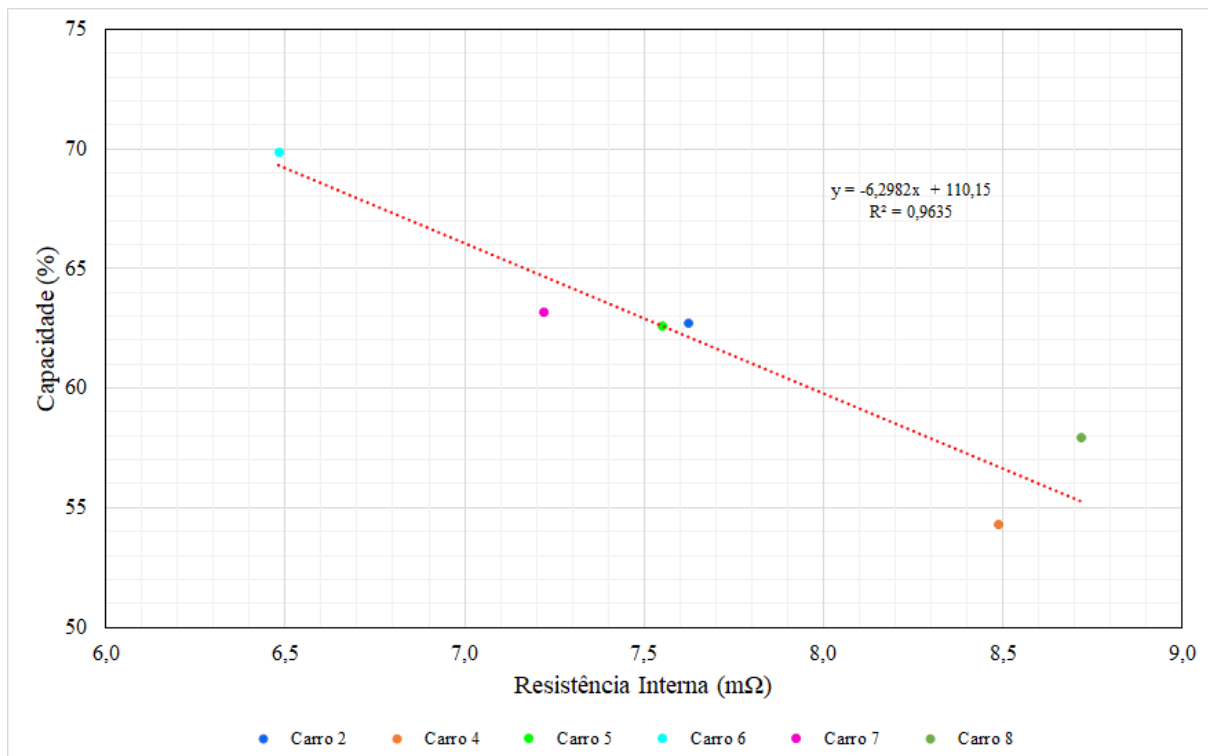
Fonte: Autor.

Observando os dados apresentado na Tabela 2, nota-se uma correlação dos fatores de degradação como é citado na literatura. É possível observar que os módulos do carro 6 apresentam a maior capacidade remanescente e menor resistência interna, resultado condizente com o encontrado na literatura. Módulos do carro 7 respeitam a mesma conclusão aplicada para o carro 6.

Já os carros 5 e 2 sofreram uma inversão: o carro 5 é o terceiro mais degradado a nível de capacidade e o quarto a nível de resistência interna, já o carro 2 é seu antagonico em posição. Porém, podemos observar que os carros 5 e 2 possuem valores muito próximos de capacidade e resistência interna, desta forma esta troca de posição não tem muita relevância. O objetivo principal da tabela é apresentar a correlação do decaimento entre os parâmetros.

Outra forma de observar a correlação entre decaimento da capacidade e aumento da resistência é através da Figura 41. O gráfico apresentado expressa a capacidade em função dos resultado de resistência interna a 1 C de cada bateria. Desta maneira, fica evidente a relação destes dois parâmetros à medida que a bateria se degrada. Além desta observação, a Figura 41 ainda traz a possibilidade de traçar uma linha de tendência e assim expressar esta relação de forma matemática.

Figura 41 – Curva de tendência para degradação.



