

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

CARLOS HENRIQUE JERONIMO DE OLIVEIRA

**SENSOR À FIBRA ÓPTICA HETERONÚCLEO MSM PARA MONITORAMENTO DA
DENSIDADE DE ELETRÓLITO DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO**

Recife

2022

CARLOS HENRIQUE JERONIMO DE OLIVEIRA

**SENSOR À FIBRA ÓPTICA HETERONÚCLEO MSM PARA MONITORAMENTO DA
DENSIDADE DE ELETRÓLITO DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Fotônica.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Ferreira Martins-Filho.
Coorientador: Prof. Dr. Jehan Fonsêca do Nascimento.

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

O48s Oliveira, Carlos Henrique Jeronimo de.

Sensor à fibra óptica heteronúcleo MSM para monitoramento da densidade de eletrólito de baterias de chumbo-ácido / Carlos Henrique Jeronimo de Oliveira. 2022.

75 f: il.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Jehan Fonsêca do Nascimento.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Recife, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia elétrica. 2. Sensor. 3. Fibra óptica. 4. Heteronúcleo. 5. Bateria de chumbo-ácido. 6. Eletrólito. 7. Estado de carga. I. Martins Filho, Joaquim Ferreira (Orientador). II. Nascimento, Jehan Fonsêca (Coorientador). III. Título.

UFPE

621.3 CDD (22. ed.)

BCTG / 2023 - 4

CARLOS HENRIQUE JERONIMO DE OLIVEIRA

**SENSOR À FIBRA ÓPTICA HETERONÚCLEO MSM PARA
MONITORAMENTO DA DENSIDADE DE ELETRÓLITO DE BATERIAS DE
CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica, na área de concentração em Fotônica.

Aprovada em: 20/12/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho
(Orientador e Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jehan Fonsêca do Nascimento
(Coorientador e Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Daniel de Filgueiras Gomes
(Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jean Carlos Cardozo
(Examinador Interno)
Universidade Tecnológica do Paraná

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, de Quem tudo de bom a mais se segue: Agradeço-lhe por ter nos apresentado com Seu filho Jesus e pela força e energia me dada ao longo desta jornada. Agradeço-lhe por minha família, em especial minha mãe e tia, por toda ajuda e incentivo que me deram. Agradeço-lhe pela vida. Agradeço-lhe também pelas pessoas que me fez conhecer durante o mestrado e que contribuíram para a sua realização.

Neste sentido, agradeço ao professor Joaquim por sua paciência, orientação e por ter se mostrado disponível a ajudar em vários momentos.

Agradeço ao professor Jehan por suas contribuições como Coorientador e por todos valerosos conselhos e incentivos dados.

Agradeço aos colegas do grupo de sensores, especialmente Hebio, por toda ajuda dada no trabalho com as fibras heteronúcleo, fornecendo conselhos fundamentais para construção da estrutura; Marianne, pelo auxílio dado nos meus primeiros momentos no laboratório, me orientando como proceder; e a Allamys, Henrique e Valdemir, pelos importantes conselhos e materiais compartilhados.

Agradeço ao engenheiro Wayesley Fábio Ramos Siqueira Heredia, do ITEM (Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura), pelo fornecimento das amostras de eletrólito de baterias que foram utilizadas para realização do presente trabalho.

Faço meus agradecimentos também para Larissa e Luciano, pessoas que conheci na graduação, mas com quem continuo conversando e que me motivam para empreendimentos maiores. Agradeço em particular por todo o auxílio dado por Luciano no momento de minha mudança para Recife.

Agradeço, por fim, a FACEPE, pelo importante auxílio financeiro concedido, e a todos mais que tenham contribuído de forma direta ou indireta para a realização desta dissertação.

RESUMO

Na presente dissertação foi realizada a investigação experimental de um sensor à fibra óptica com estrutura heteronúcleo, tendo a finalidade de avaliar a viabilidade deste como possível candidato para o monitoramento do estado de carga de baterias de chumbo-ácido. A estrutura utilizada é formada por uma fibra óptica monomodo (SMF - Single Mode Fiber) unida com uma fibra multimodo (MMF - Multimode Fiber) em cada uma de suas extremidades, formando um arranjo multimodo-monomodo-multimodo (MSM), onde a fibra SMF é a parte sensora da estrutura. Com intuito de se obter um sensor compacto e de boa sensibilidade, foram realizados experimentos com comprimentos distintos de SMF, de tal modo que fosse possível selecionar o mais adequado para a aplicação proposta. As medições são realizadas variando o índice de refração externo à SMF, primeiramente com amostras de glicerina diluída em água, para caracterização do sensor, e, por fim, com amostras de eletrólito de bateria de chumbo-ácido com diferentes concentrações. O sensor final consiste no uso de uma fibra óptica monomodo com comprimento de 30 mm, e a resolução obtida é de 1,84 g/L do eletrólito, o que corresponde a uma ótima resolução em termos de porcentagem de carga, de modo que o sensor é capaz de detectar diferentes níveis de carga em diferentes tipos de baterias de chumbo-ácido.

Palavras-chave: sensor; fibra óptica; heteronúcleo; bateria de chumbo-ácido; eletrólito; estado de carga.

ABSTRACT

In the present dissertation, an experimental investigation of a fiber optic sensor with a hetero-core structure was carried out with the purpose of evaluating its viability as a possible candidate for monitoring the state of charge of lead-acid batteries. The structure used is formed by a single-mode fiber (SMF) joined with a multimode fiber (MMF) at each of its ends, forming a multimode-single-mode-multimode (MSM) arrangement, where the SMF fiber is the sensing part of the structure. In order to obtain a compact sensor with good sensitivity, experiments were carried out with different lengths of SMF, in such a way that it was possible to select the most suitable for the proposed application. Measurements are performed by varying the refractive index external to the SMF, firstly with samples of glycerin diluted in water, for sensor characterization, and, finally, with samples of lead-acid battery electrolyte with different concentrations. The final sensor consists of using an single-mode optical fiber with a length of 30 mm, and the resolution obtained is 1.84 g/L of electrolyte, which corresponds to an excellent resolution in terms of percentage of charge, so that the sensor is capable of detecting different charge levels in different types of lead-acid batteries.

Keywords: sensor; optical fiber; hetero-core; lead-acid battery; electrolyte; state of charge.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Consumo de energia mundial - De 1990 até estimativa para 2040.	14
Figura 2 – Classificação de AEEEs de grande porte.	16
Figura 3 – Esquema dos principais componentes de uma célula.	20
Figura 4 – Esquema dos principais componentes de uma bateria de chumbo-ácido do tipo VRLA.	21
Figura 5 – Efeito da profundidade de descarga para o ciclo de vida de sistemas de baterias secundárias. Os dados são aproximados, já que a performance específica é dependente de fatores como desingn particular e condições de uso da bateria.	23
Figura 6 – Associação do tempo, em horas, para diferentes valores de taxa-C, tomando como referência o valor 1C.	23
Figura 7 – Perfis de descarga para sistemas de baterias secundárias convencionais e bateria de lítio-íon recarregável. Curvas para uma taxa de descarga de aproximadamente C/5.	24
Figura 8 – Efeito da temperatura na energia específica de sistemas de baterias secundárias. Dados para uma taxa de descarga de aproximadamente C/5.	26
Figura 9 – Definição de estado de carga (SOC).	27
Figura 10 – Diferentes definições para estado de saúde (SOH).	28
Figura 11 – (a) Esquema da célula de chumbo-ácido apresentada por Planté. (b) Ilustração da bateria composta por nove células de Planté.	31
Figura 12 – Placa positiva corroída de uma bateria de arranque ao final de 5 anos de serviço em um carro de passeio.	33
Figura 13 – Projeções de estruturas cristalinas de $PbSO_4$ e $\beta - PbO_2$. Cada uma contém o mesmo número de átomos de chumbo e, portanto, a comparação ilustra a mudança de volume que acompanha o interconversão dos dois compostos. .	34
Figura 14 – Fotografia tirada após inspeção de uma bateria de arranque, tendo servido em um ônibus durante 6 meses.	35
Figura 15 – Representação esquemática do processo de estratificação.	36
Figura 16 – Faixa de operação de carga segura para baterias.	37
Figura 17 – Esquema de um segmento de cabo de fibra óptica e sua seção transversal. . .	42
Figura 18 – (a) Sensor de fibra óptica extrínseco que consiste em uma fibra de entrada - que transporta luz para uma caixa, dentro da qual o sinal pode ser modulado após a ativação por uma perturbação externa -, e uma fibra de saída, que leva o sinal até um detector; (b) sensor de fibra óptica intrínseco, que usa as propriedades da própria fibra óptica para converter a perturbação externa em modulação da luz que propaga em seu interior.	44

Figura 19 – Diferentes tipos de índice para fibras ópticas: (a) e (b) são exemplos de índice degrau e (c) exemplo de índice gradual.	45
Figura 20 – Esquemas do sensor de fibra óptica com grade de Bragg para as situações onde não há influência de agentes externos (a) e para as situações onde há influência de temperatura (b) e deformação (c).	48
Figura 21 – Princípio de funcionamento de um sensor de onda evanescente à base de fibra óptica.	50
Figura 22 – Vários métodos de detecção de fibra óptica para baterias.	51
Figura 23 – Sensor de POF usado para avaliação de bateria de chumbo-ácido. (a) Identificação das diferentes zonas de medição onde as fibras são posicionadas; (b) Fotografia do sensor localizado no interior da bateria monitorada no experimento.	51
Figura 24 – Esquema de fibra de fibra óptica SMS.	53
Figura 25 – Simulação da propagação de luz dentro da estrutura da fibra SMS. O resultado é mostrado como se a fibra óptica da Figura 24 estivesse em posição vertical.	54
Figura 26 – (a) A intensidade da luz da fibra monomodo de saída para diferentes comprimentos de onda de luz de entrada; (b) O espectro de intensidade de luz da saída da fibra monomodo <i>versus</i> os diferentes índices de refração do ambiente externo em torno da MMF.	55
Figura 27 – Diagrama esquemático de um sensor de fibra óptica multimodo-monomodo-multimodo (MSM).	56
Figura 28 – Esquema da estrutura MSM com fibras SMF de entrada e saída.	56
Figura 29 – (a) Espectros medidos com a estrutura MSM com diferentes comprimentos da SMF: $L = 2, 4$ e 8 cm; (b) Espectros de transmissão de um sensor MSM, com $L = 2$ cm, imerso em soluções com diferentes índices de refrações, sendo possível notar o deslocamento dos vales marcados como <i>Dip 1</i> e <i>Dip 2</i>	58
Figura 30 – Esquema de sensor de fibra óptica estruturada heteronúcleo MSM, com depósito de camada de prata na superfície da casca da fibra monomodo.	59
Figura 31 – Esquema de sensor de fibra óptica com fibra sem núcleo, arranjo SNS.	59
Figura 32 – (a) Esquema do arranjo MNM e (b) o resultado típico para este tipo de sensor quando há mudança no índice de refração do seu meio circundante.	60
Figura 33 – Esquema experimental para realização de medições com a fibra heteronúcleo.	62
Figura 34 – Imagem da glicerina depositada sobre a fibra monomodo. Ambas estão sobre o recipiente ilustrado na Figura 33.	63
Figura 35 – Espectros de transmissão das amostras de glicerina para os sensores com fibra heteronúcleo MSM com SMFs de comprimentos de (a) 19, (b) 30, (c) 39,5 e (d) 61 mm.	63

Figura 36 – Análise de deslocamento de picos/vales e potência transmitida para os sensores com fibra heteronúcleo MSM com SMFs de comprimentos de (a) 19, (b) 30, (c) 39,5 e (d) 61 mm.	64
Figura 37 – Imagem das amostras de eletrólito a serem depositadas sobre a fibra monomodo, conforme ilustrado na Figura 34.	65
Figura 38 – Resultados das medições com o sensor de fibra heteronúcleo para as amostras de eletrólito de diferentes concentrações.	66
Figura 39 – Resultado do sensor heteronúcleo em termos de comprimentos de onda, associados aos picos de transmissão, em função das concentrações de eletrólito.	67
Figura 40 – Resultado do sensor heteronúcleo em termos de potência transmitida em função das concentrações de eletrólito.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos quatro principais tipos de baterias recarregáveis.	29
Tabela 2 – Parâmetros responsáveis por falhas progressivas em baterias de chumbo-ácido.	33
Tabela 3 – Resumo de diferentes técnicas para determinação do estado de carga de baterias.	39
Tabela 4 – A gravidade específica do eletrólito de baterias de chumbo-ácido pode variar de forma distinta, a depender da configuração da célula: A - bateria de veículo elétrico; B - bateria de tração; C - bateria SLI; D - bateria estacionária.	41
Tabela 5 – Resolução do sensor proposto, em termos de porcentagem do nível de carga, para quatro tipos diferentes de bateria de chumbo-ácido.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC	Armazenamento de Energia de Ar Comprimido
AEEE	Armazenamento Estacionário de Energia Elétrica
AHB	Armazenamento Hidrelétrico Bombeado
FGB	Fibra Óptica Com Grade de Bragg
IEM	Interferência Eletromagnética
IRF	Interferência de Radiofrequência
MMF	<i>Multimode Fiber</i> - Fibra Multimodo
MMI	<i>Multimode interference</i> - Interferência Multimodal
MNM	<i>Multimode - No-core Fiber - Multimode</i>
MSM	<i>Multimode - Single-mode - Multimode</i>
NCF	<i>No-core Fiber</i> - Fibra Sem Núcleo
PDD	Profundidade de Descarga
POF	<i>Plastic Optical Fiber</i> - Fibra Óptica de Plástico
RPS	Ressonância de Plásmons de Superfície
SGB	Sistema de Gerenciamento de Bateria
SMF	<i>Single-mode Fiber</i> - Fibra Monomodo
SMS	<i>Single-mode - Multimode - Single-mode</i>
SNS	<i>Single-mode - No-core Fiber - Single-mode</i>
SOC	<i>State of Charge</i> - Estado de Carga
SOH	<i>State of Health</i> - Estado de Saúde
TCA	Tensão em Circuito Aberto

SUMÁRIO

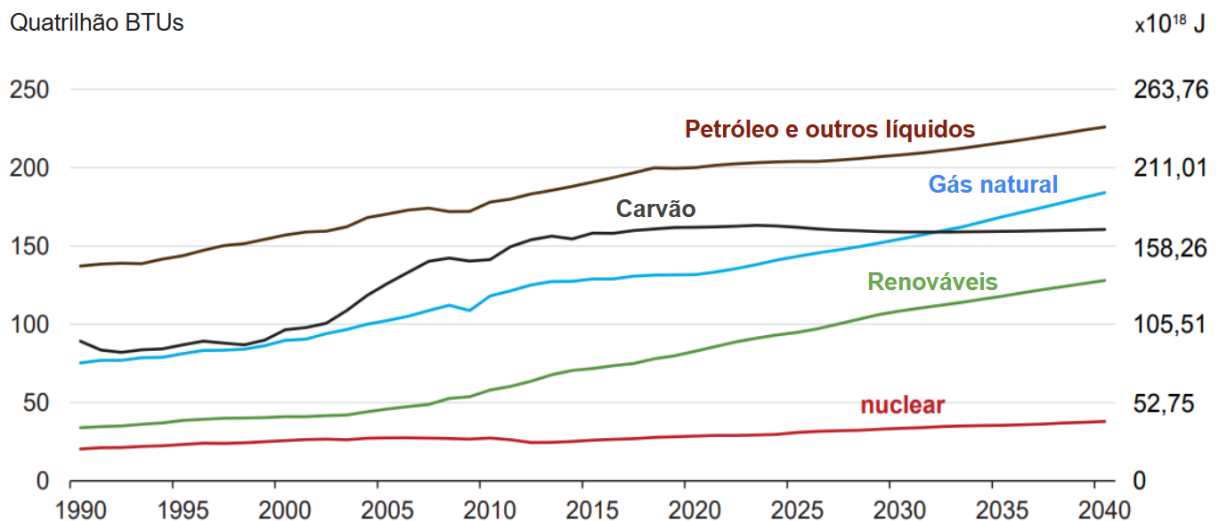
1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Motivação e objetivos	17
1.2	Organização do trabalho	18
2	BATERIAS: FUNDAMENTOS E TÉCNICAS DE MONITORAMENTO	19
2.1	Características gerais e termos técnicos	19
2.1.1	Componentes gerais	19
2.1.2	Terminologia de baterias	20
2.2	CrITÉRIOS de escolha entre baterias e comparações	28
2.3	Baterias de chumbo-ácido	31
2.3.1	Invenção e desenvolvimento	31
2.3.2	Modos de falha	32
2.4	Técnicas comuns de monitoramento do SOC	36
2.5	Possibilidade de mensuramento de SOC em baterias de chumbo-ácido .	40
3	SENSORES À BASE DE FIBRAS ÓPTICAS	42
3.1	Classificações para fibras ópticas	43
3.2	Sensores à base de fibras ópticas usados para monitoramento de baterias	46
3.2.1	Sensores de fibra óptica com grade de Bragg	47
3.2.2	Sensores interferométricos	48
3.2.3	Sensores de onda evanescente	49
3.2.4	Sensores fotoluminescentes	49
3.2.5	Sensores de espalhamento	50
4	ESTRUTURA HETERONÚCLEO E DESENVOLVIMENTO DO SEN- SOR DE DENSIDADE DE ELETRÓLITO	53
4.1	Fibra óptica heteronúcleo	53
4.1.1	Estrutura SMS	53
4.1.2	Estrutura MSM	55
4.1.3	Estrutura heteronúcleo com fibra sem núcleo (NCF - No-core fiber)	59
4.2	Procedimentos experimentais	60
4.2.1	Materiais	61
4.2.2	Fabricação da estrutura heteronúcleo e medições com o sensor de densidade de eletrólito	61
4.3	Resultados e discussões	65
5	CONCLUSÕES	70

REFERÊNCIAS	71
--------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

A sociedade atual em que vivemos depende enormemente de energia, de diferentes formas e oriundas de diferentes fontes, para assegurar o adequado funcionamento de setores industriais, econômicos, de transporte, de saúde, dentre outros de grande importância para a vida. Estima-se que este consumo mundial de energia deve aumentar ainda mais nas próximas décadas, com países em crescimento econômico, especialmente países asiáticos, sendo os maiores responsáveis por esse aumento (RAIJMAKERS, 2018). Dentre as diferentes fontes utilizadas pelo ser humano, as baseadas em combustíveis fósseis (óleo bruto, carvão e gás natural) representam cerca de 85% da energia total utilizada (CLEVELAND; MORRIS, 2013). Além dessas, fontes nucleares e renováveis completam o quadro das fontes mais usadas no mundo. Na Figura 1 os dados do consumo de energia para esses diferentes tipos de fontes são plotados a partir do ano de 1990 até uma estimativa para o ano de 2040, sendo possível observar que, até mesmo dentro do intervalo da estimativa, para um mesmo ano específico, não há ponto analisado onde as fontes de energia renováveis se apresentam como maiores fornecedoras de energia em comparação com as fontes que fazem uso de combustíveis fósseis.

Figura 1 – Consumo de energia mundial - De 1990 até estimativa para 2040.



Fonte: Adaptado de (RAIJMAKERS, 2018 apud EIA, 2017).

Naturalmente, esse estudo revela um alerta, primeiramente no sentido de que sabemos que tais combustíveis fósseis em algum momento irão se esgotar, e por isso é necessário pensar em possíveis substitutos, e, em segundo, porque estes contribuem para o aquecimento global, uma vez que suas combustões produzem gases poluentes que aumentam o efeito estufa. De forma similar, a energia nuclear também pode ser prejudicial, notando-se que esta produz resíduos que podem permanecer radioativos por muitos anos, onde um possível gerenciamento inadequado pode levar à consequências desastrosas (RAIJMAKERS, 2018). Sendo assim, esforço deve

ser direcionado para o desenvolvimento das fontes de energias renováveis, que incluem fontes hídricas, solar, eólica, geotérmica e oceânica (EPE, 2022).

No mais, há um grande interesse na troca de uso de combustíveis fósseis por uso de eletricidade, dado os benefícios e conveniências desta última, tais como (RODGERS,):

- **Transmissão** - As linhas de alta tensão promovem a transferência de energia para longas distâncias e fazem isso com facilidade e pequenas perdas. Já os combustíveis, líquidos ou sólidos, à base de carbono, por vez, requerem sistemas de tubulação complexos e caros.
- **Eficiência no uso** - A eletricidade é comumente usada para alimentar motores e microeletrônica, embora haja uma ampla gama de outras aplicações. Esses dispositivos costumam ter altas eficiências, da ordem de 80%. Combustíveis à base de carbono, contudo, normalmente são utilizados em motores térmicos que apresentam eficiência de cerca de 25% e ainda liberam gases nocivos para o ambiente.
- **Versatilidade de uso** - Eletricidade pode ser usada para alimentar diversos dispositivos com alguma combinação de motores e eletrônica. Combustíveis à base de carbono, entretanto, são principalmente restritos a operarem em um sistema baseado em combustão.
- **Versatilidade de geração** - A eletricidade é uma energia que pode ser gerada através de muitos métodos e ainda apresenta o potencial de ser uma energia renovável, como já pontuado aqui. Combustíveis à base de carbono podem ser gerados a partir de biomassa, mas são mais comumente obtidos através de fontes não renováveis.
- **Desempenho** - Dispositivos movidos a eletricidade são muitas vezes silenciosos e operam em temperaturas razoavelmente próximas a do ambiente. Já os combustíveis à base de carbono normalmente alimentam dispositivos que produzem ruídos sonoros consideráveis e são perigosamente quentes.

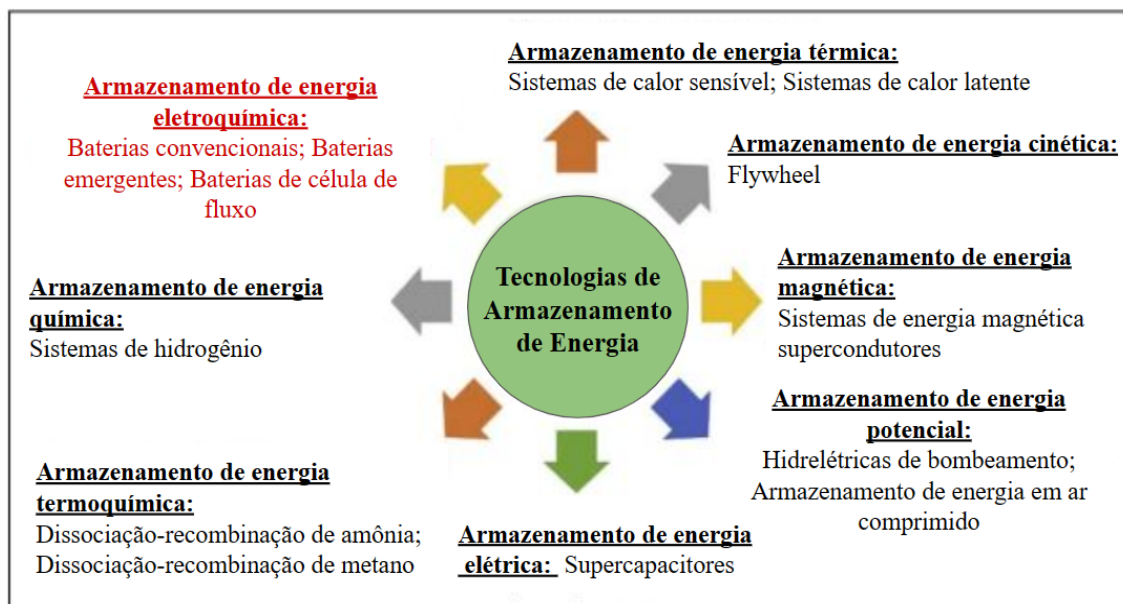
Contudo, também é importante comentar que os sistemas de geração de energia elétrica baseados em fontes renováveis, discutidas anteriormente, também possuem contrapontos, pois tais fontes podem depender do local, clima ou não estarem disponíveis em todos momentos do dia, causando flutuações e imprevisibilidade na geração e fornecimento de energia (RAIJMAKERS, 2018; CHO; JEONG; KIM, 2015). Um segundo ponto sobre esses sistemas refere-se ao nível de produção e entrega de energia, isto é, muitas vezes pode ocorrer desses sistemas produzirem mais energia do que exige a demanda, e em outros pode haver maior demanda do que energia produzida. Neste ponto, entre em cena o importante papel dos sistemas de armazenamento de energia (CHO; JEONG; KIM, 2015).

Com a união entre meios de geração com base em fontes renováveis e sistemas de armazenamento de energia é possível, por exemplo, ter energia limpa e solucionar o problema de geração/demanda descrito acima, onde a energia em excesso é armazenada para ser distribuída em momentos em que há menor produção (CHO; JEONG; KIM, 2015; AL-QASEM, 2012).

Existem diferentes tipos de armazenamento estacionário de energia elétrica (AEEE), tais como armazenamento hidrelétrico bombeado (AHB), armazenamento de energia de ar

comprimido (AEAC), flywheel e armazenamento eletroquímico (CHO; JEONG; KIM, 2015). Exemplos como estes e outros métodos de AEEE podem ser visualizados na Figura 2, onde há um destaque para a forma de armazenamento eletroquímico, cujos principais representantes são diferentes tipos de baterias.

Figura 2 – Classificação de AEEEs de grande porte.



Fonte: Adaptado de (CHO; JEONG; KIM, 2015).

As baterias se destacam por apresentarem as vantagens de serem mais eficientes em comparação com outros candidatos, como AHB e AEAC, por exemplo, por serem compactas, fáceis de instalar, por possuírem bom prazo de vida útil, bom tempo de descarga, peso leve e por permitirem a conveniência de mobilidade para os sistemas que alimentam (CHO; JEONG; KIM, 2015; MAY; DAVIDSON; MONAHOV, 2018). Além disso, são responsáveis por parte dos benefícios pontuados anteriormente sobre as vantagens da eletricidade em comparação com combustíveis fósseis.

