



PGDESIGN | Programa de Pós-Graduação
Mestrado | Doutorado



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

FACULDADE DE ARQUITETURA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN

Regiane Dalarosa

**DESIGN DE BATERIAS: APLICAÇÃO DE MATERIAIS NATURAIS PARA
MICROGERAÇÃO DE ENERGIA**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2020

REGIANE DALAROSA

Design de baterias: aplicação de materiais naturais para microgeração de energia

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Design.

Orientador: Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido

Porto Alegre

2020

CIP - Catalogação na Publicação

Dalarosa, Regiane

Design de baterias: aplicação de materiais naturais para microgeração de energia / Regiane Dalarosa. -- 2020.

152 f.

Orientador: Luis Henrique Alves Cândido.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Ecodesign. 2. Microgeração de energia. 3. Pilhas e Baterias. 4. Eletrólitos. 5. Suco de laranja. I. Cândido, Luis Henrique Alves, orient. II. Título.

Regiane Dalarosa

**DESIGN DE BATERIAS: APLICAÇÃO DE MATERIAIS NATURAIS PARA
MICROGERAÇÃO DE ENERGIA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção parcial do Título de Mestra em Design, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS.

Porto Alegre, vinte de janeiro de dois mil e vinte.

Prof. Dr. Fábio Gonçalves Teixeira

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

Banca Examinadora:

Orientador: **Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido**

Departamento de Design e Expressão Gráfica (PGDESIGN/DEG/UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Célia de Fraga Malfatti

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPG3M/DEMET/UFRGS) - Examinadora Externa

Prof. Dr. Fabiano de Vargas Scherer

Departamento de Design e Expressão Gráfica (PGDESIGN/DEG/UFRGS) - Examinador Interno

Prof^a. Dr^a. Mariana Pohlmann de Oliveira

Departamento de Design e Expressão Gráfica (PGDESIGN/DEG/UFRGS) - Examinadora Interna

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela estrutura que permitiu o desenvolvimento deste estudo e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida, tornando possível a dedicação exclusiva a esta pesquisa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido, pela confiança e oportunidade de desenvolver este trabalho. Especialmente, pela disponibilidade e incentivo constante.

À Carolina, que desenvolveu esta pesquisa em conjunto como bolsista IC. Agradeço pelos momentos e conhecimentos compartilhados, bem como pela intensa dedicação à pesquisa. Acredito que essa parceria multidisciplinar, entre design e engenharia química, tenha sido muito positiva, agregando valor a este trabalho.

A toda equipe de professores e alunos do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) pela convivência, disponibilidade e colaboração, sempre que necessário. Em especial, aos amigos e colegas Silvana, Rafael, Catherine, Bárbara, Aline, Viviane, Jaqueline, Suzane, Gabriel, Guilherme e Wagner, que de diferentes maneiras, foram muito importantes neste processo.

À Prof^a. Dr^a Célia de Fraga Malfatti, coordenadora do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), pelo apoio e parceria que permitiu a realização de etapas importantes desta pesquisa. Especialmente, agradeço pelos conhecimentos compartilhados que agregaram muito a esta pesquisa. Bem como, agradeço a toda equipe do LAPEC, em especial ao Adilar e a Maria Rita, pela paciência e apoio, em diversos ensaios realizados no laboratório, contribuindo muito para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais laboratórios da UFRGS, que de alguma maneira contribuíram para a realização deste estudo. Em especial, ao Rodrigo, técnico do Laboratório de Eletrônica Analógica (LABEA) e ao Alan, técnico do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA).

Aos meus pais, Marigilda e Domingos, e à minha irmã Geovana, pelo apoio incondicional, pela motivação constante e por confiarem em minhas decisões que me conduziram até aqui.

Ao Felipe, meu companheiro de vida. Agradeço pela compreensão nos momentos de ausência e pelo apoio constante durante todo este processo.

À minha madrinha, Dulcinéia, pelo carinho, cuidado e incentivo desde o início. E ao meu padrinho, Adair, por me inspirar a seguir este caminho.

Às amigas, Josiane, Natalie e Silvana, que de diferentes maneiras foram muito importantes desde o início desta trajetória. Obrigada pela parceria, pelos auxílios, pela motivação diante dos desafios que surgiram e por terem tornado este caminho ainda mais especial.

“O dia em que descobrirmos exatamente o que é a eletricidade, isso irá marcar um evento provavelmente maior, mais importante que qualquer outro na História da Humanidade. Então, será apenas uma questão de tempo para que o Homem consiga ligar suas máquinas diretamente à própria natureza. Imagine o que está por vir...”

(Nikola Tesla)

RESUMO

DALAROSA, R. **Design de baterias: aplicação de materiais naturais para microgeração de energia**. 2020. 152f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

Os avanços tecnológicos, aliados ao aumento nos padrões de consumo de eletrônicos portáteis, têm estimulado a demanda por modelos de baterias cada vez menores e mais eficientes. No entanto, os materiais utilizados nestes dispositivos são normalmente tóxicos ou compostos por metais pesados, trazendo preocupações sobre a segurança de seu uso e descarte no meio ambiente. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa é gerar informações técnico-científicas sobre a aplicação do suco de laranja como eletrólito no design de baterias para conversão e estocagem de energia em microescala. Para isso, foi analisado o desempenho do suco de laranja *in natura* atuando como eletrólito em seu estágio zero e em estágio envelhecido, tendo em vista sua origem renovável e alta disponibilidade. A metodologia utilizada possui abordagem quantitativa e foi realizada a partir do método experimental, incorporando técnicas de caracterização físico-química e eletroquímica para subsidiar a análise de desempenho elétrico dos materiais. Dentre as três variedades de frutos analisadas, a laranja Valência apresentou o melhor desempenho, com pH 3,37, condutividade elétrica mS 4,16 e potencial médio em circuito aberto de 0,9 V, em células compostas por eletrodos de zinco e cobre. Foi verificado que apesar de possuir desempenho distinto entre as variedades de frutos, o suco de laranja *in natura* possui potencial para atuar como eletrólito em baterias para microgeração de energia de 1,5 V, a partir da associação de 3 células em série. Experimentalmente, foi averiguado que uma microbateria de zinco-cobre composta por 3 células associadas em série e alimentada com 0,6 ml de suco, é capaz de manter um potencial nominal na faixa de 1,5 V, por pelo menos 8 horas, sob densidade de corrente constante de 10 μ A. Bem como, é capaz de manter um LED ligado durante o período de 23 horas, sob corrente na faixa entre 35 mA e 55 mA. Além disso, foi verificado que o suco de laranja pode ser usado tanto em estágio zero, recém-extraído do fruto, como em estágio envelhecido, tornando possível o uso de refugos da indústria de sucos como matéria-prima para microgeração de energia.

Palavras-chave: Ecodesign. Microgeração de energia. Pilhas e Baterias. Eletrólitos. Suco de laranja.

ABSTRACT

DALAROSA, R. **Design de baterias: aplicação de materiais naturais para microgeração de energia**. 2020. 152f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

Technological advances, combined with the increase in consumption patterns of portable electronics, have stimulated the demand for increasingly smaller and more efficient battery models. However, the materials used in these devices are usually toxic or composed of heavy metals, raising concerns about the safety of their use and disposal in the environment. In this context, the objective of this research is to generate technical-scientific information on the application of orange juice as an electrolyte in the design of batteries for converting and storing energy on a microscale. For this, the performance of fresh orange juice was analyzed, acting as electrolyte in its zero stage and in its aged stage, considering its renewable origin and high availability. The methodology used has a quantitative approach and was carried out using the experimental method, incorporating physical-chemical and electrochemical characterization techniques to support the analysis of the electrical performance of the materials. Among the three fruit varieties analyzed, the Valencia orange showed the best performance, with pH 3.37, electrical conductivity mS 4.16 and average potential in an open circuit of 0.9 V, in cells composed of zinc and copper electrodes. It was found that despite having a distinct performance between fruit varieties, fresh orange juice has the potential to act as an electrolyte in batteries for 1.5 V energy microgeneration, based on the association of 3 cells in series. Experimentally, it was found that a zinc-copper micro-battery composed of 3 cells associated in series and fed with 0.6 ml of juice, is capable of maintaining a nominal potential in the range of 1.5 V, for at least 8 hours, under constant current of 10 μ A. As well as, it is able to keep an LED on for the period of 23 hours, under current in the range between 35 mA and 55 mA. In addition, it was found that orange juice can be used both in zero stage, freshly extracted from the fruit, as well as in an aged stage, making it possible to use waste from the juice industry as a raw material for microgeneration of energy.

Keywords: Ecodesign. Power microgeneration. Batteries. Electrolytes. Orange juice.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Possibilidade de uso do suco de laranja como fonte de energia em estágio zero ou como refugio da indústria	24
Figura 2: Estrutura original do método Double Diamond.....	25
Figura 3: Esquema das etapas de pesquisa inspirado no método Double Diamond	26
Figura 4: Estudo desenvolvido sobre o uso de substratos orgânicos para microgeração de energia	32
Figura 5: Estudo sobre o uso de suor humano como eletrólito	32
Figura 6: Estudo sobre o uso de agarose natural em microbaterias ingeríveis.....	33
Figura 7: Estudo sobre o uso de água salgada para alimentar baterias em embarcações	34
Figura 8: Luminária do projeto SALt Lamp.....	35
Figura 9: Projeto Litro de Luz	36
Figura 10: Conversão de energia com vapor, papel e grafite	37
Figura 11: Fontes renováveis de energia	38
Figura 12: Células alcalinas tipo palito e botão.....	40
Figura 13: Padrão de curvas de descarga em baterias primárias AA	41
Figura 14: Principais dimensões de células primárias cilíndricas comerciais em milímetros (mm)	42
Figura 15: Processo de fluxo de elétrons em uma célula	44
Figura 16: Capacidade de armazenamento de energia das principais baterias primárias.....	49
Figura 17: Baterias de zinco-carbono em diferentes dimensões em descarga contínua de 150 ohm a 20 °C	50
Figura 18: Polarização da célula em função da corrente de operação.....	53
Figura 19: Perfil de descarga de uma bateria com base na lei de Ohm.....	53
Figura 20: Fluxograma da pesquisa experimental.....	60
Figura 21: Morfologia da laranja.....	63
Figura 22: Composição química da laranja em porcentagem de matéria seca.....	64
Figura 23: Processo de preparação das amostras de suco	65
Figura 24: Rendimento do suco de 3 unidades de laranjas antes e depois do processo de filtragem	66
Figura 25: Placas de zinco e cobre	67
Figura 26: Máquina de corte.....	68
Figura 27: Balança de precisão.....	68

Figura 28: Etapa de caracterização físico-química.....	69
Figura 29: Equipamento para determinação eletrométrica do pH.....	70
Figura 30: Equipamento para determinação de valores de condutividade	70
Figura 31: Equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica	71
Figura 32: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS).....	73
Figura 33: Ensaio de OCP com eletrodo de calomelano saturado como referência.....	74
Figura 34: Etapa de caracterização eletroquímica das células de suco laranja	74
Figura 35: Multímetro digital	75
Figura 36: Variedades de laranjas selecionadas para o estudo em triplicata.....	75
Figura 37: Materiais utilizados para montagem das células.....	76
Figura 38: Montagem das células.....	76
Figura 39: Suporte para análise de influência do tipo de fruto (OCP)	77
Figura 40: Finalização das amostras para ensaio de redução de volume da célula.....	78
Figura 41: Dimensões das amostras para ensaio de redução de volume das células.....	78
Figura 42: Suporte para análise de redução de volume da célula (OCP)	79
Figura 43: Suporte para análise de influência da degradação dos materiais (OCP).....	80
Figura 44: Preparação dos eletrodos para o ensaio de polarização	81
Figura 45: Preparação do equipamento para o ensaio de polarização.....	82
Figura 46: Curvas típicas de descarga de baterias Leclanché descarregadas com diferentes correntes, 2h ao dia em 20 °C.....	83
Figura 47: Preparação da amostra para ensaio de cronopotenciometria	83
Figura 48: Etapa de caracterização eletroquímica das baterias com suco de laranja	84
Figura 49: Sistema desenvolvido por Finamor utilizando folhas cominuídas de limão como eletrólito.....	85
Figura 50: Processo de corte a laser dos suportes em acrílico para o protótipo da bateria ..	85
Figura 51: Bateria preparada com 16 células associadas em série	86
Figura 52: Microbaterias com 1, 2 e 3 células associadas em série	87
Figura 53: Modelo LED de “Alto brilho”	88
Figura 54: Gabinete de observação de amostras	89
Figura 55: Detalhamento técnico da bateria do experimento 1	91
Figura 56: Bateria A preparada para o experimento 1 com LED.....	91
Figura 57: OCP inicial e final da bateria A	92
Figura 58: Detalhamento técnico das baterias do experimento 2.....	93
Figura 59: Baterias B, C, D e E associadas em série para o experimento 2 com LED	93

Figura 60: Baterias B, C, D e E preparadas para o experimento 2 com LED	94
Figura 61: OCP inicial e final das baterias B, C, D e F.....	94
Figura 62: Detalhamento técnico das baterias do experimento 3.....	95
Figura 63: Baterias F, G e H associadas em série para o experimento 3 com LED.....	96
Figura 64: OCP inicial e final das microbaterias F, G e H.....	96
Figura 65: Baterias F, G e H preparadas para o experimento 3 com LED.....	97
Figura 66: Dispositivo para caracterização de LEDs - principais componentes externos....	98
Figura 67: Dispositivo para caracterização de LEDs - principais componentes internos	99
Figura 68: Dispositivo para caracterização de LEDs - processo de varredura.....	100
Figura 69: Eletrodos antes e após o ensaio de OCP	104
Figura 70: Pontos de análise dos eletrodos em MEV/EDS.	104
Figura 71: Imagens dos eletrodos de zinco e cobre antes e após teste de imersão e monitoramento de OCP, obtidas no MEV.....	111
Figura 72: Análise visual da degradação do eletrólito	113
Figura 73: Aspecto visual dos sucos novo e velho.....	121
Figura 74: Eletrodos utilizados nas 3 células da “bateria A”	126
Figura 75: Eletrodos utilizados nas 3 células da “bateria A”, após lavar	126
Figura 76: Imagens dos eletrodos da “bateria A”, obtidas no MEV	127
Figura 77: Desenho técnico da microbateria de suco de laranja	131

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Caracterização do LED em relação ao Brilho X Potencial	101
Gráfico 2: Caracterização do LED em relação a Corrente X Potencial	101
Gráfico 3: OCP dos eletrodos de zinco e cobre com eletrodo de referência	105
Gráfico 4: Potencial em circuito aberto - Variável 2.....	108
Gráfico 5: Potencial em circuito aberto - Variável 3.....	109
Gráfico 6: Curva de polarização	116
Gráfico 7: Ensaio de cronopotenciometria com diferentes correntes aplicadas.....	117
Gráfico 8: Desempenho potencial das baterias com e sem algodão, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	119
Gráfico 9: Desempenho potencial das baterias com 1 e 2 células em série, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	119
Gráfico 10: Resistencia (Ω) de 1 e 2 células associadas em série, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	120
Gráfico 11: Potencial (V) das baterias de 1 e 3 células, com suco novo, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	121
Gráfico 12: Potencial (V) das baterias de 1 e 3 células, com suco velho, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	122
Gráfico 13: Potência (μW) das baterias de 3 células, com suco novo e velho, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	123
Gráfico 14: Capacidade de Descarga (Ah) das baterias de 3 células, com suco novo e velho, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	123
Gráfico 15: Resistência (Ω) das baterias com 3 células, com suco novo e suco velho, sob corrente de 10 μA , em 25 $^{\circ}\text{C}$	124
Gráfico 16: Potencial (V) das baterias submetidas aos experimentos com LEDs em relação ao tempo	133

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Indicações para a escolha dos materiais e dos processos de baixo impacto.....	28
Quadro 2: Requisitos para projetos de Design Orientado ao Meio Ambiente (DfE)	29
Quadro 3: Espontaneidade do processo químico.....	47
Quadro 4: Artigos selecionados para leitura na íntegra.....	55
Quadro 5: Classificação Qualis dos artigos selecionados para leitura na íntegra	57
Quadro 6: Características das variedades de laranjas Valência, Navelina e Céu	62
Quadro 7: Calendário de colheita das variedades de laranjas Valência, Navelina e Céu.....	62
Quadro 8: Determinação do potencial padrão e capacidade teórica de uma célula de Zn e Cu	67
Quadro 9: Etapas e objetivos dos experimentos com LEDs.....	90
Quadro 10: Roteiro para utilização do dispositivo para caracterização de LEDs	99
Quadro 11: Especificações físicas e elétricas dos modelos de baterias comerciais LR03, R03 e SR62 em comparação à microbateria de suco de laranja	132
Quadro 12: Descrição das baterias submetidas aos experimentos com LEDs	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial, Capacidade e Energia Específica das células Leclanché e Alcalina.....	40
Tabela 2: Especificações físicas e elétricas do modelo de célula LR03.....	41
Tabela 3: Nomenclaturas técnicas para as baterias primárias de acordo com suas dimensões	42
Tabela 4: Condutividade de diferentes tipos de eletrólitos	45
Tabela 5: Energia livre de Gibbs e potencial padrão de redução	47
Tabela 6: Composição química de sucos de laranja comerciais brasileiros	64
Tabela 7: Determinação do pH das três variedades de frutos	102
Tabela 8: Condutividade elétrica dos três tipos de frutos.....	102
Tabela 9: Composição química elementar do suco <i>in natura</i> obtida por AAS.....	103
Tabela 10: Potencial em circuito aberto - Variável 1	106
Tabela 11: Massa (g) dos eletrodos utilizados em cada célula - Variável 2.....	107
Tabela 12: Massa (g) dos eletrodos - Variável 3	110
Tabela 13: Dados obtidos no EDS dos eletrodos usados na amostra D1, antes e após o ensaio de OCP	112
Tabela 14: Dados obtidos no EDS dos eletrodos usados na amostra D5, antes e após o ensaio de OCP	112
Tabela 15: Valores de pH e condutividade elétrica dos sucos novo, velho e em circuito aberto	114
Tabela 16: Composição elementar dos sucos novo, velho e usado em circuito aberto, obtida por AAS.....	115
Tabela 17: Massa (g) dos eletrodos da “bateria A”	125
Tabela 18: Dados obtidos no EDS dos eletrodos usados na célula 1 da “bateria A”	128
Tabela 19: Valores de pH e condutividade elétrica dos sucos em circuito aberto e fechado	129
Tabela 20: Composição dos sucos em circuito aberto e fechado, obtida por AAS.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> - Espectrometria de Absorção Atômica
ΔG	Varição de Energia livre de Gibbs
Ω	Ohm
μA	Microampère
μS	Microsiemens
μW	Microwatt
A	Ampère
Al	Alumínio
Cu	Cobre
Cd	Cádmio
E°	Potencial Padrão
E	Potencial
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
F	Constante de Faraday
Gal	Galvalume
I	Corrente
i	Densidade de corrente
K	Potássio
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LED	<i>Light Emitting Diode</i> - Diodo emissor de luz
LEA	Laboratório de Espectrometria Atômica
LDSM	Laboratório de Design e Seleção de Materiais
LSV	<i>Linear Stripping Voltammetry</i> - Voltametria de Varredura Linear
mA	Miliampère
mS	Milisiemens
mW	Miliwatt
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MH	Metal Hidreto
Na	Sódio
Ni	Níquel
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> - Potencial em Circuito Aberto
P	Potência
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
V	Volt
Zn	Zinco
W	Watt

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	20
1.2 PROBLEMA	21
1.3 HIPÓTESE	21
1.4 OBJETIVOS	21
1.4.1 Objetivo Geral	21
1.4.2 Objetivos Específicos	21
1.5 JUSTIFICATIVA	21
1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 DESIGN E SUSTENTABILIDADE	27
2.2 ENERGIA	30
2.2.1 Células e baterias eletroquímicas para conversão de energia elétrica	38
2.2.2 Eletrodos	44
2.2.3 Eletrólito	45
2.3 PRINCÍPIOS DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO	46
2.3.1 Energia livre de Gibbs	46
2.3.2 Potencial Padrão	47
2.3.3 Potencial Teórico	48
2.3.4 Potencial em Circuito Aberto	48
2.3.5 Capacidade Teórica	48
2.3.6 Corrente Elétrica	50
2.3.7 Potência Elétrica	51
2.3.8 Resistência Interna	52
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	54

3 MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE MATERIAIS	61
3.1.1 Eletrólito	61
3.1.2 Eletrodos	66
3.2 MÉTODOS	69
3.2.1 Caracterização Físico-Química	69
3.2.1.1 <i>Determinação Eletrométrica do pH</i>	70
3.2.1.2 <i>Condutividade Elétrica</i>	70
3.2.1.3 <i>Espectrometria de Absorção Atômica</i>	71
3.2.1.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X</i>	72
3.2.1.5 <i>Potencial em Circuito Aberto dos Eletrodos</i>	73
3.2.2 Caracterização Eletroquímica das Células	74
3.2.2.1 <i>Potencial em Circuito Aberto</i>	75
3.2.2.1.1 Variável 1: influência do tipo de fruto	75
3.2.2.1.2 Variável 2: influência da redução de volume da célula	77
3.2.2.1.3 Variável 3: influência da degradação dos materiais	79
3.2.2.4 <i>Voltametria Linear</i>	80
3.2.2.4 <i>Curva Galvanostática de Descarga</i>	82
3.2.3 Caracterização Eletroquímica da Bateria	84
3.2.3.1 <i>Potencial em Circuito Aberto</i>	86
3.2.3.2 <i>Curva Galvanostática de Descarga</i>	87
3.2.3.3 <i>Experimentos com LEDs</i>	88
3.2.3.3.1 Experimento 1	90
3.2.3.3.2 Experimento 2	92
3.2.3.3.3 Experimento 3	95
3.2.3.3.4 Dispositivo para caracterização de LEDs	97

4 RESULTADOS	102
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	102
4.1.1 Determinação Eletrométrica do pH	102
4.1.2 Condutividade Elétrica	102
4.1.3 Espectrometria de Absorção Atômica	103
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X	104
4.1.5 Potencial em Circuito Aberto dos Eletrodos	105
4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS	106
4.2.1 Potencial em Circuito Aberto	106
4.2.1.1 <i>Variável 1: influência do tipo de fruto</i>	106
4.2.1.2 <i>Variável 2: influência da redução de volume da célula</i>	107
4.2.1.3 <i>Variável 3: influência da degradação dos materiais</i>	108
4.2.4 Voltametria Linear	116
4.2.5 Curva Galvanostática de Descarga	117
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA	118
4.3.1 Potencial em Circuito Aberto	118
4.3.2 Curva Galvanostática de Descarga	118
4.3.3 Experimentos com LEDs	125
4.3.3.1 <i>Experimento 1</i>	125
4.3.3.2 <i>Experimento 2</i>	130
4.3.3.3 <i>Experimento 3</i>	130
4.3.3.4 <i>Análise comparativa de desempenho das baterias</i>	132
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	135
REFERÊNCIAS	140
APÊNDICE A - Quadros com dados obtidos no MEV/EDS em ensaio de OCP	145
APÊNDICE B - Quadros com dados obtidos no MEV/EDS em ensaio com LED	151
APÊNDICE C - Processo de montagem da microbateria de laranja e da LR03	152

1 INTRODUÇÃO

As evoluções tecnológicas têm facilitado a rotina da humanidade, contribuindo para o surgimento de dispositivos que auxiliam as pessoas em diversas atividades. Vislumbra-se que o século XXI será conhecido na história como a era dos equipamentos eletroeletrônicos portáteis. A *International Data Corporation* (IDC, 2018) prevê que até 2021 serão mais de 240 milhões de dispositivos portáteis disponíveis para o consumidor, em aplicações vestíveis e acessórios inteligentes, principalmente. Logo, a mobilidade de tais equipamentos também demanda fontes de energia portáteis cada vez menores, mais leves e eficientes, comercialmente conhecidas como pilhas e baterias.

Para atender esta demanda, o mercado oferece variada gama de pilhas e baterias com o intuito de acompanhar as evoluções tecnológicas e contemplar este novo padrão de consumo. Contudo, em sua maioria, estes produtos usam em sua composição metais pesados, trazendo preocupações sobre a segurança de seu uso e descarte no meio ambiente, como exemplo, as populares baterias de chumbo-ácido e níquel-cádmio, de 1,5 V (ABINEE, 2019). Estima-se que no Brasil são produzidas aproximadamente 800 milhões de pilhas comuns por ano, sendo que cada uma pode ser responsável pela contaminação de solos por cerca de 50 anos. Além disso, as substâncias tóxicas que compõem as pilhas e baterias, quando descartadas ou manuseadas incorretamente, podem provocar sérios danos ao meio ambiente e à saúde pública, como contaminar os aquíferos freáticos e a saúde humana por meio da inalação, contato dérmico, ingestão de água ou alimentos contaminados. Por isso, as pilhas e baterias são consideradas resíduos perigosos, uma vez que são compostas por metais pesados como chumbo, mercúrio, níquel e cádmio (ABINEE, 2019; PREFEITURA DE PORTO ALEGRE, 2019).

Neste cenário, diversas organizações e pesquisadores, de diferentes áreas e países, vêm discutindo o uso de materiais renováveis como alternativa para geração de energia que, além de eficientes, também incorporem o conceito de desenvolvimento sustentável. Logo, entende-se como fonte de energia renovável, aquela oriunda de recursos naturais que se renovam com facilidade, em curto período de tempo. Já o conceito de desenvolvimento sustentável, consiste naquele capaz de atender as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações também atenderem às suas (*World Commission on Environment and Development*, 1987). Diante disso, a aplicação de materiais naturais para microgeração de energia, sob a ótica do design, surge como uma alternativa para atender a esta alta demanda por fontes portáteis de energia, de maneira mais sustentável.

Algumas fontes de energia renováveis têm sido amplamente estudadas e utilizadas nas últimas décadas para aplicações principalmente em larga escala, tais como a energia solar e eólica. Por outro lado, em menor proporção, o uso de materiais alternativos também tem sido explorado recentemente para aplicações que requerem baixa potência. Dentre estes, nesta pesquisa serão destacados como exemplo alguns estudos que incorporam, de diferentes maneiras, o uso de materiais naturais para microgeração de energia, sendo eles: o estudo sobre a possibilidade de uso de folhas de limão como eletrólito, em microbaterias portáteis, capazes de gerar 7 V em circuito aberto (FINAMOR, 2018); a aplicação do suor humano como eletrólito para alimentar tecnologias vestíveis (VILKHU et al., 2018); microbaterias a base de gelatina, para uso em microdispositivos ingeríveis na área da medicina (CRESPILHO et al., 2019); o uso da água do mar como eletrólito em baterias para iluminação portátil em embarcações (SUSANTO et al., 2017) e em comunidades onde a energia elétrica não se faz presente (SALt, 2019); a utilização de materiais simples, como garrafas, LEDs e mini painéis solares para criação de luminárias de baixo custo para comunidades sem acesso à energia elétrica (LITRO DE LUZ, 2019); e, por fim, destaca-se uma pesquisa divulgada recentemente sobre conversão da energia de moléculas de água presentes no “ar”, em energia elétrica, utilizando materiais simples, como papel e grafite (UFMS, 2019).

Diante disso, a presente pesquisa objetiva buscar alternativas em relação a materiais naturais para conversão e estocagem de energia em micro escala, tendo como foco a caracterização do suco de laranja atuando como eletrólito em uma bateria. O eletrólito é considerado um dos componentes básicos de uma bateria e é composto, muitas vezes, por materiais de alta toxicidade e difícil manuseio (REDDY, 2011). Já o suco de laranja, foi selecionado com base nos resultados do estudo desenvolvido por Finamor (2018), no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM), do Programa de Pós-Graduação em Design (PGDesign) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que analisou o desempenho elétrico de 10 materiais naturais diferentes e concluiu que dentre eles, as folhas dos frutos do limão, bergamota e laranja, possuem maior potencial elétrico para atuarem como eletrólitos naturais, respectivamente. Além disso, foi verificada a alta disponibilidade desta matéria-prima no Rio Grande do Sul e no Brasil, sendo considerado o país de maior produção mundial deste fruto. Portanto, foi analisado o potencial elétrico do suco de três variedades de laranjas cultivadas no estado do Rio Grande do Sul, sendo elas: Valência, Navelina e Céu.

A metodologia desta pesquisa caracteriza-se como quantitativa e foi realizada a partir do método experimental, permitindo verificar na prática o desempenho do suco de laranja atuando como eletrólito. Para tanto, primeiramente, foram relacionados os principais conceitos entre Design, Sustentabilidade e Energia, bem como os princípios de um sistema eletroquímico. Posteriormente, foram verificadas as principais técnicas de caracterização eletroquímica utilizadas atualmente em baterias com mesmo perfil deste estudo. Depois, a etapa experimental foi realizada a partir da caracterização físico-química e eletroquímica dos materiais, por meio de ensaios com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS), determinação de Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (mS), Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Potencial em Circuito Aberto (OCP), Voltametria de Varredura Linear (LSV), Curva Galvanostática de Descarga e experimentos com LEDs. Com base nesta metodologia emerge a presente pesquisa, cujas delimitações serão apresentadas a seguir.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Este estudo delimita-se à caracterização do suco de laranja *in natura* como eletrólito, em seu estágio zero, recém-extraído do fruto. Para isso, foram caracterizados os sucos de três variedades de laranjas produzidas no estado Rio Grande do Sul, são elas: Valência, Navelina e Céu. Conforme será elucidado no capítulo 3, estas são as nomenclaturas comerciais dos frutos utilizadas no estado do Rio Grande do Sul, estipuladas pela Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação (SEAPI) e, por isso, serão utilizadas ao decorrer da pesquisa, embora ambas as variedades sejam frutos oriundos da laranjeira, de nome científico *Citrus sinensis*, também conhecida como *Citrus aurantium*, pertencente à família *Rutaceae* (NAGY, 1977).

Para analisar experimentalmente o desempenho de uma bateria alimentada com suco de laranja atuando como eletrólito em comparação a outras baterias comerciais, foram selecionados três modelos para este estudo, conforme estipula a Norma Técnica IEC 60086-2: o modelo LR03, tamanho AAA, de potencial 1,5 V e capacidade de descarga 860-1200 mAh, comercialmente conhecido como “pilha alcalina”; o modelo R03, tamanho AAA, de potencial 1,5 V e capacidade de descarga 540 mAh, comercialmente conhecido como “pilha comum”; e o modelo SR62, de potencial 1.5 V e capacidade de descarga 10,5 mAh, comercialmente conhecido como “pilha botão” (IEC, 2001).

1.2 PROBLEMA

A problematização da pesquisa se dá com base na seguinte investigação: Como contribuir para a geração de alternativas mais sustentáveis para o design de baterias?

1.3 HIPÓTESE

Esta pesquisa baseia-se na hipótese de que é possível utilizar materiais naturais, de fácil acesso e ampla disponibilidade na natureza, para atuarem como eletrólitos em uma bateria capaz de fornecer energia elétrica suficiente para aplicações que demandem das baterias comerciais de 1,5 V.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 *Objetivo Geral*

Gerar informações técnico-científicas sobre a aplicação do suco de laranja como eletrólito no design de baterias para estocagem e conversão de energia em microescala.

1.4.2 *Objetivos Específicos*

- Compreender os principais conceitos e relações entre Design, Sustentabilidade e Energia;
- Conhecer as principais técnicas utilizadas para caracterização de baterias;
- Identificar o máximo potencial elétrico do suco de laranja *in natura* como eletrólito;
- Determinar qual suco *in natura*, dentre as três variedades de laranja selecionadas, possui melhor eficiência como eletrólito;
- Analisar e comparar o desempenho elétrico de uma bateria composta por suco de laranja *in natura* em relação a uma bateria comercial de 1,5 V.

1.5 JUSTIFICATIVA

A preocupação com o desenvolvimento e consumo sustentável não é algo recente e esta temática tem sido foco de discussões há décadas. Dentre os principais eventos ocorridos sobre o tema no Brasil, em 1992, a conferência Eco 92 reuniu chefes de Estado com o objetivo de estipular políticas relativas ao desenvolvimento sustentável para as décadas seguintes. Posteriormente, em 2012, foi realizada a conferência Rio +20, organizada pela Organização das Nações Unidas (ONU), com o intuito de discutir o compromisso político firmado por diversos países e identificar as possíveis lacunas que

estariam impedindo a melhoria dos índices esperados para o desenvolvimento sustentável do planeta.

Porém, tendo em vista a insuficiência de tais iniciativas para mudar o atual cenário de insustentabilidade, em 2015, a ONU reuniu novamente mais de 150 líderes mundiais para instituir formalmente uma nova agenda de desenvolvimento sustentável. Esta agenda é composta por 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que devem ser implementados por todos os países até o ano 2030. Dentre estes, o objetivo global de número 7 consiste em: “Assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todos”. Portanto, além da necessidade de repensar as tradicionais fontes de energia, a ONU reitera que é preciso reconhecer que cerca de 1,3 bilhão de pessoas no mundo sequer possuem acesso à eletricidade (ONU, 2015).

Em suma, observa-se que, se por um lado, há um conjunto de esforços para alinhar o setor energético aos objetivos de desenvolvimento sustentável, por outro, os avanços tecnológicos têm estimulado a demanda por baterias cada vez mais eficientes. Logo, para garantir tal eficiência, percebe-se que, comercialmente, ainda é priorizado o desenvolvimento de materiais que sejam capazes de converter e armazenar energia de maneira cada vez mais eficaz e viável do ponto de vista técnico e econômico. Porém, estes materiais, comumente utilizados em baterias, raramente enquadraram-se nos requisitos de projetos para baixo impacto ambiental, dificultando o processo de descarte dos mesmos e, principalmente, tornando inviável o cumprimento do 7º ODS estipulado pela ONU. Bem como, desconsideram o conceito de desenvolvimento sustentável, gerando impactos negativos tanto para a atual geração, como para as gerações futuras.

Dados recentes apontam que em 2018, apenas no estado de São Paulo, foram recolhidas e destinadas 101 toneladas nos 851 pontos de entrega distribuídos pelo estado. Estes dados são reflexo do instrumento firmado em dezembro de 2016 pela FecomercioSP, Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado (SIMA), Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE) e *Green Eletron* (ABINEE, 2019). Não foram encontrados na literatura dados sobre o descarte de baterias especificadamente no estado do Rio Grande do Sul. Contudo, ao considerar o crescente padrão de consumo de eletrônicos portáteis, aliado aos dados supracitados, verifica-se que a dimensão do problema que envolve a produção, consumo e descarte de baterias comuns é crescente. Bem como, reflete o quanto ainda estamos distantes de um cenário considerado ideal pelo conceito de desenvolvimento sustentável.

Diante disso, a complexidade deste cenário reforça a relevância de pesquisas que investiguem novas possibilidades e considerem a diversificação das tradicionais fontes de energia, apresentando contribuições pertinentes tanto do ponto de vista social, ambiental e acadêmico. A microgeração de energia, apesar de fornecer energia elétrica em baixa escala, pode ser considerada uma alternativa, pois consiste na produção de eletricidade com baixo carbono e pode ser obtida a partir de materiais naturais facilmente encontrados na natureza, contribuindo para o acesso à energia elétrica nos locais onde ela ainda não se faz presente (ANEEL, 2012). Desta maneira, além de possibilitar que o consumidor possa escolher por um produto ambientalmente correto, é possível tornar a tecnologia mais sustentável e acessível a todos.

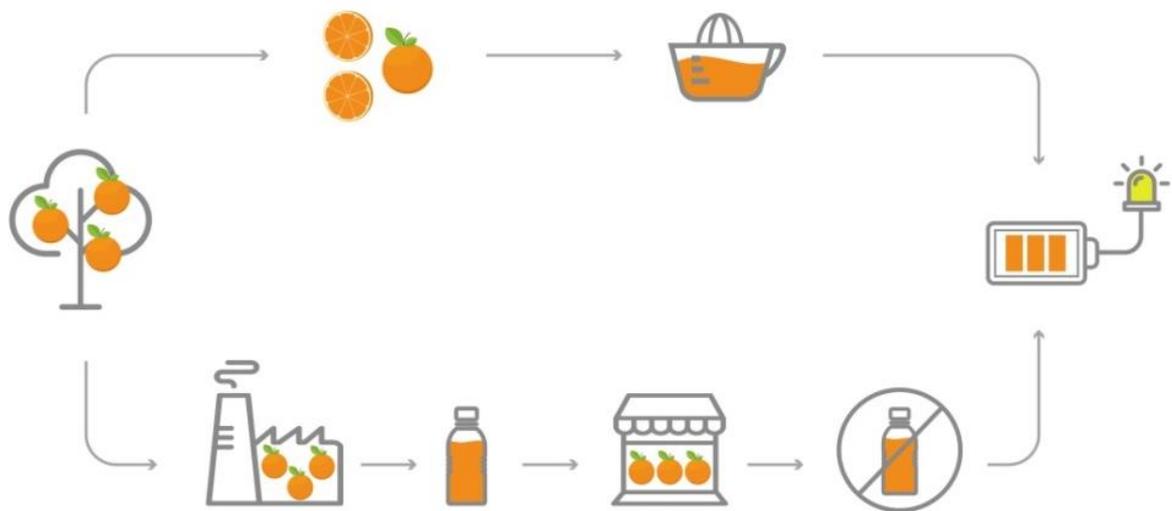
Dentre as possibilidades de materiais naturais para microgeração de energia, a caracterização do suco de laranja *in natura* como eletrólito justifica-se pela pertinência em dar sequência ao estudo desenvolvido por Finamor (2018), no LDSM, conforme elucidado na introdução desta pesquisa, aliada a alta disponibilidade desta matéria-prima no Brasil. Dentre os frutos cítricos, a laranja se destaca na produção mundial e brasileira. No ano de 2014, a produção mundial de laranja foi de 51 milhões de toneladas, sendo que o Brasil produziu 17,8 milhões de toneladas, o que o torna o maior produtor mundial dessa fruta. O segundo maior produtor é os Estados Unidos, com uma produção aproximada de 6,5 milhões de toneladas (USDA, 2015).

Segundo a pesquisa PAM (Produção Agrícola Municipal), realizada em 2017 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a laranja está entre as 10 principais culturas agrícolas do Brasil (IBGE, 2017). Já o estado do Rio Grande do Sul, é o sexto maior produtor brasileiro de laranja, com uma produção média de 375.464 toneladas no período de 2013 a 2015, 2% da produção nacional (EFROM; SOUZA, 2018). Em relação ao suco da laranja, segundo a Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos (ABECITRUS), que representa o setor produtor e exportador de suco concentrado de laranja do Brasil, apenas o estado de SP é responsável por 53% do suco de laranja produzido no mundo e por 80% do suco concentrado enviado para o mercado internacional. Logo, estes dados reiteram a alta disponibilidade desta matéria-prima no Brasil, considerada renovável e de fácil acesso.

Contudo, se por um lado, verifica-se um alto volume de produção, comercialização e consumo, por outro, estima-se que parte deste volume de sucos seja descartado após ter seu prazo de validade expirado, ou seja, após ser considerado inapto para consumo. Em relação a isso, não foi encontrado na literatura informações sobre o volume e forma de

descarte dos sucos depois de expirado seu prazo de validade, tanto na indústria como no varejo. Portanto, embora o presente estudo tenha como foco a caracterização do suco de laranja *in natura* em estágio zero, em algumas etapas da pesquisa também será considerado o suco de laranja em estágio envelhecido, simulando um suco “velho”, inapto para consumo, que seria descartado pelas empresas ou pelos consumidores. A Figura 1 simula estas duas possibilidades de uso do suco de laranja como fonte de energia em baterias para microgeração de energia.

Figura 1: Possibilidade de uso do suco de laranja como fonte de energia em estágio zero ou como refugo da indústria.

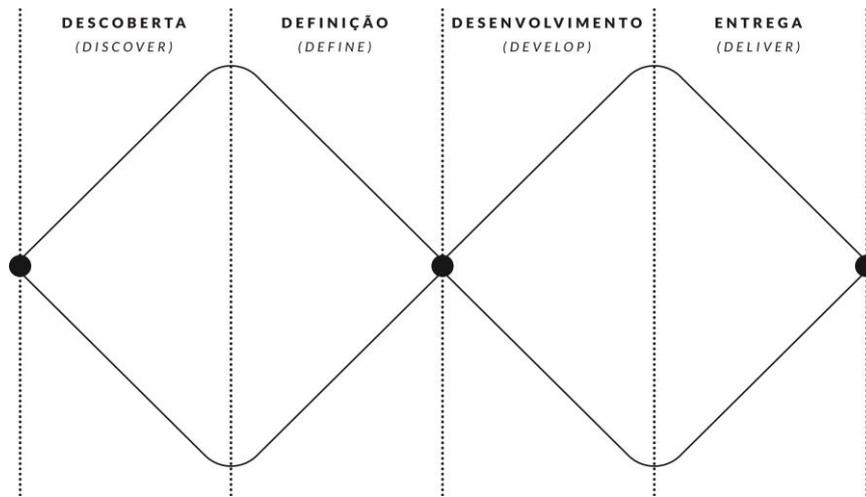


Fonte: Elaborado pela autora.

1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA

Para facilitar a organização e visualização da estrutura desta pesquisa, foi desenvolvido um esquema visual inspirado no modelo metodológico *Double Diamond* (Diamante Duplo), proposto pelo Design Council (2015). Este modelo metodológico, em seu formato original, consiste em quatro triângulos associados, que se assemelham a diamantes, sendo que cada um representa uma etapa diferente do processo, conforme ilustra a Figura 2. Optou-se por essa estrutura por representar o pensamento divergente e convergente durante o processo de pesquisas em Design, embora possa ser aplicável também em outras áreas. O pensamento divergente objetiva encontrar diferentes soluções para um problema, enquanto o pensamento convergente visa encontrar uma solução apropriada para o problema em questão. Originalmente, o *Double Diamond* prevê as seguintes etapas: descoberta, definição, desenvolvimento e entrega (DESIGN COUNCIL, 2015).

Figura 2: Estrutura original do método *Double Diamond*.

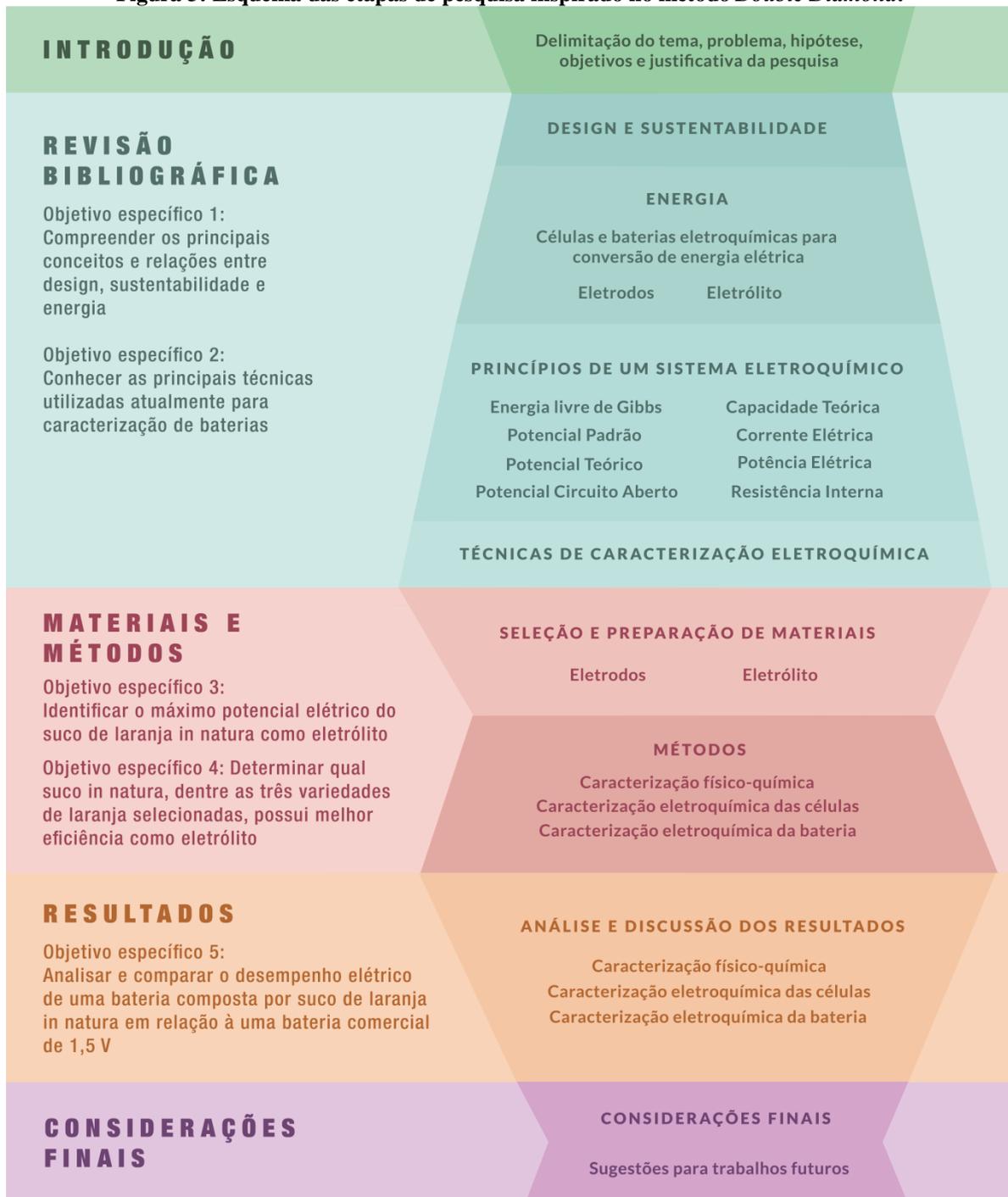


Fonte: Adaptado de Design Council, 2015.

Assim então, inspirado no método *Double Diamond*, foi criado o esquema visual, apresentado na Figura 3, que organiza e apresenta a estrutura desta pesquisa. O esquema criado possui mais subdivisões que o método original e está estruturado a partir dos cinco capítulos da pesquisa e, associados a cada capítulo, estão apresentados os objetivos específicos relacionados a cada etapa. Além disso, estão apresentados os títulos e subtítulos abordados em cada capítulo, respeitando a mesma ordem do sumário. É válido ressaltar que este esquema foi criado no sentido vertical (Figura 3) para melhor disposição das informações, porém a lógica segue a mesma do método original, que é disposto no sentido horizontal (Figura 2).

A primeira etapa proposta pelo método *Double Diamond* (Figura 2), de descoberta, corresponde à fase de revisão bibliográfica desta pesquisa (Figura 3), pois é a fase em que são relacionados conceitos pertinentes para a compreensão e fundamentação teórica do tema em estudo, representando o pensamento divergente. Ao analisar as Figuras 2 e 3 concomitantemente, é possível visualizar as demais relações: A etapa de definição foi relacionada à fase de seleção e preparação dos materiais a serem caracterizados. A etapa de desenvolvimento está associada aos métodos empregues para o desenvolvimento da pesquisa experimental. E a fase de entrega corresponde à análise e discussão dos resultados obtidos, aliada às considerações finais da pesquisa. Após a etapa de entrega, ao contrário do método original, o esquema finaliza com um triângulo divergente, tendo em vista que o objetivo deste trabalho é gerar informações técnico-científicas que subsidiem novos trabalhos a partir desta pesquisa.

Figura 3: Esquema das etapas de pesquisa inspirado no método *Double Diamond*.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com o intuito de organizar as informações apresentadas no decorrer do trabalho, as mesmas cores utilizadas em cada etapa do esquema da Figura 3, estão aplicadas nos quadros apresentados em cada capítulo correspondente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão fundamentados os principais conceitos relacionados ao tema de pesquisa. Para isso, a revisão foi estruturada em quatro etapas: definições e relações entre Design e Sustentabilidade; conceitos sobre Energia, Pilhas e Baterias; princípios de um sistema eletroquímico; e, o estado da arte em relação às técnicas de caracterização eletroquímica.

2.1 DESIGN E SUSTENTABILIDADE

Conceitualmente, Löbach (2001) discorre que “Design é uma ideia, um projeto ou um plano para a solução de um problema determinado”. Nesse sentido, Platcheck (2012), complementa que a prática do Design consiste em uma atividade projetual interdisciplinar e integrada, que visa o desenvolvimento de produtos de modo cooperativo.

A partir destas definições, os autores Platcheck (2012), Manzini e Vezzoli (2016), reiteram a importância do Design na busca por soluções para esta complexa problemática ambiental, que toma proporções cada vez maiores. Além disso, consideram que reconhecer a importância da relação entre Design e Sustentabilidade é o ponto de partida na busca por soluções projetuais, interdisciplinares e integradas, que mudem o atual cenário de insustentabilidade.

Para Manzini e Vezzoli (2016), o conceito de sustentabilidade ambiental refere-se às condições sistêmicas em que as atividades humanas não devem interferir nos ciclos naturais do planeta, evitando comprometer o direito de cada pessoa ao mesmo espaço ambiental, incluindo as gerações futuras. Esta definição parte do conceito de desenvolvimento sustentável elucidado na introdução deste estudo: “o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações atenderem às suas necessidades” (WCED, 1987).

Neste contexto, os autores atribuem aos designers a capacidade de proporcionar, dentro do seu âmbito de competência, alternativas de baixo impacto ambiental, por meio de projetos de design que considerem determinados requisitos ambientais, desde a etapa de seleção dos materiais. Além disso, salientam que esta responsabilidade destina-se a todas as fases produtivas ou de distribuição dos produtos, principalmente aqueles produzidos em série (MANZINI; VEZZOLI, 2016).

Platcheck (2012), complementa que recorrer somente às tecnologias voltadas para o fim do ciclo de vida dos produtos tende a ser uma solução do passado. A autora reforça que a solução para a redução dos impactos ambientais é a sua prevenção e, para que isso seja

possível, é fundamental reconhecer a importância do papel de designers, engenheiros e projetistas, considerando que é justamente na fase de projeto que se estabelecem as principais características do produto e os impactos ambientais que serão gerados ao longo do seu ciclo de vida.