Fonte: Autor.

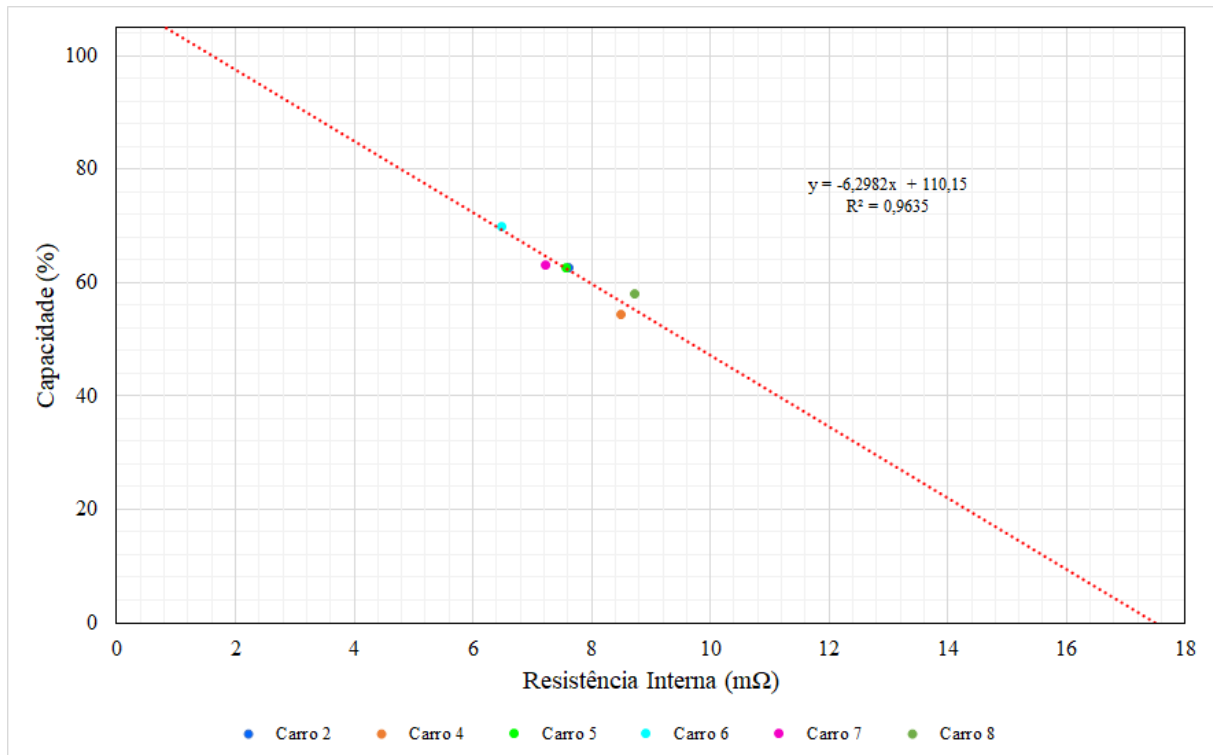
A equação que descreve este comportamento é de primeiro grau, ou seja, uma relação linear entre capacidade e resistência interna, com é mencionado na literatura (BRACO et al., 2020; MARTINEZ-LASERNA et al., 2018). Desta forma foi possível obter um valor de $R^2 = 0,9635$. Este valor não é tão próximo de 1, mas é aceitável dado ao grau de variabilidade envolvido em todos os testes. Um ponto muito interessante desta curva apresentada na Figura 41 é realizar sua extrapolação e obter a Figura 42.

Desta forma é possível determinar a resistência interna a partir um valor de capacidade, ou realizar o processo reverso, que é mais vantajoso. O teste de capacidade é demorado, o que torna quase que inviável a sua realização em larga escala. Já o teste de resistência interna é rápido e pode ser realizado em algumas poucas dezenas de segundos.

Desta forma, com o auxílio da curva apresentada na Figura 42, seria possível estimar um parâmetro que leva horas para ser determinado, a capacidade da bateria, com base em um parâmetro que se determina em segundos, a resistência interna. As ressalvas

realizadas anteriormente devem ser levadas ainda mais em consideração nesta análise, mas para acelerar um processo de caracterização ou ter noção de um parâmetro quando já se tem determinado o outro é uma conclusão de grande relevância.