Embora até agora tenha sido pontuado o papel e a importância das baterias apenas para os setores responsáveis por geração elétrica, elas também são comumente empregadas na indústria, meios de transporte (carros elétricos, aeronaves, bicicletas elétricas, veículos híbridos, entre outros), onde podem aparecer na forma de fonte de tração e/ou de alimentação para sistemas eletrônicos, e dispositivos eletrônicos móveis, como celulares, câmeras, tablets, computadores, drones, etc. (KHATUN, 2021; LIANG et al., 2019).

Sendo assim, devido a enorme gama de aplicações deste tipo de armazenador eletroquímico em setores tão significativos, além de pesquisas sobre métodos para seu desenvolvimento e aperfeiçoamento, ocorre também um grande interesse por medições confiáveis dos seus estados de funcionamento e conservação, objetivando alcançar melhores desempenhos dos dispositivos aos quais alimentam, o planejamento sobre seu tempo de operação disponível e a rápida detecção de alterações indesejadas em seu comportamento, uma vez que baterias defeituosas

podem causar grandes perdas econômicas ou, em situações ainda mais graves, pôr em risco vidas humanas (CAO-PAZ et al., 2010).

Nos sistemas atuais de gerenciamento de bateria, são comuns técnicas de monitoramento de temperatura para determinar seu estado. Para tal finalidade, são utilizados dispositivos como termopares ou micro-termistores combinados com circuitos divisores de tensão. Contudo, esses sensores são baseados em conexões elétricas que podem sofrer com ruídos, como interferência eletromagnética (IEM), além de perderem precisão por não poderem ser posicionados diretamente no interior dos módulos das baterias para realizarem as medições (SU et al., 2021). Outras técnicas comumente empregadas fazem uso de medição de tensão e modelos matemáticos para obter informações sobre o funcionamento das baterias e, através delas, estimar tempo de vida, estado de carga e saúde da bateria. Entretanto, esses tipos de técnicas podem exigir um tempo de repouso da bateria que não existe para algumas aplicações, ou fazer uso de modelos que podem levar muito tempo para serem computados e que sofrem com desvantagens de dependerem fortemente de outros fatores para serem implementados de forma segura.

Sendo assim, o campo de pesquisa sobre técnicas de monitoramento de baterias é ainda um campo em aberto (DEEPTI; RAMANARAYANAN, 2006) e, neste cenário, ter um sensor que possibilite a realização de medições dentro dos módulos das baterias e que possui confiabilidade é altamente desejável.

1.1 Motivação e objetivos

Os pontos abordados anteriormente sobre técnicas para monitoramento de baterias revelam a necessidade de investigação de outros possíveis modelos de sensores e procedimentos que possam fornecer informações de forma direta e precisa. Dentre os possíveis tipos de métodos a serem adotados, surge a investigação do uso de técnicas baseadas no emprego de sensores à fibra óptica, escolha motivada pelas propriedades que este material possui (SU et al., 2021; HAN et al., 2021).

Sensores à base de fibra óptica apresentam diversas características atrativas quando comparados com sensores mecânicos ou eletrônicos. Para pontuar algumas delas: possuem excelente resolução; são imunes à interferência de radiofrequência (IRF) e IEM; são resistentes à ambientes tóxicos, corrosivos; em muitos casos possuem operação passiva; podem atuar em uma ampla faixa de temperatura; são flexíveis; devido às dimensões reduzidas da fibra, ocupam pouco espaço; apresentam custo moderado e são capazes de monitorar diversas grandezas físicas, tais como intensidade da luz, deslocamento, temperatura, pressão, campo magnético, radiação, níveis de líquidos, vibrações, etc. (MARCOS-ACEVEDO et al., 2009; HANCKE, 1992).

Com o que foi exposto, nota-se que o uso de sensores à fibra óptica para monitorar baterias é oportuno, sendo possível encontrar diversos trabalhos, com diferentes estruturas e detectando diferentes grandezas, relatando o uso deste tipo de sensor para tal aplicação (HAN et

al., 2021).

Dito isso, dentro da perspectiva apresentada, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma investigação experimental de um sensor à fibra óptica, com estrutura heteronúcleo multimodo-monomodo-multimodo (MSM), para monitoramento da densidade de eletrólito de baterias de chumbo-ácido, a qual, por vez, fornece informações sobre o estado de carga e de saúde da bateria. Busca-se compreender se esta estrutura proposta é capaz de distinguir satisfatoriamente os diferentes valores de densidade de eletrólito através da medição dos seus respectivos valores de índice de refração, funcionando, portanto, como um sensor de estado de carga/saúde da bateria. De posse dessa informação, será possível avaliar a possibilidade de testes mais complexos com esta estrutura, tal como o seu uso em medições dentro de um módulo de bateria em pleno funcionamento.

A escolha pelo arranjo MSM é feita observando que não há literatura sobre este tipo de estrutura sendo empregado para a aplicação proposta nesta dissertação, e também pela grande vantagem que reside na simplicidade de sua fabricação e facilidade de medição e aquisição de dados, sendo necessário, para isto, apenas um sistema fonte/detector de luz simples, como um LED e um fotodiodo.

1.2 Organização do trabalho

Além da presente introdução, capítulo (1), a dissertação foi organizada em outros quatro capítulos que abordam: (2) os fundamentos sobre baterias e suas técnicas de monitoramento, (3) revisão sobre sensores à base de fibras ópticas, (4) desenvolvimento do sensor com estrutura heteronúcleo e, ao final, (5) as conclusões acerca do estudo realizado.

O capítulo 2 apresenta os elementos básicos sobre baterias, com foco no sistema eletroquímico à base de chumbo-ácido, destacando seus modos de falha e técnicas comuns de monitoramento do seu estado de carga.

No capítulo 3 é realizada uma revisão sobre as características principais das fibras ópticas e é apresentado como estas são utilizadas como sensores, havendo destaque para estruturas aplicadas para o monitoramento de baterias.

O capítulo 4 apresenta a estrutura e funcionamento da fibra heteronúcleo como sensor, bem como os procedimentos experimentais e os resultados do estudo realizado.

No capítulo 5 é feita a revisão do trabalho, destacando os pontos positivos do sensor proposto e apontando perspectivas para trabalhos futuros.

2 BATERIAS: FUNDAMENTOS E TÉCNICAS DE MONITORAMENTO

São introduzidos neste capítulo os conceitos fundamentais sobre baterias, destacando-se os pontos positivos sobre o sistema eletroquímico de chumbo-ácido e seus modos de falha, os quais levam a necessidade de monitoramento da bateria. São discutidas as técnicas comuns de monitoramento e, ao fim, apresenta-se a possibilidade de medição do estado de carga da bateria de chumbo-ácido através das propriedades do seu eletrólito.

2.1 Características gerais e termos técnicos

2.1.1 Componentes gerais

A bateria é um dispositivo que apresenta a capacidade de converter a energia química contida em seu material ativo para a forma de energia elétrica, realizando essa tarefa através de uma reação eletroquímica de redução-oxidação (redox), que envolve a transferência de elétrons de um material para outro através de um circuito elétrico. Por realizar uma conversão eletroquímica, as baterias não estão sujeitas às limitações do ciclo de Carnot ditadas pela segunda lei da termodinâmica e, sendo assim, apresentam altos valores de eficiência de conversão de energia quando comparadas, por exemplo, com motores à combustão (DAVID; THOMAS, 2002).

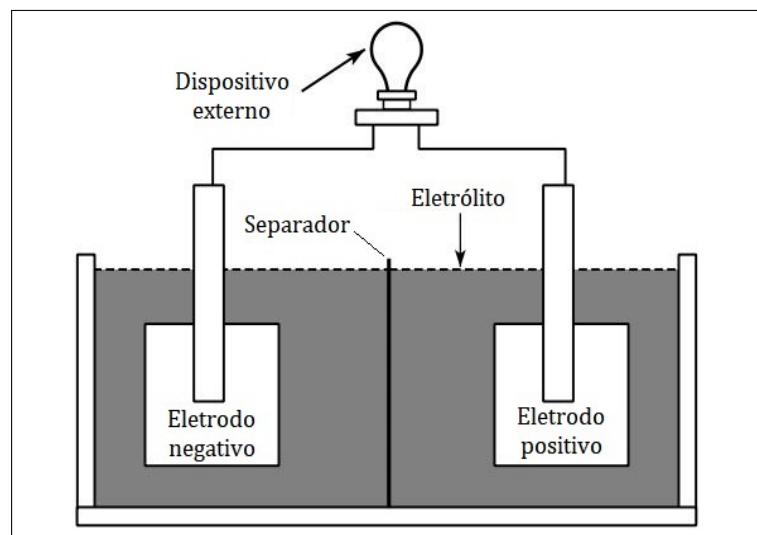
Embora o termo *bateria* seja mais comumente usado, a unidade eletroquímica básica em questão é a *célula*, que ao converter seu material ativo possibilita a geração de uma corrente elétrica. Uma bateria consiste de uma ou mais dessas células conectadas provendo energia para algum dispositivo externo (DAVID; THOMAS, 2002; DARIKAS, 2018). Uma célula, por vez, consiste em quatro elementos principais que estão presentes em todas as baterias (DAVID; THOMAS, 2002; DOE, 1995; BODDULA et al., 2020):

1. **Eletrodo negativo (ânodo):** Agente responsável por fornecer elétrons para o circuito externo, sendo oxidado durante a reação eletroquímica.
2. **Eletrodo positivo (cátodo):** Agente que recebe elétrons do circuito externo, sendo reduzido durante a reação eletroquímica.
3. **Eletrólito:** condutor iônico que permite a transferência de carga, como íons, entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito habitualmente utilizado é um líquido, como água ou outros solventes, com sais dissolvidos, ácidos, ou álcalis para possibilitar a condutividade iônica. Contudo, algumas baterias podem empregar eletrólitos sólidos que são condutores iônicos na temperatura de operação da célula.
4. **Separador:** Um separador é um material usado para isolar eletricamente os eletrodos negativo e positivo, mas que permite a transferência de íons entre eles e o eletrólito. Caso os eletrodos venham a entrar em contato, a célula entrará em curto-circuito e se tornará inutilizável, pois ambos eletrodos estarão no mesmo potencial. Separadores podem ser

fabricados com materiais como plástico poroso ou fibras de vidro, por exemplo.

Os componentes citados acima são posicionados dentro de uma estrutura comumente chamada de container, ou simplesmente caixa, (DOE, 1995; CARNEIRO et al., 2017). Esses elementos estão esquematizados na Figura 3.

Figura 3 – Esquema dos principais componentes de uma célula.



Fonte: Adaptado de (DOE, 1995).

Dependendo da capacidade de serem eletricamente recarregadas ou não, células e baterias eletroquímicas são classificadas como *primárias* (não recarregáveis), sendo descartadas após alcançarem uma descarga completa, ou *secundárias* (recarregáveis), que podem ser recarregadas passando-se uma corrente de sentido inverso, em relação a corrente de descarga, através da bateria. Apesar desse tipo identificação, outros tipos de classificações podem ser usados para especificar designs e estruturas particulares (DAVID; THOMAS, 2002).

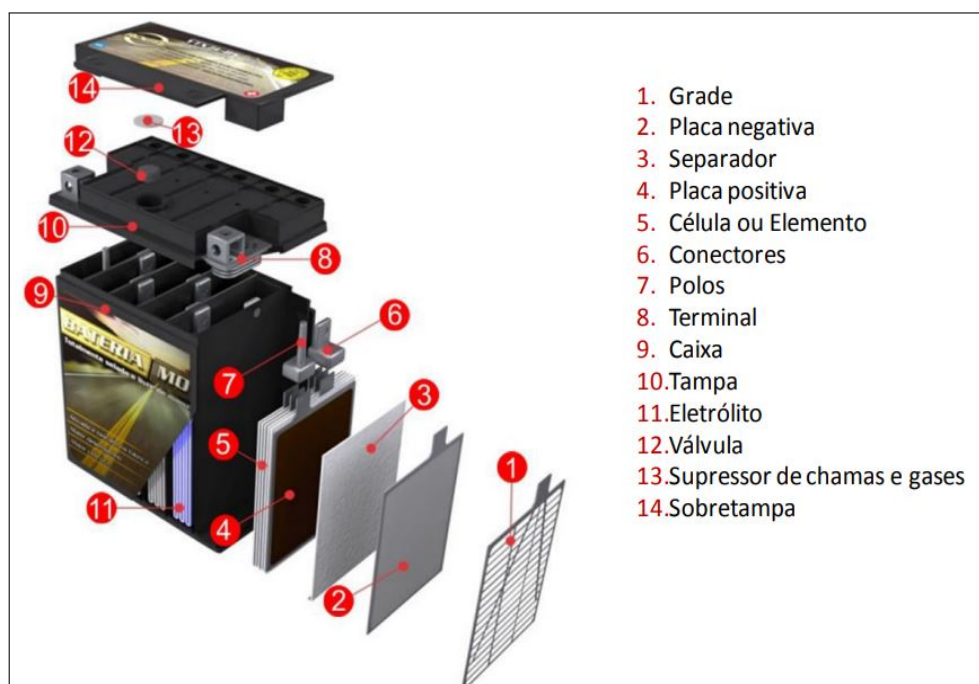
Para finalizar esta seção sobre componentes gerais, a Figura 4 ilustra quais são os outros componentes de uma bateria e seus respectivos posicionamentos. Na imagem, a bateria em questão trata-se de uma bateria de chumbo-ácido do tipo VRLA. Ela possui, basicamente, os mesmos componentes de outras baterias deste tipo (CARNEIRO et al., 2017).

2.1.2 Terminologia de baterias

Durante boa parte do texto e em algumas tabelas e figuras, será feito o uso de termos técnicos relacionados à células e baterias, termos cuja compreensão permite um melhor entendimento sobre características e princípios de funcionamento das baterias. Portanto, desde já, é pertinente apresentá-los.

Sobre o desempenho da bateria ao longo do tempo, é comum o uso dos seguintes termos (ELECTROPAEDIA, 2005; DAVID; THOMAS, 2002; DARIKAS, 2018):

Figura 4 – Esquema dos principais componentes de uma bateria de chumbo-ácido do tipo VRLA.



Fonte: (CARNEIRO et al., 2017).

1. **Vida de calendário** - É o tempo decorrido antes que uma bateria se torne inutilizável, esteja ela em uso ou não. Alguns dos fatores que influenciam a vida de calendário da bateria incluem sua idade e temperatura, que se relacionam ainda com a resistência interna, isto é, com o passar do tempo e operação em temperaturas altas, há o aumento da resistência interna da bateria.
2. **Tempo de vida útil da bateria** - Tempo de armazenamento de uma bateria, sob condições específicas, ao final do qual a célula ainda é capaz de fornecer uma performance específica, geralmente considerada como sendo 80% de sua capacidade original.
3. **Ciclo** - Refere-se ao processo de descarga e o subsequente ou precedente processo de carga, onde a bateria é restaurada para suas condições originais.
4. **Ciclo de vida da bateria** - É definido como o número de ciclos completos de carga-descarga que uma bateria pode realizar antes que sua capacidade fique abaixo de uma performance específica, geralmente definida como 80% da sua capacidade original. Fatores-chaves que afetam o ciclo de vida da bateria incluem o tempo, tipo de bateria e sua composição química.

Sobre as propriedades elétricas das células e especificações relacionadas, alguns termos essenciais são (DARIKAS, 2018; DAVID; THOMAS, 2002; MIT, 2008; KIEHNE, 2003; DOE, 1995; AL-QASEM, 2012; C.B.HONSBURG; S.G.BOWDEN, 2019; QUANTUMSCAPE, 2021; KITARONKA, 2022):

1. **Material ativo** - Refere-se ao material constituinte dos eletrodos, das células ou baterias,

que participam das reações eletroquímicas de carga e descarga.

2. **Capacidade** - Quantidade de eletricidade entregue pela bateria, medida em ampère-horas (Ah). Trata-se de um cálculo simples quando a bateria é descarregada através de uma corrente constante, onde, neste caso, a capacidade em Ah é dada pelo produto entre a corrente em ampères (A) e o tempo em horas (h):

$$\text{Capacidade (Ah)} = \text{Corrente (A)} \times \text{Tempo (h)}$$

Por exemplo, uma bateria de 2,5 Ah pode fornecer uma corrente de 0,25 A por 10 h, ou 0,5 A por 5 h, ou ainda uma corrente de 2,5 A por 1 h.

Contudo, em muitas aplicações as baterias não são descarregadas usando uma corrente constante. Neste caso, uma fórmula mais geral para capacidade é obtida integrando-se a corrente produzida pela bateria sobre o tempo de descarga:

$$C = \int_0^t I(t) \cdot dt \quad (\text{Ah})$$

Fatores que afetam a capacidade incluem valor da tensão de corte, temperatura, estado de carga, histórico e design da bateria.

3. **Profundidade de descarga (PDD)** - Refere-se à porcentagem da capacidade da bateria, em relação à sua capacidade máxima, que é descarregada. Por exemplo, uma bateria que descarregou 30% de sua capacidade teve uma PDD de 30%, se descarregou 40% teve uma PDD de 40%, e assim por diante. Uma PDD que alcance um valor de 80% ou mais é considerada como *descarga profunda*. Na prática, baterias não podem ser completamente descarregadas (PDD de 100%) sem sofrer algum dano sério que provoca a redução do seu tempo de vida. Assim, fabricantes informam a fração de capacidade da bateria que pode ser descarregada para assegurar a realização do maior número de ciclos possível.

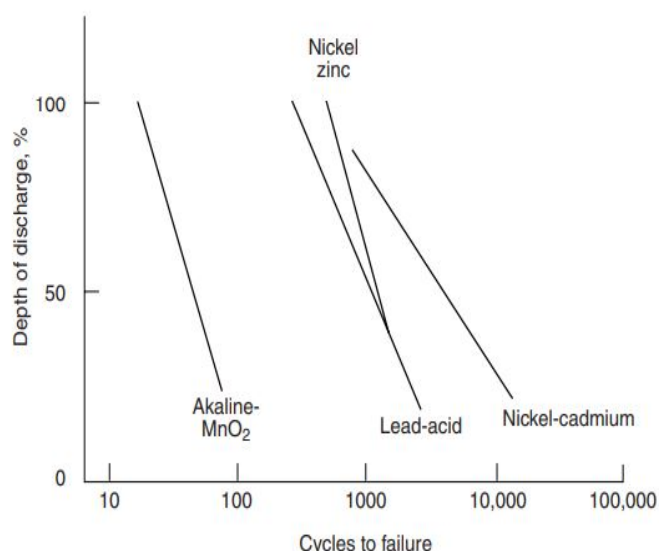
A Figura 5 mostra relação entre profundidade de descarga e o número de ciclos até a falha para diferentes tipos de bateria. A observação é que, independente do tipo de bateria analisado, quanto maior o valor da PDD utilizada, mais rápido a bateria chega à sua falha.

4. **Capacidade nominal** - Quantidade de ampère-horas que a bateria pode fornecer sob determinadas condições, como taxa de descarga e temperatura. Geralmente refere-se à classificação fornecida pelo fabricante.
5. **Taxa-C** - Na descrição de baterias, é comum que a corrente de carga ou descarga seja expressa em função da *taxa-C*, de forma a se ter uma normalização em relação à capacidade da bateria, a qual, por vez, varia bastante de uma bateria para outra. A taxa-C é uma medida da taxa de carga/descarga de uma bateria, tomada em relação à sua capacidade máxima. Com seu uso, a corrente de carga ou descarga é expressa como múltiplo da capacidade nominal da seguinte forma:

$$I = M \times C_n \quad (2.1)$$

onde I é a corrente, em Ampères (A); C o valor numérico da capacidade nominal da bateria, em ampère-horas (Ah); n o tempo em horas (h) no qual a capacidade nominal é especificada e M um múltiplo ou fração do valor de C .

Figura 5 – Efeito da profundidade de descarga para o ciclo de vida de sistemas de baterias secundárias. Os dados são aproximados, já que a performance específica é dependente de fatores como design particular e condições de uso da bateria.



Fonte: (DAVID; THOMAS, 2002).

Uma taxa de 1C significa que a bateria é carregada - ou descarregada - completamente no intervalo de 1 hora. Para uma bateria com capacidade de 100 Ah, por exemplo, isto implica em uma corrente de 100 A. A Figura 6 exemplifica a relação entre taxa-C e tempo em horas de carga. Assumindo essa situação de carga, uma taxa de 2C significa uma carga duas vezes mais rápida, enquanto uma taxa de C/5 significa uma carga cinco vezes mais lenta.

Figura 6 – Associação do tempo, em horas, para diferentes valores de taxa-C, tomando como referência o valor 1C.

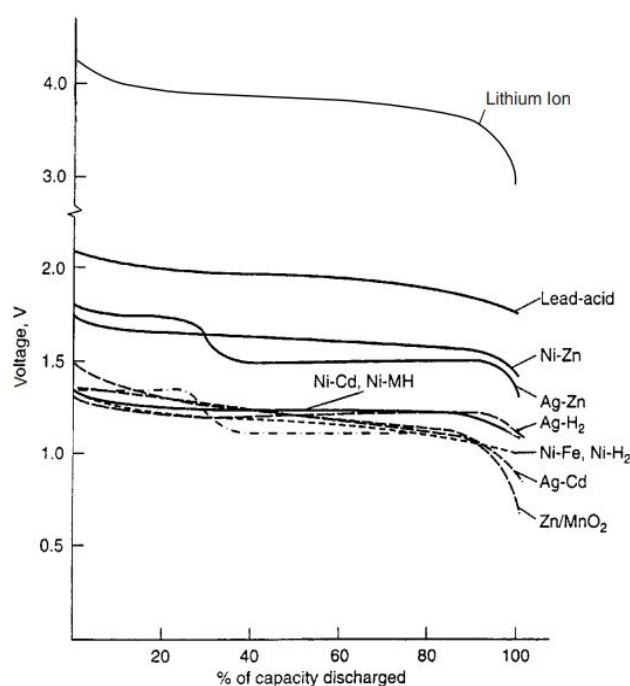
C/10	C/5	C/4	C/3	C/2	1C	2C	3C	4C
10 horas	5 horas	4 horas	3 horas	2 horas	1 hora	30 minutos	20 minutos	15 minutos
Carga Lenta					Carga Rápida			

Fonte: Adaptado de (QUANTUMSCAPE, 2021).

- Tensão** - Para que uma célula ou bateria possa fornecer uma corrente elétrica para um circuito externo, é necessário que exista uma diferença de potencial entre seus eletrodos. O potencial padrão de uma célula (geralmente medido em Volts) é determinado pelo tipo de materiais que a constitui, onde seu valor pode ser calculado a partir da soma do potencial padrão de cada eletrodo utilizado. Esse potencial também pode depender de outros fatores, como atividade das espécies envolvidas e temperatura.

7. **Tensão de corte** - Esta é a tensão final alcançada pelos eletrodos da bateria durante os processos de carga (limite superior) e descarga (limite inferior). Porém, o termo é geralmente usado para designar o estado de "vazio" da bateria, isto é, quando a bateria descarrega 100% da sua capacidade. A Figura 7 mostra as curvas de descarga para diferentes baterias para uma taxa de descarga de C/5 e temperatura de 20 °C, contudo, essas curvas podem variar de forma significativa, a depender de outros valores de taxa de descarga e temperatura.

Figura 7 – Perfis de descarga para sistemas de baterias secundárias convencionais e bateria de lítio-íon recarregável. Curvas para uma taxa de descarga de aproximadamente C/5.



Fonte: (DAVID; THOMAS, 2002).

A tendência notada é que a maioria dos sistemas analisados tem um perfil de descarga "plano" e, independente do sistema, a bateria inicia a descarga com um valor de tensão que diminui com o aumento da PDD, até alcançar um limite inferior. Para o caso das baterias de chumbo-ácido, por exemplo, a tensão diminui devido ao processo de diluição do ácido que ocorre durante a descarga, e vai somente até o valor limite de cerca de 1,75 V. Durante a situação de carga ocorre algo similar, a tensão da bateria aumenta somente até um determinado valor, algo pouco mais que 2 V.

8. **Potência** - A potência elétrica representa a quantidade de energia entregue por período de tempo, e pode ser calculada pela seguinte relação:

$$P = I \times V \quad (W)$$

onde P é a potência, com unidade de watts (W); I é a corrente em ampères (A) e V é a tensão, em volts (V).

9. **Densidade de potência** - Razão da potência disponível de uma bateria em relação ao seu volume (W/L).
10. **Potência específica** - Razão da potência entregue por uma célula ou bateria em relação ao seu peso (W/kg).
11. **Energia** - Refere-se à energia entregue pela bateria, medida em watt-horas (Wh). Quantifica em horas o tempo de duração de uma bateria com uma potência de descarga em watts. Tal como para o caso do cálculo da capacidade de uma bateria que descarrega através de uma corrente constante, a energia entregue por uma bateria é facilmente obtida quando ela é descarregada com um valor de potência constante, sendo dada por:

$$E = P \times h \quad (Wh)$$

onde E é a energia, em (Wh); P a potência em (W) e h o tempo, em horas.