Assim, destaca-se a importância do processo de seleção de materiais na prática projetual, sendo que o impacto ambiental a ser gerado pelo produto final é consequência direta desta etapa (KINDLEIN JÚNIOR et al., 2002). Em contrapartida, é preciso considerar que todos os materiais impactam o meio ambiente em menor ou maior grau. Durante a fase de extração de recursos naturais, por exemplo, também são consumidas energias e geradas emissões indesejadas. Isto é, todos os materiais geram certo nível de impacto ambiental ao longo do seu ciclo de vida, alguns mais, outros menos. Por outro lado, mesmo que alguns materiais causem maior impacto ambiental na fase de produção, podem ser considerados por contribuírem para que o produto perdure por um período maior de tempo e de maneira mais eficiente. Desta forma, um produto que possui maior vida útil, não irá demandar novos materiais para serem transformados em novos produtos constantemente (MANZINI; VEZZOLI, 2016).

Para orientar o processo de seleção de materiais para projetos de design de baixo impacto ambiental, Manzini e Vezzoli (2016) estabelecem os seguintes requisitos:

Quadro 1: Indicações para a escolha dos materiais e dos processos de baixo impacto.

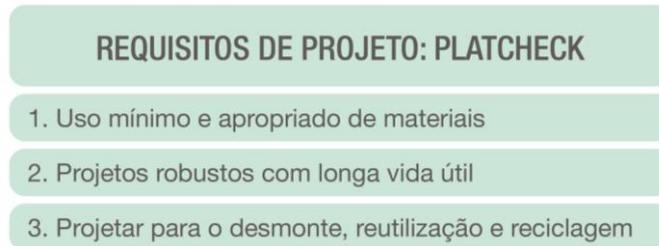
REQUISITOS DE PROJETO: MANZINI e VEZZOLI

1. Evitar inserir materiais tóxicos e danosos no produto
2. Minimizar o risco de materiais tóxicos e danosos
3. Evitar aditivos que causam emissões tóxicas e danosas
4. Evitar acabamentos tóxicos e danosos
5. Escolher os materiais com menor conteúdo tóxico de emissões na pré-produção
6. Projetar os produtos de maneira a evitar o uso de materiais de consumo tóxicos e danosos
7. Minimizar a dispersão dos resíduos tóxicos e nocivos durante o uso
8. Usar materiais renováveis
9. Evitar usar materiais que estão para se exaurir
10. Usar materiais que provenham de refugos de processos produtivos
11. Usar componentes que provenham de refugos de produtos já eliminados
12. Usar materiais reciclados em separado ou junto com outros materiais virgens
13. Escolher tecnologias de transformação dos materiais de baixo impacto
14. Usar materiais biodegradáveis

Fonte: Adaptado de Manzini e Vezzoli (2016).

Além dos requisitos ambientais propostos por Manzini e Vezzoli (2016), destaca-se o conceito de Design Orientado ao Meio Ambiente (DfE - *Design for Environment*), apresentado por Platcheck (2012), que também visa reduzir impactos ambientais em todas as fases do ciclo de vida do produto, desde a concepção até sua disposição final. Segundo a autora, os projetos de DfE devem considerar os seguintes critérios:

Quadro 2: Requisitos para projetos de Design Orientado ao Meio Ambiente (DfE).



Fonte: Adaptado de Platcheck (2012).

A consideração destes aspectos ambientais em um projeto de produto é representada pelo conceito de Ecodesign. Segundo Platcheck (2012), apesar deste conceito ser recente, sua prática torna-se essencial para o sucesso das instituições a longo prazo. Nesse sentido, Manzini e Vezzoli (2016) afirmam que a partir do conceito de Ecodesign, o designer se torna responsável pela geração de alternativas conscientes que contribuam para que a sociedade possa escolher por opções de produtos que conduzam a um consumo sustentável.

Apesar de reconhecer a necessidade urgente de aplicação do Ecodesign no desenvolvimento de produtos, percebe-se que existe uma tendência contrária a essa prática. Jacques (2011) destaca que, para que haja mudanças reais em relação a isso, é preciso mudar a estrutura operacional da produção e do consumo a partir de tecnologias e práticas que considerem a inclusão de produtos sustentáveis no mercado.

Ao mesmo tempo, segundo Platcheck et al. (2008), a relação entre o Ecodesign e o desenvolvimento de equipamentos eletroeletrônicos ainda está em processo de construção, principalmente acerca do reconhecimento da importância que o Design tem sobre os impactos no meio ambiente. Platcheck (2012), ainda reitera que em sua maioria, os projetos de design não levam em consideração as variáveis ambientais, conduzindo-nos a um cenário de não-sustentabilidade.

Sendo assim, esta pesquisa objetiva gerar informações técnico-científicas que incorporem princípios do Ecodesign e que sejam possíveis de aplicá-las no contexto do design de baterias para microgeração de energia.

2.2 ENERGIA

A energia é um termo derivado do termo grego, "ergos", que tem por significado "trabalho". Em conceitos físicos, está relacionada à capacidade que um corpo, uma substância ou um sistema físico tem de realizar trabalho. Ainda, de acordo com o primeiro princípio da Termodinâmica, a energia não pode ser criada, apenas transformada, e cada forma de energia provoca determinados fenômenos característicos. Alguns dos conceitos que definem os principais tipos de energia são: cinética; potencial; mecânica; térmica; elétrica; química; nuclear (DEBEIR; DELÉAGE; HÉMERY, 1993). A temática desta pesquisa envolve dois tipos de energia: química e elétrica. Ou seja, em uma bateria eletroquímica ocorre a transformação da energia química das espécies envolvidas em energia elétrica.

Existe uma crescente demanda mundial pelo uso da energia elétrica, motivada pelo crescimento populacional aliado à evolução constante da tecnologia. É possível afirmar, ainda, que a qualidade de vida da população atualmente está diretamente relacionada ao acesso à energia elétrica, isso porque a humanidade criou uma crescente dependência energética para poder usufruir de produtos e serviços de usos individuais e coletivos (GOLDEMBERG, 2010).

Concorda-se que a energia elétrica é fundamental para o desenvolvimento econômico da sociedade, entretanto, para que o crescimento da produção e a oferta da energia elétrica ocorram de forma sustentável, é preciso investir na diversificação das fontes de energia (SITHAN, 2011). Isto porque, a base da matriz energética mundial nos últimos anos se dava, predominantemente, a partir da utilização de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão, nuclear e gás. Estas fontes de energia, por um longo período de tempo, atenderam a progressiva demanda energética mundial. Porém, mostraram-se insustentáveis tanto do ponto de vista econômico, por serem recursos finitos, como do ponto de vista ambiental, devido aos impactos irreversíveis que provocam (SACHS, 2007).

Existem dois tipos principais de fontes de energia, as renováveis e as não renováveis. Entende-se por renovável aquela que se regenera com facilidade e é capaz de manter-se disponível durante um longo período de tempo, como exemplo a energia fotovoltaica (sol), a eólica (vento), a hídrica (água) e a biomassa (origem animal e vegetal). Já as fontes não renováveis são limitadas, pois uma vez esgotadas, não podem ser regeneradas em um tempo considerável de tempo. São exemplos de fontes de energia não renováveis os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) (GOLDEMBERG, 2010).

Segundo Holanda et al. (2018), o uso de fontes de energia renováveis têm crescido expressivamente nos últimos 20 anos. A maior parte desse crescimento corresponde aos sistemas de energia fotovoltaica e eólica, capazes de converter energia elétrica em larga escala, podendo ser conectados às redes de fornecimento já existentes. Ambos os sistemas são liderados atualmente pela China.

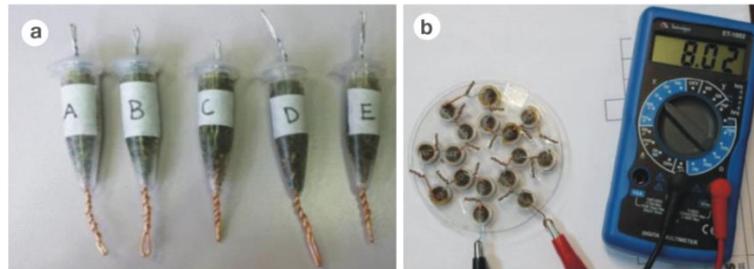
Em relação ao Brasil, a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), que desenvolve pesquisas sobre o setor energético para o Ministério de Minas e Energia (MME), afirma que a matriz elétrica brasileira é predominantemente renovável e destaca-se no cenário mundial por isso (EPE, 2017). Por outro lado, Laterman (2018), representante brasileiro da Greenpeace, uma organização não governamental (ONG) reconhecida mundialmente, questiona o planejamento energético do país, apresentado pela EPE, para o Plano Decenal de Expansão de Energia 2027 (PDE 2027). Dentre os principais questionamentos, destaca-se que o PDE desconsidera a redução na emissão de gases de efeito estufa no setor energético e, ao contrário disso, indica o aumento de emissões. Quanto às fontes limpas e renováveis, entretanto, foram impostos tetos de contratação anual, dificultando a transição para uma matriz elétrica limpa para o Brasil. Em suma, o uso de petróleo e gás natural seguem concentrando a maior parte dos investimentos previstos para o decênio (até US\$ 406 bilhões) e o investimento em instalações renováveis, como eólica e solar, esbarra em limitações técnicas, tendo seus benefícios subestimados (LATERMAN, 2018).

Neste cenário, a microgeração de energia é apontada como um dos caminhos para a diversificação das tradicionais formas de fornecimento de energia, ainda que em menor proporção, pois consiste na produção de energia elétrica em baixa escala, com baixo teor de carbono e pode ser obtida a partir de fontes renováveis (ANEEL, 2012). As microfuentes de energia são voltadas principalmente para aplicações que requerem baixo consumo e podem ser uma alternativa também para os locais que não possuem acesso à rede de eletricidade (MUNIZ, 2015).

Embora o número de publicações sobre o uso de materiais naturais em baterias para microgeração de energia ainda seja limitado, foram identificados alguns estudos que vem sendo desenvolvidos em diferentes áreas e países sobre este tema. Dentre estes estudos, a presente pesquisa baseia-se no trabalho desenvolvido por Finamor (2018), que selecionou e analisou o desempenho elétrico de dez materiais naturais como eletrólitos, disponíveis na região de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Destes dez materiais, as folhas de limão, bergamota e laranja apresentaram os melhores valores de condutividade elétrica: 18895 μS , 2140 μS e 2320 μS , respectivamente. Estes três materiais também tinham valores desejáveis

de pH no intervalo 7-8. Quando testados como eletrólitos, apesar de apresentarem desempenho similar, o limão obteve o melhor resultado, com valor de potencial de circuito aberto na faixa de 0,7 V. Além disso, em relação ao tempo, o eletrólito com folhas de limão apresentou maior estabilidade. Experimentalmente, a associação de 16 células eletroquímicas em série, alimentadas com eletrólito de folhas de limão, obteve resultados consideráveis, além de estabilidade na faixa de 7 V em circuito aberto (Figura 4).

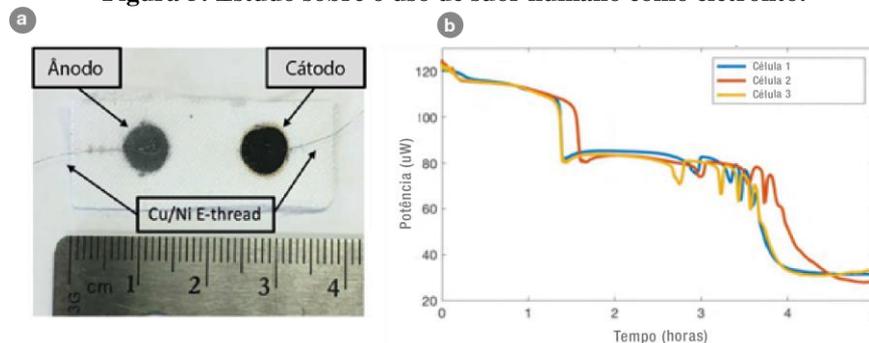
Figura 4: Estudo desenvolvido sobre o uso de substratos orgânicos para microgeração de energia.



a) Células com folhas de limão b) Bateria com 16 células associadas em série, com folhas de limão.
Fonte: Finamor (2018).

Outro estudo desenvolvido sobre eletrólitos naturais foi publicado por Vilku et al. (2018), e propõe um sistema para geração de energia em escala de microwatt (μW), conforme a Figura 5. O estudo, desenvolvido por pesquisadores dos EUA, analisa o desempenho de uma célula em suporte flexível, com eletrodos de prata e zinco impressos em tecido de poliéster por meio de serigrafia. Como eletrólito, é usada uma solução que simula o suor humano, prevendo futuras aplicações em tecnologias vestíveis. Foi mensurado o potencial em circuito aberto (OCP) de uma célula (1,4 V) e duas associadas em série (2,5 V). Além disso, a célula foi caracterizada a partir de um ensaio galvanostático somente de descarga, conforme a Figura 5b. Uma corrente de descarga constante de $100 \mu\text{A}$ foi aplicada a um único par de ânodo e cátodo, enquanto a tensão da célula foi medida. Os resultados apresentam um nível de potência de $\sim 80 \mu\text{W}$ pelo período aproximado de 3h.

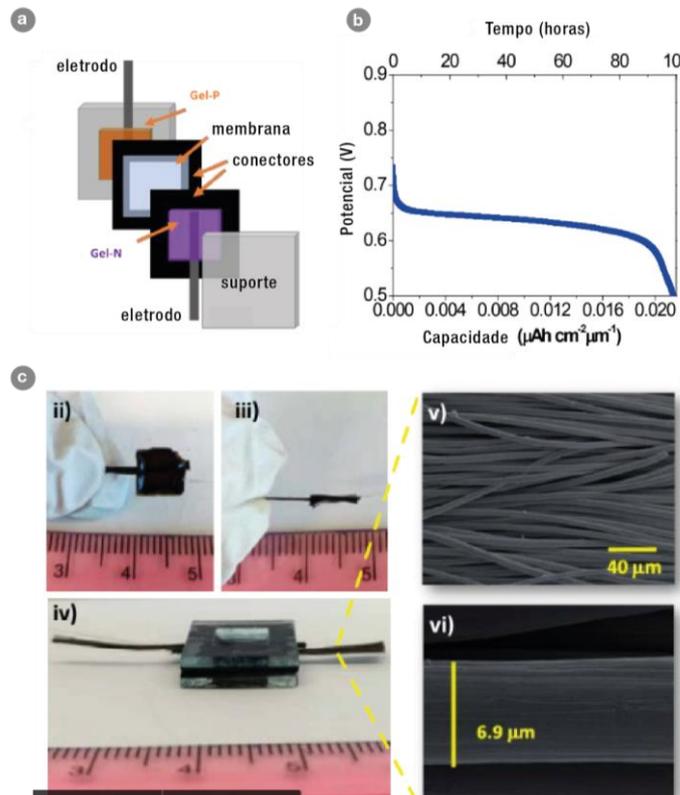
Figura 5: Estudo sobre o uso de suor humano como eletrólito.



a) Célula com eletrodos de Ag e Zn impressos em suporte flexível b) Curva galvanostática de descarga de uma célula em triplicata. Fonte: Traduzido de Vilku, et al. (2018).

Na área da medicina, o uso de substâncias alternativas como eletrólitos também tem sido considerado. Crespilho et al. (2019) pesquisam sobre eletrólitos não corrosivos para aplicações em pílulas eletrônicas ingeríveis que permitam a ingestão de microdispositivos para realização de exames e procedimentos médicos. A microbateria é desenvolvida a base de um hidrogel de agarose natural, popularmente conhecido como gelatina natural ou ágar-ágar, que atua como eletrólito na microbateria. O dispositivo proposto pode atuar tanto como uma bateria primária, como secundária, de acordo com a necessidade de aplicação. Segundo os autores, um sensor ingerível em média demanda de $4,69 \mu\text{A}$, durante 168h. A Figura 6b apresenta a curva de descarga da microbateria em densidade constante de 20 mA cm^{-2} , ao longo de 100h. Além do desempenho satisfatório, os autores afirmam que a microbateria permite o armazenamento de energia de forma segura e com baixo custo de produção (CRESPILHO et al. 2019). Esta pesquisa é desenvolvida em parceria entre pesquisadores de São Paulo (Brasil) e de Massachusetts (EUA).

Figura 6: Estudo sobre o uso de agarose natural em microbaterias ingeríveis.



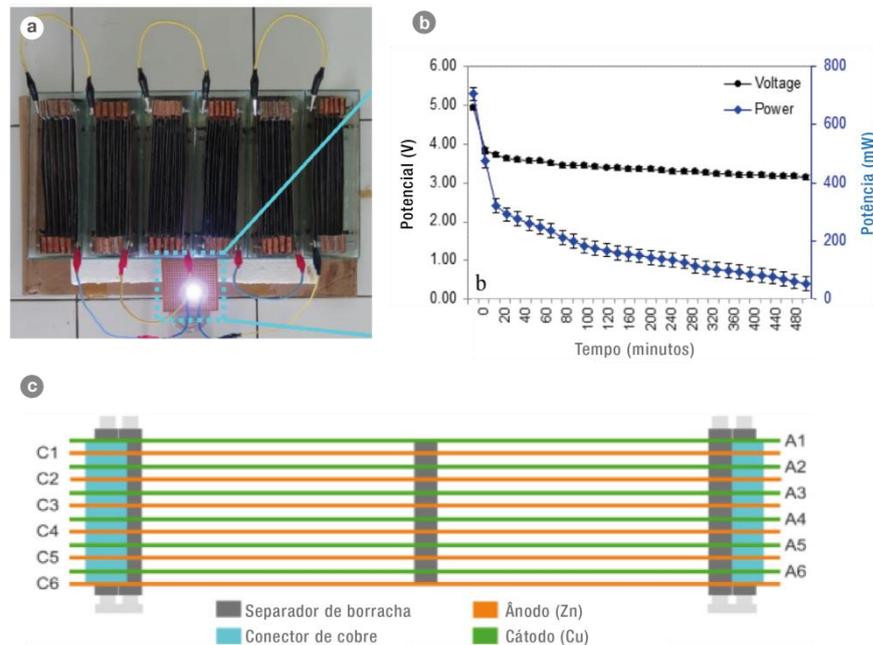
a) Esquema da microbateria b) Potencial vs Tempo para a descarga galvanostática a 40 mA cm^{-2} c) Fotos do gel aplicado nos eletrodos e suporte (ii, iii e iv) e imagens microscópicas do eletrodo.

Fonte: Traduzido de Crespilho et al. (2019)

Em outra área distinta, pesquisadores do Departamento de Pescas e Ciências Marinhas, da Faculdade de Agricultura de Bogor, na Indonésia, consideram a água do mar como uma importante alternativa para gerar energia com baixo custo e alta eficiência em

baterias para lâmpadas de pescas, em pequena escala (Figura 7). Susanto et al. (2017) explicam que uma das tradicionais práticas de pesca utiliza luz artificial para atrair os peixes até a área desejada e, para isso, normalmente são utilizadas lâmpadas fluorescentes alimentadas por geradores de gasolina como fontes de energia. Segundo os pesquisadores, a bateria de água do mar ainda é pouco difundida por conta do alto custo de produção do material utilizado como ânodo. Diante disso, são investigados e comparados novos materiais que possam ser utilizados como eletrodos, tendo como foco de estudo os pares Al/Cu, Zn/Cu e Gal/Cu. Os resultados demonstram que o eletrodo de Zn possui melhor eficiência em relação ao Al e ao Gal. O potencial médio de uma única célula com eletrodos de Zn e Cu é de 0,81 V, enquanto seis células associadas em série forneceram 4,72 V (SUSANTO et al., 2017).

Figura 7: Estudo sobre o uso de água salgada para alimentar baterias em embarcações.



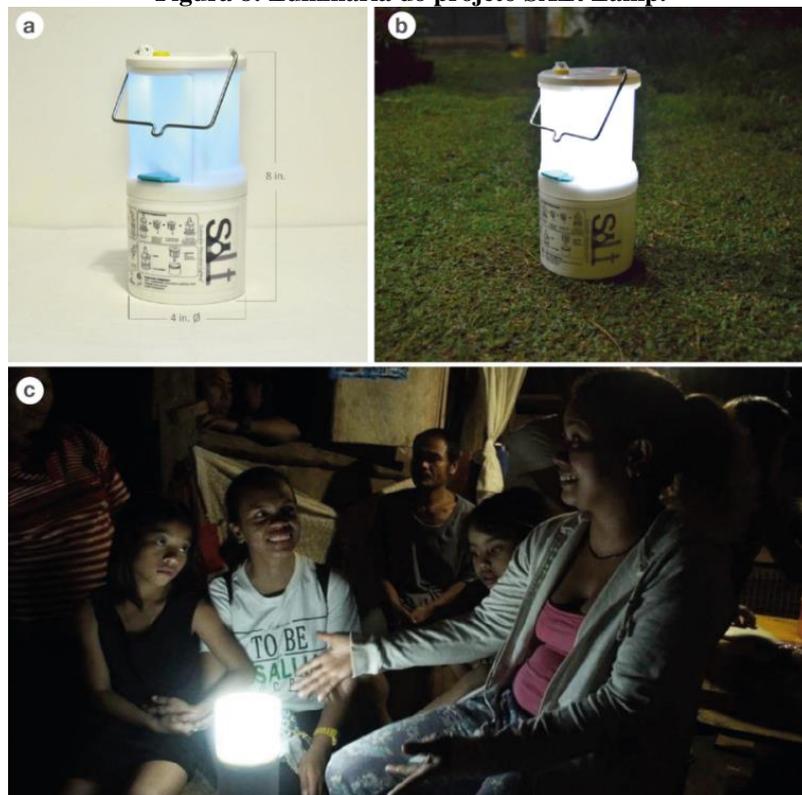
a) Seis células conectadas em série alimentando um LED b) Potencial e Potência da bateria de 6 células em relação ao tempo c) Representação gráfica da bateria montada.

Fonte: Traduzido de Susanto et al. (2017).

Com o intuito de facilitar o acesso à eletricidade, de forma eficiente e sustentável, a partir do design centrado no usuário, surgiu o projeto SALt, cujo nome deriva da expressão em inglês “*Sustainable Alternative Lighting*” ou “Iluminação Alternativa Sustentável”, em português (Figura 8). Os fundadores do projeto, Aisa Mijeno e Raphael Mijeno, descrevem o projeto como sendo não apenas um produto, mas um movimento social. Segundo os fundadores, “com base na tecnologia da bateria de metal-ar, desenvolvemos uma lanterna ecologicamente sustentável e econômica, ativada pela água salgada” (SALt, 2019). O

conceito de produto do SALt Lamp foi inspirado por uma comunidade tribal das montanhas do norte de Filipinas, onde a comunidade possuía como fonte de iluminação apenas o querosene e o luar. O produto consiste em uma luminária portátil que pode ser realimentada com água salgada, atuando como eletrólito. Além disso, a única manutenção recomendada é a troca da haste do ânodo a cada seis meses, considerando um uso médio de 8h por dia. A potência da luminária equivale a duas células combustíveis de metal-ar ou duas baterias AA. Seu potencial é de 5 V e corrente de 160 mA. Este produto é patenteado e comercializado pelo endereço eletrônico do projeto. Além disso, o projeto possui parceria com ONGs e fundações com o objetivo de levar energia elétrica para comunidades onde ela não se faz presente (SALt, 2019).

Figura 8: Luminária do projeto SALt Lamp.



a) Dimensões da SALt Lamp b) Luminária em funcionamento
c) Uma das comunidades beneficiada pelo projeto.

Fonte: SALt (2019).

Outra iniciativa que objetiva promover a sustentabilidade e acessibilidade à energia elétrica é o projeto Litro de Luz, que nasceu no Brasil e hoje está presente em mais de 20 países. Conforme ilustra a Figura 9, a partir de tecnologia simples, são desenvolvidas luminárias portáteis e instalações em ruas e residências utilizando materiais alternativos como garrafas plásticas, painéis solares e lâmpadas LED. O foco do projeto é gerar energia de forma econômica, ecologicamente sustentável e acessível a todos. Desde 2014, já foram

impactadas diretamente mais de 13 mil pessoas no Brasil, em diferentes regiões. O projeto propõe três soluções em produtos, sendo eles: a Lâmpada de Moser, que possui como funcionalidade iluminar ambientes internos durante o dia, utilizando como matéria-prima garrafa PET, água e alvejante (Figura 9a); o Poste Externo, para iluminar áreas públicas, criado a partir de garrafas PET, painel solar, bateria, lâmpadas LED e cano PVC (Figura 9b); e o Lâmpião, capaz de iluminar ambientes internos e externos por ser portátil, criado a partir de garrafa PET, painel solar, bateria, lâmpadas LED e cano PVC (Figura 9c) (LITRO DE LUZ, 2019).

Figura 9: Projeto Litro de Luz.



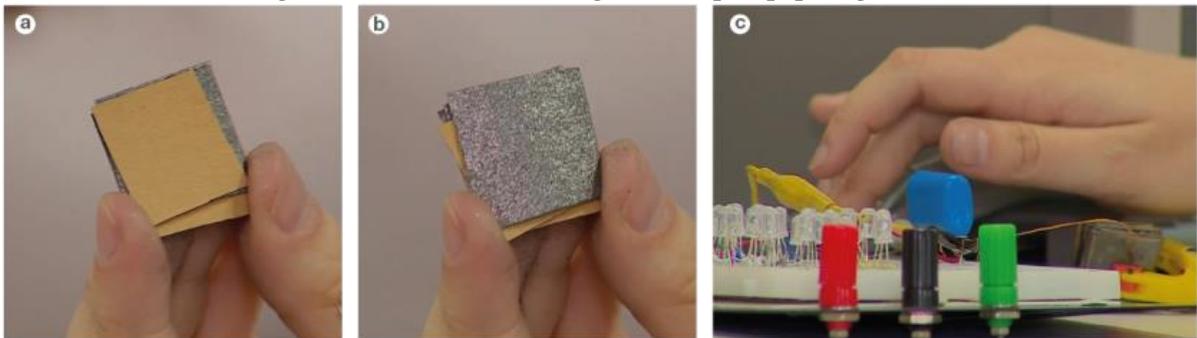
a) Lâmpada de Moser b) Poste Externo c) Lâmpião d) Comunidade atendida pelo projeto.

Fonte: Litro de Luz (2019).

Recentemente, no Rio Grande do Sul, uma aluna de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Kelly Shneider Moreira, orientada pelo professor Thiago Burgo, em parceria com a Universidade de Campinas (UNICAMP), têm desenvolvido sua pesquisa sobre um novo material a base de carbono nanoestruturado. O material é feito a partir de grafite, impregnado em papel que pode ser modificado tanto para coletar íons negativos como íons positivos do ar. Desta maneira, ao unir os dois materiais polarizados, torna-se possível criar uma espécie de célula capaz de gerar energia elétrica (Figura 10). O estudo ainda não foi publicado em formato de artigo, contudo, em entrevista concedida à Guedes (2019), os pesquisadores explicam que

ao associar 10 discos de papel, de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro, é possível fornecer um potencial na faixa de 5 V, suficiente para alimentar pequenos dispositivos. Embora o processo de conversão de moléculas de água presentes no ar (vapor) em energia elétrica já seja conhecido há anos, como higroeletricidade, os pesquisadores explicam que a pesquisa desenvolvida pela mestrandia destaca-se por incorporar a este processo a utilização de materiais de fácil acesso e baixo custo, tornando a tecnologia mais acessível. Além disso, a pesquisadora explica que a partir deste estudo descobriu que ao serem adicionados determinados ácidos e bases à superfície do papel, foi possível triplicar o desempenho do sistema, sendo eles: sulfato de ferro e hidróxido de sódio. Desta maneira, os pesquisadores destacam que pretendem evoluir na pesquisa a ponto de popularizar esta tecnologia, podendo ser aplicada, inicialmente, em luzes de emergência e, futuramente, abastecer uma residência inteira (GUEDES, 2019). Com esta pesquisa, intitulada “Gerador higroelétrico à base de carbono e celulose nanoestruturados para dispositivos de captação de energia” (tradução nossa), em dezembro de 2019, a pesquisadora foi premiada em um importante congresso de materiais realizado no Brasil, organizado pela Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, a SBPMat (UFSM, 2019).

Figura 10: Conversão de energia com vapor, papel e grafite.



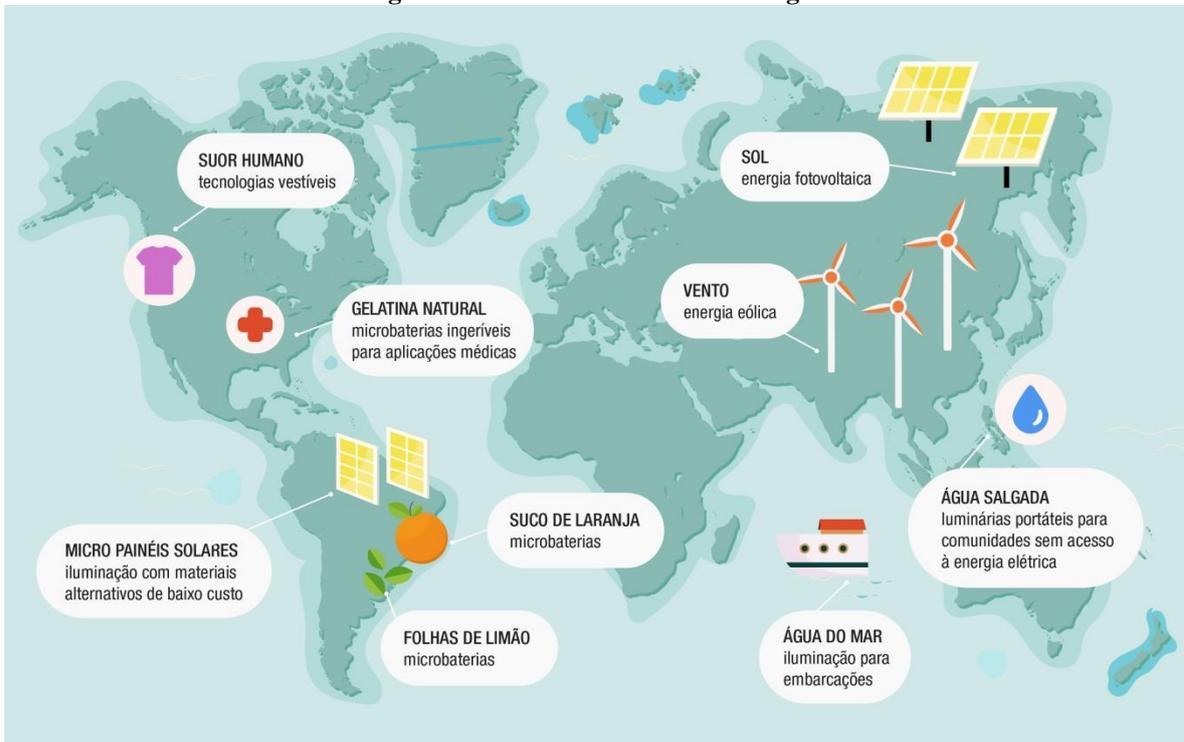
a) Papel kraft 1 b) Papel kraft 2 c) Diversos papéis empilhados alimentando uma placa com LEDs.

Fonte: Guedes (2019).

Neste contexto, observa-se um conjunto de esforços de pesquisadores, de diferentes áreas e países, na busca pelo desenvolvimento de tecnologias que além de eficientes, sejam também mais sustentáveis e acessíveis. Com isso, verifica-se também que o uso de materiais naturais em baterias para microgeração de energia, surge como uma alternativa para o acesso e diversificação na forma de fornecimento de energia elétrica, tendo em vista a possibilidade de utilização de materiais naturais, renováveis e, muitas vezes, com baixo custo e tecnologia. Com base nos exemplos supracitados, a Figura 11 apresenta, de forma ilustrativa, algumas das possibilidades de fontes renováveis de energia, reiterando que é

possível gerar energia elétrica a partir de diferentes fontes naturais, de acordo com as características de cada local.

Figura 11: Fontes renováveis de energia.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tendo como foco o uso de materiais naturais em baterias para microgeração de energia, a seguir serão apresentados os principais conceitos sobre células e baterias eletroquímicas, dispositivos capazes de armazenar e converter a energia química dos materiais naturais em energia elétrica.

2.2.1 Células e baterias eletroquímicas para conversão de energia elétrica

As células eletroquímicas são comercialmente conhecidas como pilhas. Este termo decorre do arranjo inventado pelo cientista italiano Alessandro Volta, em 1800, quando empilhou discos alternados de zinco e cobre, separando-os por pedaços de tecidos embebidos em solução ácida e, a partir deste arranjo, gerou energia elétrica. Este processo de empilhamento de discos inspirou a nomenclatura “Pilha” ou “Pilha de Volta”, utilizada até os dias atuais (REDDY, 2011).

Em relação à definição e distinção entre os termos célula e bateria, diversos autores ressaltam que, embora popularmente sejam utilizados como sinônimos, conceitualmente eles possuem diferenças. Os termos pilha, célula, célula galvânica ou célula eletroquímica, são sinônimos que referem-se a um dispositivo, constituído unicamente de um eletrólito e

dois eletrodos, arranjados de maneira a produzir energia elétrica (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000). Já a bateria, é composta por um conjunto de células unitárias, associadas em série ou em paralelo, em função da voltagem e da capacidade desejada (SANCHEZ-RAMIREZ, 2014). Os autores Faria Junior, Zarpelon e Serna (2014) afirmam que, apesar de conceitualmente o termo bateria referir-se a um conjunto de células associadas, na prática, se um dispositivo possuir somente uma célula, a própria célula pode ser chamada de bateria. Nesta pesquisa, será priorizado o uso do termo célula para se referir a um conjunto de eletrodos e eletrólito, e o termo bateria para se referir a um conjunto de células associadas.

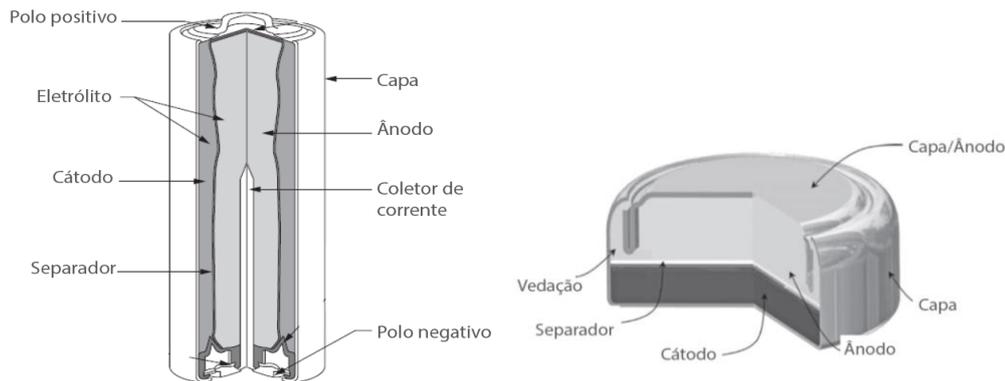
Teoricamente, uma célula ou uma bateria é um dispositivo capaz de converter energia química em energia elétrica, por meio de uma reação eletroquímica de oxidação e redução, também nomeada como oxirredução ou redox. Além disso, podem ser classificadas em primárias e secundárias. As primárias são sistemas capazes de fornecer energia uma única vez, de maneira contínua e intermitente, sendo consideradas não recarregáveis. Já as secundárias, são sistemas em que as reações podem ser revertidas e, por isso, permitem vários ciclos de carga e descarga, ou seja, são recarregáveis (REDDY, 2011).

As células e baterias secundárias mais comuns são as de chumbo/ácido (Pb), níquel/cádmio (Ni-Cd), níquel/metálico hidreto (Ni-MH) e íon/lítio, sendo esta última a mais utilizada atualmente por ser mais leve e mais eficiente (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014; MICHELINI, 2017). Dentre as células primárias, destacam-se atualmente no mercado as de zinco/carbono (Leclanché ou comum), lítio/dióxido de manganês e zinco/dióxido de manganês (alcalina). Ambas estão dentre as células comerciais selecionadas como parâmetro para comparação neste estudo, conforme descrito na delimitação do tema.

Segundo Reddy (2011), a célula Leclanché, comercialmente conhecida como “pilha comum”, foi desenvolvida em 1866 pelo engenheiro francês Georges-Lionel Leclanché. Ela era composta por uma pasta formada pela mistura de cloreto de amônio e cloreto de zinco como eletrólito, uma barra de zinco metálico como ânodo e um tubo de carbono de grafite como cátodo, rodeado por uma mistura de dióxido de manganês e carbono pulverizado. Esta célula fornece um potencial em circuito aberto, em temperatura ambiente, entre 1,55 V e 1,74 V. Já a célula alcalina é composta por zinco e dióxido de manganês, atuando como o ânodo e cátodo da célula. Como eletrólito, é usada uma solução aquosa de hidróxido de potássio concentrada, com certa quantidade de óxido de zinco. A sua primeira versão, em

1882, empregava o eletrólito na forma líquida, somente a partir de 1949 passaram a ser produzidos na forma pastosa. Em relação à Leclanché, a alcalina possui como vantagens: maior densidade de energia, melhor desempenho a baixas e altas temperaturas e maior vida útil. Por isso, tornou-se predominante no mercado de baterias portáteis. A célula alcalina fornece um potencial em circuito aberto, em temperatura ambiente, de 1,55 V (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Figura 12: Células alcalinas tipo palito e botão.



Fonte: Adaptado e traduzido de Reddy (2011).

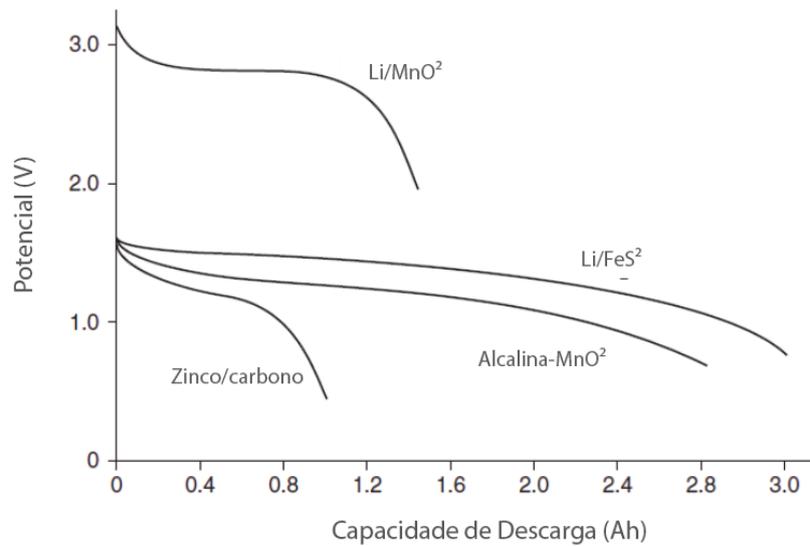
Reddy (2011), reitera a diferença de desempenho entre as células Leclanché e alcalina, a partir dos valores apresentados na Tabela 1. Embora a voltagem das duas seja a mesma, os valores de Energia Específica e a Densidade de Energia da alcalina são superiores em relação à Leclanché, refletindo principalmente no maior tempo de vida útil da alcalina.

Tabela 1: Potencial, Capacidade e Energia Específica das células Leclanché e Alcalina.

Tipo de bateria	Valores teóricos				Valores práticos		
	V	g/Ah	Ah/kg	Energia Específica (Wh/kg)	Potencial Nominal (V)	Energia Específica (Wh/kg)	Densidade de Energia (Wh/L)
Leclanché	1.6	4.46	224	358	1.5	85(4)	165(4)
Alcalina	1.5	4.46	224	358	1.5	145(4)	400(4)

Fonte: Adaptado e traduzido de Reddy (2011).

Esta diferença de desempenho também pode ser observada a partir da Figura 13, que apresenta o padrão de curva de descarga obtido com diferentes células primárias. Para esta análise comparativa foram utilizadas células de formato cilíndrico, tamanho AA e uma taxa de descarga de 20 mA (REDDY, 2011).

Figura 13: Padrão de curvas de descarga em baterias primárias AA.

Fonte: Traduzido de Reddy (2011).

Atualmente, existem duas organizações internacionais reconhecidas por estabelecerem padrões de desempenho e dimensões para as células primárias, são elas: a Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC - *International Electrotechnical Commission*) e o Instituto Nacional Americano de Padrões (ANSI - *American National Standards Institute*). No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) utiliza a Norma Técnica IEC 60086-2 como base para a realização dos ensaios avaliativos de células comerciais. Esta norma estabelece as especificações físicas e elétricas, estipula nomenclaturas, dimensões, carga, tensão final e o tempo mínimo de duração para cada modelo comercial de célula. A Tabela 2 apresenta os padrões estipulados pela IEC para os modelos de células LR03, R03 e SR62, os quais serão utilizados como referência para determinação dos parâmetros para gerar, analisar e comparar sua curva de descarga em relação ao protótipo desenvolvido na presente pesquisa.

Tabela 2: Especificações físicas e elétricas do modelo de célula LR03.

Nomen- clatura	VN* (V)	Dimensões (mm)		Condições de descarga			MAD ***	Aplicações
		Diâmetro	Altura	R(Ω)	Período diário	EV** (V)		
LR03	1,5	10,5	44,5	5,1	4min a cada 8h por dia	0,9	130 min	Iluminação portátil
				24	15s por min 8h por dia	1,0	14,5h	Controle remoto
				75	4h	0,9	44h	Rádio

(Continua)

				5,1	4min a cada 8h por dia	0,9	45 min	Iluminação portátil
R03	1,5	10,5	44,5	24	15s por min 8h por dia	1,0	4h	Controle remoto
				75	4h	0,9	20h	Rádio
SR62	1,5	5,8	1,65	82	24h	1,2	390h	Teste em condições padrões

(*)Potencial Nominal (**)Potencial de Corte (***)Duração média mínima em condições padrões

Fonte: Adaptado e traduzido de IEC 60086-2.

Além da nomenclatura estabelecida pela IEC, Reddy (2011), apresenta algumas das nomenclaturas utilizadas também pela ANSI e pelo mercado de células comerciais, exposta como nomenclatura comum, na Tabela 3.

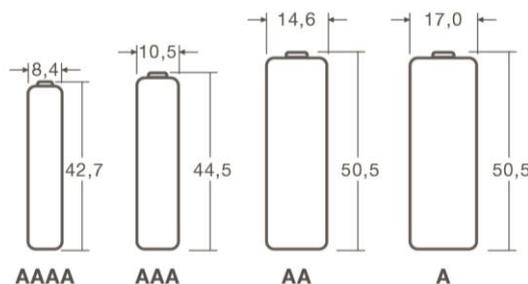
Tabela 3: Nomenclaturas técnicas para as baterias primárias de acordo com suas dimensões.

Nomenclatura IEC	Dimensões das células de formato redondo / cilíndrico		Nomenclatura ANSI	Nomenclatura Comum
	Diâmetro (mm)	Altura (mm)		
R03	10.5	44.5	24	AAA
R1	12.0	30.2	-	N
R6	14.5	50.5	15	AA
R14	26.2	50.0	14	C
R20	34.2	61.5	13	D
R25	32.0	91.0	-	F

Fonte: Adaptado e traduzido de Reddy (2011).

Segundo Bocchi, Ferracin e Biaggio (2000), existe uma preferência pela forma cilíndrica devido a sua maior facilidade de produção se comparada com as demais formas. As dimensões e proporções das células cilíndricas mais usuais comercialmente estão ilustradas na Figura 14, em escala de milímetros.

Figura 14: Principais dimensões de células primárias cilíndricas comerciais em milímetros (mm).



Fonte: Adaptado de Reddy (2011).

Além da normatização de desempenho e dimensões das células primárias, há uma regulamentação nacional específica que orienta o processo de descarte de “pilhas e baterias”. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), o Brasil foi o primeiro país da América do Sul a criar uma regulamentação específica para isso, em 1999, a Resolução CONAMA n°257, de 30 de junho de 1999, e n°263, de 12 novembro de 1999 (CONAMA, 1999). Esta, exigia o recolhimento e destinação correta de apenas alguns tipos de materiais: as que continham mercúrio, chumbo e cádmio. Entretanto, os impactos da destinação inadequada dos demais tipos de baterias ainda eram inconclusivos e questionados pela comunidade acadêmica.

Em um estudo realizado no ano de 2003, Reidler e Günther (2003) afirmam que, embora o grau de periculosidade varie de acordo com os tipos de baterias, do ponto de vista químico, mesmo os metais que representam menores riscos, de forma elementar, quando descartados sem critério junto com o resíduo sólido comum podem se transformar em substâncias extremamente perigosas e tóxicas à saúde e ao ambiente. Isso ocorre pela possibilidade de reação com outras substâncias presentes no resíduo sólido urbano ou no ecossistema, devido a fatores como: condições climáticas; características físicas, químicas e bioquímicas do ambiente; presença de substâncias incompatíveis; entre outros. Além disso, é preciso considerar que, apesar dos efeitos não serem observados em curto prazo, quando isso ocorrer, podem ser irreversíveis, destacando-se o caráter de risco.

Em novembro de 2008, a Resolução CONAMA n° 257 foi revogada, entrando em vigor a Resolução CONAMA n° 401, com o objetivo de assegurar maior proteção ao meio ambiente. Os artigos n°19 e n° 22 desta última Resolução descrevem como métodos inadequados de descarte: lançamento a céu aberto; queima a céu aberto ou em instalações não licenciadas; lançamento em praias, terrenos baldios, esgotos ou em áreas sujeitas à inundação (CONAMA, 2008). Com isso, os estabelecimentos que comercializam “pilhas e baterias” tornam-se obrigados a dispor de pontos de recolhimento para quaisquer tipos e características destes produtos. Embora esta responsabilidade de recolhimento seja destinada aos comerciantes, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei n° 12.305, de agosto de 2010, consagrou a ideia de responsabilidade compartilhada entre fabricantes, distribuidores e comerciantes na destinação final de pilhas e baterias (BRASIL, 2010).

Aliado à PNRS, surge o sistema de logística reversa (art. 31, III, da Lei n° 12.305). Este sistema prevê que os consumidores devolvam o produto após o consumo, para que o comerciante direcione ao fabricante e este faça a separação dos materiais e realize o

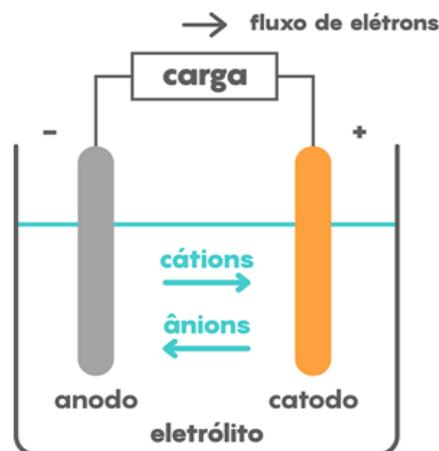
descarte de forma ambientalmente adequada. Segundo Alves (2016), este sistema apenas recebeu uma nova nomenclatura, pois a Resolução 401/2008 do Conama (2008) já previa a regulamentação do descarte de “pilhas e baterias” como resíduos perigosos. Assim, fica instituído como dever dos comerciantes e fabricantes promover o recolhimento destes resíduos, informar o consumidor acerca dos riscos do descarte inadequado, e realizar o descarte adequado das “pilhas e baterias”.

Apesar de reconhecer a importância deste conjunto de legislações para a redução dos impactos gerados na etapa de descarte, Platcheck (2012), Manzini e Vezzoli (2016) reiteram a necessidade de estudos que busquem alternativas também para a etapa de concepção dos produtos. Ou seja, é necessário repensar o desenvolvimento destes produtos considerando o uso de materiais mais sustentáveis para compor estes sistemas. Para isso, na etapa a seguir, serão fundamentados os conceitos de eletrodo e eletrólito, componentes básicos de uma célula e, por conseguinte, de uma bateria.

2.2.2 Eletrodos

Em uma célula, a conversão da energia química em energia elétrica ocorre a partir da reação eletroquímica de oxirredução entre os dois eletrodos (ânodo e cátodo) do sistema. No ânodo, considerado o eletrodo negativo, ocorre a semirreação de oxidação, fazendo com que o material libere elétrons. E no cátodo, considerado eletrodo positivo, ocorre a semirreação de redução, permitindo o recebimento de elétrons. Esse processo provoca um fluxo iônico por meio do eletrólito, e um fluxo eletrônico por meio do circuito externo (Figura 15). Por isso, ambos são fundamentais para a realização do trabalho elétrico (REDDY, 2011).

Figura 15: Processo de fluxo de elétrons em uma célula.



Fonte: Adaptado de Atkins e Jones (2012).

O íon é classificado de acordo com a carga elétrica que recebe. Quando a carga é negativa, por exemplo, o íon é chamado de ânion. Neste caso, o ânion é atraído pelo ânodo, cuja a carga elétrica positiva flui para o interior de um dispositivo elétrico polarizado. Quando a carga é positiva, o íon é denominado cátion e é atraído pelo cátodo, no qual a corrente elétrica abandona um aparelho elétrico polarizado (ATKINS; JONES, 2012).

A escolha dos materiais ativos para a atuarem como eletrodos em uma bateria deve levar em conta os seguintes critérios: grande diferença de potencial eletroquímico entre os eletrodos; elevada capacidade de gerar elétrons rapidamente; capacidade de fornecer uma corrente durante um longo tempo; longa vida útil; quantidade de energia elétrica que podem armazenar com mínimo peso e tamanho (REDDY, 2011).

2.2.3 Eletrólito

Além dos eletrodos, o eletrólito é necessário para o processo de conversão de energia química em energia elétrica, pois é o meio de transferência de íons entre o cátodo e o ânodo na célula. Os eletrólitos geralmente são soluções aquosas, porém se utilizam também sais fundidos e eletrólitos sólidos para evitar, principalmente, a decomposição da água. As características deste material devem ser estáveis em relação às diferentes temperaturas dentro dos limites de operação da bateria, além disso, é desejável que seja de fácil manuseio, baixo custo e não agressivo ao meio ambiente (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014). A Tabela 4 apresenta a diferença de magnitude de condutividade entre os tipos de eletrólitos:

Tabela 4: Condutividade de diferentes tipos de eletrólitos.