Figura 42 – Extrapolação da curva de tendência.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Com o alto custo para aquisição e reciclagem de baterias de lítio e a eletrificação dos veículos ganhando força ao redor do mundo, as baterias em segunda vida se apresentam como uma alternativa para o prolongamento da vida útil deste componente. Devido à sua modularidade, alta densidade de energia e potência, pode ser utilizada em diferentes níveis de aplicação. Podem ser utilizadas para alimentação de eletrodomésticos em regiões com intermitência ou ausência de rede elétrica básica, postes *off-grid* para iluminação pública e *containers* com centenas de baterias formando um BESS. Estas são algumas das muitas aplicações que podem ser realizadas com as baterias em segunda vida. Porém diversos desafios, como o desenvolvimento de métodos para sua caracterização de maneira eficiente dificultam a implementação da tecnologia.

Este trabalho se dedicou ao estudo das diferentes abordagens que se pode ter na determinação de parâmetros de capacidade e resistência interna em baterias em segunda vida. Além disso, foram realizados testes para determinação destes parâmetros baseados em experimentos realizados de forma prática, utilizando baterias de carros elétricos retirados de carros do modelo Nissan Leaf. Foram realizados testes de medição de capacidade das baterias, que apesar de ser um método demorado, é extremamente difundido como método confiável de caracterização de baterias. Também foram realizados testes de resistência interna dos módulos, que se demonstraram testes de rápida execução e com resultados adequados, demonstrando menor variabilidade quando realizados com corrente 1 C. Com base nos resultados, é possível observar uma relação entre capacidade e resistência interna e conseqüentemente determinar equações matemáticas que quantificam esta conexão. Os resultados também mostraram a dificuldade da confecção de grandes arranjos de baterias para formar um BESS, devido à grande variabilidade de degradação das células. Também se discutiu fatores que causam a variabilidade de degradação seja dentro de um mesmo veículo ou entre carros.

Um grande desafio observado é a realização de uma análise técnica confiável e em tempo viável para tornar esta aplicação interessante em larga escala. A realização dos testes apresentados neste trabalho com objetivo de montar um BESS com 300-400 módulos é extremamente demorada e requer mão de obra qualificada. Idealmente é de suma importância testar todas as baterias utilizadas, já que observando a variabilidade dos testes, pode-se perceber que nem toda bateria testada pode ser utilizada. Desta forma, o tempo dedicado para realizar esta atividade gera uma dificuldade muito grande para aplicação em larga escala. Portanto, a utilização das equações obtidas de relação entre a capacidade das baterias e sua resistência interna têm grande valia na aceleração dos testes e devem ser aprimoradas em trabalhos futuros.

Outros trabalhos futuros devem incluir um acompanhamento dos fatores de degradação das células. Desta forma seria possível mapear o decaimento da capacidade e aumento da resistência interna em função do número de ciclos realizados, analisando a aplicabilidade das equações produzidas neste trabalho ao longo da vida útil das baterias. Assim é possível estimar o número de ciclos que a célula ainda pode ser submetida e conseqüentemente determinação da sua vida útil. Outra sugestão seria a determinação dos parâmetros elétricos utilizando outro circuito equivalente como o modelo combinado ou DP para se obter informações do comportamento dinâmico das baterias de lítio.

O uso das baterias de lítio em segunda vida se apresenta de forma promissora, podendo aumentar tanto viabilidade econômica quanto reduzir questões ambientais relacionada a esta tecnologia de armazenamento de energia. Porém, para tornar a tecnologia viável em larga escala é necessário que pesquisas e novas técnicas sejam desenvolvidas na área para auxiliar na caracterização e modelagem dos parâmetros elétricos.