Para o caso mais geral, onde P não é necessariamente constante, deve-se usar a seguinte relação:

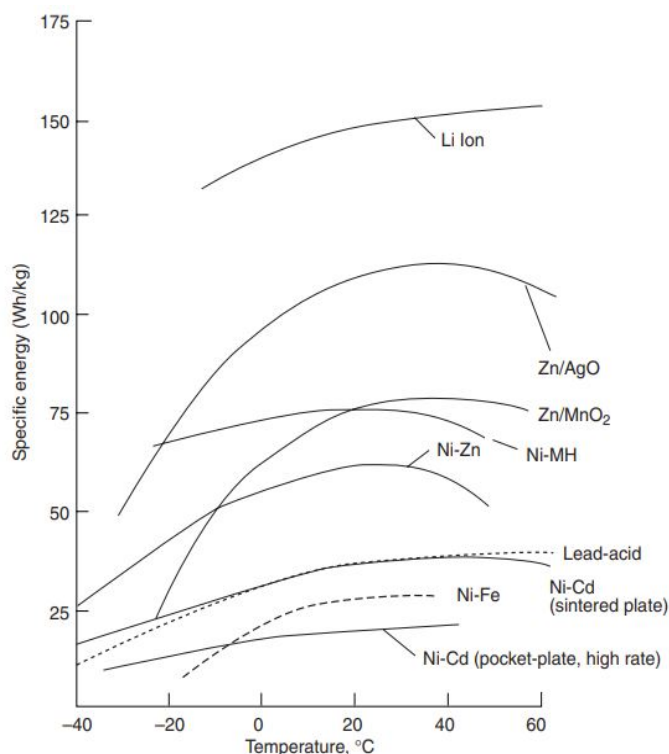
$$E = \int_0^t I(t) \cdot V(t) dt \quad (Wh)$$

Este valor teórico de energia representa o maior valor que um determinado sistema eletroquímico pode fornecer.

12. **Watt-hora eficiência ou eficiência energética** - Razão entre a quantidade de watt-horas entregue pela bateria durante uma descarga e a quantidade, também em watt-horas, necessária para restaurá-la para seu estado original sob condições específicas de carga e descarga.
13. **Densidade de energia** - Razão da energia disponível de uma bateria em relação ao seu volume (Wh/L).
14. **Energia específica** - Razão da energia produzida por uma célula ou bateria em relação ao seu peso (Wh/kg). Este termo também é referenciado, por vezes, como densidade de energia gravimétrica. A energia específica é caracterizada pela química e estrutura da bateria, sendo também função da temperatura, como mostra a Figura 8. Nela nota-se, por exemplo, que para a faixa de temperatura analisada uma bateria pode apresentar melhores resultados em temperaturas mais elevadas, como é o caso para os sistemas à base de lítio-íon e chumbo-ácido. Entretanto, o mesmo não é válido para sistemas à base de óxido de zinco-prata (Zn-AgO), níquel-hidreto metálico (Ni-MH) e níquel-zinco (Ni-Zn), que apresentam uma queda no valor de energia específica após alcançarem uma certa temperatura. Os dados são generalizados, adotando-se condições ideais de descarga para cada bateria, o que influencia fortemente o desempenho alcançado.

Por fim, para a descrição dos fatores que afetam o estado/condição da bateria, é comum o emprego das seguintes especificações (DAVID; THOMAS, 2002; DARIKAS, 2018; KIEHNE, 2003; KHATUN, 2021; SUOZZO, 2008; GARCHE et al., 2017; MAKINEJAD, 2019; KERLEY, 2014):

Figura 8 – Efeito da temperatura na energia específica de sistemas de baterias secundárias. Dados para uma taxa de descarga de aproximadamente C/5.



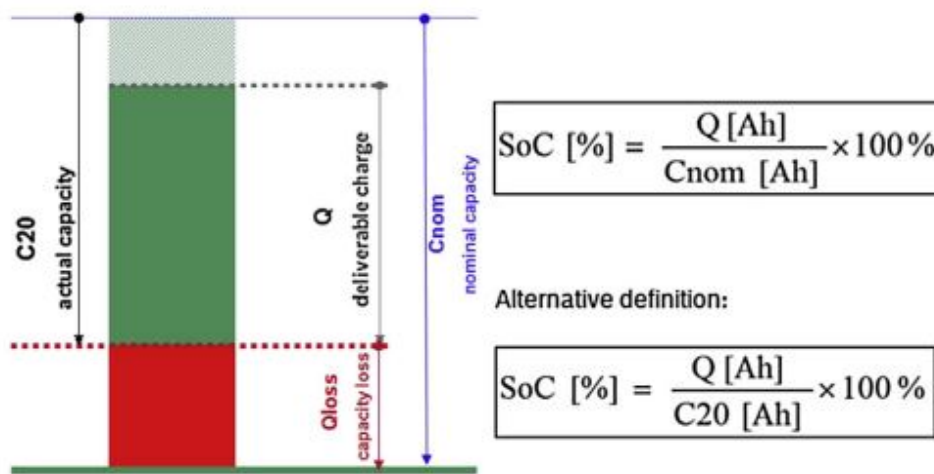
Fonte: (DAVID; THOMAS, 2002).

1. **Autodescarga** - Fenômeno no qual a bateria tem sua capacidade reduzida devido às reações químicas internas, mesmo quando não há conexão entre os eletrodos, isto é, quando a bateria está ociosa em circuito aberto. A autodescarga diminui a vida útil das baterias e também pode causar a redução da capacidade entregue quando a bateria é posta em uso.
2. **Resistência interna** - Refere-se à resistência total da bateria, incluindo as resistências dos coletores, separadores, eletrodo, eletrólito e materiais ativos. Depende também do estado de carga/descarga da bateria. Normalmente, quanto menor a resistência interna, melhor o desempenho alcançado. Quando a resistência interna aumenta, por vez, a eficiência da bateria diminui, a estabilidade térmica é reduzida e mais energia passa a ser convertida em calor.
3. **Estado de carga (SOC - do inglês *State Of Charge*)** - SOC é definido como nível de carga de uma bateria, sendo expresso como uma porcentagem da sua capacidade máxima atual de carga. Uma bateria completamente descarregada, portanto, terá um SOC de 0%, enquanto uma bateria completamente carregada, por vez, terá um SOC de 100%. Quando a célula começa a envelhecer, a sua capacidade de carga máxima começa a diminuir. Por exemplo, para uma célula já envelhecida, um SOC de 100% pode significar apenas 75% - 80% da capacidade de carga de uma célula nova.

Para diferentes situações, diferentes definições de SOC são empregadas. Para baterias de chumbo-ácido, por exemplo, é válida a definição dada na Figura 9. Nela, Q representa

a carga "entregável", em Ah , e C_{nom} a capacidade nominal da bateria quando nova, isto é, o valor fornecido em sua identificação, em Ah . Como expresso antes, a capacidade da bateria é reduzida conforme sua idade avança, o que é representado, na figura, como Q_{loss} . Levando isto em consideração, uma definição alternativa do SOC inclui o termo C_{20} , que representa a capacidade atual da bateria, em Ah , ao invés de seu valor nominal, fornecendo assim um valor condizente com a idade da bateria. Portanto, assim como um sensor que indica o nível de combustível em um veículo convencional, o SOC indica a capacidade restante que há na bateria.

Figura 9 – Definição de estado de carga (SOC).

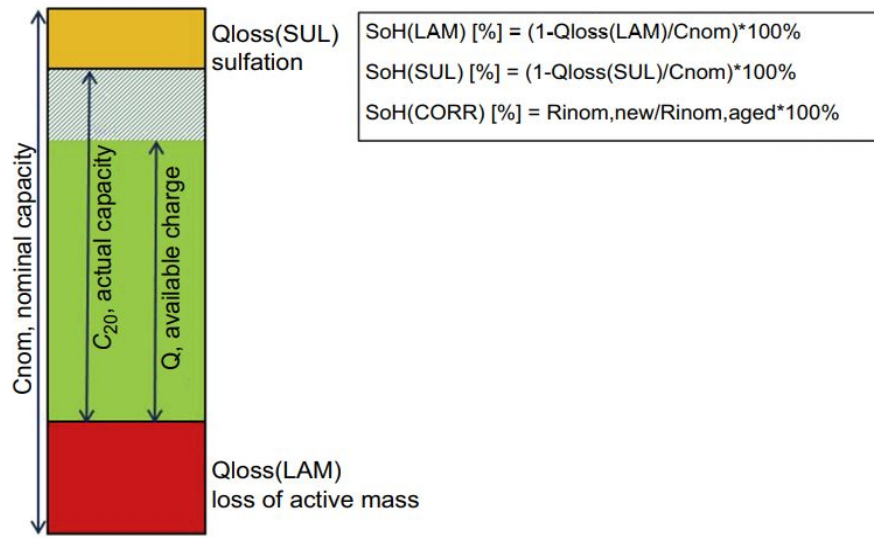


Fonte: (GARCHE et al., 2017).

4. **Estado de saúde (SOH - do inglês *State Of Health*)** - SOH é uma medida relativa, usualmente expressa em porcentagem, que indica o estado/condição geral de uma bateria e sua capacidade de entregar uma performance específica comparada com a de uma bateria nova. Logo, uma bateria nova é classificada como possuindo um SOH de 100%, enquanto uma bateria que alcançou um nível mínimo de performance aceitável é classificada com um SOH de 0%.

Para uma bateria de chumbo-ácido, por exemplo, surge, juntamente com o aumento do seu tempo de vida, diferentes mecanismos que afetam sua potência de carga/descarga e energia, tais como perda de material ativo, sulfatação e corrosão de sua placa positiva. Devido a esse número de diferentes fatores, bem como por uma larga dependência do tipo de aplicação requisitada, não há uma definição geral para SOH. Contudo, uma abordagem viável é definir diferentes valores de SOH para os diferentes mecanismos de envelhecimento que afetam a bateria, tal como exemplificado na Figura 10.

Na imagem, C_{nom} representa a capacidade nominal, C_{20} a capacidade atual e Q a carga disponível. Devido à perda de capacidade causada pelas perdas de material ativo, $Q_{loss}(LAM)$, e sulfatação, $Q_{loss}(SUL)$, é possível definir as expressões $SOH(LAM)$ e $SOH(SUL)$. A última definição, $SOH(CORR)$, é baseada no mecanismo de corrosão, sendo formulada levando em conta que tal fenômeno afeta a potência entregue pela bateria

Figura 10 – Diferentes definições para estado de saúde (SOH).

Fonte: (GARCHE et al., 2017).

devido ao aumento que promove em sua resistência interna. Sendo assim, uma medida viável para esse efeito é a razão entre resistência ôhmica da bateria em seu estado novo, $R_{i_{nom,new}}$, e a resistência da bateria no seu estado envelhecido, $R_{i_{nom,aged}}$, normalizados à uma temperatura e estado de carga definidos (e.g 25°C e 100%, respectivamente).

Portanto, assim sendo, o propósito de medir SOH é semelhante à função de um hodômetro automotivo que indica o número de quilômetros percorridos desde que o veículo era novo.

Outros termos como *state of function (SOF)*, *state of power (SOP)* e *state of safety (SOS)* podem ainda serem empregados para designar outros estados da bateria (MAKINEJAD, 2019; GARCHE et al., 2017), contudo, no presente trabalho, estaremos interessados, principalmente, nos estados de carga e saúde.

2.2 Critérios de escolha entre baterias e comparações

Devido aos variados requisitos de energia, condições ambientais e elétricas sob as quais as baterias devem operar, há a necessidade de se empregar diferentes tipos de baterias e projetos, cada um com desempenho mais vantajoso sob condições específicas de funcionamento, uma vez que, embora muitos avanços tenham sido realizados no campo de baterias nos anos recentes, não há uma bateria *ideal* que apresenta uma performance satisfatória em todas aplicações (DAVID; THOMAS, 2002). Como resultado, ao longo do tempo diversos sistemas eletroquímicos e tipos de baterias foram e continuam sendo investigados, embora apenas um pequeno número tenha alcançado popularidade e significantes volumes de produção e venda (DAVID; THOMAS, 2002).

Uma célula eletroquímica ou bateria ideal seria aquela que apresenta custo reduzido, energia infinita, pode operar com todos níveis de energia e em toda faixa de temperatura e

condições ambientais, tem vida útil ilimitada e é completamente segura (DAVID; THOMAS, 2002). Na prática, existem limitações para a energia conforme os materiais são consumidos durante a descarga da bateria; temperatura e taxa de descarga afetam o desempenho e a vida útil é limitada devido às reações químicas e mudanças físicas que ocorrem. Ao mais, as condições de carga/descarga e uso pelo consumidor também influenciam as características da bateria e devem ser levadas em consideração. Assim, a seleção mais eficaz e uso apropriado da bateria são fundamentais para alcançar o desempenho adequado para a aplicação requerida (DAVID; THOMAS, 2002).

Como dito, dado o número de critérios a serem atendidos no momento de escolha da bateria, apenas alguns sistemas eletroquímicos possuem grande popularidade, sendo válido destacar, no campo das baterias recarregáveis, os sistemas à base de chumbo-ácido, níquel-cádmio (Ni-Cd), níquel-hidreto metálico (Ni-MH) e lítio-íon (KHATUN, 2021). As características para esses quatro sistemas estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características dos quatro principais tipos de baterias recarregáveis.

Características	Bateria de chumbo-ácido	Bateria de Ni-Cd	Bateria de Ni-MH	Bateria de lítio-íon
Densidade de energia gravimétrica (Wh/kg)	30-50	40-60	60-120	170-250
Densidade de energia volumétrica (Wh/L)	60-110	150-190	140-300	350-700
Eficiência energética (%)	70-90	60-90	70	75-90
Tensão da bateria (V)	2.0	1.2	1.2	3.7
Ciclo de vida (para 80% da capacidade inicial)	300	1500	1000	500-2000
Autodescarga por mês (%)	5	20	30	< 10
Taxa máxima de descarga	6-10C	20C	15C	80C
PDD ou Capacidade útil (%)	50	50	50-80	> 80
Tempo de carregamento rápido (h)	8-16	1	1-4	1 ou menos
Em uso desde	Final de 1800	1950	1990	1991
Toxicidade	Alta	Alta	Baixa	Baixa
Tolerância de sobrecarga	Alta	Moderada	Baixa	Baixa
Efeito memória	Não	Sim	Sim (< Ni-Cd)	Não
Faixa de temperatura operacional (°C)	-20 a 60	-40 a 60	-20 a 60	-20 a 60

Fonte: Adaptado de (LIANG et al., 2019; DARIKAS, 2018; BISWAS et al., 2013).

Como pode-se notar através da tabela, a bateria de lítio-íon destaca-se por apresentar características como valores altos de capacidade, energia específica e tensão de célula unitária, tempo de carga rápido, baixa taxa de autodescarga e vida longa (KHATUN, 2021). Contudo, como o presente trabalho trata sobre baterias de chumbo-ácido, é oportuno neste momento destacar os pontos positivos deste sistema, justificando os motivos que levam à sua escolha para pesquisa e aplicações no dia a dia.

Importantes características das baterias secundárias incluem: que a carga e descarga - transformação da energia elétrica para energia química e então novamente para energia elétrica - ocorra de forma aproximadamente reversível; boa eficiência energética; apresentar poucas mu-

danças físicas que possam afetar seu ciclo de vida; baixo custo de fabricação, carga e manutenção; longa vida de calendário; baixa resistência e bons valores de energia específica e desempenho sob larga faixa de temperatura. Esses requerimentos limitam o número de materiais que possam ser empregados com sucesso em sistemas de baterias recarregáveis (DAVID; THOMAS, 2002).

O sistema de baterias de chumbo-ácido, apesar de possuir baixa densidade de energia quando comparada com outros sistemas, apresenta muitas das características mencionadas acima, tais como processo de carga-descarga essencialmente reversível, boa eficiência energética e bom desempenho em ampla faixa de temperatura (DAVID; THOMAS, 2002; DARIKAS, 2018; BISWAS et al., 2013). Este sistema é de longe o menos custoso entre as baterias secundárias, tendo como principal representante, neste quesito, o tipo SLI. Outros tipos de bateria de chumbo-ácido (tracionária e estacionária) possuem características construtivas mais custosas e uma base de produção não tão ampla, são várias vezes mais caras, mas ainda são mais baratas do que outras baterias secundárias (DAVID; THOMAS, 2002).

Baterias deste tipo, além de serem facilmente recicladas (HIOKI, 2020; CARNEIRO et al., 2017), são providas por uma larga e bem estabelecida base fornecedora, tendo a maior participação no mercado de baterias recarregáveis, tanto em termos de valor de vendas quanto em MWh de produção, se destacando como o maior mercado para baterias automotivas e segundo maior mercado para baterias industriais (MAY; DAVIDSON; MONAHOV, 2018). Assim sendo, as baterias de chumbo-ácido são uma parte significativa da vida cotidiana de todos. Servem como bateria de partida para carros, ônibus, empilhadeiras elétricas, cadeiras de rodas, transporte público e barcos; na Índia, houve um aumento exponencial no número de riquixás elétricos - popular veículo local - que usam bateria de chumbo-ácido ao invés de uma bateria de lítio-íon, com a principal justificativa para isso sendo o custo da bateria de chumbo-ácido, cujo valor é muito menor; elas são a principal fonte de alimentação de emergência para diferentes sistemas elétricos, garantindo que os dispositivos mais importantes estejam operacionais e que nenhum dado seja perdido durante as situações de apagão e são cruciais para as empresas de telecomunicações, pois permitem o fornecimento de backup durante os cataclismos e quedas de energia (SAMOLYK; SOBCZAK, 2013; AGARWAL et al., 2017).

Pesquisas no campo das baterias de chumbo-ácido continuam progredindo e indicações de novos usos, configurações e processos de fabricação estão sendo introduzidos em taxas significativas, com algumas das novas configurações sendo voltadas para veículos elétricos modernos - possibilitada graças ao atrativo da sua alta eficiência -, armazenamento de energia e aplicações eletrônicas (DAVID; THOMAS, 2002).

Desta forma, apresentado tais pontos positivos sobre as baterias de chumbo-ácido e estando cientes das importantes tarefas desempenhadas por elas e perspectivas de seus usos, justificamos o interesse em sua pesquisa, aplicação e também sensoriamento, já que é necessário assegurar seu bom funcionamento para que se possa obter os melhores resultados possíveis do seu uso.

Outros detalhes sobre este sistema eletroquímico são dados na seção seguinte.

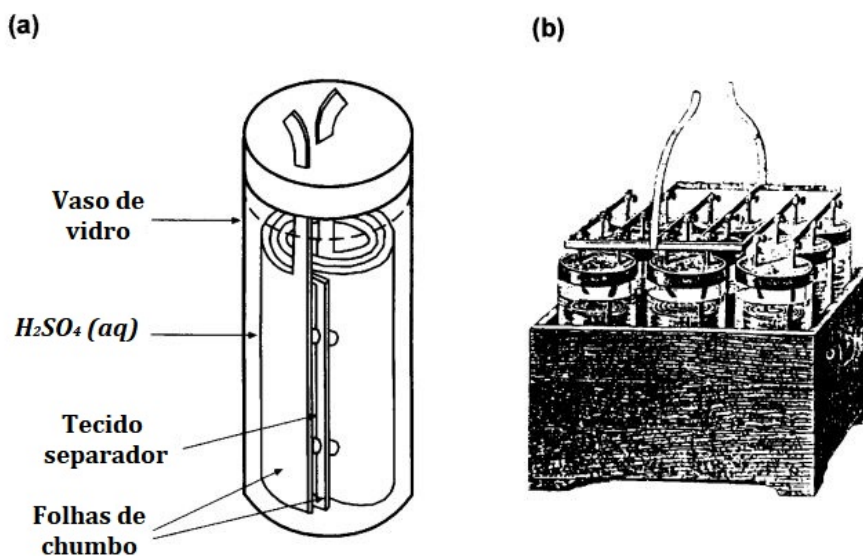
2.3 Baterias de chumbo-ácido

2.3.1 Invenção e desenvolvimento

É apontado que o físico francês Gaston Planté investigou o uso de diferentes tipos de eletrodos - incluindo eletrodos de prata, chumbo, estanho, cobre, ouro, platina e alumínio - para uma bateria, chegando a estabelecer que a corrente secundária (como então foi chamada no momento de descoberta) que fluía através de uma célula formada por duas espirais concêntricas de folha de chumbo, separadas por um tecido poroso imerso em solução de ácido sulfúrico a 10%, Figura 11 (a), era a mais alta e a que fluía pelo maior período de tempo em relação a todas outras células que testou (PAVLOV, 2011; DELL; RAND, 2001). Esta célula também apresentava a tensão mais alta (PAVLOV, 2011).

Em 26 de março de 1860, Gaston Planté fez uma demonstração perante a Academia Francesa de Ciências sobre a primeira bateria de chumbo-ácido recarregável, então constituída por nove células conectadas em paralelo, tal como mostrado na Figura 11 (b). A palestra foi intitulada como “Nouvelle pile secondaire d’une grande puissance”. Ela foi, praticamente, a certidão de nascimento da bateria de chumbo-ácido (PAVLOV, 2011).

Figura 11 – (a) Esquema da célula de chumbo-ácido apresentada por Planté. (b) Ilustração da bateria composta por nove células de Planté.



Fonte: (DELL; RAND, 2001).

Daí em diante as baterias de chumbo-ácido passaram a ser utilizadas em diversas aplicações, começando a desempenhar importantes papéis nas vidas das pessoas. No século 20 houve um segundo estágio de seu desenvolvimento e começou-se a pesquisar e empregar novos materiais e novos processos de fabricação, sendo também apresentadas soluções para problemas antes notados, tais como perda de água e perda prematura de capacidade (PAVLOV, 2011).

Hoje os principais exemplos deste sistema eletroquímico são as baterias de arranque (também conhecidas como baterias SLI ou automotivas), tracionárias, estacionárias e do tipo VRLA, ou, como é chamada coloquialmente, bateria de chumbo-ácido selada (JUNG; ZHANG; ZHANG, 2015; CARNEIRO et al., 2017).

2.3.2 Modos de falha

Os fatores que limitam a vida útil de uma bateria de chumbo-ácido e resultam em sua falha final são vários e complexos, havendo relação direta destes com a configuração da bateria, seus materiais, qualidade de construção e condições de uso (RAND, 2018).

Estas falhas podem ser classificadas como *catastróficas*, como indicado por uma incapacidade repentina da bateria em funcionar, e como *progressivas*, quando há uma diminuição gradual da sua capacidade de serviço durante sua vida (RAND, 2018).

Falhas catastróficas incluem mal escolha de componentes e uso de configurações incorretas de célula; baixo controle de qualidade durante o processo de fabricação da bateria; operação abusiva, como situações de carga baixa, sobrecarga, baixo nível de eletrólito, altas temperaturas e armazenamento prolongado com recarga insuficiente; e danos externos e internos que ocasionem quebra dos componentes (RAND, 2018).

Falhas progressivas, por vez, são bem mais difíceis de serem detectadas/evitadas quando comparadas com a primeira, e geralmente representam um desvio do desempenho ideal da bateria que se origina em mudanças de microescala nas características da placa, causadas por variáveis de fabricação e condições de uso (RAND, 2018). Parâmetros que dependem dos materiais, processamento e design da bateria são conhecidos como *parâmetros internos*, enquanto aqueles que são determinados pelas condições de uso da bateria são referidos como *parâmetros externos* (RAND, 2018). Exemplos destes parâmetros são dados na Tabela 2.

Em baterias de chumbo-ácido, os principais modos de falha que levam à perda gradual de desempenho da bateria e, eventualmente, ao fim de sua vida, são corrosão, expansão da placa positiva, degradação de material ativo e perda de aderência à rede, carga incompleta, sulfatação, estratificação, curtos-circuitos e perda de água (RUETSCHI, 2004; RAND, 2018; DAVID; THOMAS, 2002). Estes modos são tratados em detalhes a seguir.

- **Corrosão** - Nas placas positivas, mais do que nas negativas, a corrosão da grade é um mecanismo natural de envelhecimento que causa o fim da bateria. Uma vez que o chumbo metálico da placa positiva é termodinamicamente instável, a corrosão anódica é, portanto, praticamente inevitável. Uso indevido ou condições de abuso também podem contribuir fortemente para aceleração da corrosão, fazendo com que placas no estado mostrado na Figura 12 sejam comuns na rotina de técnicos em baterias (RUETSCHI, 2004). Felizmente, uma vida de calendário satisfatória é alcançada protegendo o substrato metálico através de um filme, o que faz com que a cinética de corrosão torne-se suficientemente lenta

Tabela 2 – Parâmetros responsáveis por falhas progressivas em baterias de chumbo-ácido.

Falhas Progressivas	
Parâmetros internos	Parâmetros externos
Composição química e propriedades físicas do óxido de chumbo;	Tempo de armazenamento antes do uso;
Composição (incluindo aditivos), densidade, método de aplicação, carregamento e propriedades da pasta;	Frequência e densidade de corrente de descarga;
Composição química e estrutura das placas;	Profundidade de descarga;
Espessura da placa;	Tempo de permanência em estado de descarga parcial ou total;
Composição e condições de processamento das grades;	Corrente e tensão de recarga;
Composição (incluindo aditivos) do eletrólito;	Grau de sobrecarga;
Escolha do separador;	Temperatura;
Configuração da célula.	Uniformidade de concentração e manutenção do eletrólito.

Fonte: Adaptado de (RAND, 2018).

(RUETSCHI, 2004).

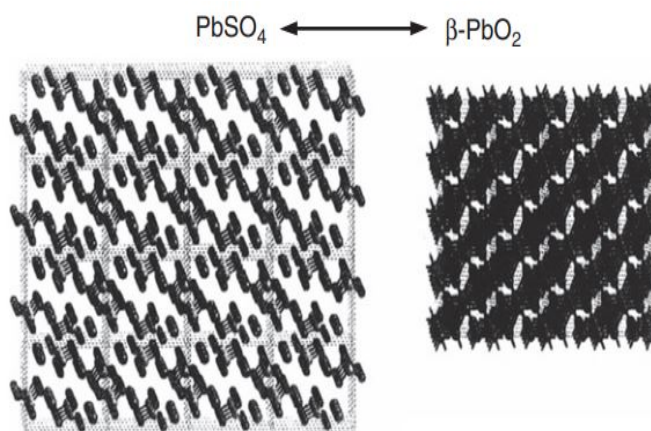
Figura 12 – Placa positiva corroída de uma bateria de arranque ao final de 5 anos de serviço em um carro de passeio.