Sistemas Eletrolíticos	Condutividade Específica $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Eletrólitos Aquosos	$1 - 5 \times 10^{-1}$
Sal fundido	$\sim 10^{-1}$
Eletrólitos Inorgânicos	$2 \times 10^{-2} - 10^{-1}$
Eletrólitos Orgânicos	$10^{-3} - 10^{-2}$
Eletrólitos Poliméricos	$10^{-7} - 10^{-3}$
Eletrólitos de Sólidos Inorgânicos	$10^{-8} - 10^{-5}$

Fonte: Traduzido de Reddy (2011).

Tendo em vista que a presente pesquisa investiga o uso de suco de laranja como eletrólito e esta é uma substância orgânica, com água em sua composição, enquadra-se, portanto na classificação de eletrólitos aquosos e orgânicos. Nesse sentido, Holanda et al.

(2018) reiteram que os eletrólitos aquosos, além de possuírem elevada condutividade, conferem maior segurança aos sistemas, baixa toxicidade e relativamente baixo custo quando comparados com os sistemas não-aquosos.

Além da condutividade, os eletrólitos aquosos também são classificados em relação ao seu pH, podendo ser alcalinos, neutros ou ácidos. Os valores de pH vão de 0,0 (mais ácido) até 14,0 (mais alcalino), sendo que o pH 7,0 é considerado neutro. Os eletrólitos neutros são normalmente compostos por sais de ácidos e bases fortes e juntamente com os ácidos são os mais usuais no mercado (FINAMOR, 2018).

2.3 PRINCÍPIOS DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO

O princípio básico de funcionamento de uma bateria eletroquímica, em suma, consiste em armazenar a energia química das espécies envolvidas e convertê-las em energia elétrica a partir de uma reação eletroquímica de oxirredução (redox) (REDDY, 2011). Contudo, para compreender como isso ocorre, alguns conceitos devem ser fundamentados, como: Energia livre de Gibbs; Potencial Padrão de Redução; Potencial Teórico; Potencial de Circuito Aberto; Capacidade Teórica; Corrente Elétrica; Potência Elétrica e Resistência Interna.

2.3.1 Energia livre de Gibbs

Segundo Atkins e Jones (2012), a Energia livre de Gibbs (ΔG) consiste na quantificação da totalidade de energia envolvida na reação, em termos matemáticos, ela é expressa de acordo com a equação (1).

$$\Delta G (\text{reação}) = - nFE^\circ \quad (1)$$

Sendo que (n) corresponde ao número de mols de elétrons que passam pelo circuito por mol da reação, (F) é a constante de Faraday (96.485,3415 C) e (E°) refere-se ao Potencial Padrão dos eletrodos envolvidos na reação.

A Energia livre de Gibbs (ΔG) também indica a espontaneidade da reação. Em um sistema eletroquímico, quando o valor de ΔG se aproximar de zero, entende-se que ele está em equilíbrio, ou seja, há coexistência de reagentes e produtos. Se ΔG for menor que zero significa que há diminuição da energia livre e a reação é considerada espontânea. Logo, se ΔG for maior que zero, a reação é considerada não espontânea, conforme apresenta o quadro 3 (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

Quadro 3: Espontaneidade do processo químico.

ΔG	PROCESSO
-	espontâneo
+	não espontâneo

Fonte: Adaptado de Faria Junior, Zarpelon e Serna (2014).

2.3.2 Potencial Padrão

Sabendo disso, a primeira propriedade importante a ser observada em relação à escolha dos materiais a serem utilizados como eletrodos no sistema, é o Potencial Padrão de redução do material, expresso em volts (V). O Potencial Padrão de redução (E°) consiste em valores teóricos determinados pela natureza dos materiais. Este valor pode ser calculado a partir da equação (2), conhecendo-se a Energia livre de Gibbs (ΔG°), o número de elétrons (n) envolvidos na semirreação do material do eletrodo e a constante de Faraday (F), que refere-se à magnitude da carga (coloumb, C) de um mol de elétrons, valendo precisamente: $F=96.485,3415 \pm 0,0039 \text{ C mol}^{-1}$ (REDDY, 2011).

$$\begin{array}{ll} \text{Como:} & \text{Então:} \\ \Delta G^\circ = -n \times F \times E^\circ & E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{n \times F} \end{array} \quad (2)$$

Na Tabela 5, são apresentados os valores teóricos de Energia livre de Gibbs e Potencial Padrão de Redução (E°) de alguns elementos. É importante ressaltar que, experimentalmente, este valor é medido usando como referência um eletrodo de hidrogênio, em uma condição padrão: temperatura de 25 °C, pressão de 1 atm, mergulhado em uma solução de 1 mol/L contendo seus próprios íons. Para calcular o potencial de eletrodos sob quaisquer outras condições que não sejam esta, utiliza-se a Equação de Nernst. (REDDY, 2011, FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

Tabela 5: Energia livre de Gibbs e potencial padrão de redução.

Semirreação	n (mol é)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	E° (V)
$\text{Li}^+ + 1e \leftrightarrow \text{Li}$	1	+293,36	-3,04
$\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}$	3	+480,57	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	2	+146,68	-0,76
$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	2	0,00	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	2	-65,62	+0,34
$\text{Au}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Au}$	3	-434,25	+1,50

Fonte: Adaptado de Faria Junior, Zarpelon e Serna (2014).

Ainda segundo Reddy (2011), a concentração e a temperatura do eletrólito utilizado na célula são fatores que também afetam o Potencial Padrão de redução de um eletrodo.

2.3.3 Potencial Teórico

A partir dos valores de Potencial Padrão de redução das espécies usadas como eletrodos (E°), é possível calcular o Potencial Teórico do sistema (ΔE°), que também pode ser denominado diferença de potencial (ddp), voltagem ou tensão, dado pela equação (3):

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \quad (3)$$

Considerando que o processo de conversão de energia química em elétrica ocorre a partir de uma reação eletroquímica de oxirredução, entende-se que, ao selecionar as espécies para compor os eletrodos de um sistema eletroquímico, aquela que possuir maior valor de potencial padrão irá se reduzir e, por isso, será considerada o cátodo. Já a espécie de menor valor potencial irá oxidar e será considerada o ânodo do sistema (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

Reddy (2011) reitera que o Potencial Teórico (ΔE°) de uma bateria é calculado a partir dos valores dos potenciais padrões de redução das espécies que compõem os eletrodos sob a condição padrão já elucidada. Já a Tensão Nominal é o termo corresponde ao seu valor operacional, ou seja, o que de fato é entregue na aplicação prática. Para aumentar o valor de Potencial Teórico ou Nominal de uma bateria é preciso associar as células em série até a obtenção do potencial desejado.

2.3.4 Potencial em Circuito Aberto

O Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potential* - OCP) corresponde ao potencial, tensão ou voltagem de um sistema, expresso em volts (V), sob uma condição sem carga. Já o potencial de circuito fechado é aquele sob uma condição de carga, onde está sendo considerada também a corrente. Em circuito fechado, o potencial será sempre menor que o valor de potencial obtido em circuito aberto (REDDY, 2011).

2.3.5 Capacidade Teórica

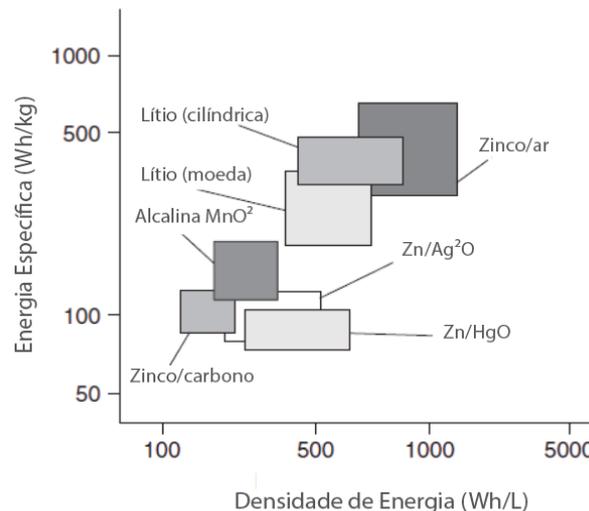
A Capacidade Teórica de uma célula corresponde à quantidade total de eletricidade envolvida na reação eletroquímica e é expressa em Coulombs (C) ou Ampères-hora (Ah). Teoricamente, 1 equivalente-grama de material libera 96.487 C ou 26,8 Ah. A Capacidade Teórica ou Energia Teórica também pode ser expressa em Watt-hora (Wh), considerando o

potencial e a quantidade de eletricidade envolvida. Este valor é o máximo que pode ser entregue por um sistema eletroquímico específico e é determinado de acordo com a equação (4) (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

$$\text{Energia teórica (Wh)} = \text{potencial elétrico (V)} \times \text{capacidade teórica (Ah)} \quad (4)$$

A energia fornecida por uma bateria é normalmente expressa por unidade de massa ou de volume. O termo Energia Específica é utilizado como referência à base em massa (Wh/Kg), enquanto o termo Densidade de Energia refere-se à base em volume (Wh/L). A Figura 16 ilustra o desempenho das principais baterias primárias comerciais levando em consideração seus valores de Energia Específica e Densidade de Energia (REDDY, 2011).

Figura 16: Capacidade de armazenamento de energia das principais baterias primárias.



Fonte: Traduzido de Reddy (2011).

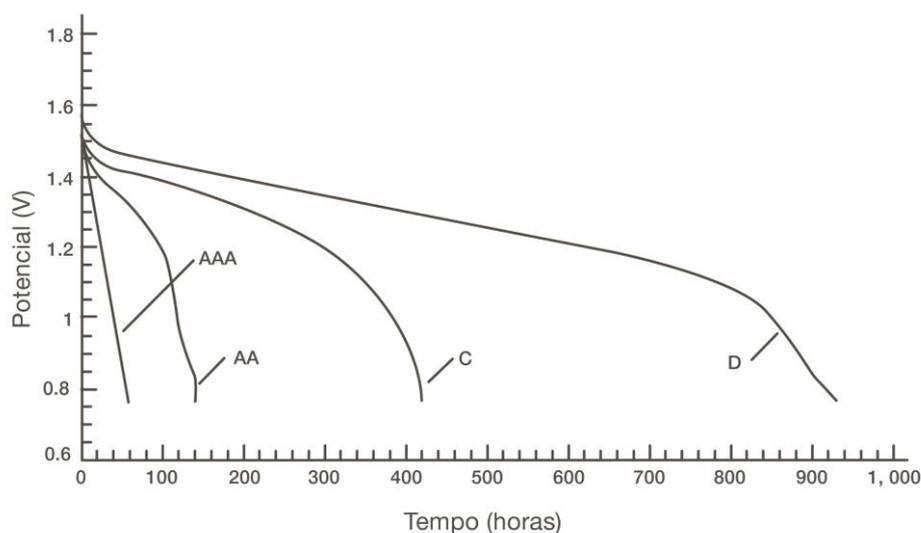
Estes valores teóricos são fundamentais para subsidiar pesquisas sobre novos sistemas eletroquímicos, bem como fundamentar análises de desempenho de dispositivos em funcionamento real. Os materiais ativos utilizados, determinantes da tensão elétrica, e suas quantidades, determinantes da capacidade ampère-hora, definem o máximo de energia teórica que pode ser fornecida. Entretanto, o valor da energia fornecida na prática, é uma fração da energia teórica devido à influência das demais espécies utilizadas para compor o sistema eletroquímico, como o eletrólito, separadores, conectores, entre outros. Além disso, a temperatura de operação, a quantidade e balanceamento dos materiais ativos também são fatores que interferem na redução da energia gerada. Por isso, pesquisas experimentais tornam-se pertinentes para analisar na prática o desempenho de novos dispositivos eletroquímicos (REDDY, 2011; FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

2.3.6 Corrente Elétrica

Outro parâmetro importante a ser determinado no dimensionamento de uma bateria é sua capacidade de descarga, isto é, a quantidade de corrente elétrica que pode ser obtida do sistema. “A corrente elétrica é definida como o fluxo de portadores de carga elétrica em um condutor quando se aplica uma diferença de potencial entre suas extremidades. No caso de uma célula ou bateria, a corrente elétrica é proporcional ao número de elétrons produzidos”. (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014, p.72). Logo, a corrente gerada em uma reação é diretamente proporcional à área superficial ativa do eletrodo. Ou ainda, é possível aumentar a corrente de um dispositivo a partir da associação de células em paralelo (REDDY, 2011).

Desta forma, a corrente elétrica está diretamente relacionada com a quantidade de materiais que compõem a bateria, isto é, quanto maior o volume de materiais ativos, maior será a corrente fornecida. Este é um fator importante a ser considerado no desenvolvimento de novos sistemas para microgeração de energia, pois quanto menor o dispositivo, teoricamente menor será a corrente gerada (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014). A Figura 17 ilustra esta informação apresentando baterias de mesma composição (zinco-carbono), porém, em diferentes dimensões. No caso da bateria de menor dimensão (AAA), observa-se um menor tempo de duração em comparação às baterias maiores (REDDY, 2011).

Figura 17: Baterias de zinco-carbono em diferentes dimensões em descarga contínua de 150 ohm a 20 °C.



Fonte: Traduzido de Reddy (2011).

A corrente elétrica de um sistema eletroquímico varia de acordo com o tipo de aplicação. Uma bateria para automóveis, por exemplo, requer uma corrente elevada durante

um curto período de tempo para permitir a partida. Já uma bateria para um dispositivo portátil, como um celular, requer uma bateria que possa fornecer corrente constante por um maior período de tempo. Este parâmetro, aliado à diferença de potencial (ddp), determinam a potência elétrica que pode ser fornecida pela bateria (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

2.3.7 Potência Elétrica

A potência do sistema é dada pelo produto do potencial (E) e pela corrente (I), assim sendo, quanto maior o potencial e a corrente, maior será a potência elétrica da bateria, conforme a equação (5) (REDDY, 2011).

$$\text{Potência (P)} = \text{potencial (E)} \times \text{corrente (I)} \quad (5)$$

Outro fator importante a ser considerado é que teoricamente, os valores de potência podem ser apresentados em relação à massa total da bateria, em quilogramas, denominados de potência e energia específicas (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014). Desta forma, a potência da bateria é dada pela equação (6).

$$P = E \times I \text{ ou } P = E \times I / m \quad (6)$$

Além de conhecer a potência (P) do sistema, para determinar a quantidade de energia que será fornecida (W), por determinado tempo (t), emprega-se a equação (7) (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

$$W = P \times t \text{ ou } W = P \times t / m \quad (7)$$

Experimentalmente, é possível mensurar a potência elétrica de uma célula ou bateria a partir da realização de uma curva galvanostática de descarga, utilizando equipamentos específicos que possibilitam a aplicação de uma taxa de corrente constante, ocasionando a variação da diferença de potencial ao longo do tempo. Este tipo experimento possibilita verificar o perfil de descarga e estimar os valores de potência máxima gerada pelo sistema em estudo (REDDY, 2011).

Para interpretar uma curva galvanostática de descarga, é preciso determinar qual será o potencial ou tensão de corte. Entende-se por potencial de corte o menor potencial permitido a se atingir por uma bateria em teste. Para cada tipo de bateria é utilizado um valor diferente para este potencial. O valor de corte pode ser determinado experimentalmente, entretanto, para baterias com potencial nominal na faixa de 1,2 V, normalmente são determinados valores entre 0,6 V e 0,9 V. Estes valores são usados como parâmetros para garantir a eficiência das baterias comerciais, porém, em certas aplicações

esta limitação pode não ser respeitada, e as baterias podem ser utilizadas até descarga completa (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

Segundo Reddy (2011), o potencial de corte é definido ao longo da curva de descarga, a partir do ponto em que a energia fornecida não é mais suficiente para alimentar a aplicação desejada. Para uma célula de 1,5 V aplicada em uma lanterna, por exemplo, normalmente é usado o valor de corte em 0,9 V. Já para algumas aplicações em dispositivos menores, pode ser estipulado um valor menor. É válido considerar que, a tensão mais baixa que o ponto de corte não irá interromper o fornecimento de energia para o dispositivo, apenas limitar seu desempenho. No caso da lanterna, por exemplo, a intensidade da luz seria reduzida.

A Norma Técnica IEC 60086-2 estipula além do tempo de duração, o potencial de corte para cada modelo de célula comercial simulando diferentes aplicações. Contudo, na prática, o desempenho de uma célula ou bateria é sempre inferior aos seus valores teóricos, abordados até aqui. Isto ocorre devido à resistência interna intrínseca às células e baterias, conforme será elucidado na seção a seguir.

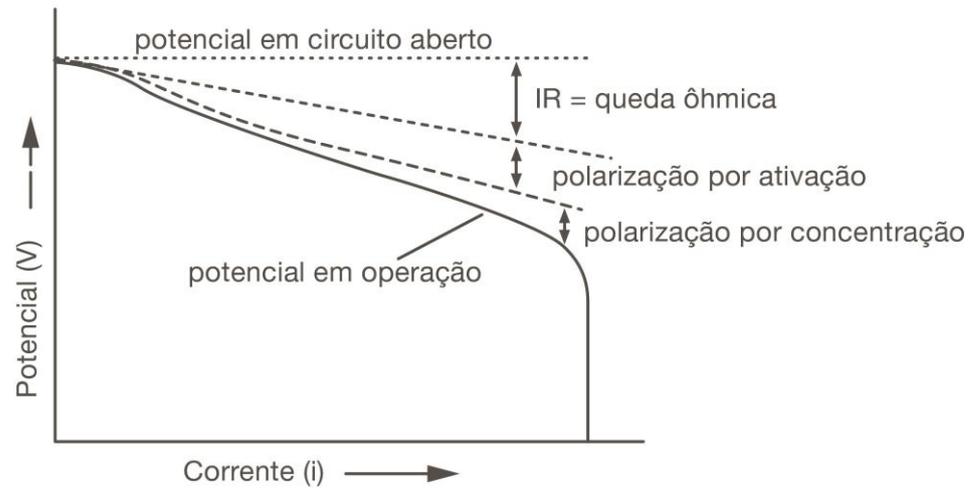
2.3.8 Resistência Interna

O potencial de uma célula ou bateria varia ao longo do tempo e isso ocorre devido a sua resistência interna. É possível afirmar que a resistência interna é um fator intrínseco destes produtos e complexo de ser calculado. Além disso, ao longo da vida útil de uma célula ou bateria, a sua resistência interna tende a aumentar gradativamente (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014).

Segundo Reddy (2011), quando uma célula ou bateria é descarregada, seu potencial na prática é menor que o potencial teórico. Isto ocorre principalmente devido a dois fatores: às perdas relativas ao produto da corrente e à polarização dos materiais ativos durante a descarga. Com isso, à medida que a resistência da célula aumenta, o seu potencial é reduzido até chegar à zero.

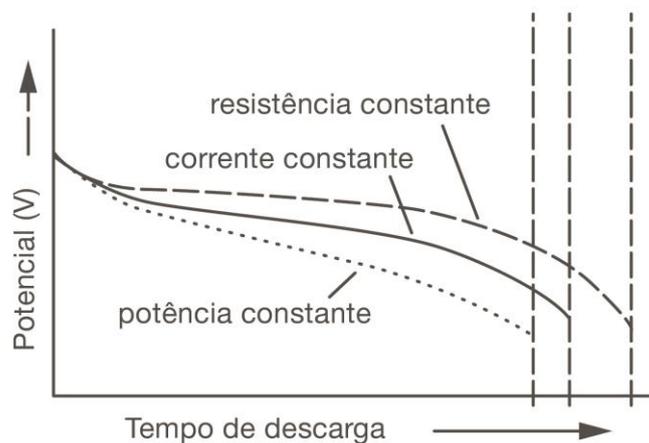
A Figura 18 apresenta um esquema que ilustra as principais perdas destacadas por Reddy (2011), que ocorrem devido à resistência interna. São elas: a queda ôhmica (IR), que ocorre devido à resistência iônica do eletrólito, resistência eletrônica da massa ativa dos eletrodos e dos coletores de corrente; a polarização por ativação, que está relacionada às reações paralelas que ocorrem na superfície dos eletrodos; e a polarização por concentração, que ocorre devido ao processo de transferência de massa, resultando em um gradiente de concentração no eletrólito entre os eletrodos.

Figura 18: Polarização da célula em função da corrente de operação.



Ainda segundo Reddy (2011), a Figura 19 representa a curva de descarga de uma bateria considerando seu potencial e tempo de descarga. Observa-se que a corrente e resistência constantes refletem na queda do potencial. Segundo a lei de Ohm, este fenômeno pode representado pelas equações ($V = R \times I$), ($I = V / R$) ou ($R = V / I$), ou seja, além de considerar o potencial (V) e a corrente (I) de uma célula ou bateria, é preciso considerar a resistência (R), pois esta influencia diretamente no desempenho do sistema.

Figura 19: Perfil de descarga de uma bateria com base na lei de Ohm.



Diante do exposto, devido este conjunto de fatores, a energia fornecida na prática será quase sempre diferente da potência calculada teoricamente. Por isso, são utilizadas técnicas de caracterização eletroquímica, que objetivam verificar o desempenho das células e baterias de forma experimental, conforme elucidada a próxima seção.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

O desenvolvimento de pesquisas sobre o desempenho de novos materiais torna-se fundamental para o desenvolvimento de dispositivos capazes que converter e armazenar energia de maneira que acompanhem os avanços tecnológicos e atendam às crescentes demandas da sociedade. Para isso, utilizam-se técnicas específicas para se observar o desempenho de materiais como componentes de uma bateria, são as chamadas técnicas de caracterização, neste caso, eletroquímicas.

Para verificar o desempenho elétrico dos materiais em estudo, foram determinadas técnicas de caracterização eletroquímicas, a partir de uma revisão de artigos científicos, com o intuito de verificar o estado da arte em relação à caracterização de baterias. Para isso, utilizou-se como base o roteiro sugerido por Conforto, Amaral e Silva (2011), que sugere o estabelecimento de *strings*, que consistem em frases ou palavras-chave referentes ao assunto de interesse, além de filtros e critérios que auxiliam no processo de seleção de trabalhos para análise.

Primeiramente, foi definida como *string* a expressão em inglês “*batteries characterization*”, que significa “caracterização de baterias”, sendo esta submetida à base de dados Scopus. Como primeiro filtro, foram selecionadas as publicações de “livre acesso”, com isso obteve-se 944 resultados. O segundo filtro, restringiu os trabalhos publicados no período de “2015 a 2019”, resultando em 624 publicações. O terceiro filtro, diz respeito aos tipos de documentos, que limitando-se aos “artigos” obteve-se 489 resultados. No quarto e último filtro, selecionaram-se as palavras-chave “caracterização” e “eletrólito” como sendo obrigatórias nos títulos, palavras-chaves ou resumos, assim o número de resultados reduziu para 109 publicações.

Depois de aplicados os filtros, de acordo com a delimitação desta pesquisa, foi realizada a leitura dos títulos e resumos dos 109 artigos e, com base nisso, selecionados 13 artigos para leitura na íntegra. Neste processo, foram considerados como critérios de seleção: possuir relação com baterias para microgeração de energia ou com o uso dos materiais em estudo.

No Quadro 4, os artigos estão organizados em ordem cronológica, contemplando: os autores, ano e país em que a pesquisa foi realizada; título original da pesquisa; ISSN (Número Internacional Normalizado para Publicações); e seu FI (Fator de Impacto), indicador disponibilizado pela base de dados Scopus. Além disso, na sequência, estão descritas as principais técnicas de caracterização empregues em cada artigo.

Quadro 4: Artigos selecionados para leitura na íntegra.

N°	AUTORES/ANO/PAÍS	TÍTULO	ISSN	FI*
1	LU, X. Y. et al., 2019 (China)	Synthesis of Sea Urchin-Like NiCo ₂ O ₄ via Charge-Driven Self-Assembly Strategy for High-Performance Lithium-Ion Batteries	1931-7573	0
Técnicas de Caracterização: Difração de Raios X; Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV); Termogravimétrica (TGA); Voltametria Cíclica; Impedância Eletroquímica.				
2	HOLANDA et al., 2018 (Reino Unido)	An aluminium battery operating with an aqueous electrolyte	0021-891X	5.33
Técnicas de Caracterização: Voltametria Cíclica; Curva Galvanostática.				
3	CHEN, Y. et al., 2018 (China)	Coin-cell-based in situ characterization techniques for Li-Ion batteries	2296-598X	1.28
Técnicas de Caracterização: Difração Raio X; Espectroscopia Raman; Curva Galvanostática.				
4	DUAY, J.; KELLY, M.; LAMBERT, T. N.; 2018 (EUA)	Evaluation of a ceramic separator for use in rechargeable alkaline Zn/MnO ₂ batteries	0378-7753	1.21
Técnicas de Caracterização: MEV; Difração de Raio X; Curva Galvanostática; Impedância Eletroquímica.				
5	KIOURTI, A. et al., 2018 (EUA)	Power Generation for Wearable Electronics: Designing Electrochemical Storage on Fabrics	2169-3536	0.92
Técnicas de Caracterização: Curva Galvanostática; Potencial em Circuito Aberto.				
6	SAGADEVAN, S et al., 2017 (Índia)	Synthesis and characterization of NiFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ and CuFe ₂ O ₄ thin films for anode material in Li-ion batteries	1847-9804	0.45
Técnicas de Caracterização: Difração por Raio X; MEV; Voltametria Cíclica.				
7	SJODIN, M. et al., 2017 (Suécia)	Characterization of PEDOT-Quinone Conducting Redox Polymers for Water Based Secondary Batteries	0013-4686	1.41
Técnicas de Caracterização: MEV; Voltametria Cíclica; Dependência de pH; Mudança de Massa durante a Reação Redox; Condutividade.				

(Continua)

8	YOSHII, N. et al., 2017 (Japão)	Highly conformal and high-ionic conductivity thin-film electrolyte for 3D-structured micro batteries: Characterization of LiPON film deposited by MOCVD method	2158-3226	0
Técnicas de Caracterização: Espectro Raman; Difração de Raio X; MEV; Impedância Eletroquímica; Voltametria Cíclica; Curva Galvanostática.				
9	NGUYEN, V.H.; GU, H.B., 2016 (Coreia)	Synthesis and characterization of silver vanadium oxide as a cathode for lithium ion batteries	1229-7607	1.60
Técnicas de Caracterização: Difração de raios X; MEV; Voltametria Cíclica; Espectros de Impedância; Curva Galvanostática.				
10	BRYDSON et al., 2016 (Irã)	Synthesis, characterization and electrochemical performances of γ -Fe ₂ O ₃ cathode material for Li-ion batteries	0957-4522	0.74
Técnicas de Caracterização: MEV; Difração de raios X; Curva Galvanostática; Espectroscopia de Reflectância Difusa; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.				
11	WANG et al., 2016 (China)	Synthesis and characterization of LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ as cathode materials for Li-ion batteries via an efficacious sol-gel method	1452-3981	0.73
Técnicas de Caracterização: Difração de Raio X; MEV; Curva Galvanostática; Voltametria Cíclica.				
12	DEVAUX, D. et al., 2016 (EUA)	Lithium metal-copper vanadium oxide battery with a block copolymer electrolyte	0013-4651	0.68
Técnicas de Caracterização: Difração de Raio X; MEV/EDS.				
13	MONROE, C. W.; LIU, J., 2015 (EUA)	On the characterization of battery electrolytes with polarization cells	0013-4686	0.58
Técnicas de Caracterização: Curva Galvanostática.				

* Fator de Impacto

Fonte: Elaborado pela autora.

Além disso, foi observada a classificação “Qualis” dos artigos acima relacionados. O sistema Qualis, avalia e classifica os periódicos científicos em que os artigos são publicados com base em determinados indicativos de qualidade que resultam nas categorias A1 (o mais elevado nível de qualidade) A2, B1, B2, B3, B4, B5 e C. Esta informação pode ser obtida a partir da Plataforma Sucupira, ferramenta disponibilizada pela Coordenação de

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e funciona como base de referência do Sistema Nacional de Pós-Graduação (SNPG) (MEC, 2018).

No Quadro 5, os artigos estão relacionados na mesma ordem que o Quadro 4, onde são apresentados os títulos dos periódicos em que foram publicados, as áreas de avaliação consideradas e suas respectivas classificações Qualis no quadriênio 2013-2016. Para cada “Área de avaliação” um mesmo periódico pode receber classificações diferentes. Contudo, a área de “Arquitetura, Urbanismo e Design”, em que se enquadra esta pesquisa, não foi apresentada como opção em nenhum dos periódicos, por isso foram consideradas outras áreas relacionadas com o tema de pesquisa: “Interdisciplinar”; “Engenharias II”, que refere-se às Engenharias Química, Nuclear, Minas, Materiais e Metalúrgica; e “Engenharias IV”, que refere-se às Engenharias Elétrica e Biomédica (PLATAFORMA SUCUPIRA, 2016).

Quadro 5: Classificação Qualis dos artigos selecionados para leitura na íntegra.

Nº	ISSN	TÍTULO DO PERIÓDICO	ÁREA DE AVALIAÇÃO	QUALIS
1	1931-7573	NANOSCALE RESEARCH LETTERS (PRINT)	ENGENHARIAS II	B1
2	0021-891X	JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY	INTERDISCIPLINAR	A2
3	2296-598X	COIN-CELL-BASED IN SITU CHARACTERIZATION TECHNIQUES FOR LI-ION BATTERIES	NÃO IDENTIFICADO	-
4	0378-7753	JOURNAL OF POWER SOURCES (PRINT)	INTERDISCIPLINAR	A1
5	2169-3536	IEEE ACCESS	ENGENHARIAS IV	A2
6	1847-9804	NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY	ENGENHARIAS IV	B2
7	0013-4686	ELECTROCHIMICA ACTA	INTERDISCIPLINAR	A1
8	2158-3226	AIP ADVANCES	INTERDISCIPLINAR	B1
9	1229-7607	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER VANADIUM OXIDE AS A CATHODE FOR LITHIUM ION BATTERIES	NÃO IDENTIFICADO	-
10	0957-4522	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE.MATERIALS IN ELECTRONICS	ENGENHARIAS IV	A1
11	1452-3981	INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE (ONLINE)	INTERDISCIPLINAR	B1
12	0013-4651	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY	INTERDISCIPLINAR	A1
13	0013-4686	ELECTROCHIMICA ACTA	INTERDISCIPLINAR	A1

Fonte: Elaborado pela autora.

Verifica-se que dentre os periódicos selecionados, 90% são classificados como Qualis A1. Esta qualificação, aliada ao fator de impacto dos periódicos, apresentado no Quadro 4, confere respaldo aos estudos utilizados como referência para esta pesquisa. Diante disso, dentre as técnicas de caracterização eletroquímica utilizadas nos 13 artigos, foram selecionadas aquelas consideradas suficientes para alcançar o objetivo proposto por esta pesquisa, que consiste na caracterização físico-química e eletroquímica de materiais utilizados em uma célula ou bateria primária para microgeração de energia, sendo elas: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV); Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS); Medição de Potencial em Circuito Aberto (OCP); Voltametria de Varredura Linear (LSV) e Curva Galvanostática de Descarga.

Além das técnicas selecionadas a partir desta revisão, foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), por permitir a identificação de determinados metais na composição química do eletrólito, o suco de laranja. Outra técnica utilizada foi a experimentação com LEDs, visando simular condições reais de descarga a partir de sua aplicação. Além disso, na fase de caracterização físico-química, foram incorporadas as medições de pH e condutividade elétrica dos materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

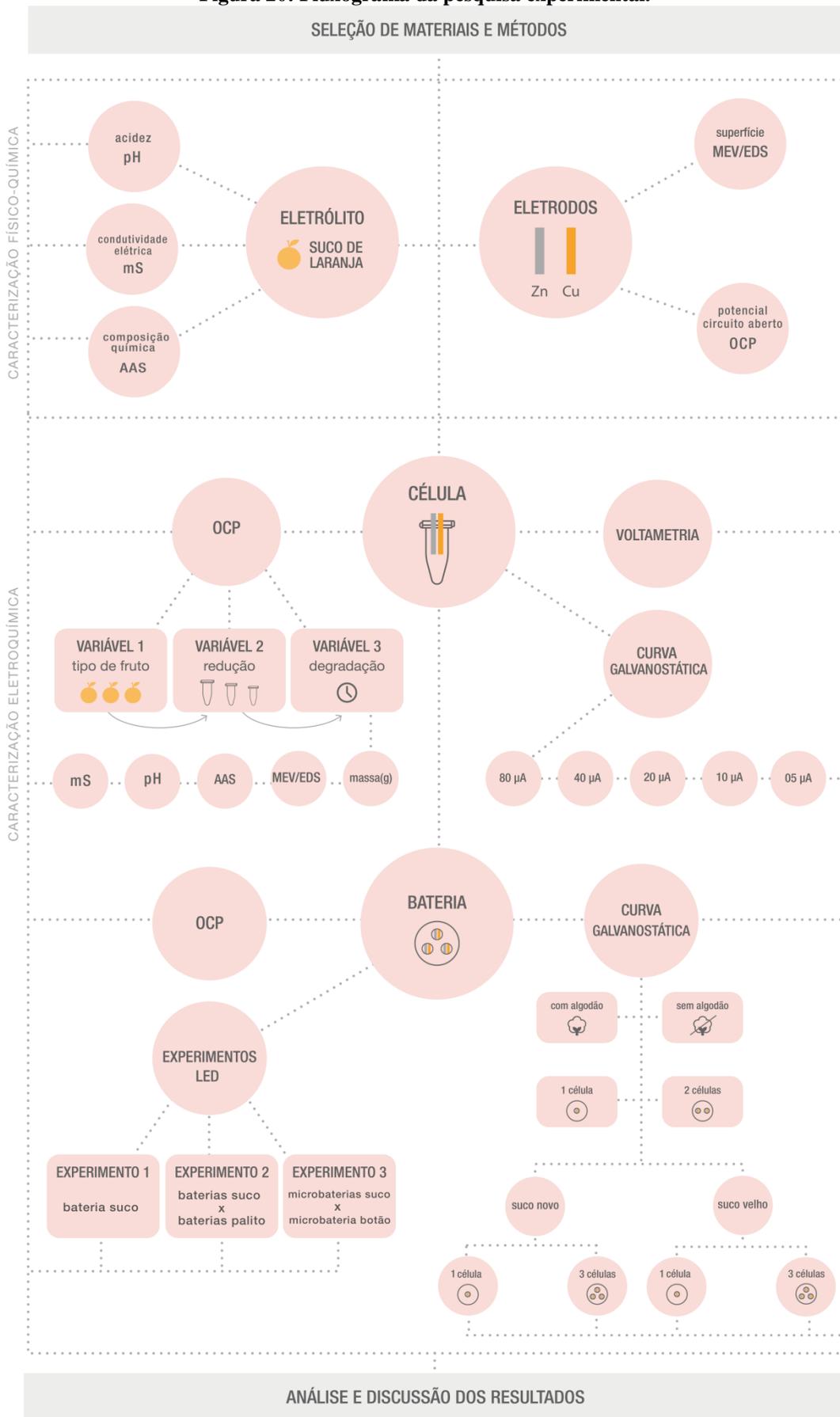
Neste capítulo, é apresentada a metodologia desta pesquisa, que possui abordagem quantitativa e é realizada a partir do método experimental. Segundo Prodanov e Freitas (2009), a abordagem quantitativa considera que tudo pode ser quantificável, traduzindo informações em números de forma que seja possível analisá-los e classificá-los. Para isso, é preciso formular hipóteses e classificar a relação entre as variáveis para garantir a precisão dos resultados.

O método experimental tem como objetivo demonstrar como e por que determinado fenômeno ocorre. Consiste em submeter os objetos de estudo à influência de determinadas variáveis que seriam capazes de influenciá-lo e, em condições controladas e conhecidas pelo pesquisador, observar os resultados que a variável produz no objeto (PRODANOV; FREITAS, 2009). Além disso, a pesquisa experimental caracteriza-se por ser realizada de forma sistemática, em ambientes controlados que simulem a realidade em que os fenômenos ocorrem, possibilitando sua reprodução por outros pesquisadores (SAMPIERI; COLLADO; LUCIO, 2013).

Para detalhamento da etapa experimental, em que são definidos os materiais e métodos selecionados para a pesquisa, foi desenvolvido um fluxograma (Figura 20) que organiza e apresenta o processo de seleção de materiais e os procedimentos adotados, estruturados em duas etapas principais: caracterização físico-química e caracterização eletroquímica dos materiais. Na primeira etapa, que consiste na caracterização físico-química, os materiais em estudo foram caracterizados individualmente, por meio de determinação de Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (mS) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) do eletrólito. Além de ensaios com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) e determinação de OCP utilizando um eletrodo de referência, no caso dos materiais para eletrodos. Já na etapa de caracterização eletroquímica, foram caracterizadas células e baterias a partir de ensaios de Potencial em Circuito Aberto (OCP), Voltametria de Varredura Linear (LSV), Curva Galvanostática de Descarga e experimentos com LEDs, conforme detalhado a seguir, na Figura 20.

O número de amostras caracterizadas em cada ensaio foi diversificado. Ou seja, enquanto para alguns ensaios uma amostra foi considerada suficiente, em outros, os testes foram realizados em duplicata, triplicata ou quintuplicata. Isso porque, na medida em que se identificou um padrão de comportamento, o número de amostras passou a ser reduzido.

Figura 20: Fluxograma da pesquisa experimental.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE MATERIAIS

A etapa de seleção de materiais limitou-se àqueles que foram analisados como eletrólito, foco desta pesquisa, e àqueles utilizados como eletrodos, necessários para a composição básica de uma bateria, juntamente com o eletrólito. A seguir, será detalhado o processo de seleção e preparação do suco de laranja, como eletrólito, e do zinco e cobre, como eletrodos.

3.1.1 Eletrólito

Conforme já explanado, a seleção do suco de laranja *in natura* como eletrólito ocorreu a partir dos resultados da pesquisa desenvolvida por Finamor (2018), que analisou o desempenho de 10 materiais naturais diferentes e concluiu que as folhas dos frutos do limão, bergamota e laranja possuem potencial para atuarem como eletrólitos naturais, respectivamente. Outro fator considerado, é o fato de que o Brasil possui elevada produção de frutos cítricos e, no caso da laranja, concentra o maior volume de produção mundial (IBGE, 2017). Logo, além de dar sequência ao estudo de Finamor (2018), verifica-se a alta disponibilidade desta matéria-prima para utilização. Além disso, o suco de laranja enquadra-se nos requisitos de produtos de baixo impacto ambiental apresentados por Manzini e Vezzoli (2016), no Quadro 1, dos quais destacam-se: evitar inserir materiais tóxicos e danosos no produto; usar materiais renováveis; evitar usar materiais que estão para se exaurir; e usar materiais biodegradáveis.

A laranja, fruto da laranjeira, é uma fruta cítrica de nome científico *Citrus sinensis*, também conhecida como *Citrus aurantium*, pertencente à família *Rutaceae*. A *Citrus sinensis* inclui as laranjas doces, laranjas sanguíneas e laranjas do umbigo, comumente cultivadas para consumo *in natura* (NAGY, 1977). De acordo com cada região do mundo, são cultivadas diferentes variedades deste fruto, bem como são concedidas diferentes nomenclaturas a elas. No estado do Rio Grande do Sul, a Secretaria da Agricultura do estado publicou em 2018 um documento que reúne indicações técnicas para o setor de citricultura do estado (EFROM; SOUZA, 2018). As três variedades de laranjas selecionadas para este estudo, são apontadas como algumas das principais cultivadas na região, e são conhecidas comercialmente como Valência, Navelina e Céu. A laranja Valência pertence ao grupo de laranjeiras comuns, normalmente destinadas ao consumo *in natura* e produção de sucos devido à sua acidez, e dentre as variedades, é a mais cultivada no estado, também conhecida como “laranja para suco”. Já a laranja Navelina, pertence ao grupo de laranjeiras de umbigo, seus frutos são predominantemente solicitados pelo mercado *in natura*, sendo

impróprios para a produção de suco por rapidamente adquirem um sabor amargo. E por fim, a variedade Céu possui acidez quase nula e, por isso, apresenta sabor insípido e também é comumente consumida *in natura* (EFROM; SOUZA, 2018). O Quadro 6, apresenta as principais características destas três variedades de laranja em relação ao seu peso e percentual de suco.

Quadro 6: Características das variedades de laranjas Valência, Navelina e Céu.

 VARIETADES	 PESO MÉDIO DOS FRUTOS (g)	 SUCO (%)
valência	170	50
navelina	200	51
céu	120	45

Fonte: Adaptado de Efrom e Souza (2018).

Neste documento, organizado pela Secretaria de Agricultura do Estado do Rio Grande do Sul, também é apresentado o período de colheita destas três variedades de laranjas cultivadas no estado, conforme apresenta o Quadro 7.

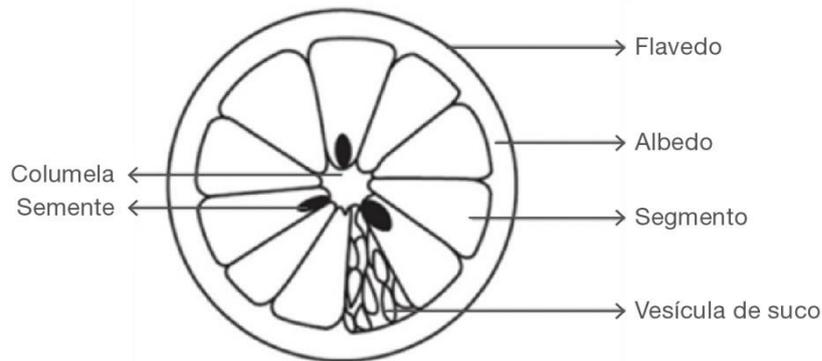
Quadro 7: Calendário de colheita das variedades de laranjas Valência, Navelina e Céu.

VARIETADE	MÊS											
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
valência						✓	✓	✓	✓	✓		
navelina				✓	✓	✓						
céu			✓	✓								

Fonte: Adaptado de Efrom e Souza (2018).

Conceitualmente, segundo Zanella (2013), a composição morfológica da laranja consiste basicamente em três partes: epicarpo, que refere-se à camada mais externa do fruto que protege as demais camadas, ou seja, à casca; mesocarpo, que refere-se à camada intermediária, região onde ficam os gomos e suco do fruto; e endocarpo, que refere-se à camada mais interna do fruto.

Figura 21: Morfologia da laranja.



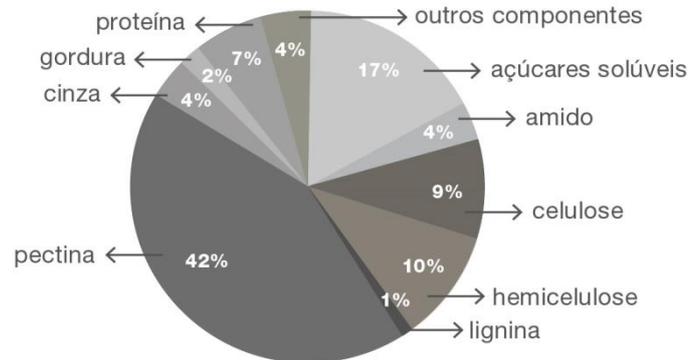
Fonte: Adaptado de Zanella (2013).

Além disso, conforme ilustra a Figura 21, a casca da laranja é composta pelo flavedo e albedo. O flavedo consiste na parte externa da casca, onde estão localizadas as células que contêm os carotenóides, responsáveis pela coloração das frutas cítricas. Ali também se encontram as glândulas de óleos essenciais que conferem o aroma característico, D-limoneno, em sua maioria. Sob o flavedo está localizado o albedo, que é tipicamente uma camada espessa, branca e esponjosa que é composta de células ricas em lignina, substâncias pectínicas, celulósicas e hemi celulósicas. O albedo envolve completamente o endocarpo, que é a parte comestível da fruta, protegendo-o de possíveis impactos (LADANIYA, 2008; ZANELLA, 2013).

A parte comestível do fruto é composta por várias outras partes. É onde estão localizadas as sementes, que contêm lipídios, proteínas e carboidratos, e as vesículas de suco, também denominadas de polpa, a qual varia a intensidade da cor de acordo com o teor de carotenóides e antocianinas em sua composição. Além do suco, essas vesículas contêm outros componentes solúveis como enzimas e óleos essenciais (LADANIYA, 2008; ZANELLA, 2013).

A composição química das partes do fruto da laranja mencionadas acima está distribuída da seguinte forma: 85% de água e 15% de sólidos, dos quais, 10% são açúcares solúveis (glicose, frutose, sacarose, xilose e ramnose), 2% são fibras (pectina, hemicelulose, celulose e lignina), 1% são os ácidos orgânicos (ascórbico, cítrico, málico, oxálico), 1% são aminoácidos e proteínas (prolina, ácido aspártico e asparagina), 0,7% são minerais (potássio, fósforo, cálcio e magnésio) e, 0,3% são óleos (terpenos) e lipídeos (ácidos linoleico e linolênico) (BRADDOCK, 1999; ZANELLA, 2013).

Cypriano et al. (2017), apresenta a composição química da laranja em relação ao seu percentual de matéria seca (Figura 22):

Figura 22: Composição química da laranja em porcentagem de matéria seca.

Fonte: Adaptado de Cypriano et al. (2017).

Nagy (1977), ainda fundamenta que os principais elementos inorgânicos em sucos e bebidas cítricas são: Ca, Mg, Na, K, Fe, P, S, Cl e N. Sendo que os minerais Si, Mn, Sr, B, e Al representam 1% das cinzas e o elementos Cu, Li, Ti, Ni, Cr, V, Bi, Zr, Pb, Sn, Co, As, Ba, Mo, Ag, e Zn representam 0,01% das cinzas.

Em um estudo desenvolvido por Turra et al. (2003), sobre a concentração química dos sucos de laranja brasileiros, foi verificada a concentração elementar de diversas marcas comerciais de sucos industrializados e *in natura*, por meio do ensaio de ativação neutrônica instrumental (INAA). Na Tabela 6, os elementos químicos identificados e apresentados pelo estudo estão determinados em mg/L. Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão e valores entre colchetes indicam a incerteza. Este estudo foi usado como referência para a caracterização do suco de laranja *in natura*. Por isso, na Tabela 6 foram destacados os dados obtidos dos sucos *in natura* orgânico e convencional.

Tabela 6: Composição química de sucos de laranja comerciais brasileiros.

Marca	Br	Ca	Cs	K	La	Na	Rb	Zn
Maraú (o)	0,5 (0,03)	92 (7)	0,0087 (0,0005)	2110 (100)	0,0066 (0,0004)	5,6 (0,3)	1,75 (0,05)	0,332 (0,012)
Native (o)	0,201 (0,012)	62 (4)	0,0090 (0,0006)	1210 (70)	-	28,9 (1,2)	0,97 (0,04)	0,24 (0,08)
Suco in natura (o)	0,061 [0,002]	61 [4]	0,0014 [0,0002]	1540 [30]	0,00310 [0,00013]	0,77 [0,03]	2,40 [0,07]	0,381 [0,015]
Danone (c)	0,158 [0,005]	51 [6]	0,0092 [0,0003]	1010 [20]	0,0026 [0,0003]	20 [0,5]	0,50 [0,02]	0,80 [0,03]
Del Valle (c)	0,050 [0,002]	39 [2]	0,00270 [0,00013]	590 [10]	0,00131 [0,00014]	32 [1]	0,61 [0,02]	0,201 [0,014]
Fast Fruit (c)	0,20 (0,03)	86 (17)	0,029 (0,007)	2200 (450)	0,0044 (0,0018)	17 (4)	1,9 (0,3)	0,42 (0,05)
Granja (c)	0,20 (0,015)	77 (5)	0,0270 (0,0018)	1720 (130)	0,00291 (0,00015)	19 (2)	1,66 (0,11)	0,8 (0,5)

(Continua)

Lanjál Light** (c)	0,139 (0,014)	66 (9)	0,0091 (0,0011)	1394 (9)	0,0020 (0,0017)	3,2 (0,5)	1,34 (0,09)	0,24 (0,05)
Leco (c)	0,178 [0,006]	76 [4]	0,0108 [0,0004]	1080 [20]	0,00351 [0,00011]	17,2 [0,5]	1,40 [0,04]	0,57 [0,02]
Nestlé (c)	0,169 (0,010)	83 (3)	0,00696 (0,00010)	1420 (80)	0,00335 (0,00005)	16,2 (0,8)	1,68 (0,11)	0,6 (0,3)
Salute (c)	0,062 [0,002]	53 [4]	0,0080 [0,0003]	1110 [20]	0,00144 [0,00015]	21,3 [0,5]	0,60 [0,02]	0,482 [0,016]
Santal Light (c)	0,133 (0,004)	40 (2)	0,00310 (0,00014)	746 (13)	0,00291 (0,00017)	3,55 (0,09)	1,01 (0,03)	0,19 (0,01)
Top Fruit (c)	0,0501 [0,0019]	54 [3]	0,0111 [0,0004]	1470 [30]	0,0053 [0,0002]	25 [0,7]	0,6 [0,021]	0,481 [0,018]
Suco in natura (c)	0,0610 [0,0017]	91 [6]	0,0066 [0,0004]	1570 [30]	0,00111 [0,00006]	0,72 [0,017]	1,27 [0,039]	0,316 [0,019]
Ecocitrus* (o)	0,14 (0,13)	36 (2)	0,00318 (0,00017)	930 (160)	-	50 (8,8)	1,46 (0,25)	0,12 (0,03)

o = orgânico, c = convencional, ** resultados expressos para suco reconstituído a 11°Brix

Fonte: Turra et al. (2003).

Com base nos dados apresentados por Turra et al. (2003), a partir do ensaio de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), serão quantificados os elementos cobre (Cu), zinco (Zn), potássio (K) e sódio (Na), em amostras de sucos em diferentes estágios, a serem elucidados posteriormente.

Em relação ao processo de preparação dos sucos analisados experimentalmente, tanto para os ensaios de caracterização físico-química, como para os ensaios de caracterização eletroquímica, foram utilizados sucos *in natura*, recém-extraídos dos frutos, visando identificar as características deste material em seu estágio zero e evitar a influência de outras substâncias presentes em sucos industrializados. Para isso, os frutos foram adquiridos sempre do mesmo fornecedor. Bem como, por se tratar de um material orgânico, novas amostras foram extraídas e preparadas antes de cada ensaio de caracterização. O processo de preparação das amostras de sucos para as análises foi padronizado conforme ilustra a Figura 23.