REFERÊNCIAS

- AKINYELE, D.; RAYUDU, R. Review of energy storage technologies for sustainable power networks. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 8, p. 74–91, 2014. ISSN 2213-1388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213138814000708>>.
- AN, S. J. et al. Correlation of electrolyte volume and electrochemical performance in lithium-ion pouch cells with graphite anodes and NMC532 cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 164, n. 6, p. A1195–A1202, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/2.1131706jes>>.
- BARRETO, L. A primeira pilha elétrica. *Fisicando*, 2016. Disponível em: <<https://fisicando3001.blogspot.com/2016/05/appe.html>>. Acesso em: 08-09-2022.
- BATTAGLINA, P. D.; BARRETO, G. Revisitando a história da engenharia elétrica. *REVISTA DE ENSINO DE ENGENHARIA*, v. 30, n. 02, 2011. Disponível em: <<http://revista.educacao.ws/revista/index.php/abenge/article/view/103/83>>.
- BERDICHEVSKY, G. et al. *The Tesla Roadster Battery System*, Tesla Motors Inc. 2007.
- BLOCH, C. et al. Breakthrough batteries: Powering the era of clean electrification. *Rocky Mountain Institute*, 2019.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental. *Química nova na escola*, n. 11, 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>>. Acesso em: 08-09-2022.
- BODE, H. Lead-acid batteries. 1 1977. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/6653002>>.
- BRACO, E. et al. Experimental assessment of cycling ageing of lithium-ion second-life batteries from electric vehicles. *Journal of Energy Storage*, v. 32, p. 101695, 2020. ISSN 2352-152X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X20315322>>.
- BUCHMANN, I.; INC, C. E. *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-engineers*. Cadex Electronics, 2001. ISBN 9780968211823. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=YIBhAAAACAAJ>>.
- BUCHMANN, I.; INC, C. E. Bu-205: Tipos de íons de lítio. *Battery University*, 2021. Disponível em: <<https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>>. Acesso em: 08-09-2022.
- CANTÚ, V. Z. et al. Comparativo técnico entre bancos de baterias de primeira e segunda vida para aplicação on-grid de porte comercial. In: *Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS*. [S.l.: s.n.], 2022. p. 1–9.
- CAPELA, M. V.; CAPELA, J. M. Elaboração de gráficos box-plot em planilhas de cálculo. In: *congresso de matemática aplicada e computacional da região sudeste-cnmac Sudeste*. [S.l.: s.n.], 2011. v. 1.

- CARMANUALS. 2012 nissan leaf - ev battery system. 2012. Disponível em: <<https://carmanuals2.com/nissan/leaf-2012-ev-battery-system-section-evb-47819/page-1/>>. Acesso em: 12-09-2022.
- CARRASCO, J. et al. Power-electronic systems for the grid integration of renewable energy sources: A survey. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, v. 53, n. 4, p. 1002–1016, 2006.
- CASALS, L. C.; Amante García, B.; CANAL, C. Second life batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis. *Journal of Environmental Management*, v. 232, p. 354–363, 2019. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718313124>>.
- CERQUEIRA, C. M. M. Estudo de aproveitamento racional do zinco e manganés em pilhas secas. 2006. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/antigas/2006/EQD06006.pdf>>. Acesso em: 08-09-2022.
- CHEN, H. et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, v. 19, n. 3, p. 291–312, Mar 2009. ISSN 1002-0071. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100200710800381X>>.
- CHENG, K. W. E. et al. Battery-management system (bms) and soc development for electrical vehicles. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, v. 60, n. 1, p. 76–88, 2011.
- CICCONI, P. et al. Feasibility analysis of second life applications for li-ion cells used in electric powertrain using environmental indicators. In: *2012 IEEE International Energy Conference and Exhibition (ENERGYCON)*. [S.l.: s.n.], 2012. p. 985–990.
- CIEZ, R. E.; WHITACRE, J. F. Comparison between cylindrical and prismatic lithium-ion cell costs using a process based cost model. *Journal of Power Sources*, v. 340, p. 273–281, Feb 2017. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775316315981>>.
- CIÊNCIA, E. Tipos de pilhas. *Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente*, 2018. Disponível em: <www.espacociencia.pe.gov.br/areas/quimica/tipos.ph>. Acesso em: 05-09-2022.
- CREADY, E. et al. Technical and economic feasibility of applying used ev batteries in stationary applications. 2003.
- DANA, C. Após 4 anos, nissan encerra programa experimental de táxis elétricos. 2016. Disponível em: <<https://dana.com.br/canaldana/2016/04/20/apos-4-anos-nissan-encerra-programa-experimental-de-taxis-eletricos/>>.
- DIOUF, B.; PODE, R. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, v. 76, p. 375–380, 2015. ISSN 0960-1481. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148114007885>>.
- DüRR, M. et al. Dynamic model of a lead acid battery for use in a domestic fuel cell system. *Journal of Power Sources*, v. 161, n. 2, p. 1400–1411, 2006. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306000401>>.