Fonte: (RUETSCHI, 2004).

- **Expansão da placa positiva** - Descarga e recarga repetitivas causam expansão do material ativo positivo, pois, como mostrado na Figura 13, o produto sólido da reação de descarga (sulfato de chumbo II) ocupa um volume de fórmula substancialmente maior do que o material reagente (dióxido de chumbo) (RAND, 2018).

A recarga da célula restaura a maior parte do dióxido de chumbo, mas não para o volume original. Em contraste, a placa negativa não apresenta a mesma tendência de expansão, talvez porque o chumbo é mais flexível que o dióxido de chumbo e, portanto, o

Figura 13 – Projeções de estruturas cristalinas de $PbSO_4$ e $\beta - PbO_2$. Cada uma contém o mesmo número de átomos de chumbo e, portanto, a comparação ilustra a mudança de volume que acompanha o interconversão dos dois compostos.

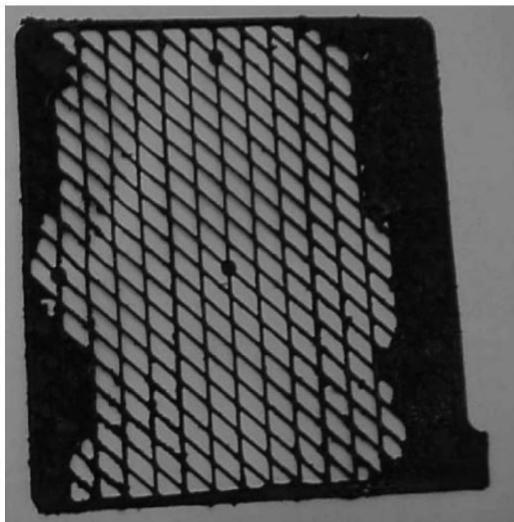


Fonte: (RAND, 2018).

material ativo é mais facilmente comprimido à medida que a conversão prossegue (RAND, 2018).

- **Degradação de massa ativa positiva e perda de coerência com a grade** - Relacionada ao modo de falha anterior, perda de coerência entre partículas individuais da massa ativa positiva, ou perda de contato entre massa ativa positiva e grade, é um fator de envelhecimento dominante em baterias submetidas a regimes cíclicos (RUETSCHI, 2004). Após a recarga, o PbO_2 pode ser redepositado em uma morfologia diferente da que existia antes da descarga, e, em um processo cíclico prolongado, a massa positiva se tornará cada vez menos rígida e estará finalmente sujeita ao que se chama de “derramamento” ou “descamação”. A Figura 14 mostra a foto de uma placa positiva da bateria de partida tendo servido em um ônibus urbano por 6 meses. Nesta aplicação, a bateria passou por cerca de 3000 ciclos rasos (5–10% de profundidade de descarga). O material ativo foi totalmente desintegrado (RUETSCHI, 2004).
- **Carga incompleta** - Se qualquer um dos eletrodos for subcarregado diversas vezes, o que pode ocorrer, por exemplo, por causa de um regime de carregamento defeituoso ou como resultado de mudanças físicas que impedem o eletrodo de atingir um potencial adequado, então um rápido declínio na capacidade disponível da bateria pode ocorrer. Neste sentido, é útil empregar um sistema de gerenciamento que seja capaz de alertar a necessidade de carga completa (RAND, 2018).
- **Sulfatação** - A sulfatação - também denominada de cristalização - é o termo usado para designar a condição na qual o sulfato de chumbo cristalino se formou, de maneira praticamente irreversível, nas placas da bateria. Este tipo de sulfato de chumbo não pode, ou apenas de forma parcial, ser reconvertido de volta a uma forma eletroquimicamente ativa, resultando em perda de capacidade da bateria (RUETSCHI, 2004). O perigo da sulfatação surge sempre quando as placas permanecem descarregadas completa ou parcialmente,

Figura 14 – Fotografia tirada após inspeção de uma bateria de arranque, tendo servido em um ônibus durante 6 meses.



Fonte: (RUETSCHI, 2004).

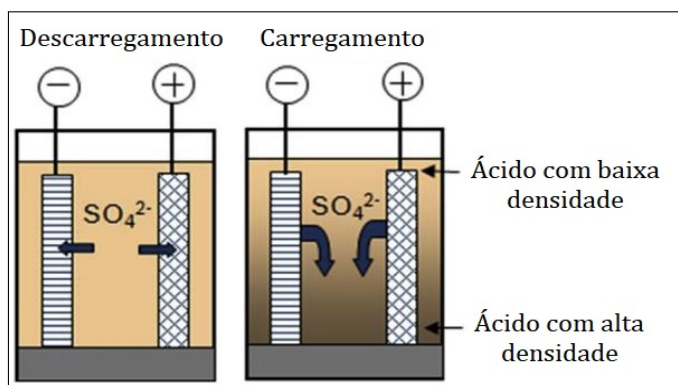
o que pode ocorrer quando as baterias não são carregadas suficientemente ou de forma frequente (RUETSCHI, 2004).

- **Estratificação** - Durante a recarga, o ácido sulfúrico é produzido dentro e entre as placas, havendo uma tendência para que o ácido de maior concentração, que possui maior densidade relativa, se acumule na parte inferior da célula, com o ácido de menor concentração permanecendo no topo da célula, gerando, temporariamente, um gradiente vertical de concentração de ácido, conforme ilustrado na Figura 15, uma condição chamada de estratificação (RAND, 2018; RUETSCHI, 2004).

Nesses termos, um potencial de difusão deve se desenvolver entre o topo e o fundo, levando à uma situação de descarga na parte inferior da célula e carga na parte superior. Isso agrava a distribuição desigual de carga entre as partes e, após a recarga subsequente, a parte do topo atingirá o estado de carga total mais rapidamente do que a parte inferior, e esta última pode até mesmo nunca atingir a carga máxima, gerando como resultado a sulfatação do material ativo (RUETSCHI, 2004).

- **Curtos-circuitos** - Curtos-circuitos podem ocorrer nos separadores, e são praticamente sempre resultado de uma descarga profunda prolongada. Em baterias automotivas, ou em baterias de iluminação de trens, tais condições de abuso surgem com relativa frequência (RUETSCHI, 2004). Curtos-circuitos também ocorrem devido a detritos metálicos, perda de material ativo e corrosão, o que causa variadas reações no eletrólito e nas placas (RUETSCHI, 2004).
- **Perda de água** - Produção de hidrogênio e oxigênio durante a sobrecarga e evaporação podem reduzir o volume de eletrólito, devido a perda de água, a um grau que parte do material ativo perde contato com o líquido (RAND, 2018).

O eletrólito dentro das células da bateria possui duas funções principais: conduzir

Figura 15 – Representação esquemática do processo de estratificação.

Fonte: (GARCHE et al., 2017).

eletricidade e calor. Se o eletrólito estiver em um nível abaixo da placa, a área que estiver descoberta não é eletroquimicamente ativa. A área inativa causa uma concentração de calor em outras partes da célula e promove a corrosão da grade (DAVID; THOMAS, 2002; JUNG; ZHANG; ZHANG, 2015).

Por fim, cabe aqui destacar que esses modos de falha, causados por uso indevido, composição ou mecanismos de envelhecimento da bateria de chumbo-ácido, são muitas vezes interdependentes. Por exemplo, a corrosão das grades levará ao aumento da resistência ao fluxo de corrente, o que, por sua vez, impedirá a carga adequada de certas partes da massa ativa, resultando em sulfatação. A degradação de massa ativa pode levar a curtos-circuitos; sobrecarga leva a aceleração da corrosão e também à perda acelerada de água, perda a qual pode ocasionar sulfatação, e assim por diante (RUETSCHI, 2004).

As formas de detecção e prevenção destes modos de falhas são obtidas através de técnicas de monitoramento da bateria. Este tópico é discutido na seção seguinte.

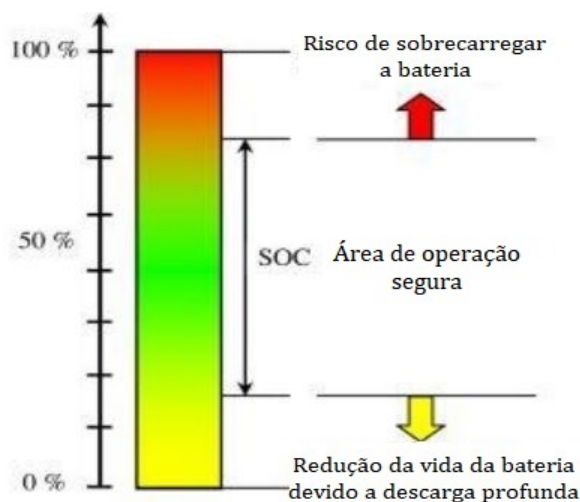
2.4 Técnicas comuns de monitoramento do SOC

Em muitos sistemas que usam baterias, o conhecimento do SOC é geralmente associado como resposta para a pergunta "*Quanto tempo há até meu dispositivo parar de funcionar?*" (PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001). Entretanto, além de fornecer a informação do quanto de carga resta na bateria, antes que esta seja toda consumida e o sistema em questão pare de funcionar, o conhecimento imediato do SOC também é importante para gerenciamento da bateria, pois uma estimativa precisa do SOC permite a criação de estratégias de controle para economizar energia e pode impedir que a bateria fique profundamente descarregada ou sobrecarregada com frequência, o que pode levar a danos irreversíveis e reduzir bastante o seu tempo de vida restante (CHANG, 2013; SAMOLYK; SOBCZAK, 2013; PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001).

Neste sentido, o conhecimento do SOC fornece uma *área de operação de carga*, onde a bateria é carregada/descarregada de forma segura, extendendo seu ciclo de vida e evitando possíveis gastos com reparos ou até mesmo substituição da bateria (KITARONKA, 2022;

PLETT, 2015). Esta área de trabalho seguro varia de acordo com o tipo de bateria e com suas especificações técnicas. Carga e descarga controladas são necessárias para manter a bateria nesta área de trabalho (KITARONKA, 2022). Uma representação desta "área segura" é mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Faixa de operação de carga segura para baterias.



Fonte: (KITARONKA, 2022).

Outro termo importante ao considerar o processo de envelhecimento e as possíveis falhas de uma bateria é o seu estado de saúde. SOH é usado como indicador do desempenho da bateria e contém as informações sobre o seu estado de degradação (SAMOLYK; SOBCZAK, 2013). Neste ponto, é oportuno comentar que é possível extrair SOH por registro de parâmetros do SOC a longo prazo, tais como tensão, corrente, temperatura e número de ciclos de carga/descarga completados pela bateria. Com isto, é possível estimar a magnitude do desvio da situação onde a bateria era nova em relação ao seu estado atual (KHATUN, 2021). Para baterias de chumbo-ácido, por exemplo, uma medida para o envelhecimento, em relação à perda de massa ativa, pode ser derivada do nível SOC no qual a tensão da bateria começa a cair não linearmente na descarga de corrente constante (GARCHE et al., 2017).

Exposto a importância do conhecimento sobre o SOC e a sua relação com estado de saúde das baterias, a presente seção vem descrever os principais métodos de monitoramento de SOC, notando que as técnicas aqui descritas podem valer para baterias de chumbo-ácido e também, com os devidos ajustes, para baterias de níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico, lítio-íon, dentre outras (MAKINEJAD, 2019; PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001). Outras técnicas de monitoramento de SOC e de outros parâmetros das baterias são tratadas no Capítulo 3.

Técnicas convencionais de medida do SOC incluem métodos diretos e por estimação matemática. A classificação desses métodos é diferente nas várias literaturas sobre o tema. No entanto, a referência (CHANG, 2013) apresenta uma divisão formada por quatro categorias principais: medição direta, estimativa *book-keeping*, sistemas adaptativos e métodos híbridos.

Os métodos de *medição direta* referem-se ao uso de algumas propriedades físicas da bateria, como a tensão terminal e a impedância (CHANG, 2013; AGARWAL et al., 2017) para determinação do estado de carga. Diferentes métodos diretos têm sido empregados, e alguns deles incluem: teste de descarga, tensão em circuito aberto (TCA), modelo linear, espectroscopia da impedância, medida da resistência interna e das propriedades físicas do eletrólito (CHANG, 2013; PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001). Métodos como teste de descarga e TCA, por exemplo, apresentam confiabilidade e custo baixo, respectivamente, porém, o primeiro altera o estado de carga da bateria e o segundo pode exigir um tempo longo de repouso dela (período superior a duas horas) para ser efetivado (CHANG, 2013; PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001).

O método de estimativa *book-keeping*, por vez, usa a corrente de descarga como input e a integra sobre o tempo para calcular o SOC. Ele permite incluir alguns efeitos internos da bateria como autodescarga, perda de capacidade e eficiência de descarga. Trata-se de uma das técnicas mais comuns de calcular SOC devido a sua simplicidade, mas que sofre com custo alto, por exemplo. Um representante deste método é a técnica de *contagem de ampère-horas* (CHANG, 2013; PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001).

Com o desenvolvimento recente da inteligência artificial, foram desenvolvidos vários novos sistemas adaptativos para estimativa do SOC das baterias. Esses sistemas configuram-se por si mesmo e podem ser ajustados automaticamente em situações que estão em constante mudança. Como as baterias em geral são afetadas por muitos fatores químicos e podem possuir SOC não linear, sistemas adaptativos oferecem boa solução para estimativa do estado de carga (CHANG, 2013). Exemplos desta técnica incluem redes neurais backpropagation (BP) e Filtros de Kalman. Estes métodos, contudo, podem requisitar dados adicionais para serem implementados e uma grande capacidade computacional para serem computados em tempo real (CHANG, 2013; PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001).

Ao fim, a classe dos modelos híbridos tem como objetivo se beneficiar das vantagens de cada método individual e obter um desempenho de estimativa aperfeiçoado. Uma vez que as informações contidas no método de estimativa individual são limitadas, métodos híbridos podem maximizar as informações disponíveis, integrar informações de modelos individuais e fazer o melhor uso das vantagens de vários métodos de estimativa, melhorando assim a precisão alcançada. A literatura mostra que os métodos híbridos geralmente produzem bons resultados de estimativa de SOC quando comparados com métodos individuais (CHANG, 2013). Tais métodos combinam diferentes abordagens, como por exemplo, o método de medição direta com método de contagem de coulomb (CHANG, 2013).

Para facilitar a comparação entre os diferentes métodos, a Tabela 3 apresenta cada um deles destacando em quais sistemas podem ser implementados, bem como algumas de suas vantagens e desvantagens.

Ao fim, destacamos que existem várias outras técnicas e formas diferentes de classificação das que aqui foram apresentadas. Informações adicionais podem ser encontradas em (PILLER;

Tabela 3 – Resumo de diferentes técnicas para determinação do estado de carga de baterias.

Técnica	Campo de aplicação	Vantagens	Desvantagens
Teste de descarga	Todos sistemas de bateria. Usado para determinação da capacidade em baterias novas.	Fácil e preciso; independente do SOH.	Off-line; período longo de tempo; modifica o estado da bateria; perda de energia.
Balanço Ah	Todos sistemas de bateria; numerosas aplicações.	Online, fácil.	Necessidade de um modelo para as perdas; sensibilidade à reações em paralelo; custo alto para medições de corrente acuradas; necessidade de recalibração dos pontos.
Propriedades físicas do eletrólito (densidade, concentração, coloração)	Pb, possivelmente Zn/Br e Va	Online. Fornece informações sobre o SOH.	Erros em caso de estratificação ácida; baixa dinâmica; problema de estabilidade do sensor no eletrólito; Sensibilidade à temperatura e impurezas.
Tensão em circuito aberto	Pb, Li, Zn/Br e Va.	Online, barato.	Baixa dinâmica; erros em caso de estratificação ácida e longo tempo de repouso para sistemas de chumbo. Problemas com reações em paralelo.
Modelo linear	Pb PV, possibilidade para outros sistemas de baterias? (não testado ainda)	Online, fácil.	Necessário dados de referência para ajuste dos parâmetros.
Rede neural artificial	Todos sistemas de bateria.	Online.	Necessidade de tratamento de dados de uma bateria similar.
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	Todos sistemas.	Fornecer informações sobre SOH e qualidade. Possibilidade de medições online.	Sensibilidade à temperatura; custo intensivo.
Resistência interna D.C.	Pb, Ni/Cd.	Fornecer informações sobre SOH, barato. Possibilidade de medições online. Fácil.	Boa precisão, mas somente para valores baixos do SOC.
Filtro Kalman	Todos sistemas de bateria, aplicações dinâmicas (e.g. HEV), PV.	Online, dinâmico.	Requer grande capacidade computacional. Requer um modelo de bateria apropriado. Problema para determinar parâmetros iniciais.

Fonte: Adaptado de (PILLER; PERRIN; JOSSEN, 2001; VICHESSI, 2010).

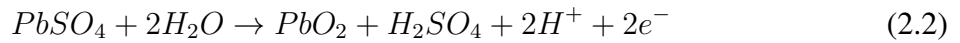
PERRIN; JOSSEN, 2001; CHANG, 2013; DEEPTI; RAMANARAYANAN, 2006; GARCHE et al., 2017; MAKINEJAD, 2019).

2.5 Possibilidade de mensuramento de SOC em baterias de chumbo-ácido

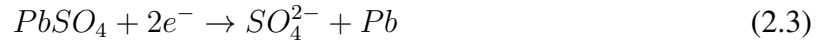
A bateria de chumbo-ácido utiliza dióxido de chumbo (PbO_2) como material ativo em seu eletrodo positivo. O eletrodo negativo, por vez, usa uma estrutura porosa de chumbo metálico (Pb). Por fim, o eletrólito empregado consiste em ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído em água (H_2O). As reações eletroquímicas que ocorrem durante a carga e descarga da bateria estão sumarizadas a seguir (PATIL et al., 2014):

Carga:

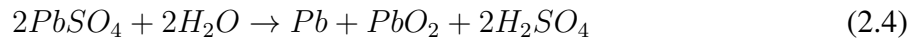
Ânodo (+):



Cátodo (-):



Reação global:

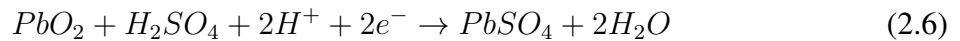


Descarga:

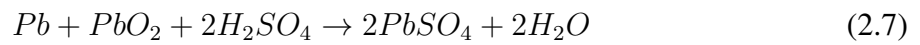
Ânodo (+):



Cátodo (-):



Reação global:



Observando as reações que ocorrem durante o processo de descarga, Eqs. (2.5) - (2.7), nota-se que ambos eletrodos transformam seus materiais ativos em sulfato de chumbo ($PbSO_4$), havendo o consumo de H_2SO_4 e liberação de água para o eletrólito, o que promove a diminuição de sua densidade. Por seguinte, as reações opostas que ocorrem no processo de carga, Eqs. (2.2) - (2.4), mostram que a água passa a ser consumida e que H_2SO_4 é liberado no eletrólito, ocasionando então o aumento de sua densidade. Dado que o índice de refração varia com a densidade do eletrólito, e essa com os níveis de carga da bateria, pode-se então utilizar o primeiro como indicador de carga (CAO-PAZ et al., 2010; PATIL et al., 2014).

Dito isto, é necessário, então, evidenciar a relação entre estado de carga da bateria de chumbo-ácido e a densidade do seu eletrólito, ou, como é mais comum de se encontrar na literatura, sua gravidade específica.

A seleção da gravidade específica usada para o eletrólito da bateria depende dos seus requisitos de aplicação e serviço. A concentração de eletrólitos deve ser alta o suficiente para uma boa condutividade iônica e para atender aos requisitos eletroquímicos, mas não tão alta que possa causar deterioração do separador ou corrosão de outras partes da célula, o que resultaria no encurtamento da vida e aumentaria a autodescarga da bateria (DAVID; THOMAS, 2002).

A dependência do valor da gravidade específica do eletrólito com estado de carga e configuração da bateria (assumindo o design de célula inundada) é mostrada na Tabela 4, sendo válido destacar que tais valores são funções, também, da temperatura (DAVID; THOMAS, 2002).

Tabela 4 – A gravidade específica do eletrólito de baterias de chumbo-ácido pode variar de forma distinta, a depender da configuração da célula: A - bateria de veículo elétrico; B - bateria de tração; C - bateria SLI; D - bateria estacionária.

Estado de carga	Gravidade específica			
	A	B	C	D
100% (carga completa)	1,330	1,280	1,265	1,225
75%	1,300	1,250	1,225	1,185
50%	1,270	1,220	1,190	1,150
25%	1,240	1,190	1,155	1,115
0% (descarregada)	1,210	1,160	1,120	1,0

Fonte: Adaptado de (DAVID; THOMAS, 2002).

Com isto, encerramos o capítulo sobre os princípios básicos de baterias e técnicas de seu monitoramento.

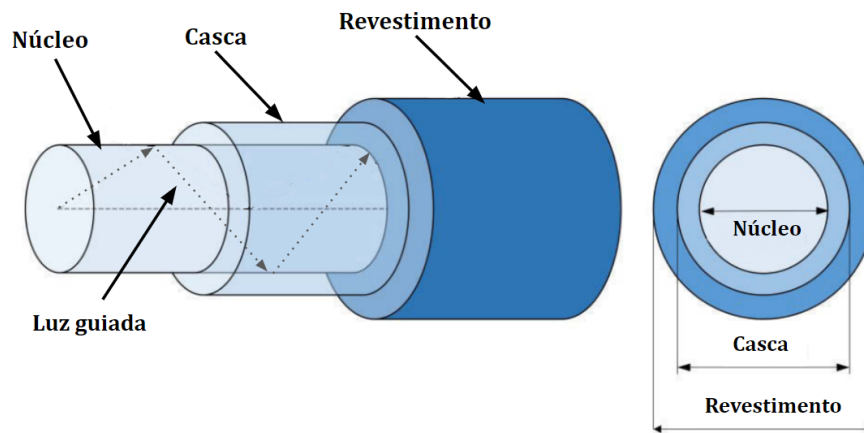
Nele vimos quais são os componentes gerais de uma bateria, suas classificações e terminologia. Foi também apresentado uma breve introdução do desenvolvimento histórico das baterias de chumbo-ácido e uma comparação desta com os outros principais sistemas de baterias secundárias. Foram expostos os seus modos de falha e mecanismos de envelhecimento, os quais levam à necessidade de técnicas de monitoramento. Mostrou-se que estas, por vez, através da indicação do estado de carga, podem fornecer informações sobre a saúde da bateria e métodos de gerenciamento para estender sua vida, e que apesar da variedade de técnicas existentes, todas possuem vantagens e desvantagens que precisam ser consideradas no momento de suas implementações. Por fim, vimos como relacionar a o índice de refração do eletrólito com sua densidade ou gravidade específica, e esta com o estado de carga da bateria.

No capítulo seguinte apresentamos as características das fibras ópticas e a revisão de sensores que a empregam para monitorar diferentes parâmetros físicos das baterias, destacando seus pontos positivos quando comparadas com sensores convencionais e com as técnicas comuns de monitoramento de SOC presentes neste capítulo.

3 SENSORES À BASE DE FIBRAS ÓPTICAS

Fibra óptica consiste em um filamento de material transparente empregado para transmitir luz (AL-AZZAWI, 2007), sendo composta, basicamente, por dois elementos essenciais, que são *núcleo* e *casca* (HEDMAN, 2022), mais o *revestimento*, conforme pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 – Esquema de um segmento de cabo de fibra óptica e sua seção transversal.



Fonte: Adaptado de (HEDMAN, 2022).

O núcleo é a parte central da fibra e geralmente é o responsável por guiar a maior fração de energia transmitida (HEDMAN, 2022). O tamanho do núcleo muda dependendo do tipo de fibra óptica, apresentando diâmetros que comumente variam de $8\ \mu\text{m}$ até $100\ \mu\text{m}$ (AL-AZZAWI, 2007). Para confinar a luz no núcleo, uma segunda camada de material com valor menor de índice de refração, a chamada *casca*, o envolve completamente. A casca apresenta um tamanho de diâmetro que normalmente varia de $125\ \mu\text{m}$ até $140\ \mu\text{m}$ (HEDMAN, 2022; AL-AZZAWI, 2007). A superfície de contato entre o núcleo e a casca cria uma interface na qual a diferença entre os índices de refração destes dois materiais possibilita o efeito da *reflexão interna total* que guia a luz ao longo do núcleo da fibra (AL-AZZAWI, 2007). Para dar resistência mecânica e proteção para a fibra óptica, a terceira camada feita de polímero, denominada de revestimento ou *jacket*, é frequentemente adicionada para envolver o núcleo e casca. O revestimento não participa do processo de transmissão de luz e tem um diâmetro com valor típico de $250\ \mu\text{m}$ (HEDMAN, 2022; AL-AZZAWI, 2007).

A era das fibras ópticas tal como conhecemos hoje começou com uma invenção de Van Heel, que usou um revestimento transparente com valor menor de índice de refração para cobrir uma fibra nua, reduzindo o efeito de diafonia (BAL, 2011). Mais tarde, em 1966, Charles K. Kao revolucionou a indústria ao demonstrar que as perdas inicialmente encontradas em fibras ópticas, que somavam cerca de $1000\ \text{dB/km}$, poderiam ser reduzidas para menos de $20\ \text{dB/km}$ (BAL, 2011; AGRAWAL, 2010). Ele fez seu trabalho pioneiro antecipando a fibra óptica de vidro como

um meio para telecomunicações, ficando conhecido como o “pai da fibra óptica” (BAL, 2011).