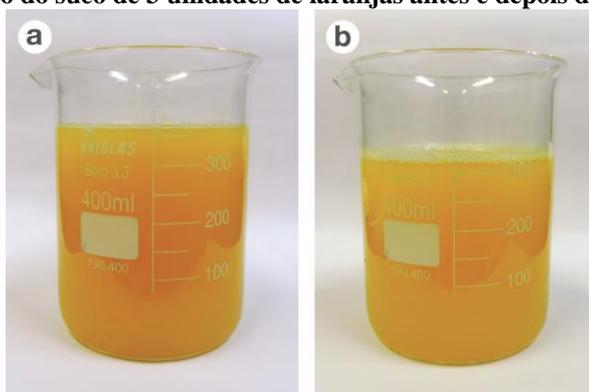
Figura 23: Processo de preparação das amostras de suco.



Fonte: Elaborado pela autora.

O rendimento aproximado dos frutos selecionados para a primeira fase de ensaios foi de 123 ml de suco por fruto, sendo que o peso médio de cada fruto foi 148 g. Na Figura 24 é apresentado o volume de suco extraído de 3 frutos, totalizando 370 ml. Para remoção dos gomos ainda presentes e obtenção de maior homogeneidade no suco, foi utilizado um filtro de 65 *mesh*. Após o processo de filtração, ocorreu uma redução de ~14% na solução, resultando em 320 ml. Além do volume antes e depois da filtração, a Figura 24 apresenta a cor característica do suco.

Figura 24: Rendimento do suco de 3 unidades de laranjas antes e depois do processo de filtração.



a) Volume antes da filtração b) Volume depois do processo de filtração.

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme já explanado, embora o foco deste estudo seja o suco de laranja *in natura*, em seu estágio zero, em algumas etapas da caracterização eletroquímica, serão realizados experimentos também com suco de laranja envelhecido, após ser considerado inapto para consumo. Assim sendo, ao longo da pesquisa, o suco recém extraído passa a ser denominado suco novo, e o suco considerado inapto para consumo, passa a ser denominado suco velho. Desta forma, pretende-se considerar também a possibilidade de uso do resíduo do suco de laranja como eletrólito, contemplando o 11º requisito para projetos de baixo impacto ambiental, proposto no Quadro 1, que consiste em “usar componentes que provenham de refugos de produtos já eliminados”.

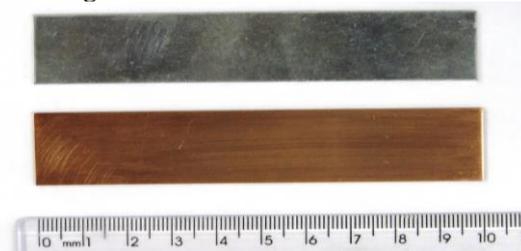
Para a preparação das amostras de suco velho, foi adotado o seguinte padrão: depois de extraído o suco novo, conforme processo ilustrado na Figura 23, as amostras de suco foram mantidas em béqueres semiabertos durante o período de 15 dias, em temperatura ambiente de 25 °C.

3.1.2 Eletrodos

Para compor os eletrodos das células eletroquímicas, foram utilizadas placas de cobre e zinco, adquiridas nas dimensões 100 mm x 20 mm x 1 mm (Figura 25). O primeiro

critério para escolha dos eletrodos foi a diferença de potencial padrão (ddp) entre os metais. Além disso, foi considerada a facilidade de acesso aos materiais, disponíveis em lojas de produtos para laboratórios com elevado grau de pureza (99%). Por isso, os eletrodos de zinco e cobre foram mantidos como padrão ao longo dos experimentos, permitindo variar as condições do eletrólito em estudo.

Figura 25: Placas de zinco e cobre.



Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando o potencial padrão de redução (E°) do zinco $-0,76\text{ V}$ e o do cobre $+0,34\text{ V}$, verifica-se que no zinco (ânodo) acontece a semirreação de oxidação, e no cobre (cátodo) acontece a semirreação de redução. Logo, compreendendo as semirreações que ocorrem no ânodo e no cátodo, é possível calcular o potencial padrão teórico (ΔE°) de uma célula com eletrodos de zinco e cobre (REDDY, 2011). Com base nestes valores teóricos, o Quadro 8 apresenta o cálculo do potencial padrão e capacidade teórica de uma célula composta por eletrodos de zinco e cobre.

Quadro 8: Determinação do potencial padrão e capacidade teórica de uma célula de Zn e Cu.

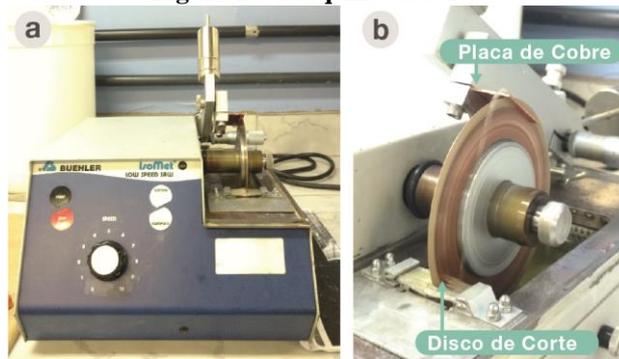
SEMIRREAÇÃO	POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DO ELETRODO (E°)
no ânodo: $\text{Zn(s)} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$-0,76$
no cátodo: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu(s)}$	$+0,34$
reação global: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$	
potencial padrão teórico (ΔE°) da célula: $\Delta E^\circ = E^\circ \text{ cátodo} - E^\circ \text{ ânodo}$ $\Delta E^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,10\text{ V}$	
capacidade teórica da célula: considerando que a capacidade teórica do cobre é $0,84\text{ Ah/g}$ e a do zinco é $0,8\text{ Ah/g}$, a capacidade teórica total da célula de Zn/Cu é $1,66\text{ Ah/g}$.	
Se: $\text{Wh} = \text{V} \times \text{Ah}$ Então: $1,10\text{V} \times 1,66\text{ Ah/g} = 1,83\text{ Wh/g}$	

Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de Reddy (2011).

É válido ressaltar que o potencial teórico (1,10 V) de uma célula composta por eletrodos de zinco e cobre, é calculado usando como referência um eletrodo de hidrogênio, em uma condição padrão: temperatura de 25 °C, pressão de 1 atm, mergulhado em uma solução de 1 mol/L contendo seus próprios íons. Em quaisquer outras condições que não sejam estas, o potencial da célula será diferente. Por isso, torna-se necessário verificar, de forma experimental, o desempenho dos eletrodos em um sistema eletroquímico composto por outro eletrólito e sob outras condições de trabalho (REDDY, 2011).

Para a preparação das placas utilizadas como eletrodos, foi utilizada a máquina de corte Buehler IsoMet Low Speed, projetada para cortes de precisão de baixa velocidade, disponível no Laboratório de Design de Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS. Os eletrodos foram cortados individualmente na velocidade n° 7 da máquina, conforme dimensão necessária para cada ensaio (Figura 26).

Figura 26: Máquina de corte.

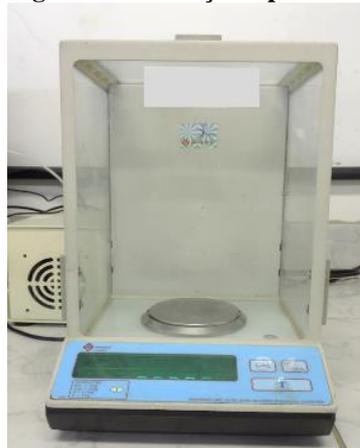


a) Máquina de corte b) Placa de cobre sendo cortada.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os eletrodos foram pesados antes de cada ensaio e tiveram sua massa (g) determinada. Para isso, utilizou-se uma balança analítica de precisão, modelo Quimis Q5001210c, disponível no LDSM/UFRGS (Figura 27).

Figura 27: Balança de precisão.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após a seleção e preparação dos materiais usados como eletrólito e eletrodos, iniciaram-se os ensaios de caracterização, conforme detalha a etapa a seguir.

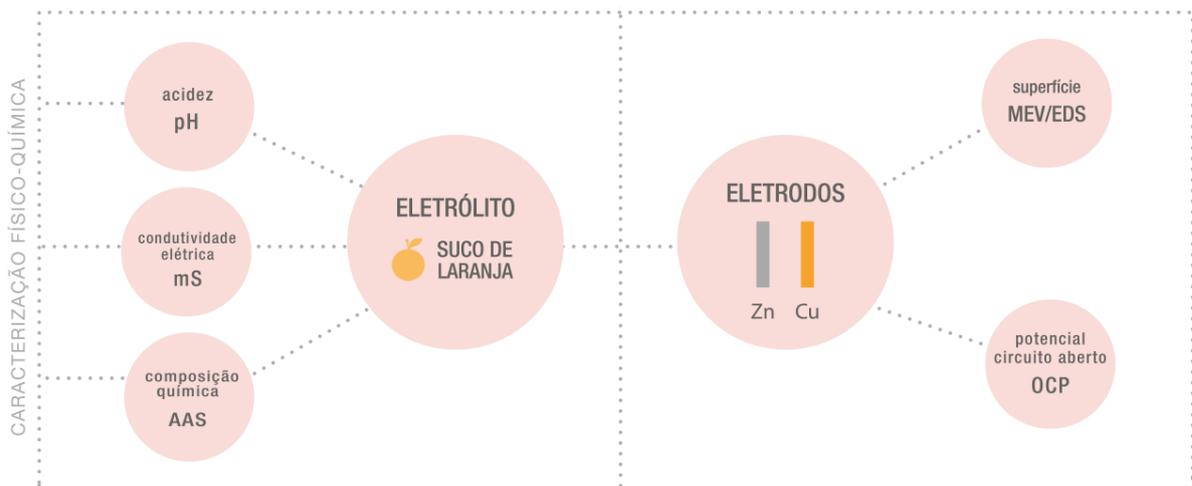
3.2 MÉTODOS

Os ensaios foram organizados em duas partes: a etapa de caracterização físico-química, que objetivou caracterizar os materiais separadamente; e a etapa de caracterização eletroquímica, que analisou o desempenho dos materiais atuando concomitantemente em um sistema eletroquímico, primeiramente em células individuais e posteriormente em baterias, via associação de células em série.

3.2.1 Caracterização Físico-Química

Para a caracterização físico-química dos materiais usados como eletrólitos, foram determinados os valores de acidez (pH), condutividade elétrica (mS) e composição química (AAS) dos sucos. Nos eletrodos, foi realizada análise de MEV/EDS, para avaliar a superfície das placas de zinco e cobre. Estes ensaios foram realizados antes e após a caracterização eletroquímica, com o intuito de observar as variações ocorridas nos materiais após o processo de conversão de energia química em energia elétrica. Além disso, os eletrodos também foram caracterizados a partir da medição de Potencial em Circuito Aberto (OCP) em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado. O esquema ilustrado pela Figura 28 é o recorte do método apresentado na Figura 20, correspondente à etapa de caracterização físico-química que será detalhada a seguir.

Figura 28: Etapa de caracterização físico-química.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.1.1 Determinação Eletrométrica do pH

Para determinação eletrométrica do pH foi utilizada uma amostra de 50 ml de cada variedade de suco de laranja em estudo. As amostras foram submetidas à agitação constante por 5 segundos e, após calibragem do equipamento, foi realizada a medição do pH utilizando um pHmetro de bancada modelo MP 521 Lab pH/Conductivity Meter da marca Sanxin (Figura 29). A temperatura ambiente no momento do ensaio era 23.4 °C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS.

Figura 29: Equipamento para determinação eletrométrica do pH.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.1.2 Condutividade Elétrica

O ensaio de condutividade foi realizado para avaliar o caráter elétrico dos materiais e possibilitar uma análise comparativa entre as variedades de sucos de laranja. Para isso utilizou-se um condutivímetro de bancada modelo W12D Conductivity Meter da marca Bel Engineering (Figura 30), a uma temperatura de 23 °C. O ensaio foi realizado no LAPEC/UFRGS.

Figura 30: Equipamento para determinação de valores de condutividade.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.1.3 Espectrometria de Absorção Atômica

Por meio da Espectrometria de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectrometry* - AAS) foi realizada a caracterização química do suco de laranja que obteve melhor condutividade elétrica na etapa anterior. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da Central Analítica do Instituto de Química da UFRG, em um Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo AAnalyst 200, da marca Perkin Elmer, utilizando lâmpada de cátodo oco (Lumina, *Hollow Cathode Lamp*) (Figura 31).

Figura 31: Equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir deste ensaio, é possível determinar a composição do suco de laranja para verificar a concentração de elementos nutricionais, bem como para monitorar sua qualidade, investigar a autenticidade e caracterizar os países de origem (MCHARD; WINEFORDNER; ATTAWAY, 1976). Embora o objetivo desta pesquisa seja outro, optou-se por esta técnica por ser um método amplamente difundido para análise de metais, possibilitando a determinação de níveis dos mesmos, variando de micro a miligramas por litro. Dentre as técnicas de absorção atômica, aquela utilizando “Chama” como atomizador foi selecionada (*Flame Atomic Absorption Spectrometry* – FAAS), com base nas faixas de concentração dos elementos de interesse.

Os elementos estabelecidos para quantificação foram selecionados com base nos elementos identificados na superfície dos eletrodos, nos ensaios em EDS, aliado ao estudo desenvolvido por Turra et al. (2003), que realizou a caracterização de sucos de laranja *in natura* e industrializados, de diferentes marcas brasileiras. Os elementos quantificados foram: potássio (K), sódio (Na), zinco (Zn) e cobre (Cu). O potássio e o sódio foram selecionados por terem se apresentado em quantidade considerável nos sucos analisados por Turra et al. (2003), aliado ao alto percentual destes elementos identificados na superfície dos

eletrodos analisados em EDS, após serem submetidos ao ensaio de OCP. Por isso, estima-se que estes elementos possam ter migrado do suco para os eletrodos, contribuindo para a reação redox. Já o zinco e o cobre foram selecionados por comporem os eletrodos das células, logo, são espécies que participam da reação redox.

Para identificação destes elementos, foram submetidas 3 amostras de sucos em diferentes estágios: suco recém-extraído do fruto, ou seja, o suco novo; suco armazenado por 15 dias, nomeado suco velho; suco imerso em eletrodos de zinco e cobre, por 15 dias, em circuito aberto, nomeado suco em circuito aberto; suco imerso em eletrodos de zinco e cobre, por 15 dias, em circuito fechado conectado a um LED, nomeado suco em circuito fechado. Desta forma, foi possível verificar as alterações na composição química dos sucos considerando a degradação natural do suco em relação ao tempo (suco velho), o contato do suco com os eletrodos de zinco e cobre em um circuito aberto (suco em circuito aberto), e as possíveis alterações devido à reação redox, ao ser submetido a corrente do LED (suco em circuito fechado).

Para submissão ao ensaio de ASS, as amostras foram preparadas a partir do processo de decomposição por via úmida em sistema aberto, utilizando bloco digestor com tubos de vidro sob as seguintes condições: ~5 mg de amostra foi pesada; adicionaram-se 3 ml de HNO₃ e 2 ml de HCl; aquecimento a 50 °C por 1 hora; aquecimento a 100 °C por 1 hora; aquecimento a 120 °C por 1 hora; por fim, as amostras foram avolumadas a 30 ml, utilizando água ultrapura.

3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) foram realizadas no equipamento Hitachi, modelo TM3000 (Figura 32), localizado no LDSM/UFRGS, e possibilitaram a obtenção de imagens da superfície dos eletrodos no MEV, bem como sua composição e distribuição espacial por meio do mapeamento de elementos químicos no EDS. Estes ensaios foram realizados antes e após os eletrodos serem utilizados em células de circuito aberto e circuito fechado, visando identificar possíveis variações na superfície e composição química dos eletrodos. Os dados obtidos a partir do MEV/EDS foram tratados de forma predominantemente qualitativa, como suporte aos demais ensaios realizados.

Figura 32: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS).



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.1.5 Potencial em Circuito Aberto dos Eletrodos

Conforme já elucidado na revisão bibliográfica, o potencial teórico (E°) de uma bateria é determinado a partir da diferença de potencial padrão (ddp) de redução das espécies usadas como eletrodos. O potencial padrão teórico de um eletrodo é mensurado usando como referência um eletrodo de hidrogênio, em uma condição padrão de temperatura em 25 °C, pressão de 1atm, mergulhado em uma solução de 1 mol/L contendo seus próprios íons. Nestas condições, o potencial padrão de redução do zinco é -0,76 V e do cobre é 0,34 V (REDDY, 2011).

Para calcular o potencial dos eletrodos de zinco e cobre em relação ao suco de laranja, ou seja, em condição diferente da considerada padrão, foi realizado um ensaio de OCP dos eletrodos separadamente, imersos em suco com um eletrodo de referência de calomelano saturado. Primeiramente, foram realizadas leituras no equipamento AutoLab modelo PGSTAT 302N (Figura 33), disponível no LAPEC, obtendo as leituras de potencial durante 1 hora. Isto, para verificar o comportamento inicial das amostras, na medida em que as espécies envolvidas começam a interagir e se inicia a reação redox. Posteriormente, novos dados foram obtidos a cada 24 horas, totalizando 264 horas de monitoramento. O ensaio foi realizado duplicata, em temperatura média de 25 °C. Os dados obtidos estão apresentados no capítulo de resultados, no Gráfico 3.

Figura 33: Ensaio de OCP com eletrodo de calomelano saturado como referência.

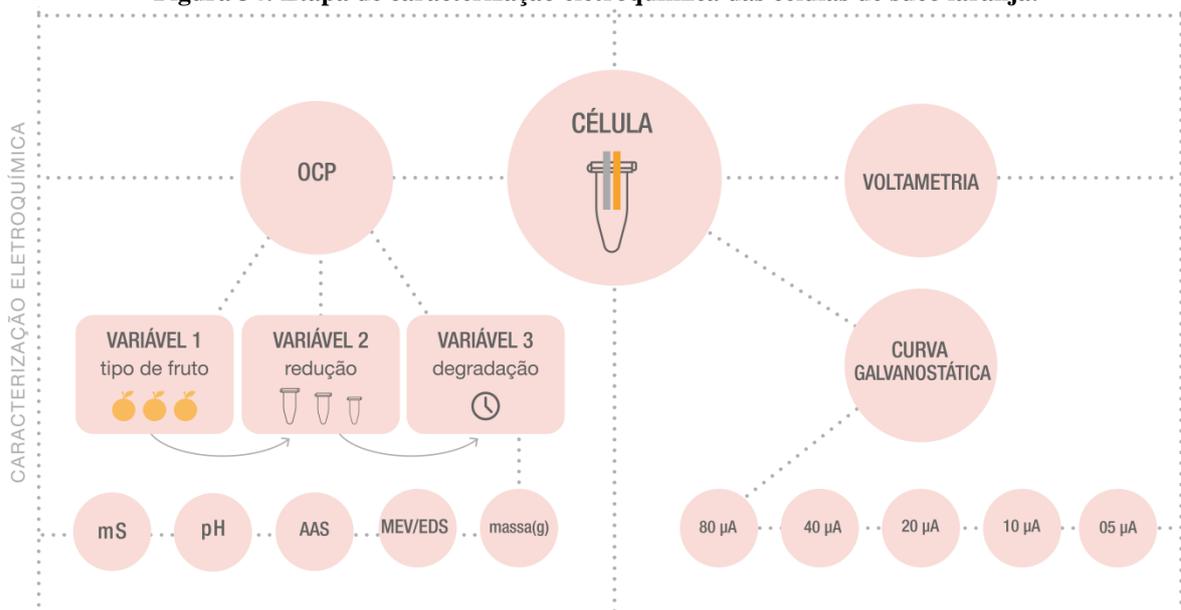


Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2 Caracterização Eletroquímica das Células

Para caracterização eletroquímica dos materiais em estudo, foram desenvolvidas células para serem observadas, primeiramente, em relação ao seu Potencial em Circuito Aberto (OCP), expresso em volts (V), considerando as seguintes variáveis: influência do tipo de fruto (variável 1); influência da redução de volume da célula (variável 2); e a influência da degradação dos materiais (variável 3). Posteriormente, foram realizados ensaios de Voltametria Linear e Curva Galvanostática de Descarga. O esquema ilustrado pela Figura 34 é o recorte do método apresentado na Figura 20, correspondente à etapa de caracterização eletroquímica que será detalhada a seguir.

Figura 34: Etapa de caracterização eletroquímica das células de suco laranja.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2.1 Potencial em Circuito Aberto

O Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potential - OCP*) é o potencial, tensão ou voltagem de um sistema sob uma condição sem carga. Sua medição pode ser realizada com um multímetro, que ao ser conectado no ânodo e no cátodo da célula, fecha o circuito e apresenta o potencial elétrico daquele sistema expresso em volts (V). Para isso, foi utilizado um multímetro digital da marca Minipa, modelo ET-1002 (Figura 35).

Figura 35: Multímetro digital.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2.1.1 Variável 1: influência do tipo de fruto

Para identificar as possíveis variações de OCP em relação ao tipo de fruto, foi analisado o desempenho dos sucos de três variedades de laranjas como eletrólitos: Valência (Tipo A); Navelina (Tipo B); e Céu (Tipo C). Além disso, também foram observadas as possíveis variações entre os frutos de uma mesma variedade. Por isso, foram adquiridos 3 frutos de cada variedade, e extraídas 3 amostras de cada fruto (Figura 36).

Figura 36: Variedades de laranjas selecionadas para o estudo em triplicata.

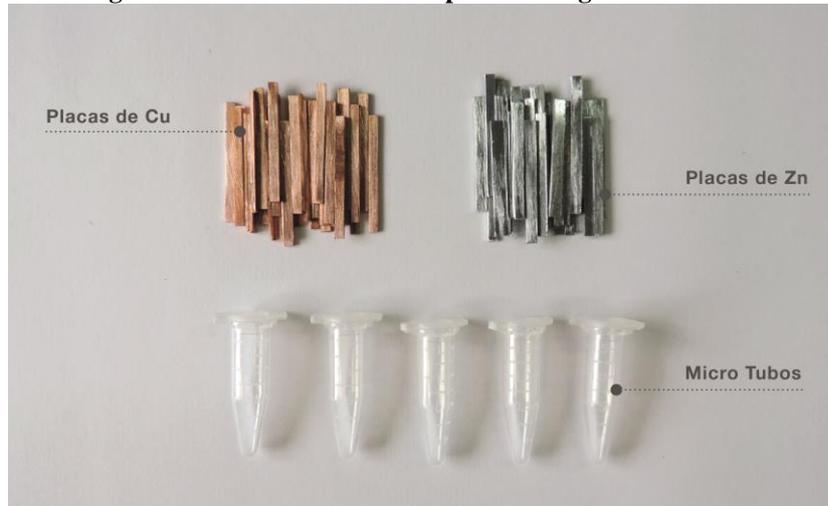


Fonte: Elaborado pela autora.

Para isso, foram montadas 27 células utilizando como suporte microtubos do tipo *ependorf* de 1,5 ml, 40 mm de comprimento, 13 mm de diâmetro em polipropileno. Como eletrodos, foram utilizadas placas de zinco, atuando como ânodo, e cobre, atuando como

cátodo. As placas foram cortadas na dimensão 33 mm x 3 mm x 1 mm, objetivando otimizar a sua área de contato com o eletrólito e a dimensão do suporte. A Figura 37 apresenta as placas utilizadas como eletrodos e os tubos utilizados como suportes para as células.

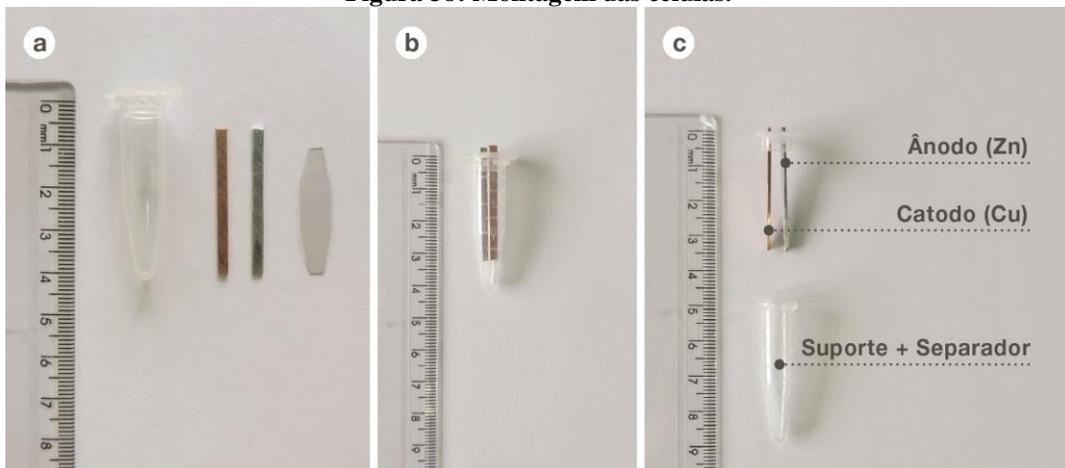
Figura 37: Materiais utilizados para montagem das células.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a montagem das células, foram realizados dois cortes na parte superior dos tubos para passagem dos eletrodos. Os eletrodos foram lixados, visando aumentar sua superfície de contato, com lixas de granulação 320, e fixados entre os cortes feitos nos tubos. Depois disso, foram inseridos os separadores, objetivando manter os eletrodos afastados quando imersos na substância do eletrólito. Como matéria-prima para os separadores, utilizou-se polipropileno por possuir boa resistência química e não reagir com os demais materiais do sistema, além disso, é considerado de fácil acesso e reciclagem. A Figura 38 ilustra o processo de montagem das células.

Figura 38: Montagem das células.

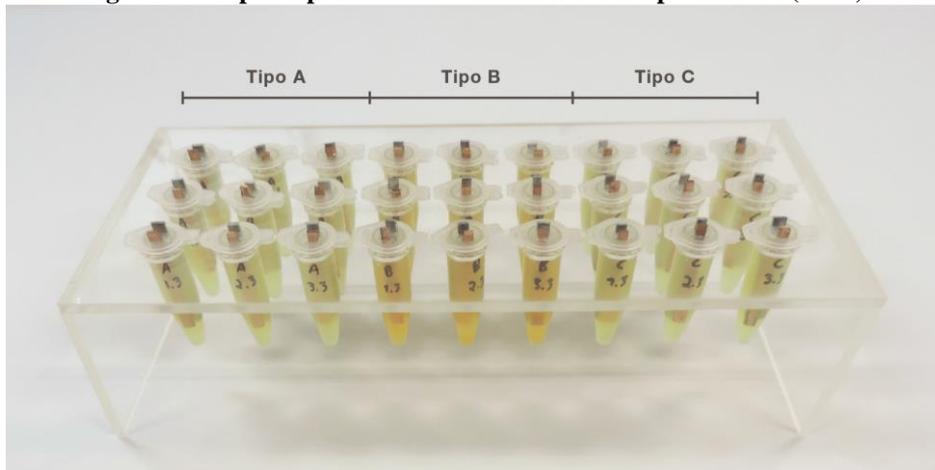


a) Componentes da célula b) Célula fechada c) Célula aberta.

Fonte: Elaborado pela autora.

As 27 células foram nomeadas e dispostas em um suporte acrílico, conforme a Figura 39. O suporte foi desenvolvido para organização e monitoramento das células de acordo com os três tipos de frutos. Cada coluna corresponde a um fruto diferente, sendo analisados 3 frutos para cada uma das 3 qualidades, e de cada fruto foram preparadas 3 amostras, dispostas verticalmente. Em relação ao volume de material depositado como eletrólito, utilizou-se 1,5 ml em cada célula, que diz respeito à capacidade dos tubos usados como estrutura.

Figura 39: Suporte para análise de influência do tipo de fruto (OCP).



Fonte: Elaborado pela autora.

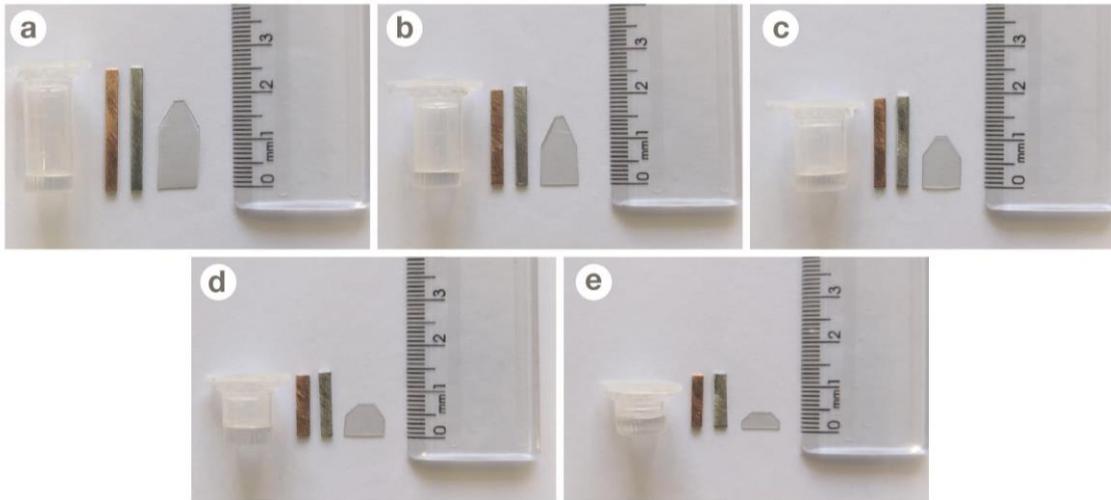
Os dados obtidos a partir da leitura de OCP das 27 células são apresentados no capítulo referente aos resultados da pesquisa, na Tabela 10.

3.2.2.1.2 Variável 2: influência da redução de volume da célula

A área de uma célula eletroquímica não interfere no seu potencial (V) em circuito aberto. Ou seja, teoricamente, uma célula composta por eletrodos de zinco e cobre alimentada com suco de laranja, terá o mesmo potencial independentemente da sua dimensão (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014). Entretanto, por se tratar de geração de energia em baixa escala, com este ensaio de redução pretende-se verificar a quantidade mínima de eletrólito necessária para que a reação eletroquímica ocorra, bem como estimar o desempenho de OCP das células com diferentes volumes de eletrólito durante o período de 15 dias.

Para isso, foram preparadas 25 células, sendo 5 amostras para 5 dimensões diferentes. Como suporte também foram utilizados microtubos *ependorfs* de 1,5 ml, cortados em 5 tamanhos diferentes. Conforme ilustra a Figura 40. Tanto os tubos, como os eletrodos e os separadores foram reduzidos proporcionalmente.

Figura 40: Finalização das amostras para ensaio de redução de volume da célula.

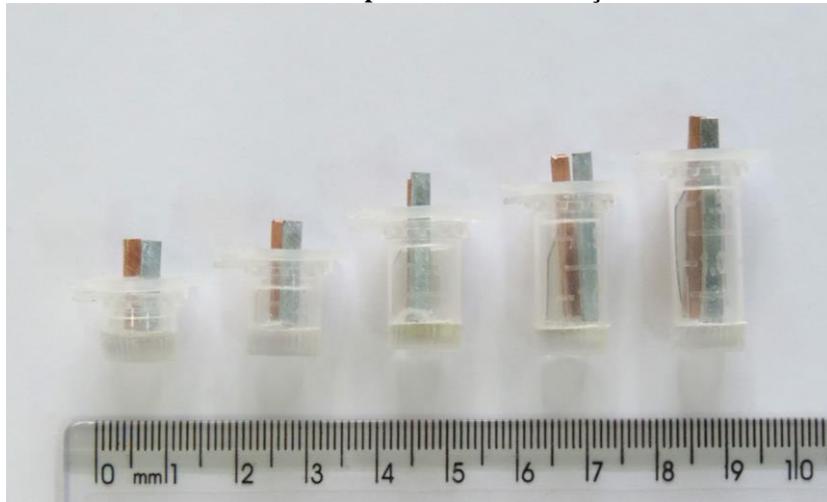


a) Suporte amostra A b) Suporte amostra B c) Suporte amostra C
d) Suporte amostra D e) Suporte amostra E.

Fonte: Elaborado pela autora.

Como eletrólito, foi utilizada apenas uma variedade de fruto, aquela que obteve o melhor desempenho em relação ao pH, condutividade elétrica e OCP. O volume de eletrólito destinado às células também foi reduzido proporcionalmente, com base na capacidade das diferentes dimensões das células. O eletrólito foi depositado com o uso de uma seringa, sendo que para cada nova aplicação, esta foi esterilizada com água deionizada e posteriormente com o próprio suco. O volume de eletrólito depositado em cada célula foi: 1 ml para cada amostra (V1); 0,8 ml para cada amostra (V2); 0,6 ml para cada amostra (V3); 0,4 ml para cada amostra (V4); e 0,2 ml para cada amostra (V5). A Figura 41 apresenta as células reduzidas proporcionalmente em 5 dimensões, já montadas para a inclusão do eletrólito.

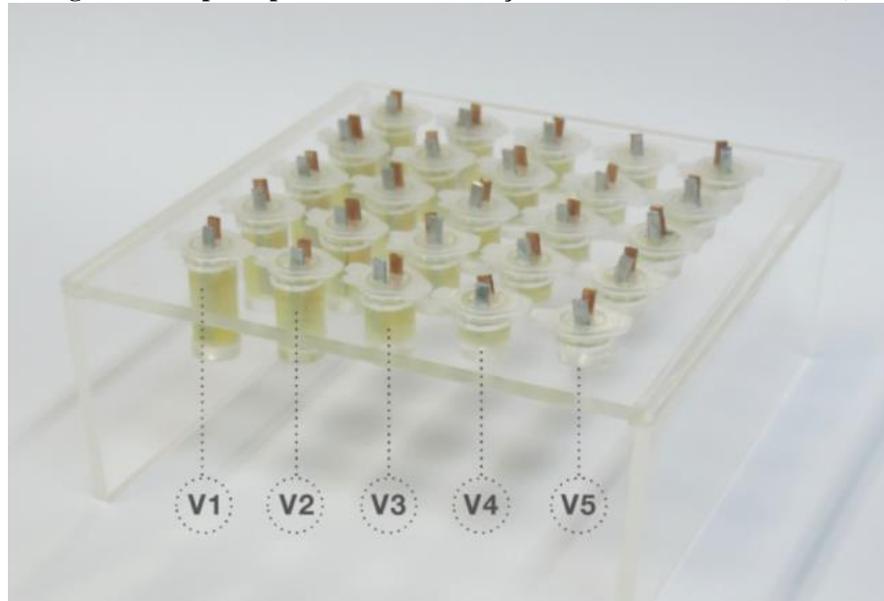
Figura 41: Dimensões das amostras para ensaio de redução de volume das células.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após finalizadas, as 25 amostras foram nomeadas e organizadas em um suporte de acrílico para monitoramento (Figura 42). As células foram monitoradas durante o período de 15 dias, sendo realizada 1 leitura por dia.

Figura 42: Suporte para análise de redução de volume da célula (OCP).



Fonte: Elaborado pela autora.

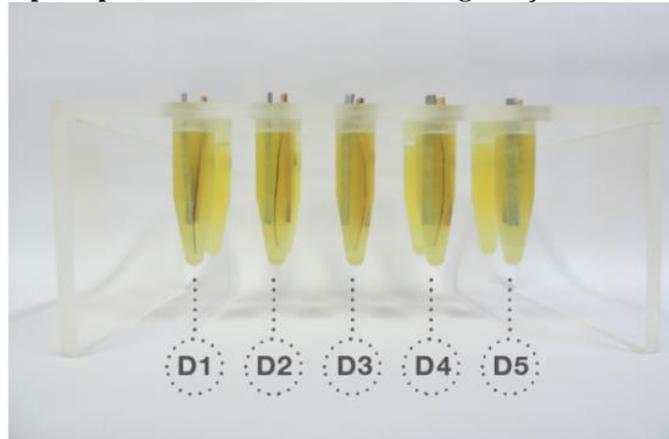
Os dados obtidos a partir das 15 leituras de OCP das 25 células estão apresentados no capítulo dos resultados da pesquisa, no Gráfico 4.

3.2.2.1.3 Variável 3: influência da degradação dos materiais

Para este ensaio foi considerada como variável o processo de degradação dos materiais, visando identificar possíveis alterações no potencial da célula a partir da degradação do eletrólito em relação ao tempo. Como eletrólito, também foi utilizada apenas uma variedade de fruto, aquela que obteve o melhor desempenho em relação ao pH, condutividade elétrica e OCP.

Foram preparadas 10 amostras, sendo 5 células com eletrodos e 5 amostras de suco sem eletrodos. Como suporte, também foram usados microtubos tipo *ependorf* de 1,5ml, e como eletrodos, placas de zinco e cobre cortadas nas medidas 33 mm x 3 mm x 1 mm. As 5 células foram preparadas, nomeadas e dispostas em um suporte de acrílico para monitoramento, cada célula foi alimentada com 1,5 ml de eletrólito. As células foram monitoradas durante o período de 15 dias, sendo realizada 1 leitura de OCP por dia. Além das 5 células, as 5 amostras de sucos sem eletrodos foram posicionadas no mesmo suporte e monitoradas em relação ao seu aspecto visual durante 15 dias, sendo realizada 1 foto por dia (Figura 43).

Figura 43: Suporte para análise de influência da degradação dos materiais (OCP).



Fonte: Elaborado pela autora.

Para subsidiar o processo de compreensão sobre as reações que ocorrem em cada material que compõe a célula, os eletrodos e eletrólito foram submetidos à caracterização físico-química antes e após os 15 dias de OCP. Para tanto, além das medições de OCP, foram realizados os ensaios: massa (g) e MEV/EDS dos eletrodos; e pH, condutividade e ASS do suco das amostras de sucos com e sem eletrodos. Os dados obtidos nestes ensaios estão apresentados na etapa de discussão dos resultados, nas Tabelas 12, 13, 14, 15 e 16 e nas Figuras 71 e 72.

Após serem obtidos os dados de OCP das células, foram realizados ensaios de Voltametria Linear e Curva Galvanostática de Descarga para estimar, além do potencial, a faixa de corrente em que as células atuam. Os resultados obtidos em relação a curva de polarização e ao padrão de descarga da célula, sendo submetida a diferentes correntes, estão apresentados nos Gráficos 6 e 7.

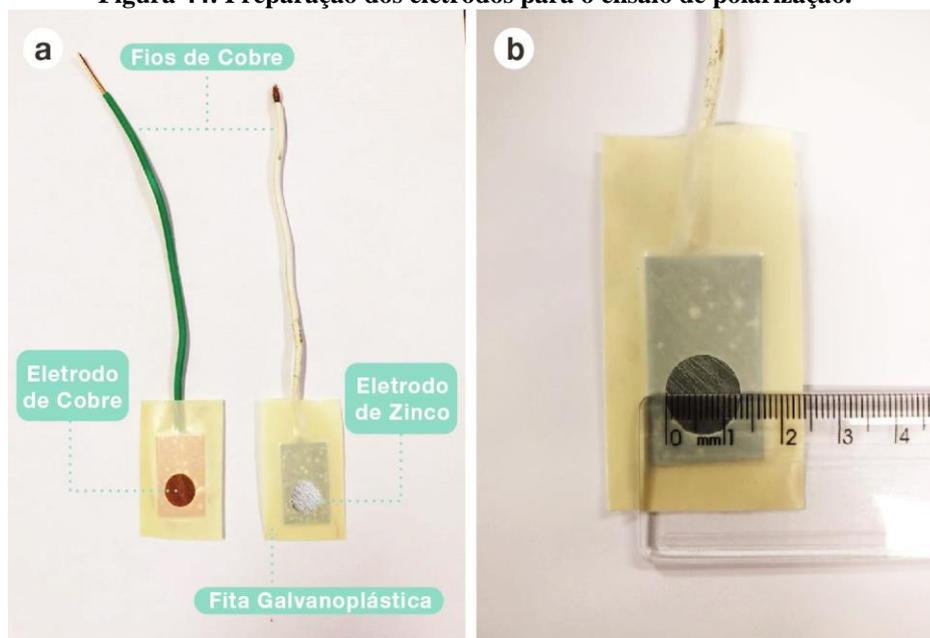
3.2.2.4 Voltametria Linear

Os ensaios de Voltametria Linear (*Linear Sweep Voltammetry* - LSV) e Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltammetry* - CV) são comumente utilizados para caracterização de células e baterias. Este segundo, principalmente, em sistemas secundários (recarregáveis), pois consiste na realização de uma varredura em sentido anódico e outra em sentido catódico, em uma faixa estabelecida de potenciais, onde acontecem determinadas reações. Desta forma, é possível verificar principalmente se a reação é reversível ou irreversível, se possuem fenômenos de dupla camada acontecendo e o potencial em que ocorre o pico de corrente. No entanto, considerando que o presente estudo é voltado para células primárias e, portanto, a reação é irreversível, optou-se por realizar o ensaio de Voltametria Linear, também chamado de Polarização Linear ou Polarização, que consiste em realizar a

varredura apenas no sentido anódico, favorecendo a reação de oxidação do ânodo. Para isso, aplica-se uma faixa de potencial que extrapole, para mais e para menos, o potencial de equilíbrio da célula. Desta forma, é possível verificar o pico de corrente em determinado potencial (MENDOZA et al., 2015; REDDY, 2011).

Para a realização do ensaio de polarização, as placas de eletrodos foram envolvidas com fita galvanoplástica, limitando a área (1,13 cm²) da superfície de contato entre os eletrodos e o eletrólito. A aplicação da fita também permitiu realizar o contato elétrico com fios de cobre, facilitando a conexão das amostras ao equipamento (Figura 44a). Os eletrodos preparados desta forma foram submersos em um recipiente com 50 ml de suco de laranja (Figura 45b).

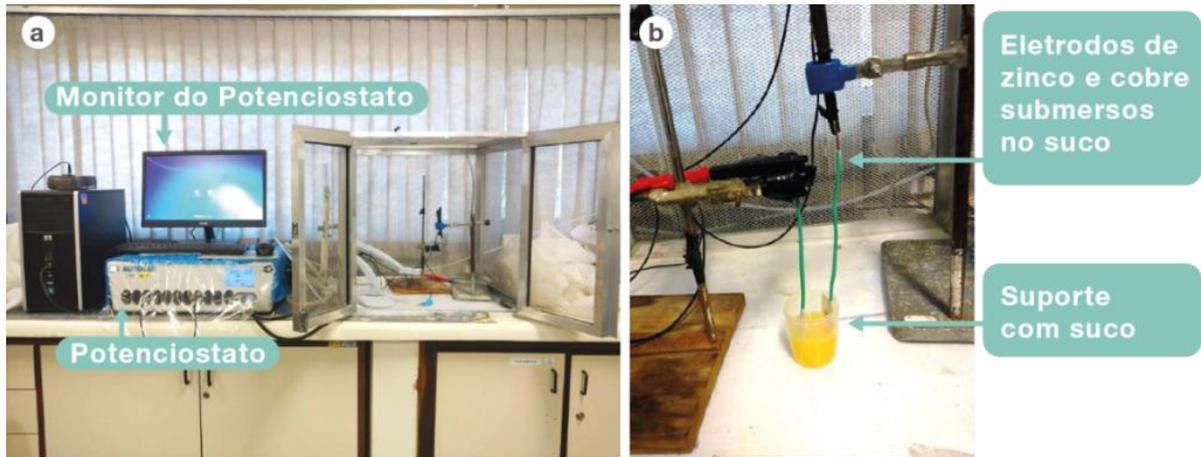
Figura 44: Preparação dos eletrodos para o ensaio de polarização.



a) Eletrodos de cobre e zinco preparados b) Limitação da área exposta à polarização.
Fonte: Elaborado pela autora.

O equipamento utilizado para este ensaio foi um potenciostato AutoLab, modelo PGSTAT 302N, com aquisição de dados pelo software Nova 2.1.4, ambos da marca Metrohm, disponíveis no LAPEC/UFRGS. O potenciostato é um equipamento que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica. Desta forma, por meio do potencial elétrico, o potenciostato permite controlar determinadas reações eletroquímicas (FARIA JUNIOR; ZARPELON; SERNA, 2014). A Figura 45 apresenta a preparação da amostra para o ensaio de polarização no equipamento.

Figura 45: Preparação do equipamento para o ensaio de polarização.



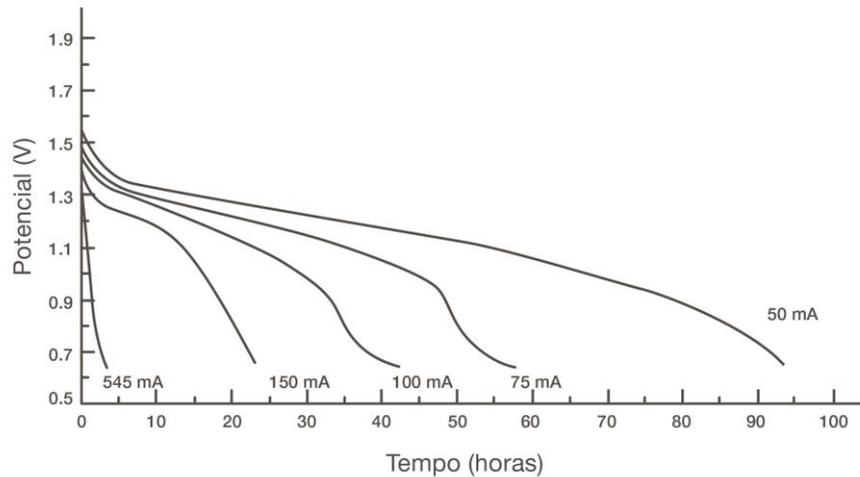
a) Equipamento potenciostato b) Célula conectada ao potenciostato.
Fonte: Elaborado pela autora.

Como configuração para este ensaio, o eletrodo de zinco (ânodo) foi considerado o eletrodo de trabalho e o cobre (cátodo) o contra eletrodo de referência. A varredura iniciou em corrente de 0 A e estipulou-se como parâmetro de corrente final 0.01 A. Como velocidade de varredura foi determinado $1 \mu\text{A/s}$, com aquisição de pontos em um intervalo de tempo de aproximadamente 3 segundos. A curva gerada neste ensaio está apresentada no capítulo de resultados parciais, no Gráfico 6.

3.2.2.4 Curva Galvanostática de Descarga

A partir do pico de corrente identificado no ensaio de Polarização (Gráfico 6), foi possível definir a corrente mais adequada para iniciar os ensaios galvanostáticos, que permite mensurar o potencial da célula a partir da aplicação de uma corrente constante por determinado tempo ou até chegar a zero. Considerando que a maior parte dos sistemas eletroquímicos são secundários (recarregáveis), utiliza-se com mais frequência a curva galvanostática de carga e descarga, para verificar o processo de ciclagem de baterias. Neste caso, como o sistema em estudo é primário (não recarregável), pretende-se obter apenas a curva de descarga do sistema. Para isso, optou-se pela técnica galvanostática de cronopotenciometria, que permite a medição do potencial em diferentes correntes e seu comportamento em relação ao tempo. Contudo, é válido ressaltar que a corrente depende da aplicação desejada e influencia diretamente no desempenho da bateria, conforme exemplifica a Figura 46 (REDDY, 2011).

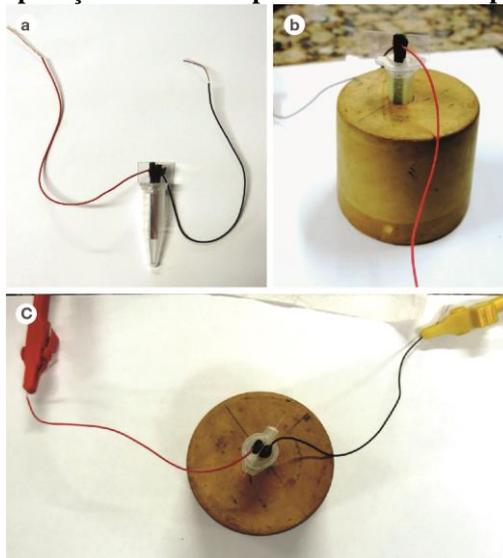
Figura 46: Curvas típicas de descarga de baterias Leclanché descarregadas com diferentes correntes, 2h ao dia em 20 °C.



Fonte: Adaptado de Reddy (2011).

A preparação da amostra ocorreu a partir da montagem de uma célula em microtubo *eppendorf* de 1,5 ml, com eletrodos de zinco e cobre de 33 mm x 3 mm x, 1 mm. Os eletrodos foram conectados a dois fios de cobre para viabilizar o contato elétrico. Como separador, foi utilizado papel filtro de microfibras de vidro 934-AH, para garantir que os eletrodos não entrassem em contato durante o experimento. Como eletrólito, foram depositados 1,5 ml de suco de laranja. Para inicialização do ensaio, a célula foi ligada aos fios conectores do potenciostato. Para este ensaio, também foi utilizado o potenciostato AutoLab, modelo PGSTAT 302N, disponível no LAPEC/UFRGS. Na Figura 47 é apresentado o processo de preparação da amostra para o ensaio de cronopotenciometria.

Figura 47: Preparação da amostra para ensaio de cronopotenciometria.



- a) Célula montada e conectada aos fios condutores b) Célula posicionada no suporte utilizado como base para estabilização da amostra c) Célula ligada aos fios conectores do potenciostato.