ECKROAD, S.; GYUK, I. Eprido handbook of energy storage for transmission & distribution applications. *Electric Power Research Institute, Inc*, p. 3–35, 2003.

ESTUDANTE, G. Matéria e energia: Reações de oxirredução. *Passei!*, 2020. Disponível em: <<https://guiadoestudante.abril.com.br/curso-enem-play/reacoes-de-oxirreducao-pilhas-potencia-de-uma-pilha-e-espontaneidade-da-reacao/>>. Acesso em: 08-09-2022.

FETCENKO, M. et al. Recent advances in nimh battery technology. *Journal of Power Sources*, v. 165, n. 2, p. 544–551, 2007. ISSN 0378-7753. IBA – HBC 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306021215>>.

FOGAÇA, J. R. V. Pilha de alessandro volta. *Mundo Educação*, 2016. Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/pilha-alessandro-volta.htm>>. Acesso em: 08-09-2022.

FOGAÇA, J. R. V. F. Reações de oxirredução. *Mundo da Educação*, 2017. Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/reacoes-oxirreducao.htm>>. Acesso em: 08-09-2022.

FOGAÇA, J. R. V. F. Pilha de daniell. *Mundo da Educação*, 2020. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/pilha-daniell.htm>>. Acesso em: 08-09-2022.

GOHLA-NEUDECKER, B.; BOWLER, M.; MOHR, S. Battery 2nd life: Leveraging the sustainability potential of evs and renewable energy grid integration. In: *2015 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP)*. [S.l.: s.n.], 2015. p. 311–318.

GONZALEZ-LONGATT, F. M. Circuit based battery models: A review. In: *Proceedings of 2nd Congreso Iberoamericano De Estudiantes de Ingenieria Electrica, Puerto la Cruz, Venezuela*. [S.l.: s.n.], 2006.

GOTTESFELD, S. et al. Study of thick anodic oxide films on pt by spectroscopic ellipsometry. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 138, n. 11, p. 3219–3224, nov 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/1.2085395>>.

HARAM, M. H. S. M. et al. Feasibility of utilising second life ev batteries: Applications, lifespan, economics, environmental impact, assessment, and challenges. *Alexandria Engineering Journal*, v. 60, n. 5, p. 4517–4536, Oct 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016821001757>>.

HARPER, G. et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *nature*, Nature Publishing Group, v. 575, n. 7781, p. 75–86, 2019.

HE, H.; XIONG, R.; FAN, J. Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach. *Energies*, v. 4, n. 4, p. 582–598, 2011. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/4/4/582>>.

HESSE, H. C. et al. Lithium-ion battery storage for the grid — a review of stationary battery storage system design tailored for applications in modern power grids. *Energies*, v. 10, n. 12, 2017. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/10/12/2107>>.

- HOHMANN, M.; OLIVEIRA, A. K. V. de; RÜTHER, R. Análise de viabilidade técnica da utilização de baterias de segunda vida retiradas de veículos elétricos. In: *Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS*. [S.l.: s.n.], 2022. p. 1–8.
- KHALIGH, A.; LI, Z. Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, v. 59, n. 6, p. 2806–2814, 2010.
- LAWDER, M. T. et al. Battery energy storage system (bess) and battery management system (bms) for grid-scale applications. *Proceedings of the IEEE*, v. 102, n. 6, p. 1014–1030, 2014.
- LITHIUMATE, E. Lithiumate lithium-ion bms. 2022. Disponível em: <<https://www.elithion.com/lithiumate.php>>. Acesso em: 12-09-2022.
- MARTIN, C. *Used electric car batteries will get second life as home storage*. Bloomberg, 2016. Disponível em: <<https://www.bloomberg.com/news/articles/2016-08-25/used-electric-car-batteries-will-get-second-life-as-home-storage>>. Acesso em: 08-09-2022.
- MARTINEZ-LASERNA, E. et al. Technical viability of battery second life: A study from the ageing perspective. *IEEE Transactions on Industry Applications*, v. 54, n. 3, p. 2703–2713, 2018.
- MIAO, Y. et al. Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*, v. 12, n. 6, 2019. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/12/6/1074>>.
- MICHELINI, A.; STA, S. e. T. A. *Baterias de Lítio*. STA - Sistema e Tecnologia Aplicada, 2020. Disponível em: <<https://www.sta-eletronica.com.br/resources/downloads/ebookbateriasdelitio.pdf>>.
- MORRIS, C. This company is earning money with second-life nissan leaf batteries. Canary Media, 2021. Disponível em: <<https://chargedevs.com/newswire/this-company-is-earning-money-with-second-life-nissan-leaf-batteries/>>. Acesso em: 14-09-2022.
- Mousavi G., S.; NIKDEL, M. Various battery models for various simulation studies and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, p. 477–485, 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114000598>>.
- PODIAS, A. et al. Sustainability assessment of second use applications of automotive batteries: Ageing of li-ion battery cells in automotive and grid-scale applications. *World Electric Vehicle Journal*, v. 9, n. 2, 2018. ISSN 2032-6653. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2032-6653/9/2/24>>.
- POLLET, B. G.; STAFFELL, I.; SHANG, J. L. Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects. *Electrochimica Acta*, v. 84, p. 235–249, 2012. ISSN 0013-4686. ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY State of the Art and Future Perspectives On the occasion of the International Year of Chemistry (2011). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612005671>>.