A revolução na área de telecomunicações teve início devido a necessidade de melhorar o desempenho em aplicações de sistemas, o que tornou-se possível de ser alcançado graças ao uso de fibras ópticas (UDD; JR, 2011). A revolução deu-se com produção em massa, juntamente com melhorias de técnicas, resultando em um desempenho superior das fibras a um custo menor quando comparadas com abordagens alternativas (UDD; JR, 2011). Uma outra revolução está surgindo à medida que os designers combinam os produtos derivados das telecomunicações de fibra óptica com dispositivos optoeletrônicos para criar sensores de fibra óptica (UDD; JR, 2011). As áreas de oportunidade são impressionantes e incluem o potencial de substituição de muitos dos sensores existentes hoje, bem como a abertura de mercados inteiramente novos onde não existem sensores com capacidade comparável, tudo graças às diversas vantagens fornecidas pelas fibras ópticas, tais como precisão e confiabilidade (UDD; JR, 2011; BAL, 2011).

Existem inúmeras realizações de sensores de fibra óptica, mas todas se enquadram em duas grandes categorias (CULSHAW; KERSEY, 2008; UDD; JR, 2011). Para alguns sensores, a fibra simplesmente guia a luz para uma região de detecção onde o sinal óptico emerge em outro meio dentro do qual é modulado. A luz é então coletada pela mesma ou por uma fibra diferente após ter sido modulada pelo parâmetro de interesse e é levada a um local remoto para processamento. O conceito usado para esta situação é o de *sensores extrínsecos* (CULSHAW; KERSEY, 2008), Figura 18 (a). Em contraste, é dada a classificação de *sensores intrínsecos* para aqueles onde a luz é mantida dentro da fibra o tempo todo, de modo que é o parâmetro externo de interesse que modula a luz à medida que ela se propaga ao longo da fibra (CULSHAW; KERSEY, 2008), Figura 18 (b). Esta segunda classe pode ainda ser dividida em subclasses considerando o tipo de modulação que é impressa no feixe de luz, tais como variação de intensidade, fase ou modulação de polarização (UDD; JR, 2011). Ambas as classes possuem numerosas aplicações, com sensores extrínsecos sendo predominantemente direcionados para medições químicas e bio-médicas e sensores intrínsecos sendo focados principalmente em medições físicas (CULSHAW; KERSEY, 2008).

Nas seções seguintes são expostas as principais classificações e características das fibras ópticas, dando destaque para as estruturas que são utilizadas para monitoramento de baterias.

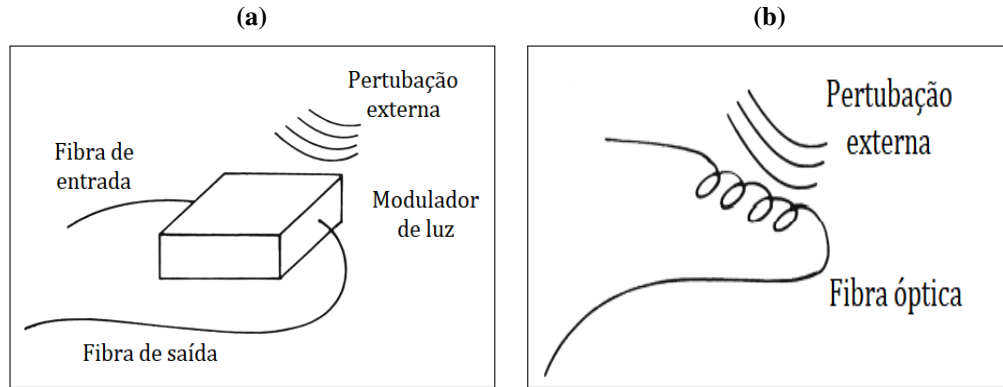
3.1 Classificações para fibras ópticas

Fibras ópticas são frequentemente classificadas de acordo com três principais características: tipo de índice de refração, número de modos e material que compõe a fibra.

Sobre o índice, existem dois tipos possíveis:

- **Índice degrau** - Esta denominação ocorre porque o perfil de índice de refração para este tipo de fibra sofre uma variação em forma de degrau na interface núcleo/casca, conforme indicado na Figura 19 (a) e (b), que ilustra os dois principais tipos de fibra de índice degrau

Figura 18 – (a) Sensor de fibra óptica extrínseco que consiste em uma fibra de entrada - que transporta luz para uma caixa, dentro da qual o sinal pode ser modulado após a ativação por uma perturbação externa -, e uma fibra de saída, que leva o sinal até um detector; (b) sensor de fibra óptica intrínseco, que usa as propriedades da própria fibra óptica para converter a perturbação externa em modulação da luz que propaga em seu interior.



Fonte: (UDD; JR, 2011).

(SENIOR; JAMRO, 2009). Na figura, n_1 é o índice de refração do núcleo, n_2 o índice de refração da casca e a o raio do núcleo da fibra. O índice de refração é função da distância radial r , podendo ser definido como (SENIOR; JAMRO, 2009):

$$n(r) = \begin{cases} n_1, & \text{se } r < a \text{ (núcleo)} \\ n_2, & \text{se } r \geq a \text{ (casca)} \end{cases} \quad (3.1)$$

- **Índice gradual** - As fibras de índice gradual, Figura 19 (c), não possuem um índice de refração constante no núcleo, mas sim um índice decrescente com o aumento da distância radial, tendo um valor constante máximo de n_1 no eixo da fibra e um valor n_2 além do raio do núcleo e na casca. Essa variação do índice pode ser representada como (SENIOR; JAMRO, 2009):

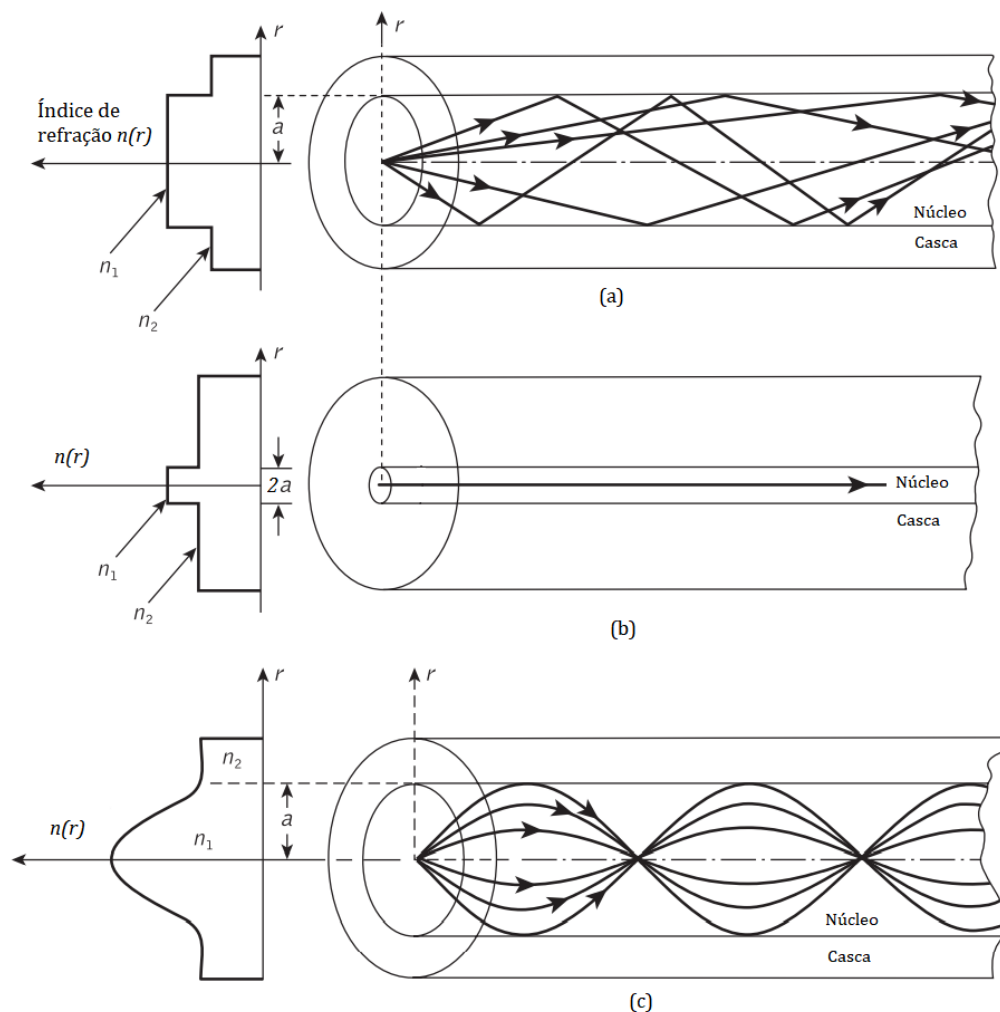
$$n(r) = \begin{cases} n_1(1 - 2\Delta(r/a)^\alpha)^{1/2}, & \text{se } r < a \text{ (núcleo)} \\ n_2 = n_1(1 - 2\Delta)^{1/2}, & \text{se } r \geq a \text{ (casca)} \end{cases} \quad (3.2)$$

onde Δ é a diferença relativa de índice de refração e α o parâmetro de perfil que fornece o perfil de índice de refração característico do núcleo da fibra. Na Figura 19 (c), a fibra de índice gradual é ilustrada com um perfil de núcleo de índice parabólico ($\alpha = 2$).

Neste caso, diferentemente das fibras de índice degrau, os raios de luz possuem diferentes velocidades em diferentes porções do núcleo da fibra (GANGOPADHYAY; KUMBHAKAR; MANDAL, 2020; AGRAWAL, 2010).

A segunda forma de classificação trata sobre o número de modos guiados. *Modo* refere-se a uma solução permitida para as equações de Maxwell, sendo um conceito matemático e físico que descreve a propagação de ondas eletromagnéticas através de um meio óptico (AL-AZZAWI,

Figura 19 – Diferentes tipos de índice para fibras ópticas: (a) e (b) são exemplos de índice degrau e (c) exemplo de índice gradual.



Fonte: Adaptado de (SENIOR; JAMRO, 2009).

2007). Para o presente propósito é possível, entretanto, assumir que *modo* é simplesmente uma forma de distinguir os caminhos que os raios de luz podem seguir quando se propagam através de uma fibra (GANGOPADHYAY; KUMBHAKAR; MANDAL, 2020; AL-AZZAWI, 2007). Atualmente, o número de modos suportados por um cabo de fibra óptica pode chegar até centenas de milhares. Assim, um cabo de fibra fornece caminho para poucos ou milhares de raios de luz, dependendo de seu tamanho, design e propriedades (AL-AZZAWI, 2007; BAL, 2011). Neste sentido, as fibras ópticas são classificadas como *multimodo* (MMF - *multimode fiber*) ou *monomodo* (SMF - *single-mode fiber*). Multimodo implica que existem vários caminhos possíveis para a luz, e monomodo significa que há apenas um caminho (GANGOPADHYAY; KUMBHAKAR; MANDAL, 2020). Na Figura 19, as imagens (a) e (c) representam fibras multimodos, caracterizadas também por seus diâmetros de núcleo comparavelmente maiores. Por vez, a imagem (b) representa uma fibra monomodo, caracterizada pelo seu diâmetro de núcleo comparavelmente menor.

Por fim, a última classificação refere-se ao material que compõe a fibra óptica, havendo a seguinte divisão:

- **Fibras ópticas de sílica** - Para as fibras de sílica, tanto o núcleo quanto a casca são feitos com dióxido de silício (SiO_2) ou sílica como material base. A diferença em seus índices de refração é realizada dopando o núcleo, ou casca, ou ambos com um material adequado. Dopantes como GeO_2 e P_2O_5 aumentam o índice de refração da sílica e são adequados para o núcleo. Por outro lado, dopantes como B_2O_3 e flúor diminuem o índice de refração da sílica e são adequados para a casca (AGRAWAL, 2010). As dimensões para este tipo de fibra são as que foram apresentadas no início do presente capítulo.
- **Fibras ópticas de plástico (POF, do inglês *Plastic Optical Fiber*)** - Como o próprio nome indica, as POFs usam plásticos na forma de polímeros orgânicos para formar o núcleo e casca da fibra. O interesse em fibras ópticas plásticas cresceu durante a década de 1990 à medida que a necessidade de fibras mais baratas e capazes de transmitir dados em distâncias curtas (tipicamente < 1 km) tornou-se evidente (AGRAWAL, 2010). Tais fibras possuem um núcleo relativamente grande (diâmetro de até 1 mm), resultando em uma alta abertura numérica, mas exibem altas perdas (normalmente superior a 20 dB/km), razão pela qual são usadas para transmitir dados em distâncias curtas (1 km ou menos) (AGRAWAL, 2010).

3.2 Sensores à base de fibras ópticas usados para monitoramento de baterias

Como visto anteriormente, baterias estão se tornando cada vez mais promissoras à medida que são empregadas como fontes de energia nas mais diferentes aplicações. Juntamente ao seus progressos, há também o aumento de interesse na avaliação da sua atual condição, fazendo com que o desenvolvimento de técnicas de detecção aprimoradas para monitoramento dos estados de carga e saúde em sistemas de gerenciamento de baterias (SGBs) se tornasse uma tarefa urgente (SU et al., 2021).

Nos SGBs contemporâneos, são comuns técnicas baseadas em modelos que calculam a capacidade estimada, resistência interna e estado de carga da célula. Estes modelos são dependentes de medições de entrada confiáveis e precisas, pois afetam a precisão da estimativa e a taxa de convergência dos algoritmos utilizados (SU et al., 2021) e, embora apresentem pontos positivos, existem também uma série de desvantagens que devem ser levadas em consideração no momento de suas implementações, tal como visto no capítulo anterior.

Outras tecnologias comuns de monitoramento incluem a detecção de temperatura através de termopares ou microtermistores combinados com circuitos divisores de tensão (SU et al., 2021). No entanto, esses sensores são baseados em conexões elétricas que podem sofrer ruídos como interferência eletromagnética, e não podem ser integrados em todos locais da estrutura da célula. Como resultado, a precisão da estimativa do estado da célula pode ser limitada por parâmetros pouco informativos, havendo necessidade de realizar extrapolações para estimar as

temperaturas dentro de cada módulo da bateria (SU et al., 2021).

Neste cenário, tendo em vista que uma operação segura e confiável é de importância vital para todos os tipos de baterias, nota-se que é fundamental um sistema de monitoramento com alto desempenho e que monitore os estados das baterias em tempo real (HAN et al., 2021). Entre os métodos disponíveis, os sensores à base de fibras ópticas apresentam vantagens significativas devido às suas propriedades, já introduzidas na seção 1.1 do Capítulo 1, e que incluem ainda uma capacidade de medição rápida de múltiplos parâmetros com alto desempenho, trabalhando sem interferir no desempenho da bateria, podendo ter diferentes configurações e serem aplicados em condições ambientais adversas, com possibilidade de serem fixados na superfície ou interior da bateria para medir, em tempo real, temperatura, tensão e outros parâmetros para estimar SOC e SOH (HAN et al., 2021).

Devido a essas vantagens, o uso de fibras ópticas para monitorar baterias é oportuno, havendo diversas configurações deste tipo de sensor voltadas para tal aplicação, tais como sensores de fibras com grade de Bragg, sensores interferométricos, de ondas evanescentes, fotoluminescentes e de espalhamento. Nesta seção é realizada a revisão sobre tais estruturas, apontando quais parâmetros físicos de interesse elas monitoram nas baterias.

3.2.1 Sensores de fibra óptica com grade de Bragg

Os sensores de fibra óptica com grade de Bragg (FGB) são baseados em modulações periódicas do índice de refração ao longo do comprimento do núcleo da fibra, onde essas perturbações são conhecidas como *grade de Bragg*, ou *rede de Bragg* (SU et al., 2021; QUINTERO, 2006; CUNHA et al., 2007).

Os sensores de FGB são amplamente investigados e usados na medição de temperatura, tensão, flexão, pressão e índice de refração em sistemas eletroquímicos como células de combustível e baterias de lítio-íon (HAN et al., 2021). O comprimento de um sensor FGB é geralmente de alguns milímetros. Quando o sensor é iluminado com um sinal óptico de banda larga, como mostrado na Fig. 20 (a), o comprimento de onda do sinal refletido pode ser dado como (HAN et al., 2021):

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (3.3)$$

onde Λ é o período de grade, n_{eff} é o índice de refração efetivo do núcleo da fibra e λ_B é o chamado comprimento de onda de Bragg.

Quando o sensor de FGB é exposto a influências externas, como temperatura T (Figura 20(b)) e deformação ϵ (Figura 20 (c)) por exemplo, a resposta à variação de temperatura ΔT e à variação de deformação $\Delta\epsilon$ podem ser determinadas por (HAN et al., 2021):

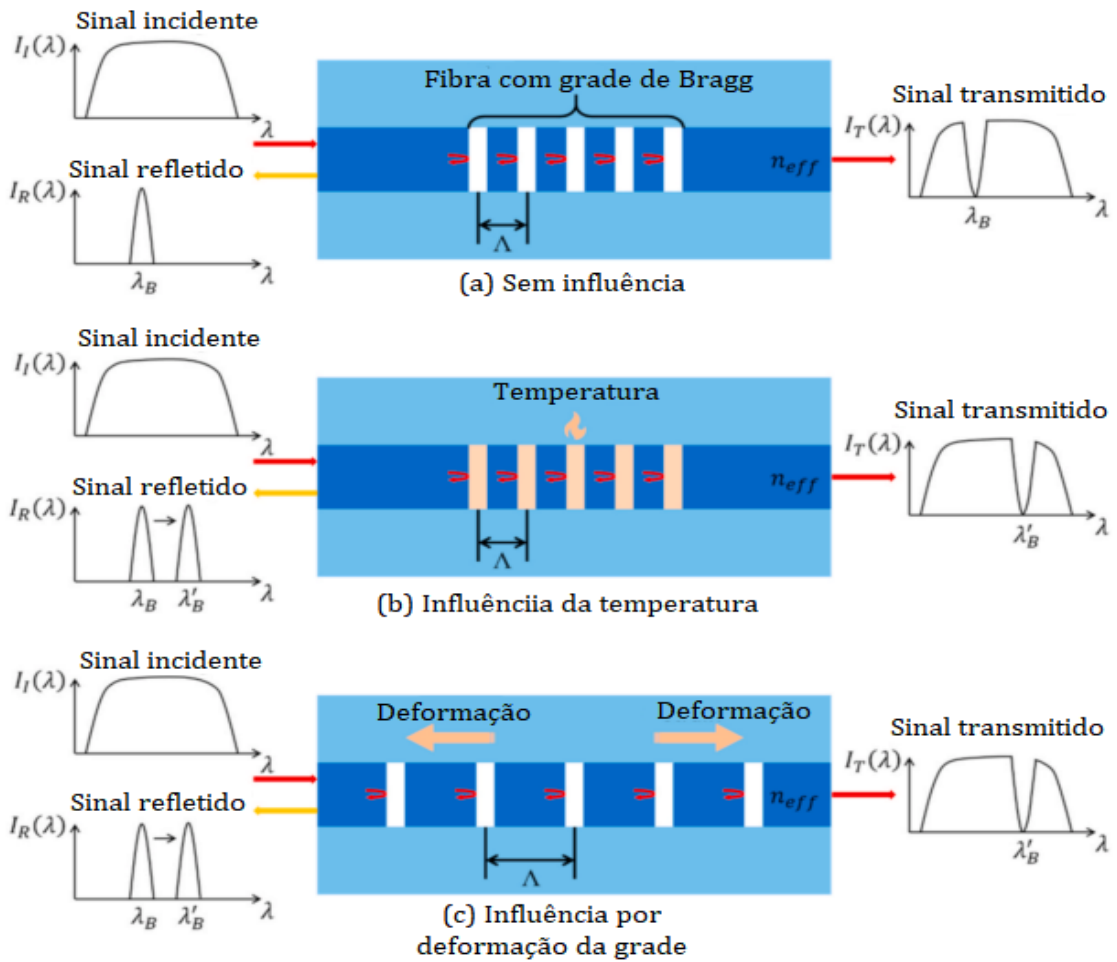
$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \left(\frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) = \lambda_B(\alpha + \xi)\Delta T = K_T \Delta T \quad (3.4)$$

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \left(\frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial \epsilon} + \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial \epsilon} \right) = \lambda_B(1 - p_e)\Delta\epsilon = K_\epsilon \Delta\epsilon \quad (3.5)$$

onde $\Delta\lambda_B$ é a variação no comprimento de onda de Bragg, α e ξ são os coeficientes de expansão térmica e termo-óptico do material da fibra óptica, respectivamente, p_e é a constante fotoelástica da fibra e K_T e K_ϵ são as sensibilidades de temperatura e tensão, respectivamente.

Nos casos onde há variação de temperatura e deformação, o comprimento de onda de Bragg é deslocado em relação a quando não há influência externa sobre a fibra, de modo que pode-se ter uma relação direta entre agente externo e o comprimento de onda de Bragg detectado.

Figura 20 – Esquemas do sensor de fibra óptica com grade de Bragg para as situações onde não há influência de agentes externos (a) e para as situações onde há influência de temperatura (b) e deformação (c).



Fonte: Adaptado de (HAN et al., 2021).

3.2.2 Sensores interferométricos

Esta categoria é baseada em sensores modulados em fase usando uma técnica interferométrica. Neste caso, o processo de detecção envolvido é apenas com base na variação da fase óptica, embora a saída final possa ser uma variação de intensidade (GANGOPADHYAY;

KUMBHAKAR; MANDAL, 2020). Sensores modulados por fase são geralmente mais sensíveis do que os baseados em intensidade. Vários tipos de técnicas de sensores interferométricos foram relatados como sensores à base de fibras ópticas, com destaque para interferômetro de Mach-Zehnder e interferômetro de Fabry-Perot (GANGOPADHYAY; KUMBHAKAR; MANDAL, 2020; HAN et al., 2021; SU et al., 2021), onde, para este último, por exemplo, há aplicações para monitoramento de temperatura e estado de carga de baterias (HEDMAN, 2022).

3.2.3 Sensores de onda evanescente

Quando a luz é guiada em uma fibra óptica, mesmo nas condições de reflexão interna total, uma parte da energia eletromagnética se estende para a casca da fibra (HEDMAN, 2022). Quando a luz é refletida na interface núcleo/casca, forma-se uma onda estacionária que é perpendicular à interface e se estende para a casca com valor de índice de refração inferior. Ela é chamada de *onda evanescente*, pois seu campo decai exponencialmente com a distância d a partir da interface e cai para zero dentro da casca. O campo evanescente é dado por (HEDMAN, 2022):

$$E(d) = E_0 \exp\left(\frac{-d}{d_p}\right) \quad (3.6)$$

onde E_0 é a amplitude do campo na interface núcleo/casca e d_p é a profundidade de penetração, definida como a distância na qual o campo evanescente cai para $1/e$ do seu valor na interface.

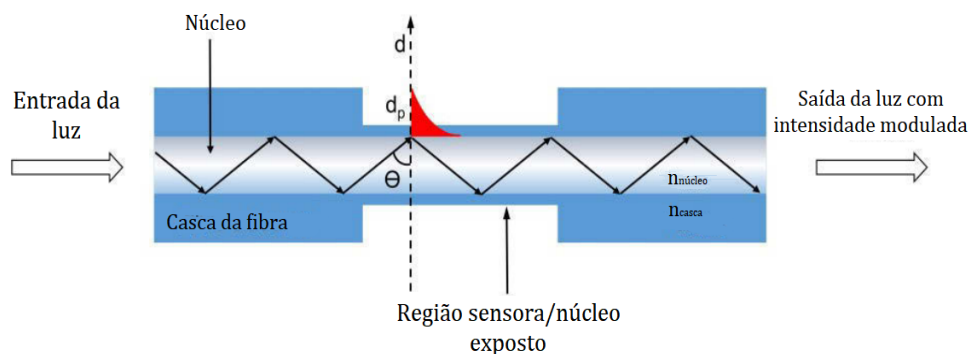
Ao reduzir a casca de uma fibra óptica, como mostrado na Figura 21, o campo evanescente fica exposto e pode ser tornado acessível para sensoriamento através da interação com o meio externo, pois a onda evanescente pode ser absorvida pelo meio, resultando em alguma perda da energia eletromagnética no núcleo da fibra (HEDMAN, 2022). A sensibilidade deste tipo de sensor está relacionada com o grau de absorção do meio circundante, o número de reflexões de raios por unidade de comprimento e a profundidade de penetração na região de detecção (HEDMAN, 2022). Sensores de onda evanescente podem monitorar parâmetros como temperatura, e aplicações suas em baterias inclui sensoriamento de eletrodos de bateria de lítio-íon, por exemplo (HEDMAN, 2022).

3.2.4 Sensores fotoluminescentes

Sensores fluorescentes à base de fibra óptica, um tipo de sensor fotoluminescente, se baseia na luminescência emitida por um fluoróforo que absorveu radiação eletromagnética (HAN et al., 2021; SU et al., 2021).

O emprego de espectroscopia de fluorescência em sensores de fibra óptica oferece a vantagem de maior sensibilidade intrínseca sobre a absorbância, bem como a flexibilidade e versatilidade de fluoróforos para interagir com diversos analitos (SU et al., 2021). As alterações de sinal incluem intensidade, tempo de vida, cor, comprimento de onda e polarização da emissão. Por exemplo, medições do tempo de vida podem ser feitas através da mudança de fase senoidal entre a radiação excitada e a emissão de fluorescência. Sensores à fibra óptica para gás, baseados na

Figura 21 – Princípio de funcionamento de um sensor de onda evanescente à base de fibra óptica.



Fonte: (HEDMAN, 2022).

vida útil da luminescência, foram extensivamente desenvolvidos, particularmente para detecção de O_2 , tornando-se candidatos a serem implementados em sistemas de baterias lítio-íon (SU et al., 2021). Uma outra abordagem faz uso da dependência da intensidade da fluorescência com a temperatura, possibilitando a medição desta última (HAN et al., 2021).

