



UNIVERSIDADE DO ALGARVE

Faculdade de Ciências e Tecnologia

**Introdução a Novos Processos de Produção de Energias
Renováveis no Ensino Secundário:
Célula Fotovoltaica Orgânica e Pilha de Combustível**

(Dissertação para a obtenção do grau de mestre em
Física – Física para Ensino)

João António Tolentino dos Reis Lucas

Faro
2004

3406 T.

28 10 05 63536
37.013:52/54
LUC+ Int

1

Universidade do Algarve
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado em Física para Ensino

Título da Dissertação:

Introdução a Novos Processos de Produção de Energias Renováveis
no Ensino Secundário: Célula Fotovoltaica Orgânica e Pilha de
Combustível

Mestrando:

João António Tolentino dos Reis Lucas

Orientador:

Professor Doutor Rui Guerra

Dissertação apresentada à Universidade do Algarve para
obtenção do grau de Mestre em Física – Física para Ensino

Faro
2004

Universidade do Algarve
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Física

Agradecimentos

Ao terminar este trabalho gostaria de agradecer a um grande número de pessoas e instituições que me apoiaram na concretização do mesmo durante os últimos anos. É-me impossível listar todos os nomes de Professores, colegas (e amigos) que contribuíram com encorajamento e apoio, críticas e sugestões para a concretização deste trabalho, contribuições essas fundamentais para a sua valorização. O meu muito obrigado a todos!

Reitero o especial agradecimento ao Professor Doutor Rui Guerra da Universidade do Algarve pela permanente disponibilidade, apoio científico e orientação na elaboração da presente dissertação. As suas sugestões, comentários e apreciações foram determinantes para a concretização do mesmo.

Universidade do Algarve
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Física

Resumo

O presente estudo foi elaborado com o principal objectivo de ser uma base de trabalho para o estudo da célula fotovoltaica e da pilha de combustível no Ensino Secundário.

Para a concretização destes objectivos realizou-se:

- Um aprofundamento teórico sobre os conceitos físicos e químicos relacionados com o tema, assim como um levantamento das tecnologias existentes e das suas potencialidades, face às exigências económicas e ambientais actuais, de modo a desenvolver a literacia científica dos alunos e dos professores nesta área específica;

- A exploração de modelos experimentais que, no laboratório de uma escola, permitam a construção de células fotovoltaicas e de combustível, de modo a potencializar situações de efectiva investigação por parte dos alunos.

Palavras – chave:

Energia solar; Energias renováveis;

Célula Fotovoltaica; Pilha de Combustível; Ensino Laboratorial.

Universidade do Algarve
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Física

Abstract

The present study was designed as a work basis for the study of the photovoltaic and fuel cell at High Schools.

The following tasks were accomplished to achieve the main purpose:

- A thorough investigation of the physic and chemical concepts related to the central issue, as well as a survey of present technologies and their potentialities regarding economic and environmental current needs, in order to develop, both the student's and the teacher's scientific literacy in this specific area;

- The exploration of experimental models that allow the construction of photovoltaic and fuel cells in a school's laboratory, in order to involve the students in an effective investigation.

Key-words:

Solar energy; Renewable energies;
Photovoltaic Cell; Fuel Cell, Laboratorial Education.

Índice

Capítulo I - Introdução

1.1 Nota introdutória.....	1
1.2 Revisão bibliográfica acerca do trabalho experimental	4
1.3 Objectivos	6

Capítulo II - Natureza e propagação da energia radiante

2.1 Natureza da radiação.....	8
2.2 Leis fundamentais	
2.2.1 Definições.....	10
2.2.2 Corpo negro	12
2.2.3 Lei de Kirchhoff.....	13
2.2.4 Lei de Planck	14
2.2.5 Lei de Stefan-Boltzmann	15
2.2.6 Lei do deslocamento de Wien.....	17
2.2.7 Lei de Beer-Bouger-Lambert.....	18

Capítulo III - A radiação solar e terrestre

3.1 Espectro solar e constante solar.....	21
3.1.1 Difusão da radiação solar na atmosfera.....	22
3.1.2 Absorção da radiação solar na atmosfera	24
3.1.2.1 Os absorventes da atmosfera e espectros de absorção	25
3.2 Radiação terrestre	27
3.2.1 Absorção da radiação pelos gases.....	28
3.3 Equação de transferência.....	35
3.4 Distribuição da radiação solar em Portugal continental.....	37

Capítulo IV - Célula fotovoltaica

4.1 Introdução	40
4.2 Princípios físicos.....	40
4.2.1 Mecanismos de condução.....	41
4.2.1.1 Metais.....	41
4.2.1.2 Isoladores	42
4.2.1.3 Semicondutores	43
4.2.1.3.1 Dopagem.....	45
4.3 Tipos de células solares	51
4.4 Células orgânicas fotoelectroquímicas pigmentadas.....	54
4.4.1 Fotossíntese.....	55

4.4.2 Fotossíntese artificial	58
4.5 Vantagens e desvantagens.....	60

Capítulo V - Pilhas de combustível

5.1 Introdução.....	62
5.2 Constituição fundamental e funcionamento	63
5.3 Ciclo de Carnot versus pilhas de combustível.....	66
5.4 Tipos de pilhas de combustível.....	67
5.4.1 Pilha de membrana de permuta de protões (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	
5.4.1.1 Introdução.....	69
5.4.1.2 Estrutura e reacções na célula	70
5.4.1.3 A membrana	73
5.4.1.4 Força electromotriz da célula de combustível ideal.....	74
5.4.1.5 Electrolisador	75
5.4.1.6 Pilhas de combustível regenerativas	76
5.4.1.6 Pilha de metanol directo (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell).....	76
5.4.2 Pilha de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell).....	77
5.4.3 Pilha alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell).....	78
5.4.4 Pilha de carbonato fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell)	79
5.4.5 Pilha de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)	80

Capítulo VI – Parte experimental

6.1 Célula fotovoltaica	
6.1.1 Como Fazer uma Célula Fotovoltaica no Laboratório da Escola?	82
6.1.2 Como estudar a nossa célula fotovoltaica?.....	88
6.1.2.1 Determinação da curva $I = f(V)$	89
6.1.2.2 Determinação da potência fornecida pela célula e do seu rendimento.....	90
6.1.2.3 Potência fornecida versus ângulo de incidência da radiação na célula	92
6.1.2.4 Potência fornecida versus temperatura da célula.....	92
6.1.2.5 Corrente de curto circuito e força electromotriz da célula	93
6.1.3 Célula solar fotoelectroquímica pigmentada versus célula de silício	94

6.2 Célula de combustível	
6.2.1 Como fazer uma Célula de Combustível?	96
6.2.2 Como estudar a Célula de Combustível	98
6.2.2.1 Determinação da curva $V = f(I)$	99
6.2.2.2 Determinação da potência fornecida pela célula	101
6.2.2.3 Potência fornecida versus temperatura da célula	102
6.3 Unidade autónoma de produção de energia eléctrica	105
Capítulo VII – Reflexão	108
Bibliografia	111

Capítulo I – Introdução

1.1 Nota introdutória

O mundo actual está constantemente a ser modificado pela descoberta de novos conhecimentos. Grandes inovações científicas e tecnológicas têm tornado possível o sucesso das sociedades, sucesso esse que depende sobretudo da eficácia com que os conhecimentos são usados, da capacidade de introduzir inovações em todos os domínios e, ainda com maior premência, da capacidade de praticar uma reflexão crítica potenciadora de decisões acertadas e esclarecidas, tendo em vista o futuro global da humanidade.

Estamos pois, em plena época de transição para uma sociedade onde as mudanças são tantas e tão rápidas, que o tempo para adaptação às mesmas se torna curto. Em contrapartida, o que é grave é que a educação não tem acompanhado o avanço científico e tecnológico.

Grosso modo, pode dizer-se que o ensino da Física no Ensino Secundário, tem tido como meta principal a preparação para estudos superiores, revestindo-se de características académicas.

Acresce ainda, que este tipo de ensino tem vindo a traduzir-se numa subestimação da vertente experimental, limitando-se, não raras vezes, à exposição académica dos assuntos científicos. Em concordância com estes aspectos, tem sido patente a ausência de relação entre os conhecimentos científicos e a vida quotidiana e, até, entre aqueles e os aspectos tecnológicos a que mais directamente se poderiam associar.

Uma vez que todos somos responsáveis pelo estado da educação em ciência, todos somos indispensáveis para inverter esta situação. O estudo a desenvolver pretende dar

um contributo para a melhoria do processo ensino / aprendizagem em ciência. Baseado na convicção de que uma pessoa instruída cientificamente é uma pessoa capaz de usar os conhecimentos e os modos de pensar científicos para fins individuais e sociais, pretende-se desenvolver um estudo no sentido de ir de encontro à necessidade da “acção para a mudança”, valorizando não só o domínio dos conhecimentos, como também os domínios das atitudes e valores e das capacidades científicas.

Para os jovens, futuros cidadãos comuns, é importante ter uma compreensão pública da ciência, isto é uma compreensão do papel desempenhado pela Ciência e pela Tecnologia, das suas consequências e aplicações práticas na vida do dia-a-dia e da relação que existe entre a Ciência, Tecnologia e Sociedade, de forma a poderem compreender melhor o mundo que os rodeia e a participar activamente em debates públicos sobre ciência.

Ninguém pode negar que as reservas de combustíveis fósseis são finitas e que a ecosfera da Terra não pode suportar a sua queima ao ritmo actual. Um dos grandes erros da humanidade no século XX foi não iniciar a transição do actual sistema energético mundial, fóssil / nuclear, para um sistema energético baseado em energias renováveis. As tecnologias para esta transição já existem, como por exemplo, a geração de energia eléctrica a partir da força do vento, do potencial hídrico, da radiação solar, da força das marés, do movimento das ondas e da biomassa, o uso da radiação solar para aquecimento directo da água, o uso da arquitectura solar para aquecimento e refrigeração do ambiente construído, o uso do hidrogénio nos meios de transporte e geração de energia, e as novas tecnologias para armazenamento de energia. Torna-se então necessário quebrar o mito de que as energias renováveis serão sempre energias complementares às energias fósseis e nucleares, como se a vida sem tais combustíveis fosse impensável. É de importância fundamental que tenhamos sucesso em accionar

mecanismos que levarão à substituição total do actual sistema fóssil / nuclear por um novo sistema energético, baseado nas diversas formas de energia renováveis.

É opinião generalizada que aumento das fontes energéticas não renováveis na nossa matriz energética conduzirá a um inexorável desastre ecológico.

A força motriz para esta transição será a motivação e educação da sociedade. A Escola é o local ideal para se levar a cabo este tipo de educação, aliando-se a formação científica à formação do cidadão. Neste sentido o professor de Física poderá intervir, facilitando uma mudança de atitude, face à conservação dos recursos naturais, contribuindo para melhorar as condições ambientais e sociais.

Tendo em vista a preparação de jovens cientificamente literados e que o novo programa do 10º ano de Física se desenvolve em torno da compreensão da Lei da Conservação de Energia, permitindo o enquadramento de diversos conceitos, numa perspectiva de educação ambiental, este estudo assenta fundamentalmente na utilização da energia solar, como fonte de energia primária para a pilha de combustível. Deste modo, pretende-se estudar e construir uma unidade autónoma de produção de energia eléctrica totalmente baseada na energia solar, não fazendo uso de qualquer fonte poluente. Assim, a solução encontrada consiste na produção de hidrogénio, através de um electrolizador alimentado por um painel fotovoltaico. O hidrogénio armazenado, quando solicitado, é utilizado para produzir energia eléctrica numa pilha de combustível.

1.2 Revisão bibliográfica acerca do trabalho experimental

Apesar de presentemente os programas enfatizarem a realização de experiências por parte dos alunos, são ainda muitos os professores que continuam com as práticas tradicionais expositivas. Rosenshine & Frust (1971), citados por Costa (1989), consideraram esta atitude como de não plasticidade ou rigidez das estratégias de ensino, enquanto Alonso (1994) refere que “Physics teachers are more conservative than the conservation laws” (Alonso, 1994, 13-4(G)). Por outro lado, quando se recorre a actividades laboratoriais, estas não são desenvolvidas da melhor forma, já que servem apenas para ilustrar uma situação e não como um meio de promover a aquisição, compreensão e aplicação de conteúdos programáticos e de processos cognitivos e metacognitivos. Sobre esta temática Fonseca, (1996) refere a falta de cenários onde impere a investigação laboratorial, ou outras estratégias de ensino que enfatizem competências e processos de pensamento científico, como o trabalho de equipa, o tratamento interdisciplinar de temas, ou a ênfase na resolução de problemas reais, na procura, interpretação e análise reflexiva da informação.

Ora, face às características acentuadamente tecnológicas da maioria das sociedades actuais, onde se pode incluir a nossa, e face à influência crescente da Ciência e da Tecnologia na configuração das condições de vida da nossa Sociedade, a educação em Física tem de ser equacionada como uma forma de contribuir para cidadãos esclarecidos, isto é, com capacidade de aprender, de raciocinar, de resolver problemas, de pensar criativamente e criticamente, para que, conscientes das potencialidades e dos limites do conhecimento científico e tecnológico, possam, não só tirar partido da vasta aparelhagem em que assenta a vida quotidiana actual, como também ter uma actuação

cientificamente esclarecida e racional na gestão de recursos, na preservação do ambiente e da qualidade de vida e nas decisões que envolvam aspectos científicos ou tecnológicos. (NSES, 1996)

Naturalmente que isto requer, da parte dos professores, conhecimento dos conteúdos das teorias da aprendizagem e da psicologia da adolescência, bem como das alternativas pedagógicas e de avaliação em educação científica e ainda que detenham conhecimento científico conceptual e processual. (Dana, Lunetta, Fonseca, Campbell, 1998)

A reflexão que tem vindo a ser desenvolvida a partir dos anos 80, à escala internacional, no âmbito da Didáctica das Ciências, sobre as finalidades da educação científica dos jovens levou a que se acentuem as perspectivas mais culturais sobre o ensino das ciências. O seu objectivo é a compreensão da Ciência e da Tecnologia, das relações entre uma e outra e das suas implicações na sociedade e, ainda, do modo como os acontecimentos sociais se repercutem nos próprios objectos de estudo da Ciência e da Tecnologia. Este tipo de ensino privilegia o conhecimento em acção e é conhecido por “ensino CTS” (Ciência – Tecnologia - Sociedade). Em muitos casos generaliza-se, referindo-se mesmo “ensino CTS-A” (Ciência – Tecnologia – Sociedade - Ambiente). Nesta perspectiva, não é necessário exigir aos professores que ensinem conteúdos cada vez mais alargados, mas sim que “ensinem menos para ensinar melhor” (AAAS, 1995), isto é, “ensinar melhor o que é essencial, central, verdadeiramente importante, omitindo o que é acessório; ensinar melhor as relações com outros domínios do saber; ensinar melhor a pensar e, sobretudo, ensinar melhor a aprender” (Caldeira, Bello, San-Bento, Pina, 2000). Concentrando-se em menos temas, os professores podem introduzir as ideias gradualmente, numa variedade de contextos, aprofundando-as e alargando-as à medida que os estudantes amadurecem.

1.3 Objectivos

O presente trabalho centra-se especificamente no estudo e concepção de uma pilha de combustível e de uma célula fotovoltaica, no sentido de promover a compreensão das leis e princípios que as regem, assim como das suas aplicações tecnológicas. Pretende ainda tornar o ensino da Física motivador e actualizado procurando articulá-lo com outros domínios do saber. Em suma, o objectivo último deste estudo é o de tentar contribuir para a melhoria da aprendizagem científica de um maior número de alunos.

Com o crescimento vertiginoso das necessidades energéticas da população mundial, estimada em mais de 6 biliões de pessoas, e face às previsões alarmantes referentes à exaustão dos recursos petrolíferos e aos problemas de poluição, o homem tem-se voltado para a natureza em busca de formas de energia alternativas não poluentes, para, num futuro próximo, poder manter e melhorar a sua qualidade de vida.

A crise energética dos anos 70, levou os países mais desenvolvidos a acelerarem as suas pesquisas na obtenção de novas tecnologias alternativas, tendo a energia solar mostrado ser, sem qualquer dúvida, a mais promissora. A energia solar é uma fonte que está constantemente a ser reabastecida, é gratuita e não causa poluição.

A dependência dos países em relação às empresas de produção e distribuição de energia, a necessidade de gerir de forma sustentada os recursos energéticos e de contribuir para um ambiente menos poluído, são aspectos relevantes que os alunos deverão entender como factores dinamizadores de ideias que conduzem ao desenvolvimento de outros modos de produção de energia, através de fontes renováveis. Nesta perspectiva, o estudo e concepção do sistema atrás descrito, parece pertinente, dado as características do clima do Algarve, em que o Sol se encontra descoberto a maior parte do ano, condição essencial para um bom rendimento dos painéis

fotovoltaicos. O seu estudo experimental permitirá ao aluno compreender melhor as vantagens e desvantagens deste método de produzir energia eléctrica. Ainda, tendo em conta o que atrás foi referido, em termos académicos, este estudo revela-se promissor, quer na sua perspectiva científica quer na pedagógica.

Capítulo II – Natureza e propagação da energia radiante

2.1 Natureza da Radiação

Todo o corpo material cuja temperatura absoluta é diferente de zero emite para o espaço exterior energia radiante - "Princípio de Prévost". A energia radiante propaga-se sob a forma de ondas electromagnéticas com um campo eléctrico e um campo magnético associados (Fig. 2.1).

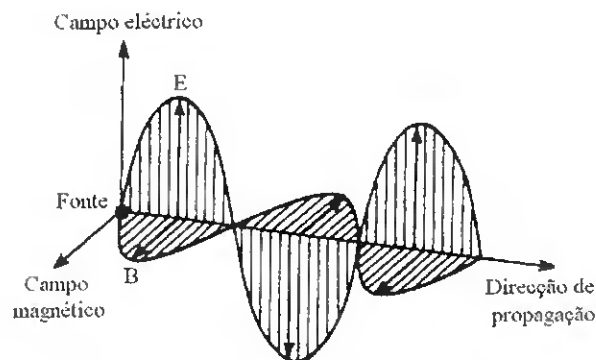


Figura 2.1 – Onda electromagnética com o campo eléctrico (E) e o campo magnético (B), associados.

A propagação da energia radiante não exige a existência de um meio material de suporte e pode, portanto, propagar-se no espaço desprovido de matéria.

A energia radiante é caracterizada pela frequência, ν , ou conhecidas as características do meio de propagação, pelo seu comprimento de onda, λ .

A radiação electromagnética tem características ondulatórias e propaga-se no vazio com uma mesma velocidade, c , que não depende do comprimento de onda, e que

tem o valor de $2,9998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Por isso, entre o comprimento de onda, λ , e a frequência, ν , existe uma relação única e bem definida, dada pela expressão:

$$\lambda \nu = c \tag{2.1}$$

A forma de radiação electromagnética que nos é mais comum é a luz visível. É uma banda estreita do espectro em que a energia radiante produz a sensação de luz quando atinge a retina. Compreende a região entre 0,430 e 0,760 μm . Esta banda é chamada espectro visível, que muitas vezes é conhecido por espectro óptico, o que não deve ser confundido com o espectro electromagnético, muito mais vasto, do qual, o espectro visível é apenas uma pequena parte (Fig. 2.2).

Max Planck enunciou a teoria dos quanta segundo a qual a emissão da energia radiante se faz de forma descontínua o que implica a existência de uma estrutura granular com "grânulos de energia" a que chamou "quanta", plural de "quantum".

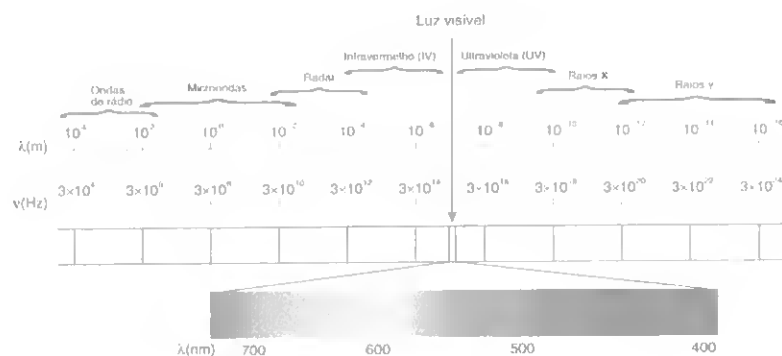


Figura 2.2 – O espectro electromagnético. Em baixo faz-se o desdobramento da região do visível do espectro.

A Teoria de Planck admite que um oscilador de frequência fundamental ν , aumenta a sua energia de forma descontínua, por quantos, $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots, nh\nu$ múltiplos da energia de um quantum, que é $h\nu$ (h é a constante universal de Planck e cujo valor mais provável é: $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$).

A energia de um quantum de luz, que se designa também por fóton, é o produto da frequência da luz, ν , pela constante de Planck, h , isto é: $E = h\nu$. Como no vácuo $\nu\lambda = c = \text{const.}$ conclui-se que, quanto menor for o comprimento de onda, λ , maior será a sua frequência, ν , e portanto, mais elevado é o conteúdo de energia do respectivo fóton.

O espectro electromagnético é muito extenso, e por isso é subdividido em secções. O conhecimento desta divisão do espectro electromagnético é essencial para este estudo. A divisão do espectro pode ser feita em função da frequência, comprimento de onda ou energia do fóton.

2.2 Leis fundamentais

2.2.1 Definições

- Fluxo radiante (Φ) é a taxa de emissão de energia radiante, E ,

$$\Phi = \frac{dE}{dt} \quad (2.2)$$

e exprime-se em $\text{J.s}^{-1} = \text{W}$.

- Densidade de fluxo da radiação, ou irradiância, F , representa a quantidade diferencial de energia radiante que atravessa $d\sigma$, por unidade de área e unidade de tempo.

$$F = \frac{dE}{d\sigma dt} \quad (2.3)$$

e exprime-se em W.m^{-2} .

- Densidade de fluxo da radiação monocromática, ou irradiância monocromática $F(\lambda)$ representa a quantidade diferencial de energia radiante de comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$, que atravessa $d\sigma$, por unidade de área, unidade de c.d.o. e unidade de tempo.

$$F(\lambda) = \frac{dE(\lambda)}{d\sigma d\lambda dt} \quad (2.4)$$

e pode exprime-se, por exemplo em $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\mu\text{m}$.

- Intensidade da radiação ou radiância, I , representa a quantidade diferencial de energia radiante, dE , que atravessa um elemento de superfície $d\sigma$, confinada ao ângulo sólido elementar $d\Omega$, no intervalo de tempo dt , por unidade de área normal a $d\Omega$, por unidade de ângulo sólido e por unidade de tempo. Se for θ o ângulo de $d\Omega$ faz com a normal a $d\sigma$, a radiância I é dada por:

$$I = \frac{dE}{d\sigma \cos\theta d\Omega dt} \quad (2.5)$$

e exprime-se em Watt por metro quadrado por esteradiano $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{St}^{-1}$.

- Intensidade monocromática da radiação ou radiância monocromática $I(\lambda)$ representa a quantidade diferencial de energia radiante $dE(\lambda)$, de comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$, que atravessa um elemento de superfície $d\sigma$, confinada ao ângulo sólido elementar $d\Omega$, no intervalo de tempo dt , por unidade de comprimento de onda, por unidade de área normal a $d\Omega$, por unidade de ângulo

sólido e por unidade de tempo. Se for θ o ângulo de $d\Omega$ faz com a normal a $d\sigma$, a radiância $I(\lambda)$ é dada por:

$$I(\lambda) = \frac{dE(\lambda)}{d\sigma \cos\theta d\Omega d\lambda dt} \quad (2.6)$$

e pode exprime-se, por exemplo em $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Sr}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

2.2.2 *Corpo negro*

Um conceito amplamente usado no estudo da radiação electromagnética, é o de corpo negro. Este define-se como um corpo ideal que absorveria integralmente toda a radiação de todos os comprimentos de onda que nele incidisse.

O corpo negro constitui um caso limite, ideal, em que a absorvidade, $a(\lambda)$, é igual a 1, enquanto que a reflectividade, $r(\lambda)$, e a transmissividade, $\tau(\lambda)$, são nulas, qualquer que seja o comprimento de onda.

Se a absorvidade de um corpo for nula, $a(\lambda) = 0$, então estamos na presença de um corpo branco.

Se a absorvidade de um corpo estiver entre a do corpo branco e a do corpo negro, ou seja, compreendida entre zero e a unidade, diz-se que se trata de um corpo cinzento.

Os corpos reais podem comportar-se como um corpo negro, branco ou cinzento conforme o comprimento de onda, mas o corpo cinzento é em geral o melhor modelo para os corpos reais.