PRESSLEY, B. Conquering the darkness: primitive lighting methods. *Bulletin of Primitive Technology*, v. 12, p. 41–44, 1996.

RACIOCÍNIOS, A. D. A pilha de leclanché. 2013. Disponível em: <<http://alcateiaderaciocinios.blogspot.com/2013/09/a-pilha-de-leclanche.html>>. Acesso em: 08-09-2022.

RAFAEL, P. Luigi galvani. *Física e cidadania*, 2014. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/fisicaecidadania/ciencia-uma-construcao-humana/mentes-brilantes/luigi-galvani/>>. Acesso em: 08-09-2022.

REID, G.; JULVE, J. Second life-batteries as flexible storage for renewables energies. *Bundesverband Erneuerbare Energie eV (BEE)*, 2016.

SAXENA, S. et al. Quantifying ev battery end-of-life through analysis of travel needs with vehicle powertrain models. *Journal of Power Sources*, v. 282, p. 265–276, 2015. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315000841>>.

SILVA, C. T. D. Baterias de lítio. *Embarcados*, 2021. Disponível em: <<https://www.embarcados.com.br/baterias-de-litio-ion/>>. Acesso em: 08-09-2022.

SILVA, C. T. D. Baterias de níquel-metal hidreto. *Embarcados*, 2021. Disponível em: <<https://www.embarcados.com.br/baterias-de-niquel-metal-hidreto/>>. Acesso em: 08-09-2022.

SOUZA, G. Taxi elétrico e híbrido no brasil: Conheça as cidades que já possuem. Carro Elétrico, 2017. Disponível em: <<https://carroeletrico.com.br/blog/taxi-eletrico-hibrido-brasil/>>. Acesso em: 14-09-2022.

STRICKLAND, D. et al. Estimation of transportation battery second life for use in electricity grid systems. *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, v. 5, n. 3, p. 795–803, 2014.

TAMANINI, M. L. R. Bateria de bagdá: Misteriosa pilha milenar intriga arqueólogos até hoje. *Mega Curioso*, 2013. Disponível em: <<https://www.megacurioso.com.br/misterios/36250-bateria-de-bagda-misteriosa-pilha-milenar-intriga-arqueologos-ate-hoje.htm>>. Acesso em: 08-09-2022.

THAKKAR, R. R. Electrical equivalent circuit models of lithium-ion battery. *Management and Applications of Energy Storage Devices*, IntechOpen, 2021.

TURISMO, M. Alessandro volta: conheça o inventor da pilha voltaica. *Museu WEG de Ciência e Tecnologia.*, 2021. Disponível em: <<https://museuweg.net/blog/alessandro-volta-conheca-o-inventor-da-pilha-voltaica/>>. Acesso em: 08-09-2022.

ZHAO, L.; CAO, W.-K.; HE, Y.-T. Building equivalent circuit models of lithium-ion battery by means of genetic programming. *International Journal of Wireless and Mobile Computing*, Inderscience Publishers Ltd, v. 7, n. 3, p. 275–281, 2014.