3.2.5 Sensores de espalhamento

Sensores de fibra óptica distribuídos, também conhecidos como sensores de espalhamento à base de fibra óptica, são sensores que possuem a vantagem de alta capacidade de detecção para monitoramento em larga escala em distribuições de temperatura, tensão e gás (HAN et al., 2021; SU et al., 2021). Seus princípios de funcionamento são baseados principalmente no espalhamento de luz na forma de espalhamento Rayleigh, Brillouin e Raman. O espalhamento Rayleigh trata-se de um espalhamento linear, e se origina da mudança do índice de refração devido a flutuações de densidade nas fibras ópticas, onde a frequência da onda incidente não muda à medida que se espalha. Por outro lado, espalhamentos Brillouin e Raman são espalhamentos não lineares. O primeiro resulta do espalhamento de fônons criados por uma onda acústica induzida termicamente, que então leva a um deslocamento da frequência da onda de espalhamento na fibra devido às interações inelásticas fóton-fônon. Da mesma forma, o espalhamento Raman é inelástico no sentido de que gera uma mudança de frequência entre os fótons bombardeados e os fótons espalhados que resultam de vibrações moleculares (SU et al., 2021). O uso desta técnica inclui monitoramento de temperatura e deformação, com aplicação em baterias de lítio-íon, por exemplo (HAN et al., 2021).

Por fim, a Figura 22 sumariza as estruturas comentadas anteriormente, destacando os principais exemplos de sensores à base de fibras ópticas para baterias e quais parâmetros físicos podem ser monitorados através deles.

Adicionalmente, uma interessante aplicação de fibra óptica de plástico para monitoramento de bateria pode ser encontrado na referência (CAO-PAZ et al., 2010). Neste trabalho, os

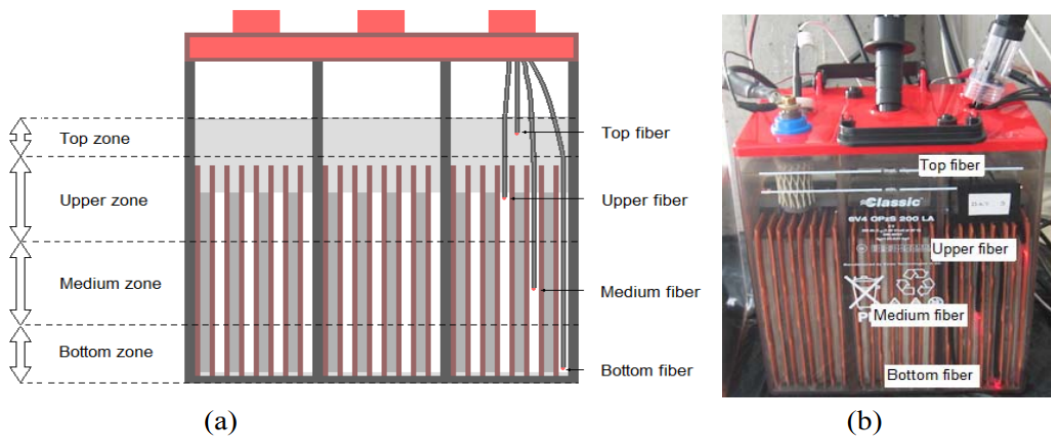
Figura 22 – Vários métodos de detecção de fibra óptica para baterias.

Sensores à base de fibra óptica com grades	Fibra com grade de Bragg (FBG)	Temperatura, deformação, índice de refração, variação de fluxo
	Fibra com grade de Bragg inclinada (TFBG)	SOC
Sensores interferométricos à base de fibras ópticas	Interferômetro de Mach-Zehnder (MZI)	Temperatura, deformação
	Interferômetro de Fabry-Perot (FPI)	Deformação, SOC
Sensores de onda evanescente à base de fibras ópticas	Fibra óptica de onda evanescente	Densidade de eletrólito, SOC/SOH
	Fluorescência de campo evanescente	Temperatura
	Ressonância de plásmons de superfície (RPS)	SOC
	Ressonância de plásmom de superfície localizado (RPSL)	SOC
Sensores fotoluminescentes à base de fibras ópticas	Medição de intensidade de fosforescência	Concentração de oxigênio
	Medição de intensidade de fluorescência	Temperatura
	Medição do tempo de vida de fluorescência	Temperatura
Sensores de espalhamento à base de fibras ópticas	Reflectometria óptica no domínio da frequência (OFDR)	Temperatura, deformação

Fonte: Adaptado de (HAN et al., 2021).

autores fazem uso de macrocurvatura da fibra - visando posicionamento e melhor sensibilidade do sensor - para realizar a medição do SOC de baterias de chumbo-ácido dentro da própria bateria. Eles monitoram as propriedades físicas do eletrólito e contornam o problema de sua difusão lenta (estratificação) através de um sensoriamento multiponto realizado em diferentes profundidades da bateria, conforme mostrado na Figura 23. A possibilidade de contornar a estratificação e realizar o monitoramento dentro da bateria ilustra as vantagens das fibras ópticas sobre os sensores convencionais.

Figura 23 – Sensor de POF usado para avaliação de bateria de chumbo-ácido. (a) Identificação das diferentes zonas de medição onde as fibras são posicionadas; (b) Fotografia do sensor localizado no interior da bateria monitorada no experimento.



Fonte: (CAO-PAZ et al., 2010).

Com isto, se encerra o presente capítulo. Nele foi visto a estrutura de uma fibra óptica, suas principais formas de classificações e, ao fim, a revisão dos principais tipos de configurações de sensores à base de fibras ópticas que são utilizados para monitoramento de baterias. No capítulo seguinte são apresentados a revisão do tipo de estrutura de sensor proposto pelo presente trabalho e os resultados obtidos com ele.

4 ESTRUTURA HETERONÚCLEO E DESENVOLVIMENTO DO SENSOR DE DENSIDADE DE ELETRÓLITO

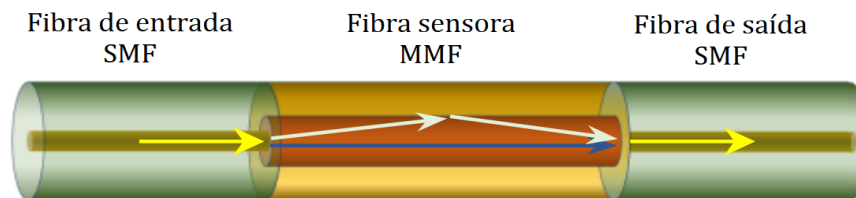
A estrutura heteronúcleo consiste no emprego de uma variação do tamanho do núcleo de uma linha de transmissão de fibra óptica em um comprimento curto, da ordem de milímetros, onde a porção alterada recebe o nome de heteronúcleo (*hetero-core*, em inglês) (AKITA et al., 2010; SEKI et al., 2007). Neste capítulo é feita a revisão dos principais tipos de fibras ópticas com esta estrutura, descrevendo seus princípios de funcionamento e aplicações, havendo maior detalhamento para o arranjo MSM, que trata-se da estrutura escolhida para o desenvolvimento do sensor proposto pela presente dissertação.

4.1 Fibra óptica heteronúcleo

4.1.1 Estrutura SMS

Uma fibra óptica com estrutura SMS é formada através da fusão de uma fibra MMF com fibras SMFs em suas extremidades (WU et al., 2020), conforme pode ser visto na Figura 24.

Figura 24 – Esquema de fibra de fibra óptica SMS.



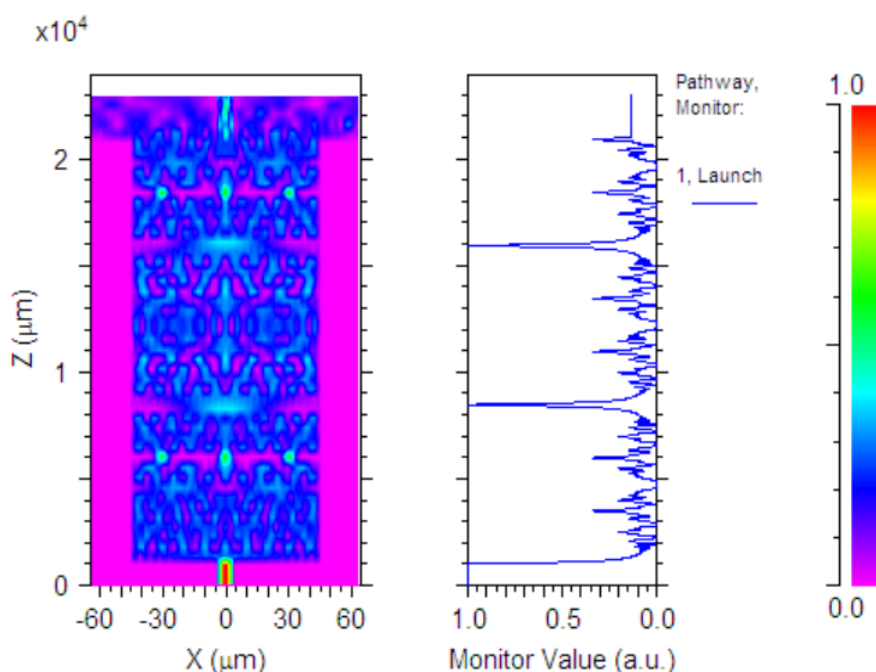
Fonte: Adaptado de (WU et al., 2020).

Nessa estrutura, a luz é injetada na fibra MMF através da primeira fibra SMF (fibra de entrada). Desta forma, vários modos, incluindo fundamental e modos de ordem superior, serão excitados e propagados de forma independente através da seção MMF. *Interferência multimodal* (MMI - *Multimode interference*) ocorre entre esses múltiplos modos dentro da seção MMF e isso dita a resposta espectral de transmissão na saída da segunda fibra SMF (WU et al., 2020).

O fenômeno da interferência multimodal está relacionado a formação de *reimagens* (COSTA, 2019). O lançamento de luz em um guia de onda multimodo faz com que a energia da fonte excite vários dos muitos modos de propagação. Ao longo da direção de propagação, os campos eletromagnéticos nos diversos modos se interferem mutuamente em sequências de contribuições construtivas e destrutivas, formando um padrão de interferência que depende dos diversos fatores que influenciam a propagação da luz no guia, tais como a geometria do guia de onda, os índices de refração do núcleo e da casca, as dimensões de ambos e o comprimento de onda utilizado (COSTA, 2019). Este padrão de sucessivas interferências ao longo da seção MMF apresenta a importante propriedade de reprodução de um perfil de campo similar ao

campo de entrada na própria fibra MMF, e que se repete em uma determinada distância, onde o ponto de máxima interferência construtiva é conhecido como *reimagem* (COSTA, 2019). A Figura 25 ilustra, como exemplo, dois pontos de reimagem ao longo da fibra multimodo de uma estrutura SMS. Nela mostra-se o perfil do campo no interior da fibra, bem como a distribuição de amplitude correspondente ao campo propagado. Destacam-se os dois picos de intensidade causados por interferência construtiva. Com a simulação nota-se que luz se espalha e converge enquanto se propaga ao longo da fibra multimodo, fazendo um ciclo de reimagem que se repete com uma distância de cerca de 7,4 mm (ZHAO; JIN; LIANG, 2011; WU et al., 2020).

Figura 25 – Simulação da propagação de luz dentro da estrutura da fibra SMS. O resultado é mostrado como se a fibra óptica da Figura 24 estivesse em posição vertical.

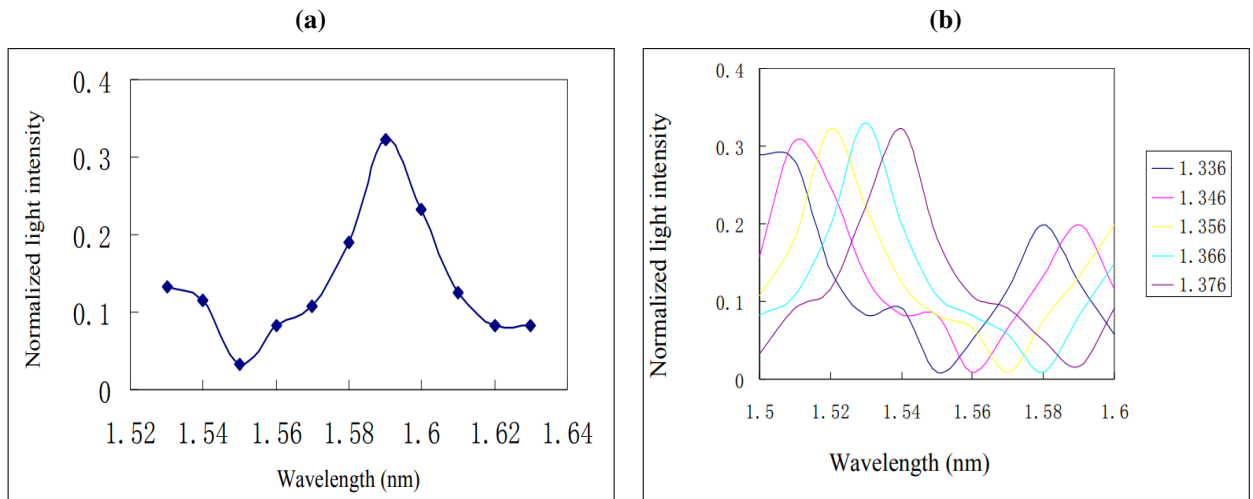


Fonte: (ZHAO; JIN; LIANG, 2011).

Na figura anterior, a simulação é realizada para o comprimento de onda de 1550 nm. Para diferentes comprimentos de onda da luz de entrada, obtém-se como resultado diferentes valores de intensidade de luz na fibra SMF de saída, associados a cada comprimento de onda, como mostrado na Figura 26 (a), onde a simulação é realizada com índice de refração do meio externo igual a 1. Por vez, para diferentes valores de índice de refração do ambiente (1,336 até 1,376) o resultado gerado é mostrado na Figura 26 (b). A variação observada ocorre, como comentado anteriormente, devido ao fato de que a mudança de parâmetros externos à fibra pode causar variações em suas características, tais como mudança do índice de refração do núcleo e da casca e no comprimento e diâmetro da fibra MMF sensora, ocasionando, por vez, alterações nos modos propagados (WU et al., 2020). Portanto, o efeito dentro da estrutura pode ser usado para indicar, por exemplo, o índice de refração da substância em torno do núcleo da MMF, medindo-se a intensidade da luz da saída da segunda SMF. Esta e as outras características da fibra SMS, comentadas anteriormente, permitem seu uso como um sensor que é amplamente

empregado para monitoramento de grandezas como temperatura, deformação, vibração, taxa de fluxo, índice de refração, umidade, etc. (ZHAO; JIN; LIANG, 2011; WU et al., 2020).

Figura 26 – (a) A intensidade da luz da fibra monomodo de saída para diferentes comprimentos de onda de luz de entrada; (b) O espectro de intensidade de luz da saída da fibra monomodo *versus* os diferentes índices de refração do ambiente externo em torno da MMF.



Fonte: (ZHAO; JIN; LIANG, 2011).

Informações adicionais sobre as fibras SMS podem ser encontradas em (LIU et al., 2022; COSTA, 2019; ZHAO; JIN; LIANG, 2011; KUMAR et al., 2003).

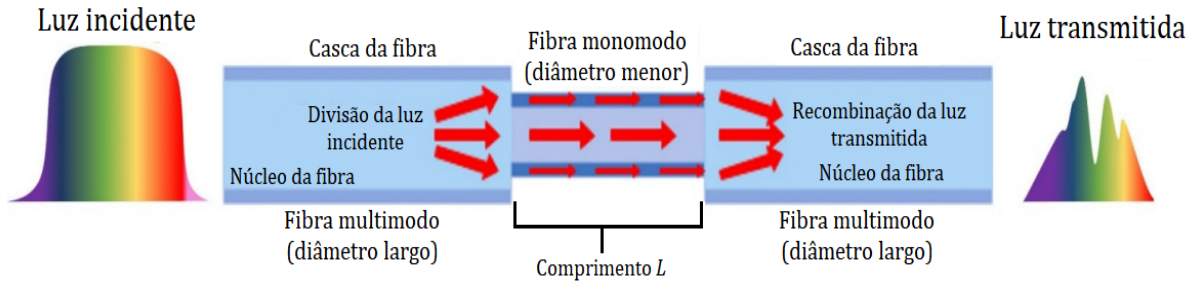
4.1.2 Estrutura MSM

A configuração da estrutura de fibra MSM é mostrada na Figura 27. Esta estrutura é fabricada por emenda, através de fusão, de um segmento de SMF entre duas seções de MMF. O princípio básico da estrutura MSM é baseada na interferência modal entre o modo do núcleo e os modos propagados na casca da SMF sem revestimento. As duas seções de MMF atuam separadamente como divisor e combinador de modo (YIN et al., 2016), e, na recombinação na fibra de saída, há interferência dos modos guiados na casca e no núcleo da fibra monomodo, resultando em um padrão de picos e vales na luz transmitida (AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022; MEMON et al., 2022).

Devido a distribuição uniforme de índice de refração e grande diâmetro do núcleo, a MMF de índice degrau pode excitar muitos modos na casca da SMF. Mais importante ainda, a distribuição de energia do modo propagado na casca da SMF sem revestimento pode ser alterada pela variação do comprimento desta fibra, de modo que o estudo de qual comprimento seu utilizar na fabricação da fibra MSM é importante para a aplicação do sensor (YIN et al., 2016; FREITAS, 2010; AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022).

Para investigação da estrutura MSM, é comum o emprego do esquema mostrado na Figura 28, tal como em (YIN et al., 2016; SUN et al., 2021; XU et al., 2013). Para reduzir o

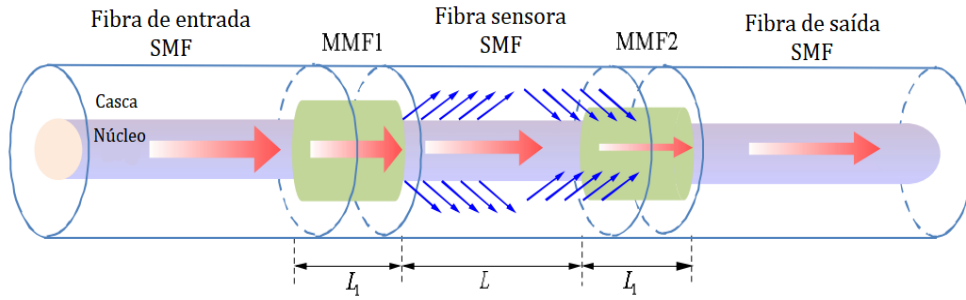
Figura 27 – Diagrama esquemático de um sensor de fibra óptica multimodo-monomodo-multimodo (MSM).



Fonte: Adaptado de (MEMON et al., 2022).

efeito da interferência multimodal, os comprimentos das MMFs são mantidos como os menores possíveis (SUN et al., 2021).

Figura 28 – Esquema da estrutura MSM com fibras SMF de entrada e saída.



Fonte: Adaptado de (XU et al., 2013).

Quando a luz propaga da fibra de entrada para a primeira fibra MMF (MMF1), ela excitará modos de alta ordem. Adotando-se o perfil de campo do m -ésimo modo dentro da MMF como sendo ψ_m , a distribuição do campo na fibra multimodo pode ser escrito como (SUN et al., 2021):

$$E(r, 0) = \sum_{m=1}^M b_m \psi_m(r) \quad (4.1)$$

onde M é a ordem mais alta dos modos da MMF, $E(r, 0)$ o modo no núcleo da fibra SMF de entrada, e b_m é o coeficiente de excitação de ψ_m , expresso como

$$b_m = \frac{\int_0^\infty E(r, 0) \psi_m(r) r dr}{\int_0^\infty \psi_m(r) \psi_m(r) r dr} \quad (4.2)$$

Quando a luz percorrer uma distância L_1 na MMF1, a distribuição do campo se tornará (SUN et al., 2021):

$$E(r, L_1) = \sum_{m=1}^M b_m \psi_m(r) \exp(j\beta_m L_1) \quad (4.3)$$

onde β_m é a constante de propagação do m -ésimo modo. À medida que a luz é transmitida para a SMF central (fibra sensora), parte da energia do núcleo da MMF é acoplada à casca da

SMF, formando os modos de propagação na casca. Assumindo o n -ésimo modo da SMF central como $\Phi_n(r)$ ($n = 1$ para o modo de núcleo e $n > 1$ para modos da casca), então o coeficiente de excitação de cada modo satisfaz (SUN et al., 2021):

$$C_n = \frac{\int_0^\infty E(r, L_1) \Phi_n(r) r dr}{\int_0^\infty \Phi_n(r) \Phi_n(r) r dr} \quad (4.4)$$

Após passar pela SMF sensora, a amplitude do n -ésimo modo da casca pode ser escrita como

$$E_n(r) = C_n \Phi_n(r) \exp(j\beta_n L) \quad (4.5)$$

onde β_n é a constante de propagação do n -ésimo modo da casca. Portanto, a potência do n -ésimo modo no fim da SMF central pode ser expressa por (SUN et al., 2021)

$$I_n = |E_n^*(r) \cdot E_n(r)| \quad (4.6)$$

O modo da casca e o modo de núcleo dentro da SMF sensora sofrerão interferência na entrada da segunda MMF (MMF2), e a intensidade da interferência pode ser expressa como (SUN et al., 2021)

$$I = I_1 + I_n + 2\sqrt{I_1 I_n} \cos\left(\frac{2\pi \Delta n_{eff}^n L}{\lambda}\right) \quad (4.7)$$

$$\text{com } \Delta n_{eff}^n = n_{core} - n_{cl}^n \quad (4.8)$$

onde I_1 e I_n são as intensidades do modo núcleo e do modo da casca, respectivamente; n_{core} e n_{cl}^n são os índices de refração efetivos do modo do núcleo e do n -ésimo modo da casca, respectivamente, e λ o comprimento de onda da luz (SUN et al., 2021; AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022).

Embora muitos modos da casca sejam excitados na SMF sensora, apenas um modo principal da casca interfere com o modo do núcleo, enquanto outros modos da casca possuem um efeito de modulação menor na interferência principal (SUN et al., 2021). Aqui, consideramos apenas o modo principal de interferência na Eq. 4.7. A diferença de fase entre os modos do núcleo e da casca (na condição de interferência destrutiva) permite escrever (SUN et al., 2021; AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022):

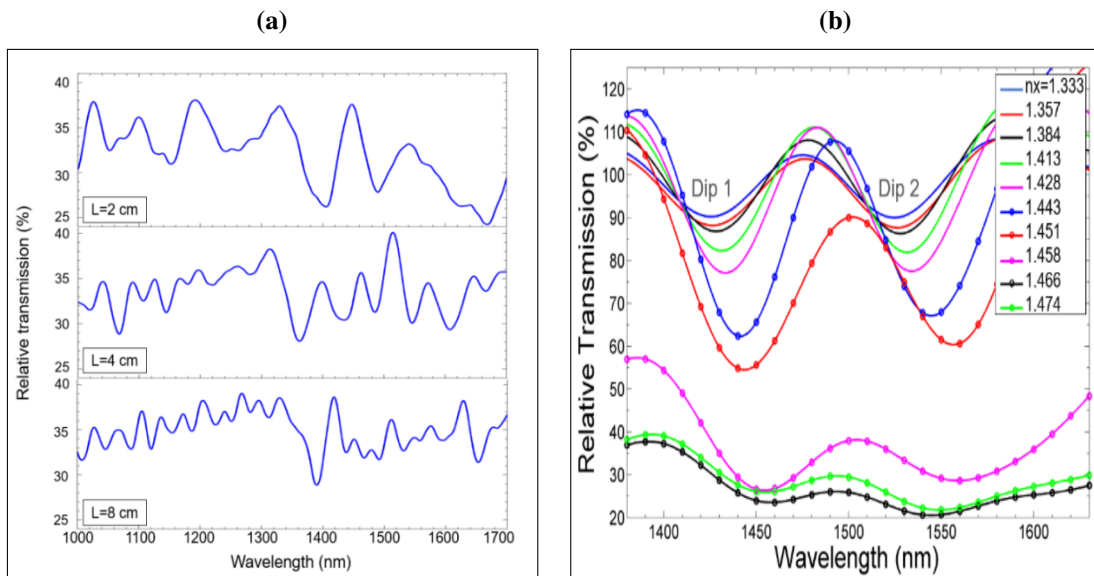
$$\lambda_v = \frac{2\Delta n_{eff}^n L}{2m + 1}; \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (4.9)$$

onde λ_v corresponde à posição do vale no espectro de interferência, mostrando ser função da variação de índice efetivo Δn_{eff}^n e do comprimento L da fibra SMF sensora (SUN et al., 2021; AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022).

Sendo assim, como os modos que se propagam na casca da SMF sensora são sensíveis ao índice de refração do ambiente e alterações na dimensão da fibra, os padrões de interferência serão afetados pela variação externa ao sensor, tornando possível o monitoramento do ambiente externo à fibra MSM (SUN et al., 2021), conforme pode ser visto na Figura 29 que ilustra o

resultado típico obtido para este sensor ao variar o comprimento de fibra monomodo sensora (a) e o índice de refração externo à ela (b). Aplicações desta estrutura incluem monitoramento de grandezas como índice de refração, pH, umidade, nível e concentração de líquidos (IGA et al., 2003; SEKI et al., 2007; IGA; SEKI; WATANABE, 2004; AKITA et al., 2010; YIN et al., 2016).

Figura 29 – (a) Espectros medidos com a estrutura MSM com diferentes comprimentos da SMF: $L = 2, 4$ e 8 cm; (b) Espectros de transmissão de um sensor MSM, com $L = 2$ cm, imerso em soluções com diferentes índices de refrações, sendo possível notar o deslocamento dos vales marcados como *Dip 1* e *Dip 2*.