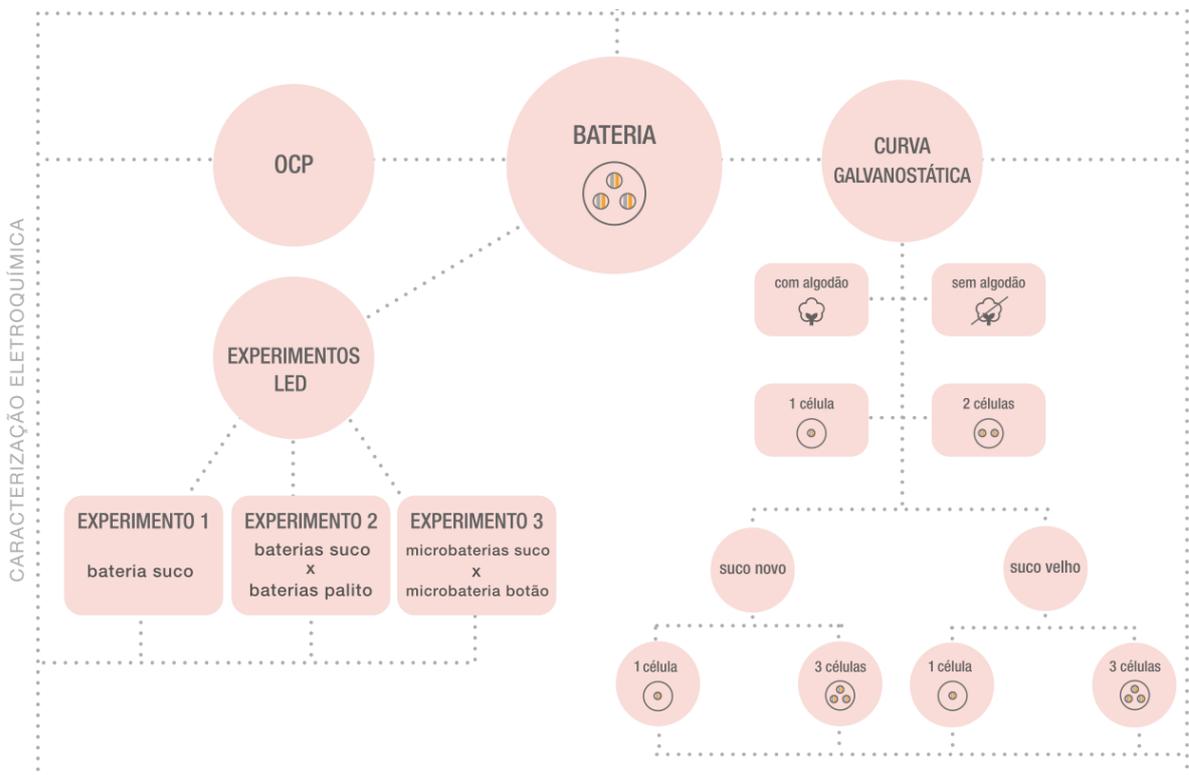
Fonte: Elaborado pela autora.

Como configuração para este ensaio, o eletrodo de zinco (ânodo) foi considerado o eletrodo de trabalho, e o cobre (cátodo) o contra eletrodo. Para determinação da corrente (I) a ser aplicada, foi calculada primeiramente a densidade de corrente (i), considerando a área dos eletrodos da célula (2 cm^2) e a densidade de corrente do ensaio de voltametria ($47 \mu\text{A} / 1,13 \text{ cm}^2 = 41,6 \text{ cm}^2$). Logo, foi determinada como corrente de aplicação para a cronopotenciometria ($I = 41,6 \text{ cm}^2 \cdot 2 \text{ cm}^2 = 83,2 \mu\text{A}$). Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados no capítulo de resultados, no Gráfico 7.

3.2.3 Caracterização Eletroquímica da Bateria

Realizada a caracterização eletroquímica das células individualmente, foram desenvolvidos novos ensaios para caracterização eletroquímica de baterias, a partir da associação de células em série. O esquema ilustrado pela Figura 48 é o recorte do método apresentado na Figura 20, correspondente à etapa de caracterização eletroquímica que será retomada a seguir.

Figura 48: Etapa de caracterização eletroquímica das baterias com suco de laranja.

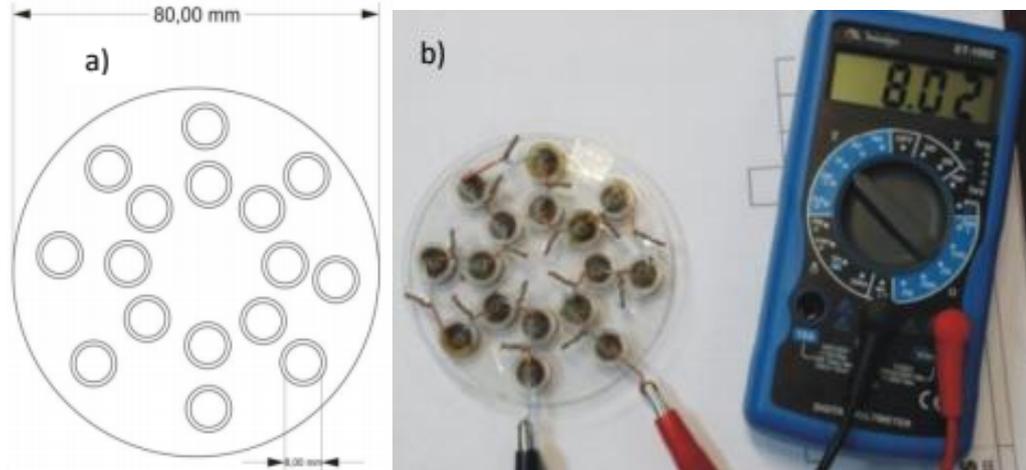


Fonte: Elaborado pela autora.

Como ponto de partida, foi confeccionado um protótipo de bateria que permitisse a associação de células em série, para obtenção do potencial delimitado pelo estudo: 1,5 V. Como referência para desenvolvimento deste protótipo, foi utilizado o desenho de suporte

de bateria proposto por Finamor (2018), desenvolvido em material acrílico, com estrutura circular e 16 células associadas em série, conforme mostra a Figura 49.

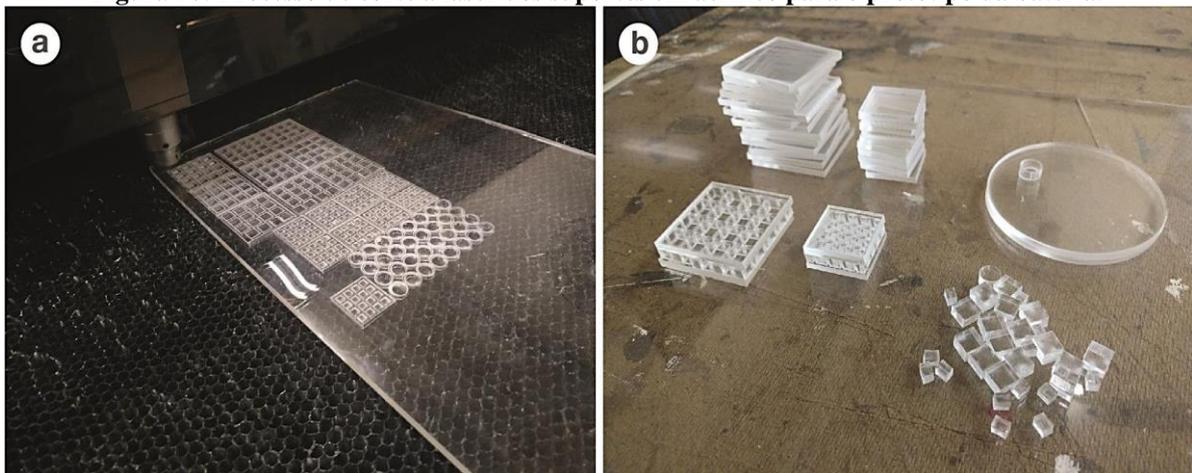
Figura 49: Sistema desenvolvido por Finamor utilizando folhas cominuídas de limão como eletrólito.



a) Desenho técnico do arranjo das células eletroquímicas em cotas de mm. b) Sistema em operação.
Fonte: Finamor (2018).

Primeiramente, o suporte de bateria proposto por Finamor (2018) foi reproduzido respeitando as mesmas dimensões, apresentadas na Figura 49a, número de células (16) e o material (acrílico). O desenho do suporte foi reproduzido no software *Illustrator* e, posteriormente, cortado em material acrílico, no equipamento de corte e gravação a laser da oficina de modelos, protótipos e maquetaria (FA/UFRGS) (Figura 50).

Figura 50: Processo de corte a laser dos suportes em acrílico para o protótipo da bateria.



a) Máquina de corte a laser em funcionamento b) Protótipos iniciais cortados.
Fonte: Elaborado pela autora.

Depois de preparado o suporte da bateria, os demais componentes foram preparados utilizando os materiais selecionados para esta pesquisa, de maneira que melhor se adaptassem às dimensões do protótipo de suporte confeccionado. Como eletrodos, foram preparadas placas de zinco e cobre, cortadas na dimensão 5 mm x 6 mm x 1 mm, tendo sua

superfície lixada e sua extremidade superior perfurada para passagem do fio condutor. Como fios condutores foram utilizados fios de cobre. Os fios foram conectados manualmente aos eletrodos no local perfurado. Optou-se por não utilizar solda, visando atender ao 3º requisito proposto no Quadro 2, que sugere projetar para o desmonte, reutilização e reciclagem (PLATCHECK, 2012). Neste caso, a solda dificultaria o processo de desmonte e reutilização dos materiais.

Como separador, para evitar o contato entre os eletrodos, foi utilizado 0,3 g de algodão em cada célula. A Figura 51 apresenta a bateria montada nestas condições para a realização do ensaio de OCP, utilizando o suporte confeccionado a partir da reprodução do desenho proposto por Finamor (2018), porém, utilizando como demais componentes os materiais em estudo nesta pesquisa: zinco, cobre e algodão, para posteriormente ser alimentada com suco de laranja.

Figura 51: Bateria preparada com 16 células associadas em série.



a) Bateria vista superior b) Bateria vista em perspectiva c) Bateria fechada.

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir deste protótipo, iniciaram-se os ensaios de caracterização eletroquímica de baterias com suco de laranja. Na sequência, será elucidado o processo de preparação e realização dos ensaios de medição de potencial em circuito aberto (OCP), ensaios galvanostáticos de descarga e experimentos realizados com LEDs.

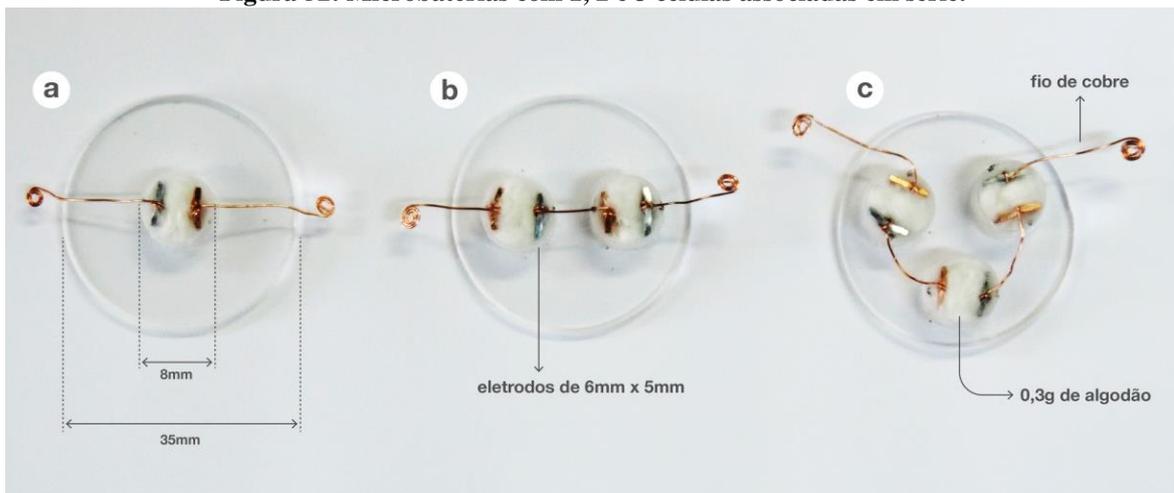
3.2.3.1 Potencial em Circuito Aberto

Para a medição do potencial em circuito aberto (OCP) da bateria apresentada na Figura 51, composta por 16 células associadas em série, foi aplicado o suco de laranja novo como eletrólito. Utilizando uma micropipeta, foram depositados 0,1 ml de suco em cada célula, totalizando 1,6 ml de suco para alimentar toda a bateria, composta por 16 células. Este volume de suco foi determinado visualmente como sendo a capacidade máxima de cada célula. Esta bateria foi caracterizada a partir da realização de uma leitura de OCP, em temperatura de 24 °C.

3.2.3.2 Curva Galvanostática de Descarga

Considerando que a bateria desenvolvida na etapa anterior foi composta por 16 células associadas em série e, por isso, possivelmente ultrapasse o potencial definido como foco neste estudo (1,5 V), foram montadas três novas baterias utilizando os mesmos materiais e mantendo a mesma dimensão interna das células, reduzindo apenas a quantidade de células e, por consequência, o tamanho do suporte. Assim, foram criadas baterias contendo 1, 2 e 3 células associadas em série (Figura 52). Desta forma, elas foram caracterizadas a partir de novos ensaios galvanostáticos de cronopotenciometrias que permitiram identificar, além do OCP, sua potência e padrão de descarga em relação ao tempo. Assim, foi possível estimar o número de células necessárias para obter o potencial de 1,5 V. Para este ensaio, foi utilizado o potenciostato AutoLab, modelo PGSTAT 302N, do LAPEC/UFRGS.

Figura 52: Microbaterias com 1, 2 e 3 células associadas em série.



a) Bateria com 1 célula b) Bateria com 2 células c) Bateria com 3 células.

Fonte: Elaborado pela autora.

Nestes ensaios, foram consideradas como variáveis: a influência do uso do algodão como separador em 1 célula; a possível queda potencial ao associar 2 células em série, devido à resistência dos materiais; e o desempenho potencial em relação ao tempo, utilizando suco novo e suco velho, em 3 células associadas em série. Os dados obtidos nesta etapa estão apresentados no capítulo de resultados, nos Gráficos 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15.

De acordo com Reddy (2011), é recomendável que o modo de descarga usado em um teste de desempenho seja o mesmo usado na aplicação para o qual está sendo testado. Por isso, embora os ensaios galvanostáticos sejam de alta precisão e amplamente utilizados para caracterização de baterias, optou-se por submeter as baterias também às condições reais

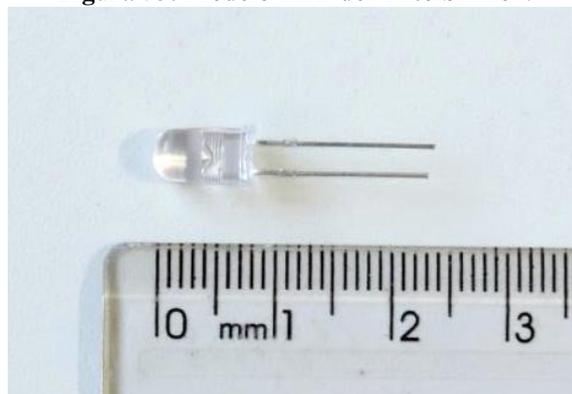
de uso a partir de simulações de descarga utilizando LEDs, conforme elucidada a etapa a seguir.

3.2.3.3 Experimentos com LEDs

Para isso, oito baterias foram preparadas, em diferentes condições, e conectadas individualmente à LEDs de mesmo modelo. Desta maneira, foi possível monitorar e comparar o padrão de descarga de cada bateria em relação ao tempo, bem como estimar o tempo de duração de cada bateria, sob as mesmas condições de descarga, para aplicações que demandem de potência similar ao modelo de LED utilizado.

O LED (*light emitting diode*) é um diodo emissor de luz utilizado em diversas aplicações, em diferentes cores e intensidades. Pode ser usado como fonte de iluminação ou servir como indicadores luminosos em dispositivos eletrônicos, por exemplo. As possibilidades de aplicações são inúmeras e diferentes modelos são empregues para atender diferentes necessidades. Neste experimento, foi utilizado o modelo de LED de “Alto Brilho” na cor vermelha (Figura 53), dentre os modelos mais populares, este é considerado mais estável em relação ao tempo e possui luminosidade mais eficiente em comparação ao modelo de LED “indicador”, considerado mais comum (MOREIRA, 2009).

Figura 53: Modelo LED de “Alto brilho”.



Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Moreira (2009), geralmente os LEDs operam na faixa de potencial entre 1,6 V e 3,3 V. Ainda, é válido ressaltar que o potencial pode variar de acordo com as suas cores. Os LEDs amarelos, por exemplo, em geral funcionam com fontes a partir de 1,7 V ou 2 V, os verdes entre 2 V e 3 V, os azuis normalmente demandam de mais de 3 V e os vermelhos, utilizados neste experimento, teoricamente funcionam entre 1,7 V e 3,3 V. De forma geral, ambos atuam na faixa de 10 a 150 mW de potência e possuem um tempo de vida útil médio de 100.000 horas (SCHUVERT, 2003).

Diante dos valores de potencial supracitados, todas as baterias utilizadas neste experimento foram preparadas para iniciarem o experimento atuando na faixa de 3 V, via associação de células em série, conforme quantidade necessária para fornecer este potencial. Desta maneira, as baterias foram conectadas aos LEDs e monitoradas visualmente e em relação ao seu OCP. Para o monitoramento do OCP, foi utilizado um multímetro digital da marca Minipa, modelo ET-1002. Já para o monitoramento visual, para verificar a luminosidade dos LEDs, foi utilizado um gabinete de observação de amostras, modelo BOIT-GAB01, disponível no LDSM/UFRGS (Figura 54). O equipamento possui duas aberturas laterais para colocação e manuseio das amostras e permitiu a visualização e registro da intensidade de iluminação dos LEDs. O número de leituras e período de monitoramento variou de acordo com cada etapa do experimento.

Figura 54: Gabinete de observação de amostras.



Fonte: Elaborado pela autora.

Este experimento foi subdividido em três etapas, realizadas concomitantemente, com diferentes baterias e objetivos. Para melhor entendimento, o Quadro 9 reúne e resume os objetivos de cada etapa, bem como apresenta as nomenclaturas utilizadas para as baterias preparadas para cada uma delas. Na sequência, as etapas de experimentos 1, 2 e 3 serão apresentadas de forma detalhada, com as descrições de cada bateria, bem como seu processo de preparação.

Quadro 9: Etapas e objetivos dos experimentos com LEDs.

ETAPAS	NOMENCLATURAS	OBJETIVOS
Experimento 1	Bateria A: bateria com suco novo	<p>Criar uma bateria, mantendo a mesma proporção das células montadas em <i>ependorfs</i> anteriormente, com capacidade para 21 ml de suco, volume mínimo necessário para realização do ensaio de AAS, para identificação da composição química do suco.</p> <p>Comparar as possíveis alterações nos materiais usados como eletrólito e eletrodos mantidos em circuito fechado com o LED, em comparação aos materiais mantidos em circuito aberto.</p> <ul style="list-style-type: none"> - composição química (AAS), pH e condutividade do suco; - massa (g), MEV e EDS dos eletrodos. <p>Monitoramento: 15 dias, mesmo período usado no ensaio de degradação com <i>ependorfs</i>.</p>
Experimento 2	Bateria B: bateria com suco novo	<p>Preparar duas baterias para serem alimentadas com suco novo (B) e com suco velho (C), mantendo a mesma dimensão da bateria acima (A).</p> <p>Preparar duas baterias com pilhas comerciais (D e E), uma com “pilhas alcalinas”, modelo IEC LR03, e outra com “pilhas comuns”, modelo IEC R03.</p> <p>Verificar e comparar o tempo de duração em horas de cada bateria, mantendo-as sob as mesmas condições, tendo como parâmetro o funcionamento do LED conectado a cada uma das baterias.</p> <p>Monitoramento: Até que todos os LEDs se apaguem.</p>
	Bateria C: bateria com suco velho	
	Bateria D: bateria alcalina AAA	
	Bateria E: bateria comum AAA	
Experimento 3	Bateria F: microbateria com suco novo	<p>Preparar duas microbaterias iguais as que foram caracterizadas nos ensaios de cronopotenciometria. Alimentar uma com suco novo (F) e outra com suco velho (G).</p> <p>Preparar uma microbateria (H) usando pilhas comerciais tipo botão, modelo IEC SR32.</p> <p>Verificar e comparar o tempo de duração em horas de cada bateria, mantendo-as sob as mesmas condições, tendo como parâmetro o funcionamento do LED conectado a cada uma das baterias.</p> <p>Monitoramento: Até que todos os LEDs se apaguem.</p>
	Bateria G: microbateria com suco velho	
	Bateria H: microbateria botão	

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.3.3.1 Experimento 1

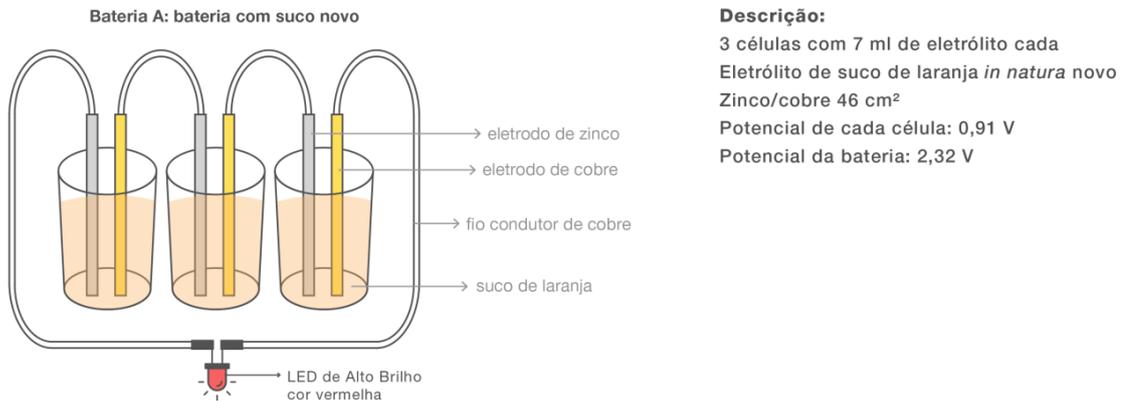
Nos ensaios anteriores, os materiais utilizados como eletrólito e eletrodos foram caracterizados separadamente, antes e depois de serem usados em células de *ependorfs* mantidas em circuito aberto, por 15 dias. Diante disso, o experimento 1 teve como objetivo preparar uma bateria respeitando as mesmas proporções das células caracterizadas em *ependorfs*, na etapa de análise da influência da degradação dos materiais (Figura 43), com o intuito de replicar os mesmos ensaios de caracterização nos materiais, depois de serem mantidos 15 dias em circuito fechado. Isso porque, pretende-se observar o comportamento destes materiais também ao serem submetidos a uma corrente, intensificando a reação redox entre as espécies envolvidas.

A preparação de uma bateria em maior dimensão justifica-se pela necessidade de submeter no mínimo 21 ml de suco à reação, volume mínimo solicitado para identificação dos quatro elementos pré-determinados (Cu, Zn K e Na) em AAS. Assim sendo, considerando que as células montadas em *ependorfs* eram compostas por eletrodos de 33 mm x 3 mm = 99 mm² para 1,5 ml de eletrólito, para este experimento foi preparada uma

bateria de 3 células com eletrodos de 33 mm x 14 mm = 462 mm² para 7 ml de suco em cada. A Figura 55, apresenta uma ilustração da “bateria A”, via associação de 3 células em série.

Figura 55: Detalhamento técnico da bateria do experimento 1.

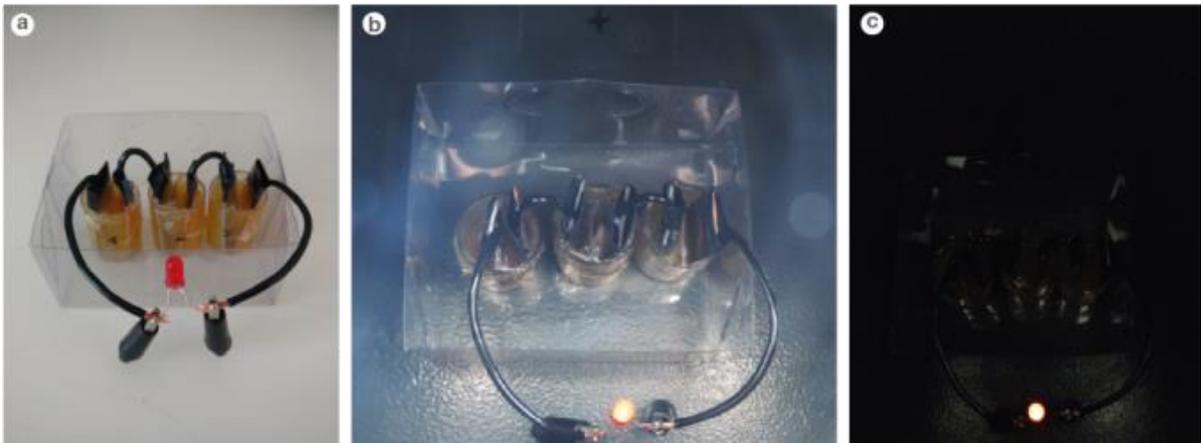
EXPERIMENTO 1



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 56 apresenta imagens da bateria posicionada no gabinete de observação na primeira leitura realizada, onde foi mantida durante o período de 15 dias, em temperatura média de 25 °C.

Figura 56: Bateria A preparada para o experimento 1 com LED.

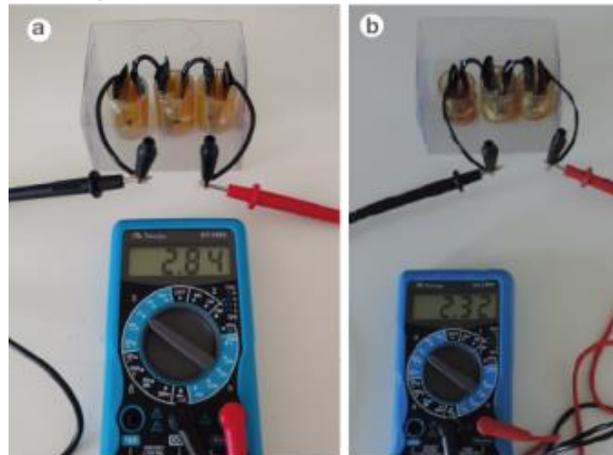


- a) Bateria A preparada para o início do ensaio b) Bateria A dentro do gabinete (imagem com flash)
c) Bateria A dentro do gabinete (imagem sem flash).

Fonte: Elaborado pela autora.

O OCP inicial e final da “bateria A” foi mensurado antes e depois do período de 15 dias de monitoramento, a partir da retirada do LED e conexão dos cabos do multímetro diretamente nos fios conectores da bateria, conforme apresenta a Figura 57.

Figura 57: OCP inicial e final da bateria A.



a) OCP inicial da bateria b) OCP final da bateria.
Fonte: Elaborado pela autora.

Depois de 15 dias de monitoramento, os materiais utilizados na bateria foram caracterizados a partir dos seguintes ensaios: determinação de massa (g) e análise de superfície dos eletrodos em MEV/EDS; análise de pH, condutividade e composição química por AAS do eletrólito. Os resultados obtidos estão apresentados no capítulo de resultados, nas Tabelas 17, 18, 19, 20, e nas Figuras 74, 75 e 76.

3.2.3.3.2 Experimento 2

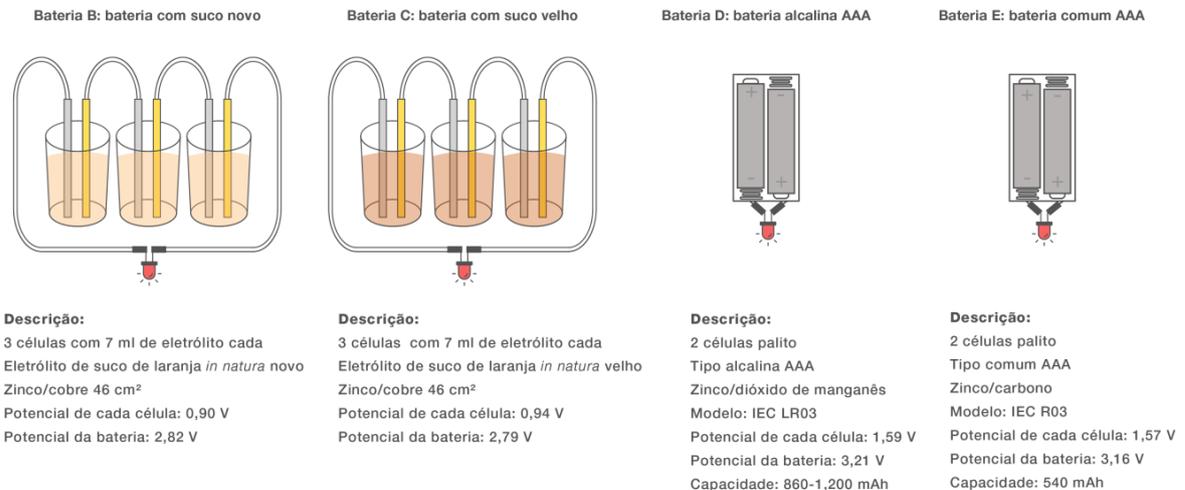
O experimento 2 iniciou a partir da preparação de duas baterias, nas mesmas dimensões que a “bateria A”, sendo uma alimentada com suco novo, e outra com suco velho, nomeadas como “bateria B” e “bateria C”, respectivamente. Ambas tiveram 3 células associadas em série para obter um potencial inicial na faixa de 3 V, estipulado como parâmetro para acender o LED.

Também foram preparadas duas baterias comerciais, sendo uma delas a partir da associação de duas células LR03, comercialmente conhecida como “pilha alcalina”, e a outra, a partir de duas células R03, comercialmente conhecida como “pilha comum”, ambas correspondem aos modelos mais comuns no mercado brasileiro. No caso destas baterias, nomeadas como “bateria D” e “bateria E”, respectivamente, foi suficiente associar 2 células em série para obter um potencial inicial na faixa de 3 V.

A partir da montagem das 4 baterias acima mencionadas, o experimento 2 objetivou verificar e comparar o tempo de duração em horas de cada uma delas, mantendo-as sob as mesmas condições de descarga, em temperatura média de 25 °C, alimentando um LED de mesmo modelo. A Figura 58 ilustra a montagem e descrição detalhada das 4 baterias para o experimento 2.

Figura 58: Detalhamento técnico das baterias do experimento 2.

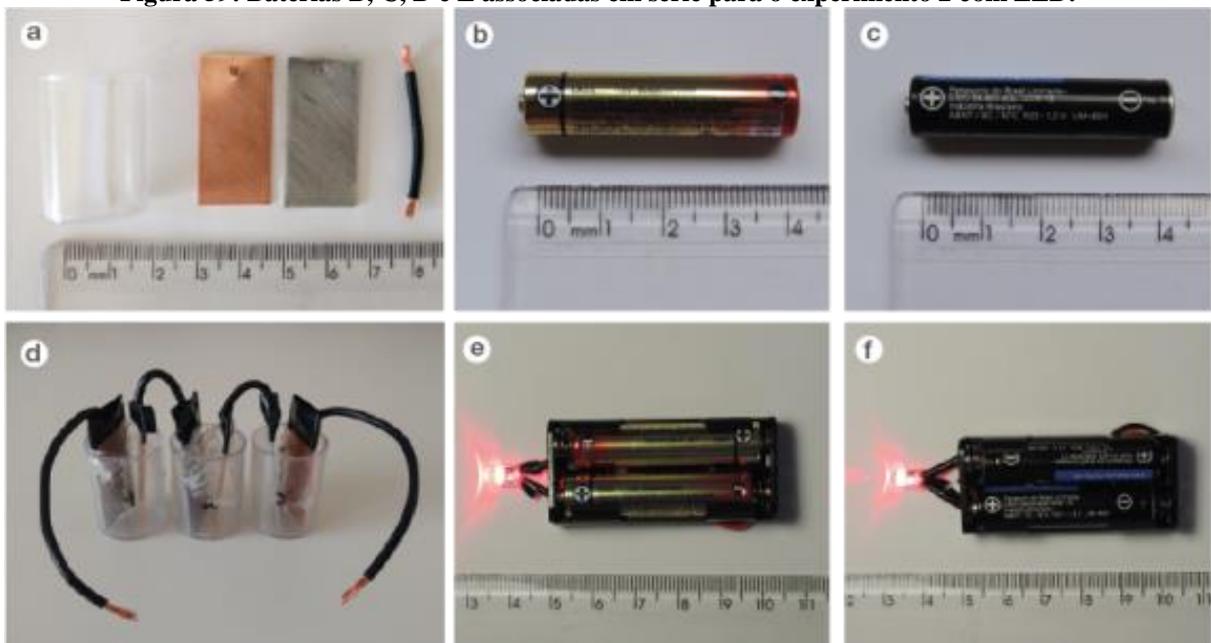
EXPERIMENTO 2



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 59 apresenta as principais dimensões e o processo de preparação das baterias para este experimento, via associação de células em série.

Figura 59: Baterias B, C, D e E associadas em série para o experimento 2 com LED.



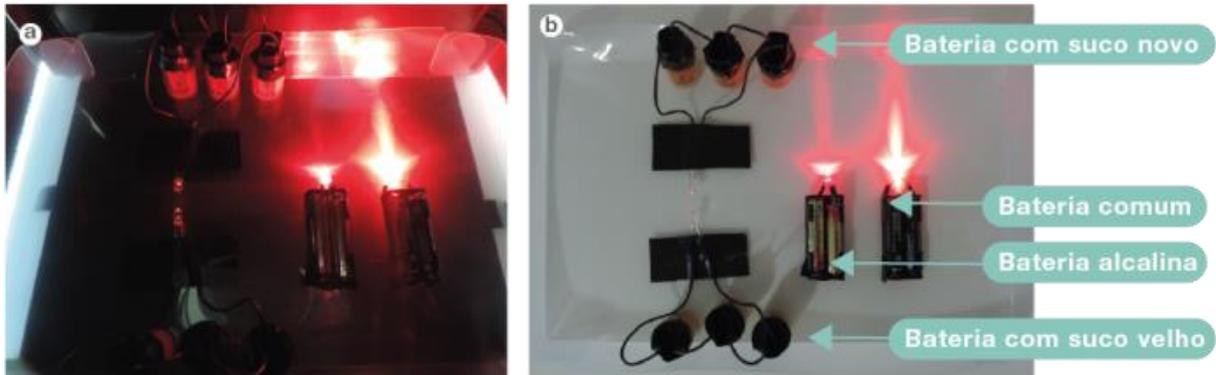
a) Materiais para montagem das baterias B e C b) Pilha Alcalina AAA
c) Pilha Comum AAA d) Bateria B e C e) Bateria D f) Bateria E.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 60, é possível visualizar as baterias do experimento 2 posicionadas no gabinete para monitoramento. Elas foram fixadas em um suporte acrílico, estilo bandeja, utilizado para inserir as amostras dentro do gabinete. Foi realizada uma leitura a cada 24

horas, a partir de registro visual, até que todos os LEDs se apagassem. Na medida em que os LEDs apagavam, o suporte era retirado e o OCP final daquela bateria era registrado.

Figura 60: Baterias B, C, D e E preparadas para o experimento 2 com LED.

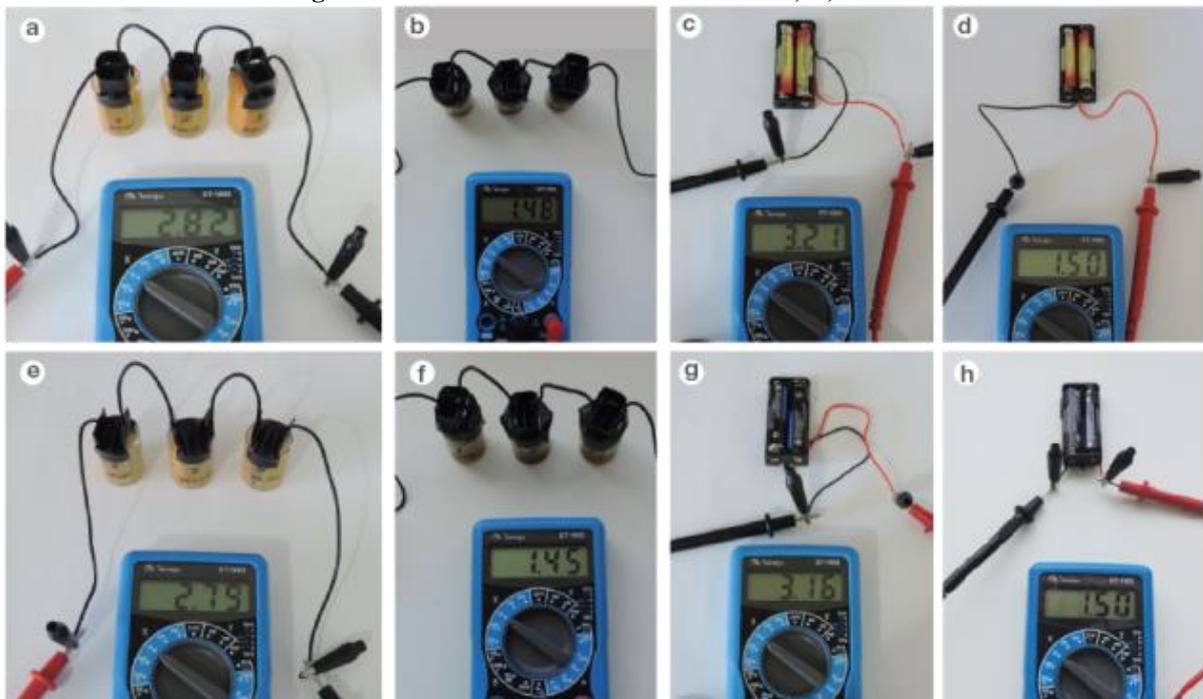


- a) Baterias posicionadas dentro do gabinete para início do experimento, na primeira leitura
 b) Disposição das baterias antes de serem inseridas no gabinete.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 61, constam os valores de OCP iniciais, mensurados no início do experimento, bem como os valores de OCP finais, mensurados no momento em que cada LED apagou, de cada bateria.

Figura 61: OCP inicial e final das baterias B, C, D e F.



- a) OCP inicial da bateria B b) OCP final da bateria B c) OCP inicial da bateria D d) OCP final da bateria D
 e) OCP inicial da bateria C f) OCP final da bateria C g) OCP inicial da bateria E h) OCP final da bateria E.

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.3.3.3 Experimento 3

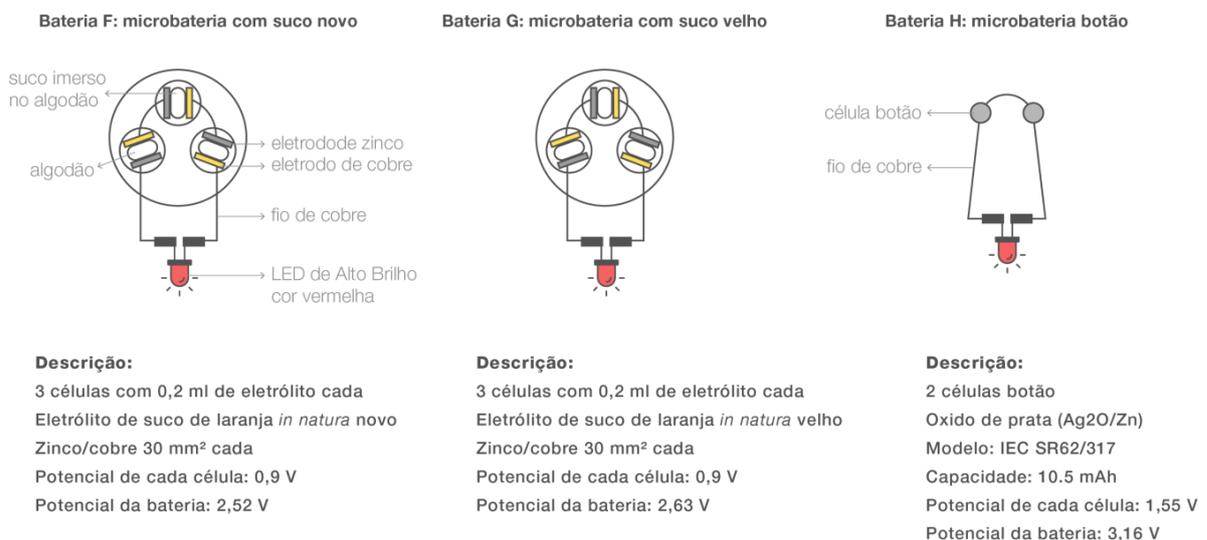
Para o experimento 3, foram preparadas duas baterias utilizando os mesmos suportes e processo de preparação das baterias usadas nos ensaios de cronopotenciometria (Figura 51), com 3 células associadas em série, sendo uma alimentada com suco novo “bateria F”, e outra com suco velho “bateria G”.

Também foi preparada uma bateria comercial, a partir do modelo SR62, comercialmente conhecida como “pilha botão”. Este modelo possui menor dimensão e capacidade de descarga em comparação aos modelos LR63 e R03, por isso é comumente usada para alimentar pequenos dispositivos portáteis que demandam de baixa potência, como relógios e aparelhos auditivos. Este modelo de bateria comercial foi o que apresentou resistência ($82\text{ k}\Omega$) mais próxima da célula de uma bateria de laranja (IEC, 2001).

A partir da montagem das 3 baterias acima mencionadas, o experimento 3 objetivou verificar e comparar o tempo de duração em horas de cada uma delas, mantendo-as sob as mesmas condições de descarga, em temperatura média de $25\text{ }^\circ\text{C}$, alimentando um LED de mesmo modelo. Na Figura 62, é ilustrada a montagem e descrição detalhada das 3 baterias para o experimento 3.

Figura 62: Detalhamento técnico das baterias do experimento 3.

EXPERIMENTO 3

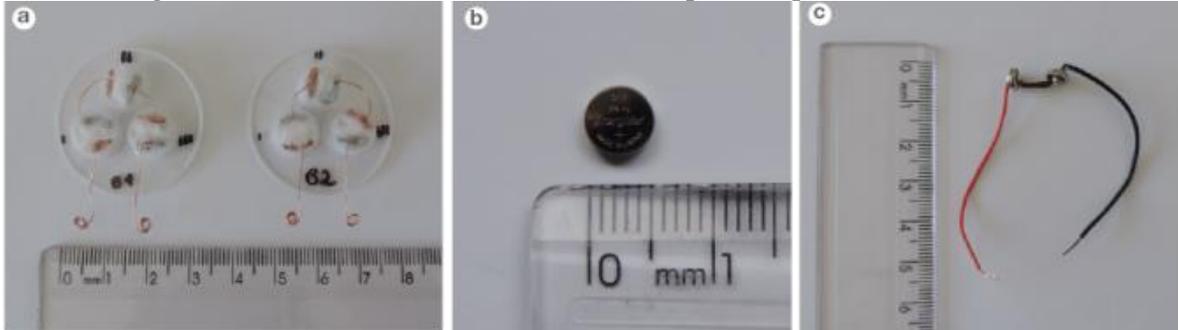


Fonte: Elaborado pela autora.

Embora tenha sido evitado o uso de solda na montagem das baterias, tendo em vista os requisitos de Ecodesign, foi necessário utilizar deste processo para a montagem da “bateria H” (Figura 63c), tendo em vista sua pequena dimensão aliada à existência de uma

camada protetora que limitava o contato elétrico entre a bateria e o fio condutor. A Figura 63 apresenta as principais dimensões das três baterias preparadas para o experimento 3.

Figura 63: Baterias F, G e H associadas em série para o experimento 3 com LED.

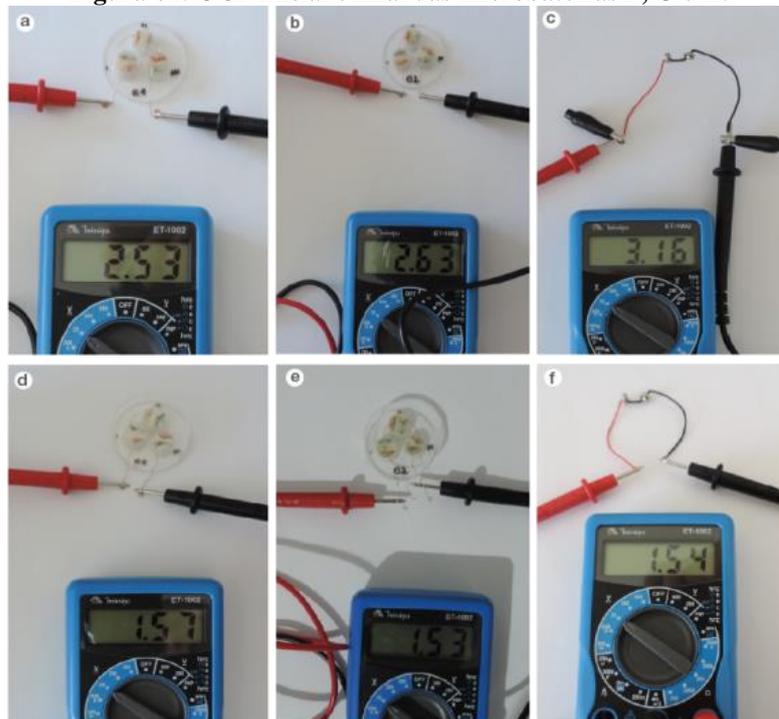


a) Baterias F e G montadas via associação de células em série b) Bateria H
c) Bateria H via associação de 2 células em série.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para a medição de OCP das baterias, foi utilizado o mesmo método empregue no experimento 2. Conforme os LEDs se apagavam, as baterias eram retiradas do gabinete para realização da medição e registro. Posteriormente, as baterias eram posicionadas novamente no gabinete, mesmo com os LEDs apagados, até que o último LED apagasse, caracterizando o final do experimento. A Figura 64 apresenta os valores de OCP inicial e final de cada bateria.

Figura 64: OCP inicial e final das microbaterias F, G e H.

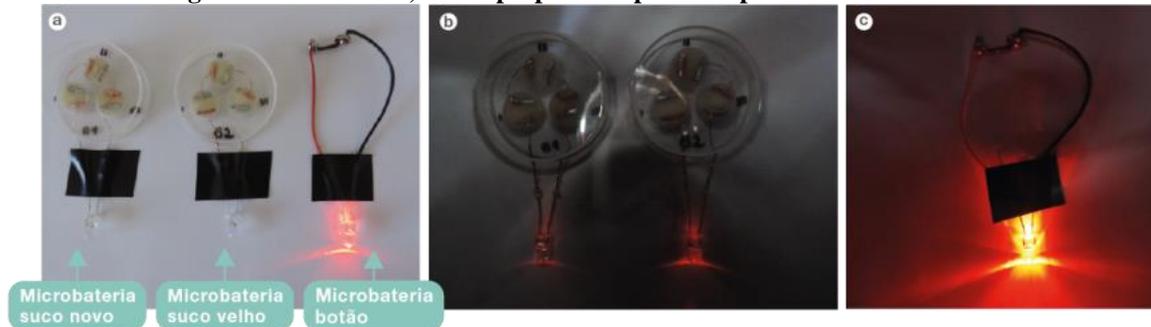


a) OCP inicial da microbateria F b) OCP inicial da microbateria G c) OCP inicial da microbateria H
d) OCP final da microbateria F e) OCP final da microbateria G f) OCP final da microbateria H.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 65 mostra as baterias preparadas para início do experimento. Embora as 3 baterias tenham sido monitoradas sob as mesmas condições, foi necessário separá-las no gabinete devido o alto brilho emitido pela “bateria H”, em relação às demais.

Figura 65: Baterias F, G e H preparadas para o experimento 3 com LED.



a) Microbaterias F, G e H fora do gabinete b) Microbaterias F e G na primeira leitura
c) Microbateria H na primeira leitura.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na medida em que os LEDs foram apagando, o OCP final das baterias foi medido e, de maneira geral, nos três experimentos, as baterias obtiveram a mesma média de desempenho em relação ao potencial de corte, na faixa de 1,5 V. Contudo, para validar a faixa de atuação potencial do modelo de LED utilizado nos experimentos, bem como verificar a faixa de corrente em que ele atua, foi desenvolvido um dispositivo para caracterização do mesmo, detalhado na seção a seguir.

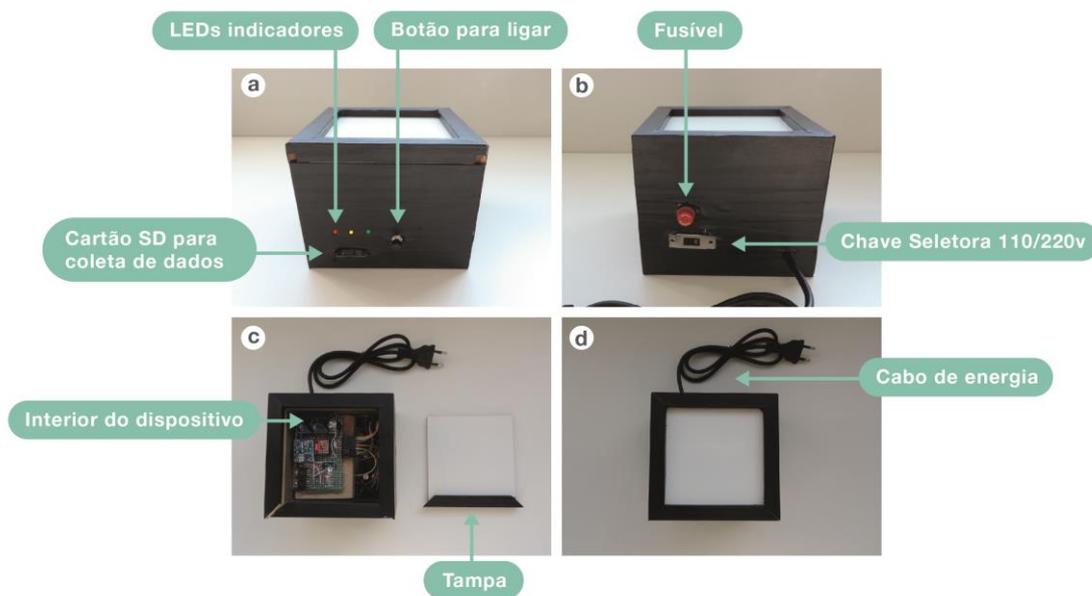
3.2.3.3.4 Dispositivo para caracterização de LEDs

O dispositivo foi projetado com o objetivo de caracterizar o modelo de LED utilizado no experimento supracitado, desenvolvido em parceria com Laboratório de Eletrônica Analógica (LABEA), do Departamento de Engenharia Elétrica da UFRGS (DELET) da UFRGS. O principal objetivo foi validar o potencial (V) de atuação e conhecer a faixa de corrente (A) em que o LED atua, visando compreender as condições de descarga em que as baterias estariam sendo submetidas.