2.2.3 Lei de Kirchhoff

Um corpo negro é aquele em que a absorvidade é 1, contudo, de uma maneira geral, um corpo real não se comporta de tal modo, isto é, também reflecte e transmite radiação. Nestes termos, para um feixe de intensidade monocromática, $I(\lambda)$, que incide num corpo, parcialmente opaco para essa radiação, podemos escrever:

$$a(\lambda) + r(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad (2.7)$$

Onde $a(\lambda) = \frac{I_a(\lambda)}{I(\lambda)}$ é a absorvidade, $r(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I(\lambda)}$ é a reflectividade, $\tau(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I(\lambda)}$ é a transmissividade e $I_a(\lambda)$, $I_r(\lambda)$ e $I_t(\lambda)$ são, respectivamente, as radiâncias absorvida, reflectida e transmitida.

O físico alemão Kirchhoff mostrou que para uma dada temperatura e comprimento de onda, nas condições de equilíbrio termodinâmico, a razão entre o poder emissivo e a absorvidade para qualquer substância é constante e portanto independente da sua natureza.

$$\frac{e(\lambda)}{a(\lambda)} = f(\lambda, T) \quad (2.8)$$

onde, $e(\lambda)$ representa a irradiância específica monocromática, de comprimento de onda λ , emitida pelo corpo, ou seja, o poder emissivo do corpo para o comprimento de onda λ .

Por definição, o valor máximo que a absorvidade, $a(\lambda)$, pode tomar é a unidade e o corpo negro é aquele em que a absorvidade é igual a um para todos os comprimentos

de onda. Assim, $f(\lambda, T)$ é igual ao poder emissivo do corpo negro, que representamos por $B(\lambda, T)$:

$$f(\lambda, T) = \frac{B(\lambda, T)}{1} \Rightarrow \frac{e(\lambda)}{a(\lambda)} = B(\lambda, T) \quad (2.9)$$

Para um corpo real a absorvidade é inferior a 1, logo $e(\lambda) < B(\lambda, T)$, isto é, o poder emissivo de um corpo real para um dado comprimento de onda é sempre inferior ao do corpo negro à mesma temperatura.

Para que o corpo real a uma dada temperatura emita energia de determinado comprimento de onda, $e(\lambda) \neq 0$, é necessário que o corpo negro emita energia àquela temperatura, $B(\lambda, T) \neq 0$ e que o corpo real possa absorvê-la, $a(\lambda) \neq 0$.

Se introduzirmos o conceito de emissividade $\varepsilon(\lambda) = \frac{e(\lambda)}{B(\lambda, T)}$ a expressão da lei de Kirchhoff pode tomar a seguinte forma:

$$a(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \quad (2.10)$$

Ou seja, a absorvidade é igual à emissividade. Por isso, se um corpo absorve radiação de uma forma selectiva (absorvente selectivo), também passa a emitir a mesma radiação (emissor selectivo).

2.2.4 Lei de Planck

Para a determinação desta lei, Planck teve que formular uma teoria de troca de energia entre a radiação e a matéria. Como já foi visto, a teoria de Planck admite a existência de osciladores atômicos, que podiam emitir ou absorver energia, de

frequência igual à da sua própria oscilação e de intensidade proporcional ao número de osciladores com a mesma frequência, isto é, para uma dada frequência de oscilação a energia só poderia ser emitida ou absorvida em quantidades de energia múltiplas de um quantum.

Com estas hipóteses, Planck obteve a seguinte expressão analítica para o poder emissivo do corpo negro, $B(\lambda, T)$:

$$B(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (2.11)$$

onde $h = 6,6261 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck e $k = 1,381 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹ é constante de Boltzmann.

A lei de Planck para além de concordar com os resultados experimentais, permitiu deduzir leis que já tinham sido obtidas experimentalmente, nomeadamente as leis de Stefan e do deslocamento de Wien.

2.2.5 Lei de Stefan-Boltzmann

A intensidade total de radiação emitida pelo corpo negro a uma determinada temperatura pode obter-se integrando a equação de Planck para todos os comprimentos de onda,

$$B(T) = \int_0^{\infty} B(\lambda, T) d\lambda = \dots = \frac{2(k\pi)^4}{15h^3c^2} T^4 \quad (2.12)$$

E sendo a radiação do corpo negro isotrópica, isto é, a intensidade é independente da direcção, a densidade de fluxo emitida pode ser calculada, integrando esta emissão para todos os ângulos de um hemisfério cobrindo a superfície emissora:

$$\int B(T) \cos \theta \, d\omega \, da = \frac{2(k\pi)^4}{15h^3c^2} T^4 \, da \quad (2.13)$$

onde θ é o ângulo entre o raio incidente e a vertical, $d\omega = \sin \theta \, d\theta \, d\lambda$ é o ângulo sólido elementar, e da é um elemento de área.

$$\int B(T) \cos \theta \, d\omega \, da = 2\pi B(T) \int_0^{\pi/2} \cos \theta \, \sin \theta \, d\theta \, da = \pi B(T) \, da \quad (2.14)$$

logo a densidade de fluxo emitida é dada por:

$$F_B = \pi B(T) = \sigma T^4 \quad (2.15)$$

onde $\sigma = \frac{2\pi}{15} \cdot \frac{(k\pi)^4}{h^3c^2} = 5,670 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$, é a constante de Stefan-Boltzmann.

Esta lei, foi estabelecida experimentalmente por Stefan e mais tarde justificada teoricamente por Boltzmann.

A lei de Stefan-Boltzmann mostra-nos que a energia total emitida pelo corpo negro, por unidade de área e unidade de tempo é proporcional à quarta potência da temperatura.

2.2.6 Lei do deslocamento de Wien

Derivando a equação de Planck em ordem ao comprimento de onda (λ) e igualando a zero, dado que a função é sempre positiva e nula nos extremos, obtém-se o valor onde $B_\lambda(T)$ assume o valor máximo, ou seja, o comprimento de onda onde é máxima a intensidade da radiação emitida, λ_{\max} .

$$\lambda_{\max} T = A = \text{const.} \quad (2.16)$$

Quando o comprimento de onda, λ , está expresso em micrómetros, μm , e a temperatura, T , em Kelvin, K, A toma o valor de $2898 \mu\text{m.K}$.

A lei do deslocamento de Wien mostra que o comprimento de onda λ_{\max} , onde ocorre o máximo de emissão do corpo negro é inversamente proporcional à temperatura a que se encontra (Fig. 2.3).

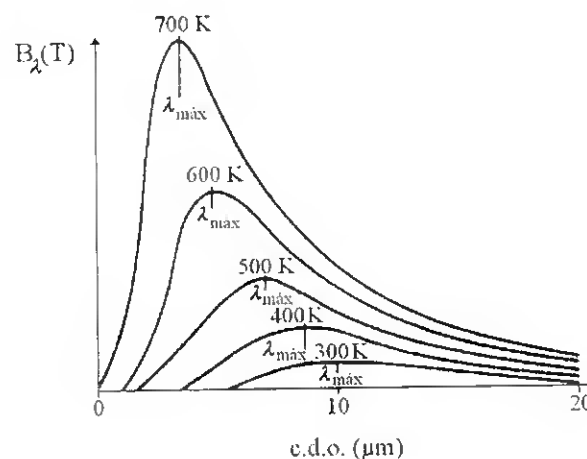


Figura 2.3— Curvas de emissão do corpo negro para várias temperatura. Os máximos das curvas deslocam-se na direcção dos pequenos comprimentos de onda, quando a temperatura da superfície emissora aumenta.

O máximo de radiação solar ocorre no visível para $\lambda_{\max} \cong 0,474 \mu\text{m}$, pelo que a temperatura da superfície do Sol, obtida a partir da lei do deslocamento de Wien

(Temperatura de cor) é da ordem de 6100 K. Por sua vez, a radiação emitida por unidade de comprimento de onda, pela superfície da Terra, com uma temperatura média $T \cong 293$ K, apresenta um pico no infravermelho, $\lambda_{máx} \cong 9,9$ μm .

2.2.2.7 Lei de Beer-Bouger-Lambert

Quando a radiação se propaga num dado meio é em parte absorvida, sendo a sua energia transformada noutra forma de energia. Consideremos um feixe paralelo com intensidade $I(\lambda)$, a atravessar um meio absorvente, mas não difusor, de densidade ρ . A intensidade da radiação emergente da camada de espessura ds , na direcção de propagação é $I(\lambda) + dI(\lambda)$, e:

$$dI(\lambda) = -K_a(\lambda) I(\lambda) \rho ds \quad (2.17)$$

onde $K_{\lambda a}$ é o coeficiente monocromático de absorção em unidades de área por unidade de massa. A integração da equação (2.15) entre $s = 0$ e $s = s_1$, é dada por:

$$I_{s_1}(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-\int_0^{s_1} K_a(\lambda) \rho ds\right) \quad (2.18)$$

Uma lei similar é válida para a difusão. A radiação ao propagar-se num meio, interacciona com as partículas situadas no seu percurso óptico, assim parte da energia incidente de um dado comprimento de onda, é difundida em todas as direcções com o mesmo comprimento de onda. A fracção da radiação difundida é também neste caso,

proporcional à intensidade da radiação incidente $I(\lambda)$, densidade do meio ρ e ao percurso ds :

$$dI(\lambda) = -K_d(\lambda) I(\lambda) \rho ds \quad (2.19)$$

onde $K_d(\lambda)$ é o coeficiente monocromático de difusão.

Considerando que a absorção e a difusão ocorrem simultaneamente, podemos escrever que $K(\lambda) = K_a(\lambda) + K_d(\lambda)$, onde $K(\lambda)$ é chamado coeficiente de extinção.

A transmissividade da atmosfera $\tau(\lambda)$ para um dado comprimento de onda é dada por:

$$\tau(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\left(-\int_0^{\infty} K(\lambda) \rho ds\right) \quad (2.20)$$

onde $K(\lambda)$ é o coeficiente de extinção ao longo do percurso ds na direcção de propagação.

Se considerarmos que o ângulo zenital do Sol é φ :

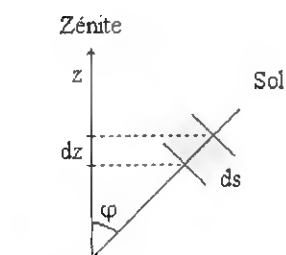


Figura 2.4 – Ângulo zenital do Sol.

então, $ds = dz \sec \varphi$, e a equação (2.1.18) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \tau(\lambda) &= \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp \left(-\sec \varphi \int_0^{\infty} \rho K(\lambda) dz \right) \\ &= \exp \left(-\sec \varphi \Gamma_{\lambda} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde a quantidade:

$$\Gamma_{\lambda} = \left(\int_0^{\infty} \rho K(\lambda) dz \right) \quad (2.22)$$

é chamada espessura óptica espectral.

Pode ainda definir-se o percurso óptico como:

$$u = \int_0^{\infty} \rho dz \quad (2.23)$$

Para um feixe que incide segundo o zénite, $\varphi = 0$ e quando $\Gamma = 1$, vem que $\tau = e^{-1} = 0,37$, ou seja, intensidade $I_{\lambda 0}$ será atenuada em 63%. Se $\Gamma = 2$, vem que $\tau = e^{-2} = 0,14$, ou seja, um decréscimo de intensidade de 86%. Com condições normais na atmosfera (sem nuvens) a espessura óptica espectral é muito menor que 1, mas no caso de existirem nuvens cerradas e escuras, a espessura óptica espectral pode ser muito maior que 1.

Capítulo III – Radiação solar e terrestre

3.1 Espectro solar e constante solar

O Sol emite energia electromagnética, cujos comprimentos de onda (λ) vão de centenas de metros até valores inferiores a 10^{-10} metros. No entanto, 99% da radiação solar que atinge o nosso planeta tem um comprimento de onda entre 0,15 e 4,0 μm , com 9% no ultravioleta ($\lambda < 0,4\mu\text{m}$), 49% no visível ($0,4 < \lambda < 0,8 \mu\text{m}$) e 42% no infravermelho ($\lambda > 0,8 \mu\text{m}$).

O espectro da radiação solar compreende todo o espectro electromagnético desde os raios cósmicos, raios gama (γ) e raios X, até às ondas hertzianas.

A constante solar é definida como a quantidade de radiação solar que incide por unidade de área e por unidade de tempo numa superfície normal à direcção de propagação e situada à distância média entre a Terra e o Sol. O valor constante solar é de 1360 Wm^{-2} .

A figura 3.1 dá-nos a distribuição espectral da radiação solar no topo da atmosfera e ao nível do solo.

O espectro no topo da atmosfera assemelha-se bastante ao espectro dado pela lei de Planck para um corpo negro à temperatura de 6000 K. As áreas escuras representam a absorção da radiação devido aos vários gases quando a propagação se dá verticalmente através da atmosfera, num dia de céu limpo. A restante diferença entre as duas curvas representa a redução da radiação solar devido à difusão.



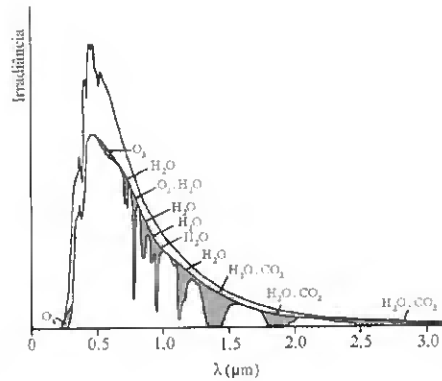


Figura 3.1 – Curvas de irradiância solar no topo da atmosfera na superfície do globo.

3.1.1 Difusão da radiação solar na atmosfera

A radiação ao propagar-se na atmosfera é difundida devido à presença de partículas de natureza variada. A difusão, ao contrário do que sucede com a absorção, não envolve qualquer transformação de energia radiante noutra forma de energia. Não há transformação de energia, nem modificações nas características da radiação, os comprimentos de onda da radiação transmitida depois da difusão são os mesmos da radiação incidente. Embora o comprimento de onda da radiação difundida seja o mesmo, a fase e a polarização podem diferir da radiação incidente.

A energia pode ser reemitida uniformemente em todas as direcções e a difusão é isotrópica, ou pode haver predominio de um direcção, e diz-se que a difusão é anisotrópica.

Como parte da radiação solar é difundida em todas as direcções, incluindo no sentido oposto à propagação, a quantidade de energia radiante que atinge a superfície terrestre é menor. Ou seja, a difusão leva à depleção da radiação solar.

A radiação electromagnética é caracterizada pela existência de um campo eléctrico e de um campo magnético, ortogonais entre si, e normais à direcção de

propagação. As forças originadas pelo campo eléctrico sobre os electrões das moléculas que constituem as partículas difusoras, acelera-os. Os electrões acelerados emitem uma radiação modelada pelas características do campo eléctrico da radiação incidente, mas com uma direcção de propagação que pode ser diferente da incidente. E assim, a frequência da radiação transmitida é igual à da radiação incidente.

O fenómeno da difusão ocorre para todas as partículas da Natureza, quer tenham as dimensões de um electrão ou de um planeta.

Para a análise do fenómeno da difusão é conveniente definir o parâmetro α :

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (3.1)$$

onde: $2\pi r$ - perímetro médio das partículas

λ - comprimento de onda da radiação

Quando $\alpha < \frac{0,6}{n}$, onde n é o índice de refacção do meio, aplica-se a teoria da

difusão de Rayleigh. Nesta teoria Rayleigh demonstrou que o coeficiente de difusão k_d é directamente proporcional à quarta potência de α , ou seja, é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda. Deste modo, quanto menor comprimento de onda da radiação mais intensa é a difusão.

Logo, podemos concluir que a radiação azul do espectro solar é muito mais difundida do que a radiação vermelha. Por consequência, se um feixe de luz “branca” fica sujeito à difusão, a parte que é mais transmitida será avermelhada, já que a difusão dispersa predominantemente o azul e outras radiações de pequenos comprimentos de onda.

É por isso que a cor do céu é azulada, visto que o azul é a radiação que é mais difundida pelas moléculas do ar. Por outro lado, quando o Sol está próximo do horizonte a luz solar tem de atravessar uma grande espessura de atmosfera para atingir a superfície do globo. Assim, ao nascer e pôr-do-Sol o céu apresenta colorações avermelhadas pois a difusão “eliminou” a maioria das radiações de pequeno comprimento de onda (azul, verde, etc).

Quando $\frac{0,6}{n} < \alpha < 10$ tem que se recorrer à teoria de Mie para explicar a difusão. Para estes valores de α o coeficiente de difusão apresenta uma menor dependência do comprimento de onda. A teoria de Mie da difusão é mais geral e engloba a teoria Rayleigh e, como casos limites, a óptica geométrica.

Para valores de $\alpha > 10$ pode-se começar a pensar em termos de fenómenos de óptica geométrica. Mas na realidade tudo é difusão.

3.1.2 Absorção da radiação solar na atmosfera

A absorção é um processo em que a energia radiante é convertida noutra forma de energia, que quase sempre é o calor, podendo ocasionalmente conduzir a outro tipo de radiação.

Para um corpo negro toda a energia radiante de todos os comprimentos de onda que nele incide é absorvida. A maioria dos corpos reais já não se comporta desse modo, são absorventes para radiações de um dado comprimento de onda e transparentes para outros comprimentos de onda. Isto significa que a maioria dos corpos reais são absorventes selectivos, em que a absorvidade varia com o comprimento de onda da radiação incidente.

3.1.2.1 Os absorventes da atmosfera e espectros de absorção

Os absorventes gasosos mais importantes da atmosfera são: o oxigênio (O_2), o ozono (O_3), o dióxido de carbono (CO_2), o vapor de água (H_2O), azoto (N_2) e os seus óxidos (N_2O , NO_2), e o metano (CH_4) (Fig. 3.2).

A radiação com comprimento de onda menor que $0,3 \mu\text{m}$ (ultravioleta e raios X) é praticamente absorvida na alta atmosfera (20 Km) pelo O_3 , O_2 , O e N_2 . A ionização devida aos raios X e ao ultravioleta de pequeno comprimento de onda, ocorre em níveis muito elevados formando e mantendo a ionosfera. Abaixo dos 40 Km na estratosfera a absorção da radiação solar é devida ao O_2 e ao O_3 , principalmente no ultravioleta próximo. A combinação de todos estes absorventes explica o corte abrupto no espectro para um comprimento de onda inferior a $0,3 \mu\text{m}$ da radiação solar.

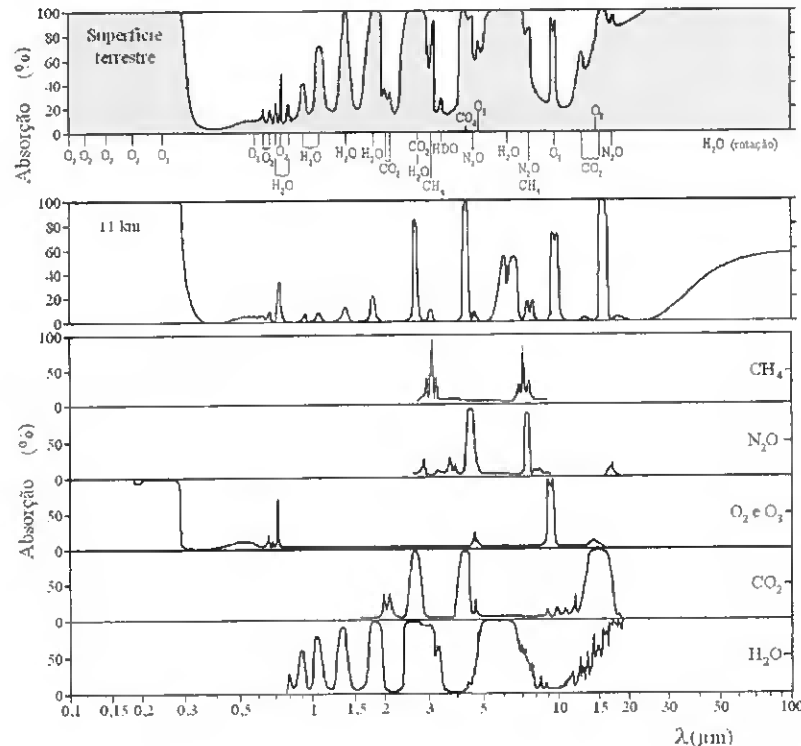


Figura 3.2 – Espectro de absorção da radiação solar para os vários comprimentos de onda à superfície da Terra e a 11 km de altitude e os espectros de absorção dos principais gases absorventes da atmosfera (Gort e Peixoto, 1992).

O ozono (O_3) é um dos mais importantes constituintes da estratosfera que absorve a radiação ultravioleta. É formado na estratosfera e na mesosfera por processos fotoquímicos e tem a sua concentração máxima entre 20 e 25 Km de altitude. O espectro de absorção do ozono tem uma banda de absorção forte entre 0,23 e 0,32 μm (banda de Hartley) que Fabry e Buissen (1930) mostraram ser responsável pelo fim brusco do espectro solar em 0,292 μm , em espectrogramas obtidos até 11 km de altitude da atmosfera, o que representa uma perda de cerca de 2% na intensidade inicial da radiação solar. Observa-se também uma banda de fraca absorção entre 9 e 10,5 μm , centrada em 9,6 μm , e uma outra centrada em 15 μm .

Na troposfera, a absorção da radiação solar é bastante fraca e ocorre na região do visível e do infravermelho próximo ($0,55\mu\text{m} < \lambda < 4,0\mu\text{m}$) do espectro, devido principalmente ao H_2O e ao CO_2 .

O espectro de absorção do dióxido de carbono apresenta uma primeira banda de forte absorção, mas muito estreita em 4,3 μm , uma outra mais fraca, mas larga, apresentando vários picos em 9, 10 e 11 μm , e finalmente, uma banda que se estende de 14 a 16 μm com uma absorção média muito intensa.

O espectro de absorção do vapor de água apresenta além de três riscas, três bandas centradas em 1,37 μm , em 1,84 μm e em 2,66 μm ; uma banda muito forte em 6,26 μm ; e uma muito extensa, que começa em cerca dos 9 μm e se estende no infravermelho.

Além destes absorventes que são os mais importantes devemos considerar ainda a absorção do monóxido de carbono (CO) com uma banda de forte absorção em 4,7 μm , do metano (CH_4) e dos óxidos de azoto (N_2O e NO_2) com bandas de absorção em 7,8 e 8,6 μm .

Contudo, a atmosfera é transparente na região do visível entre 0,3 e 0,7 μm . À medida que o comprimento de onda aumenta temos uma sequência de bandas marcadamente absorventes alternando com regiões relativamente transparentes.

3.2 Radiação terrestre

A absorção da radiação solar de pequeno comprimento de onda pela atmosfera e pela superfície terrestre leva ao seu aquecimento. Sabe-se desde Prévost (1790) que todo o corpo emite energia radiante, cujas características dependem, fundamentalmente da sua temperatura absoluta. É por isso que a Terra, a atmosfera, os oceanos e os continentes, emitem para o espaço radiação própria de acordo com a sua temperatura. Esta localiza-se no domínio do infravermelho do espectro electromagnético.

O Sol tem uma temperatura à superfície de aproximadamente 6000 K, e pode-se aceitar que o Sol se comporta como um corpo negro a essa temperatura, emitindo assim a maior parte da sua radiação no intervalo espectral de 0,2 a 4 μm , ao passo que a Terra tem uma temperatura efectiva de aproximadamente de 255 K, comportando-se como um corpo negro a essa temperatura e emitindo principalmente no intervalo da região espectral de 4 a 40 μm (radiação de grande comprimento de onda) (Fig. 3.3). Assim a radiação de pequeno comprimento de onda absorvida pela Terra é reemitida para o espaço como radiação de grande comprimento de onda.

As trocas de energia entre a Terra e o espaço exterior são praticamente todas feitas através da transferência de radiação electromagnética.

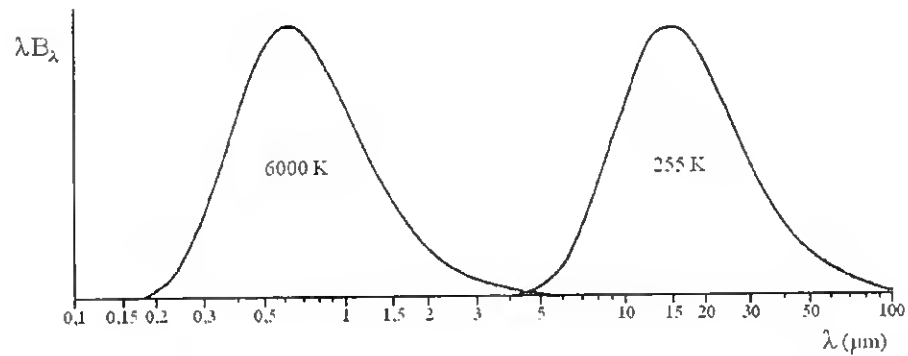


Figura 3.3 – Curvas do espectro do corpo negro para a radiação solar e para a radiação terrestre (Gort e Peixoto, 1992).

3.2.1 Absorção da radiação pelos gases

Um átomo só pode existir em certos e definidos estados energéticos E_1, E_2, \dots, E_n , os quais são determinados de acordo com certas regras de quantificação.