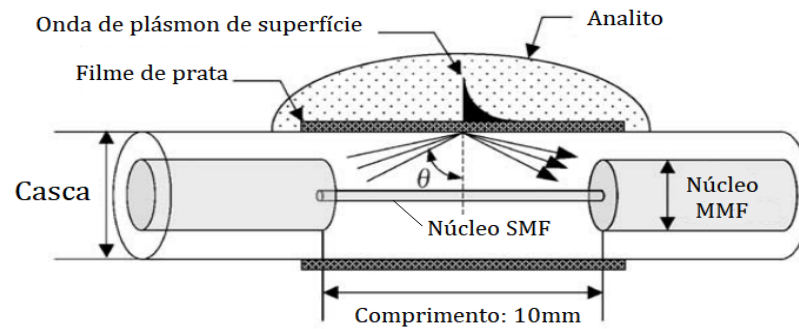
Fonte: (AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022).

Outro emprego para as fibras com estrutura MSM, abordando uma outra característica sua além da capacidade interferométrica já comentada, reside na sua junção com sensores à base de fibras ópticas que fazem uso de ressonância de plásmons de superfície (RPS), um tipo de sensor de onda evanescente.

Sensores de RPS convencionais baseados na configuração tradicional Otto ou Kretschmann, do tipo prisma, não podem realizar monitoramento remoto e em tempo real devido às suas configurações físicas, principalmente devido ao seu tamanho relativamente grande que proíbe seu uso em aplicações onde o espaço é limitado e a miniaturização é essencial. Tais pontos, por vez, levam a investigação de técnicas de RPS em fibras ópticas, e, dentre elas, a fibra com estrutura MSM, como mostrado na Figura 30 (ZHU et al., 2018).

Com esta estrutura, uma vez que o diâmetro do núcleo da parte sensora é muito menor do que a da linha de transmissão fibra, a onda de luz propagada na linha de transmissão vaza em grande parte para a casca da fibra sensora, conforme discutido anteriormente. Quando a luz reflete na superfície casca/ambiente, sob a condição de reflexão interna total, a onda de luz vazada induz a onda óptica evanescente necessária para a excitação de RPS. Excitação nesta maneira pode ser vista de forma semelhante a chamada configuração de Kretschmann, ao substituir o prisma revestido de metal pela casca da fibra e o filme metálico fino na superfície dela, mas com

Figura 30 – Esquema de sensor de fibra óptica estruturada heteronúcleo MSM, com depósito de camada de prata na superfície da casca da fibra monomodo.



Fonte: Adaptado de (IGA; SEKI; WATANABE, 2004).

as vantagens da fibra óptica e da simplicidade de construção da estrutura heteronúcleo (IGA; SEKI; WATANABE, 2004; ZHU et al., 2018).

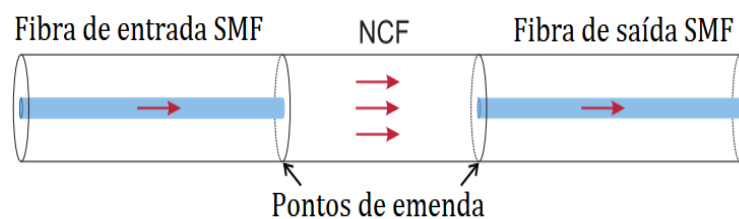
Por fim, outros detalhes sobre a estrutura MSM podem ser encontrados em (GAO; CHEN; LI, 2016; YIN et al., 2016; SUN et al., 2021; XU et al., 2013; AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022; ROY; CHAUDHURI, 2022; BISWAS; KARMAKAR, 2016; IGA et al., 2003).

4.1.3 Estrutura heteronúcleo com fibra sem núcleo (NCF - No-core fiber)

A NCF é um tipo especial de guia de onda com material homogêneo, também chamado de fibra sem núcleo, pois atua como núcleo enquanto o meio externo atua como casca (ZHAO; ZHAO; ZHAO, 2020).

O tipo mais simples de sensor baseado em NCF consiste na emenda, por fusão, da NCF entre fibras SMF ou MMF, formando arranjos MNM ou SNS (ilustrado na Figura 31), respectivamente. O funcionamento do sensor com fibra NCF se dá de acordo com as teorias de análise de reimagem e MMI, absorção de ondas evanescentes, specklegrama e filtro passa-banda. Tais sensores podem medir parâmetros físicos como índice de refração, frequência de vibração, temperatura e qualidade de mistura de gasolina, por exemplo (ZHAO; ZHAO; ZHAO, 2020)

Figura 31 – Esquema de sensor de fibra óptica com fibra sem núcleo, arranjo SNS.

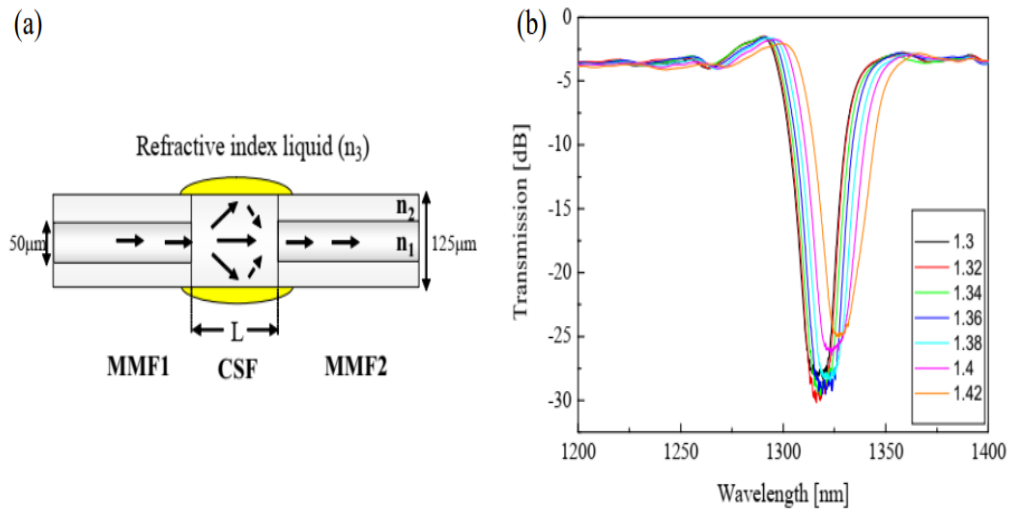


Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2020).

Como a parte sensível da NCF está em contato direto com o ambiente externo, a variação

de índice de refração do meio levará à mudança do coeficiente de acoplamento e do índice de refração efetivo de cada modo na NCF, o que causará o deslocamento de posição do comprimento de onda de interferência, conforme ilustrado na Figura 32, onde é possível ver o resultado típico obtido com um sensor de fibra heteronúcleo MNM.

Figura 32 – (a) Esquema do arranjo MNM e (b) o resultado típico para este tipo de sensor quando há mudança no índice de refração do seu meio circundante.



Fonte: (ZHAO; ZHAO; ZHAO, 2020).

Informações adicionais sobre a estrutura heteronúcleo com NCF podem ser encontradas em (ZHAO; ZHAO; ZHAO, 2020; WANG et al., 2020).

Para finalizar esta seção de revisão sobre estruturas heteronúcleo, é importante comentar, primeiramente, que existem ainda várias outras configurações diferentes daquelas comentadas aqui, e que se baseiam no emprego de fibras polidas, afuniladas e em cascata para formar o sensor. Uma revisão sobre tais modelos pode ser encontrada na referência (WANG et al., 2020). Em segundo, apesar do uso do termo *heteronúcleo*, este tipo de fibra é denominado também de *interferômetro de Mach-Zehnder em linha*, conforme pode ser visto em (SILVEIRA et al., 2015; AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022; SUN et al., 2021), devido ao fato de que os caminhos ópticos nesta estrutura são similares aos braços de um interferômetro de Mach-Zehnder, exceto por ambos braços estarem embutidos na fibra óptica, com a parte heteronúcleo realizando o papel de dividir e recombinar a luz propagante (AKBARPOUR; AHMADI; ROGHABADI, 2022; SILVEIRA et al., 2015).

Na seção seguinte iniciamos a apresentação do estudo realizado com a fibra MSM.

4.2 Procedimentos experimentais

Para o presente trabalho foi feito uso da estrutura MSM. Um questionamento interessante pode surgir em relação a escolha desta estrutura ao invés do que seria seu arranjo correspondente, isto é, a estrutura SMS. Como visto, a estrutura SMS também possui relatos de aplicação

em diversos trabalhos, contudo, algumas das técnicas envolvendo esta fibra, com interesse no aumento de sensibilidade do sensor, implicam na remoção da casca da fibra multimodo através de ataque químico, objetivando deixar o núcleo diretamente exposto ao meio externo (LI; LIU; JIAN, 2014). No entanto, para uma remoção controlada e uniforme da casca, compostos químicos com diferentes concentrações devem ser utilizados. Isso aumenta drasticamente a dificuldade de fabricação e a rugosidade induzida na superfície pode levar a uma discrepância significativa entre os resultados experimentais e a configuração teórica (LI; LIU; JIAN, 2014). Outra técnica com esta estrutura implica no afunilamento da fibra multimodo, o que também exige um processo de fabricação com materiais e procedimentos específicos (LI; LIU; JIAN, 2014; WANG et al., 2011), o tornando mais complexo do que o modo de fabricação que foi utilizado para o arranjo MSM no presente trabalho. Sendo assim, devido a simplicidade, mantendo-se uma sensibilidade satisfatória, foi realizada a escolha pela estrutura MSM.

A seguir são descritos os materiais, processo de fabricação e resultados do sensor heteronúcleo MSM desenvolvido.

4.2.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas fibras ópticas multimodo, cujos tamanhos de diâmetro de núcleo e casca são 62,5 e 125 μm , respectivamente, e fibra monomodo, com dimensões de núcleo e casca de 8 e 125 μm , respectivamente. Ambas fibras são do tipo índice degrau. Foi usado um alicate e um clivador para preparar a fibra para o procedimento de fusão, o qual foi realizado utilizando uma máquina de fusão de fibras óptica (Fitel s178A). A variação de índice de refração do meio externo à fibra é realizada primeiramente com amostras de glicerina diluída em água, para caracterização do sensor, e, posteriormente, são utilizadas as amostras de eletrólito, que constituem o objeto principal da investigação.

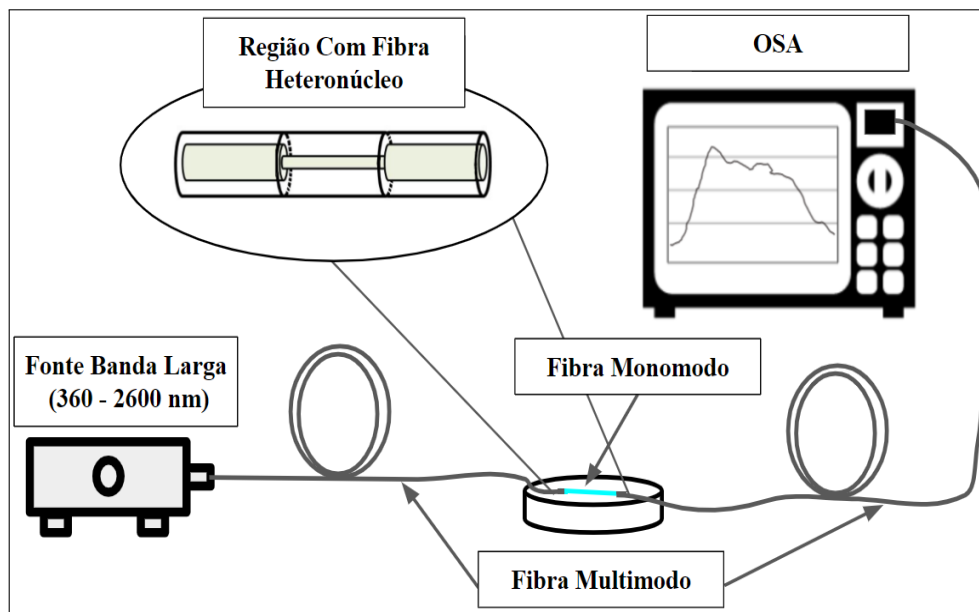
O sistema de medição é composto por uma fonte de luz banda larga (Thorlabs SLS201L/M) e um analisador de espectro óptico (OSA AQ-6315A).

4.2.2 Fabricação da estrutura heteronúcleo e medições com o sensor de densidade de eletrólito

Com a fibra monomodo, após ser cortada e ter o acrílato removido com o uso do alicate, é realizado o processo de limpeza e clivagem, e então ela é levada para a máquina de fusão, onde é feita a união com a fibra multimodo, também já limpa e clivada. Com as fibras multimodo unidas em ambas as extremidades da fibra monomodo, é feito o acoplamento com a fonte banda larga e o OSA. A porção heteronúcleo é posicionada sobre um recipiente, onde são depositadas as diferentes amostras líquidas a serem monitoradas. Essa configuração experimental é exibida na Figura 33.

Como visto anteriormente, o comprimento da fibra SMF altera os resultados obtidos com o sensor MSM. Tendo isso em vista e objetivando a construção de um sensor compacto e com boa sensibilidade, foram testados diferentes valores do comprimento L da porção central

Figura 33 – Esquema experimental para realização de medições com a fibra heteronúcleo.



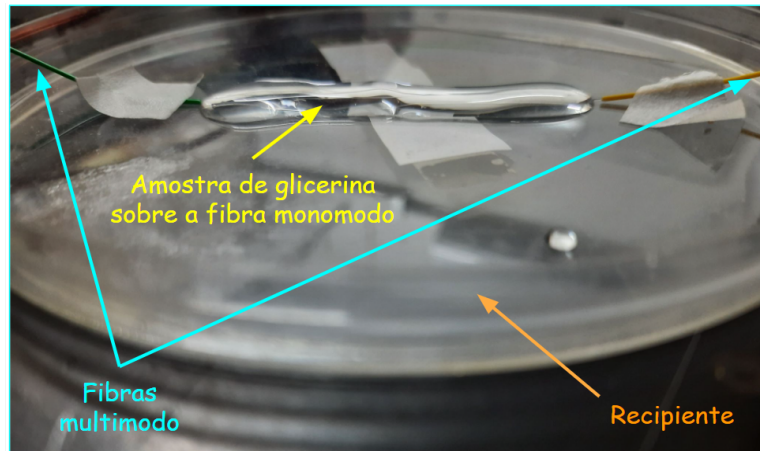
Fonte: O autor.

heteronúcleo (fibra monomodo), de modo a escolher aquele que apresentasse bom tamanho e bom desempenho em termos da capacidade de distinguir bem as amostras mensuradas. Sendo assim, foram realizados experimentos com valores de comprimento L iguais a 19, 30, 39,5 e 61 mm, onde tais valores foram selecionados por serem bastante comuns de serem encontrados na literatura sobre sensores com fibra heteronúcleo.

Para esse estudo de qual comprimento de fibra monomodo utilizar, foi feito um procedimento de caracterização do sensor onde foram empregadas concentrações de glicerina cujos valores de índice de refração estavam na faixa de 1,345 até 1,383, faixa que foi selecionada para corresponder à faixa de valores de índice de refração das amostras de eletrólito, medida previamente com o uso de um refratômetro.

Os experimentos são realizados da seguinte forma: iniciando com a fibra heteronúcleo de 19 mm acoplada à fonte e ao OSA, é realizado primeiramente a medida com o ar e salvo seu espectro de transmissão. Em seguida, a porção heteronúcleo é completamente coberta com a primeira amostra de glicerina, Figura 34, e então é realizada a segunda medição. Continuando, a região sensora da fibra é limpa, e daí passa-se para a terceira medição com a amostra de glicerina seguinte. Este procedimento é repetido até se realizar a última medida com a concentração de glicerina com valor de índice de refração igual a 1,383. O mesmo passo a passo é feito para as fibras heteronúcleo de 30, 39,5 e 61 mm.

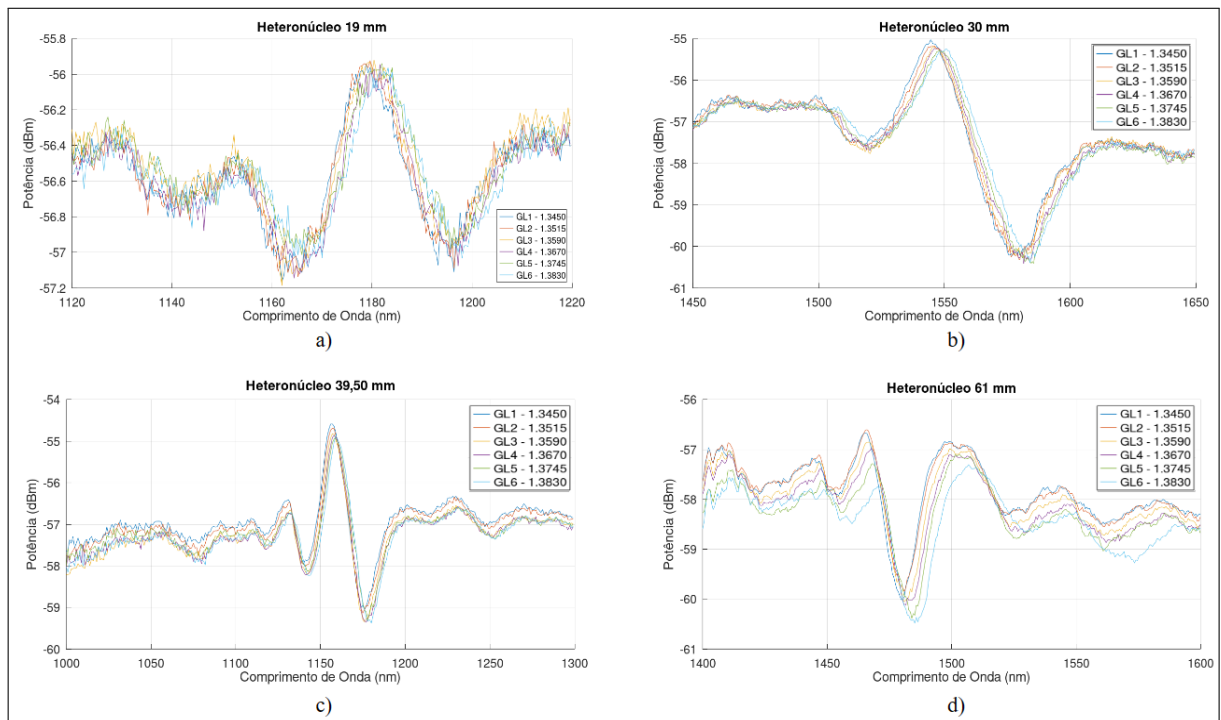
Figura 34 – Imagem da glicerina depositada sobre a fibra monomodo. Ambas estão sobre o recipiente ilustrado na Figura 33.



Fonte: O autor.

O espectro de transmissão obtido com a fonte banda larga e o OSA fornece a informação de como a intensidade de luz transmitida é afetada pela mudança do meio externo à região sensora, ou seja, para o caso analisado, mudança de índice de refração. Os espectros de transmissão obtidos com as medições comentadas no parágrafo anterior são mostradas na Figura 35, onde cada gráfico é acompanhado por um quadro que informa qual o índice de refração de cada amostra de glicerina empregada, abreviadas como GL1, GL2, GL3, GL4, GL5 e GL6.

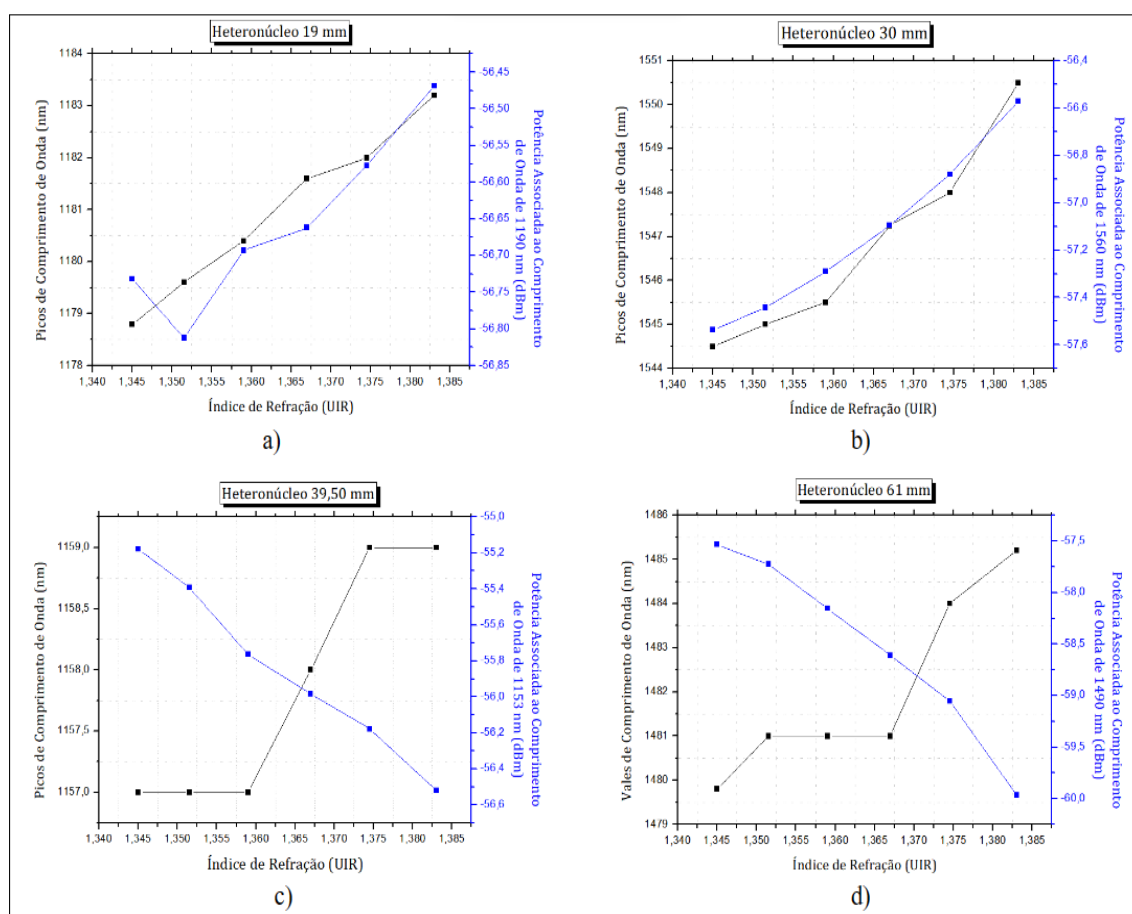
Figura 35 – Espectros de transmissão das amostras de glicerina para os sensores com fibra heteronúcleo MSM com SMFs de comprimentos de (a) 19, (b) 30, (c) 39,5 e (d) 61 mm.



Fonte: O autor.

Esses resultados mostraram, como esperado, o padrão de picos e vales característico da fibra heteronúcleo MSM. Ainda mais, foi possível realizar comparações entre cada estrutura, notando-se, por exemplo, que: os resultados para fibra com $L = 19$ mm apresentaram bastante ruído, o que indicou que esta estrutura poderia não ser adequada para a aplicação proposta; nos três primeiros sensores - (a), (b) e (c) -, seria interessante analisar o deslocamento de picos de comprimentos de onda de interferência máxima, enquanto para o último sensor, (d), seria interessante analisar vales. Estas análises foram realizadas na Figura 36, onde os pontos em preto de cada gráfico referem-se à análise em termos de picos/vales do espectro de transmissão, enquanto os pontos em azul são referentes a análise em termos de potência transmitida. Para o *plot* de cada curva de potência transmitida foi escolhido um comprimento de onda fixo, em que cada valor seu foi selecionado visando maximizar a sensibilidade final do sensor em termos de dB por unidade de índice de refração.

Figura 36 – Análise de deslocamento de picos/vales e potência transmitida para os sensores com fibra heteronúcleo MSM com SMFs de comprimentos de (a) 19, (b) 30, (c) 39,5 e (d) 61 mm.



Fonte: O autor.

Através da Figura 36 foi possível notar que as estruturas de 39,5 e 61 mm, embora apresentem bons resultados em termos de potência transmitida, não conseguiram distinguir alguns pontos em termos de picos e vales de comprimento de onda, respectivamente. Isto ocorre

tanto pela instrumentação empregada, que consiste em uma fonte que possui maior faixa espectral e menor potência de saída, bem como pela sensibilidade de cada sensor. Devido ao fato do espectro de transmissão para a fibra MSM com $L = 19$ mm apresentar bastante ruído, a conclusão, então, ao término dos experimentos com todos valores de L , é de que a fibra heteronúcleo com 30 mm de comprimento, além do seu bom tamanho compacto, apresenta boa sensibilidade para faixa de índice de refração proposta, analisando-se ambos picos de comprimento de onda e potência transmitida. Sendo assim, este comprimento foi adotado para realização dos experimentos com as amostras de solução de bateria de chumbo-ácido, mostradas na Figura 37.

Figura 37 – Imagem das amostras de eletrólito a serem depositadas sobre a fibra monomodo, conforme ilustrado na Figura 34.



Fonte: O autor.

Da mesma forma descrita anteriormente, é realizado primeiramente o experimento com o ar e obtido seu espectro de transmissão. Daí se passa para as medições com as amostras de eletrólito, com concentrações de 1100, 1150, 1210, 1250 e 1290 g/L.