De maneira simplificada, a lógica do dispositivo foi desenvolvida via plataforma Arduino, e possibilita submeter ao LED um potencial na faixa de 0 a 3 V. Além disso, ele mede a corrente que flui pelo LED, com limite de 400 mA. Bem como, a partir de um sensor de brilho, é possível identificar em qual faixa de potencial o LED acende. É válido ressaltar que os dados obtidos a partir destes ensaios foram tratados de maneira qualitativa, considerando que este dispositivo foi desenvolvido em caráter de protótipo exclusivamente para esta pesquisa e, por conseguinte, não foram desenvolvidos maiores testes para verificar seu nível de precisão.

No processo de desenvolvimento inicial da estrutura do dispositivo, estipulou-se como principal requisito de projeto, a necessidade de um suporte resistente que permitisse total vedação da placa, de forma que impedisse a entrada de luz externa. Porém, embora fosse necessário criar um suporte que mantivesse a placa completamente isolada da luz durante o ensaio, também era preciso ter fácil acesso à placa, para realização da troca dos LEDs a serem caracterizados. Diante disso, foi desenvolvida uma caixa em MDF, com tampa de correr. O resultado foi um suporte resistente, com uma tampa que permitiu aliar vedação total da luz à facilidade de abertura e fechamento da caixa. Além do suporte, na Figura 66 é possível visualizar os componentes externos do dispositivo na vista frontal: o botão para ligar, os LEDs indicadores e a entrada para cartão micro SD. Na vista posterior: um fusível externo, uma chave seletora 110/220 V e o cabo de energia.

Figura 66: Dispositivo para caracterização de LEDs - principais componentes externos.



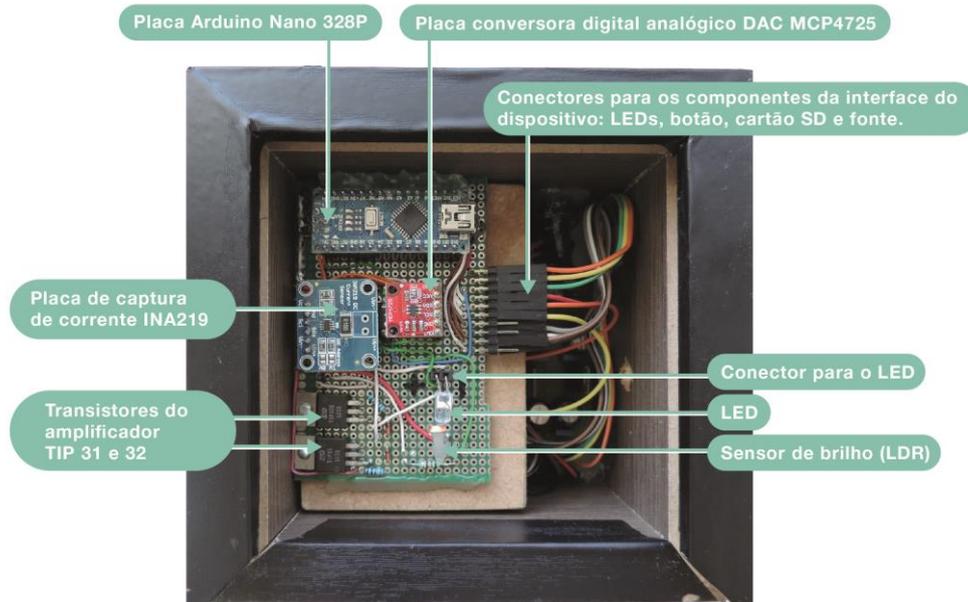
a) Vista frontal b) Vista posterior c) Vista superior aberta d) Vista superior fechada.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 67 apresenta os principais componentes do circuito eletrônico interno do dispositivo. O principal componente é a placa Arduino Nano (328P), que consiste em um microcontrolador (AVR ATmega), considerado o cérebro do dispositivo, pois é aquele que executa as instruções desejadas. Outro componente importante é a placa de captura de corrente (INA219), que coleta e armazena os valores de corrente no micro cartão SD. A placa conversora digital analógica (DAC MCP4725), consiste na placa que gera a tensão entre 0 e 3 V e armazena estes valores no SD. Os conectores são responsáveis pela transferência de informações entre a placa e os componentes externos (LEDs, botão, micro cartão SD e fonte). Fixado na placa, há um conector para posicionar o LED a ser

caracterizado, comercialmente conhecido como soquete de placa. E, por fim, o sensor de brilho (LDR - *light dependent resistor*), posicionado próximo ao conector de LED, que possui seus valores de resistência alterados na medida em que o brilho do LED se altera, gerando dados sobre em que faixa de potencial o LED se desliga.

Figura 67: Dispositivo para caracterização de LEDs - principais componentes internos.



Fonte: Elaborado pela autora.

O roteiro utilizado para a realização dos ensaios neste dispositivo está detalhado no Quadro 10. Como resultado, os valores medidos de potencial, corrente e brilho do LED são gravados no micro cartão SD, em TXT (arquivo de texto), podendo ser convertidos em formato CSV (arquivo de valores separados por vírgulas), resultando em uma tabela de 3 colunas de potencial (mV), corrente (mA) e intensidade de brilho (sem unidade de medida definida) para análise.

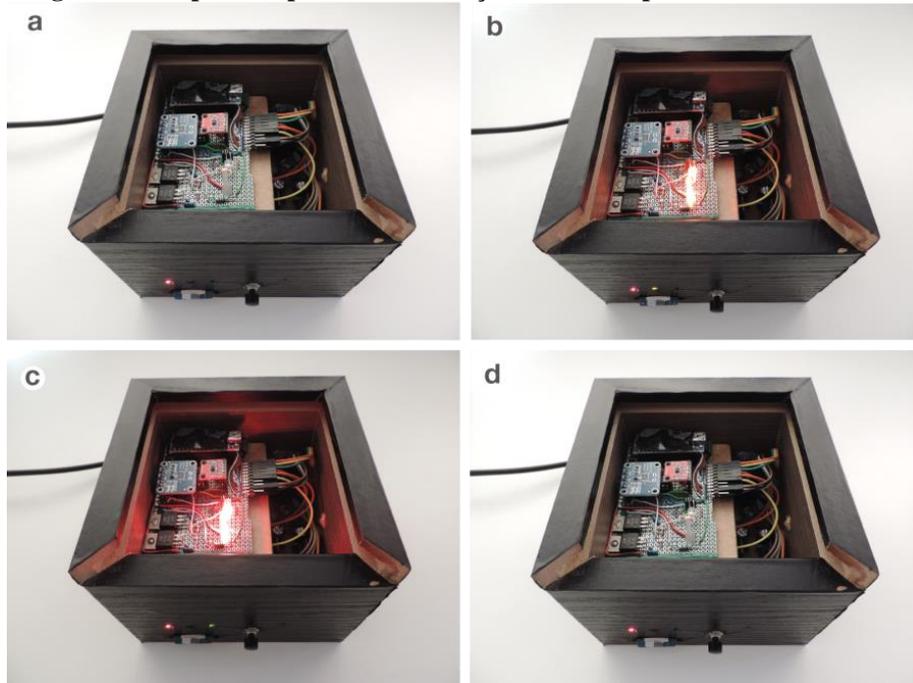
Quadro 10: Roteiro para utilização do dispositivo para caracterização de LEDs.

1. Inserir o LED no conector com a parte superior virada em direção ao sensor de luz
2. Fechar a tampa do dispositivo
3. Inserir o cartão micro SD
4. Ao ligar o cabo de energia na tomada, em segundos, os três leds da interface devem piscar para auto teste, confirmando a conexão
5. O led vermelho deve acender, sinalizando que o cartão micro SD foi reconhecido
6. Ao apertar o botão da interface, o led amarelo irá acender, sinalizando o início da varredura, que irá durar 2 minutos
7. Após a varredura, o led verde irá piscar por 1 segundo indicando o término do ensaio. Para iniciar um novo teste, é preciso apertar novamente o botão
8. Ao final do teste, somente o led vermelho permanecerá ligado. Para obter os dados do ensaio, retirar o micro cartão SD do dispositivo e desligar o equipamento, retirando o cabo de energia da tomada

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 68, é possível visualizar as principais etapas do processo de varredura de um ensaio, com a tampa aberta. Primeiramente, ao ligar o dispositivo e reconhecer o micro cartão SD, o LED vermelho acende (Figura 68a). Depois, ao apertar o botão, o LED amarelo acende indicando que se iniciou o processo de varredura (Figura 68b). Logo, observa-se que o LED que está sendo caracterizado também acende, por estar sendo submetido ao potencial de 0 a 3 V. Por este motivo, a vedação da caixa torna-se importante, já que o sensor de brilho considera que o LED apagou na medida em que não há mais brilho dentro da caixa. Sendo assim, a existência de luz externa, que não seja a luz do LED, pode influenciar no resultado. Por fim, depois de 2 minutos o processo de varredura é finalizado (Figura 68c) e os dados ficam disponíveis no micro cartão SD (Figura 68d).

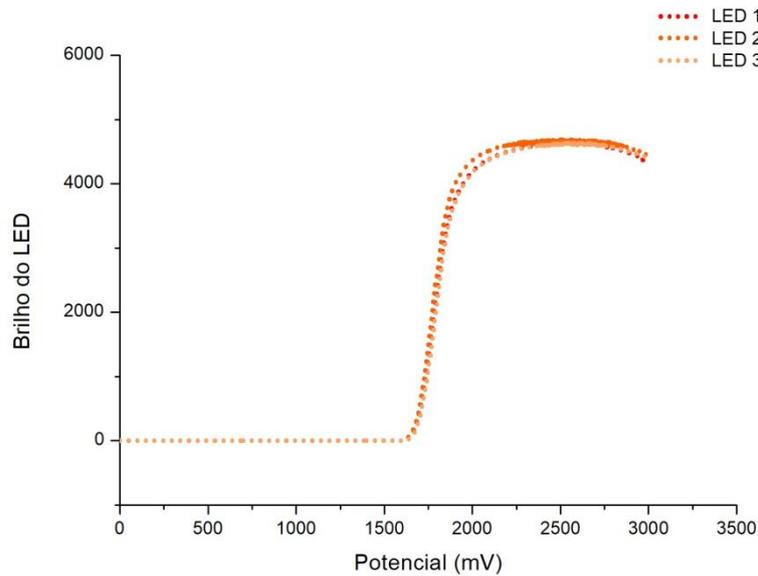
Figura 68: Dispositivo para caracterização de LEDs - processo de varredura.



Fonte: Elaborado pela autora.

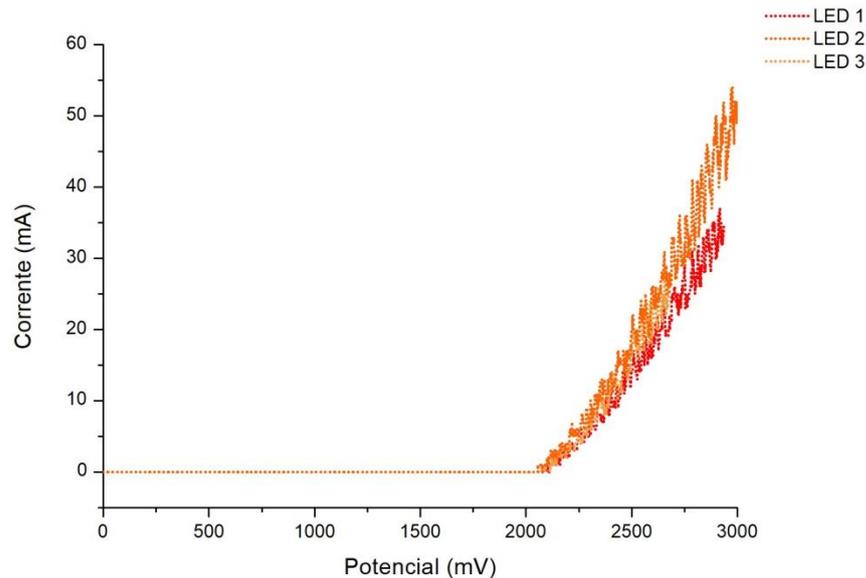
Foram caracterizados 3 LEDs modelo “Alto Brilho” de cor vermelha no dispositivo, a partir do roteiro detalhado no Quadro 10. Os resultados obtidos estão apresentados nos Gráficos 1 e 2. A partir da curva apresentada no Gráfico 1, foi possível verificar que o LED utilizado no experimento não emite brilho abaixo de 1,5 V, logo, não acende nesta faixa potencial, sendo considerado este o seu potencial de corte, corroborando com os resultados obtidos nas leituras de OCP finais das baterias submetidas aos experimentos com LEDs e com os valores apresentados por Moreira (2009), que indicou 1,7 V a 3,3 V como sendo a faixa de atuação deste modelo.

Gráfico 1: Caracterização do LED em relação ao Brilho X Potencial.



Além da intensidade de brilho, o ensaio permitiu identificar a faixa de corrente em que os LEDs deste modelo atuam. No Gráfico 2, é possível visualizar que inicialmente os LEDs demandam na faixa de 35 mA a 55 mA de corrente, reduzindo gradativamente na medida em que o potencial também se reduz, até o desligamento dos LEDs.

Gráfico 2: Caracterização do LED em relação a Corrente X Potencial.



É válido ressaltar que os dados apresentados nos Gráficos 1 e 2 foram tratados de forma qualitativa, tendo em vista que estes foram obtidos a partir do protótipo de dispositivo desenvolvido experimentalmente para este fim e, portanto, não é possível garantir seu nível de precisão.

4 RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de caracterização físico-química e eletroquímica dos sucos de laranja das variedades Valência, Navelina e Céu, atuando como eletrólitos naturais em células e baterias compostas por eletrodos de zinco e cobre, conforme elucidado no fluxograma detalhado da pesquisa ilustrado na Figura 20.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.1.1 Determinação Eletrométrica do pH

Com base nos dados coletados, verifica-se que as 3 variedades de frutos enquadram-se na faixa de pH entre ácido e neutro. O suco de laranja Valência apresentou maior acidez, com pH similar ao suco da laranja Navelina, enquanto o suco de laranja do Céu apresentou um valor de pH mais próximo ao 7,0, considerado neutro. A determinação eletrométrica do pH das amostras está apresentada na Tabela 7, a partir da média identificada em leituras realizadas em triplicata.

Tabela 7: Determinação do pH das três variedades de frutos.

Amostra	pH	Temperatura (°C)
Valência	3,39	23.6
Navelina	3,62	23.8
Céu	6,59	23.3

Fonte: Elaborado pela autora.

4.1.2 Condutividade Elétrica

Com base nos valores apresentados na Tabela 8, observa-se que o material de maior condutividade elétrica é o suco da laranja Valência. Os valores estão apresentados a partir da média identificada em leituras realizadas em triplicata.

Tabela 8: Condutividade elétrica dos três tipos de frutos.

Amostra	Condutividade (mS)	Temperatura (°C)
Valência	4,16	24
Navelina	3,20	24
Céu	2,87	24

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos dados expostos nas Tabelas 7 e 8, verifica-se que os valores de condutividade elétrica estão inversamente proporcionais aos valores de pH. Ou seja, neste caso, quanto mais ácido o suco, maior a sua condutividade elétrica.

4.1.3 Espectrometria de Absorção Atômica

Por meio da Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) foi realizada a caracterização química do suco de laranja que obteve melhor condutividade elétrica na etapa anterior. Neste caso, foi caracterizado o suco da laranja Valência. Os ensaios foram realizados em triplicada e os valores que representaram a média de desempenho das amostras estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Composição química elementar do suco *in natura* obtida por AAS.

Amostra	Cobre (Cu)		Potássio (K)		Sódio (Na)		Zinco (Zn)	
	mg/L	SD*	mg/L	SD*	mg/L	SD*	mg/L	SD*
Suco novo	<LD	-	261,20	0,62	0,94	0,0076	<LD	-
LD**(mg/L)	0,00455	-	-	-	-	-	0,00875	-

* Desvio padrão **Limite de detecção do equipamento.

Fonte: Elaborado pela autora.

Em consonância ao estudo utilizado como referência, desenvolvido por Turra et al. (2003), apresentado na Tabela 6, o Na aparece na faixa de 0,9 mg/L, enquanto no estudo de referência, consta na faixa de 0,7 mg/L. Já o K foi o elemento que apresentou maior variação entre os estudos, enquanto no suco da laranja Valência foi identificado 261,20 mg/L, no estudo de referência o K aparece na faixa de 1500 mg/L. Quanto ao elemento Zn, não foi identificado no suco novo da laranja Valência, porém, aparece no estudo de referência na faixa de 0,300 mg/L. Já ao elemento Cu não foi identificado em nenhum dos ensaios.

O limite de detecção do equipamento consiste, basicamente, no menor valor de concentração que o equipamento consegue identificar, com o objetivo de diferenciar o ruído instrumental de cada elemento. Ao considerar que isso depende das características de cada elemento, este valor pode variar de um para outro. Apenas são expressos os valores de LD, quando não foi possível detectar concentrações daquele elemento nas amostras. Entretanto, isso não representa que não exista o elemento na amostra.

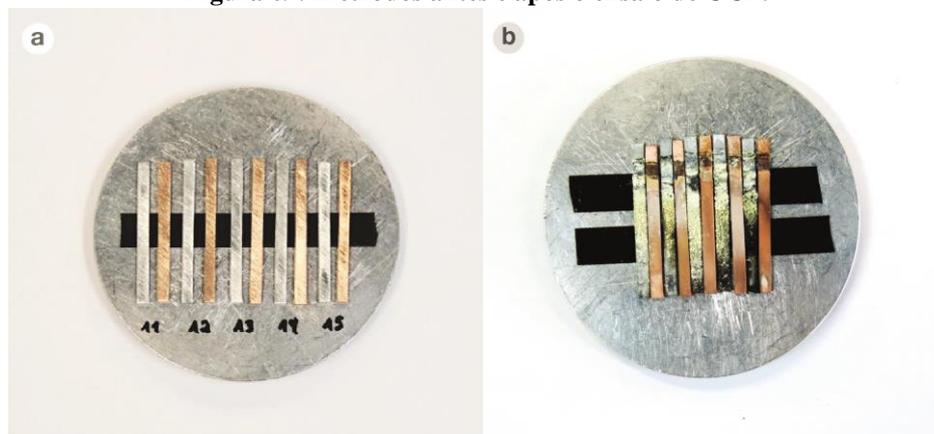
Em relação aos elementos Cu e Zn, estima-se que após os ensaios de caracterização eletroquímica, estes elementos correspondentes aos eletrodos poderão migrar para o suco, que atua como eletrólito. Por isso, conforme já elucidado no capítulo anterior, este ensaio

será replicado e rerepresentado com amostras de suco velho, suco em circuito aberto e suco em circuito fechado, em etapas seguintes do trabalho.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

A superfície dos eletrodos foi observada em MEV/EDS, antes e após o ensaio de OCP, em que os eletrodos ficaram imersos em suco de laranja, durante o período de 15 dias, conforme a Figura 43. A Figura 69 apresenta o aspecto dos mesmos eletrodos posicionados no suporte do MEV, antes e após este período de monitoramento.

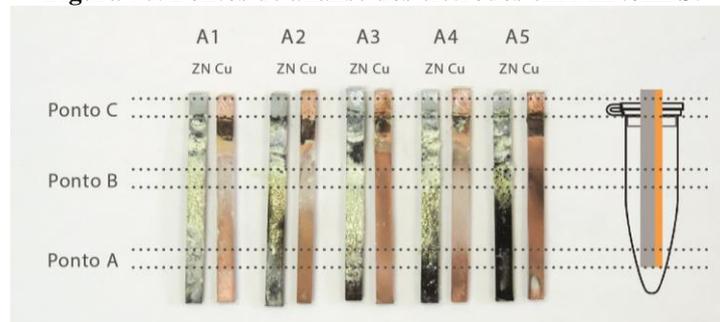
Figura 69: Eletrodos antes e após o ensaio de OCP.



a) Eletrodos antes do ensaio de OCP b) Eletrodos após o ensaio de OCP.
Fonte: Elaborado pela autora.

Os eletrodos foram analisados em três pontos diferentes: o ponto A, correspondente à extremidade inferior do eletrodo, que ficou completamente submersa no eletrólito; o ponto B, que corresponde à metade da altura da placa, onde se depositou a maior quantidade de material sobre o eletrodo; e o ponto C, referente à região de encaixe da placa na célula (Figura 70).

Figura 70: Pontos de análise dos eletrodos em MEV/EDS.



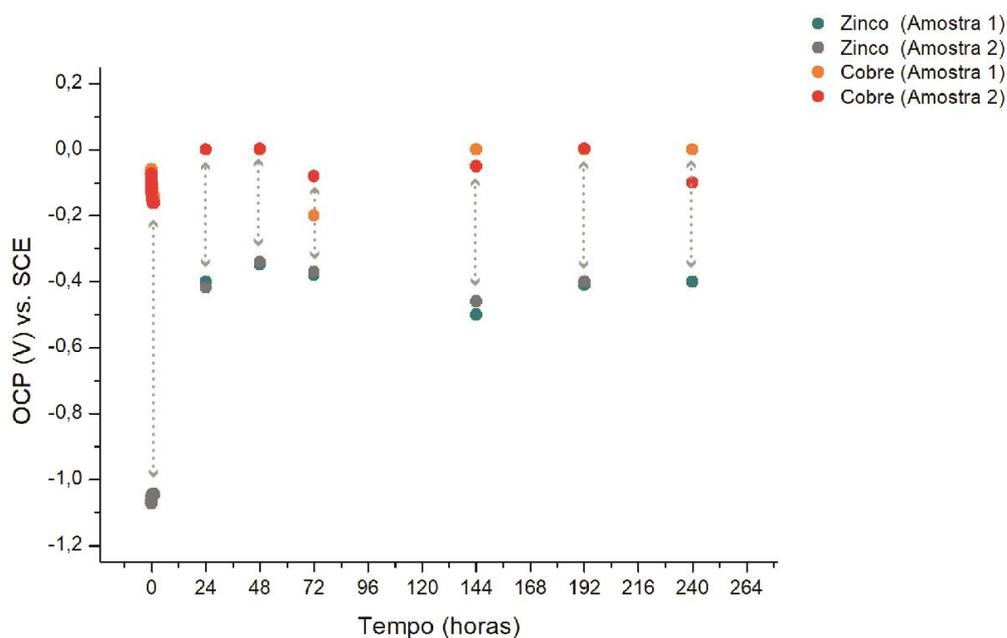
Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos por meio da análise da superfície das placas de zinco e cobre, estão apresentados na Figura 71 e no Apêndice A.

4.1.5 Potencial em Circuito Aberto dos Eletrodos

Conforme já elucidado na revisão bibliográfica, os valores de potencial das células e baterias na prática são sempre inferiores aos valores teóricos. Logo, teoricamente, o potencial de célula composta por eletrodos de zinco e cobre, em condições padrão, seria de 1,10 V (REDDY, 2011). Contudo, com base nos resultados obtidos neste ensaio, foi possível identificar a diferença de potencial entre os eletrodos de zinco e cobre imersos separadamente em suco de laranja como eletrólito, em condições reais de uso. Para isso, células foram montadas utilizando eletrodos de referência de calomelano saturado e monitoradas durante 264 horas. Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 3.

Gráfico 3: OCP dos eletrodos de zinco e cobre com eletrodo de referência.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na primeira hora de ensaio, a diferença média de potencial (ddp) entre os eletrodos de zinco e cobre, tendo como referência o eletrodo de calomelano saturado, foi de 0,9 V. Embora este potencial tenha se mantido estável na primeira hora de ensaio, houve uma queda a partir da segunda leitura realizada, depois de 24 horas. Entre a segunda e a última leitura, a diferença de potencial entre os eletrodos manteve-se estável, entre 0,3 V e 0,5 V. Esta queda inicial de potencial é comum devido ao primeiro contato entre as espécies envolvidas na reação.

A partir do Gráfico 3, também é possível visualizar que a placa de zinco foi o eletrodo que apresentou maior variação. Isso porque ele corresponde ao ânodo da célula, responsável pela semirreação de oxidação, liberando elétrons para a solução em que está imerso. Por isso, em relação ao eletrodo de cobre, responsável por receber os elétrons, o

zinco apresenta maior variação de potencial, devido à esta semirreação de oxidação, que resulta na corrosão do material e, por conseguinte, mais rápido ocorre o consumo das espécies ali envolvidas.

Conhecer estes valores é fundamental para estimar a quantidade de células necessárias para obter determinado potencial em uma bateria, via associação de células, bem como verificar o desempenho dos materiais separadamente em relação ao eletrólito e em relação ao tempo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS

4.2.1 Potencial em Circuito Aberto

As medições de OCP foram realizadas de acordo com as especificações das três variáveis determinadas, sendo elas: influência do tipo de fruto (variável 1); influência da redução do volume da célula (variável 2); e influência da degradação dos materiais (variável 3). Os valores obtidos em cada ensaio estão apresentados a seguir.

4.2.1.1 Variável 1: influência do tipo de fruto

Os valores de OCP obtidos em relação ao tipo de fruto estão apresentados na Tabela 10. Organizadas em colunas, as amostras A1, A2 e A3 correspondem à variedade de laranja Valência; as amostras B1, B2 e B3 referem-se à variedade Navelina; e as amostras C1, C2 e C3 correspondem à variedade Céu. Cada coluna corresponde a um fruto, sendo que foram analisados 3 frutos de cada uma das 3 qualidades. Ainda, de cada fruto, foram coletadas 3 amostras para verificação.

Tabela 10: Potencial em circuito aberto - Variável 1.

Tipo A			Tipo B			Tipo C		
A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
0,93	0,90	0,94	0,82	0,89	0,86	0,82	0,82	0,81
0,91	0,90	0,94	0,87	0,89	0,88	0,82	0,82	0,81
0,90	0,91	0,92	0,89	0,87	0,89	0,80	0,80	0,80

Fonte: Elaborado pela autora.

Medidos em temperatura de 25.4 °C e umidade de 53%, os valores de OCP apresentados na Tabela 10 demonstram que as células alimentadas com eletrólito obtido do fruto tipo A (Valência) obtiveram melhor desempenho, com OCP médio de 0,91 V. Enquanto as amostras do tipo B (Navelina) apresentaram em média 0,87 V, e as amostras

do tipo C (Céu) em média 0,81 V, com um desvio padrão médio de 0,047135. Além de demonstrar melhor desempenho em relação ao OCP, o tipo A (Valência) também apresentou o maior valor de condutividade elétrica em relação às demais, conforme exposto na etapa anterior.

4.2.1.2 Variável 2: influência da redução de volume da célula

Antes da medição de OCP, foi determinada a massa (g) das placas de zinco e cobre usadas como eletrodos nas 5 dimensões de células, apresentadas nas Figuras 40, 41 e 42. As células foram reduzidas proporcionalmente tanto em relação à dimensão de suporte, eletrodos e volume de eletrólito. A Tabela 11 apresenta os valores de massa (g) dos eletrodos utilizados em cada uma das 25 células monitoradas, sendo 5 células para cada volume, com desvio padrão médio de 0,139672. As amostras nomeadas como V1 correspondem às células alimentadas com o volume de 1,0 ml de eletrólito, com dimensão média de 26 mm x 3 mm x 1 mm; as amostras V2 com 0,8ml e dimensão média de 22 mm x 3mm x 1mm; as amostras V3 com 0,6 ml e dimensão média de 18mm x 3mm x 1mm; as amostras V2 com 0,4 ml e dimensão média de 14 mm x 3 mm x 1 mm; e as amostras V1 com 0,2 ml de eletrólito e dimensão média de 10 mm x 3 mm x 1 mm. O suco utilizado como eletrólito foi aquele que apresentou melhor condutividade elétrica na etapa de caracterização físico-química, o suco da laranja Valência.

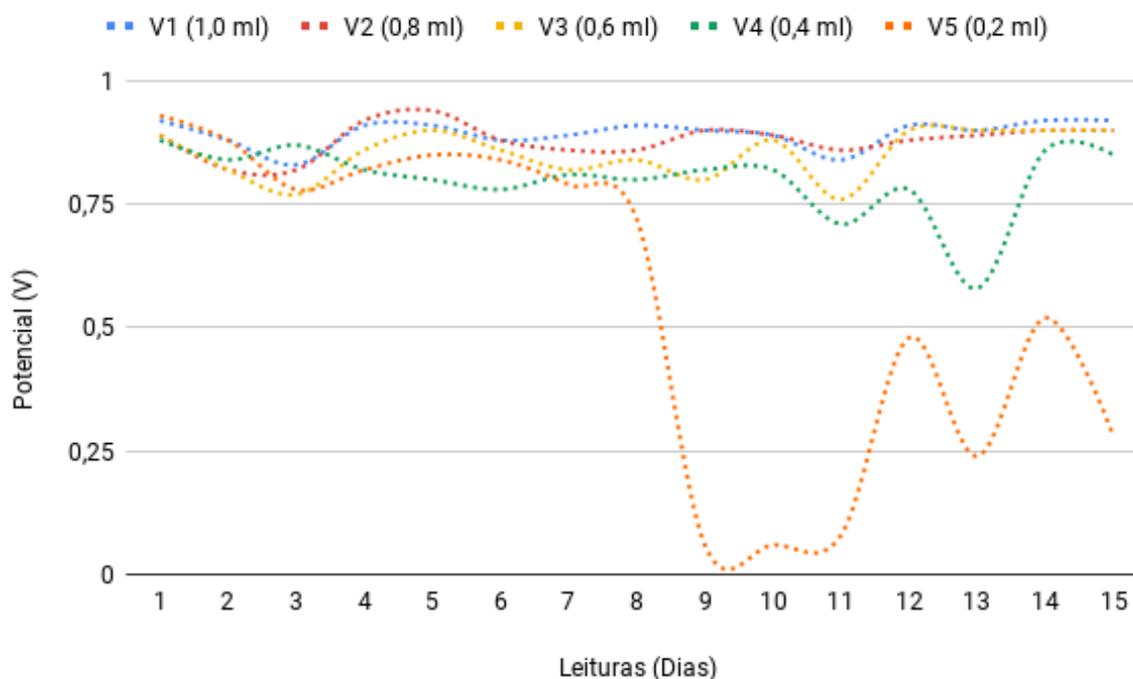
Tabela 11: Massa (g) dos eletrodos utilizados em cada célula - Variável 2.

	V1		V2		V3		V4		V5	
	Zn	Cu								
1	0,4945g	0,6542g	0,3933g	0,4937g	0,3742g	0,4675g	0,2315g	0,3021g	0,2265g	0,2957g
2	0,5022g	0,7721g	0,4072g	0,4935g	0,3802g	0,4748g	0,2480g	0,2787g	0,2165g	0,2935g
3	0,4930g	0,6471g	0,4019g	0,5221g	0,3637g	0,4149g	0,2489g	0,3579g	0,2180g	0,2879g
4	0,4969g	0,6798g	0,4238g	0,6169g	0,3745g	0,4293g	0,2463g	0,3386g	0,2130g	0,2590g
5	0,4935g	0,6202g	0,4122g	0,4906g	0,3576g	0,4336g	0,2342g	0,3130g	0,1876g	0,2615g

Fonte: Elaborado pela autora.

O desempenho médio de OCP das 25 células, preparadas em 5 volumes diferentes, está apresentado no Gráfico 4.

Gráfico 4: Potencial em circuito aberto - Variável 2.



Fonte: Elaborado pela autora.

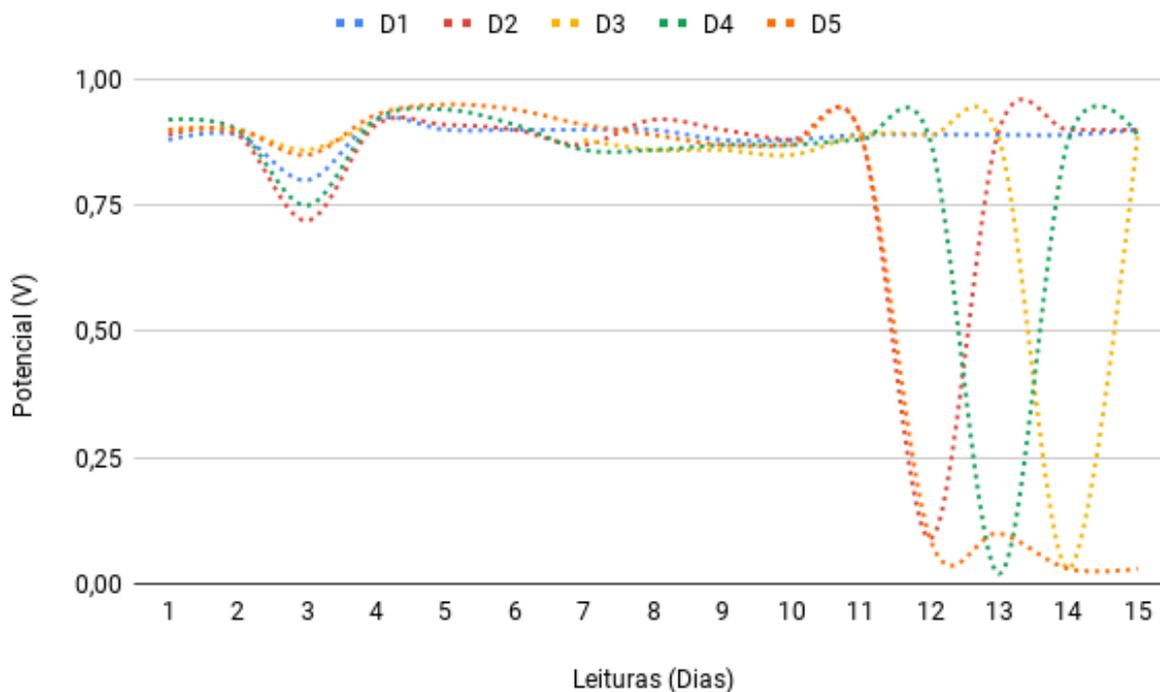
A partir do Gráfico 4, verifica-se que todas as amostras apresentaram em média o mesmo potencial na primeira leitura, 0,9 V. Porém, no decorrer do tempo, a amostra V5, que possui menor dimensão, teve seu potencial reduzido à zero a partir da nona leitura. Já a amostra V1, de maior dimensão, apresentou melhor desempenho e estabilidade, mantendo o potencial médio de 0,9 V até a última leitura realizada. As amostras V2 e V3 apresentaram maior instabilidade em relação à amostra V1, embora sutilmente. Já a amostra V4, apresenta maior instabilidade a partir da décima terceira leitura. Diante deste resultado, verifica-se que, apesar de todas as células apresentarem o mesmo potencial na primeira leitura, o volume de eletrólito interfere no potencial e na estabilidade das células com o decorrer do tempo, proporcionalmente ao volume de eletrólito utilizado. Embora, teoricamente, o volume dos materiais não interfira no potencial de uma célula ou bateria, verifica-se que, neste caso, a queda de desempenho potencial pode estar relacionada à volatilização do eletrólito aquoso, bem como ao consumo das espécies envolvidas na reação, aliado a provável a resistência interna gerada principalmente na interface entre eletrodos e eletrólito, conforme explica Reddy (2011), na Figura 18.

4.2.1.3 Variável 3: influência da degradação dos materiais

Para verificação da influência da degradação dos materiais, além dos valores de OCP, foram realizados outros ensaios com as mesmas amostras, sendo eles: determinação

de massa (g) dos eletrodos; análise dos eletrodos por MEV/EDS; pH; condutividade; e composição química (AAS) do eletrólito. O suco utilizado como eletrólito, também foi aquele que apresentou melhor condutividade elétrica na etapa de caracterização físico-química, o suco da laranja Valência. Quanto aos valores de OCP, o Gráfico 5 apresenta o desempenho das 5 células monitoradas durante 15 dias, em temperatura média de 25°C.

Gráfico 5: Potencial em circuito aberto - Variável 3.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir do Gráfico 5, verifica-se que o desempenho de OCP das 5 células manteve o mesmo padrão. O potencial das células apresentou maior estabilidade até a décima leitura, correspondente ao décimo dia de monitoramento. A partir da décima primeira leitura passou a apresentar instabilidade, variando entre 0,9 V e 0,0 V, com exceção da amostra D1. Esta instabilidade pode estar relacionada com a degradação das espécies envolvidas na célula ou com algum fator de resistência interna (Figura 18).

Para subsidiar esta análise, foi mensurada a massa (g) inicial de cada eletrodo utilizado na montagem das células, antes e após os 15 dias de OCP. Estes valores de massa (g) inicial e final dos eletrodos são apresentados na Tabela 12, com desvio padrão médio de 0,138114, bem como o percentual de alteração na massa de cada eletrodo utilizado nas 5 células.

Tabela 12: Massa (g) dos eletrodos - Variável 3.

Amostra	Massa inicial (g)		Massa final (g)		Redução de massa (%)	
	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu
D1	0,5024g	0,7801g	0,4904g	0,7766g	2,38%	0,44%
D2	0,4958g	0,7083g	0,4826g	0,7059g	2,66%	0,33%
D3	0,5078g	0,7975g	0,4854g	0,7946g	4,41%	0,36%
D4	0,5070g	0,7879g	0,4963g	0,7820g	2,11%	0,74%
D5	0,4994g	0,7377g	0,4917g	0,7361g	1,54%	0,21%

Fonte: Elaborado pela autora.

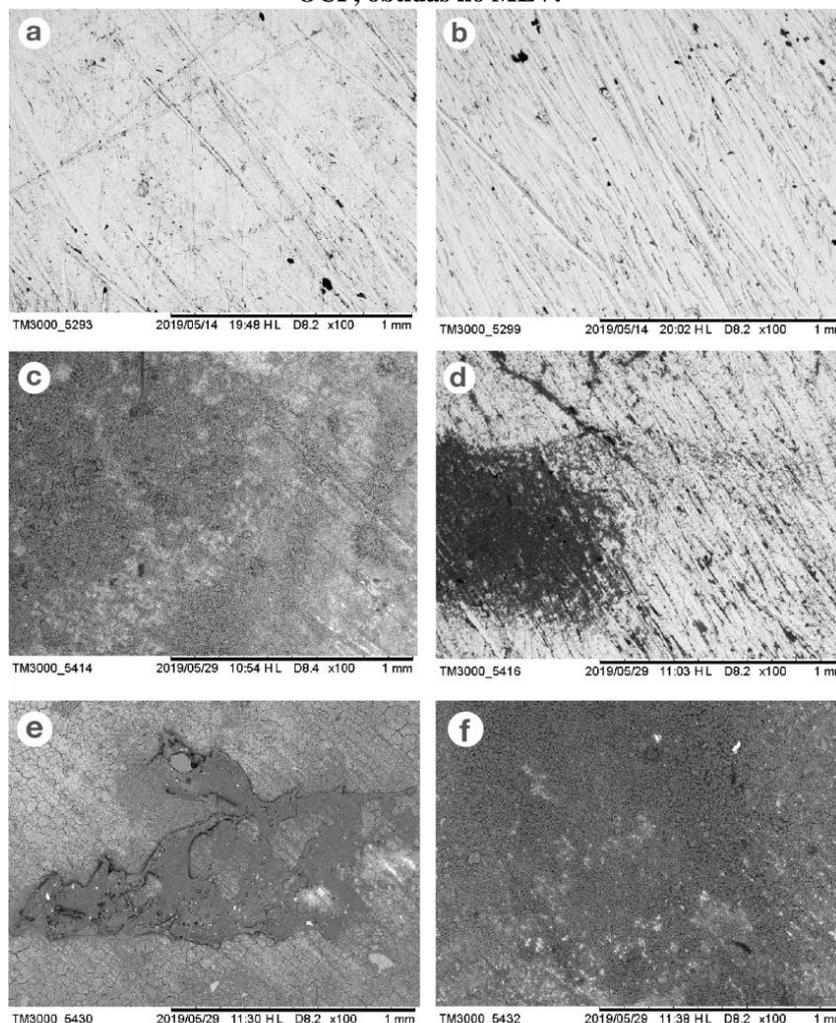
Considerando a massa inicial e final dos eletrodos, identifica-se uma redução média de 2,62% na massa dos eletrodos de zinco e 0,41% na massa dos eletrodos de cobre. Conforme já mencionado, a expressiva diminuição de massa nos eletrodos de zinco ocorre devido à semirreação de oxidação, em que o ânodo libera elétrons para a solução do eletrólito, enquanto nos eletrodos de cobre ocorre a semirreação de redução, que consiste no recebimento de elétrons pelo cátodo. Esta variação de massa confirma o processo de corrosão nos eletrodos, consequência do processo de conversão de energia química em energia elétrica, por meio da reação eletroquímica redox. Bem como, é possível relacionar a perda de massa dos eletrodos com o desempenho de OCP das células. Isso porque, a amostra D5, que obteve o pior desempenho em relação ao OCP, também demonstrou o menor percentual de redução de massa no eletrodo de zinco. Enquanto as amostras D1, D2, D3 e D4, apesar de demonstrarem oscilação no potencial, ainda gravavam 1,5 V na última leitura realizada e obtiveram maiores percentuais de redução de massa nos eletrodos. Desta forma, estima-se que o percentual de corrosão do zinco está relacionado à eficiência deste material atuando como ânodo na célula.

De maneira complementar, as imagens obtidas no MEV foram tabuladas juntamente com os dados obtidos em EDS, nos três pontos de cada amostra. Estes dados estão apresentados na íntegra no Apêndice A. Contudo, tendo em vista que as amostras D1 e D5 apresentaram maior variação de desempenho em relação às demais, tanto nos resultados de OCP, como na variação de massa (g), os dados obtidos em MEV e EDS dos eletrodos usados nestas amostras foram selecionados para análise mais detalhada a seguir.

A Figura 71 ilustra a alteração ocorrida na superfície dos eletrodos das amostras D1 e D5, tendo como foco o ponto A (Figura 70), que consiste na parte inferior das placas, que ficaram totalmente imersas no eletrólito, durante o período de 15 dias, para medições de

OCP. As imagens 71a e 71b referem-se aos eletrodos novos, apenas lixados, visando aumentar sua superfície de contato. Enquanto as imagens 71c e 71d referem-se aos eletrodos de zinco e cobre da amostra D1, após realizado o ensaio de OCP por 15 dias. E as imagens 71e e 71f referem-se aos eletrodos de zinco e cobre da amostra D5, também depois de realizado o ensaio de OCP por 15 dias.

Figura 71: Imagens dos eletrodos de zinco e cobre antes e após teste de imersão e monitoramento de OCP, obtidas no MEV.



a) Zinco antes da reação b) Cobre antes da reação c) Zinco da amostra D1 após OCP d) Cobre da amostra D1 após OCP e) Zinco da amostra D5 após OCP f) Cobre da amostra D5 após OCP

Fonte: Elaborado pela autora.

É válido ressaltar que os dados obtidos em EDS permitem uma análise mais qualitativa do que quantitativa, referente à precisão dos elementos identificados. Portanto, esta análise de dados obtidos em EDS foi realizada de forma comparativa, considerando os valores anteriores e posteriores ao ensaio de OCP, tendo como foco a superfície dos eletrodos usados nas amostras D1 e D5, que apresentaram o melhor e o pior desempenho no

ensaio de OCP, respectivamente. Na Tabela 13 são apresentados os elementos identificados nos eletrodos da amostra D1, que obteve o melhor desempenho de OCP.

Tabela 13: Dados obtidos no EDS dos eletrodos usados na amostra D1, antes e após o ensaio de OCP.

Elemento	Zinco (Zn)		Cobre (Cu)	
	Antes	Após OCP	Antes	Após OCP
	Peso (%)			
Alumínio	2.270	3.335	-	-
Bromo	-	-	0.826	-
Carbono	11.314	-	9.506	-
Cobre	-	-	87.520	64.302
Fósforo	-	1.723	-	-
Oxigênio	3.372	49.872	1.715	14.089
Potássio	-	2.184	-	0.667
Silício	-	-	0.433	-
Zinco	83.044	42.885	-	20.943

Fonte: Elaborado pela autora.

Para subsidiar a análise comparativa, a Tabela 14 apresenta os elementos identificados nos eletrodos da amostra D5, que obteve o pior desempenho de OCP.

Tabela 14: Dados obtidos no EDS dos eletrodos usados na amostra D5, antes e após o ensaio de OCP.

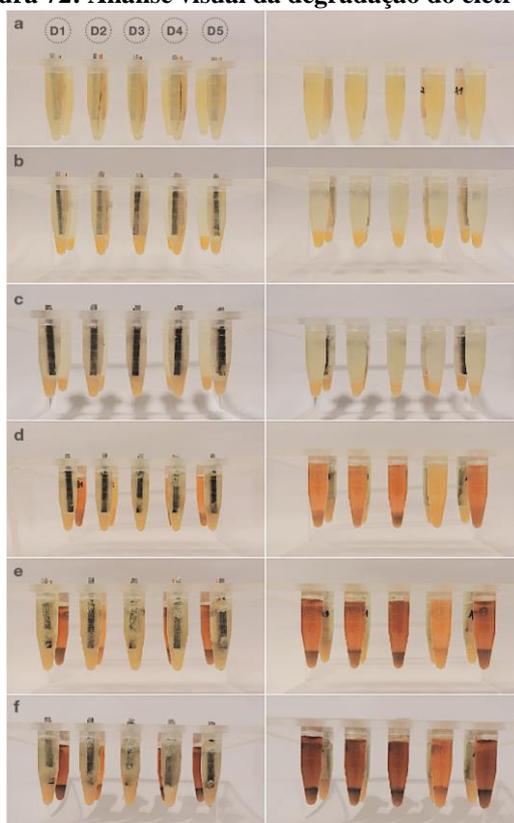
Elemento	Zinco (Zn)		Cobre (Cu)	
	Antes	Após OCP	Antes	Após OCP
	Peso (%)			
Alumínio	0.474	1.224	1.641	-
Cálcio	-	-	0.487	-
Carbono	9.242	-	20.953	-
Cobre	-	-	71.959	1.374
Oxigênio	2.047	51.090	4.612	49.312
Potássio	-	1.167	-	4.017
Silício	-	0.774	0,349	-
Zinco	88.237	45.745	-	45.297

Fonte: Elaborado pela autora.

Ao comparar as amostras D1 e D5, a partir das Tabelas 13 e 14, verifica-se maior discrepância de valores percentuais nos eletrodos de cobre, destacados nas tabelas. Os elementos identificados no eletrodo de cobre da amostra D1 convergem com os valores obtidos também nas outras amostras (D2, D3 e D4), apresentadas no apêndice A. Quanto à amostra D5, embora tenha apresentado um percentual maior de potássio, elemento presente no suco de laranja, em comparação à amostra D1, observa-se uma expressiva redução no percentual de cobre e aumento no percentual de oxigênio e de zinco na superfície do eletrodo. Isso pode ser resultado de uma reação paralela na interface entre eletrodo e eletrólito, resultando no depósito de espécies presentes no suco, na superfície do eletrodo, limitando o contato entre o eletrodo e o eletrólito, ocasionando o aumento da resistência interna na célula. Justificando, assim, o menor desempenho e maior instabilidade da amostra D5 em relação à D1.

Outro fator observado durante o período de monitoramento de OCP foi o aspecto visual das células em relação ao tempo. A Figura 72 apresenta os registros realizados, sendo que a primeira coluna corresponde aos tubos com eletrodos e eletrólito (amostras D1, D2, D3, D4, D5), e a segunda coluna corresponde aos tubos somente com suco, sem eletrodos.

Figura 72: Análise visual da degradação do eletrólito.



a) Leitura 1 b) Leitura 3 c) Leitura 5 d) Leitura 7 e) Leitura 9 f) Leitura 11.

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da Figura 72, foi possível verificar visualmente o processo de degradação das amostras durante os 15 dias de monitoramento de OCP, tabulados no Gráfico 5. Observa-se que a partir da terceira leitura, se iniciou o processo de decantação do suco e, portanto, houve variação na superfície de contato e na quantidade de espécies disponíveis para reação na interface entre eletrodos e eletrólito. Isto pode estar relacionado com a oscilação de potencial verificada na medição de OCP, também na terceira leitura. Já a partir da nona leitura, observa-se o escurecimento da coloração do suco, sendo que foi a partir da décima leitura que o potencial das células passou a oscilar com maior intensidade e reduzir consideravelmente.

Ainda, a partir das amostras apresentadas na Figura 72, foi realizada a medição de pH e condutividade elétrica dos sucos em diferentes estágios. A Tabela 15 apresenta os valores identificados, sendo que: o suco novo corresponde ao suco *in natura*, obtido no início da realização do ensaio de degradação; o suco velho corresponde ao suco que foi mantido por 15 dias sem eletrodos; e o suco em circuito aberto refere-se ao suco mantido em contato com eletrodos durante os 15 dias, em circuito aberto. Tanto o suco velho, como o suco em circuito aberto, foram mantidos sob as mesmas condições durante os 15 dias de monitoramento de OCP, em temperatura média de 25 °C.

Tabela 15: Valores de pH e condutividade elétrica dos sucos novo, velho e em circuito aberto.

Amostra	pH	Temperatura	Condutividade	Temperatura
Suco novo	3,76	22.7 °C	3.88 mS/cm	22.5 °C
Suco velho	4,18	22.6 °C	5.32 mS/cm	22.5 °C
Suco circuito aberto	5,06	25.7 °C	6.35 mS/cm	22.5 °C

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da Tabela 15 observa-se um aumento nos valores de pH e de condutividade elétrica entre o suco novo e o suco velho, ou seja, após os 15 dias, a condutividade do suco aumentou mesmo não estando em contato com os eletrodos. Este resultado indica a possibilidade de uso também do suco velho como eletrólito, reforçando a hipótese de utilização de sucos que seriam considerados resíduos como matéria-prima para atuar como eletrólito em baterias. Outro fator observado, foi o aumento de pH e condutividade também entre o suco velho e o suco usado na célula com eletrodos em circuito aberto. Essa alteração pode estar relacionada com as semirreações que ocorrem entre eletrodo e eletrólito, mesmo em uma célula em circuito aberto.

Além disso, também foi verificada a composição química do suco novo, suco velho e suco em circuito aberto. Conforme já elucidado, este ensaio foi realizado a partir de uma Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), em triplicata, tendo como foco quantificar os elementos K, Na, Cu e Zn. A Tabela 16 apresenta os valores identificados a partir da média obtida de cada elemento.