A frequência da radiação emitida por um átomo é dada pela relação:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} \quad (3.2)$$

em que E_1 e E_2 representam as energias dos estados inicial e final e h é a constante universal de Planck ($h = 6,6261 \times 10^{-34}$ J.s).

A frequência (ν) e o comprimento de onda (λ) da radiação emitida estão relacionadas pela expressão, $\nu\lambda = c$, em que c é a velocidade de propagação da radiação.

Max Planck enunciou a teoria dos quanta segundo a qual a emissão da energia radiante se faz de forma descontínua o que implica a existência de uma estrutura granular com "grânulos de energia" que se chamam quanta. A teoria de Planck admite

que um oscilador de frequência fundamental ν , aumenta a sua energia de forma descontínua por quantos $h\nu, 2h\nu, 3h\nu \dots nh\nu$, múltiplos da energia de um quantum, que é $h\nu$. A energia de um quantum de luz, que se designa também por *fotão*, é o produto da frequência da luz, ν , pela constante de Planck, h , isto é: $E=h\nu$.

Num átomo ou numa molécula há a considerar um número relativamente elevado de estados de energia, que formam um discreto. O estado a que corresponde o valor mínimo de energia diz-se fundamental (*ground state*). Quando a energia de um átomo ou molécula variam, só o podem fazer por um processo descontínuo, passando para outro dos estados permissíveis de energia.

Como os valores possíveis da energia constituem um conjunto discreto, o espectro de emissão de um gás monoatômico para valores muito baixos de pressão (percurso livre muito grande) será constituído por um conjunto discreto de frequências.

Os átomos simples como o do hidrogénio têm apenas alguns "estados de energia" permissíveis e os espectros correspondentes são constituídos por algumas riscas bem separadas. Os átomos mais complexos têm espectros com muito mais riscas.

Os estados de energia num átomo ocorrem em níveis de energia relativamente elevados, e é por isso que as riscas correspondem a frequências elevadas e são mais comuns no ultravioleta, visível e no infravermelho próximo.

Por exemplo, o hidrogénio quando previamente excitado, só emite em determinados comprimentos de onda.

A figura 3.4 mostra os diferentes níveis de energia para o electrão do átomo de hidrogénio e as transições que se podem verificar com emissão de fotões. As radiações ultravioletas (série de Lyman) resultam de transições para o nível $n=1$ de níveis superiores. As radiações visíveis (série de Balmer) resultam de transições descendentes

para o nível $n=2$. As radiações infravermelhas (série de Paschen, série de Brackett e série de Pfund) são transições respectivamente para os níveis $n=3$, $n=4$ e $n=5$.

Para obter a frequência correspondente à transição usa-se a expressão de Balmer:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{3.4}$$

com $n_2 > n_1$ e $n=1,2,3,\dots$ sendo R a constante de Rydberg que para o hidrogénio tem o valor de $3,29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

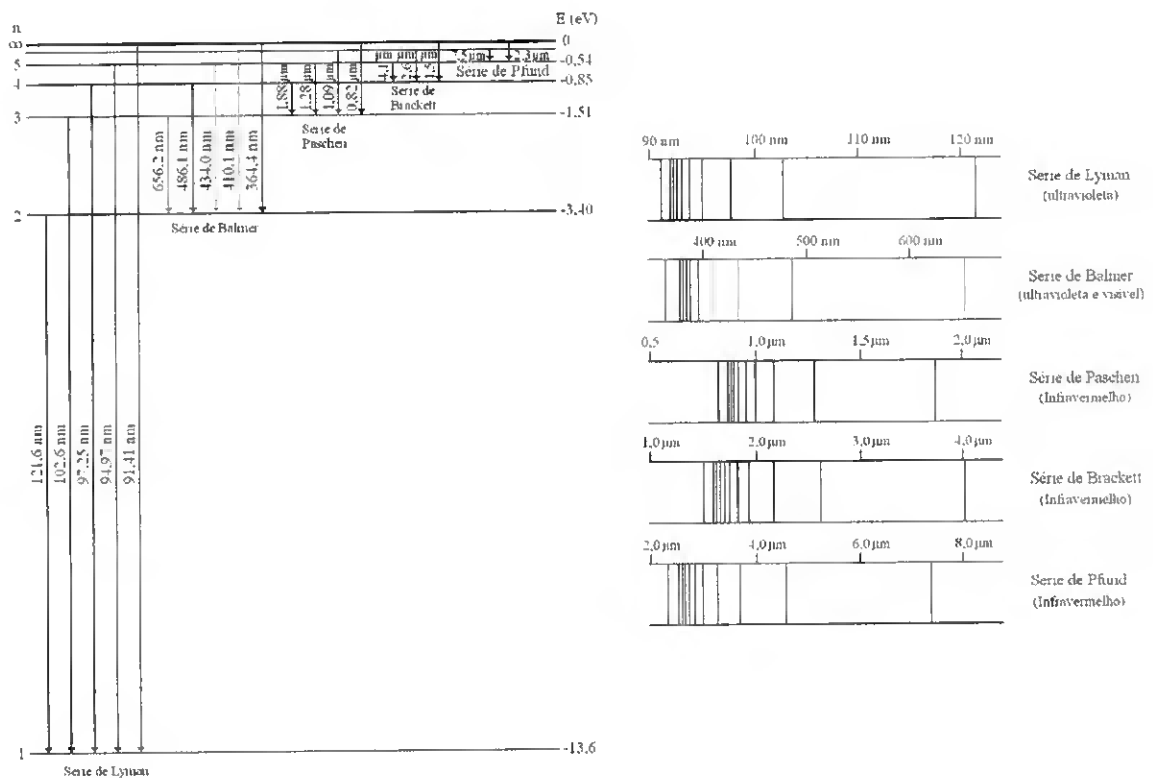


Figura 3.4 – Níveis de energia e transições responsáveis pelo espectro de emissão do átomo de hidrogénio.

A absorção constitui o fenómeno inverso. A energia absorvida, $h\nu$, é completamente usada numa transição de energia de um estado mais baixo para um estado mais elevado.

A absorção e a emissão nos gases poliatômicos são mais complexas do que nos gases monoatômicos (para os quais só as energias electrónicas são quantificadas) porque uma molécula pode ter uma certa energia, resultante da vibração dos átomos que a compõem em torno das suas posições médias, ou como um resultado da rotação do conjunto que constitui a molécula em torno do seu centro de massa. Estas energias também são quantificadas, isto é, nem todas as amplitudes são permitidas, nem todas as velocidades são possíveis. Os níveis possíveis de vibração ou de rotação são discretos e estão separados por saltos finitos de energia:

$$h\nu = (E_{el_1} + E_{v_1} + E_{r_1}) - (E_{el_2} + E_{v_2} + E_{r_2}) \quad (3.3)$$

A emissão (libertação) ou absorção (consumo) de energia requerem uma energia excitadora de frequência apropriada (Fig. 3.5).

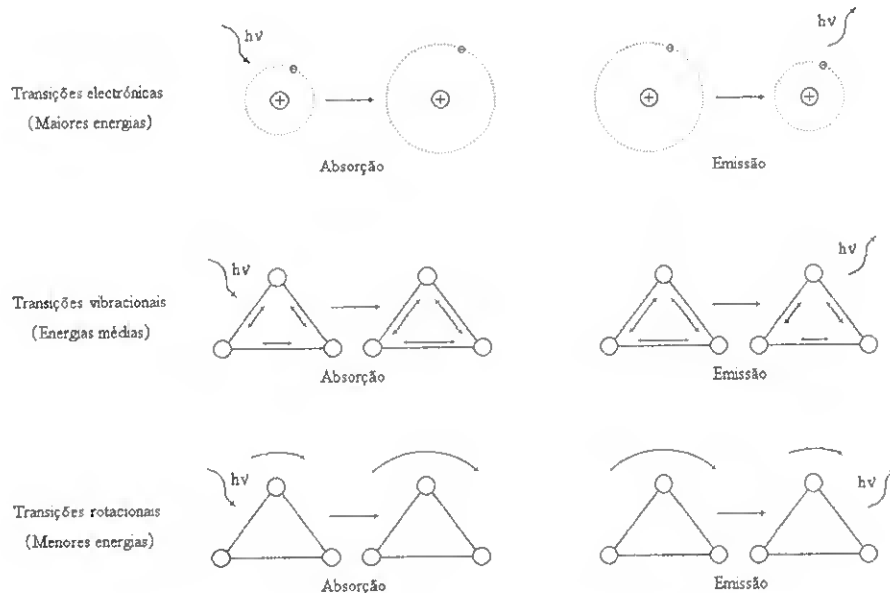


Figura 3.5 – Transições energéticas.

Na verdade, a energia emitida ou absorvida numa dada transição varia entre frequências afastadas e não se confina a um domínio infinitesimal, porque os níveis

energéticos das moléculas não são iguais; por exemplo, a colisão entre as moléculas de um gás, perturba os níveis normais de energia mais ou menos intensamente, provocando uma banda limitada de emissão ou absorção.

As maiores energias (frequências mais elevadas, menores comprimentos de onda) estão associadas a transições electrónicas, por isso as frequências de emissão e absorção relacionadas com estes processos estão predominantemente no domínio dos raios X, ultravioleta e visível.

As energias médias estão associadas às transições vibracionais, por isso são predominantes no infravermelho próximo e infravermelho.

As menores energias estão associadas às transições rotacionais, por isso são predominantes na região infravermelha afastada, no domínio das microondas e nas ondas de VHF e UHF.

$$|E_{e_1} - E_{e_2}| \gg |E_{v_1} - E_{v_2}| \gg |E_{r_1} - E_{r_2}| \quad (3.5)$$

Mas é claro que os tipos puros de transições se combinam. Suponhamos um conjunto de moléculas submetidas a uma transição vibracional, que originará uma absorção no infravermelho. Ao mesmo tempo as moléculas podem ter momento de rotação e por isso sujeitas a transições energéticas rotacionais. Todos os estados de rotação têm o mesmo estado de vibração, logo a "risca" vibracional sobrepõem-se "riscas" rotacionais e o conjunto é uma banda rotação-vibração.

As moléculas, conforme a sua estrutura, têm um ou mais eixos de rotação e os átomos podem vibrar com um certo número de modos. Destes dois efeitos combinados resulta a "estrutura fina" (número elevado de riscas muito próximas).

Por outro lado, como resultado da presença de muitas moléculas, os estados de energia duma dada molécula alteram-se ligeiramente devido às interações entre elas,

desviando-se dos valores teóricos. A energia adicional no caso dos gases é essencialmente de translação, que não é quantificada. As variações da energia de translação ocorrem apenas como resultado de colisões e por isso é possível para as moléculas que radiem energia, emitirem na colisão energia com frequência ligeiramente diferente da que corresponde a uma dada variação de energia rotacional, por exemplo. A variação da energia rotacional é muito maior do que a da energia de translação e portanto o resultado final será apenas produzir um “alargamento” da risca espectral - alargamento de pressão - porque como se sabe o número de choques é directamente proporcional à pressão. Os efeitos da temperatura são relativamente menores porque o número de choques é inversamente proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta.

No caso de sólidos e líquidos as moléculas estão muito próximas e por isso os campos de forças de interacção provocarão um aumento no domínio das frequências para os estados de energia. Daqui resulta virtualmente um espectro contínuo de absorção e de emissão.

Os principais gases diatómicos da atmosfera são o oxigénio e o azoto, que não têm bandas vibracionais ou rotacionais porque nenhum deles tem “dipolos” permanentes ou oscilantes.

As bandas de absorção de maior importância nos processos de transferência da radiação infravermelha são as das moléculas triatómicas: a água (H_2O), o dióxido de carbono (CO_2) e o ozono (O_3) (Fig. 3.6).

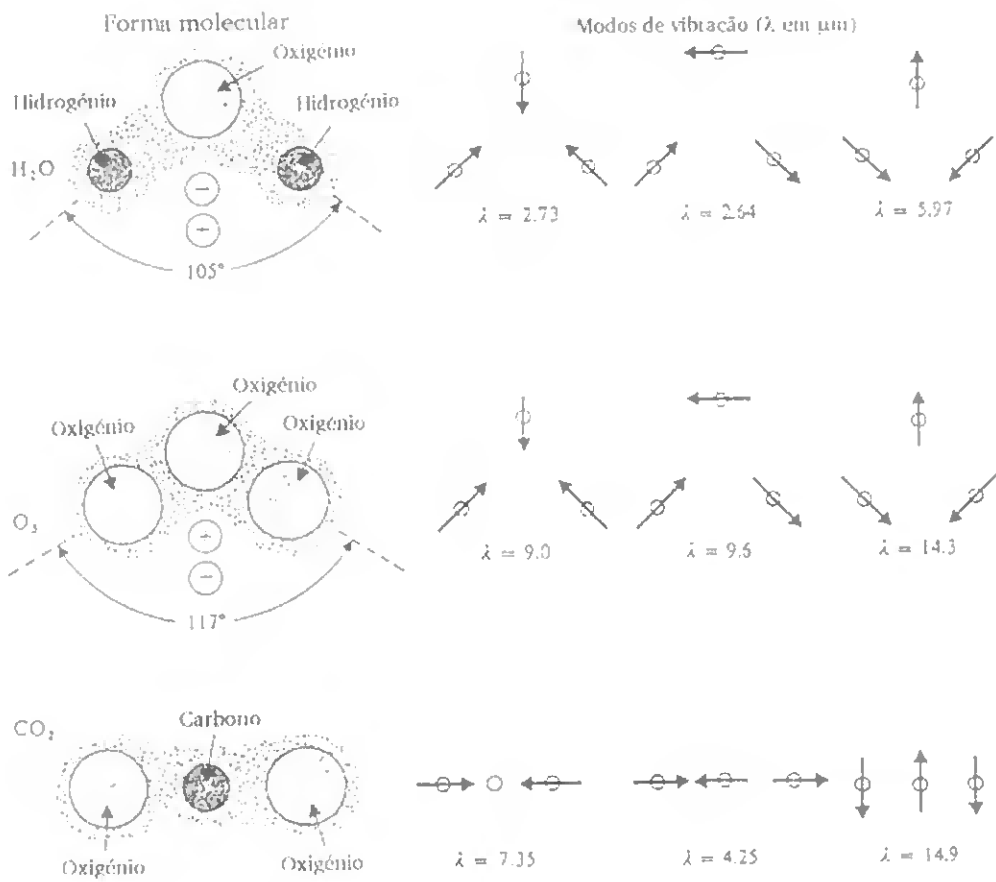


Figura 3.6 – Modos de vibração para a água, ozono e dióxido de carbono. As setas indicam a velocidade dos núcleos em vibração, no momento em que passam pelos seus pontos de equilíbrio. O respectivo valor de λ indica o comprimento de onda do fóton que pode excitar esse modo.

3.3 Equação de transferência

Consideremos um feixe de radiação monocromático $I(\lambda)$ que atravessa a atmosfera e que vai interagir com as moléculas dos gases e com as partículas em suspensão existentes na atmosfera. A variação da intensidade monocromática $dI(\lambda)$, ao atravessar uma camada de atmosfera de densidade ρ e de espessura ds , na direcção de propagação (θ, φ) , nas condições de equilíbrio termodinâmico local, é devida a:

- Absorção da radiação pelos gases e partículas em suspensão, que como já vimos é dada por:

$$dI(\lambda) = -K_a(\lambda) I(\lambda) \rho ds \quad (3.6)$$

onde, $K_a(\lambda)$ é o coeficiente de absorção.

- Difusão da radiação pelos gases e partículas em suspensão, que como já vimos é dada por:

$$dI(\lambda) = -K_d(\lambda) I(\lambda) \rho ds \quad (3.7)$$

onde, $K_d(\lambda)$ é o coeficiente de difusão.

- Incremento da intensidade do feixe devida à emissão térmica na direcção de propagação do feixe, (consequência da lei de Kirchhoff, $\epsilon_\lambda = a_\lambda$), e é dada por:

$$dI(\lambda) = -K_d(\lambda) B(\lambda, T) \rho ds \quad (3.8)$$

onde, $B(\lambda, T)$ é o poder emissivo do corpo negro para um dado comprimento de onda, tendo em conta a sua temperatura.

- Incremento da intensidade do feixe devido à difusão da radiação proveniente de outras direções:

$$dI(\lambda) = K_d(\lambda) J(\theta, \varphi) \rho ds \quad (3.9)$$

onde:

$$J(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\theta, \varphi) \Psi(\theta', \theta, \varphi', \varphi) d\Omega' \quad (3.10)$$

e Ψ é uma função que descreve a distribuição angular do campo da radiação difundida (função de fase).

Adicionando, as interações referidas obtemos a equação geral de transferência.

$$\begin{aligned} dI(\lambda) = & -K_a(\lambda) I(\lambda) \rho ds - K_d(\lambda) I(\lambda) \rho ds + \\ & + K_a(\lambda) B(\lambda, T) \rho ds + K_d(\lambda) J(\theta, \varphi) \rho ds \end{aligned} \quad (3.11)$$

Devido às heterogeneidades existentes na distribuição dos compostos na atmosfera, torna-se impossível representar analiticamente todas as grandezas, o que obriga a recorrer a aproximações. Por exemplo na transferência da radiação infravermelha na atmosfera, considera-se desprezável a difusão da radiação, ficando a equação de transferência com a seguinte forma:

$$dI(\lambda) = -K_a(\lambda) I(\lambda) \rho ds + K_a(\lambda) B(\lambda, T) \rho ds \quad (3.12)$$

3.4 Distribuição da radiação solar em Portugal Continental

Quando falamos de distribuição da radiação solar num dado local, um factor a ter em conta é o número de horas de Sol descoberto. Com efeito, designa-se por insolação o número de horas durante o período (dia, mês, ano) em que ocorre radiação solar directa, isto é, proveniente do disco solar sem sofrer nem reflexão nem absorção. A insolação não constitui uma medida da quantidade de radiação solar mas está relacionada com ela. A insolação é um elemento importante e decisivo para o planeamento das instalações destinadas ao aproveitamento da energia solar. Na figura 3.7 encontra-se uma carta da distribuição de insolação média de Portugal continental.

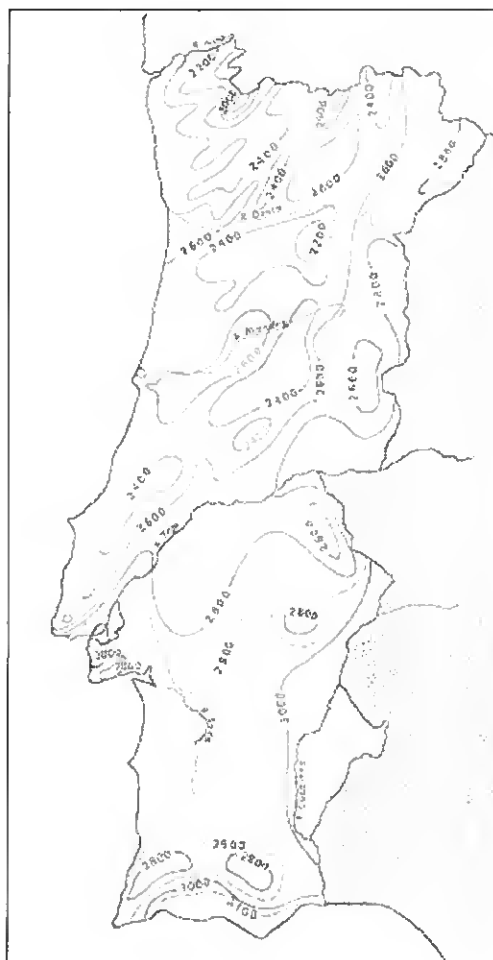
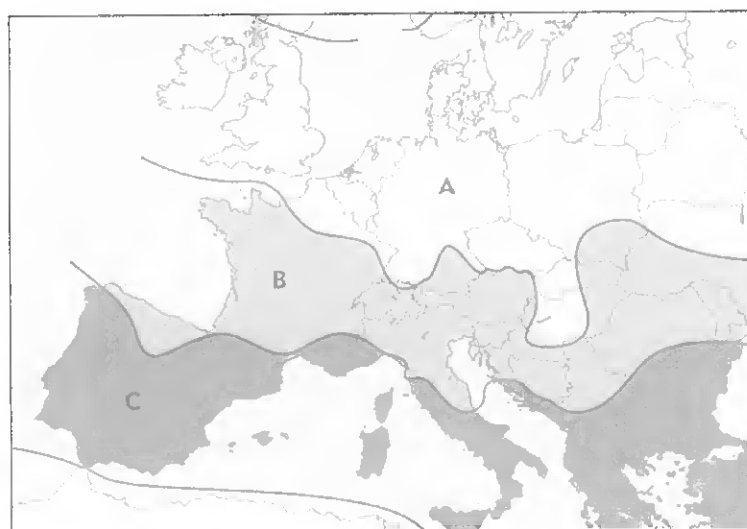


Figura 3.7 – Carta da distribuição da insolação média de Portugal continental (h/ ano) (adaptado de Peixoto, 1981).

A observação da carta de insolação mostra que o valor, de um modo geral, decresce de Norte para Sul e de Oeste para Leste. Os valores mais baixos de insolação verificam-se na região do Minho e os mais elevados nas regiões do Estoril, da península de Setúbal, da raia Alentejana e do litoral algarvio.

Analisemos agora a distribuição da radiação solar.

Portugal, dado a sua posição geográfica, apresenta dentro do contexto europeu elevados valores diários de energia recebida por unidade de superfície (irradiação solar diária), como se pode observar na figura 3.8.



Zona	Irradiação solar média diária em MJ.m ⁻²
A	8,6 a 12,2
B	12,2 a 15,8
C	15,8 a 19,4

Figura 3.8 – Carta da irradiação solar média diária da Europa (adaptado de ESIF, 1998)

A tabela 3.1 apresenta as estimativas das médias mensais e anual da irradiação solar global horizontal diária em MJ.m⁻², em diversos locais de Portugal, para o período de 1981-90 (ordenado por valores anuais crescentes).

Tabela 3.1 – Estimativas das médias mensais e anual da irradiação solar global horizontal diária em MJ.m⁻², em diversos locais de Portugal, para o período de 1981-90 (adaptado de Collares-Pereira, 1998).

Local	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Anual
Ponta Delgada	7,10	8,21	11,54	16,56	17,48	18,27	18,54	18,21	14,45	10,62	8,07	6,44	12,96
Vila Real	5,67	8,63	12,14	16,77	20,10	22,66	24,95	22,16	15,74	11,00	7,11	5,00	14,33
Marinha Grande	6,65	9,60	12,26	17,32	21,26	21,76	22,07	20,01	16,06	11,93	7,66	5,93	14,37
Viseu	6,04	8,89	12,13	16,43	20,19	22,96	25,32	22,76	16,22	11,42	7,46	5,94	14,65
Porto	6,27	9,03	12,75	18,20	21,01	22,74	23,96	21,22	15,95	11,40	7,60	5,80	14,66
Coimbra	6,65	9,44	12,74	17,56	20,87	22,28	24,10	22,16	16,47	11,64	7,93	6,29	14,85
Bragança	5,86	9,09	12,75	17,66	21,11	23,92	26,15	23,15	16,38	11,20	7,40	5,21	14,99
Santarém	6,68	10,07	13,84	19,35	22,71	25,31	27,01	24,63	17,92	12,58	8,03	6,25	16,20
Portalegre	7,33	10,31	13,79	18,52	22,42	24,62	26,97	24,59	17,43	12,47	8,82	7,15	16,20
Lisboa	7,20	10,31	13,84	19,15	22,96	24,68	26,54	24,31	18,07	12,61	8,73	6,84	16,27
Beja	8,01	10,87	14,19	19,32	23,14	25,06	26,96	24,52	18,27	12,98	9,18	7,44	16,66
Évora	7,90	10,79	14,35	19,42	23,31	25,37	27,45	25,03	18,44	13,17	9,13	7,41	16,81
Funchal	9,99	12,51	16,65	20,07	22,77	22,23	23,31	22,23	18,63	14,67	10,53	9,27	16,91
Faro	7,74	10,32	14,75	19,41	23,56	25,87	27,33	25,62	18,78	12,91	9,51	7,76	16,96

Da análise da tabela podemos verificar que a quantidade de radiação solar varia consideravelmente no decurso do ano. Os valores máximos observam-se em Julho e os mínimos em Dezembro, para cada uma das cidades mencionadas.

Em termos nacionais, Faro é uma cidade privilegiada, pois apresenta o valor médio anual de irradiação solar diária mais elevado. Nesta perspectiva, o estudo e concepção de um célula solar parece pertinente, dadas as características do clima Algarvio.

Capítulo IV – Célula fotovoltaica

4.1 Introdução

Nos finais do século XIX, Adams e Day detectaram que um material semiconductor (o selénio) exposto à luz originava uma diferença de potencial entre os seus extremos. Porém, só em 1930 Schottky estabeleceu o fundamento teórico deste fenómeno – o processo fotovoltaico para produção de energia eléctrica.

A partir dessa data assiste-se a uma evolução tecnológica muito rápida do método fotovoltaico: descoberta de novos materiais conversores de energia radiante em energia eléctrica, melhores rendimentos do processo e menores custos de produção. Em laboratório já se conseguem rendimentos para este processo de conversão de cerca de 24%, no entanto, na prática o rendimento médio é de 10% a 12%.

4.2. Princípios físicos

Os elementos semicondutores encontram-se situados na Tabela Periódica entre os metais de transição e os elementos não metálicos, daí as suas características específicas. O termo semiconductor é usado para uma classe de materiais cujas propriedades eléctricas estão compreendidas entre as dos isoladores e as dos condutores.

Um semiconductor é uma substância cuja condutividade eléctrica aumenta com a temperatura. Num metal um aumento da temperatura provoca um aumento na amplitude de vibração dos iões do cristal, o que limita a liberdade de movimento dos electrões

deslocalizados e, conseqüentemente, a condutividade do metal decresce. A baixas temperaturas, um semiconductor é um mau condutor eléctrico porque a maioria dos seus electrões estão ligados aos respectivos átomos. À medida que a temperatura aumenta são libertados electrões que, com a sua mobilidade, contribuem para um aumento da condutividade eléctrica.

4.2.1 Mecanismos de condução

Um bom condutor é um material que tem uma elevada densidade de cargas de condução. Em contrapartida, nos isoladores essa densidade é quase nula. Os semicondutores são uma classe de materiais tecnologicamente muito importantes, nos quais a densidade de carga de condução está compreendida entre a dos isoladores e a dos condutores.

Para o desenvolvimento da presente investigação torna-se essencial a compreensão dos mecanismos de condução destas três classes de materiais.

4.2.1.1 Metais

Para uma melhor compreensão do mecanismo de condução dos metais considere-se o exemplo do sódio, pois este metal alcalino tem a banda de valência parcialmente preenchida.

A figura 4.1 mostra a banda de valência parcialmente preenchida de um metal à temperatura de 0 K, onde a região a azul representa a parte da banda que está

preenchida com electrões. De acordo com a estatística de Fermi-Dirac à temperatura de 0 K todos os níveis de energia inferior ao do nível de Fermi, E_f , devem estar preenchidos com electrões e todos os de energia superior vazios. Para temperaturas superiores 0 K alguns electrões vão ser excitados termicamente e transitar para níveis de energia superiores ao do nível de Fermi. No entanto, globalmente as diferenças são muito pequenas relativamente à situação dos 0 K. Contudo, se o metal estiver sujeito a um campo eléctrico, os electrões que têm valores de energia próximos da energia de Fermi facilmente adquirem a energia necessária para transitarem para os níveis vazios, de energias superiores. Assim, num metal, dado existirem muitos estados de energia permitidos vazios com valores próximos dos preenchidos, a energia fornecida através de um campo eléctrico, por pouco intenso que seja, é suficiente para os electrões ficarem livres (electrões deslocalizados), o que o torna um bom condutor de corrente eléctrica.

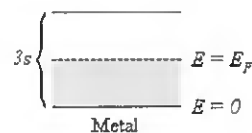


Figura 4.1 – Banda de valência de um metal como o sódio (adaptado de Serway, 1996).

4.2.1.2 Isoladores

Consideremos, agora, a banda de maior energia de um material saturada com electrões e a banda de energia permitida acima, à temperatura de 0 K. Para os isoladores a diferença de energia entre estas duas bandas (ΔE - hiato electrónico) é superior a 10 eV. A banda preenchida e a banda vazia são designadas respectivamente por banda de valência e banda de condução. O nível de Fermi está algures entre a banda de

valência e a banda de condução, como ilustra a figura 4.2. A 300 K, $k_B T = 0,025$ eV, o que é uma energia muito inferior à necessária para que o electrão transite para a banda de condução do isolador. A temperaturas desta ordem a distribuição de Fermi-Dirac prevê que a quantidade de electrões que transitam termicamente para banda de condução, seja ínfima. Embora haja alguns electrões na banda de condução de um isolador, no geral, a maioria dos níveis desta banda estão vazios, o que justifica a baixa condutividade apresentada pelos isoladores.

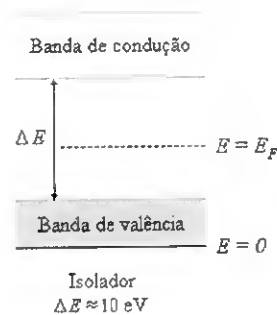


Figura 4.2 – Banda de valência e de condução de um isolador a 0 K (adaptado de Serway, 1996).

4.2.1.3 Semicondutores

Os materiais em que o desnível energético entre a banda de valência e a banda de condução é cerca de 1 eV são chamados semicondutores. À temperatura de 0 K, todos os electrões estão na banda de valência, deste modo, os semicondutores a temperaturas muito baixas são maus condutores. Contudo, à temperatura ambiente isso já não acontece. Por exemplo, a condutividade do silício à temperatura de 300 K é $1,6 \times 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$.

Devido ao facto do desnível energético entre as bandas de valência e de condução ser muito pequeno e o nível de Fermi estar sensivelmente a meio desse desnível, um número apreciável de electrões são excitados termicamente e transitam para a banda de condução (Fig. 4.3). Por haver muitos estados de energia permitidos na banda de condução, uma pequena diferença de potencial pode facilmente aumentar a energia dos electrões na banda de condução dando origem a uma corrente eléctrica de intensidade apreciável. Como o desnível entre a banda de valência e a de condução é muito pequeno, resulta que, quanto maior for a temperatura, maior é a probabilidade dos electrões transitarem da banda de menor energia para a de maior energia. Deste modo, a condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura, o que contrasta vivamente com o que sucede com os metais, em que a condutividade diminui com o aumento da temperatura.

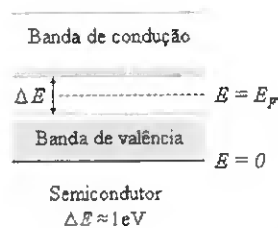


Figura 4.3 -- Banda de valência e de condução de um semicondutor a 300 K (adaptado de Serway, 1996).

As cargas eléctricas de condução nos semicondutores podem ser negativas ou positivas.

Quando um electrão transita da banda de valência para a banda de condução, provoca uma deficiência de carga negativa, uma lacuna, na banda de valência e vai preencher a banda de condução. Esta deficiência de carga negativa assemelha-se a uma carga positiva e comporta-se como tal, na perspectiva em que um electrão da banda de

valência pode transferir-se para a lacuna, anulando a primeira e criando outra ao lado, o que corresponde na rede do cristal a um deslocamento da lacuna em sentido oposto ao do electrão (Fig. 4.4).

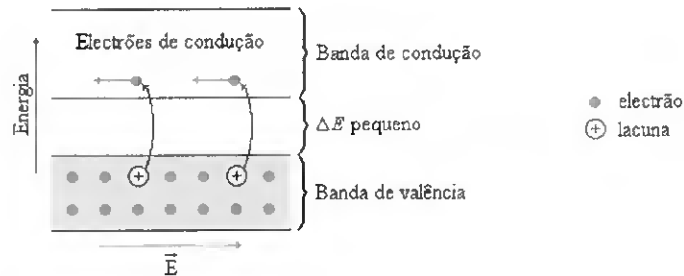


Figura 4.4 – Movimentação dos electrões e das lacunas no semicondutor quando sujeito a um campo eléctrico \vec{E} (adaptado de Serway, 1996).

Quando um cristal é puro (elementar ou composto) há um número igual de electrões de condução e de lacunas, isto é, a cada electrão de condução corresponde uma lacuna (pares electrão-lacuna) e neste caso o semicondutor é designado por intrínseco. Como exemplifica a figura 4.4, na presença de um campo eléctrico os electrões movem-se num sentido e as lacunas no oposto.

4.2.1.3.1 Dopagem

O fenómeno da semicondução pode, em alguns casos, ser provocado ou acentuado pela técnica de dopagem, isto é, adicionando propriedades de uma certa substância a outra. Por exemplo, a semicondutividade do silício (Si) pode ser dramaticamente aumentada dopando-o com certos elementos.

O silício puro e cristalino, à temperatura ambiente, possui quatro electrões de valência que são usados na formação de quatro ligações covalentes simples com os quatro átomos adjacentes de silício.

Quando o cristal de silício é dopado com elementos do grupo 15, tais como fósforo (P), arsénio (As), antimónio (Sb) ou bismuto (Bi), a geometria do retículo cristalino não varia. No entanto, pode ocorrer que um átomo com cinco electrões de valência ocupe a posição que normalmente é ocupada por um átomo de silício. Este átomo estranho à rede usa quatro dos seus electrões de valência em ligações covalentes como se fosse um átomo de silício, deixando o quinto electrão deslocalizado. Este electrão é praticamente livre, pois está num patamar de energia contido no desnível energético entre a banda de valência e a de condução, mas muito próximo desta última (Fig. 4.5). Este átomo acaba por doar um electrão à rede e, portanto, contribuir assim para a condução eléctrica. Visto que a diferença de energia entre o nível energético do electrão do doador e a banda de condução é muito pequena, cerca de 0,05 eV, basta que uma pequena quantidade de energia para que o electrão transite para a banda de condução. (Note-se que a energia térmica de um electrão à temperatura de 300 K é cerca de $k_B T = 0,026$ eV).

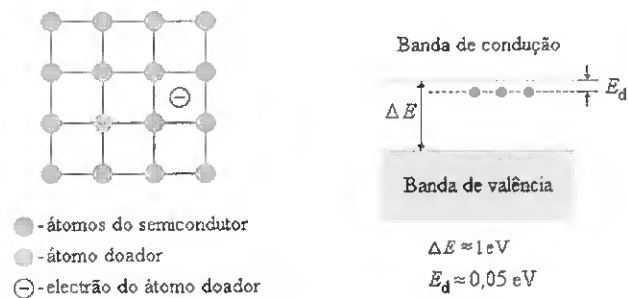


Figura 4.5 – Semicondutor tipo n (adaptado de Serway, 1996).

O semicondutor que foi dopado com um elemento do grupo 15 é chamado semicondutor do tipo n , onde n é referente a negativo, uma vez que os portadores cedidos têm carga negativa.

A dopagem de um cristal de silício com um elemento do grupo 13, tal como o boro (B), o alumínio (Al), o gálio (Ga) ou o índio (In), produz uma estrutura cristalina na qual se encontram alguns átomos com apenas três electrões de valência. O lugar onde o quarto electrão de valência está ausente é denominado de deficiência electrónica ou simplesmente lacuna (Fig. 4.6).

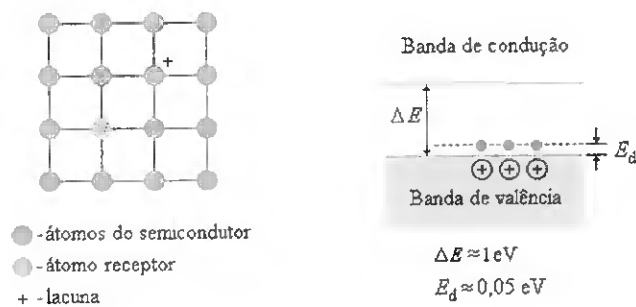


Figura 4.6 – Semicondutor tipo p (adaptado de Serway, 1996).

Os níveis de energia destas orbitais vazias também estão contidos no desnível energético entre a banda de valência e a de condução, mas agora, com valores de energia um pouco acima da banda de valência. Os electrões da banda de valência têm, à temperatura ambiente, energia suficiente para preencherem esses níveis e deixarem lacunas na banda de valência. O silício que foi dopado com um elemento do grupo 13 é chamado semicondutor do tipo p , onde p é referente a positivo, pois os portadores doados ao semicondutor têm sinal positivo.

Quando a condução é dominada por impurezas doadoras e receptoras, o material é denominado por semicondutor extrínseco. Os valores típicos de densidade de átomos adicionados a um semicondutor está compreendido entre 10^{13} e 10^{19} átomos/cm³,

valores estes que devem ser comparados com a densidade típica de um semicondutor que é cerca de 10^{21} átomos/cm³.

As diversas combinações de semicondutores tipo *n* e tipo *p* são usadas para construir transístores (*pnp* ou *npn*), díodos (junção *pn*), díodos emissores de luz (LED) ou fotodíodos.

Nos díodos a junção de um semicondutor tipo *p*, onde as lacunas estão em excesso em relação aos electrões livres, com um semicondutor tipo *n*, onde há excesso de electrões em relação às lacunas, origina um gradiente de concentração de portadores de carga que provoca um processo de difusão dos mesmos através da junção.

À medida que os portadores cargas se difundem deixam iões fixos de carga oposta, isto é, as lacunas saem da zona *p*, originando um excesso de carga negativa, uma vez que esta era inicialmente neutra. A zona *p* fica então com iões fixos de carga negativa. De modo similar, a zona *n* fica com iões fixos de carga positiva. Deste modo forma-se um campo eléctrico, \vec{E} , que arrasta as carga livres para fora desta região e por isso se denominada zona de deplexão (figura 4.7-a).

Fora da zona de deplexão o campo eléctrico é nulo, uma vez que os semicondutores são electricamente neutros. Na zona de deplexão o campo eléctrico tem sentido negativo ao convencionado para eixo dos *xx* e atinge o seu valor máximo em módulo na junção (figura 4.7-b).

Dado que $\vec{E} = -\nabla V$ o campo eléctrico \vec{E} aponta sempre no sentido dos potenciais decrescentes, então o potencial no semicondutor tipo *n* é superior ao potencial no semicondutor tipo *p*. Uma vez que potencial eléctrico é definido a menos de uma constante, pode assumir-se que o na zona *p* é nulo (figura 4.7-c).

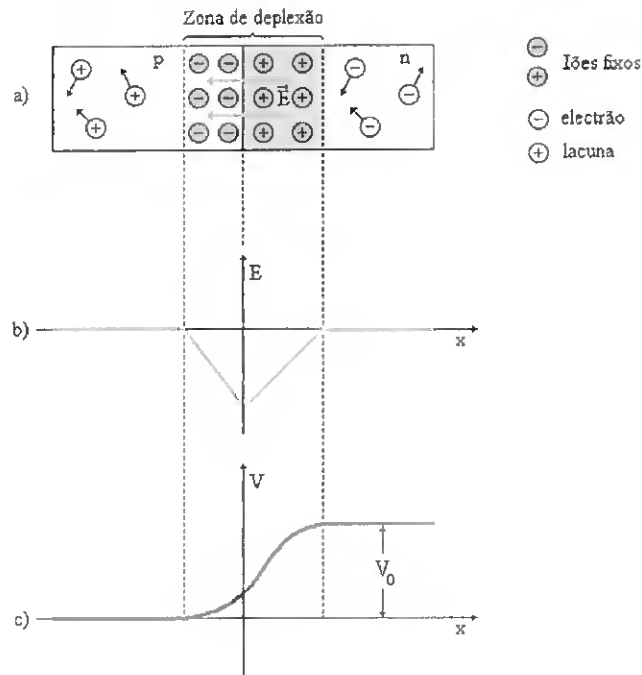


Figura 4.7 – a) Junção pn, onde se ilustra a região onde ocorre acumulação de cargas.
 b) Campo eléctrico resultante da transferência de cargas através da junção.
 c) Potencial eléctrico resultante da transferência de cargas da junção.
 (adaptado de Serway, 1996).

Deste modo, a difusão de lacunas e electrões através da junção cessa quando a barreira de potencial, V_0 , criada pelo o campo eléctrico contrabalança o gradiente de concentração de portadores de carga entre os semicondutores.

O LED é um díodo no qual a energia libertada quando os electrões “caem” nas lacunas da junção pn é emitida sob a forma de luz, isto porque o desnível energético corresponde à energia de fotões de radiação visível.

Num fotodíodo, sucede-se o processo inverso, a radiação incidente com energia suficiente cria pares electrões livres–lacunas, que quando criados na junção pn, ou suficientemente perto para não haver recombinação, são conduzidos em sentidos opostos pelo campo eléctrico intrínseco que aí existe, os electrões para o semiconductor

tipo n e as lacunas para o semiconductor tipo p , produzindo uma diferença de potencial entre as duas regiões. Dado que cargas de sinal contrário se atraem e como a maioria não consegue vencer a barreira de potencial interna da junção pn , estas podem ser conduzidas por um circuito eléctrico exterior de modo a se recombinarem, produzindo assim energia eléctrica (Fig. 4.8).

A célula fotovoltaica ou solar é essencialmente um fotodíodo eficiente, o qual é usado para converter energia radiante em eléctrica.

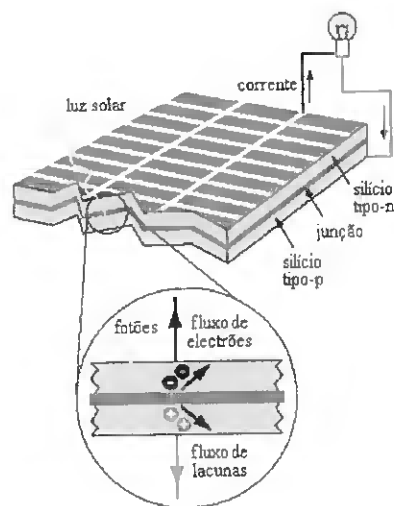


Figura 4.8 – Efeito fotovoltaico numa célula solar (adaptado de ACRE, 2003).

4.3 Tipos de Células solares

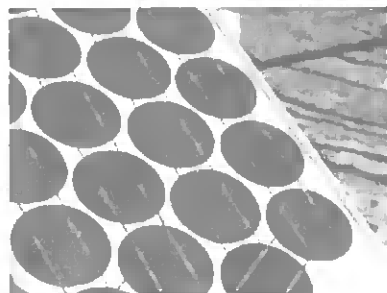
A função de uma célula solar consiste em converter directamente a energia solar em electricidade. A forma mais comum das células solares o fazerem é através do efeito fotovoltaico. Existem três tipos principais de células solares:

- As células monocristalinas (Fig. 4.9-a) representam a primeira geração. São feitas de silício monocristalino. A uniformidade da estrutura cristalina resultante da utilização de um único cristal é ideal para maximizar o efeito fotovoltaico. O seu rendimento eléctrico atingido em laboratório é, relativamente elevado, aproximadamente 24%, no entanto, na prática reduz-se para cerca de 16%. É necessária uma grande quantidade de energia no seu fabrico, devido à exigência de utilizar materiais em estado muito puro e com uma estrutura cristalina perfeita, o que torna a sua produção complexa e cara.

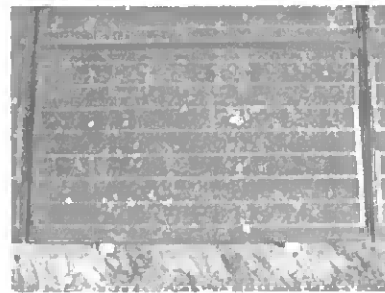
- As células policristalinas (Fig. 4.9-b) são constituídas por um número elevado de pequenos cristais de silício da espessura de um cabelo humano. A produção destes cristais é menos dispendiosa, mas em contrapartida, apresentam um rendimento eléctrico que na prática não ultrapassa os 12%. No entanto, em laboratório obtêm-se valores até 18%. As células policristalinas apresentam rendimentos inferiores aos das células monocristalinas o que se deve à descontinuidade da sua estrutura cristalina que dificulta o movimento dos electrões e favorece a recombinação dos mesmos com as lacunas.

- As células de silício amorfo (Fig. 4.9-c) por apresentarem o custo mais reduzido são as que equipam os aparelhos domésticos, como por exemplo, calculadoras e relógios. Em laboratório é possível obter rendimentos da ordem dos 13%, mas na prática, em utilização, as propriedades conversoras do material deterioram-se pelo que o rendimento desce para 6%.

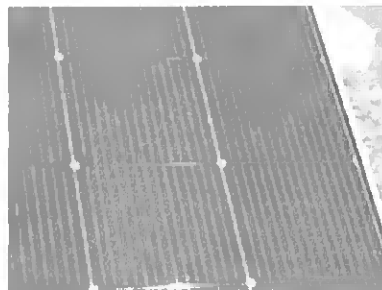
Por não ter estrutura cristalina o silício amorfo absorve muito melhor a radiação solar, pelo que é possível construir células com películas muito mais finas, o que origina um processo de fabrico ainda menos dispendioso que o das células policristalinas. Por outro lado, o silício no estado amorfo não deveria resultar na construção de células fotovoltaicas pois os defeitos estruturais favorecem a recombinação dos pares electrão-lacuna, no entanto, a hidrogenização permite minimizar este problema, tornando possível o fabrico de células solares de silício amorfo.



a) Células monocristalinas



b) Células policristalinas



c) Células de silício amorfo

Figura 4.9 – Principais tipos de células fotovoltaicas (ACRE, 2003).

Nos últimos anos, as investigações, que as células solares têm sido alvo por parte da comunidade científica, originaram grandes avanços tecnológicos, assim como, o desenvolvimento de outros tipos baseados em processos distintos. Neste contexto, as células orgânicas fotoelectroquímicas pigmentadas destacam-se por terem uma tecnologia de construção muito simples, o que poderá originar uma redução significativa do custo da electricidade gerada a partir de células solares.

4.4 Células orgânicas fotoelectroquímicas pigmentadas

As folhas das plantas são pequenas fábricas que ao absorverem a luz solar convertem dióxido de carbono e água em hidratos de carbono e oxigénio. Apesar de apresentar um baixo rendimento e as folhas terem uma vida útil curta, este processo tem funcionado desde há centenas de milhões de anos, constituindo a fonte primária de energia de toda a vida na Terra.

Desde 1970 que têm sido feitas tentativas para criar uma célula solar baseada neste princípio. Contudo, as primeiras tentativas de cobrir cristais de um semicondutor com uma camada de clorofila mostraram-se infrutíferas dado que os electrões se mostravam relutantes em atravessá-la.

Em 1991, um grupo de investigadores suíços do Instituto Federal de Tecnologia, sob a orientação do Professor Michael Grätzel (O'Regan, Grätzel, 1991), contornou este problema usando nanocristais de dióxido de titânio com uma camada extremamente fina de pigmentação, o que permitiu transformar uma parte considerável da energia solar em energia eléctrica.

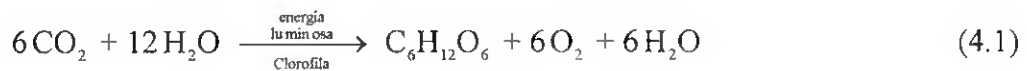
As células desenvolvidas por este grupo baseiam-se num princípio, onde existem dois processos distintos, um de absorção da radiação e outro de separação das cargas, o que não sucede nas células solares convencionais, que numa junção pn de semicondutores, processam simultaneamente a absorção de radiação e a separação dos pares electrão-lacuna.

As células fotoelectroquímicas pigmentadas apresentam rendimentos na ordem dos 10%, produzindo uma potência cerca de 100 W por metro quadrado de painel.

4.4.1 Fotossíntese

A vida na Terra depende da energia luminosa do Sol. Alguns organismos são capazes de captar energia luminosa e convertê-la em energia química que fica armazenada em compostos orgânicos constituídos a partir de substâncias minerais simples. Este processo designa-se por fotossíntese e seu produto primário são os glícidos.

A formação de um glícido simples, a glucose ($C_6H_{12}O_6$), pode ser descrita pela equação:



A fotossíntese é realizada pelas plantas verdes, pelas cianófitas (algas verde-azuladas) e por um pequeno grupo de bactérias, como por exemplo as bactérias sulfurosas. Apenas um reduzido número de bactérias pode realizar um processo alternativo de obtenção de energia, neste caso baseado em reacções químicas exotérmicas, conhecido por quimiossíntese, pelo que a fotossíntese está na base da produção da esmagadora maioria da energia química utilizada pelos organismos vivos.

Geralmente não se encontram glícidos simples, como a glucose, no final da fotossíntese, mas sim glícidos mais complexos, resultantes da combinação de várias moléculas de glucose. Estes glícidos e consequentemente a energia presente nas suas ligações químicas pode ser utilizada pela planta no seu crescimento, na reparação de tecidos danificados, na sua reprodução, etc., procedendo ao processo inverso da fotossíntese, ou seja, à degradação da matéria orgânica em substâncias mais simples, durante a qual é libertada a energia armazenada. Este processo, que também pode ser efectuado pelos organismos nos níveis tróficos superiores, que subsistem à custa da matéria orgânica produzida pelas plantas, pode ser realizado na presença ou na ausência

de oxigénio e é conhecido por respiração celular, no primeiro caso, e fermentação, no segundo.

A equação 4.1 deve ser encarada apenas como um sumário do processo uma vez que a fotossíntese envolve um conjunto de reacções fotoquímicas e enzimáticas que, nas plantas verdes, decorrem nos cloroplastos, nomeadamente na membrana dos tilacóides, onde se encontra a clorofila. É também nas membranas dos tilacóides que se encontram as moléculas intervenientes no processo de transferência do fluxo de electrões associado ao processo de fotossíntese, como irá ser descrito.

A fotossíntese compreende dois processos complementares. Numa primeira fase directamente dependente da luz ocorrem reacções fotoquímicas, sendo a energia luminosa captada pelos pigmentos fotossintéticos e transformada em energia química que vai ser utilizada na fase seguinte. É nesta primeira fase que a clorofila é responsável pela absorção da energia luminosa, que provoca a libertação de electrões que são repostos por electrões provenientes da água, na qual ocorre a fotólise (Equação 4.2).



O aceitador final dos electrões, o NADP^+ (nicotinamida adenina dinucleótido, fosfatada), passa a NADPH por recepção de dois electrões e um protão provenientes da fotólise da água. Ao longo deste processo dá-se uma acumulação de protões, provenientes da fotólise e não utilizados na redução do NADP^+ , que criam um gradiente de pH ao nível dos tilacóides, permitindo sintetizar uma molécula de elevado conteúdo energético, o ATP. Este é sintetizado a partir do ADP, num processo denominado fotofosforilação. A energia luminosa absorvida pelos pigmentos é assim transformada em energia química. O processo de fotofosforilação do ADP está relacionado com um fluxo de electrões provenientes da molécula de clorofila após a sua

excitação pela luz, podendo ocorrer de dois modos diferentes, através de um fluxo acíclico ou cíclico de electrões (Fig. 4.10).

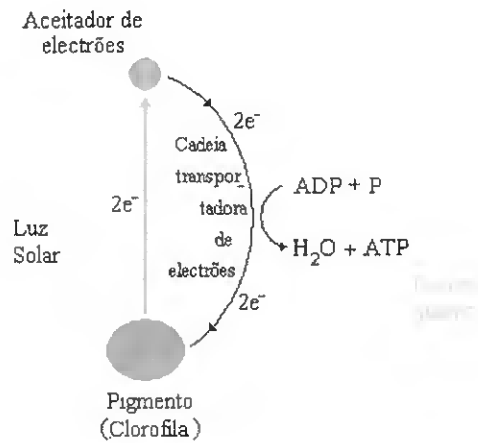


Figura 4.10 – Fluxo cíclico de electrões - fotossíntese.

A energia química, contida no ATP e NADPH, vai ser utilizada na redução do dióxido de carbono, a partir do qual são formados os glícidos. Durante a fase que não depende directamente da luz ou ciclo de Calvin realizam-se as reacções de síntese de moléculas orgânicas, em que o dióxido de carbono é incorporado, utilizando a energia química armazenada na primeira fase.

4.4.2 Fotossíntese artificial

O princípio de funcionamento das células solares fotoelectroquímicas pigmentadas é análogo ao descrito para a fotossíntese. A luz solar ao incidir na molécula do pigmento excita-a, gerando electrões livres que são captados pela banda de condução de um semiconductor e conduzidos para um circuito eléctrico, retornando ao pigmento (Fig. 4.11).

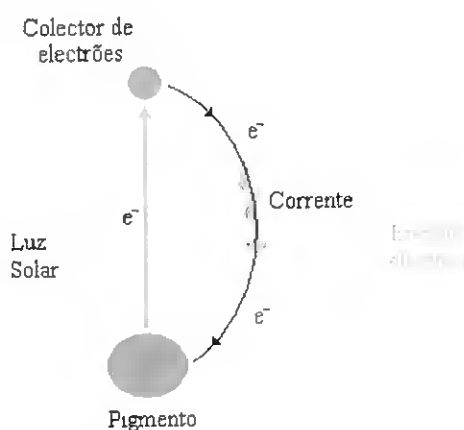


Figura 4.11 – Fluxo cíclico de electrões – fotossíntese artificial.

As células solares fotoelectroquímicas pigmentadas são constituídas por dois eléctrodos de vidro cobertos por uma camada transparente de um óxido condutor, como por exemplo, o óxido de estanho e índio (ITO), o dióxido de estanho ou o óxido de zinco. Entre os eléctrodos encontra-se uma camada de um semiconductor nanocristalino (dióxido de titânio - TiO_2), tratado com um corante (dye) que tem a capacidade de absorver a radiação solar e ainda, uma camada muito fina de platina que funciona como catalisador e uma solução de iodo (electrólito).

A radiação passa através do vidro com a camada condutora e vai estimular quimicamente o pigmento orgânico (reacção I), este, por sua vez, vai injectar electrões no dióxido de titânio (reacção II). Os electrões transitam para a banda de condução do

semicondutor, atravessam-no e são recolhidos pelo eléctrodo que os conduz para o circuito eléctrico externo, como ilustra a figura 4.12.

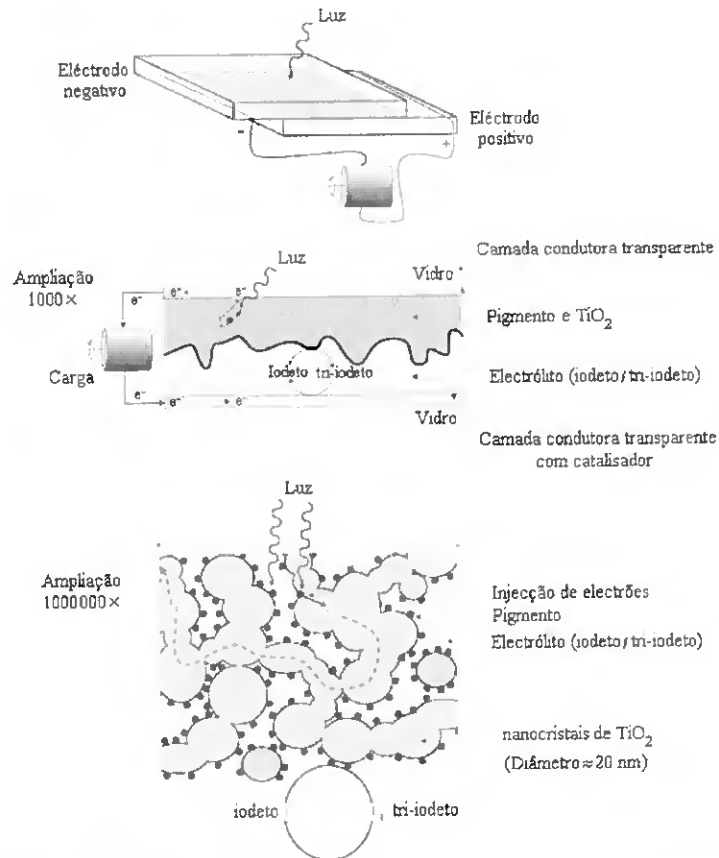
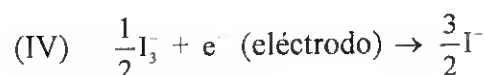
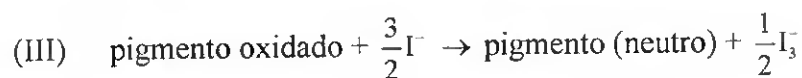
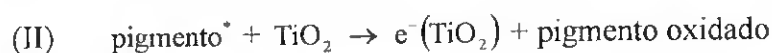
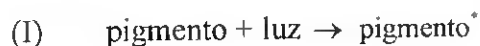


Figura 4.12 – Esquema de funcionamento das células solares fotoelectroquímicas pigmentadas (adaptado de Sol Ideas Technology Development, 2004).

Por outro lado, o electrólito cede electrões ao pigmento, regenerando-o e dando origem ao triiodeto (reacção III). O electrólito, por sua vez, recebe electrões provenientes do circuito exterior, através do eléctrodo positivo e reduz-se formando iodeto, processo este, onde a camada de grafite funciona como catalisador (reacção IV). Deste modo completa-se o ciclo que é alimentado pela energia radiante.

Reacções químicas:



O facto mais entusiasmante das células solares fotoelectroquímicas pigmentadas, numa perspectiva do ensino experimental, é que podem ser construídas no laboratório de uma escola com relativa facilidade. A exploração desta actividade é um projecto de investigação ideal, pois é multidisciplinar, engloba processos da biologia, da química e da física com os quais podem ser estabelecidas comparações com os processos naturais.

4.5 Vantagens e desvantagens

A produção de electricidade por via fotovoltaica é insignificante face ao universo de produção de energia eléctrica a nível mundial, entre os factores principais que impedem a sua utilização em larga escala, encontram-se:

- o elevado custo das tecnologias empregues;
- o baixo rendimento no processo de conversão;
- os importantes investimentos de capital e a necessidade de ocupação de grandes áreas de terreno se se pretende produzir quantidades significativas de energia.

As vantagens deste meio sobre os processos convencionais de produção de energia são, essencialmente, as seguintes:

- não dispõem de partes móveis;
- são formados por módulos. As células são agrupadas em painéis;
- o funcionamento é inofensivo do ponto de vista ambiental ;
- não produzem cheiros nem ruídos;
- exigem muito pouca manutenção;
- usam um recurso gratuito;
- têm tempo de vida elevado (superior a 20 anos).

As suas principais aplicações encontram-se no domínio das necessidades de energia eléctrica de baixa e média potência (até algumas dezenas de quilowatts), tais como:

- aplicação na micropotência eléctrica, como relógios, máquinas de calcular, rádios portáteis, lanternas, etc.;
- aplicações nocturnas, ligadas à iluminação: a energia eléctrica produzida durante o dia pelo sistema fotovoltaico permite alimentar a bateria que, por sua vez, alimenta as lâmpadas, durante a noite.

Capítulo V – Pilhas de combustível

5.1 Introdução

William Grove durante os seus estudos sobre a electrólise da água, idealizou como deveria ser o processo inverso, isto é, como fazer reagir hidrogénio e oxigénio para gerar electricidade, surgindo assim, em 1839, o conceito de células de combustível, termo criado por Ludwig e Charles Langer.

Em 1932, o Engenheiro Francis Bacon, fez descobertas que o levaram à primeira célula de combustível bem sucedida, no entanto, devido ao fraco desenvolvimento tecnológico da altura, só em 1959, Harry Karl Ihrig construiu a primeira célula de combustível.

A denominada pilha de combustível resulta da associação de células de combustível, células elementares associadas em série de forma a obter potências mais elevadas.

Nos anos 50, durante o desenvolvimento do projecto Apollo, a NASA necessitou de geradores de electricidade e, devido às suas características, utilizou e desenvolveu as pilhas de combustível.

Actualmente, as pilhas de combustível estão a ser desenvolvidas e testadas de modo a poderem ser utilizadas num vasto leque de domínios, desde aparelhos electrónicos até centrais eléctricas de alguns megawatts, passando pelos meios de transporte. Neste último domínio, a partir do fim da década de 80 passou a existir um interesse crescente no desenvolvimento de pilhas de combustível para utilização em veículos motorizados. O principal interesse deste desenvolvimento é a necessidade de meios de transporte menos poluentes e mais eficientes. Um veículo motorizado que

utilize o hidrogénio como combustível não emite qualquer poluente para a atmosfera. Com outros combustíveis, o sistema utiliza um processador para convertê-los em hidrogénio, possibilitando do mesmo modo a produção de corrente eléctrica, mas neste caso com uma pequena emissão de gases associados às chuvas ácidas e efeito de estufa.



Figura 5.1 - a) GM Hy-wire - Automóvel eléctrico com tecnologia de pilha de combustível.
b) Chassis do GM Hy-wire, onde se encontram todos componentes do sistema de propulsão do automóvel.

5.2 Constituição fundamental e funcionamento

A pilha de combustível é um gerador electroquímico, ou seja um dispositivo estático que converte energia química em energia eléctrica. A sua célula elementar composta por uma película de electrólito em contacto, em cada um dos lados, com um eléctrodo poroso.

As pilhas de combustível, embora tenham componentes e características semelhantes às pilhas comuns, são dispositivos distintos. As pilhas comuns são apenas dispositivos de armazenamento de energia química, cuja máxima energia disponível é determinada pela quantidade de reagentes nela armazenados. Deste modo, a pilha cessa a produção de energia eléctrica assim que consumir os reagentes, ou seja, fica descarregada. Se a reacção for reversível, então, fornecendo energia eléctrica, a pilha volta a carregar-se, com perdas, e designamo-la por pilha secundária ou bateria. Se a

reação não for reversível a pilha é designada primária e o seu uso termina com o fim dos reagentes.

As pilhas de combustível, por outro lado, têm a capacidade de converter energia química em energia elétrica enquanto lhe for fornecido o combustível e o oxidante. Na realidade, o que limita a vida operacional de uma pilha de combustível é principalmente o mau funcionamento dos seus componentes devido à corrosão.

Nas pilhas de combustível comuns o ânodo (eléctrodo negativo) é continuamente alimentado com combustível gasoso, ao passo que o cátodo recebe o oxidante (por exemplo o oxigénio do ar) e ao ocorrerem as reacções, produz-se entre os eléctrodos corrente eléctrica.

O gás combustível e o oxidante passam, respectivamente, através da superfície porosa do ânodo e do cátodo em lados opostos da película de electrólito e geram energia eléctrica por oxidação do combustível, normalmente hidrogénio, e redução do oxidante que quase sempre é o oxigénio. Durante este processo formam-se as espécies iónicas intervenientes na reacção electrolítica, resultando água. Dependendo do tipo de pilha de combustível poder-se-ão ou não formar outros produtos. Da continuidade desta reacção electrolítica obtêm-se as sucessivas reacções de oxidação e redução nos eléctrodos, que aceitam electrões do agente redutor e os cedem ao oxidante. Este fluxo de electrões é feito através de um circuito eléctrico externo uma vez que o electrólito é um condutor selectivo que permite a passagem de determinados tipos de iões mas não permite a passagem de electrões (Fig. 5.2). Esta é uma característica fundamental do funcionamento de todos os tipos de células de combustível.

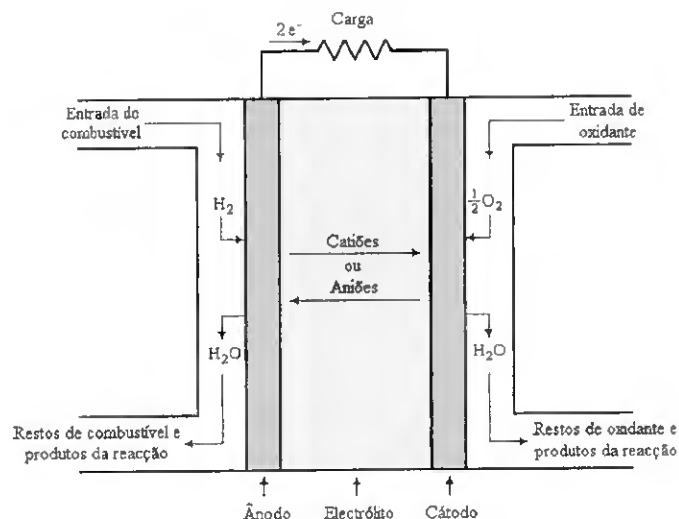


Figura 5.2 - Esquema simplificado de uma célula de combustível.
(adaptado de Fuel Cell Handbook)

O ião responsável pelo transporte de carga dentro da célula de combustível pode ser positivo ou negativo, por conseguinte, o sentido em que se deslocam pode diferir, alterando o lado em que se produzirá a água e se deverá proceder à sua remoção.

Segundo Appleby e Foulkes referidos no Fuel Cell Handbook (Science Applications International Corporation, 2000), teoricamente, qualquer substância fluida, passível de oxidação, que possa ser fornecida continuamente a uma célula de combustível pode ser galvanicamente consumida no ânodo da mesma. Do mesmo modo que o oxidante pode ser qualquer fluido que possa ser reduzido à mesma razão.

O hidrogénio, no estado gasoso, mostrou ser o melhor combustível para a maioria das aplicações, devido ao seu elevado poder reactivo quando na presença de um catalisador adequado. Ter uma elevada densidade de energia potencial química quando armazenado a baixas temperaturas e altas pressões e poder ser produzido a partir da electrólise da água, de hidrocarbonetos leves (entre o metano e a nafta), da gaseificação de resíduos agrícolas, da dissociação do metanol, etanol e do gás natural, são factores de peso que o levam a ser o combustível de eleição para as pilhas de combustível.

5.3 Ciclo de Carnot versus pilhas de combustível

As máquinas térmicas têm o seu rendimento máximo teórico (η) determinado pelo ciclo de Carnot. Embora o primeiro princípio da termodinâmica estabeleça a equivalência entre calor e trabalho, de acordo com o segundo princípio, mesmo em condições ideais, a máquina térmica não converte toda a energia que lhe é fornecida sob a forma de calor em energia mecânica. Há que desperdiçar algum calor na realização do primeiro princípio. Para produzir trabalho, a máquina térmica necessita de uma fonte quente, de onde tira calor, e de uma fonte fria, para onde envia calor.

O rendimento da máquina térmica será dado pela expressão:

$$\eta = 1 - \frac{T_{FF}}{T_{FQ}} \quad (5.1)$$

Onde, T_{FQ} e T_{FF} são respectivamente a temperatura absoluta da fonte quente e da fonte fria.

Da expressão do rendimento de uma máquina térmica conclui-se que quanto maior for a diferença de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria maior será o rendimento. De acordo com o que atrás foi dito, os motores de combustão interna apresentam baixos rendimentos dado que fazem a conversão de calor em energia mecânica, a qual é limitada pelo Ciclo de Carnot. Por outro lado, há ainda que considerar outros factores, tais como, as perdas por fricção, o calor dissipado nas paredes do cilindro e a combustão incompleta da mistura de gasolina e ar, factores esses que levam o rendimento deste tipo de motores a estar compreendido entre 20 e 35%.

O rendimento teórico das células de combustível é dado pelo quociente entre a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) e a variação de entalpia de reacção (ΔH), segundo a equação:

$$\eta_{\text{electroquímico}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5.2)$$

O rendimento dado pela equação acima tem uma fraca dependência da temperatura quando comparado ao dado pelo Ciclo de Carnot. Assim, na prática, as células de combustível, mesmo a baixas temperaturas, têm rendimentos de 55% a 60%. Este indicador é importante, mas não é a principal vantagem dos sistemas de geração de energia eléctrica com pilha de combustível, mas sim o seu factor ecológico, pois, além de serem silenciosos, compactos e de fácil manutenção, são muito menos poluentes que o motor de combustão interna.

5.4 Tipos de pilhas de combustível

Existem vários tipos de pilhas de combustível, classificadas segundo o eletrólito que utilizam, o qual define a temperatura de operação. A tabela (5.1) relaciona os tipos de pilhas de combustível considerados hoje os mais promissores para aplicações terrestres com as suas características principais, vantagens e desvantagens e as suas aplicações mais relevantes. Os vários tipos de pilhas de combustível existentes, classificados segundo a temperatura de funcionamento, envolvem materiais constituintes distintos e técnicas de construção diversas.

Tabela 5.1 - Tipos de pilhas de combustível (adaptado de ELECTROCELL, 2004).

Tipo (*)	Electrólito	T (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC	Polímero condutor de prótons	20-120	Alta densidade de potência. Operação flexível. Mobilidade.	Custo da membrana. Contaminação do catalisador com CO.	Veículos terrestres e espaciais. Unidades estacionárias de pequena potência.
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico. Tolerância a CO (até 1 %).	Vida útil limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias.
AFC	KOH concentrado	70-80	Cinética de redução de oxigênio favorável.	Vida útil limitada por contaminação do eletrólito com CO ₂	Unidades estacionárias. Veículos.
MCFC	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	550-660	Tolerância a CO / CO ₂ Eléctrodos à base de Ni. Reforma interna.	Corrosão do cátodo. Interface trifásica de difícil controle.	Unidades estacionárias. Cogeração de electricidade / calor.
SOFC	ZrO ₂ (zircónio dopado)	850-1000	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna.	Problemas de materiais. Expansão térmica.	Unidades estacionárias. Cogeração de electricidade/calor. Veículos.

(*)Tipo:

- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell),
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- AFC (Alkaline Fuel Cell),
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

5.4.1 Pilha de membrana de permuta de protões

(PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

5.4.1.1 Introdução

A pilha de combustível de membrana de permuta de protões representa uma tecnologia relativamente recente no campo das pilhas de combustível. O seu desenvolvimento começou nos anos cinquenta. As primeiras aplicações foram no âmbito espacial e militar, nas naves espaciais, nos submarinos ou em outras situações onde o custo não era um problema crucial face ao desempenho.

Durante a última década do século XX, as PEMFC sofreram um desenvolvimento de tal ordem, que actualmente estão muito perto de entrarem nos circuitos comerciais normais, facto que se ficou a dever à necessidade da indústria automóvel encontrar um substituto para o motor de combustão interna. Actualmente a maioria das marcas de automóveis têm protótipos, ou estão a desenvolver veículos eléctricos baseados na tecnologia das pilhas de combustível.

As PEMFC são indicadas para aplicações onde se necessita de uma resposta rápida a solicitações de potência a baixas temperaturas. Daí o interesse da indústria automóvel neste tipo de pilhas de combustível. A sua utilização também está a ser considerada para gerar electricidade para a rede de distribuição, durante as horas de pico de consumo.

Este tipo de pilha de combustível poderá também ser usado como fonte de energia para aparelhos portáteis, pois apresentam uma maior autonomia relativamente ao tamanho e peso das baterias que actualmente os equipam.

5.4.1.2 Estrutura e reacções na célula

O principal componente desta célula de combustível é, sem dúvida alguma, o módulo da membrana/eléctrodos (Membrane Electrode Assembly - MEA) que consiste num electrólito feito de um polímero condutor de protões (Polimer Electrolyte - PE) também conhecido por membrana de permuta de protões (Proton Exchange Membrane – PEM) e dois eléctrodos, o cátodo e o ânodo (Fig. 5.3).

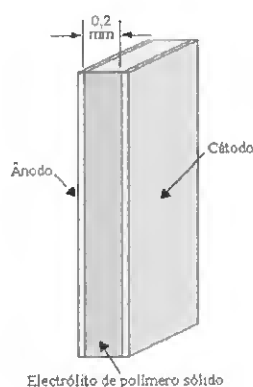


Figura 5.3 – MEA (adaptado de Thomas e Zalowitz, s.d.)

A membrana de espessura entre 50 e 200 μm , separa os dois eléctrodos porosos iguais, constituídos por partículas de platina e de carbono misturados com um polímero condutor de protões. Em ambos os eléctrodos é ainda acrescentada uma outra camada, com o intuito de difundir os gases, que normalmente tem uma espessura entre 100 e 300 μm e é feita de tecido de carbono ou papel de carbono (Fig. 5.4).

O módulo da membrana e eléctrodos (MEA) é ainda colocado entre dois colectores de corrente, por exemplo, duas peças metálicas que possibilitam a passagem da corrente eléctrica para um circuito eléctrico exterior à célula.

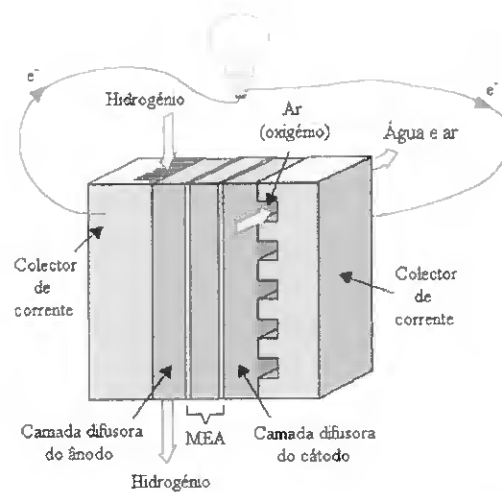
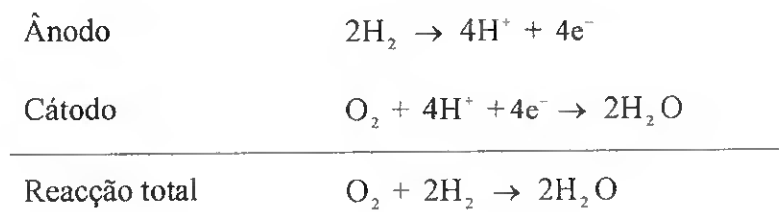


Figura 5.4 – Célula elementar de uma PEMFC (adaptado de Thomas e Zalowitz, s.d.).

Para que a célula de combustível funcione, basta agora, fornecer aos eléctrodos o combustível e o oxidante, nomeadamente, hidrogénio ao ânodo e oxigénio ao cátodo, onde vão ocorrer as seguintes reacções químicas:



O hidrogénio é distribuído pela camada difusora no ânodo, onde a platina funciona como catalisador na reacção de oxidação do hidrogénio (catalisador é uma substância que aumenta a velocidade da reacção mas não é consumido na mesma).

Na semi-reacção de oxidação que ocorre no ânodo são produzidos iões hidrogénio (H^+ - protões) e electrões (e^-). Os protões são capazes de “atravessar” a membrana, ao passo que os electrões não, tendo então que tomar outro caminho para chegar ao cátodo - o circuito eléctrico exterior.

No cátodo, o oxigénio é conduzido através da camada difusora para o eléctrodo de platina e carbono onde se combina com os protões vindos da membrana e com os electrões que chegam pelo circuito externo, produzindo água e calor. Também neste eléctrodo a platina funciona como catalisador da semi-reacção de redução do oxigénio.

O oxigénio utilizado não necessita de ser puro, pode ser utilizado o atmosférico. Para que a célula de combustível tenha um bom desempenho é necessário proceder à humedificação do hidrogénio e do oxigénio antes de entrarem nos eléctrodos, dado que, a condução dos protões pelo polímero depende disso.

A temperatura típica de funcionamento de uma PEMFC é cerca de 80 °C e a densidade de corrente varia entre 300 e 2000 mA/cm², dependendo da pressão e da pureza dos gases usados.

A taxa com que o hidrogénio é fornecido ao ânodo limita a velocidade da reacção total. Significa isto que num veículo movido por meio de uma pilha de combustível o acelerador deverá estar directamente associado à taxa de admissão de hidrogénio nas células da pilha. Por outro lado, para que se verifique o que atrás foi dito é necessário que seja fornecido ao cátodo oxigénio em quantidade suficiente para reagir com os protões e electrões vindos do ânodo.

A reacção total que ocorre na célula de combustível é descrita pela equação da síntese da água, onde podemos ver que a água é o único produto de exaustão destas células alimentadas a hidrogénio. É esta a razão pela qual são consideradas uma promissora fonte de energia para um futuro próximo.

5.4.1.3 A membrana

A membrana de permuta de protões é um polímero orgânico sólido, normalmente ácido poli-perfluorosulfónico. A estrutura desta membrana é constituída por três regiões:

- cadeia principal formada por centenas de repetições de: $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$;
- cadeias laterais: $-\text{O}-\text{CF}_2-(\text{CF}-\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ que ligam a cadeia principal a uma terceira região;
- iões do ácido sulfónico: SO_3^- e H^+ ;

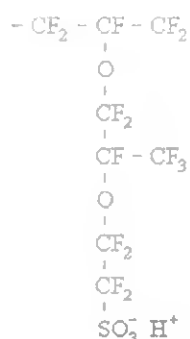


Figura 5.5 – Estrutura química da membrana.
Nafion by DuPont.

Os aniões, SO_3^- , estão permanentemente ligados à cadeia lateral não podendo mover-se. Por outro lado, quando a membrana fica hidratada por absorção de água, os iões hidrogénio tornam-se móveis. Os protões movem-se ligados às moléculas de água, saltando de anião em anião atravessando a membrana. Desta forma, a membrana hidratada é um excelente condutor para os iões hidrogénio.

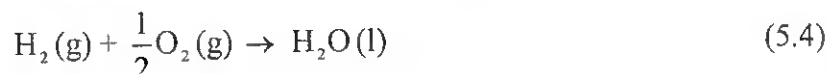
5.4.1.4 Força electromotriz da célula de combustível ideal

Para deduzir o valor máximo da força electromotriz (*f.e.m.*), de uma célula de combustível de membrana de permuta de protões alimentada a hidrogénio, é necessário avaliar a variação de energia entre o estado inicial e o estado final. Para tal recorre-se à função de estado termodinâmica dum processo químico, energia livre de Gibbs.

$$f.e.m. = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (5.3)$$

onde ΔG é a variação de energia livre de Gibbs para o processo químico, n é a quantidade química de electrões e F é a constante de Faraday, $9,6487 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$, ou seja, a carga transferida por mole de electrões.

Considerando a reacção química que ocorre na célula:



À temperatura constante de 298 K e à pressão constante de 1 atm, a variação de energia livre de Gibbs para o processo químico que ocorre na célula de combustível pode ser calculada a partir da variação de entalpia de reacção (ΔH) e da variação de entropia do sistema (ΔS).

Valores tabelados:

Entropia (1 atm, 298 K):	Varição de entalpia de reacção (ΔH) (1 atm, 298 K)
$S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = 69,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $S_{\text{H}_2(\text{g})} = 130,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $S_{\text{O}_2(\text{g})} = 205,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -2,858 \times 10^5 \text{ Jmol}^{-1}$

(adaptado de Russel, 1994)

Varição de entropia do sistema (ΔS) durante o processo químico:

$$\Delta S = S_{H_2O(l)} - \left[S_{H_2(g)} + \frac{1}{2} S_{O_2(g)} \right] \Leftrightarrow \quad (5.5)$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = -163,25 \text{ JK}^{-1}$$

Varição de energia livre de Gibbs para o processo químico:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Leftrightarrow \quad (5.6)$$

$$\Leftrightarrow \Delta G = -2,37 \times 10^5 \text{ J}$$

Finalmente, o valor máximo da força electromotriz:

$$f.e.m. = -\frac{\Delta G}{nF} \Leftrightarrow f.e.m. = 1,23 \text{ V}$$

onde, $n=2$ mol, dado que por cada mole de hidrogénio que se decompõe se libertam duas de electrões.

Tendo em conta que se utiliza ar em vez de oxigénio puro, que os gases são humidificados e que a temperatura de funcionamento da célula é cerca de 80°C , o valor máximo da força electromotriz passa a ser $1,16 \text{ V}$.

5.4.1.5 Electrolisador

Uma vez que as reacções que ocorrem numa célula de combustível de permuta de protões são reversíveis, se lhe for fornecida água e energia eléctrica dá-se o processo inverso, isto é, a electrólise da água. Nesta célula, designada por electrolisador, quando lhe é aplicada uma diferença de potencial externa, o efeito

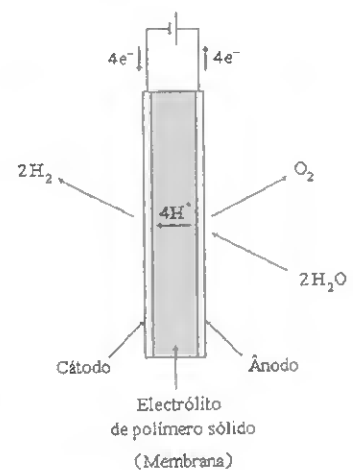
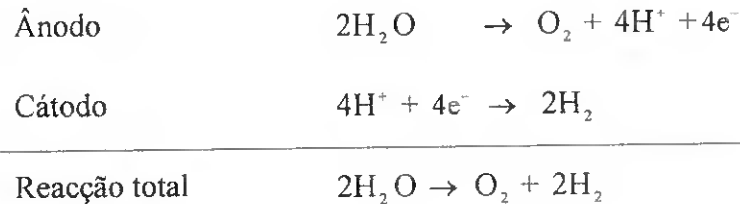


Figura 5.6 – Princípio de funcionamento do electrolisador.

catalítico nos eléctrodos resulta na formação de oxigénio gasoso, iões H^+ (protões) e electrões. Os iões H^+ migram através da membrana até ao cátodo onde se vão combinar com os electrões provenientes do circuito externo originando hidrogénio gasoso.



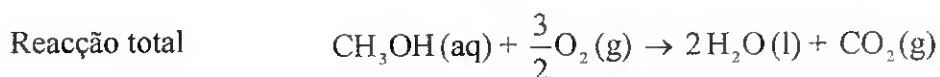
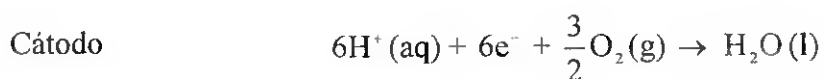
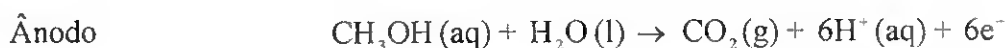
5.4.1.6 Pilhas de Combustível Regenerativas

Conceptualmente uma pilha de combustível regenerativa situa-se algures entre uma pilha de combustível e uma bateria. O sistema é baseado numa tecnologia de armazenamento e fornecimento de energia em circuito fechado. Uma possível configuração deste sistema é, através de um electrolisador alimentado a energia solar fotovoltaica, decompor a água em hidrogénio e oxigénio, que serão fornecidos a uma pilha de combustível de permuta de protões que gerará electricidade, água e calor. A água será conduzida de novo ao electrolisador, fechando assim o circuito.

5.4.1.7 Pilha de Metanol Directo (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell)

O funcionamento desta pilha é semelhante ao das PEM, já que ambas usam uma membrana polimérica condutora de protões como electrólito. No entanto, nas células de Metanol o catalisador do ânodo extrai directamente o hidrogénio do metanol líquido,

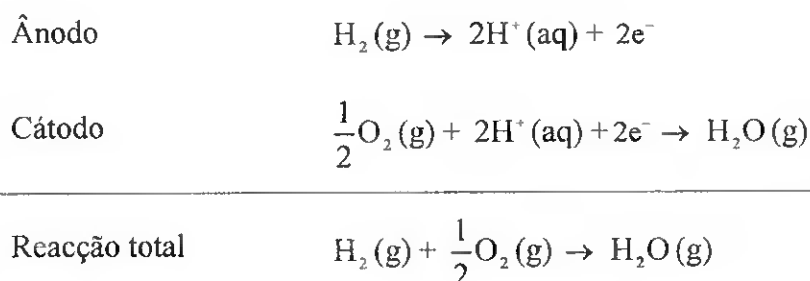
sem necessitar de um reformador de combustível (sistema que tem a função de converter hidrocarbonetos em misturas de hidrogénio e dióxido de carbono). Estas pilhas têm uma eficiência na produção de energia eléctrica de cerca de 40%, que apesar de ser um valor relativamente pequeno, por funcionarem a temperaturas baixas, entre os 50 e os 100 °C, têm vindo a ser alvo de intensas pesquisas, devido ao seu interesse para aplicações de pequeno a médio tamanho. Actualmente os militares americanos, já estão a usar protótipos de pilhas de metanol para fornecer energia eléctrica a aparelhos electrónicos portáteis.



5.4.2 Pilha de Ácido Fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell)

Este tipo de pilhas já é comercializado e usado no fornecimento de energia a hospitais, aeroportos, edifícios de escritórios, distribuição de energia para locais remotos, etc. As PAFC têm uma eficiência na produção de energia eléctrica superior a 40%, no entanto, é preciso ter em consideração que cerca de 85% do vapor de água que estas geram é utilizado na cogeração de electricidade.

Como electrólito é usado ácido fosfórico concentrado embebido numa matriz porosa e sólida de carboneto de silício. As temperaturas de funcionamento estão compreendidas entre os 150 e os 220 °C pois, abaixo destes valores o ácido fosfórico é um mau condutor iónico e pode ocorrer um envenenamento no ânodo do catalisador de platina por monóxido de carbono. Dentro do limite das temperaturas de funcionamento estas células podem suportar concentrações de monóxido de carbono até 1,5 % o que é uma vantagem dado que alarga bastante o leque de combustíveis que se pode utilizar. As principais desvantagens destas pilhas de combustível são o peso e a utilização de platina como catalisador, o que é muito dispendioso.

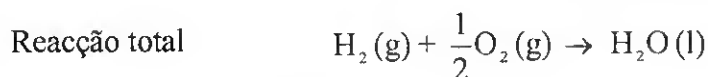
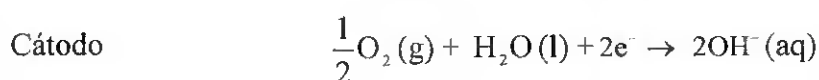
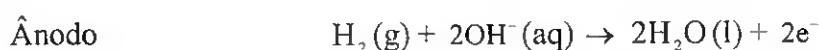


Neste tipo de célula de combustível o electrólito de ácido fosfórico conduz os iões H^+ , tendo os electrões de circular por um circuito eléctrico externo, uma vez que o electrólito não os conduz.

5.4.3 Pilha Alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell)

Estas pilhas de combustível são usadas desde as missões espaciais Apollo da NASA, onde foram concebidas para fornecer aos astronautas electricidade e água potável.

O electrólito desta célula de combustível é uma solução de hidróxido de potássio com uma concentração mássica de 85 % ou de 35 a 50 % quando são projectadas para funcionar, respectivamente, a temperaturas de cerca de 250 °C ou a temperaturas inferiores a 120 °C. O electrólito é embebido num tecido de amianto e como catalisador pode ser utilizada uma grande variedade de materiais, como por exemplo, níquel, prata, espinela (MgAl_2O_4), óxidos metálicos e metais nobres. A sua eficiência na produção de energia eléctrica pode alcançar os 70 %.



Neste tipo de célula de combustível o electrólito conduz os iões 2OH^- , tendo os electrões de circular por um circuito eléctrico externo, uma vez que o electrólito não os conduz.

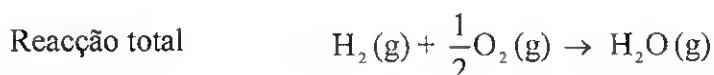
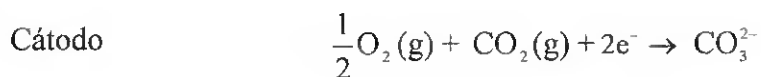
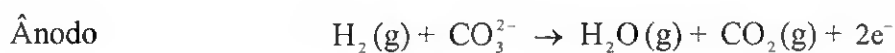
5.4.4 Pilha de Carbonato Fundido

(MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell)

A pilha de carbonato fundido tem como electrólito uma solução líquida de carbonatos de lítio, sódio e/ou potássio, embebida numa matriz cerâmica de LiAlO_2 . É um sistema que funciona a temperaturas entre 600 e 700 °C, às quais os carbonatos dos metais alcalinos formam uma solução fundida com uma elevada condutividade e os catalisadores já não necessitam ser de metais nobres para que os processos químicos de

oxidação e redução ocorram. A eficiência desta pilha na produção de energia eléctrica é cerca de 60%, ou de 85% se tivermos em conta a cogeração.

As células de combustível de carbonatos fundidos para aplicações estacionárias têm vindo a ser testadas com êxito no Japão e em Itália. As altas temperaturas a que funcionam demonstram ser uma grande vantagem, já que implicam maiores rendimentos e a flexibilidade para usar diversos tipos de combustíveis e catalisadores mais baratos, já que as reacções para romper as ligações do carbono nas longas cadeias de hidrocarbonetos dos combustíveis ocorrem mais rapidamente, à medida que a temperatura aumenta. Contudo, o uso de temperaturas elevadas tem a desvantagem de aumentar a corrosão e a deterioração de componentes da pilha de combustível.



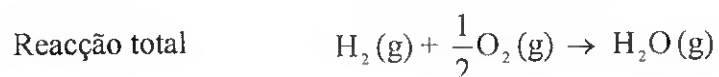
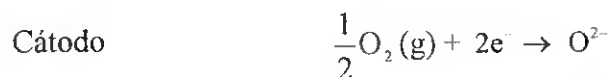
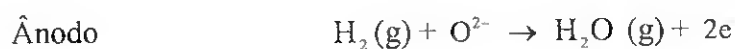
Neste tipo de célula de combustível o electrólito de carbonatos fundidos conduz os iões CO_3^{2-} , tendo os electrões de circular por um circuito eléctrico externo, uma vez que o electrólito não os conduz.

5.4.5 Pilha de Óxido Sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)

É uma célula de combustível altamente promissora, a qual poderá ser utilizada em aplicações de alta potência em indústrias ou em centrais de produção de energia

eléctrica. Segundo alguns investigadores, poderá também ser utilizada em automóveis eléctricos como unidade auxiliar de potência.

O electrólito nesta pilha de combustível é um material cerâmico, normalmente óxido de zircónio, com uma pequena quantidade de ítrio. A utilização deste óxido metálico sólido como electrólito, permite que as temperaturas de funcionamento alcancem os 1000 °C. Os eléctrodos são de níquel (ânodo) e de LaMnO_3 , dopado com estrôncio (cátodo). A sua eficiência na produção de energia eléctrica pode alcançar os 60% e com cogeração pode chegar aos 85%.



Neste tipo de célula de combustível o electrólito de carbonatos fundidos conduz os iões O^{2-} , tendo os electrões de circular por um circuito eléctrico externo, uma vez que o electrólito não os conduz.

Capítulo VI – Parte experimental

6.1 Célula fotovoltaica

6.1.1 Como fazer uma célula fotovoltaica no laboratório da escola?

Na construção de uma da célula solar fotoelectroquímica pigmentada, para além do material e equipamento corrente de um laboratório escolar, é necessária a aquisição de algum material específico:

- Placas de vidro cobertos por uma camada transparente de um óxido condutor, como por exemplo, o óxido de estanho e índio (ITO), o dióxido de estanho ou o óxido de zinco. Estas podem ser adquiridas pela Internet, por exemplo, no sítio da Optical Filters.
- Dióxido de titânio (partículas de diâmetro ≈ 20 nm)
- Chá que contenha na sua composição hibisco vermelho ou sumo
- Molas de orelhas.

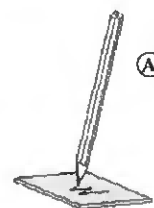
A construção deste tipo de célula solar pode ser dividida em três fases:

- 1^a- Preparação do eléctrodo positivo.
- 2^a- Preparação do eléctrodo negativo.
- 3^a- Montagem e activação da célula fotovoltaica.

1ª Fase - Preparação do eléctrodo positivo.

1. Com papel absorvente embebido em álcool etílico limpar uma placa de vidro com o filme condutor.
2. Um dos lados da placa de vidro contém um depósito de um óxido que lhe confere propriedades condutoras. Usando um multímetro determinar o lado condutor.
3. Usar um lápis de grafite nº 2 para cobrir a superfície condutora da placa de vidro com uma camada de grafite (A).

É importante aplicar em toda a superfície do vidro a grafite, pois esta serve de catalisador na transferência de electrões que vão regenerar o iodeto.



2ª Fase - Preparação do eléctrodo negativo.

A - Preparação da pasta de TiO_2 .

Atenção: TiO_2 - óxido de titânio (IV).

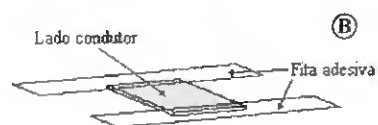
Nocivo por inalação. Irritante para os olhos, sistema respiratório e pele.

Este procedimento deverá ser efectuado numa zona bem ventilada.

1. Num almofariz, adicionar 1 ml de uma solução de ácido acético de pH entre 3 e 4 a 6,0 g de TiO_2 em pó e com a ajuda do pilão amassar muito bem.
2. Repetir o processo até perfazer um total de 12 ml da solução de ácido acético. A fim de obter uma pasta homogénea só deverá adicionar mais solução de ácido acético depois de obter uma suspensão uniforme e sem grumos. Este processo pode levar cerca de 30 minutos.
3. Para que a pasta de TiO_2 adira mais facilmente ao eléctrodo de vidro adicionar uma gota de detergente da loiça e mexer suavemente de modo a não produzir espuma.

B – Depósito da película de TiO_2 sobre o lado condutor da placa de vidro.

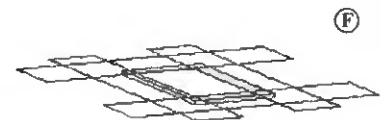
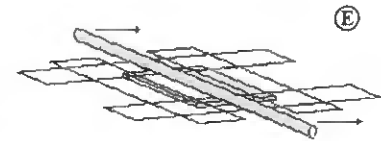
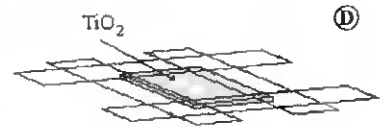
1. Com papel absorvente embebido em álcool etílico limpar a outra placa de vidro e determinar o seu lado condutor.
2. Com a parte condutora voltada para cima fixar, com duas tiras de fita adesiva coladas em lados opostos, a placa de vidro à mesa de trabalho (B). Estas tiras de fita adesiva deverão cobrir a menor área possível pois têm como objectivo controlar a espessura da película de TiO_2 .



3. Tapar com a fita a zona onde mais tarde se fará o contacto eléctrico da célula (C).



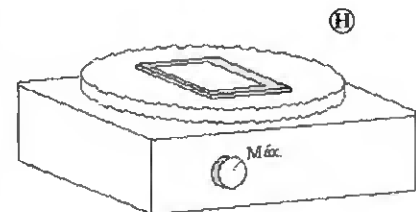
4. Deitar duas ou três gotas da solução de TiO_2 sobre a placa de vidro (D) e para o espalhar, fazer deslizar sem rodar, com movimentos rápidos, uma vareta de vidro assente na fita adesiva (E), de modo a obter uma película fina e homogénea (F).



5. Com cuidado, retirar a fita adesiva e colocar placa de vidro na estufa a cerca de $50\text{ }^\circ\text{C}$, durante cerca de 5 minutos, para secar (G).



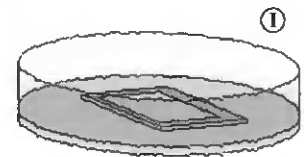
6. Numa zona bem ventilada, colocar a placa de vidro sobre uma placa de aquecimento regulada para $250\text{ }^\circ\text{C}$ e deixar “cozer” o filme de TiO_2 durante 20 minutos (H).



7. Passados os vinte minutos desligar a placa de aquecimento e deixar o vidro arrefecer até à temperatura ambiente. É preciso ter este cuidado, pois se não o fizer, o vidro poderá estalar ou separar-se do filme de TiO_2 .

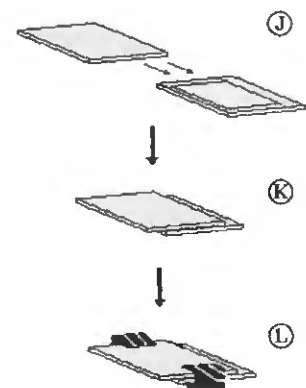
C – Colocação do pigmento (Dye) no eléctrodo negativo.

1. Num copo com cerca 30 ml de água desionizada introduzir uma saqueta de chá de hibisco vermelho e agitar até obter uma cor muito intensa.
2. Deitar a solução numa cápsula de Petri de modo a cobrir o fundo.
3. Introduzir, durante 10 minutos, o eléctrodo negativo na cápsula de Petri com o filme de TiO_2 virado para cima
(I). Ao fim deste tempo o filme deverá ficar com uma coloração avermelhada, mas, se ainda apresentar manchas brancas deixá-lo ficar mais 5 minutos na solução colorida.
4. Com muito cuidado, retirar o eléctrodo da solução e limpar o filme com água destilada e de seguida com álcool etílico.



3ª Fase - Montagem e activação da célula fotovoltaica.

1. Juntar os dois eléctrodos de modo a que a camada de grafite do positivo fique em contacto com o filme de TiO_2 do negativo (J). Os eléctrodos devem ficar desfasados, cerca de 5 mm para permitir estabelecer as ligações eléctricas à célula (K).
2. A fim de que o conjunto fique coeso usar duas molas de orelhas para segurar um eléctrodo ao outro (L).



3. Para preparar o electrólito, que vai activar a célula, misturar uma solução aquosa de KI ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) com uma solução alcoólica de I_2 ($0,025 \text{ mol/dm}^3$) em volumes iguais.
4. Finalmente para activar a célula, colocar algumas gotas de electrólito na junção dos dois eléctrodos e esperar que, por capilaridade, este molhe todo o TiO_2 (M).



Na figura 6.1 apresenta-se uma fotografia de uma célula fotovoltaica pigmentada com chá de hibisco vermelho, construída de acordo com o protocolo atrás descrito.

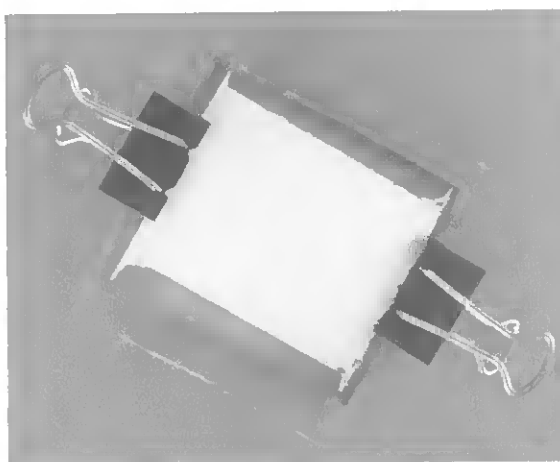


Figura 6.1 – Uma das células fotovoltaicas construída durante o presente estudo.

6.1.2 Como estudar a nossa célula fotovoltaica?

Para o estudo das células fotovoltaicas é essencial conhecer as características da fonte luminosa, neste caso as de um retroprojector. Para o efeito, com a ajuda de uma termo-pilha, verificou-se como variava a irradiância recebida da fonte em função da distância à mesma (Fig. 6.2).

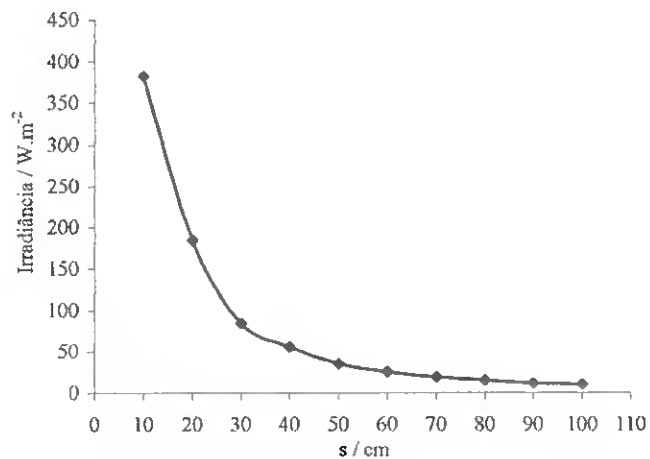


Figura 6.2 – Irradiância recebida em função da distância à fonte luminosa.

A caracterização de uma célula fotovoltaica é feita através da curva da intensidade da corrente que é capaz de debitar em função da tensão nos seus terminais.

Como a célula fotovoltaica se vai comportar como um gerador eléctrico, que vai fornecer energia eléctrica a um receptor, é crucial analisar as condições em que a potência fornecida pela célula é máxima. Assim, teremos que ter em conta a resistência de carga do receptor, sendo também recomendável que se investigue o efeito do aquecimento da célula e do ângulo de incidência da radiação na mesma.

6.1.2.1 – Determinação da curva $I = f(V)$

A curva $I = f(V)$ de uma célula fotovoltaica pode ser determinada medindo a tensão nos terminais de uma resistência de carga e a intensidade da corrente que por ela passa, quando a fazemos variar. Para tal efectuou-se a montagem indicada no esquema da figura 6.3.

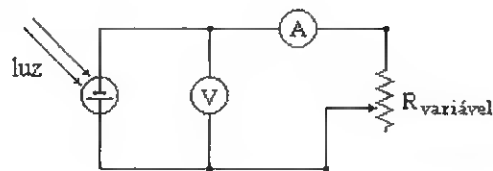


Figura 6.3 – Esquema de montagem utilizado para a determinação das características da célula fotovoltaica.

Na tabela 6.1 encontram-se os valores obtidos experimentalmente para uma célula solar fotoelectroquímica, pigmentada com chá de folhas vermelhas de hibisco.

Tabela 6.1 – Diferença de potencial versus intensidade de corrente numa célula solar fotoelectroquímica pigmentada com chá de folhas vermelhas de hibisco, de 12 cm^{-2} , para uma irradiância de 185 W.m^{-2} .

V (V)	I (μA)	V (V)	I (μA)
$0,329 \pm 0,001$	0	$0,186 \pm 0,003$	331 ± 4
$0,313 \pm 0,001$	45 ± 1	$0,175 \pm 0,003$	340 ± 4
$0,311 \pm 0,001$	52 ± 1	$0,156 \pm 0,003$	350 ± 4
$0,309 \pm 0,001$	61 ± 1	$0,139 \pm 0,003$	356 ± 4
$0,307 \pm 0,002$	74 ± 2	$0,121 \pm 0,004$	360 ± 5
$0,302 \pm 0,002$	94 ± 2	$0,097 \pm 0,004$	364 ± 5
$0,300 \pm 0,002$	111 ± 2	$0,070 \pm 0,004$	369 ± 5
$0,297 \pm 0,002$	131 ± 2	$0,042 \pm 0,004$	375 ± 6
$0,286 \pm 0,002$	167 ± 3	$0,023 \pm 0,004$	380 ± 6
$0,274 \pm 0,002$	199 ± 3	$0,011 \pm 0,004$	380 ± 6
$0,232 \pm 0,003$	267 ± 3	$0,003 \pm 0,004$	380 ± 6
$0,205 \pm 0,003$	307 ± 4	$0,000 \pm 0,001$	390 ± 6
$0,198 \pm 0,003$	318 ± 4		

Quando a célula está em circuito aberto a diferença de potencial nos seus terminais, ou seja, a força electromotriz é de $(0,329 \pm 0,001)$ V. Quanto à sua corrente de curto-circuito, o valor obtido é cerca de (329 ± 6) μA .

Da representação gráfica dos valores da tabela 6.1 obtém-se o gráfico da figura 6.4 correspondente à chamada característica de um gerador. A curva da corrente em função da tensão que se pode observar tem a forma, segundo Smestad e Zhang (2000), característica de uma célula solar fotoelectroquímica pigmentada que usa como electrólito uma solução contendo iões iodeto e triiodeto.

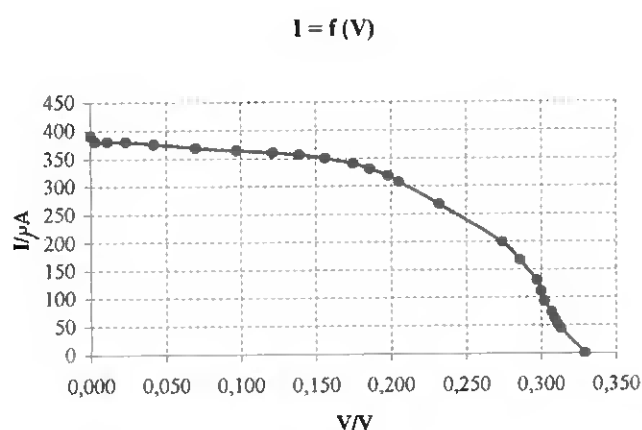


Figura 6.4 – Gráfico correspondente à chamada característica de um gerador.

6.1.2.2 – Determinação da potência fornecida pela célula e do seu rendimento

Um dado importante para aplicação das células fotovoltaicas como fonte de alimentação, é a potência que estas podem fornecer em função da resistência de carga do receptor. Para obtermos esse dado temos que ter em conta que a potência útil é igual

ao produto da diferença de potencial nos terminais da resistência pela intensidade de corrente que percorre, $P_v = VI$. Por outro lado, a resistência de carga pode ser calculada pelo quociente da diferença de potencial nos seus terminais pela intensidade de corrente que a percorre. Assim, utilizando os valores da tabela 6.1, pode-se construir um gráfico que mostre como varia a potência em função da resistência de carga (Fig. 6.5).

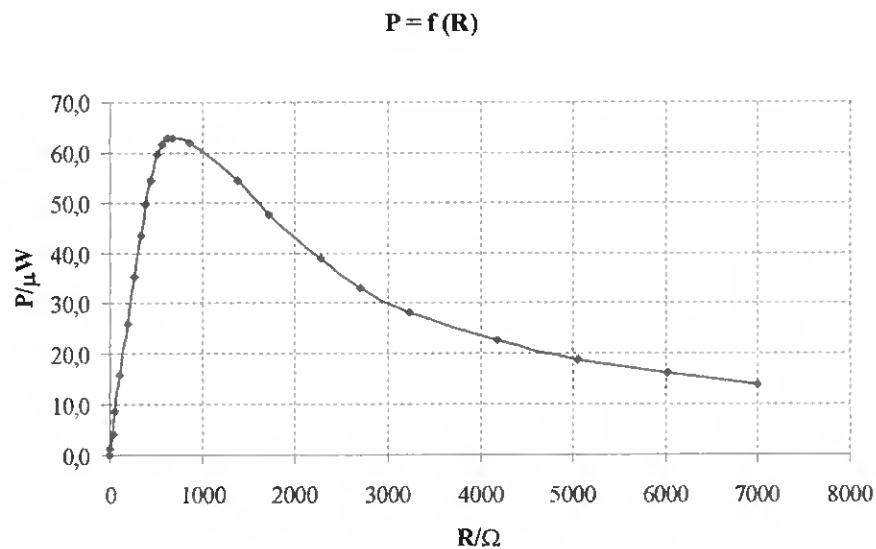


Figura 6.5 – Potência fornecida pela célula em função da resistência de carga.

Da representação gráfica, podemos concluir que a potência fornecida pela célula depende da resistência da carga que ela está a alimentar e que só para um valor específico de resistência a potência fornecida é máxima. No caso da célula solar fotoelectroquímica pigmentada estudada, obtivemos uma potência máxima de $(63 \pm 2) \mu\text{W}$ para uma resistência de carga de $(0,62 \pm 0,02) \times 10^3 \Omega$.

O rendimento da célula pode então ser calculado, uma vez que se conhece a sua área, $(12,0 \pm 0,7) \text{ cm}^2$. Sendo que, como se encontrava à distância de $(20,0 \pm 0,1) \text{ cm}$ da fonte luminosa, recebia uma irradiância de $(185 \pm 9) \text{ W.m}^{-2}$. O valor encontrado para o rendimento foi de $(0,028 \pm 0,004) \%$.

Um dos factores que provavelmente conduziram a este baixo rendimento foi a utilização de partículas de dióxido de titânio com um diâmetro de 700 nm e não de 20 nm. A grande diferença no tamanho das partículas leva a uma diminuição considerável da área de contacto entre o corante e o semiconductor. Uma vez que o corante injecta electrões no semiconductor por absorção de radiação o rendimento desta célula fica comprometido. A fraca coloração obtida nas células comprova esta argumentação (Fig 6.1).

6.1.2.3 – Potência fornecida versus ângulo de incidência da radiação na célula

Um factor importante no estudo da potência fornecida pelas células fotovoltaicas como geradores eléctricos é a sua dependência do ângulo de incidência da radiação.

Para a realização do referido estudo utilizou-se o valor de resistência de carga para o qual obtivemos a potência máxima fornecida e fez-se variar o ângulo de incidência da radiação. No gráfico da figura 6.6 apresenta-se em percentagem, a variação da potência fornecida pela célula em função do ângulo de incidência da radiação.

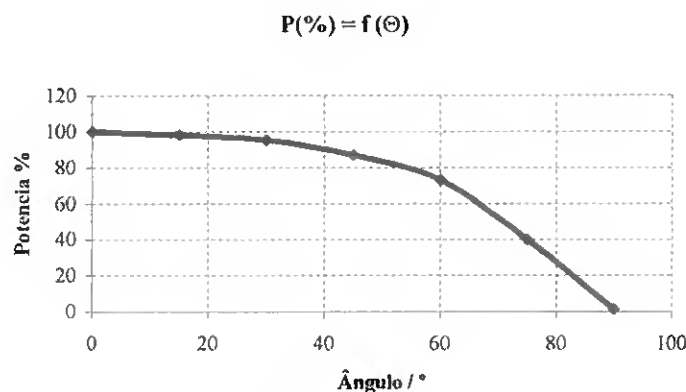


Figura 6.6 – Variação em percentagem da potência fornecida pela solar fotoelectroquímica pigmentada com o ângulo de incidência da radiação.

6.1.2.4 – Potência fornecida versus temperatura da célula

Da análise do gráfico da figura 6.7 pode concluir-se que a temperatura influencia fortemente a potência fornecida pela célula solar construída. Verifica-se pois, que o aumento da temperatura da célula de 8 °C provoca uma diminuição de 25 % da potência máxima fornecida.

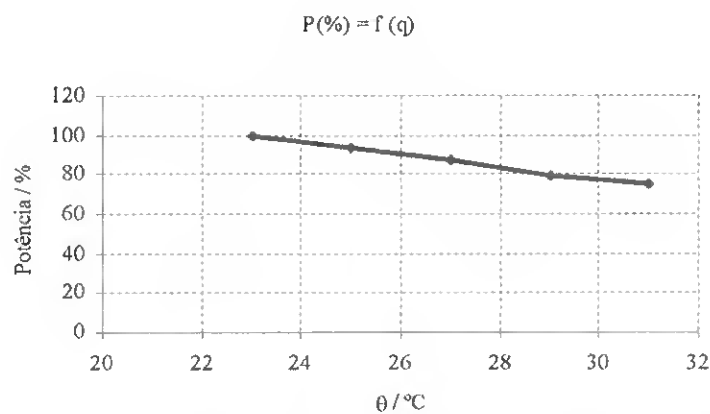


Figura 6.7 – Variação em percentagem da potência fornecida pela solar fotoelectroquímica pigmentada com a temperatura.

6.1.2.5 – Corrente de curto circuito e força electromotriz da célula

Relacionando os valores medidos da irradiância recebida para várias distâncias da fonte luminosa com a corrente de curto-circuito e a força electromotriz da célula, para essas mesmas distâncias, obtém-se o gráfico da figura 6.8.

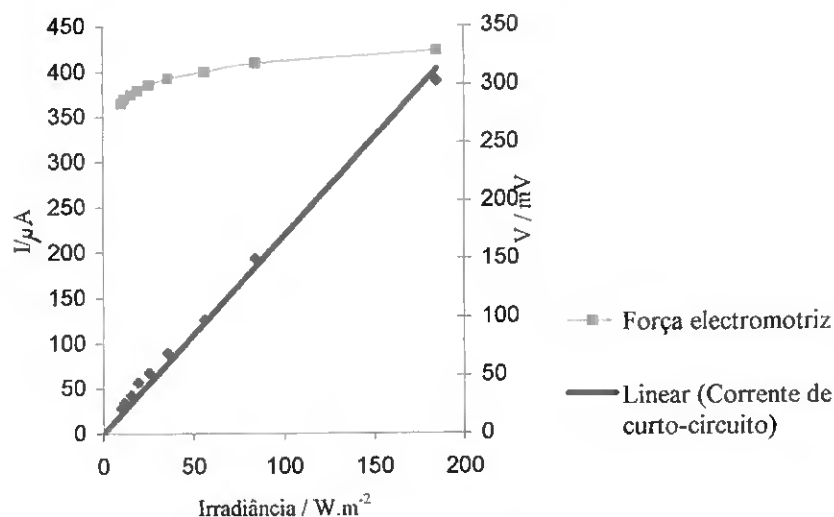


Figura 6.8 – Corrente de curto-circuito e força electromotriz da célula em função da irradiância recebida pela célula solar fotoelectroquímica pigmentada.

Da observação do gráfico da figura 6.8 verifica-se que a referida célula solar tem força electromotriz máxima que ronda os 0,35 V e que a corrente de curto-circuito é directamente proporcional à irradiância recebida pela célula.

6.1.3 – Célula solar fotoelectroquímica pigmentada versus célula de silício

Com o objectivo de obter um termo de comparação para os resultados obtidos para a célula solar fotoelectroquímica pigmentada (DSC – Dye Sensitised Cell), foram realizadas as actividades atrás descritas com uma célula de silício amorfo. Analisados os resultados, e com base na bibliografia consultada, chega-se à conclusão que a célula fotoelectroquímica pigmentada tem um comportamento muito similar ao das células de silício. É evidente, que o rendimento de $(9 \pm 1) \%$ obtido para a célula de silício não é

comparável com o da célula solar pigmentada, construída neste estudo, uma vez que se trata de um modelo tosco e simplificado apenas com objectivos meramente educacionais.

É contudo de salientar um resultado que não deixa de ser surpreendente, já que a modesta célula pigmentada com chá de hibisco mostra ser menos dependente do ângulo de incidência da luz do que a célula de silício em estudo (Fig. 6.9). Facto este que, provavelmente, se ficará a dever à rugosidade da superfície da película de dióxido de titânio e à difusão que a radiação sofre no interior da célula pigmentada.

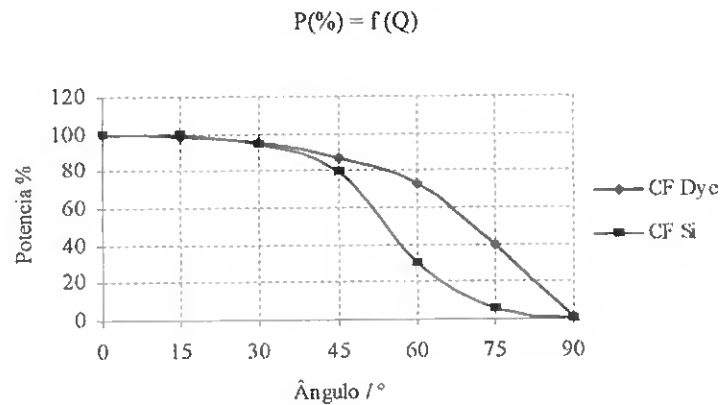


Figura 6.9 – Variação em percentagem da potência fornecida pelas células solares de silício (CF Si) e de dióxido de titânio pigmentado (CF Dye) com o ângulo de incidência da radiação.

6.2 Célula de combustível

6.2.1 – Como fazer uma célula de combustível?

O elemento fundamental na construção de uma da célula de combustível de permuta de prótons (PEMFC) é o módulo membrana/eléctrodos (MEA), o qual consiste numa película de um polímero de condutor de prótons revestido em ambos os lados por partículas de platina e carbono, os eléctrodos. A MEA pode ser adquirida pela Internet, por exemplo, no sítio da DuPont.

Todos os restantes elementos necessários à construção de uma PEMFC podem ser adaptados de materiais correntes que se encontram à venda em casas da especialidade.

Tendo como objectivo a construção da uma célula, foi idealizado o projecto da figura 6.10 e feita uma pesquisa de modo a encontrar os materiais mais adequados para cada função a desempenhar.

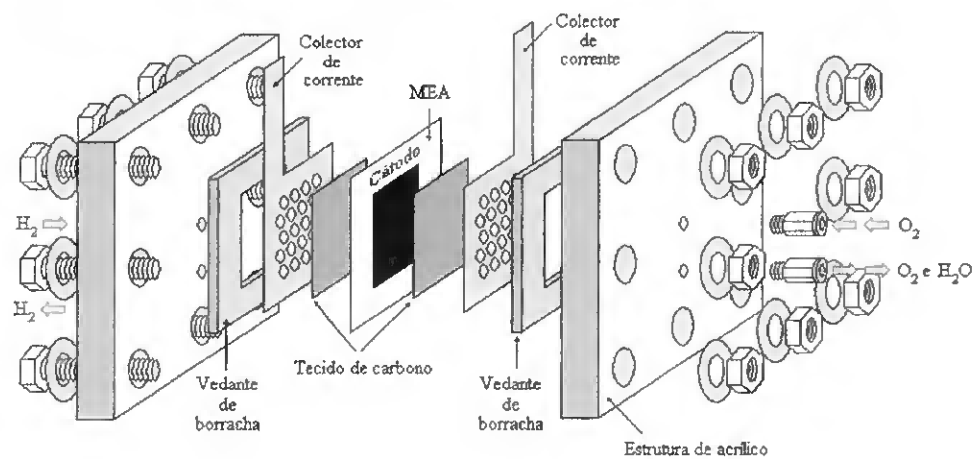


Figura 6.10 – Projecto de construção de uma PEMFC.

Assim, foi usado o seguinte material:

- Para meio difusor de gases, com propriedades de condutor eléctrico, foi utilizado um tecido de carbono de malha fina, destinado, entre outros fins, à construção de barcos e carros.
- Uma chapa de aço inox perfurada e cortada nas dimensões adequadas, pôde servir de colector de corrente.
- O vedante foi feito em silicone ou em alternativa, recortado da borracha de um tapete de rato de computador.
- Placas de acrílico para suporte físico da estrutura.
- Parafusos, porcas, anilhas e conectores para ligação de tubos.

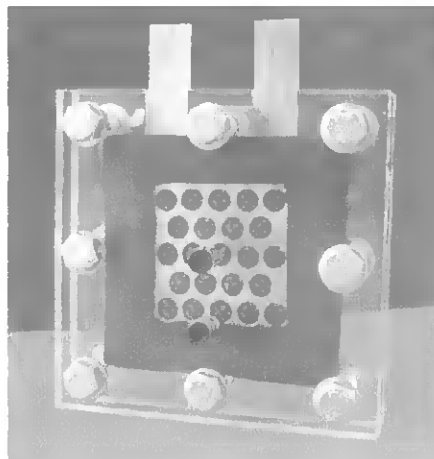


Figura 6.11 – Uma das células de combustível de permuta de prótons construída durante o presente estudo.

6.2.2 – *Como estudar a célula de combustível?*

A caracterização de uma célula de combustível é feita através da curva da diferença de potencial nos seus terminais, em função da intensidade da corrente que é capaz de debitar.

Como a célula combustível se vai comportar como um gerador eléctrico, que vai fornecer energia eléctrica a um receptor, é crucial analisar as condições em que a potência fornecida pela célula é máxima. Assim, teremos que ter em conta a resistência de carga do receptor, sendo também recomendável que se investigue o efeito da temperatura no seu desempenho.

Para determinar como varia uma grandeza em função de outra, é essencial controlar todas as outras, isto é, mantê-las constantes ou que o seu efeito seja conhecido. De outro modo, seria impossível chegar a qualquer conclusão. Nesta perspectiva, para que as condições experimentais se mantenham constantes, antes de se iniciar qualquer processo de experimentação com a célula de combustível é conveniente executar um procedimento de descontaminação dos eléctrodos da MEA.

O procedimento de descontaminação dos eléctrodos da MEA consiste em fornecer, durante cerca de 5 minutos, alternadamente oxigénio e hidrogénio a ambos os lados da célula. Deste modo, devido às repetidas oxidações e reduções que ocorrem nos eléctrodos pode admitir-se que os contaminantes voláteis são expelidos. Este procedimento, quando repetido por quatro ou cinco vezes, melhora a força electromotriz da célula, o que indica que a superfície catalisadora foi limpa durante o processo.

Durante a componente experimental deste estudo foram utilizadas as células de combustível, construídas conforme atrás foi referido, as quais estavam equipadas com

uma MAE de 25 cm² de área. A alimentação das mesmas foi feita com hidrogénio e oxigénio a uma pressão próxima da atmosférica, ou seja, com uma pressão de manómetro próxima de zero. As células continham dois orifícios de escape para o exterior que permitiam a eliminação do vapor de água e do excedente de reagentes. O hidrogénio e o oxigénio foram produzidos por electrólise da água através de dois métodos distintos, o do tradicional voltâmetro com água acidulada e o de um electrolisador, que consiste numa PEMFC a funcionar em sentido inverso.

6.2.2.1 – Determinação da curva $V = f(I)$

A curva $V = f(I)$ de uma célula de combustível foi determinada medindo a tensão nos terminais de uma resistência de carga variável, em função da intensidade da corrente que por ela passa. Para tal efectuou-se a montagem indicada no esquema da figura 6.12.

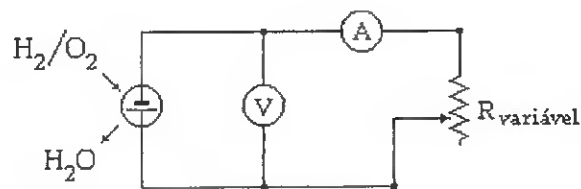


Figura 6.12 – Esquema de montagem utilizado para a determinação das características da PEMFC.

A figura 6.13 mostra a montagem laboratorial utilizada para a determinação das características de uma célula de combustível de permuta de prótons, onde se pode ler os valores de 0,300 V e 0,527 A, respectivamente no voltímetro e no amperímetro. Estes

valores não deverão ser comparados com os dos gráficos, visto tratar-se de uma situação transitória.

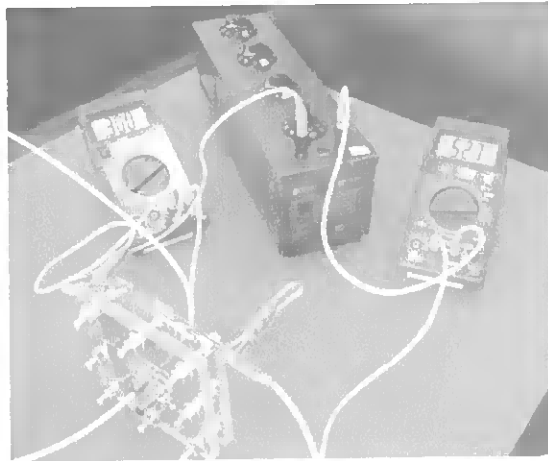


Figura 6.13 – Montagem laboratorial utilizada para a determinação das características da PEMFC.

Os resultados apresentados na figura 6.14, sob a forma de um gráfico $V = f(I)$, foram obtidos para a referida célula em regime estacionário, à temperatura controlada de 20 °C. Da sua análise podemos concluir que, em grande parte da linha, existe uma relação linear entre a diferença de potencial nos terminais da célula e a intensidade que a percorre.

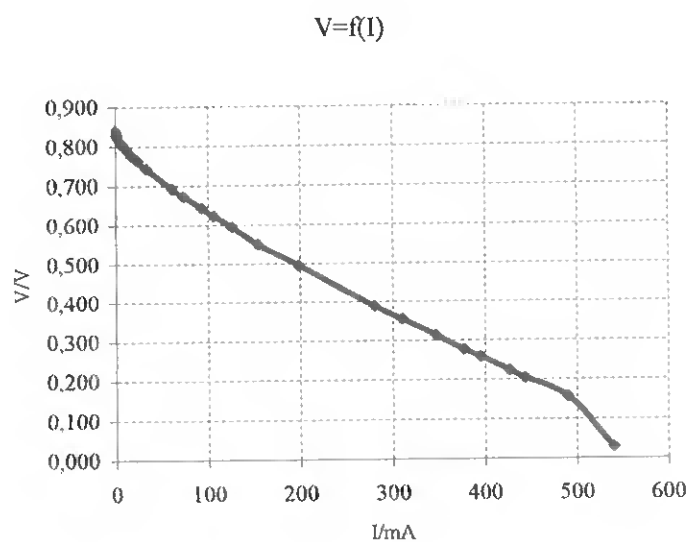


Figura 6.14 – Curva $V = f(I)$ da PEMFC à temperatura de 20 °C.

Verificou-se que em circuito aberto a diferença de potencial nos seus terminais, ou seja, a força electromotriz da célula era de $(0,84 \pm 0,02)$ V e que quando se encontra em curto-circuito o valor da intensidade de corrente era cerca de (550 ± 8) mA. Note-se que para a corrente de curto-circuito o valor diferença de potencial deveria ser zero, o que não sucedeu devido à resistência interna de $0,2 \Omega$ do amperímetro na escala de 0 a 2 A, como se pode verificar no gráfico da figura 6.14.

6.2.2.2 – Determinação da potência fornecida pela célula

Um dado importante para a aplicação das células de combustível como fonte de alimentação, é a potência que estas podem fornecer em função da resistência de carga do receptor. A resistência de carga pode ser calculada pelo quociente da diferença de potencial nos seus terminais pela intensidade de corrente que a percorre. Por outro lado, a potência útil é dada pelo produto das mesmas duas grandezas, podendo construir-se um gráfico que mostra como varia a potência em função da resistência de carga, utilizando os dados da elaboração do gráfico $V = f(I)$ (Fig. 6.15).

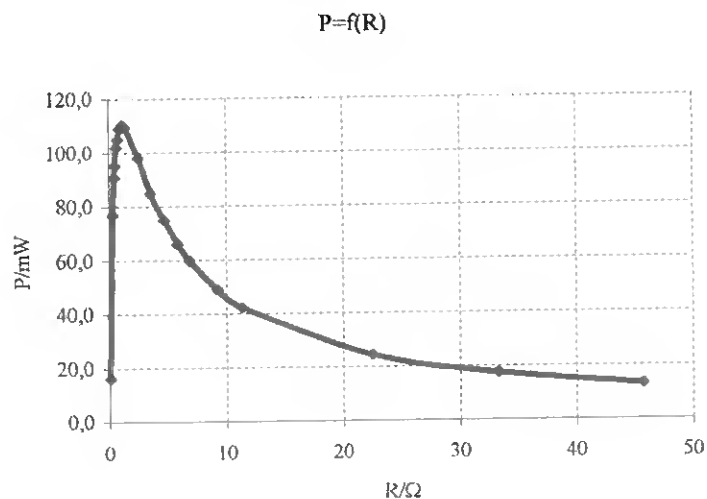


Figura 6.15 – Potência desenvolvida pela PEMFC em função da resistência de carga à temperatura de 20 °C.

Da representação gráfica, podemos verificar que a potência fornecida pela célula depende da resistência da carga que ela está a alimentar e, que, só para um valor específico de resistência, a potência fornecida é máxima. No caso da PEMFC estudada obteve-se uma potência máxima de (110 ± 2) mW para uma resistência de carga de $(1,15 \pm 0,02) \Omega$.

6.2.2.3 – Potência fornecida versus temperatura da célula

Para investigar o efeito da temperatura no desempenho da célula de combustível foram realizadas uma série de experiências em que se fez variar a temperatura da MEA desde 20 °C até 80 °C, mantendo-se constantes todas as outras variáveis. Para o efeito, a célula foi introduzida num estufa e a temperatura regulada para o valor pretendido. Por meio de tubos e fios eléctricos, foi possível alimentar a célula e medir os parâmetros pretendidos, a partir do exterior. Como a temperatura a que se encontra a MEA não tem exactamente o valor para o qual é regulada a estufa, visto que, para intensidades de correntes grandes são libertadas quantidades significativas de calor no cátodo, foi acoplado ao colector de corrente de inox do cátodo um sensor de temperatura.

Os resultados apresentados nas figuras 6.16, 6.17 e 6.18 mostram que, à medida que a temperatura se eleva, o desempenho da PEMFC aumenta significativamente. No entanto, a partir dos 50 °C esse aumento não é considerável, facto que é explicado pelo aumento da pressão parcial do vapor de água no interior da célula. Dado que a célula tem uma abertura para o exterior, a pressão no seu interior é igual à pressão atmosférica. Deste modo, o aumento da pressão parcial do vapor de água conduz a uma diminuição da pressão parcial do oxigénio e consequentemente do desempenho da célula. Este facto

explica também por que motivo a performance das células diminuía quando eram tapados os orifícios de escape, razão pela qual se optou por mantê-los abertos.

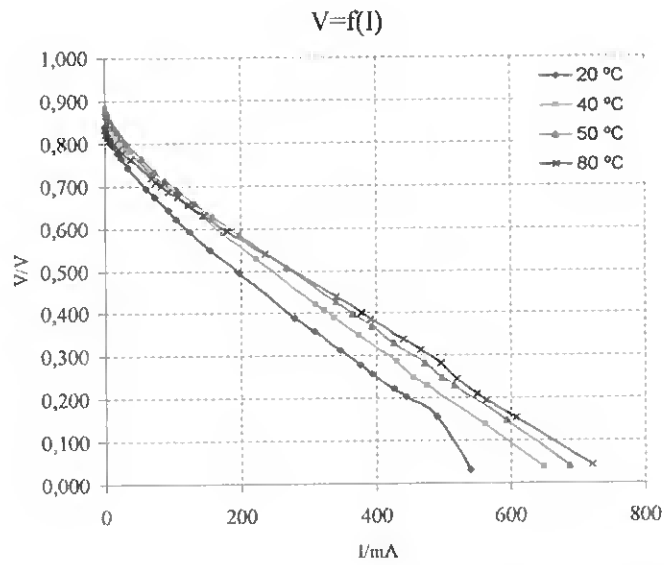


Figura 6.16 – Curvas $V = f(I)$ da PEMFC à temperatura de 20 °C, 40 °C, 50 °C e 80 °C.

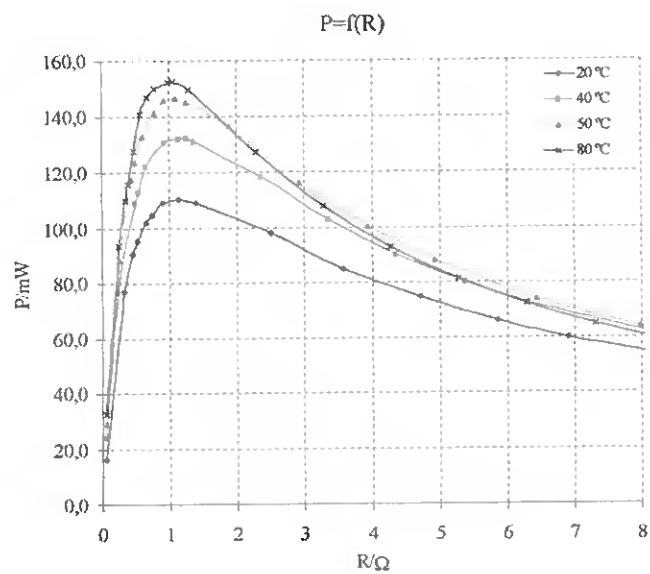


Figura 6.17 – Potência desenvolvida pela PEMFC em função da resistência de carga para as temperaturas de 20 °C, 40 °C, 50 °C e 80 °C.

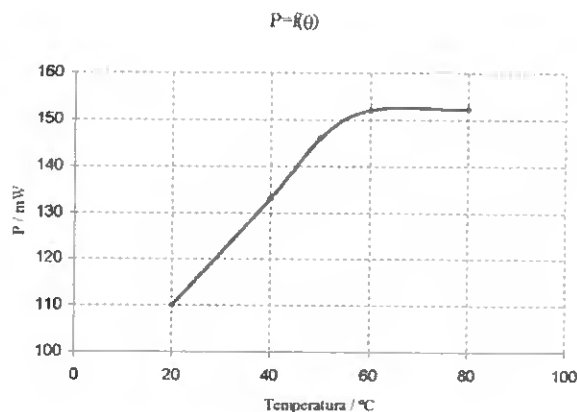


Figura 6.18 – Variação da potência útil máxima debitada pela PEMFC em função da temperatura.

Da observação das linhas dos gráficos das figuras 6.16 e 6.17 verifica-se que o desempenho da célula a 50 °C é superior ao de 80 °C para os valores mais baixos de corrente ou potência debitadas. Este facto, pode ser explicado pela desidratação da membrana, dado que, ao desenvolver uma corrente baixa, a célula está a produzir uma quantidade reduzida de água, ao mesmo tempo, que o aumento da temperatura aumenta a evaporação. A desidratação da célula provoca o aumento da sua resistência óhmica e, conseqüentemente, também do calor dissipado por efeito de Joule, o qual provoca, ainda, uma maior desidratação da membrana.

Pelo que atrás foi referido torna-se evidente que o balanço de fluxos de água na célula, tem um papel muito importante no seu desempenho, uma vez que, para conduzir os protões deverá estar hidratada, ao mesmo tempo que o excesso de água limita a quantidade de oxigénio que chega ao cátodo.

6.3 Unidade autónoma de produção de energia eléctrica

A unidade autónoma de produção de energia eléctrica é dividida em dois módulos, o de produção de hidrogénio e o de produção de energia eléctrica (Fig. 6.19).

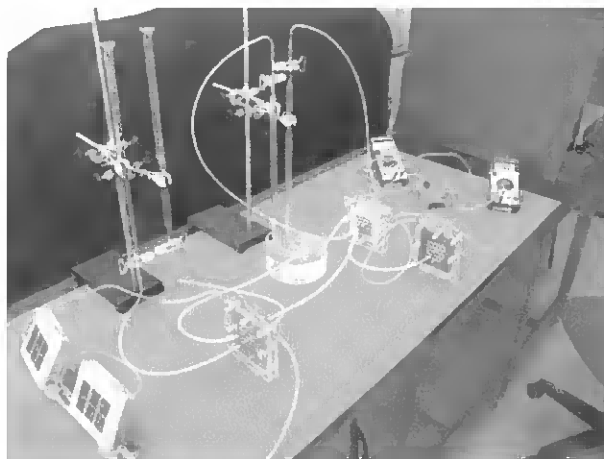


Figura 6.19 – Unidade autónoma de produção de energia eléctrica.

No módulo de produção de hidrogénio a energia radiante é inicialmente convertida em energia eléctrica e posteriormente, em energia potencial química. Este sistema é constituído por células solares, electrolisador e sistema de armazenamento de “energia química” (Fig. 6.20). Nas células solares, através do efeito fotovoltaico, a energia radiante é transformada em energia eléctrica. É de salientar que, para a construção deste módulo, tenha sido necessário recorrer às células fotovoltaicas de silício, já que as células de dióxido de titânio construídas debitam uma potência muito reduzida.

Considerando que as reacções que ocorrem numa célula de combustível de permuta de protões são reversíveis, então se lhe for fornecida água e energia eléctrica

dá-se o processo inverso, isto é, a electrólise da água. Neste componente, designado por electrolisador, a energia eléctrica é transformada em energia potencial química.

O módulo de produção de hidrogénio contém, ainda, um sistema de armazenamento de “energia química” o qual permite guardar o hidrogénio e o oxigénio resultantes da electrólise da água. Assim, os reagentes podem ser conduzidos, em qualquer altura, para a célula de combustível de modo a produzir electricidade.

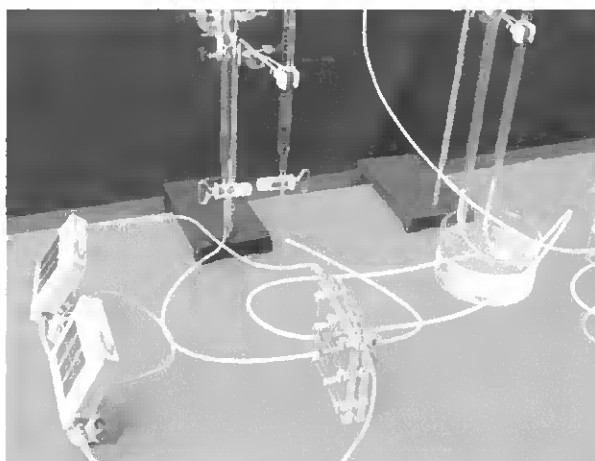


Figura 6.20 – Módulo de produção de hidrogénio.

O módulo de produção de energia eléctrica é constituído pela célula de combustível, sendo que nesta se dá a transformação da energia armazenada no hidrogénio e no oxigénio, em energia eléctrica. Na figura 6.21 pode observar-se duas células de combustível associadas em série, em que a energia eléctrica é convertida, numa lâmpada, em energia luminosa e térmica. O mesmo sistema poderia ser associado a um motor eléctrico, que serviria de modelo exemplificativo do que virá a ser o modo de propulsão dos automóveis, num futuro próximo.

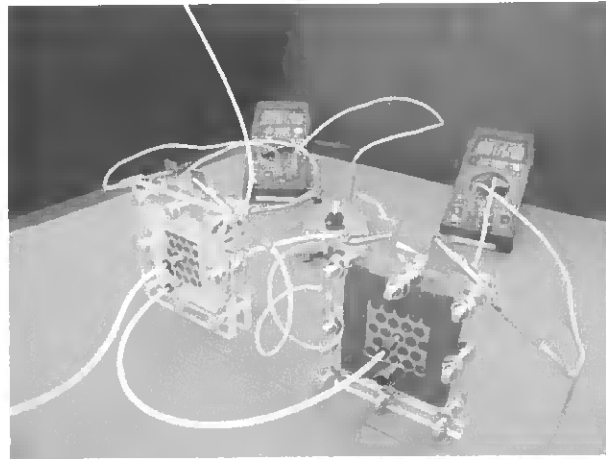


Figura 6.21 – Duas células de combustível associadas em série a fornecer energia eléctrica a uma lâmpada

Como se depreende do que foi dito, a unidade autónoma de produção de energia eléctrica tem a possibilidade de armazenar a energia solar sob outra forma, e utilizá-la quando a isso for solicitada, mesmo que nessa altura não a esteja a receber. É evidente que este sistema só tem interesse quando se pretende armazenar energia, caso contrário dever-se-á utilizar directamente a energia eléctrica proveniente das células fotovoltaicas. Neste contexto, esta unidade poderá, por exemplo, ser aplicada como sistema de iluminação, armazenando energia durante o dia para ser usada à noite.

Actualmente, unidades com o mesmo princípio de funcionamento, são usadas para produzir electricidade no espaço, permitindo utilizar a energia solar para pôr todos os equipamentos eléctricos de uma nave em funcionamento. Por outro lado, relativamente aos sistemas que recorrem a baterias de chumbo, estas apresentam a grande vantagem de serem muito mais leves, o que é um factor de grande importância quando se trata de equipamento a transportar para o espaço.

Capítulo VI – Reflexão

Com base nos conteúdos teóricos e tecnológicos abordados nesta investigação, pode dizer-se que as pilhas de combustível constituem um modo de produção de energia silencioso e com elevado rendimento. O seu futuro é promissor, podendo as mesmas ser utilizadas em grande escala no sector dos transportes, cogeração descentralizada de energia eléctrica e calorífica bem como noutras aplicações, onde actualmente se utilizam as baterias.

As pilhas de combustível tornaram-se, assim, nas tecnologias emergentes mais importantes de conversão de energia, dos nossos dias. Estas devem ser consideradas como alternativa aos motores de combustão interna, mais pela questão ambiental, do que pelo facto da extinção das fontes de combustível fóssil, dado que o efeito de estufa na Terra e o índice de poluição atmosférica das grandes metrópoles, são uma realidade bastante preocupante.

É de destacar a crescente corrida tecnológica da indústria automóvel, no sentido de desenvolver veículos que utilizem motores eléctricos alimentados por pilhas de combustível, tecnologia essa que está muito perto de ser acessível à comercialização.

O desenvolvimento de veículos eléctricos será de fundamental relevância para a redução dos níveis de dióxido de carbono na atmosfera, sendo que hoje, são os carros com motores de combustão interna os principais emissores de agentes poluentes.

No que diz respeito às células fotovoltaicas, a utilização da energia solar, como qualquer outra forma de energia renovável, apresenta prós e contras. Destaca-se, contudo, o facto de ser uma das possíveis vias para alcançar os desafios ecológicos mais prementes dos nossos dias.

O rendimento dos painéis fotovoltaicos é baixo e o seu custo elevado. No entanto, novas tecnologias estão a ser desenvolvidas de modo a minimizar estes factores de importância fundamental, nomeadamente as células solares de dióxido de titânio as quais constituem uma esperança, no que diz respeito à significativa redução de custos.

Nesta perspectiva, a utilização de hidrogénio gerado a partir de energia solar para uma pilha de combustível está tecnologicamente comprometida enquanto os sistemas fotovoltaicos de produção da energia eléctrica não forem competitivos.

Em alternativa, o hidrogénio pode ser gerado a partir do metanol e do etanol, componentes estes que podem ser obtidos da cana do açúcar.

Como se pode inferir, a utilização desta tecnologia trará melhorias nas condições ambientais e, a nível económico, reduzirá a dependência energética de alguns países dos combustíveis fósseis.

No que concerne à perspectiva educacional, a presente investigação poderá servir de base de trabalho na realização das actividades descritas, quer na construção de células fotovoltaicas, quer na de células de combustível. A actualidade deste tema será um factor motivador para professores e alunos. Prende-se com o propósito de poder constituir um instrumento para a integração dos princípios do aproveitamento da energia solar no ensino. Nesse sentido revela-se bastante útil no enquadramento do tópico central em diferentes áreas de estudo tais como, a Biologia, a Física, a Química, as Ciências do Ambiente e no âmbito da Ciência Tecnologia e Sociedade, vulgo “CTS”.

Em suma, o presente trabalho oferece um enquadramento ideal para uma abordagem interdisciplinar dos conceitos físico-químicos inerentes ao entendimento/utilização de energias renováveis no ensino secundário, como qualquer outro conceito básico da Ciência, assim como a descrição de um processo simplificado para fabricar células solares e de combustível, que foi desenvolvido, no sentido de ser

pouco dispendioso e com o objectivo de ser implementado no ensino de processos básicos da Biologia, da Física, da Química e das Ciências do Ambiente, na Escola.

Bibliografia

AAAS, American Association for the Advancement of Science (1990). *Project 2061, Benchmarks for Science Literacy*. Oxford University Press. New York.

AAAS, American Association for the Advancement of Science (1995). *Ciência para todos*. Gradiva. Lisboa.

ACRE (2003). *Australian Cooperative Research Centre For Renewable Energy Ltd* in <http://acre.murdoch.edu.au/refiles/pv/index.html> (acedido a 03 Fevereiro 2004).

Almeida, A. M. (2000). *Papel do Trabalho Experimental vs as Perspectivas Epistemológicas em Física*. Comunicação de apresentação no Congresso Trabalho Prático e Experimental na Educação em Ciências, Universidade do Minho, policopiado.

Alonso, M. (1994). Guest Comment: Physics teachers are more conservative than the conservation laws. *American Journal of Physics*, Vol. 62, nº 1.

Breakthrough Technologies Institute (2004a). *How Does a Fuel Cell Work?* in <http://www.fuelcells.org/whatis.htm> (acedido a 15 Janeiro 2004).

Breakthrough Technologies Institute (2004b). *Types of Fuel Cells* in <http://www.fuelcells.org/fctypes.htm> (acedido a 15 Janeiro 2004).

Cachapuz, A. (1989). O Trabalho Experimental nas aulas de Física e Química. *Gazeta da Física*, vol. 12, fasc. 2, 65-69 pp.

Caldeira, H.; Bello, A.; San-Bento, C.; Pina, E. (2000). *Programa da componente Física de CFQ - 10º Ano*.

Castro, R. (2004). *Energias Renováveis e Produção Descentralizada – Introdução à Energia Fotovoltaica*. Instituto Superior Técnico, DEEC – Secção de Energia. Lisboa. 58 pp.

- CNN (2002). *GM unveils fuel cell car*
in http://money.cnn.com/2002/01/08/autos/auto_tech/ (acedido a 25 Fevereiro 2004).
- Collares-Pereira, M. (1998). *Energias Renováveis, a Opção Inadiável*. Sociedade Portuguesa de Energia Solar (SPES). Lisboa.
- Costa, F. C. (1989). A Investigação sobre a Eficácia Pedagógica. *Inovação*, vol.3, nº4, 9-27 pp.
- Departamento do Ensino Secundário (1999). *Proposta de revisão curricular*.
- Dana, T.; Lunetta, V., Fonseca, J.; Campbell, L. (1998). A Formação de Professores de Ciências e a Reforma: Perspectiva Internacional e Realidade Portuguesa. *Revista de Educação*, vol. VI, nº 2, 115-128 pp.
- Deus, J. D.; Pimenta, M.; Noronha, A.; Peña, T. Brogueira, P. (2000). *Introdução à Física*. 2.ª Edição. McGraw-Hill. Lisboa. 621 pp.
- Duffie, J. A., Beckman, W. A. (1991). *Solar Engineering of Thermal Processes*. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. USA. 919 pp.
- ELECTROCELL (2004). *Princípio de funcionamento*
in <http://www.electrocell.com.br/> (acedido a 15 Janeiro 2004).
- ESIF (1998). *Los Sistemas Solares Térmicos en Europa*.
- Fonseca, J. (1996). Educação Científica em Portugal: Situação, Problemas e Programas de Acção. *Revista de Educação*, vol. III, nº1.
- GM (2004). *Road to the Future*
in http://www.gm.com/company/gmability/edu_k-12/popups/fc_energy/fuelcell_interactive.html (acedido a 25 Fevereiro 2004).

Gort, A. H; Peixoto, J. P. (1992). *Physics of Climate*. American Institute of Physics. USA.

Iqbal, M. (1983). *An Introduction to Solar Radiation*. Academic Press. Canada. 390 pp.

Ludvigsson, M. (2000). *Materials for Future Power Sources*. Acta Universitatis Upsaliensis. *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 560. Uppsala. 57 pp.

Mennola, T. (2000). *Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. Helsinki University of Technology. Espoo. 92 pp.

Mestre, N.; Fonseca, J.; Conboy, J. (2000). A Literacia Científica e Implicações para o Ensino. *Educação Indivíduo Sociedade*, nº1, 23-34. Universidade do Algarve. Editorial Minerva.

NRC, National Research Council, (1996). *National Science Education Standards*. Washington, DC: National Academy Press.

O'Regan, B.; Grätzel, M. (1991). A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, nº 353, 737-739pp.

Pedrosa, M. A. (1999). *Plano de Formação "Ensino experimental de Ciências", Trabalho Prático Experimental (laboratorial e de campo): convicções, Crenças e Práticas De professores de Ciências Físicas e Naturais*, policopiado.

Peixoto, J. P. (1981). *A Radiação Solar e o Ambiente*. Comissão Nacional do Ambiente. Lisboa. 173 pp.

Raven, P. H.; Evert, R. F.; Eichhorn, S. E. (1999). *Biology of Plants*. Sixth Edition. W. H. Freeman and Company/ Worth Publishers. New York. 944 pp.

Russel, J. B. (1994). *Química Geral*. Volumes 1 e 2. 2.^a Edição. Makron Books. São Paulo. 1268 pp.

Science Applications International Corporation (2000). *Fuel Cell Handbook*. Fifth Edition. U.S. Department of Energy. West Virginia. 311 pp.

Serway, R. A. (1996). *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*. Fourth edition. Saunders College Publishing. USA. 1442 pp.

Silva, A. D.; Gramaxo, F.; Santos, M.; Mesquita, A.; Baldaia, L. (1997). *Terra, Universo de Vida – Ciências da Terra e da Vida, 11.º Ano, 1.ª Parte (Biologia)*. Porto Editora. Porto.

Smestad, G.; Zhang, J. (2000). *Development and characterization of improved solid state dye-sensitized nanocrystalline solar cells*. University of California Santa Cruz in <http://eisg.sdsu.edu/Far/99-10%20FAR%20Appendix%20A.pdf> (acedido a 21 Março 2004).

Sol Ideas Technology Development (2004). *How Dye-Sensitized Solar Cells Work* in <http://www.solideas.com/solrcell/howworks.html> (acedido a 19 Janeiro 2004).

Sustainable Technologies International (sem data). *SDC Technologies* in www.sta.com.au.htm (acedido a 20 Janeiro 2004).

Thomas, S.; Zalbowitz, M. (sem data). *Fuel Cells – Green Power*. U. S. Department of Energy. New Mexico.

USCAR (2002). *GM Introduces Fuel-Cell Prototypes* in http://www.uscar.org/Media/2002issue3/p7_prototypes.htm (acedido a 25 Fevereiro 2004).