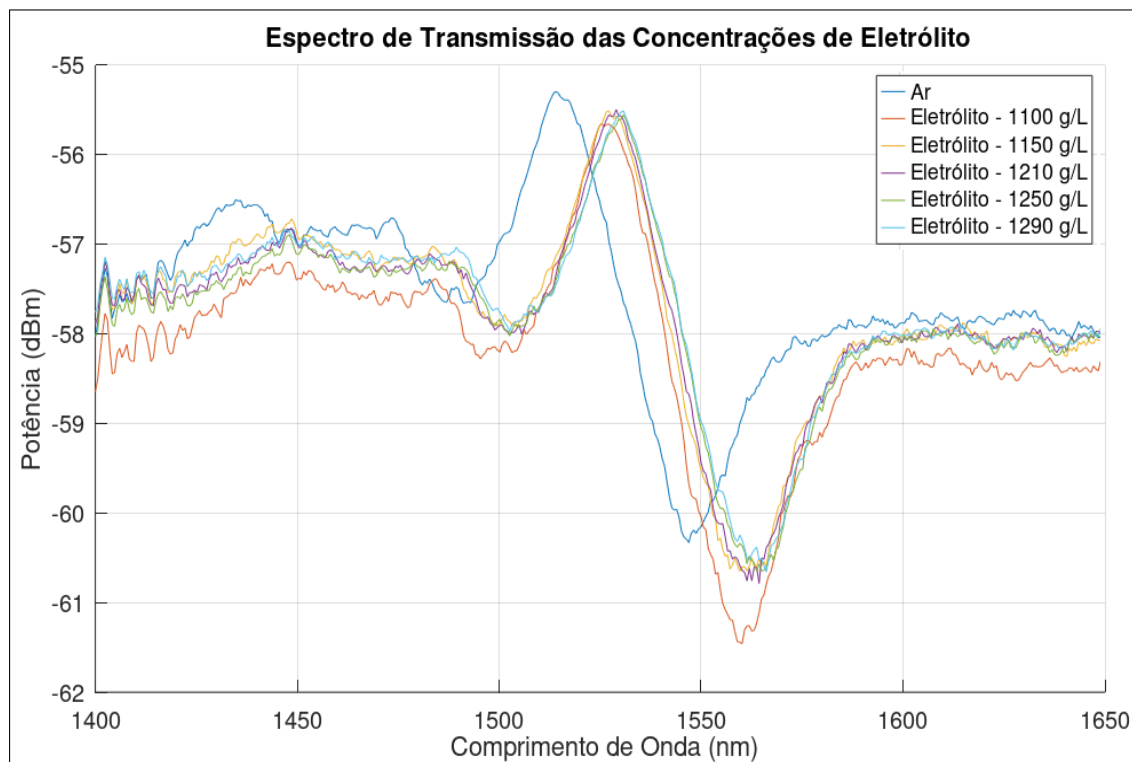
4.3 Resultados e discussões

Para o experimento com as amostras de eletrólito de diferentes concentrações, o resultado é mostrado graficamente na Figura 38.

Nesta figura nota-se, primeiramente, que cada amostra de eletrólito apresenta uma curva que possui um pico de potência transmitida para um determinado valor de comprimento de onda e, em segundo, que o pico de transmissão se desloca para a direita do gráfico à medida que a concentração de eletrólito aumenta.

Como explicado anteriormente, este resultado ocorre devido à interferência entre os modos propagados no núcleo e casca da fibra monomodo, onde, para os modos propagados na casca, há dependência com o meio externo, ou seja, dependência com o índice de refração de cada amostra de concentração de eletrólito.

Figura 38 – Resultados das medições com o sensor de fibra heteronúcleo para as amostras de eletrólito de diferentes concentrações.

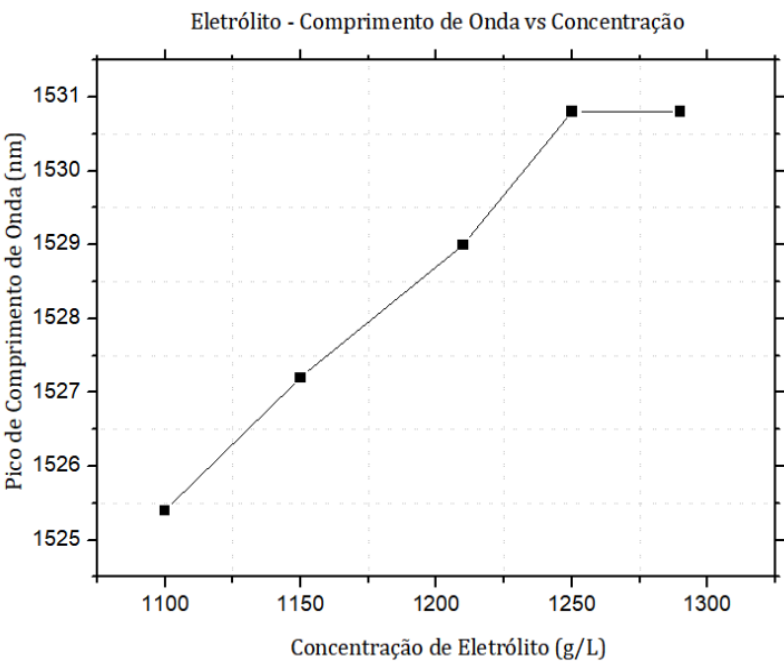


Fonte: O autor.

A partir da figura 38 é possível obter os gráficos das Figuras 39 e 40. Na Figura 39, onde são analisados os comprimentos de onda associados aos picos de transmissão em função da concentração de eletrólito, observa-se que o sensor consegue distinguir as três primeiras amostras. Contudo, não foi possível diferenciar as últimas duas. Correções para isso incluem possíveis melhores escolhas do equipamento de medição empregado, bem como uso de técnicas para aperfeiçoamento da sensibilidade do sensor, o que, no segundo caso, pode ser realizado via remoção da casca da fibra sensora, emprego de polímeros sensíveis na região heteronúcleo ou uso de ressonância de plásmons de superfície, por exemplo. Contudo, há algumas ressalvas para o emprego dessas técnicas. Como visto, a remoção de casca da fibra através do uso de agentes químicos pode ser um processo complexo, dificultando a repetibilidade de se obter fibras sempre com os mesmos parâmetros (WU et al., 2011). O uso de materiais sensíveis na região sensora da fibra heteronúcleo ou emprego de RPS, tais como em (AKITA et al., 2010) e (IGA; SEKI; WATANABE, 2004), respectivamente, representam por sua vez um aumento do tempo de fabricação do sensor e também o encarecimento do custo de produção, já que exigem instrumentos específicos e mais sofisticados para realizarem essas atividades.

No entanto, na Figura 40, onde é feita a análise da potência transmitida para o comprimento de onda de 1542 nm *versus* concentração de eletrólito, nota-se que foi possível distinguir todas as amostras mensuradas. Este comprimento de onda particular foi selecionado visando obter a maior variação possível de potência entre as curvas de transmissão para cada amostra de

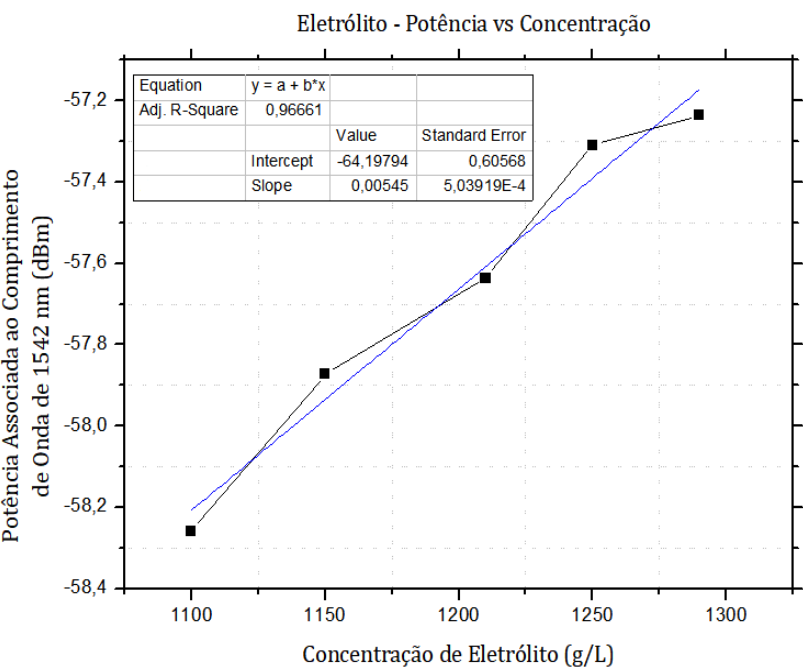
Figura 39 – Resultado do sensor heteronúcleo em termos de comprimentos de onda, associados aos picos de transmissão, em função das concentrações de eletrólito.



Fonte: O autor.

eletrólito. Através do uso dos dados da figura em questão, foi traçado um fit linear, obtendo-se uma sensibilidade de 0,00545 dB por gramas por litro do eletrólito. Com a resolução do OSA tomada como 0,01 dBm, a resolução do sensor é então calculada como sendo 1,84 g/L.

Figura 40 – Resultado do sensor heteronúcleo em termos de potência transmitida em função das concentrações de eletrólito.



Fonte: O autor.

Para diferentes tipos de bateria de chumbo-ácido, é válida uma relação linear entre concentração de eletrólito e nível de carga (PANG et al., 2001). Usando como exemplo os dados da Tabela 4 para a bateria do tipo SLI, amplamente empregada em automóveis, nota-se que sua faixa de concentração varia (fazendo a conversão de gravidade específica para densidade) entre 1120 g/L, quando está totalmente descarregada (nível de carga de 0%), e 1265 g/L, quando está totalmente carregada (nível de carga de 100%), com possibilidade destes valores oscilarem devido à fatores como temperatura, por exemplo. Dado essa faixa, a resolução obtida para o sensor apresentado neste trabalho mostra uma grande capacidade de indicação de diferentes níveis de carga da bateria, tendo um passo de 1,27% do nível de carga. Para baterias estacionárias, o resultado é ainda melhor, com valor de 0,82%, conforme mostrado na Tabela 5, construída com os dados da Tabela 4 e do sensor proposto pela presente dissertação. Os dados para bateria de veículo elétrico e bateria de tração também são mostrados, ambos também com ótima resolução com valor de 1,53%.

Tabela 5 – Resolução do sensor proposto, em termos de porcentagem do nível de carga, para quatro tipos diferentes de bateria de chumbo-ácido.

	Variação da densidade de eletrólito entre os estados de carga de 0% e 100%	Resolução do sensor proposto em termos de % de carga
Bateria SLI	145 g/L	1,27 %
Bateria de veículo elétrico	120 g/L	1,53 %
Bateria de tração	120 g/L	1,53 %
Bateria estacionária	225 g/L	0,82 %

Fonte: O autor.

Ainda analisando a variação de potência, convém destacar um importante aspecto do sensor, que é a sua capacidade de indicar a presença ou ausência de eletrólito. Esse tipo de monitoramento é importante, pois, como visto anteriormente, durante o funcionamento da bateria, ocorre perda de água do eletrólito por meio de evaporação e eletrólise, o que aumenta sua densidade e diminui seu nível no interior da bateria. Um nível baixo de eletrólito significa diminuição de atividade eletroquímica e concentração de calor em determinadas áreas das placas dos eletrodos (CAO-PAZ et al., 2010), o que é indesejável. Sendo assim, é necessário manter um monitoramento contínuo que informa a quantidade de eletrólito presente na bateria, de modo a garantir sua presença em toda placa, permitindo o funcionamento correto da bateria e também a extensão do seu tempo de vida útil. No caso do sensor proposto neste trabalho, para o comprimento de onda de 1542 nm, a potência mensurada quando não há eletrólito sobre a fibra (medida apenas com ar) é de -59,74 dBm, enquanto o valor para a concentração mais alta de eletrólito, situação na qual seu nível está mais baixo dentro da bateria, mas ainda detectável, é de -57,24 dBm. Portanto, o sensor consegue diferenciar bem as situações de ausência e presença de eletrólito, sendo possível gerar um alerta para baixo nível de líquido.

Finalmente, destaca-se também que, além das vantagens quando comparada à sensores eletrônicos, a fibra de sílica também exibe ponto positivo quando comparada com as fibras ópticas de plástico, atualmente também bastante utilizadas para a aplicação de monitoramento de baterias (CAO-PAZ et al., 2010; PATIL et al., 2014; MARCOS-ACEVEDO et al., 2009), isso porque seu tamanho reduzido, com diâmetro da ordem de micrômetros, facilita ainda mais a inserção do sensor no interior dos módulos das baterias, em comparação com as POFs que apresentam diâmetro da ordem de milímetros.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada uma investigação experimental de um sensor à fibra óptica com estrutura heteronúcleo MSM, onde buscou-se analisar o seu uso como sensor do estado de carga de baterias de chumbo-ácido, fazendo uso da relação entre índice de refração do eletrólito com sua concentração e estado de carga da bateria.

A estrutura do sensor proposto possui a grande vantagem de possuir fabricação rápida e que emprega apenas ferramentas e materiais simples quando comparada com outras estruturas de sensores à base de fibras ópticas, tais como as que foram discutidas no Capítulo 3.

Para seleccionar o comprimento de fibra monomodo mais adequado para a aplicação, visando tamanho pequeno - o que é importante, tendo em vista que não há muito espaço livre dentro dos módulos de baterias - e sensibilidade, foram realizados experimentos que levaram a escolha do comprimento de 30 mm para a porção central da estrutura heteronúcleo, o qual, durante os testes, apresentou bons resultados na faixa de concentração de eletrólito analisada.

Foi mostrado que a estrutura pode sim ser utilizada como sensor de estado de carga, pois conseguiu diferenciar bem as concentrações de eletrólito utilizadas, onde, para isso, foi explorado o resultado da potência transmitida, no comprimento de onda de 1542 nm, em função das diferentes concentrações de eletrólito. A sensibilidade foi calculada como sendo 0,00545 dB por gramas por litro do eletrólito, e com resolução estimada de 1,84 g/L. Graças a este bom valor de resolução, é possível indicar diferentes níveis de carga em um curto passo, permitindo o gerenciamento da bateria para que não fique profundamente descarregada ou sobrecarregada, fornecendo uma área de operação de carga segura, conforme descrito na seção 2.4.

O sensor apresenta a capacidade de diferenciar as situações de presença e ausência de eletrólito - de tal forma, além de detectar e prevenir perda de água, uma vez que os modos de falha estão profundamente relacionados, como exposto no Capítulo 2, o sensor também consegue prevenir outros modos de falha -, e também o ponto positivo de ser pequeno e flexível, características advindas do uso da fibra óptica de sílica. Além disso, os resultados indicaram que o sensor pode ser utilizado com um sistema de medição de luz simples e de baixo custo, como um LED e um fotodiodo.

Cientes que o sensor é apto para distinguir as diferentes concentrações, pode-se agora pensar na possibilidade de seu emprego em trabalhos futuros, agora diretamente em módulos de bateria. Técnicas para usar macrocurvatura para monitorar os diferentes níveis de profundidade do eletrólito dentro da bateria, buscando contornar o efeito da estratificação (o que mostrou-se ser muito importante durante os estudos da literatura), bem como experimentos para avaliar dependência da medição com temperatura e procedimentos de otimização da sensibilidade da estrutura, também fazem parte das possíveis investigações futuras.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, N. et al. Design a battery monitoring system for lead-acid battery. In: *Int. Conf. Commun. & Comput. Technol.* [S.l.: s.n.], 2017. p. 306–311.
- AGRAWAL, G. P. *Fiber-Optic Communication Systems*. 4. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- AKBARPOUR, Z.; AHMADI, V.; ROGHABADI, F. A. Enhanced mach-zehnder interferometer multimode–single-mode–multimode fiber optic refractive index sensor based on surface plasmon resonance. *Optical Fiber Technology*, Elsevier, v. 73, p. 103035, 2022.
- AKITA, S. et al. A humidity sensor based on a hetero-core optical fiber. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 147, n. 2, p. 385–391, 2010.
- AL-AZZAWI, A. *Fiber Optics Principles and Practices*. [S.l.]: CRC Press, 2007.
- AL-QASEM, O. S. W. *Modeling and simulation of lead-acid storage batteries within photovoltaic power systems*. Tese (Doutorado) — An-Najah National University, Palestine, 2012.
- BAL, H. K. *Optical fibre refractive index, voltage and strain sensors: fabrication and applications*. Tese (Doutorado) — Victoria University, 2011.
- BISWAS, M. M. et al. Towards implementation of smart grid: an updated review on electrical energy storage systems. Scientific Research Publishing, 2013.
- BISWAS, R.; KARMAKAR, P. All fiber optic hetero-core spliced multimode single mode multimode filter. *Optical and Quantum Electronics*, Springer, v. 48, n. 8, p. 1–7, 2016.
- BODDULA, R. et al. *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.
- CAO-PAZ, A. M. et al. A multi-point sensor based on optical fiber for the measurement of electrolyte density in lead-acid batteries. *Sensors*, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 2, n. 4, p. 2587–2608, 2010.
- CARNEIRO, R. L. et al. Aspectos essenciais das baterias chumbo-ácido e princípios físico-químicos e termodinâmicos do seu funcionamento. *Revista virtual de química*, v. 9, n. 3, p. 889–911, 2017.
- C.B.HONSBURG; S.G.BOWDEN. *Batteries: Battery Charging and Discharging Parameters*. 2019. Página disponível em <<https://www.pveducation.org/>>. Acesso em julho de 2022.
- CHANG, W.-Y. The state of charge estimating methods for battery: A review. *International Scholarly Research Notices*, Hindawi, v. 2013, 2013.
- CHO, J.; JEONG, S.; KIM, Y. Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 48, p. 84–101, 2015.
- CLEVELAND, C. J.; MORRIS, C. G. *Handbook of energy: chronologies, top ten lists, and word clouds*. [S.l.]: Elsevier, 2013.

- COSTA, J. W. *Sensor de curvatura, vazão e anemômetro a fibra óptica baseado em interferência multimodal*. Tese (Doutorado) — Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2019.
- CULSHAW, B.; KERSEY, A. Fiber-optic sensing: A historical perspective. *Journal of lightwave technology*, IEEE, v. 26, n. 9, p. 1064–1078, 2008.
- CUNHA, J. R. F. A. d. et al. *Modelo teórico de sensores ópticos baseados em fibras com grade de Bragg*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, 2007.
- DARIKAS, G. *Design and Implementation of a Battery Management System for Lithium-Ion Batteries suitable for Automotive Applications*. Tese (Doutorado) — Aristotle University of Thessaloniki, 2018.
- DAVID, L.; THOMAS, B. R. *Handbook of batteries*. 3. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 2002.
- DEEPTI, D. J.; RAMANARAYANAN, V. State of charge of lead acid battery. In: IEEE. *2006 India International Conference on Power Electronics*. [S.l.], 2006. p. 89–93.
- DELL, R.; RAND, D. A. J. *Understanding batteries*. [S.l.]: Royal society of chemistry, 2001.
- DOE. *Primer on Lead-Acid Storage Batteries*. [S.l.], 1995.
- ELECTROPAEDIA. *Battery life*. 2005. Disponível em <<https://www.mpoweruk.com/life.htm>>. Acesso em 25 de junho de 2022.
- EPE. *Fontes de Energia*. 2022. Disponível em <

- IGA, M. et al. Acidity measurements based on a hetero-core structured fiber optic sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 96, n. 1-2, p. 234–238, 2003.
- IGA, M.; SEKI, A.; WATANABE, K. Hetero-core structured fiber optic surface plasmon resonance sensor with silver film. In: . [S.l.]: Elsevier, 2004. v. 101, n. 3, p. 368–372.
- JUNG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. *Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications*. [S.l.]: Crc Press, 2015. v. 8.
- KERLEY, R. A. *Automotive Lead-Acid Battery State-of-Health Monitoring System*. Tese (Doutorado) — Virginia Tech, 2014.
- KHATUN, A. *Direct and Non-Invasive Monitoring of Battery Internal State Via Novel GMI-IDT Magnetic Sensor*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Marquette University, 2021.
- KIEHNE, H. A. *Battery technology handbook*. [S.l.]: CRC Press, 2003. v. 118.
- KITARONKA, S. Lead-acid battery. 01 2022.
- KUMAR, A. et al. Transmission characteristics of sms fiber optic sensor structures. *Optics communications*, Elsevier, v. 219, n. 1-6, p. 215–219, 2003.
- LI, Y.; LIU, Z.; JIAN, S. Multimode interference refractive index sensor based on coreless fiber. *Photonic Sensors*, Springer, v. 4, n. 1, p. 21–27, 2014.
- LIANG, Y. et al. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, Wiley Online Library, v. 1, n. 1, p. 6–32, 2019.
- LIU, X. et al. Feasibility analysis of an sms-/msm-/smsms-based optical fiber sensor structure. *Applied Optics*, Optica Publishing Group, v. 61, n. 9, p. 2327–2332, 2022.
- MAKINEJAD, S. K. *Advanced Monitoring Algorithms for Battery Storage Systems in Electric Vehicles*. Tese (Doutorado) — Technische Universität München, 2019.
- MARCOS-ACEVEDO, J. et al. Density measurement into lead-acid batteries with multipoint optical fiber sensor. In: IEEE. *2009 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*. [S.l.], 2009. p. 715–718.
- MAY, G. J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B. Lead batteries for utility energy storage: A review. *Journal of energy storage*, Elsevier, v. 15, p. 145–157, 2018.
- MEMON, S. F. et al. A review of optical fibre ethanol sensors: Current state and future prospects. *Sensors*, MDPI, v. 22, n. 3, p. 950, 2022.
- MIT. *A Guide to Understanding Battery Specifications*. [S.l.], 2008.
- PANG, S. et al. Battery state-of-charge estimation. In: IEEE. *Proceedings of the 2001 American control conference.(Cat. No. 01CH37148)*. [S.l.], 2001. v. 2, p. 1644–1649.
- PATIL, S. S. et al. Refractometric fiber optic sensor for in-situ monitoring the state-of-charge of a lead acid battery. *Journal of Optical Technology*, SI Vavilov Optical Institute, v. 81, n. 3, p. 159–163, 2014.
- PAVLOV, D. *Lead-acid batteries: science and technology*. [S.l.]: Elsevier, 2011.

- PILLER, S.; PERRIN, M.; JOSSEN, A. Methods for state-of-charge determination and their applications. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 96, n. 1, p. 113–120, 2001.
- PLETT, G. L. *Battery management systems, Volume II: Equivalent-circuit methods*. [S.l.]: Artech House, 2015.
- QUANTUMSCAPE. *Distinguishing charge rates for next-generation batteries*. 2021. Página disponível em <<https://www.quantumscape.com/resources/blog>>. Acesso em junho de 2022.
- QUINTERO, S. M. M. *Aplicações de Sensores a Rede de Bragg em Fibras Ópticas na Medição de pH e Deformação de Filmes Finos de Alta Dureza*. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2006.
- RAIJMAKERS, L. *Sensorless Temperature Measurements for Advanced Battery Management Systems*. Tese (Doutorado) — Delft University of Technology, 2018.
- RAND, D. *Secondary batteries-lead-acid systems*. Elsevier, 03 2018.
- RODGERS, L. *Batteries*. Lecture Notes. Acesso em junho de 2022.
- ROY, P.; CHAUDHURI, P. R. Characteristics of cladding mode-based refractive index sensor using mmf-smf-mmf configuration. *Journal of Optics*, Springer, p. 1–11, 2022.
- RUETSCHI, P. Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 127, n. 1-2, p. 33–44, 2004.
- SAMOLYK, M.; SOBCZAK, J. *Development of an Algorithm for Estimating Lead-Acid Battery State of Charge and State of Health*. Dissertação (Mestrado) — Blekinge Institute of Technology - School of Engineering, 2013.
- SEKI, A. et al. A hetero-core structured fiber optic ph sensor. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 582, n. 1, p. 154–157, 2007.
- SENIOR, J. M.; JAMRO, M. Y. *Optical Fiber Communications: Principles and Practice*. 3. ed. [S.l.]: Pearson Education, 2009.
- SILVEIRA, C. R. d. et al. *Desenvolvimento de sensores baseados em fibra óptica afunilada para monitoramento ambiental*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, 2015.
- SU, Y.-D. et al. Fiber optic sensing technologies for battery management systems and energy storage applications. *Sensors*, MDPI, v. 21, n. 4, p. 1397, 2021.
- SUN, T. et al. All-fiber liquid-level sensor based on in-line msm fiber structure. *Photonic Sensors*, Springer, v. 11, n. 3, p. 291–297, 2021.
- SUOZZO, C. *Lead-acid battery aging and state of health diagnosis*. Tese (Doutorado) — The Ohio State University, 2008.
- UDD, E.; JR, W. B. S. *Fiber optic sensors: an introduction for engineers and scientists*. 2. ed. [S.l.: s.n.], 2011.
- VICHESSI, R. B. *Estudo das condições de formação de placas negativas de baterias chumbo-ácido e caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, 2010.

- WANG, K. et al. Advances in optical fiber sensors based on multimode interference (mmi): a review. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 21, n. 1, p. 132–142, 2020.
- WANG, P. et al. High-sensitivity, evanescent field refractometric sensor based on a tapered, multimode fiber interference. *Optics letters*, Optica Publishing Group, v. 36, n. 12, p. 2233–2235, 2011.
- WU, Q. et al. Singlemode-multimode-singlemode fiber structures for sensing applications—a review. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 21, n. 11, p. 12734–12751, 2020.
- WU, Q. et al. Humidity sensor based on a single-mode hetero-core fiber structure. *Optics Letters*, Optica Publishing Group, v. 36, n. 10, p. 1752–1754, 2011.
- XU, Z. et al. Volume strain sensor based on spectra analysis of in-fiber modal interferometer. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 13, n. 6, p. 2139–2145, 2013.
- YIN, B. et al. Investigation on a compact in-line multimode-single-mode-multimode fiber structure. *Optics & Laser Technology*, Elsevier, v. 80, p. 16–21, 2016.
- ZHAO, Y.; JIN, Y.; LIANG, H. Investigation on single-mode-multimode-single-mode fiber structure. In: IEEE. *2011 Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPRO)*. [S.l.], 2011. p. 1–4.
- ZHAO, Y.; ZHAO, J.; ZHAO, Q. Review of no-core optical fiber sensor and applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 313, p. 112160, 2020.
- ZHU, W. et al. Enhanced sensitivity of heterocore structure surface plasmon resonance sensors based on local microstructures. *Optical Engineering*, SPIE, v. 57, n. 7, p. 076105, 2018.