Tabela 16: Composição elementar dos sucos novo, velho e usado em circuito aberto, obtida por AAS.

Amostra	Cobre (Cu)		Potássio (K)		Sódio (Na)		Zinco (Zn)	
	mg/L	SD*	mg/L	SD*	mg/L	SD*	mg/L	SD*
Suco novo	<LD	-	261,20	0,62	0,94	0,0076	<LD	-
Suco velho	<LD	-	224,60	2,10	0,71	0,0046	1,52	0,00
Suco circuito aberto	3,75	0,0015	257,60	0,74	0,76	0,0010	478,40	1,28
LD**(mg/L)	0,00455	-	-	-	-	-	0,00875	-

* Desvio padrão **Limite de detecção do equipamento.

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir deste resultado, foi verificado o surgimento dos elementos Zn e Cu no suco utilizando na célula em circuito aberto, tais elementos não foram identificados no suco novo, portanto, estima-se que o Zn e o Cu migraram dos eletrodos para o suco, usado como eletrólito. Em relação ao suco velho, embora não tenha sido identificado Cu em sua composição, houve o surgimento de Zn, mesmo que em pequena quantidade. Já os elementos K e Na, não apresentaram alterações significativas nas três amostras. Na caracterização realizada por Turra et al. (2003), exposta na Tabela 6, o suco *in natura* orgânico apresentou 1540 mg/L de K, 0,77 mg/L de Na e 0,381 mg/L de Zn. Já o suco *in natura* convencional apresentou 1570 mg/L de K, 0,72 mg/L de Na e 0,316 mg/L de Zn. Embora ambos os ensaios tenham quantificado os elementos em mg/L, verificam-se divergências entre os valores. Enquanto os valores de Na estão similares, os valores de K e de Zn apareceram em maior quantidade no estudo de referência. Esta variação pode estar relacionada às diferentes técnicas utilizadas para realização dos ensaios, já que a caracterização realizada por Turra et al. (2003) foi por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).

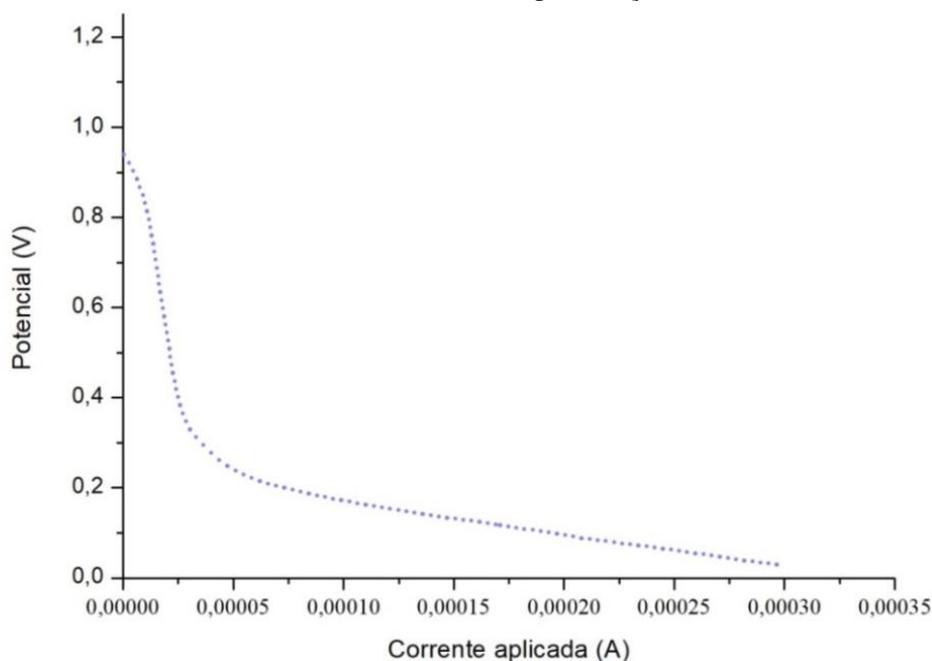
Na próxima etapa, serão apresentados os resultados dos ensaios de Voltametria Linear e Curva Galvanostática de Descarga com o objetivo de identificar a faixa de corrente

em que as células atuam e, com isso, estimar o desempenho potencial destas células em relação ao tempo em um processo de descarga.

4.2.4 Voltametria Linear

Com base no resultado do ensaio de polarização, apresentado no Gráfico 6, foi observado o possível pico máximo de corrente (I) da célula, na faixa de $47\mu\text{A}$. A partir deste ensaio, também foi possível verificar que o potencial nominal da célula iniciou em 0,95 V e reduziu gradativamente até $\sim 0,2$ V, possível potencial de corte da célula. É válido ressaltar que o valor de potencial inicial da célula corrobora com os valores medidos tanto com eletrodo de referência, no Gráfico 3, como com os valores de OCP da Tabela 10.

Gráfico 6: Curva de polarização.



Fonte: Elaborado pela autora.

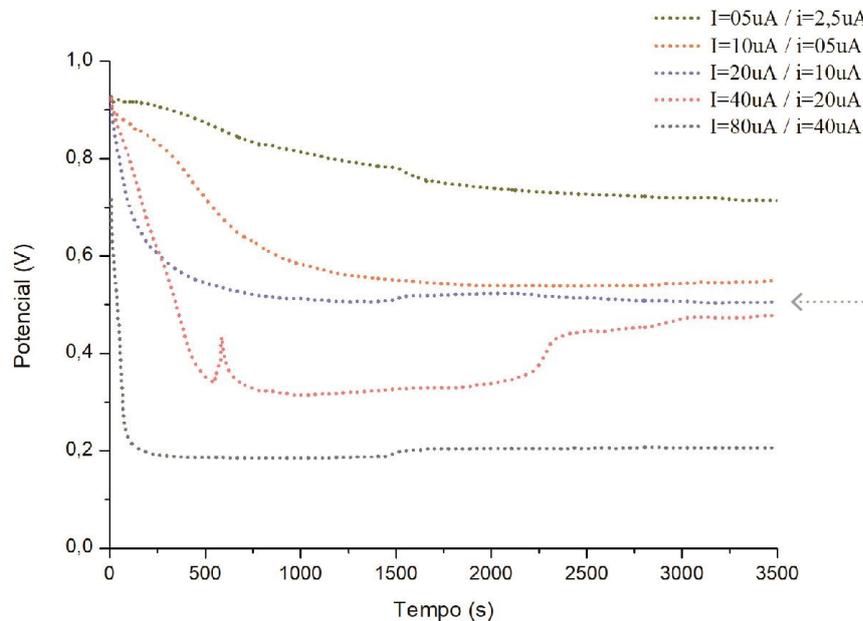
Este resultado subsidiou a definição da corrente a ser aplicada no ensaio galvanostático seguinte. Além do pico de corrente absoluta (I) identificado na polarização, é necessário considerar a densidade desta corrente (i), já que esta permite a replicabilidade do ensaio em amostras de diferentes dimensões, pois considera a corrente absoluta (I) e a área exposta dos eletrodos. Desta forma, considerando o pico de corrente ($I = 47\ \mu\text{A}$) e a área dos eletrodos ($1,13\ \text{cm}^2$) da polarização, foi possível calcular a densidade de corrente a ser utilizada no próximo ensaio de curva galvanostática de descarga ($i = 47\ \mu\text{A} / 1,13\ \text{cm}^2 = 41,6\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$), tendo em vista que o volume da célula e a área dos eletrodos seriam diferentes.

4.2.5 Curva Galvanostática de Descarga

A partir da densidade de corrente (i) identificada na polarização ($i = 41,6 \text{ cm}^2$), foi possível determinar então a corrente absoluta (I) de aplicação para a curva galvanostática de descarga, também chamada de cronopotenciometria. Desta forma, considerando a área dos eletrodos utilizados neste ensaio (2 cm^2), foi definida a corrente (I) a ser aplicada ($I = 41,6 \text{ cm}^2 \cdot 2 \text{ cm}^2 = 83,2 \text{ } \mu\text{A}$).

O valor de $83,2 \text{ } \mu\text{A}$ foi arredondado para $80 \text{ } \mu\text{A}$, porém, ao aplicar $80 \text{ } \mu\text{A}$, a curva apresentou uma queda abrupta, por isso, novas amostras foram caracterizadas com o intuito de analisar o comportamento da célula com correntes menores, sendo reduzidas sempre pela metade: $40 \text{ } \mu\text{A}$, $20 \text{ } \mu\text{A}$, $10 \text{ } \mu\text{A}$ e $5 \text{ } \mu\text{A}$, (Gráfico 7).

Gráfico 7: Ensaio de cronopotenciometria com diferentes correntes aplicadas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Embora todas as células tenham iniciado em $0,9 \text{ V}$, foi possível identificar maior estabilidade entre as faixas de corrente $I = 10 \text{ } \mu\text{A} / i = 5 \text{ } \mu\text{A}$ e $I = 20 \text{ } \mu\text{A} / i = 10 \text{ } \mu\text{A}$, onde o potencial nominal das células estabilizou na faixa de $0,6 \text{ V}$, após 1.500 segundos de ensaio, que corresponde a 25 minutos. Para subsidiar esta análise, na Figura 46, Reddy (2011), explica que os valores de correntes variam de acordo com a demanda de cada aplicação, ou seja, cada dispositivo a ser alimentado pela célula ou bateria irá demandar correntes diferentes para funcionamento. Por outro lado, tendo em vista a necessidade de definir um padrão de valor de corrente a ser submetida nos próximos ensaios, foi definido como parâmetro a densidade de corrente que apresentou maior estabilidade $i = 10 \text{ } \mu\text{A}$, conforme destacado com uma seta no Gráfico 7.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA

Após a caracterização de células individualmente, neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização eletroquímica de baterias, via associação de células em série, permitindo analisar e comparar a sua curva de descarga com as baterias comerciais de 1,5 V, modelos LR03, LR3 e SR62 (IEC, 2001).

4.3.1 *Potencial em Circuito Aberto*

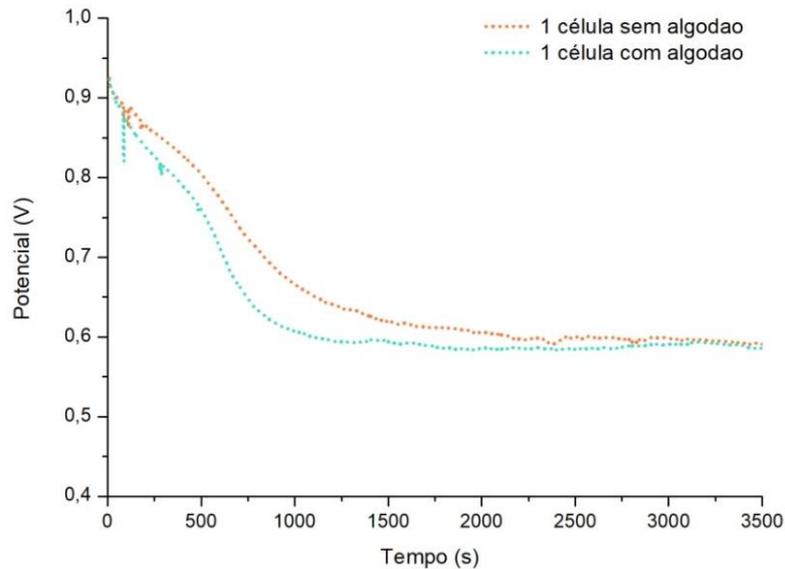
A bateria desenvolvida como protótipo inicial (Figura 51), composta por 16 células associadas em série, foi alimentada com 0,1 ml de suco em cada célula, totalizando 1,6 ml de suco. Cada célula da bateria apresentou o desempenho de OCP na faixa de 0,9 V e, ao associar as 16 células em série, a bateria forneceu 13,28 V, em temperatura média de 25 °C. Teoricamente, o potencial de cada célula é somado ao associá-las em série, porém, quase sempre ocorrem perdas devido à resistência dos materiais envolvidos. Com base neste resultado, os ensaios seguintes foram realizados utilizando as microbaterias apresentadas na Figura 52, com 1, 2 e 3 células associadas em série, objetivando alcançar o potencial nominal de 1,5 V, delimitado nesta pesquisa.

4.3.2 *Curva Galvanostática de Descarga*

A primeira variável considerada neste ensaio foi a influência do uso do algodão como separador. Para isso, foram montadas duas baterias, sendo uma com 0,3g de algodão entre os eletrodos, e outra sem nenhum material atuando como separador. Ambas as baterias foram compostas por eletrodos de 5 mm x 6 mm x 1 mm e alimentadas com 0,2 ml de eletrólito. Nesta fase de ensaios, foi utilizada como parâmetro de descarga a mesma densidade de corrente utilizada nos ensaios anteriores ($i = 10 \mu\text{A}$), durante 3.500 segundos, em temperatura média de 25 °C. No Gráfico 8 é apresentado o desempenho das células com e sem algodão, que demonstraram o mesmo padrão de comportamento. Portanto, o uso do algodão como separador passou a ser incorporado nos ensaios posteriores.

O algodão, além de evitar o contato físico entre os eletrodos, absorve e distribui o suco na célula aumentando sua superfície de contato. Desta forma, foi verificado que ao utilizar o algodão é possível reduzir a quantidade de suco depositado em cada célula, incorporando o 3º requisito proposto no Quadro 2, que consiste no uso mínimo e apropriado de materiais (PLATCHECK, 2012). Além disso, é considerado um material natural de fácil descarte, que enquadra-se no 6º requisito proposto no Quadro 1, que sugere projetar de maneira a evitar o uso de materiais de consumo tóxicos e danosos (MANZINI; VEZZOLI, 2016).

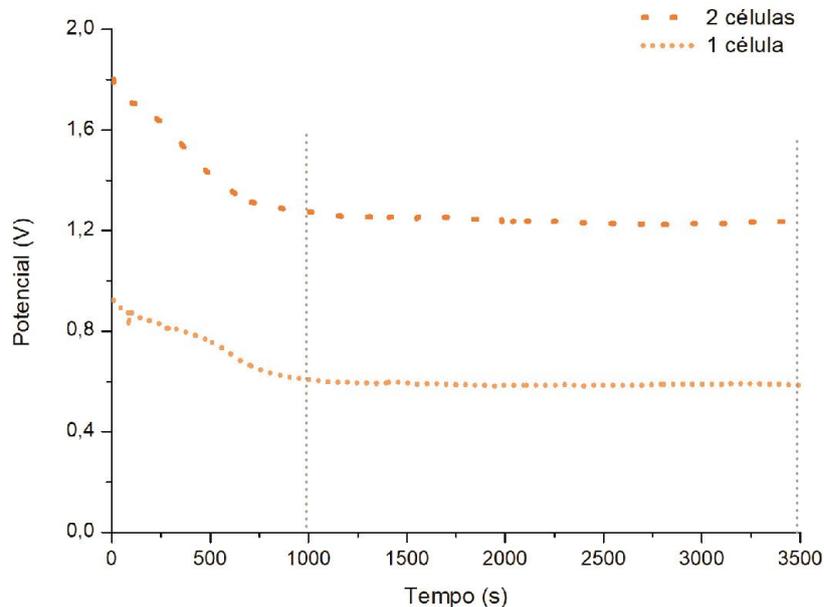
Gráfico 8: Desempenho potencial das baterias com e sem algodão, sob corrente de $10 \mu\text{A}$, em 25°C .



Fonte: Elaborado pela autora.

A segunda variável considerada foi a associação de 2 células em série, objetivando validar, de forma experimental, a soma dos potenciais de cada célula. Bem como, verificar possíveis perdas devido à resistência dos materiais. Utilizando os mesmos parâmetros que o ensaio anterior, as baterias foram preparadas com eletrodos de $5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, $0,3 \text{ g}$ de algodão como separador e alimentadas com $0,2 \text{ ml}$ de eletrólito, cada célula. O Gráfico 9 demonstra que ambas as baterias reproduziram o mesmo padrão de descarga, sendo que a bateria composta por 1 célula iniciou em $0,9 \text{ V}$, enquanto a bateria de 2 células iniciou em $1,8 \text{ V}$, confirmando a soma dos potenciais sem perdas consideráveis inicialmente.

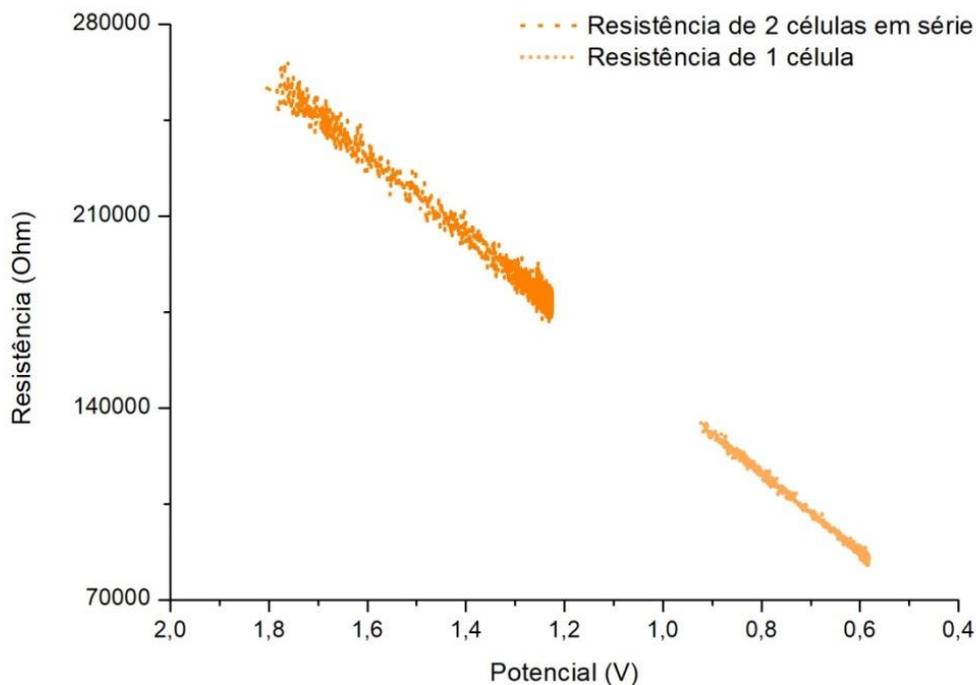
Gráfico 9: Desempenho potencial das baterias com 1 e 2 células em série, sob corrente de $10 \mu\text{A}$, em 25°C .



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir deste resultado, foi verificado que embora a bateria de 2 células inicie com o potencial de 1,8 V, a partir de ~800 segundos este potencial cai para 1,3 V. Assim sendo, tendo em vista que o objetivo desta pesquisa é desenvolver uma bateria capaz de gerar 1,5 V nominal, os ensaios seguintes, apresentados a partir do Gráfico 11, foram realizados com 3 células associadas em série, visando aumentar seu potencial nominal de atuação. Antes disso, outro aspecto observado em relação à associação de 2 células, foi o aumento da resistência interna ao associá-las em série. Nesse sentido, o Gráfico 10 demonstra que o aumento da resistência (Ω) é proporcional ao aumento potencial (V) das células.

Gráfico 10: Resistencia (Ω) de 1 e 2 células associadas em série, sob corrente de 10 μ A, em 25 °C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após verificar a possibilidade de uso do algodão como separador e a associação de células em série, para os ensaios seguintes, foi considerada como variável o uso de suco velho como eletrólito. Conforme já explanado na etapa de seleção e preparação de materiais, as amostras de suco velho foram preparadas a partir do envelhecimento do suco novo, mantido em temperatura média de 25 °C, durante 15 dias em um béquer semiaberto. Estas amostras, após 15 dias nestas condições, já apresentavam forte odor característico de alimentos considerados estragados ou inaptos para consumo. Na Figura 73, é possível visualizar a coloração das amostras de suco novo e suco velho, utilizados nas baterias.

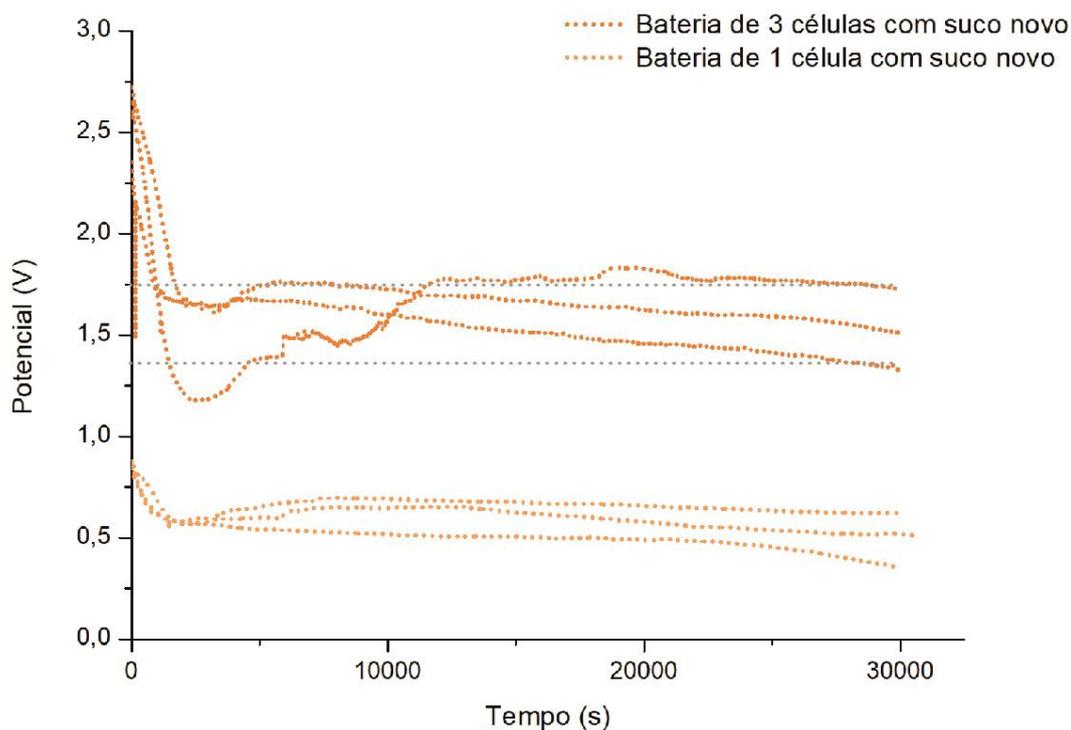
Figura 73: Aspecto visual dos sucos novo e velho.



a) Amostras de suco novo b) Amostras de suco velho
Fonte: Elaborado pela autora.

Os ensaios seguintes foram realizados em triplicata, com baterias compostas por 1 e 3 células, utilizando amostras de suco novo e suco velho como eletrólito. Com o intuito de estimar o tempo de duração das baterias, estas foram submetidas a $10 \mu\text{A}$ como densidade de corrente constante, durante 30.000 segundos, correspondente à 8h33min, tempo limite para utilização do equipamento. O desempenho das baterias com 1 e 3 células associadas em série, alimentadas com suco novo, está apresentado no Gráfico 11. Conforme as marcações realizadas diretamente no gráfico, foi verificado que as baterias de suco novo estabilizaram na faixa entre 1,4 V e 1,8 V.

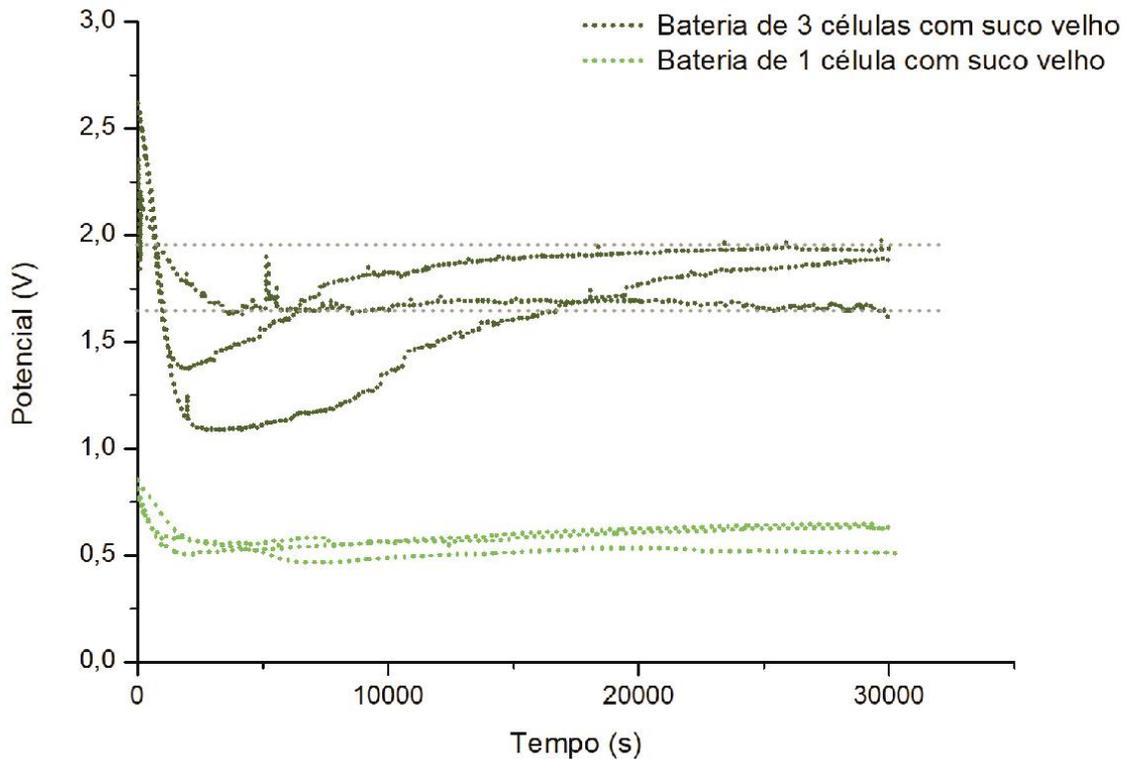
Gráfico 11: Potencial (V) das baterias de 1 e 3 células, com suco novo, sob corrente de $10 \mu\text{A}$, em 25°C .



Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nos mesmos parâmetros utilizados para a descarga de baterias com suco novo, foram caracterizadas novas baterias com 1 e 3 células associadas em série, alimentadas com suco velho (Gráfico 12). As marcações realizadas diretamente no gráfico indicam que as baterias de suco velho estabilizaram na faixa entre 1,7 V e 1,9 V.

Gráfico 12: Potencial (V) das baterias de 1 e 3 células, com suco velho, sob corrente de 10 μ A, em 25 °C.

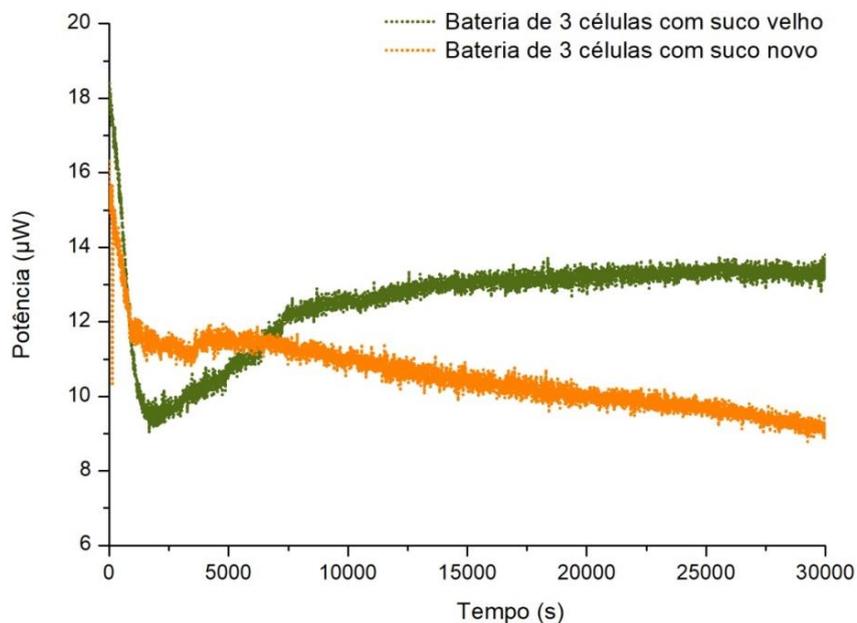


Fonte: Elaborado pela autora.

O desempenho das baterias alimentadas com suco novo (Gráfico 11) e com suco velho (Gráfico 12) demonstra que ambas possuem potencial e padrão de descarga similar, tornando viável a utilização dos sucos novo e velho como eletrólitos. Bem como, ao associar 3 células em série, ambas as baterias possuem potencial nominal correspondente às baterias LR03, R03 e SR62, na faixa de 1,5 V, durante pelo menos 30.000 segundos, tempo total de duração dos ensaios.

A partir dos Gráficos 11 e 12, também foi verificado que no decorrer dos ensaios, as baterias alimentadas com suco novo demonstraram um padrão decrescente em comparação às baterias alimentadas com suco velho. Este padrão pode ser observado também nos Gráficos 13 e 14, que apresentam a potência (W) e a capacidade de descarga (Ah) das baterias.

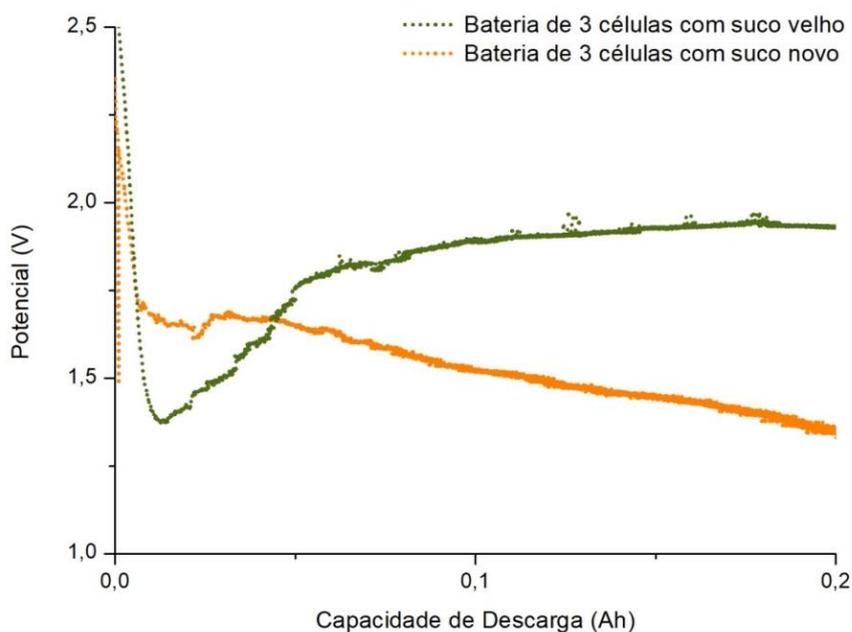
Gráfico 13: Potência (μW) das baterias de 3 células, com suco novo e velho, sob corrente de $10\ \mu\text{A}$, em $25\ ^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Foi verificada também a capacidade de descarga das baterias com suco novo e com suco velho, que corresponde à quantidade total de eletricidade envolvida na reação eletroquímica, neste caso, expressa em Ampères-hora (Ah). O Gráfico 14 reitera o mesmo padrão de desempenho que o gráfico anterior, em que o suco velho apresenta melhor desempenho e estabilidade em relação ao padrão decrescente do suco novo.

Gráfico 14: Capacidade de Descarga (Ah) das baterias de 3 células, com suco novo e velho, sob corrente de $10\ \mu\text{A}$, em $25\ ^\circ\text{C}$.

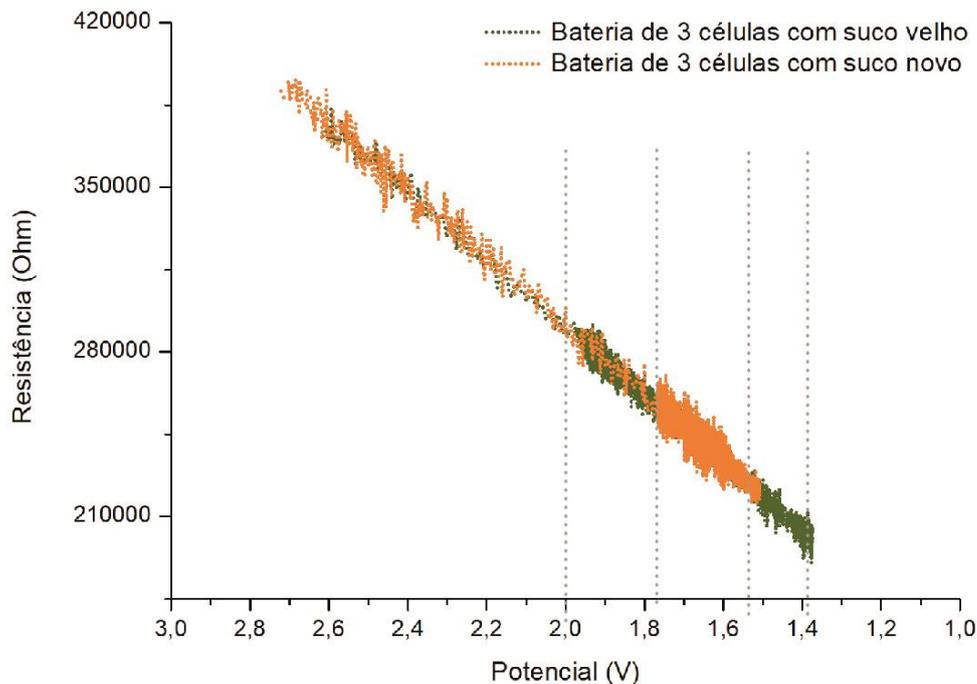


Fonte: Elaborado pela autora.

A partir destes resultados, identificou-se a necessidade da realização de ensaios durante um maior período de tempo, em futuros trabalhos, tanto para melhor compreensão deste padrão de comportamento do suco novo em relação ao suco velho, bem como para verificar o potencial de corte das baterias de 3 células, tendo em vista que ao final dos 30.000 segundos de ensaio o desempenho das baterias ainda se mantinha estável.

De maneira complementar, foram observados também os valores de resistência das baterias alimentadas com suco novo e com suco velho, apresentados no Gráfico 15. A partir dos dados obtidos, foi verificada uma maior faixa de resistência entre 1,4 V e 2,0 V na bateria com suco velho, e entre 1,5 V e 1,8 V na bateria com suco novo, conforme marcações realizadas diretamente no Gráfico 15.

Gráfico 15: Resistência (Ω) das baterias com 3 células, com suco novo e suco velho, sob corrente de $10 \mu\text{A}$, em 25°C .



Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nesta sequência de ensaios galvanostáticos, destaca-se que o suco velho demonstrou potencial ainda superior ao suco novo, reforçando a possibilidade de uso desta matéria-prima, considerada rejeito pela indústria, varejo e consumidores, como uma alternativa eficaz no processo de conversão de energia química em energia elétrica, corroborando com os requisitos de Ecodesign, expostos no Quadro 1 e 2.

Além dos resultados obtidos a partir das medições de OCP e dos ensaios galvanostáticos, a seguir são apresentados os resultados dos experimentos realizados com LEDs.

4.3.3 Experimentos com LEDs

Embora os ensaios galvanostáticos permitam determinar diversos parâmetros capazes de simular condições específicas de descarga de uma bateria, os experimentos com LEDs foram importantes para verificar na prática o desempenho dos materiais selecionados para o estudo, contribuindo para a análise e discussão dos resultados a fim de responder ao objetivo proposto pela presente pesquisa.

4.3.3.1 Experimento 1

No experimento 1, os materiais usados na “bateria A” foram submetidos a uma bateria em circuito fechado por 15 dias e, depois deste período, foram caracterizados a partir dos seguintes ensaios: determinação de massa (g) e análise de superfície dos eletrodos em MEV/EDS; pH, condutividade e caracterização química por AAS do eletrólito. Os resultados obtidos em cada ensaio estão apresentados abaixo, nesta sequência.

A determinação de massa (g) dos eletrodos foi realizada antes e depois dos mesmos passarem por um processo de lavagem. Isso porque foi verificado que ocorre uma expressiva deposição de espécies presentes no suco, na superfície dos eletrodos. Assim sendo, a Tabela 17 apresenta os valores de massa (g), com desvio padrão médio de 0,73253, dos eletrodos utilizados nas 3 células que compuseram a “bateria A”, em três estágios: antes de serem aplicados na bateria; após serem retirados na bateria, antes de serem lavados; e após serem lavados, para retirada do material depositado sobre as placas.

Tabela 17: Massa (g) dos eletrodos da “bateria A”.

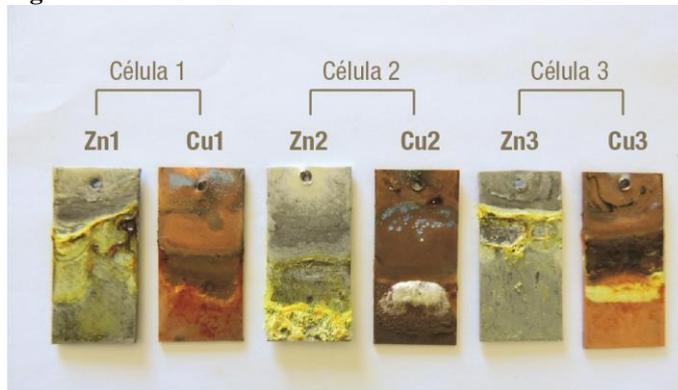
Amostra	Massa inicial (g)		Massa final (g) Antes de lavar os eletrodos		Massa final (g) Depois de lavar os eletrodos	
	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu
	Célula 1	4,2748g	4,2394g	4,2761g	4,2628g	4,2255g
Célula 2	4,1412g	4,2274g	4,1657g	4,2801g	4,0942g	4,2276g
Célula 3	4,0920g	4,2150g	4,0915g	4,2529g	4,0524g	4,2164g

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos valores da Tabela 17, é possível visualizar que em relação à massa inicial, em geral, tanto os eletrodos de zinco como os eletrodos de cobre ganharam massa após os 15 dias de reação redox, isso por que diversas espécies acabam se depositando na superfície dos eletrodos durante a reação, conforme pode ser visto na Figura 74. Contudo, os eletrodos de cobre não demonstraram variação tão expressiva quanto os eletrodos de

zinco após o processo de lavagem, isso pode ser explicado pela semirreação de oxidação que ocorre no zinco, justificando sua maior perda de massa.

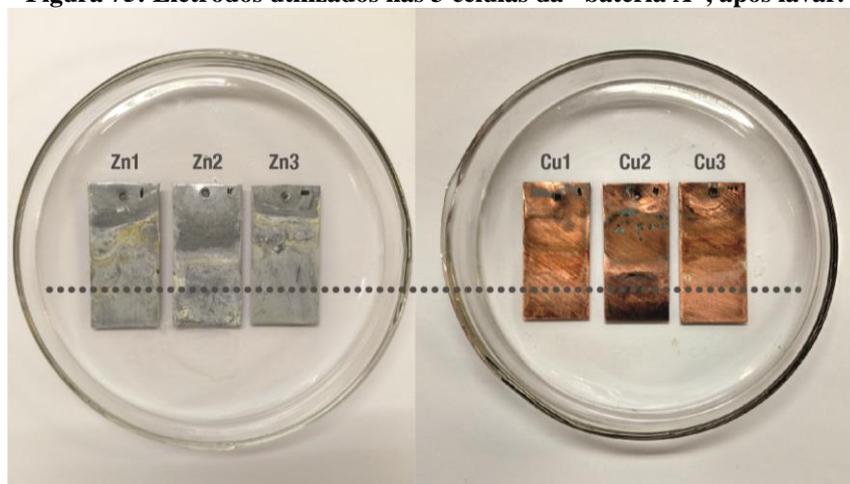
Figura 74: Eletrodos utilizados nas 3 células da “bateria A”.



Fonte: Elaborado pela autora.

O processo de lavagem dos eletrodos consistiu na imersão manual das placas em água deionizada, depositada em um béquer, durante 10 minutos, sob agitação constante, até desprendimento das espécies fixadas na superfície dos eletrodos. A Figura 75 apresenta os eletrodos após passarem por este processo, preparados para serem observados no MEV/EDS. A linha pontilhada marcada diretamente na Figura 75 refere-se à região onde foram realizadas as capturas de imagens e dados no equipamento.

Figura 75: Eletrodos utilizados nas 3 células da “bateria A”, após lavar.

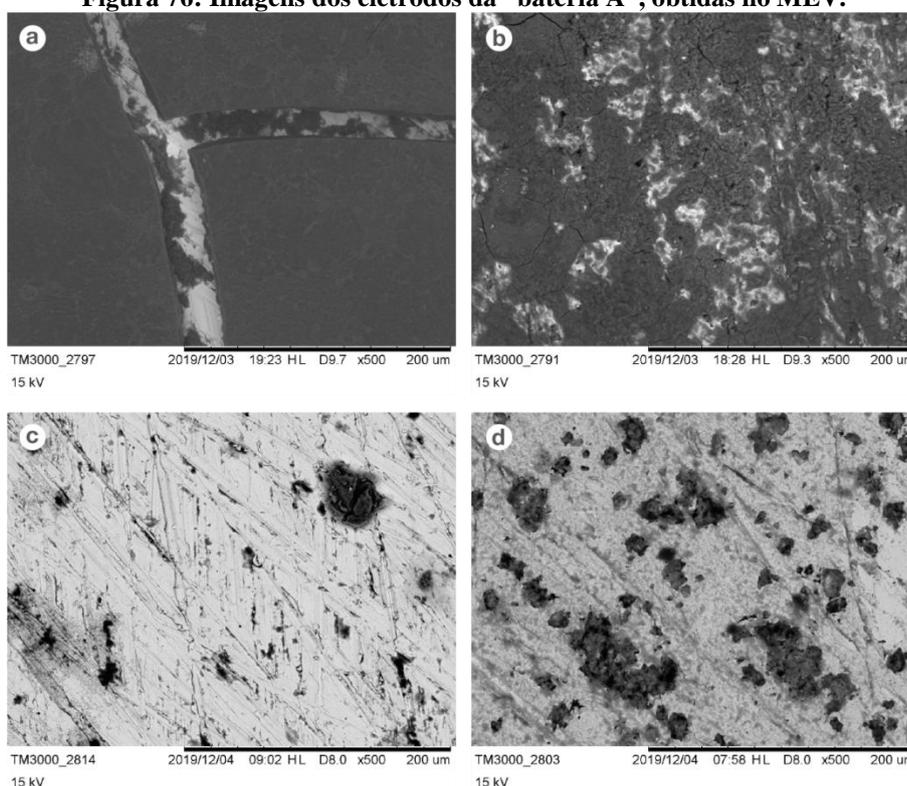


Fonte: Elaborado pela autora.

Ambos os eletrodos demonstraram desempenho similar na análise via MEV/EDS. Diante disso, foram selecionados os eletrodos da célula 1 para ilustrar, a partir da Figura 76, a mudança do aspecto visual na superfície dos eletrodos antes e depois do processo de lavagem, que consistiu na remoção das espécies depositadas sobre as placas. Os dados obtidos em MEV/EDS das células 2 e 3 estão apresentados no Apêndice B.

Nas Figuras 76a e 76c, observa-se a superfície do eletrodo de cobre, antes e depois da lavagem, sem apresentar expressiva alteração visual da sua superfície após ser lavado. Já nas figuras 76b e 76d, observa-se que a superfície do eletrodo de zinco, após o processo de lavagem, aparece visualmente diferente do seu estado natural. Isso porque, o eletrodo de zinco foi submetido ao processo de corrosão, consequência da semirreação de oxidação que ocorre no ânodo em um sistema eletroquímico de oxirredução. Em comparação à Figura 71, que apresenta as imagens dos eletrodos mantidos 15 dias em OCP, o eletrodo de zinco, neste caso, apresentou maior taxa de corrosão por ter sido mantido em circuito fechado.

Figura 76: Imagens dos eletrodos da “bateria A”, obtidas no MEV.



- a) Eletrodo do cobre antes de lavar b) Eletrodo de zinco antes de lavar
c) Eletrodo de cobre após lavar d) Eletrodo de zinco após lavar.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para subsidiar esta análise, embora qualitativa, as mesmas regiões apresentadas na Figura 76, referentes aos eletrodos da célula 1 antes e depois de serem lavados, foram analisadas via EDS (Tabela 18). No processo de varredura, foram selecionados como elementos de interesse: K e Na, por prever a presença destes elementos no suco de laranja e possível participação na reação redox; Zn e Cu, por serem os elementos que compõem os próprios eletrodos; e O, com o intuito de identificar camadas de óxido comumente formadas em reações redox.

Tabela 18: Dados obtidos no EDS dos eletrodos usados na célula 1 da “bateria A”.

Elemento	Zinco (Zn)		Cobre (Cu)	
	Antes de lavar	Após lavar	Antes de lavar	Após lavar
	Peso (%)			
Cobre (Cu)	0.000	0.000	12.223	95.107
Oxigênio (O)	44.836	15.132	61.847	3.844
Potássio (K)	3.211	0.005	9.682	0.090
Sódio (Na)	5.249	4.961	2.054	0.958
Zinco (Zn)	46.704	79.902	14.195	0.000

Fonte: Elaborado pela autora.

Primeiramente, ao observar o desempenho do eletrodo de Zn, foi verificado que depois do processo de lavagem, o percentual de O e de K reduziram consideravelmente. Logo, possivelmente estes elementos estivessem predominantemente presentes na camada formada sobre a superfície da placa. Já o percentual de Na não apresentou uma variação expressiva e o percentual de Zn, como esperado, aumentou, já que ocorreu um processo de limpeza da placa. No eletrodo de Zn, não foi identificado nenhum traço de Cu, em ambas as varreduras. Quanto ao eletrodo de Cu, foi verificado um desempenho similar em relação à redução de percentual de O e K. Bem como, neste caso, também reduziu o percentual de Na e de Zn após o processo de lavagem, o que indica que ambos os elementos também estavam presentes na camada depositada sobre a superfície do eletrodo de Cu. Em comparação aos dados apresentados na Tabela 13, referente aos dados obtidos via EDS dos eletrodos usados na célula de melhor desempenho de OCP (amostra D1), não foram identificadas variações significativas.

Quanto aos valores de pH e condutividade, apresentados na Tabela 19, foi observado que, assim como os valores obtidos nos ensaios anteriores de OCP, a condutividade elétrica do suco aumentou proporcionalmente em relação também ao seu pH. Ao contrário do que ocorreu na etapa de caracterização físico-química, que comparou os tipos de sucos (Tabelas 7 e 8), e o aumento da condutividade estava associado à variedade de fruto com pH mais baixo. Ainda, foi verificado que a condutividade elétrica do suco velho se mostrou superior em relação ao suco novo, corroborando com o padrão de descarga observado nos Gráficos 11, 12, 13 e 14, onde o suco velho apresentou um desempenho superior em comparação ao suco novo.

Tabela 19: Valores de pH e condutividade elétrica dos sucos em circuito aberto e fechado.

Amostra	pH	Temperatura	Condutividade	Temperatura
Suco novo	3,76	22.7°C	3.88 mS/cm	22.5°C
Suco velho	4,18	22.6°C	5.32 mS/cm	22.5°C
Suco Circuito Aberto	5,06	25.7°C	6.35 mS/cm	22.5°C
Suco Circuito Fechado	6,62	25.7°C	7.13 mS/cm	23.5°C

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 20, é apresentada a composição química do suco mantido em circuito fechado durante o período de 15 dias, em 25 °C, em comparação às demais amostras de suco, em diferentes condições, já apresentadas anteriormente.

Tabela 20: Composição dos sucos em circuito aberto e fechado, obtida por AAS.

Amostra	Cobre (Cu)		Potássio (K)		Sódio (Na)		Zinco (Zn)	
	mg/L	SD*	mg/L	SD*	mg/L	SD*	mg/L	SD*
Suco novo	<LD	-	261,20	0,62	0,94	0,0076	<LD	-
Suco velho	<LD	-	224,60	2,10	0,71	0,0046	1,52	0,00
Suco circuito aberto	3,75	0,0015	257,60	0,74	0,76	0,0010	478,40	1,28
Suco circuito fechado	5,96	0,0669	2.120,00	50,4	5,25	0,454	5.740,00	127

* Desvio padrão

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos dados obtidos na Tabela 20, foi verificado que dentre os elementos observados, aqueles que apresentaram maior variação foram o Zn e o K. O elemento Zn compõe o ânodo do sistema, logo, é responsável pelo processo de oxidação, liberando elétrons para a solução do eletrólito, justificando este expressivo aumento percentual após 15 dias de reação redox. Já o K, é um elemento que foi identificado em quantidade considerável no suco novo e no suco velho. Embora em circuito aberto, o K tenha sido identificado ainda na mesma faixa percentual, depois de ter sido submetido aos 15 dias de reação redox, apresentou um valor expressivamente superior. Isso pode estar relacionado à participação ativa deste elemento no processo de reação redox, tendo em vista que na Tabela 18, via EDS, também foi verificada a presença de K no material depositado sobre a superfície dos eletrodos, antes de serem lavado. Mesmo que em menor proporção, os elementos Cu e Na também apresentaram aumento percentual em comparação às demais amostras. O Cu corresponde ao cátodo do sistema e não foi identificado nas amostras de

suco novo e velho, portanto, embora seja responsável pelo recebimento de elétrons, pode também ter liberado elétrons para a solução ao ter sido mantido imerso no eletrólito por 15 dias. Com isso, estima-se que o aumento percentual dos elementos, após 15 dias em circuito fechado, também pode estar relacionado com a maior concentração destes após a volatilização da água presente na composição do suco.

4.3.3.2 Experimento 2

O período de monitoramento do experimento 2, estipulado até que o último LED se apagasse, totalizou 1.056h, correspondente a 44 dias, sendo realizada uma leitura por dia. Na 1ª leitura, o LED conectado à “bateria D” foi o que apresentou maior intensidade de luz em comparação às demais, porém, a partir da 2ª leitura, o brilho do mesmo LED foi reduzindo gradativamente até se desligar na 10ª leitura. Assim sendo, a “bateria D”, correspondente ao modelo LR03 (alcalina), embora tenha apresentado maior potência nas primeiras leituras em relação às demais, foi a primeira bateria a desligar. O segundo LED a desligar, foi aquele conectado à “bateria C”, alimentada com suco velho, na 20ª leitura. Na sequência, foram as “baterias B”, alimentada com suco novo, na 40ª leitura. E a “bateria E”, correspondente ao modelo R03 (comum), na 44ª e última leitura realizada.

4.3.3.3 Experimento 3

O período de monitoramento da terceira e última etapa de experimentos com LEDs durou 80 horas no total. O desempenho em relação à durabilidade das “microbaterias F e G”, alimentadas com suco novo e velho foi similar, de 21h e 23h, respectivamente, indicando baixa variação de desempenho entre o suco novo e o suco velho atuando como eletrólitos na microbateria. Já o modelo comercial SR62 (botão), a “microbateria H”, demonstrou durabilidade de 80h, sob as mesmas condições de descarga, desempenho ~ 27% superior.

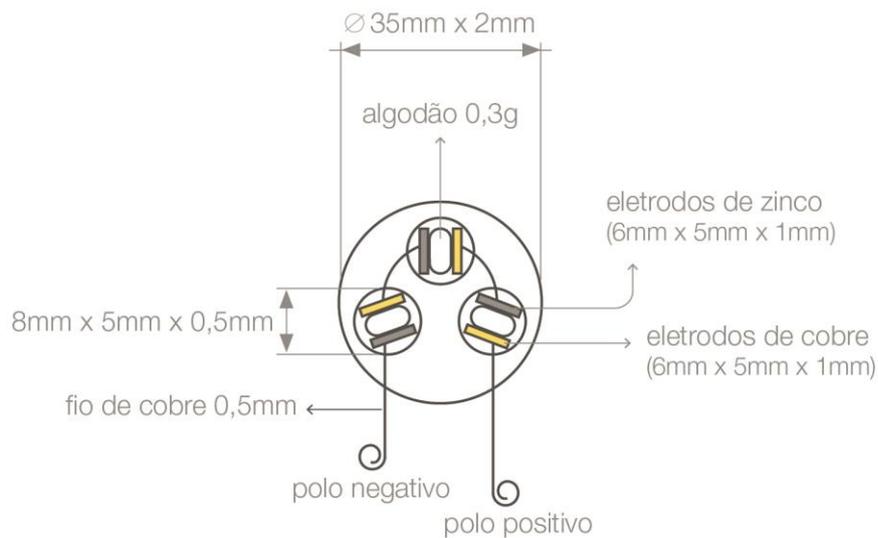
A considerável diferença de tempo de duração das baterias do experimento 2 e 3, está relacionada à dimensão das mesmas e, por conseguinte, à quantidade de espécies envolvidas na reação, conforme exemplifica Reddy (2011), na Figura 17. Logo, embora o potencial seja o mesmo, quanto maior a bateria, maior será a corrente gerada e, por conseguinte, maior será a energia fornecida por ela.

As “microbaterias F e G” consistem no mesmo modelo de bateria de 3 células utilizado para os ensaios galvanostáticos (Figura 52), que apresentaram durante ~8h de ensaio, sob corrente constante de $i = 10 \mu\text{A}$, potencial nominal na faixa de 1,5 V.

Corroborando com este resultado, neste experimento com LEDs, mesmo em condições diferentes de descarga, as “microbaterias F e G” iniciaram na faixa de 3 V e chegaram a 1,5 V após 21h e 23h de ensaio. Estes valores são considerados satisfatórios, tendo em vista o baixo volume utilizado como eletrólito, sendo 0,2 ml em cada célula, totalizando 0,6 ml de suco para alimentar toda a bateria, aliado ao fato de que neste caso, as baterias obtiveram como potencial de corte 1,5V e foram submetidas a uma maior faixa de corrente, entre 35 e 55 mA (Gráfico 2).

A Figura 77 apresenta um desenho técnico da microbateria utilizada nos ensaios acima mencionados. Ainda, embora não seja o foco desta pesquisa, o Apêndice C apresenta uma ilustração do processo de montagem de uma bateria modelo LR03 em comparação à microbateria da Figura 77, com o objetivo de possibilitar uma reflexão acerca da possibilidade de desenvolvimento de baterias usando materiais e processos de menor impacto e complexidade.

Figura 77: Desenho técnico da microbateria de suco de laranja.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com base nos resultados obtidos no conjunto de ensaios realizados na etapa de caracterização eletroquímica, foi possível aferir que é possível utilizar suco de laranja como eletrólito natural, em uma microbateria capaz de gerar mesmo potencial nominal das baterias comerciais LR03, R03 e SR62, correspondente a 1,5 V, via associação de 3 células em série. Desta forma, o Quadro 11 apresenta, com base nos dados da Tabela 2, as especificações físicas e elétricas dos modelos comerciais em comparação à microbateria de suco de laranja, tendo como foco seu potencial nominal, estipulado como delimitação desta pesquisa.

Quadro 11: Especificações físicas e elétricas dos modelos de baterias comerciais LR03, R03 e SR62 em comparação à microbateria de suco de laranja.

BATERIA	POTENCIAL NOMINAL	DIMENSÕES		Nº DE CÉLULAS	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
		DIÂMETRO	ALTURA		
IEC LR03	1,5 V	10,5 mm	44,5 mm	1 un	Dióxido de manganês, zinco em pó, hidróxido de potássio, grafite e óxido de zinco
IEC R03	1,5 V	10,5 mm	44,5 mm	1 un	Zinco, carbono e dióxido de manganês
IEC SR62	1,5 V	5,8 mm	1,65 mm	1 un	Zinco, óxido de prata e hidróxido de metal alcalino
Microbateria de Suco de Laranja	1,5 V	35 mm	9 mm	3 un	Zinco, cobre, algodão e suco de laranja

Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.3.4 Análise comparativa de desempenho das baterias

Com base nos resultados obtidos nas 3 etapas de experimentos com LEDs, o Quadro 12 sintetiza as principais informações sobre as 8 baterias caracterizadas, apresentando o tempo de duração em horas e dias de cada uma delas.

Quadro 12: Descrição das baterias submetidas aos experimentos com LEDs.

ETAPA	NOMENCLATURA	Nº CÉLULAS	OCP INICIAL	OCP FINAL	DURAÇÃO*
Experimento 1	Bateria A: bateria com suco novo	3	2,84V	2,32V	360h** (15 dias)
	Bateria B: bateria com suco novo	3	2,82V	1,48V	960h (40 dias)
Experimento 2	Bateria C: bateria com suco velho	3	2,79V	1,45V	480h (20 dias)
	Bateria D: bateria alcalina AAA	2	3,21V	1,50V	240h (10 dias)
	Bateria E: bateria comum AAA	2	3,16V	1,50V	1056h (44 dias)
Experimento 3	Bateria F: microbateria com suco novo	3	2,53V	1,57V	21h
	Bateria G: microbateria com suco velho	3	2,63V	1,53V	23h
	Bateria H: microbateria botão	2	3,16V	1,54V	80h

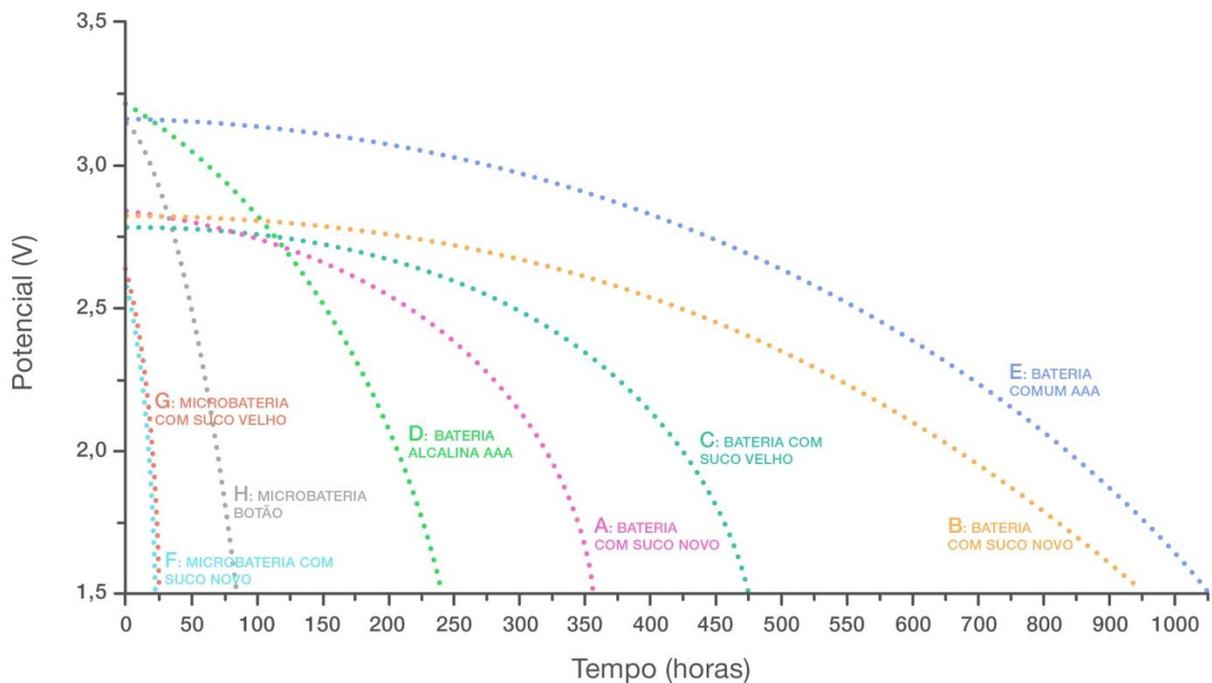
* Tempo de duração em que a bateria manteve o LED ligado.

**Período determinado como padrão para realização das análises de caracterização do eletrólito e eletrodos.

Fonte: Elaborado pela autora.

De maneira complementar ao Quadro 12, o Gráfico 16 apresenta o desempenho potencial das 8 baterias, em relação ao seu tempo de duração em horas. É válido ressaltar que neste experimento foi utilizado 1,5 V como potencial de corte por ser este o potencial mínimo que um LED demanda para se manter ligado, porém, isso não significa que as baterias não seriam capazes de continuar alimentando dispositivos que demandem de um potencial inferior a 1,5 V, por mais tempo.

Gráfico 16: Potencial (V) das baterias submetidas aos experimentos com LEDs em relação ao tempo.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir do Gráfico 16, é possível visualizar de forma comparativa o desempenho de descarga de cada bateria ao longo de 1.056 horas (44 dias) de monitoramento. Ao observar o gráfico, da direita para a esquerda, a amostra que apresentou o melhor desempenho foi a “bateria E”, comercialmente conhecida como “pilha comum”, com duração de 1.056h (44 dias). O segundo melhor desempenho foi da “bateria B”, alimentada com 21 ml de suco novo de laranja, e durabilidade de 960h (40 dias). O terceiro melhor desempenho foi da “bateria C”, alimentada com 21 ml de suco velho de laranja, e durabilidade de 480h (20 dias). Na sequência do gráfico está a “bateria A”, porém, esta amostra foi interrompida intencionalmente após 360h (15 dias) para realização de ensaios paralelos, conforme já elucidado. O quarto melhor desempenho foi da “bateria D”, comercialmente conhecida como “pilha alcalina”, que apresentou durabilidade de 240h (10 dias). Na sequência, estão as microbaterias que, proporcionalmente às suas dimensões, demonstraram um desempenho

inferior em relação às demais, sendo que a “bateria H”, comercialmente conhecida como “pilha botão”, durou 80h. A “bateria G”, alimentada com 0,6 ml de suco velho, durou 23h. E, por fim, a “bateria F”, alimentada com 0,6 ml de suco novo, durou 21h.

Quanto às baterias comerciais, verificou-se um desempenho distinto do apresentado na Tabela 1, já que a “pilha alcalina” apresentou um desempenho 50% menor em relação à “pilha comum”. Já em relação às baterias alimentadas com suco de laranja, considerando que a potência de uma célula é dada pelo seu potencial em relação à corrente (Equação 5), e a corrente é diretamente proporcional à quantidade de materiais que compõe a bateria, foi possível verificar experimentalmente, que a dimensão das baterias de fato influenciou no seu desempenho elétrico em relação ao tempo. Um exemplo disso é exposto na Figura 17, onde algumas baterias comerciais de mesma composição apresentaram diferentes períodos de vida útil, de acordo com as suas dimensões.

Outro aspecto observado, em discordância com os ensaios anteriores, foi que a “bateria C”, alimentada com suco velho, apresentou um desempenho inferior à “bateria B”, alimentada com suco novo. Esta variação de desempenho pode estar relacionada à resistência interna das baterias, conforme ilustrado na Figura 18, devido à possibilidade de formação de camadas na interface entre os eletrodos e o eletrólito, que impedem o contato entre as espécies e, por consequência, dificultam a reação redox. Um exemplo disso é demonstrado na Figura 71c, que apresenta a superfície de um eletrodo de cobre com uma camada de óxido agindo como uma resistência, e esta interferiu diretamente na queda do seu potencial, apresentado no Gráfico 5. Além disso, ao ter sua superfície bloqueada, a área exposta do eletrodo diminui e, por isso, também interfere na corrente do sistema, comprometendo a potência da bateria. Ainda, é possível relacionar esta queda de desempenho do suco velho com seus valores de pH e condutividade, apresentados na Tabela 19. Isso porque, ao ser considerado um eletrólito de maior condutividade e, portanto, mais agressivo, o suco velho por ter acelerado o processo de corrosão do eletrodo de zinco, conforme exemplificado na Figura 76d, comprometendo a vida útil da bateria.

Diante destes resultados, embora não tenha sido o foco deste trabalho, estima-se como alternativa para aumentar a durabilidade das baterias de suco de laranja, a possibilidade de reabastecimento do eletrólito, realimentando as células na medida em que as espécies envolvidas na reação já tenham sido consumidas. Bem como, prever a substituição do material que atua como ânodo após determinado período, conforme previsto no projeto SALt Lamp (Figura 8), prorrogando assim a vida útil da bateria, conforme prevê o 2º requisito do Quadro 2, que sugere o desenvolvimento de projetos com longa vida útil.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O crescente consumo de equipamentos eletroeletrônicos que demandam de energia portátil tem provocado um expressivo crescimento na produção, consumo e descarte de baterias nas últimas décadas. Contudo, o descarte inadequado destes materiais gera preocupações sobre os reais impactos causados à saúde e ao meio ambiente. Aliado a isso, dentre as iniciativas mundiais mais recentes na busca pelo desenvolvimento sustentável, a ONU (2015) instituiu a “Agenda 2030”, que prevê, dentre 17 grandes objetivos, que os países assegurem o acesso à energia de forma confiável, sustentável e com preço acessível a todos. Este cenário justifica a importância de pesquisas que considerem o uso de materiais de alta disponibilidade para microgeração de energia, tanto do ponto de vista social, econômico e ambiental, haja vista que muitos países ainda, sequer, conseguem garantir acesso a qualquer tipo de energia elétrica para algumas comunidades.

Neste contexto, tendo como foco de estudo a aplicação de suco de laranja para microgeração de energia, foi realizado primeiramente um levantamento bibliográfico sobre os principais conceitos inerentes ao tema. Primeiramente, foi discutida a relação entre Design e Sustentabilidade, a partir dos conceitos de Platcheck (2012), Manzini e Vezzoli (2016), reiterando a importância de reconhecer o Design como uma área interdisciplinar e integrada, capaz de contribuir na busca por soluções para a complexa problemática ambiental e social sob qual versa este estudo. O Ecodesign, neste contexto, surge como uma subárea que considera determinados requisitos no desenvolvimento de projetos para baixo impacto ambiental, contribuindo para o desenvolvimento de produtos mais amigáveis ao meio ambiente, podendo ser incorporado em projetos de design para baterias.

Posteriormente, foi realizado um levantamento bibliográfico sobre o conceito de Energia, onde foram destacadas pesquisas desenvolvidas recentemente sobre o uso de materiais naturais para microgeração de energia. Com isso, foi possível identificar que diversos pesquisadores, de diferentes áreas e países, têm investido em pesquisas que objetivam a diversificação das tradicionais fontes, tendo como foco de estudo o uso de materiais e tecnologias simples, em pequena escala, com baixo custo e impacto ambiental. Na sequência, foram elucidados os princípios de um sistema eletroquímico, com intuito de fundamentar a discussão dos resultados obtidos nos experimentos. De maneira complementar, foi realizada uma revisão de artigos sobre técnicas de caracterização eletroquímica aplicadas em baterias com mesmo perfil deste estudo, que subsidiou a definição dos procedimentos selecionados para a etapa seguinte, referente aos materiais e métodos utilizados na pesquisa experimental.

Na pesquisa experimental, tendo como objeto de estudo o suco de laranja, foram selecionados o zinco e o cobre como materiais para atuarem como eletrodos, sendo estes mantidos como padrão ao longo dos experimentos, permitindo variar as condições do eletrólito em estudo. Na etapa de caracterização físico-química, foram analisadas três variedades de sucos de laranja *in natura* como eletrólitos, Valência, Navelina e Céu. O suco que apresentou o melhor desempenho foi extraído da laranja Valência, com pH mais ácido (pH 3,39) e maior condutividade elétrica (mS 4,16), em comparação aos demais.

Ainda, na primeira etapa de caracterização eletroquímica da célula, foi verificado que o suco da laranja Valência também demonstrou o maior potencial em circuito aberto (OCP), em média 0,9 V. Em relação ao tempo de vida útil, em circuito aberto, o suco da laranja Valência forneceu em média 0,9 V, com 1,5 ml de suco, durante o período de 10 dias. Além disso, verificou-se que 0,2 ml já são suficientes para gerar energia em baixa escala, durante o período de 8 dias. Posteriormente, foram observadas as alterações nos materiais após 15 dias mantidos em OCP, a partir de ensaios de determinação de massa (g), MEV/EDS, AAS, pH e condutividade. Em geral, os ensaios foram importantes para compreender quais elementos participam da reação e observar quais alterações ocorrem nos materiais ao serem utilizados nas células. Os ensaios de voltametria e curva galvanostática de descarga permitiram observar o comportamento dos materiais ao serem submetidos a determinadas correntes e, desta forma, estimar uma corrente considerada compatível para aplicação nos ensaios posteriores, em baterias via associação de células em série (10 μ A).

Com base nestes resultados, na etapa de caracterização eletroquímica da bateria, foi utilizado apenas o suco de melhor desempenho nas etapas anteriores, o suco da laranja Valência. Primeiramente, foi reproduzido um protótipo de bateria que permitiu a associação de células em série para caracterização. O OCP de cada célula se manteve na faixa de 0,9 V, porém, com eletrodos menores e menor volume de eletrólito, na faixa de 0,2 ml por célula. Assim sendo, foram caracterizadas baterias com 1, 2 e 3 células associadas em série, em ensaios galvanostáticos, que permitiram verificar a curva de descarga das baterias submetidas à densidade de corrente de 10 μ A. Nesta etapa, ainda foi confirmada a possibilidade de utilização do algodão como separador, por não ter influenciado no potencial da bateria, bem como, foi validada a possibilidade de somar os potenciais das células ao associá-las em série. Este ensaio, também permitiu verificar que a resistência também aumenta proporcionalmente na medida em que as células são associadas. Além disso, foi observado o desempenho de baterias com 1 e 3 células, alimentadas com suco novo e com suco velho, durante 30.000 segundos de ensaio. Assim, foi verificado que as

baterias de 3 células, alimentadas com suco novo e com suco velho, apresentaram potencial nominal compatível com as baterias comerciais delimitadas para comparação nesta pesquisa, a LR03, R03 e SR62, que atuam na faixa de 1,5 V. Também foi observado que, ao comparar a potência e a capacidade de descarga das baterias de 3 células, aquelas alimentadas com suco velho demonstraram desempenho mais estável e superior em comparação às baterias alimentadas com suco novo. Assim sendo, verifica-se a possibilidade de uso do suco velho como eletrólito, permitindo a utilização de um material considerado rejeito, como matéria-prima para conversão e estocagem de energia elétrica.

A última etapa de experimentos envolveu oito baterias distintas, sob as mesmas condições de descarga, tendo como parâmetro a capacidade de alimentar um LED que demanda de 1,5 V a 3 V para funcionamento, e atua na faixa entre 35 e 55 mA. Esta etapa de experimentos possibilitou verificar alterações nos materiais usados em uma bateria em circuito fechado, resultando principalmente na aceleração do processo de oxidação no zinco e expressivo aumento dos níveis de potássio, sódio e zinco no eletrólito, em comparação aos materiais mantidos em OCP, pelo mesmo período de tempo. Além disso, foi verificada a influência do volume das espécies envolvidas no potencial das baterias em relação ao tempo. Isso porque, o experimento 2 demonstrou que a bateria alimentada com 21 ml de suco novo de laranja, durou 960 horas (40 dias), enquanto a microbateria alimentada com 0,6 ml durou 21 horas. Logo, embora o tempo de vida útil da microbateria seja inferior, foi verificado que uma das possibilidades para aumentar a sua potência, é aumentar o volume das espécies envolvidas, conforme fundamenta Reddy (2011), na Figura 17.

De maneira geral, todos os ensaios da etapa de caracterização eletroquímica apresentaram resultados que reiteraram a possibilidade de utilizar a microbateria de suco de laranja, a partir da associação de 3 células em série, alimentada com 0,6 ml de eletrólito, como fonte de energia para alimentar dispositivos que demandem de 1,5 V. Contudo, devido às características dos materiais utilizados, aliado ou baixo volume de espécies envolvidas, a microbateria atua em correntes mais baixas e, por isso, possui menor tempo de duração em comparação às baterias LR03, R03 e SR62. Porém, isso não impede sua aplicação em dispositivos que demandem baixa potência para funcionamento, como exemplo, relógios, calculadoras, termômetros, LEDs, entre outras aplicações.

Diante destes resultados, conclui-se que é possível propor soluções em relação a materiais e processos que possam ser aplicados no contexto do design de baterias, de forma integrada e multidisciplinar, contribuindo para a geração de informações técnico-científicas que possam subsidiar e nortear futuras pesquisas, em diferentes áreas.

TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, sugere-se como temáticas a serem exploradas em trabalhos futuros:

- a) Investigar a divergência de desempenho entre o suco novo e o suco velho de laranja, atuando como eletrólitos;
- b) Pesquisar sobre outros ensaios de caracterização físico-química, aplicáveis ao suco de laranja, como cromatografias líquidas e gasosas, que permitam identificar outros elementos, bem como identificar demais características do material;
- c) Realizar novos ensaios de descarga variando o volume do eletrólito e as faixas de corrente e resistência;
- d) Realizar novos ensaios de descarga, por um maior período de tempo, para identificar o potencial de corte e tempo de duração máxima da bateria;
- e) Analisar a taxa de corrosão dos eletrodos utilizados nas baterias;
- f) Analisar a camada de material que ficou depositada sobre os eletrodos após a reação redox;
- g) Verificar a possibilidade de realimentar a bateria com eletrólito e, nestas condições, mensurar o tempo de vida útil dos demais componentes;
- h) Analisar a possibilidade de uso de novos materiais atuando como componentes da bateria (eletrodos, eletrólito, separador, fio condutor, suporte);
- i) Desenvolver o design de um dispositivo que possa atuar como uma bateria, passível de ser facilmente alimentada com eletrólitos naturais;
- j) Verificar a viabilidade de produção da microbateria em larga escala.

PUBLICAÇÃO DO TRABALHO

Os resultados parciais da presente pesquisa foram publicados no *International Journal of Advances in Engineering and Technology*, vol. 12, ed. 6, páginas 80-88, em dezembro de 2019, sob o título “*Battery design: natural materials for energy microgeneration*”. Disponível em: <<https://bit.ly/2sDv0OU>>.

REFERÊNCIAS

ABECITRUS - Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. **A industrialização da laranja**. Disponível em: <<https://bit.ly/2Pitkml>>. Acesso em: 10 out. 2019.

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa nº 482, de 17 de abril de 2012**. Disponível em: <<https://bit.ly/2YBVtYp>> Acesso em: 10 out. 2019.

ALVES, A. M. Descarte de pilhas e baterias: uma análise do comportamento da população conquistense. **Cadernos de Ciências Sociais Aplicadas**, Ano XIII, nº22, p. 2535. Vitória da Conquista, 2016.

ABINEE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA. **Sistema de logística reversa recolhe 101 toneladas de pilhas e baterias portáteis nos pontos do Estado de São Paulo**. Disponível em: <<https://bit.ly/2RLwy3v>>. Acesso em: 12 out. 2019.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 5º Ed. Bookman: Porto Alegre, 2012.

BRADDOCK, R. J. **Handbook of citrus by-products and processing technology**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

BRASIL. **Constituição Federal de 1988**. Promulgada em 5 de outubro de 1988. Brasília, DF, 1988. Disponível em: <<https://bit.ly/1EsU31K>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

_____. **Lei nº 9.795**, de 27 de abril de 1999. Brasília, DF, 1999. Disponível em: <<https://bit.ly/2zark6U>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

_____. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Brasília, DF. Disponível em: <<https://bit.ly/2Mq4v7Q>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. **Química Nov. Na Esc.**, 2000.

CONFORTO, E. C.; AMARAL, D. C.; DA SILVA, S. L. Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos. **In: 8o Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto – CBGDP 2011**, Porto Alegre, 2011.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 257, de 30 de junho de 1999**. Publicada no Diário Oficial da União, n. 139, de 22 de julho de 1999, Seção 1, páginas 28-29. Brasília, DF, 1999. Disponível em: <<https://bit.ly/2l5m5BL>>. Acesso em: 21 abr. 2019.

_____. **Resolução nº 263, de 12 de novembro de 1999**. Publicada no Diário Oficial da União, n. 244, de 22 de dezembro de 1999, Seção 1, página 259. Brasília, DF, 1999. Disponível em: <<https://bit.ly/2kuZEpk>>. Acesso em: 21 abr. 2019.

_____. **Resolução nº 401, de 4 de novembro, 2008**. Publicada no Diário Oficial da União, n. 215, de 5 de novembro de 2008, Seção 1, p. 108-109. Brasília, DF, 2008. Disponível em: <<https://bit.ly/2xcHVpM>>. Acesso em: 21 abr. 2019.

CRESPILHO, F. N.; SEDENHO, G. C.; PORCELLINIS, D.; KERR, E.; FOCIL, S. G.; GORDON, R.G; AZIZ, M. J . Non-corrosive, low-toxicity gel-based microbattery from organic and organometallic molecules. **Journal Of Materials Chemistry A**, [s.l.], Vol. 7, nº 43, p.24784-24787, 2019.

CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L. L.; MARIÑO, M. A; TASIC, L. A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos. **Revista Virtual Química**. Vol. 9, nº1, 2017.

DEBEIR, J. C.; DELÉAGE, J. P.; HÉMERY, D. **Uma história da energia**. Brasília: Editora da UNB, 1993.

DESIGN COUNCIL. **The Design Process: What is the Double Diamond?**. 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/2ZbtFZL>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

EFROM, C. F. S.; SOUZA, P. V. D. **Citricultura do Rio Grande do Sul: indicações técnicas**. 1ª ed. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação - SEAPI; DDP, 2018. Disponível em: <<https://bit.ly/2OJUowp>>. Acesso em: 16 jul. 2019.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa recomenda nova variedade de laranja**. Brasília, DF. Agosto de 2004. Disponível em: <<https://bit.ly/2kRPv6q>>. Acesso em: 2 set. 2019.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz Energética Brasileira 2017**. Disponível em: <<https://bit.ly/2tOXu8f>>. Acesso em: 23 ago.2019.

FARIA JUNIOR, R. N.; ZARPELON, L. M. C.; SERNA, M. M. **Baterias Recarregáveis: Introdução aos Materiais e Cálculos**. 1ª ed. ArtLiber: São Paulo, 2014.

FINAMOR, J. N. S. **Microgeração de energia com uso de eletrólitos compostos de substrato orgânico**. 2018. Dissertação (Mestrado em Design). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

_____; CÂNDIDO, L. H. A. Microgeneration of energy with electrolyte use organic substrato compounds. **International Journal of Advances in Engineering & Technology**. Vol. 10, nº 5, p. 541-550. 2017.

GUEDES, T. **Aluna de mestrado consegue produzir energia elétrica com vapor, papel e grafite**. Reportagem sobre a entrevista concedida por Kelly Shneider Moreira e Thiago Burgo, em dezembro de 2019 à RBS TV de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Disponível em: <<https://glo.bo/2ZKFSqh>>. Acesso em: 6 dez. 2019.

GOLDEMBERG, J. **Energia e desenvolvimento sustentável**. Série Sustentabilidade. Blucher: São Paulo, 2010.

HOLANDA, A.; MCKERRACHER, R. D.; CRUDEN, A.; WILLS, R. G. A. . An aluminium battery operating with an aqueous electrolyte. ISSN 0021-891X. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2018.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal (PAM)**. Rio de Janeiro, Vol. 44, p.1-8, 2017. Disponível em: <<https://bit.ly/2MTCWog>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

IDC - INTERNATIONAL DATA CORPORATION. **Worldwide Wearables Market to Nearly Double by 2021, According to IDC**. Disponível em: <<https://bit.ly/38CyKA4>>. Acesso em: 28 jun. 2018.

IEC - INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC 60086-2: Primary batteries Part 2 - Physical and electrical specification**. 2001. Disponível em: <<https://bit.ly/2kt5Yh4>>. Acesso em: 17 ago. 2019.

JACQUES, J. J. **Estudo de iniciativas em desenvolvimento sustentável de produtos em empresas calçadistas a partir do conceito berço ao berço**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Programa de Pós-graduação em Engenharia da Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

KINDLEIN JÚNIOR, W.; ETCHEPARE, H. D.; RAVAZOLO, R. F.; SILVA, F. P. Desenvolvimento de uma interface amigável via internet: materiais e processos de fabricação para o design de produto. **P&D Design**, Brasília, 2002.

LADANIYA, M. S. **Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation**. Elsevier Inc., 2008.

LATERMAN, M. **Planejamento energético para 2027 projeta um Brasil mais sujo e ameaçado**. Greenpeace Brasil. 23 de novembro de 2018. Disponível em: <<https://bit.ly/2YNUmF5>>. Acesso em: 9 nov. 2019.

LITRO DE LUZ. **Litro de Luz Brasil**. Disponível em: <<https://litrodeluz.com>>. Acesso em: 9 nov. 2019.

LÖBACH, B. **Design Industrial: bases para a configuração dos produtos industriais**. Blücher: São Paulo, 2001.

MANZINI, E.; VEZZOLI, C. **O desenvolvimento de produtos sustentáveis: os requisitos ambientais dos produtos industriais**. 4ª ed. Edusp: São Paulo, 2016.

MCHARD, J. A.; WINEFORDNER, J. D.; ATTAWAY, J. A. A new hydrolysis procedure for preparation of orange juice for trace element analysis by atomic absorption spectrometry. **J Agr. Food. Chem.**, Vol. 24, p. 41-45, 1976.

MEC - MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. **Novo desenho garante melhorias à Plataforma Supupira da Capes**. Brasília, DF, 2018. Disponível em: <<https://bit.ly/2kS2KUN>>. Acesso em: 10 set. 2019.

MENDOZA, S.; BUSTOS, E.; MANRÍQUEZ, J.; GODÍNEZ, L, A. Voltammetric Techniques. **Agricultural and Food Electroanalysis**, 1. ed. 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/2F47ywH>>. Acesso em: 4 jan. 2019.

MICHELINI, A. **Baterias recarregáveis para equipamentos portáteis**. 1º ed. STA: São Paulo, 2017.

MOREIRA, M, C. **Utilização de conversores eletrônicos que alimentam leds de alto brilho na aplicação em tecidos humanos e sua interação terapêutica**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2009.

MUNIZ, R. N. **Desafios e oportunidades para o acesso universal à energia elétrica na Amazônia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Federal do Pará. Pará, 2015.

NAGY, S. Inorganic elements. In: NAGY, S. SHAW, P. E.; VELDHUIS, M. K. **Citrus Science and Technology**. Westport: The Avi Publishing Company, 1977.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Conheça os novos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU**. 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/1Qux9gU>>. Acesso em: 20 jul. 2019.

PDE – PLANO DECENAL DE EXPANSÃO DE ENERGIA. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2027**. Disponível em: < <https://bit.ly/2Gta2Fn>>. Acesso em: 15 set. 2019.

PLATAFORMA SUCUPIRA. **Cursos Avaliados e Reconhecidos**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/2kEnDmf>>. Acesso em: 10 set. 2019.

PLATCHECK, E. R. **Design industrial: metodologia de EcoDesign para o desenvolvimento de produtos sustentáveis**. Atlas: São Paulo, 2012.

_____; SHAEFFER, L.; KINDLEIN JUNIOR, W.; CÂNDIDO, L. H. A. Methodology of ecodesign for the development of more sustainable electro-electronic equipments. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, Issue 1. Janeiro, 2008.

PREFEITURA DE PORTO ALEGRE. **Pilhas e baterias**. Disponível em: <<https://bit.ly/2sleO4a>>. Acesso em: 15 mai. 2019.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. F. **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. Feevale: Novo Hamburgo, 2009.

REDDY, T. B. **Linden's handbook of batteries**. New York: McGraw-hill, 2011.

REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. Impactos ambientais e sanitários causados por descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. **Revista Limpeza Pública**, São Paulo, v. 60, 2003.

SACHS, I. A revolução energética do século XX. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 59, 2007.

SALt - SUSTAINABLE ALTERNATIVE LIGHTING. **The SALt Lamp**. Disponível em: <<https://salt.ph/>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

SAMPIERI, R. H.; COLLADO, C. F.; LUCIO, M. P. B. **Metodologia de pesquisa**. 5ª ed. Penso: Porto Alegre, 2013.

SANCHEZ-RAMIREZ, N. **Novos líquidos iônicos para aplicações como eletrólitos**. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química Fundamental. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014.

SCHUBERT, E. F. **Light Emitting Diodes**. 1ª ed. Cambridge: Nova York, 2003.

SITHAN, M.; LAI, L. L. Application of green technologies in developing countries reduced carbon emission and conservation of energy. In: **IEEE Power and Energy Society General Meeting**. IEEE, 2011.

SUSANTO, A.; MULYONO, S. B.; SUGENG, H. W.; MOCHAMMED, R.; FIS, P. Seawater battery whit Al-Cu, Zn-Cu, Gal-Cu Electrodes for Fishing Lamp. **International Journal of Renewable Energy Research**. Indonesia, Vol. 7, n°4, 2017.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. Vol. 17. Edusp: São Paulo, 1998.

TURRA, C., FERNANDES, E. A. D. N., TAGLIAFERRO, F. S., DE FRANÇA, E. J., & BACCHI, M. A. Caracterização química de sucos de laranja brasileiros. **Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM)**. Recife, 2003.

UFSM – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. **Mestranda da UFSM ganha prêmio no maior congresso de materiais do Brasil coletando energia do ar**. Reportagem publicada no site oficial da universidade. Disponível em: <<https://bit.ly/36oKh4s>>. Acesso em: 6 dez. 2019.

USDA - U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Citrus: World Markets and Trade**, United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service. Janeiro, 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/2KSPCHT>>. Acesso em: 18 abr. 2019.

VILKHU, R; THIO, W. J. C.; GHATAK, P.; SEN, C. K.; ANNE, C.; KIOURTI, A. Power Generation for Wearable Electronics: Designing Electrochemical Storage on Fabrics. **Special Section On Wearable And Implantable Devices And Systems**. Vol. 6, 2018.

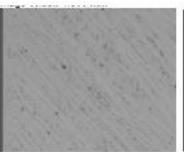
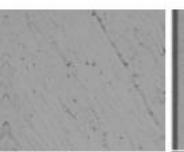
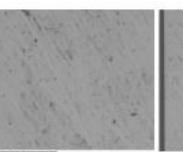
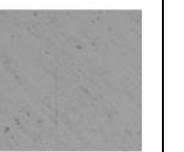
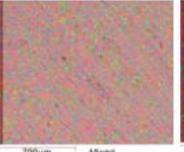
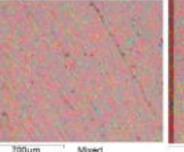
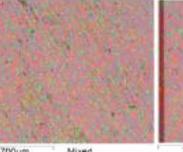
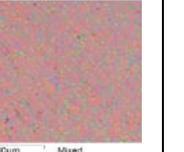
ZANELLA, K. **Extração da pectina da casca da laranja-pera (Citrus sinensis L. Osbeck) com solução diluída de ácido cítrico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.

WCED - WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. **Our Common Future**. Oxford University Press, 1987.

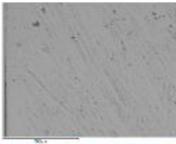
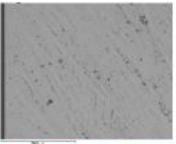
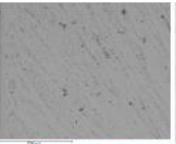
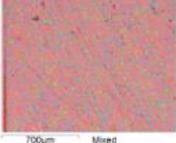
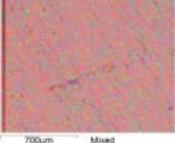
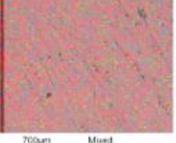
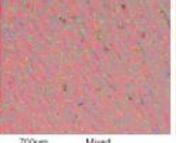
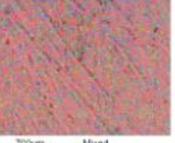
APÊNDICE A - Quadros com dados obtidos no MEV/EDS em ensaio de OCP

Dados obtidos no MEV/EDS, acerca da superfície dos eletrodos de zinco e cobre, antes e após o ensaio de OCP, durante o período de 15 dias. Os pontos de análise A, B e C, estão apresentados na Figura 70.

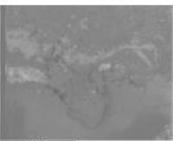
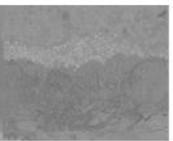
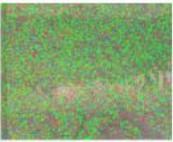
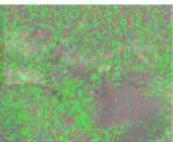
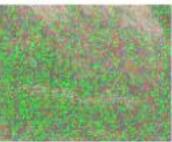
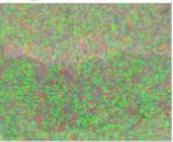
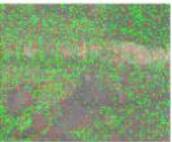
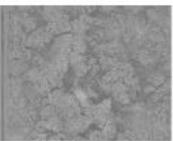
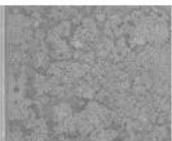
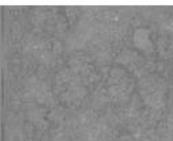
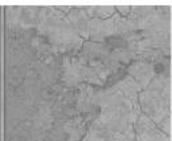
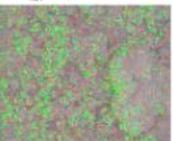
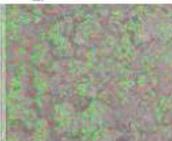
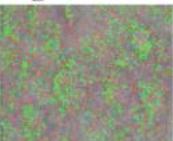
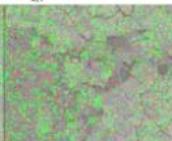
Superfície do eletrodo de zinco antes do ensaio de OCP:

Amostra	D1	D2	D3	D4	D5
Imagem MEV					
Mapeamento EDS					
					
Elementos	Peso (%)				
Alumínio	2.270	-	-	0.411	0.474
Carbono	11.314	12.597	10.449	12.365	9.242
Oxigênio	3.372	4.741	3.300	5.545	2.047
Silício	-	0.354	0.443	-	-
Zinco	83.044	82.308	85.808	81.678	88.237

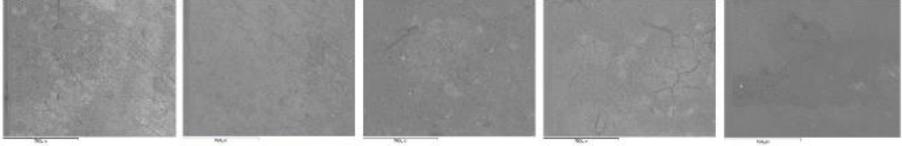
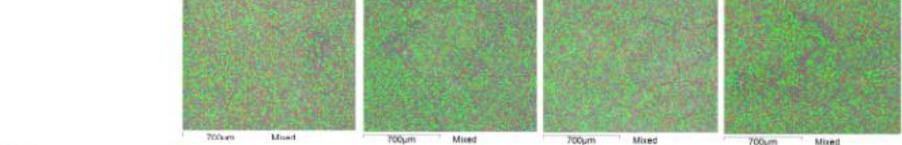
Superfície dos eletrodos de cobre antes do ensaio de OCP:

Amostra	D1	D2	D3	D4	D5
Imagem MEV					
Mapeamento EDS					
					
Elementos	Peso (%)				
Alumínio	-	-	0.723	-	1.641
Bromo	0.826	-	-	-	-
Cálcio	-	-	-	-	0.487
Carbono	9.506	10.570	9.534	6.946	20.953
Cobre	87.520	87.581	87.541	89.741	71.959
Oxigênio	1.715	1.849	1.797	2.226	4.612
Silício	0.433	-	0.406	1.087	0.349

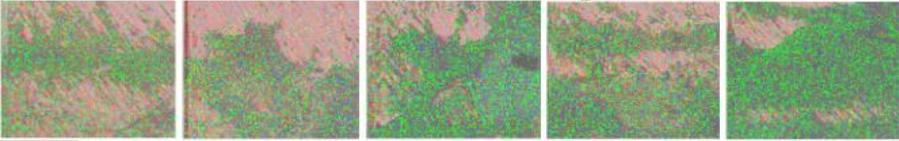
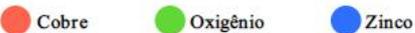
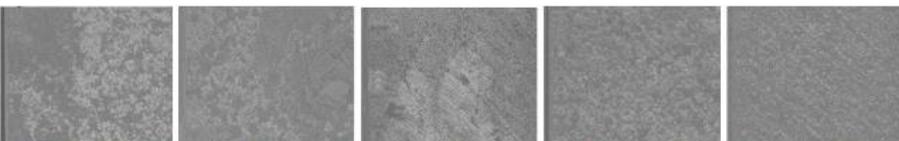
Superfície do eletrodo de zinco após o ensaio de OCP:

Amostra	D1	D2	D3	D4	D5
Ponto análise	Ponto C				
Imagem MEV					
Mapeamento EDS					
					
Elementos	Peso (%)				
Alumínio	3.096	-	-	-	-
Oxigênio	40.971	49.378	41.108	39.182	42.993
Potássio	1.774	2.897	0.913	1.594	1.874
Zinco	54.158	47.724	57.979	59.224	55.132
Ponto análise	Ponto B				
Imagem MEV					
Mapeamento EDS					
					
Elementos	Peso (%)				
Alumínio	3.637	-	-	-	-
Oxigênio	45.559	46.529	47.821	45.701	49.823
Potássio	1.875	1.503	2.917	1.672	2.775
Zinco	48.928	51.968	49.262	52.628	47.402

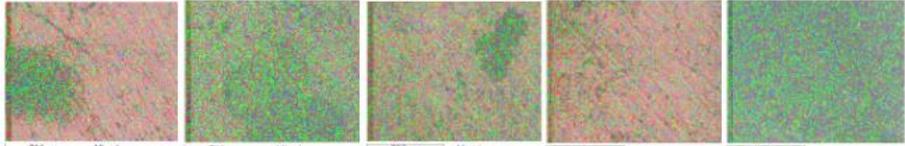
(Continua)

Ponto análise	Ponto A				
Imagem MEV					
Mapeamento EDS	 <p>● Zinco ● Oxigênio</p>				
Elementos	Peso (%)				
Alumínio	3.335	-	1.195	2.811	1.224
Cálcio	-	-	1.007	-	-
Cloro	-	-	-	1.707	-
Cobre	-	-	-	0.538	-
Fósforo	1.723	-	-	-	-
Oxigênio	49.872	46.588	57.127	52.527	51.090
Potássio	2.184	2.353	6.257	1.287	1.167
Silício	-	-	-	-	0.774
Zinco	42.885	51.059	34.415	41.128	45.745

Superfície dos eletrodos de cobre após o ensaio de OCP:

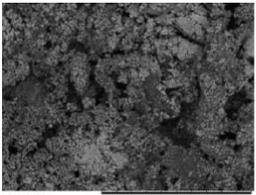
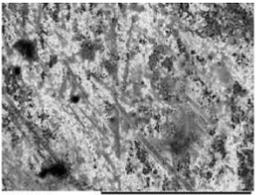
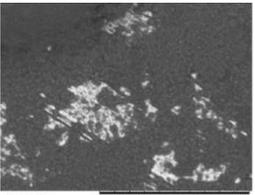
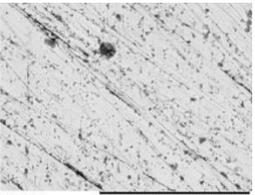
Amostra	D1	D2	D3	D4	D5
Ponto análise	Ponto C				
Imagem MEV					
Mapeamento EDS					
					
Elementos	Peso (%)				
Cobre	57.731	58.844	34.870	46.699	26.818
Oxigênio	25.305	19.678	30.320	27.455	40.154
Potássio	4.114	2.007	0.937	1.105	2.688
Sódio	-	-	4.781	-	-
Zinco	12.850	19.471	29.092	24.741	30.340
Ponto Análise	Ponto B				
Imagem MEV					
Mapeamento EDS					
					
Elementos	Peso (%)				
Cobre	26.289	10.572	37.785	17.315	13.107
Oxigênio	29.033	38.762	32.382	37.197	43.319
Potássio	0.513	1.113	1.322	1.881	4.740
Zinco	44.166	49.554	28.510	43.607	38.834

(Continua)

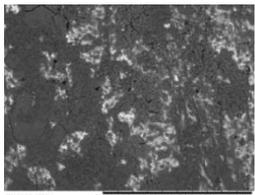
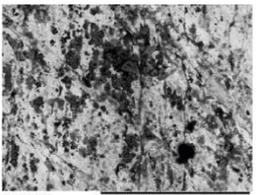
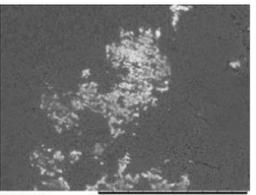
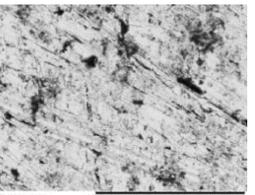
Ponto Análise	Ponto A				
Imagem MEV					
Mapeamento EDS	 <p> ● Cobre ● Oxigênio ● Zinco </p>				
Elementos	Peso (%)				
Alumínio	-	0.768	0.541	0.662	-
Cloro	-	-	0.690	0.890	-
Cobre	64.302	31.284	42.381	67.846	1.374
Fósforo	-	0.821	-	-	-
Oxigênio	14.089	32.009	24.944	15.442	49.312
Potássio	0.667	1.276	0.494	0.548	4.017
Silício	-	-	0.507	1.004	-
Sódio	-	3.942	-	-	-
Zinco	20.943	29.901	30.444	13.607	45.297

APÊNDICE B - Quadros com dados obtidos no MEV/EDS em ensaio com LED

Superfície dos eletrodos da célula 2, da “Bateria A”:

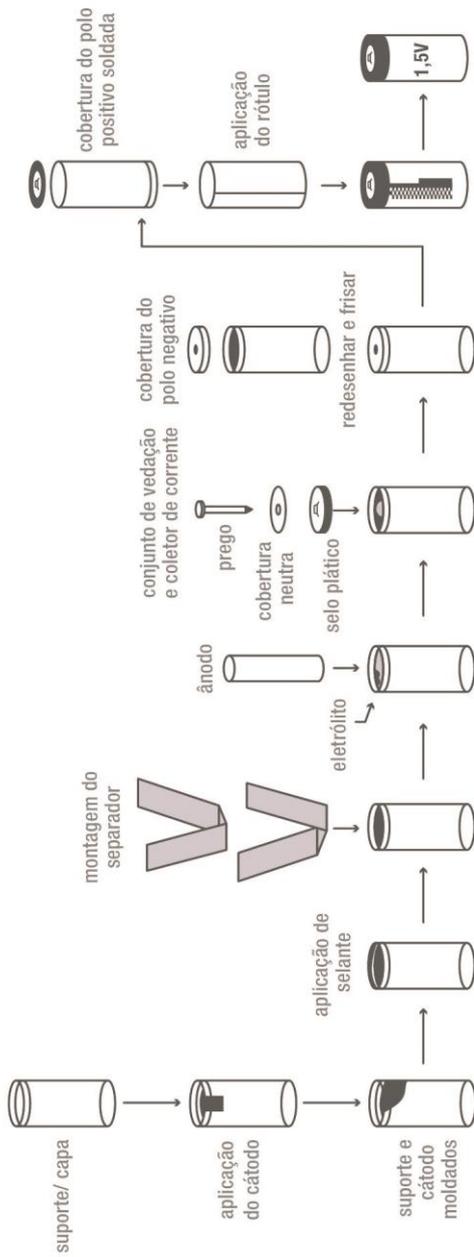
	Zinco (Zn)		Cobre (Cu)	
	Antes de lavar	Depois de lavar	Antes de lavar	Depois de lavar
Imagem MEV				
Elementos	Peso (%)			
Cobre	0.000	2.963	21.285	93.795
Oxigênio	50.560	21.964	54.465	4.801
Potássio	1.991	0.018	2.203	0.025
Sódio	6.947	6.406	2.347	1.379
Zinco	40.501	68.649	19.699	0.000

Superfície dos eletrodos da célula 3, da “Bateria A”:

	Zinco (Zn)		Cobre (Cu)	
	Antes de lavar	Depois de lavar	Antes de lavar	Depois de lavar
Imagem MEV				
Elementos	Peso (%)			
Cobre	0.000	0.000	21.885	84.255
Oxigênio	44.431	16.569	46.303	7.838
Potássio	2.836	0.094	3.188	0.189
Sódio	5.934	6.239	3.990	1.457
Zinco	46.799	77.099	24.634	6.260

APÊNDICE C - Processo de montagem da microbateria de laranja e da LR03

PROCESSO DE MONTAGEM DA BATERIA IEC LR03:



PROCESSO DE MONTAGEM DA MICROBATERIA DE SUCO DE LARANJA:

