



## **DESENVOLVIMENTO DE TERMOCÉLULAS NANOESTRUTURADAS DO TIPO EM CAMADAS E COPLANAR**

**Paula Fabíola Pantoja Pinheiro**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Marcos Allan Leite dos Reis

Belém

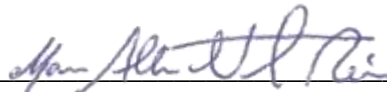
Agosto de 2021

**DESENVOLVIMENTO DE TERMOCÉLULAS NANOESTRUTURADAS DO  
TIPO EM CAMADAS E COPLANAR**

Paula Fabíola Pantoja Pinheiro

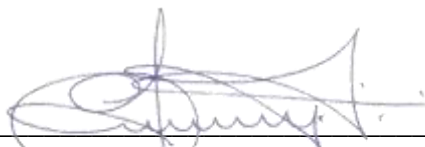
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Examinada por:



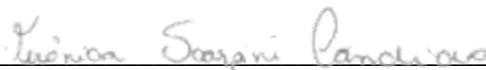
---

Prof. Marcos Allan Leite dos Reis, Dr.  
(PPGEP/ITEC/UFPA - Orientador)



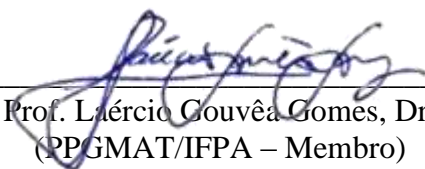
---

Prof. Eduardo de Magalhães Braga, Dr.  
(PPGEP/ITEC/UFPA - Membro)



---

Profa. Verônica Scarpini Cândido, Dra.  
(PPGCEM /ITEC/UFPA - Membro)



---

Prof. Laércio Gouvêa Gomes, Dr.  
(PPGMAT/IFPA – Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

AGOSTO DE 2021

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da UFPA**

---

Pinheiro, Paula Fabíola Pantoja Pinheiro, 1994-  
Desenvolvimento de termocélulas nanoestruturadas do tipo  
em camadas e coplanar / Paula Fabíola Pantoja Pinheiro. –  
2021.

Orientador: Marcos Allan Leite dos Reis

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade  
Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia de Processos, 2021

1. Nanotubos de Carbono 2. Sensor 3. Temperatura. 4.  
Potência termoelétrica I. Título

CDD 620.11

---

*Dedico este trabalho a Deus, aos meus avós, aos meus pais, à minha irmã, aos meus padrinhos, aos profissionais da saúde, aos educadores e pesquisadores que têm trabalhado com generosidade, amor e dedicação à sociedade.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha fortaleza e minha proteção.

Agradeço aos meus familiares, especialmente meus pais: Fátima e Benedito e a minha irmã Fabiana, os quais me dedicam amor, cuidado e apoio. São os amores da minha vida e minha principal motivação para não desistir diante das dificuldades.

Agradeço aos meus amigos, em especial: Ewerton, Marinara, Rita e Tacimara, os quais me acolheram em suas casas e cuidaram de mim a todo momento. Foram anjos que Deus colocou em meu caminho para segurar minha mão nas dificuldades e me trazer alegrias diárias.

Agradeço aos meus colegas do PPGEP pela troca generosa de aprendizado, especialmente à Raiza com quem dividi trabalhos, angústias e conquistas.

Agradeço a todos os professores que estiveram presentes na minha trajetória escolar desde à educação infantil até ao mestrado. Em especial aos professores do PPGEP que nos estimularam a não desistir e foram exemplos de profissionais comprometidos com nossa formação acadêmica e profissional.

Agradeço ao meu orientador Marcos Allan que tem me apoiado desde o TCC, sendo paciente e amigo, contribuindo para minha constante melhoria acadêmica, científica e pessoal.

Agradeço aos meus colegas de trabalho pela compreensão com meus estudos e por sempre me incentivarem a continuar e lutar pelos meus objetivos. Estudar e trabalhar não foi fácil, mas se tornou possível graças ao apoio deles.

Agradeço aos meus colegas de pesquisa, em especial: Fabrício, Luiza e Mário que, com generosidade me auxiliaram nos trabalhos experimentais e compartilharam seus conhecimentos comigo.

Agradeço à PROPESP/UFPA pelo suporte financeiro fornecido nas submissões dos artigos e no depósito de patente resultantes do presente estudo.

Agradeço a colaboração da UFAC e dos laboratórios de pesquisa da UFPA: LABNANO-AMAZON, LAMOSIC, LCAM e LEVAP, os quais forneceram suporte experimental para realização desta pesquisa.

*“Concentre todos seus pensamentos na tarefa que está realizando. Os raios de sol não queimam até que sejam colocados em foco.”*

(Alexander Graham Bell)

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M. Eng.)

## **DESENVOLVIMENTO DE TERMOCÉLULAS NANOESTRUTURADAS DO TIPO EM CAMADAS E COPLANAR**

**Paula Fabíola Pantoja Pinheiro**

Agosto/2021

Orientador: Marcos Allan Leite dos Reis

Área de Concentração: Engenharia de Processos

Problemas ambientais acentuados por queimadas e combustíveis fósseis refletem na necessidade de desenvolver sistemas de monitoramento ambiental mais precisos, bem como, a reutilização do calor residual na conversão termoelétrica em processos industriais. Assim, nesta pesquisa foram desenvolvidas termocélulas baseadas em *Buckypaper* (BP) em dois arranjos: em camadas e coplanar. O BP foi produzido pela filtração a vácuo de Nanotubos de Carbono funcionalizados (NTCs-f) por meio de um papel filtro com poros de 14  $\mu\text{m}$ . A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou um BP constituído por fibras de celulose impregnadas com NTCs-f aglomerados. Por medição de duas pontas, uma fita BP (1,0  $\text{cm}^2$ ) apresentou resistência elétrica de 0,92  $\text{k}\Omega$  a 300 K. Ao ser aquecido na faixa de 300-337 K, o BP reduziu em média 22,39% da sua resistência elétrica, caracterizando-se como termorresistor. Na termocélula em camadas, manter o eletrodo de cobre a temperatura ambiente enquanto o eletrodo de BP (área ativa: 5,5  $\text{cm}^2$ ) foi excitado termicamente gerou uma potência termoelétrica ( $\alpha$ ) de 26,33  $\text{mV/K}$  para  $\Delta T = 3,0$  K. Esse resultado é superior ao relatado em células termoeletrônicas nanoestruturadas e encontra-se próximo ao obtido por silício comercial. Na termocélula coplanar, o BP foi conectado entre dois eletrodos de cobre que atuaram como lado quente e frio (resfriado por um dissipador) e alcançou  $\alpha = -0,06$   $\text{mV/K}$  para  $\Delta T = 19$  K. Esse resultado foi inferior ao obtido para  $\text{Bi}_2\text{Te}$  e superior ao alcançado por um BP autossustentado baseado em NTCs dopados com nitrogênio.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M. Eng.)

## **DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED THERMOCELLS OF THE LAYERED AND COPLANAR TYPE**

**Paula Fabíola Pantoja Pinheiro**

August/2021

Advisor: Marcos Allan Leite dos Reis

Research Area: Process Engineering

Environmental problems accentuated by fires and fossil fuels reflect the need to develop more accurate environmental monitoring systems, as well as the reuse of waste heat in thermoelectric conversion in industrial processes. Thus, in this research, thermocells based on Buckypaper (BP) were developed in two arrangements: layered and coplanar. BP was produced by vacuum filtration of functionalized Carbon Nanotubes (f-CNTs) through a filter paper with 14  $\mu\text{m}$  pores. Scanning Electron Microscopy showed a BP consisting of cellulose fibers impregnated with agglomerated f-CNTs. By measuring two-point, a BP tape (1.0  $\text{cm}^2$ ) showed an electrical resistance of 0.92  $\text{k}\Omega$  at 300 K. When heated in the range of 300-337 K, the BP reduced on average 22.39% of its electrical resistance, characterized as a thermoresistor. In the layered thermocell, keeping the copper electrode at room temperature while the BP electrode (active area: 5.5  $\text{cm}^2$ ) was thermally excited generated a thermoelectric power ( $\alpha$ ) of 26.33  $\text{mV/K}$  for  $\Delta T = 3.0$  K. This result is superior to that reported in nanostructured thermoelectrochemical cells and is close to that obtained by commercial silicon. In the coplanar thermocell, the BP was connected between two copper electrodes that acted as hot and cold sides (cooled by a heatsink) and reached  $\alpha = -0.06$   $\text{mV/K}$  for  $\Delta T = 19$  K. This result was inferior to that obtained for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and superior to that obtained by a free-standing BP based on nitrogen-doped CNTs.



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 - MOTIVAÇÃO.....	3
1.2 - OBJETIVOS.....	4
<b>1.2.1 - Objetivo geral.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.2 - Objetivos específicos.....</b>	<b>4</b>
1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO.....	5
1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	5
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1 - NANOTUBOS DE CARBONO.....	7
<b>2.1.1 - Estrutura geométrica.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1.2 - Síntese por deposição química de vapor e funcionalização.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1.3 - Propriedades de transporte eletrônico e térmico.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.4 - Buckypaper.....</b>	<b>16</b>
2.1.4.1 - Processo e influência dos parâmetros da produção por filtração.....	18
2.2 - TERMOELETRICIDADE.....	20
<b>2.2.1 - Efeito Seebeck e potência termoelétrica.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.2 - Dispositivos termoelétricos convencionais e nanoestruturados.....</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
3.1 - PROJETO PRELIMINAR.....	31
<b>3.1.1 - Componentes e arquitetura do dispositivo do tipo em camadas.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.2 - Componentes e arquitetura do dispositivo do tipo coplanar.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.3 - Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.4 - Processo de produção do Buckypaper.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.5 - Caracterização do Buckypaper.....</b>	<b>35</b>
3.1.5.1 - Caracterização morfológica.....	35
3.1.5.2 - Caracterização vibracional.....	35
3.1.5.3 - Sensitividade térmica.....	36
3.1.5.4 - Caracterização elétrica sob temperatura ambiente.....	37
3.1.5.5 - Caracterização elétrica sob variação de temperatura.....	38
3.2 - CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA DO DISPOSITIVO DO TIPO EM CAMADAS.....	38

3.3 - CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA DO DISPOSITIVO DO TIPO COPLANAR.....	39
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
4.1 - MORFOLOGIA DOS NANOTUBOS DE CARBONO E DO BUCKYPAPER.....	41
4.2 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DOS NANOTUBOS DE CARBONO E DO BUCKYPAPER.....	44
4.3 - COMPORTAMENTO TERMORRESISTOR DO BUCKYPAPER.....	46
4.4 - RESPOSTAS ELÉTRICAS DO BUCKYPAPER SOB TEMPERATURA AMBIENTE.....	54
4.5 - RESPOSTAS ELÉTRICAS DO BUCKYPAPER SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.....	58
4.6 - RESPOSTAS TERMOELÉTRICAS DO DISPOSITIVO EM CAMADAS.....	70
4.7 - RESPOSTAS TERMOELÉTRICAS DO DISPOSITIVO COPLANAR....	74
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>78</b>
5.1 - CONCLUSÕES.....	78
5.2 - SUGESTÕES.....	79
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>81</b>
<b>ANEXO I - FLUXOGRAMA DO PROJETO DA DISSERTAÇÃO.....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO II - FLUXOGRAMA DO PROJETO PRELIMINAR.....</b>	<b>94</b>
<b>ANEXO III - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DO BUCKYPAPER DE NTCPMs-COOH.....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXO IV - DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....</b>	<b>96</b>
<b>ANEXO V - DADOS EXPERIMENTAIS DO TESTE DE SENSITIVIDADE TÉRMICA DO BUCKYPAPER EM AMBIENTE OUTDOOR.....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A - ARTIGO PUBLICADO.....</b>	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Formas alotrópicas do carbono no estado sólido.....	7
Figura 2.2	(a) Diagrama esquemático de uma folha bidimensional de grafeno ilustrando os vetores da rede $a_1$ , $a_2$ e o vetor <i>chiral</i> definido por $(n, m)$ . (b) Tipos de Nanotubos de Carbono classificados de acordo com o par $(n, m)$ e o ângulo <i>chiral</i> $\theta$ .....	9
Figura 2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Nanotubos de Carbono individuais formados por (a) Parede Simples, (b) Parede Dupla e (c) Parede Múltipla. Em (d) as Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão ( <i>inset</i> ) mostram NTCPDs interagindo entre si e formando <i>bundles</i> .....	10
Figura 2.4	Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD. Em (a) é ilustrado esquematicamente o aparato e o processo de síntese. Os mecanismos de crescimentos “via ponta” e “via raiz” são demonstrados em (b) e (c), respectivamente.....	11
Figura 2.5	Funcionalização covalente de NTCPMs por oxidação ácida. (a) Ilustração esquemática da formação de ácido carboxílico ligado aos tubos após ataque químico de $H_2NO_3/H_2SO_4$ . (b) Microscopia eletrônica de Varredura por Emissão de Campo mostrando NTCPMs-COOH.....	12
Figura 2.6	BP produzido pela técnica <i>shear pressing</i> . (a) Forma macroscópica do BP autossustentado. (b) MEV mostrando que o processo resultou em um BP com NTCs alinhados.....	17
Figura 2.7	BP produzido pela técnica de filtração. (a) Forma macroscópica do BP autossustentável e mecanicamente flexível. (b) MEV mostrando que o processo resultou em um BP com NTCs aglomerados.....	17
Figura 2.8	Efeito Seebeck em um material condutor de elétrons.....	21
Figura 2.9	(a) Procedimento para preparar o (b) termoeletrico à base de tecido revestido com DMSO/PEDOT:PSS.....	26
Figura 2.10	Deposição camada por camada de PANI/grafeno-PEDOT:PSS/PANI/ NTCPD-PEDOT:PSS sobre um substrato	

	têxtil para formar um módulo termoeletrico.....	26
Figura 2.11	Sensor multifuncional para monitoramento da temperatura do corpo, baseado em espuma de PU revestida com NTCPMs-PANI.....	27
Figura 2.12	Configuração coplanar de filmes termoeletricos baseados em ZnO/PDMS e PDMS/NTCPMS-p/NTCPMS-COOH/ZnO.....	28
Figura 2.13	Processo de montagem da estrutura termoeletrica baseada em multicamadas de NiCu-SiO <sub>2</sub> -NiCr, Sb-SiO <sub>2</sub> -Bi e Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	28
Figura 2.14	(a) Processo de montagem e (b) princípio de funcionamento do dispositivo termoeletrico flutuante baseado em filmes de NTCPS.	29
Figura 3.1	Ilustração esquemática em perspectiva dos componentes da termocélula com arquitetura do tipo em camadas. Configuração publicada no artigo ID 8385091 do <i>Journal of Nanotechnology</i> ....	31
Figura 3.2	Ilustração esquemática em vista superior dos componentes da termocélula com arquitetura do tipo coplanar.....	32
Figura 3.3	Representação esquemática em (a) da seção transversal da coluna do Microscópio Eletrônico de varredura Tescan® VEGA3 mostrado em (b).....	33
Figura 3.4	Representação esquemática do Espectrômetro Raman.....	34
Figura 3.5	Processo de produção do BP por filtração a vácuo por meio de papel filtro qualitativo.....	34
Figura 3.6	Ilustração esquemática do BP em substrato de baquelite utilizado na caracterização de sensibilidade térmica e caracterização elétrica. (a) Vista em perspectiva detalhando os componentes do esquema montado em (b).....	36
Figura 3.7	Ilustração esquemática da medição de resistência elétrica do BP submetido ao aquecimento por uma lâmpada de 250 W em ambiente <i>outdoor</i> .....	37
Figura 3.8	Ilustração esquemática da medição $I \times V$ com o BP isolado termicamente sob CNTP.....	37
Figura 3.9	Ilustração esquemática da medição $I \times V$ com o BP submetido à radiação infravermelha emitida por uma lâmpada de 250 W em	38

	ambiente <i>outdoor</i> .....	
Figura 3.10	Ilustração esquemática da caracterização termoelétrica da termocélula do tipo em camadas.....	39
Figura 3.11	Ilustração esquemática da caracterização termoelétrica da termocélula do tipo coplanar.....	40
Figura 4.1	Micrografia do floco de NTCPMs-COOH ( <i>inset</i> ) com aumento de 13.300x.....	41
Figura 4.2	Dispersão de NTCPMs-COOH em álcool isopropílico após 60 minutos em banho de ultrassom.....	42
Figura 4.3	(a) Imagem macroscópica do BP produzido. A micrografia do BP com aumento de 113x (b) revela a microestrutura das fibras celulósicas (seta branca) que servem como <i>framework</i> para os NTCPMs-COOH (seta vermelha). As micrografias com (c) aumento de 4.330x e (d) aumento de 11.800x mostram, respectivamente, NTCs aglomerados na superfície e entre as fibras de celulose do papel filtro.....	43
Figura 4.4	Micrografia com vista transversal da região central do BP (destacada <i>inset</i> ) com aumento de 470x. Torta de NTCPMs-COOH (seta vermelha) formado sobre a superfície das fibras celulósicas (seta branca) da membrana de papel.....	44
Figura 4.5	Modos de vibração para espectros Raman do floco e do BP de NTCPMs-COOH.....	45
Figura 4.6	Temperatura do BP em função do tempo durante o aquecimento até aproximadamente 343 K por meio de radiação infravermelha. Estágio polinomial de 3 <sup>a</sup> ordem <i>inset</i> .....	47
Figura 4.7	Resistência elétrica do BP em função do tempo durante o aquecimento até aproximadamente 343 K por meio de radiação infravermelha. Estágio com decaimento exponencial <i>inset</i> .....	48
Figura 4.8	Resistência Elétrica do BP em função da temperatura durante o aquecimento até aproximadamente 343 K por meio de radiação infravermelha. Estágio polinomial de 3 <sup>a</sup> ordem <i>inset</i> .....	49
Figura 4.9	Curvas da resistência elétrica e da temperatura do BP em função do tempo. Teste realizado sem isolamento térmico, com	

	aquecimento provocado por uma lâmpada de 250 W e resfriamento por troca de calor com o ambiente.....	50
Figura 4.10	Temperatura do BP em função do tempo durante os ciclos de aquecimento por radiação infravermelha (Estágio linear <i>inset</i> ).....	50
Figura 4.11	Temperatura do BP em função do tempo durante os ciclos de resfriamento natural por troca de calor com o ambiente (Estágio linear <i>inset</i> ).....	51
Figura 4.12	Resistência Elétrica do BP em função da temperatura durante os ciclos de aquecimento por radiação infravermelha (Estágio linear <i>inset</i> ).....	52
Figura 4.13	Sensitividade relativa do BP em função da temperatura.....	53
Figura 4.14	Respostas elétricas do BP em isolamento térmico sob CNTP. A partir da (a) curva I x V foram traçadas a (b) resistência elétrica, (c) condutância elétrica e (d) potência elétrica.....	56
Figura 4.15	Corrente elétrica no BP em isolamento térmico e sob variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha). Resultados originados por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 V.....	59
Figura 4.16	Corrente elétrica gerada no BP em função da temperatura de aquecimento. Resultados obtidos experimentalmente.....	60
Figura 4.17	Resistência elétrica do BP, obtida por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 V, em condições de isolamento térmico e variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha).....	61
Figura 4.18	Resistência elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Resistência elétrica calculada a partir da segunda lei de Ohm.....	62
Figura 4.19	Corrente elétrica no BP em função da resistência elétrica. Resistência elétrica calculada durante o aquecimento do BP.....	63
Figura 4.20	Condutância elétrica do BP obtida por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 em condições de isolamento térmico e variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha).....	64

Figura 4.21	Condutância elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Resultados calculados a partir da segunda lei de Ohm.....	64
Figura 4.22	Potência elétrica do BP obtida por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 V em condições de isolamento térmico e variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha). Valores obtidos pelos dados experimentais de corrente elétrica.....	66
Figura 4.23	Potência elétrica gerada no BP em função da temperatura de aquecimento. Resultados obtidos com dados experimentais.....	66
Figura 4.24	Potência elétrica do BP em função da resistência elétrica durante o aquecimento. Potência elétrica obtida por dados experimentais..	67
Figura 4.25	Resistividade elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Resistividade elétrica calculada a partir da segunda lei de Ohm.....	68
Figura 4.26	Condutividade elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Condutividade elétrica calculada a partir da segunda lei de Ohm.....	69
Figura 4.27	Imagem fotográfica da termocélula em camadas após montagem..	70
Figura 4.28	Tensão gerada pela termocélula do tipo em camadas em função da temperatura no lado quente (eletrodo de BP).....	70
Figura 4.29	Tensão gerada pela termocélula do tipo em camadas em função do gradiente de temperatura.....	71
Figura 4.30	Potência termoelétrica da termocélula do tipo em camadas em função da temperatura no lado quente (eletrodo de BP).....	72
Figura 4.31	Potência termoelétrica da termocélula do tipo em camadas em função do gradiente de temperatura (Estágio linear <i>inset</i> ).....	72
Figura 4.32	Imagem fotográfica da termocélula coplanar após montagem.....	74
Figura 4.33	Tensão gerada pela termocélula do tipo coplanar em função da temperatura no lado quente (Estágio linear <i>inset</i> ).....	75
Figura 4.34	Tensão gerada pela termocélula do tipo coplanar em função do gradiente de temperatura.....	75
Figura 4.35	Potência termoelétrica da termocélula do tipo coplanar em	76

	função da temperatura no lado quente.....	
Figura 4.36	Potência termoelétrica da termocélula do tipo coplanar em função do gradiente de temperatura.....	76
Figura I.1	Sequência das etapas do projeto geral e tomadas de decisões necessárias.....	93
Figura II.1	Sequência das etapas do projeto preliminar e tomadas de decisões necessárias.....	94
Figura III.1	Sequência padronizada das operações adotadas nesta pesquisa durante a produção do <i>Buckypaper</i> .....	95



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Medidas de resistência elétrica de NTCPMs via medição de duas pontas.....	14
Tabela 2.2	Medidas de condutividade elétrica para NTCPMs individuais e em filmes.....	15
Tabela 2.3	Medidas de condutividade térmica de NTCPMs individuais e em filmes.....	16
Tabela 2.4	Parâmetros utilizados no processo de filtração para produção de diferentes Buckypapers autossustentados.....	19
Tabela 2.5	Medidas de condutividade e resistividade elétrica, em temperatura ambiente, de Buckypapers produzidos por filtração..	19
Tabela 2.6	Potência termoelétrica de alguns metais e semicondutores compostos em temperatura ambiente.....	23
Tabela 2.7	Potência termoelétrica de NTCPs e NTCPMs em temperatura ambiente.....	24
Tabela 2.8	Propriedades termoelétricas de termocélulas baseadas em materiais usuais e nanoestruturados.....	30
Tabela 4.1	Razões entre as intensidades das bandas D e G obtidas a partir de deconvoluções Lorentzianas.....	46
Tabela 4.2	Comparação da sensibilidade térmica de filmes usual e nanoestruturados.....	54
Tabela 4.3	Comparação entre resistências elétricas de NTCPM individual e filmes de NTCPMs medidas pelo método de duas pontas.....	55
Tabela 4.4	Comparação entre a condutividade e resistividade elétrica de materiais metálicos, semicondutores e baseados em NTCPMs em temperatura ambiente.....	58
Tabela 4.5	Comparação entre os resultados de temperatura e corrente elétrica obtidos para tensões de 1,0 V a 6,0 V em diferentes condições ambientais.....	59
Tabela 4.6	Comparação entre os resultados de temperatura e potência elétrica obtidos para tensões de 1,0 V a 6,0 V, em diferentes condições ambientais.....	65

Tabela 4.7	Comparação das propriedades termoelétricas obtidas com materiais usuais e nanoestruturados atuando como absorvedores de calor.....	73
Tabela 4.8	Comparação das propriedades termoelétricas de filmes usuais e nanoestruturados obtidas em configurações coplanares.....	77
Tabela IV.1	Posição, FWHM, Área e Intensidade dos picos Raman obtidos a partir das deconvoluções de Lorentz para as amostras de floco e BP de NTCPMs-COOH.....	96
Tabela V.1	Dados experimentais de resistência elétrica e temperatura utilizados para calcular o coeficiente de temperatura da resistência elétrica.....	97

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
Si	Silício
$C_h$	Vetor <i>chiral</i>
$n, m$	Par de números inteiros que compõem o vetor <i>chiral</i>
$a_1, a_2$	Vetores da célula unitária do grafeno
$D$	Diâmetro do Nanotubo de Carbono
$a$	Comprimento dos vetores $a_1$ e $a_2$
$a_{cc}$	Comprimento da ligação carbono-carbono
$\theta$	Ângulo <i>chiral</i>
$\text{Cos}\theta$	Cosseno do ângulo <i>chiral</i>
COOH	Ácido carboxílico
$\text{H}_2\text{NO}_3$	Ácido nítrico
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico
$q$	Número inteiro
$G_Q$	Condutância quântica
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\lambda$	Condutividade térmica
$\lambda_e$	Condutividade térmica conduzida por portadores de carga
$\lambda_f$	Condutividade térmica conduzida por fônons
$\Pi$	Coefficiente Peltier
$\alpha$	Potência termoelétrica ou coeficiente Seebeck
T	Temperatura
$\Delta T$	Gradiente de temperatura
$T_Q$	Temperatura na região quente
$T_F$	Temperatura na região fria
$\Delta V$	Termovoltagem
Ag	Prata
Cu	Cobre
SiGe	Silício Germânio
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Telureto de bismuto
Sn	Estânio
Al	Alumínio

$O_2$	Gás oxigênio
$Sb_2Te_3$	Telureto de antimônio
$ZnO$	Óxido de zinco
$NiCu$	Níquel-Cobre
$SiO_2$	Dióxido de silício
$NiCr$	Níquel-Cromo
$T_0$	Temperatura ambiente
$C = O$	Carbonila
$O-H$	Hidroxila
$R^2$	Coefficiente de determinação múltipla para a regressão múltipla
$T(t_{AL})$	Temperatura do BP em função de $t_{AL}$
$t_{AL}$	Tempo de aquecimento do BP pela lâmpada
$R(t_{AL})$	Resistência elétrica do BP em função de $t_{AL}$
$R(T_{AL})$	Resistência elétrica do BP em função de $T_{AL}$
$T_{AL}$	Temperatura do <i>Buckypaper</i> durante o aquecimento pela lâmpada
$T(t_{RN})$	Temperatura do BP em função de $t_{RN}$
$t_{RN}$	Tempo de resfriamento natural do <i>Buckypaper</i>
$\Delta R/R_0$	Mudança da resistência elétrica relativa normalizada
$S\%$	Sensitividade relativa do <i>Buckypaper</i>
$R_{AL}$	Resistência elétrica sob aquecimento da lâmpada
$R_0$	Resistência elétrica sob isolamento térmico em temperatura ambiente
$I$	Corrente elétrica
$V$	Tensão elétrica aplicada
$I(V)$	Corrente elétrica em função da tensão elétrica
$R$	Resistência elétrica
$\beta$	Coefficiente de temperatura da resistência elétrica
$G$	Condutância elétrica
$P$	Potência elétrica
$P(V)$	Potência elétrica em função da tensão elétrica
$\rho$	Resistividade elétrica
$A$	Área da secção transversal perpendicular à direção da corrente elétrica
$l$	Distância entre os eletrodos onde a tensão elétrica foi aplicada
$I_0$	Corrente elétrica sob isolamento térmico em temperatura ambiente
$T_f$	Temperatura do <i>Buckypaper</i> ao final do resfriamento

$I_f$	Corrente elétrica no <i>Buckypaper</i> ao final do resfriamento
$I(T_{AL})$	Corrente elétrica em função de $T_{AL}$
$R(T_{AL})$	Resistência elétrica em função de $T_{AL}$
$I(R_{AL})$	Corrente elétrica em função de $R_{AL}$
$R_{AL}$	Resistência elétrica durante o aquecimento do <i>Buckypaper</i> pela lâmpada
$G_0$	Condutância elétrica sob isolamento térmico em temperatura ambiente
$G(T_{AL})$	Condutância elétrica em função de $T_{AL}$
$P_0$	Potência elétrica sob isolamento térmico em temperatura ambiente
$P(T_{AL})$	Potência elétrica em função de $T_{AL}$
$P_f$	Potência elétrica no <i>Buckypaper</i> ao final do resfriamento
$P(R_{AL})$	Potência elétrica do <i>Buckypaper</i> em função de $R_{AL}$
$\rho(T)$	Resistividade elétrica em função da temperatura
$R(T)$	Resistência elétrica em função da temperatura
$\rho(T_{AL})$	Resistividade elétrica em função de $T_{AL}$
$\sigma(T)$	Condutividade elétrica em função da temperatura
$\sigma(T_{AL})$	Condutividade elétrica em função de $T_{AL}$
$\alpha(\Delta T)$	Potência termoelétrica em função de $\Delta T$
$\Delta V(T_Q)$	Termovoltagem em função de $T_Q$

## LISTA DE UNIDADES DE MEDIDAS

°C	Grau celsius
$\Omega/^{\circ}\text{C}$	Ohm por grau celsius
mV	Milivolt
K	Kelvin
nm	Nanômetros
S	Siemens
k $\Omega$	Quilo-ohm
$\mu\text{m}$	Micrômetros
S/m	Siemens por metro
W/m.K	Watts por metro-kelvin
$\Omega\cdot\text{m}$	Ohm.metro
V/K	Volt por kelvin
$\mu\text{V/K}$	Microvolt por kelvin
mV/K	Milivolt por kelvin
mm	Milímetros
cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
W/m <sup>2</sup>	Watts por metro quadrado
cm	Centímetro
kV	Quilovolt
kHz	Quilo-hertz
g/m <sup>2</sup>	Grama por metro quadrado
mmHg	Milímetros de mercúrio
mg/ml	Miligrama por mililitro
S	Segundos
W	Watt
V	Volt
$\Omega$	Ohm
K/s	Kelvin por segundo
mA	Miliampère
M	metros
mW	Miliwatts

## NOMENCLATURA

BP	BUCKYPAPER
CB	CELULOSE BACTERIANA
CNTP	CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO
CVD	CHEMICAL VAPOR DEPOSITION
DMSO	DIMETILSULFÓXIDO
DTR	DETECÇÃO DE TEMPERATURA POR RESISTÊNCIA
FWHM	FULL WIDTH AT HALF MAXIMUM
INPE	INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS
LABNANO-AMAZON	LABORATÓRIO DE NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA DA AMAZÔNIA
LAMOSIC	LABORATÓRIO DE MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE
LCAM	LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS
LEVAP	LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ALTAS PRESSÕES
MET	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
MMA	MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
MME	MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA
NTCs	NANOTUBOS DE CARBONO
NTCPDs	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE DUPLA
NTCPMs	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA
NTCPMs-f	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLA FUNCIONALIZADOS
NTCPMs-p	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLA PUROS
NTCPS	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES
PANI	POLIANILINA
PDMS	POLIDIMETILSILOXANO
PEDOT:PSS	POLI (3,4 - ETILENO DIOXITIOFENO) : POLIESTIRENO SULFONADO

PEI	POLIETILENIMINA
PPGF	PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
PTFE	POLITETRAFLUORETILENO
PU	POLIURETANO
PVA	ACETATO DE POLIVINILA
PVDF	FLUORETO DE POLIVINILIDENO
SE	SECONDARY ELECTRONS
SI	SISTEMA INTERNACIONAL
UFAC	UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
UFPA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Em setembro de 2016, o Brasil ratificou o Acordo de Paris assumindo o compromisso de até 2030 reduzir 43% da emissão de gases do efeito estufa, tendo por referência as emissões de 2005 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA, 2016). Entretanto, entre 2016 e 2019,  $12,25 \pm 0,44\%$  das emissões anuais de CO<sub>2</sub> do Brasil foram ainda provenientes da geração de energia elétrica a partir da queima de combustíveis fósseis (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, 2017, 2018, 2019 e 2020). Associado a isso, o fogo utilizado tradicionalmente na agropecuária para limpar a terra contribui a médio e longo prazo para a substituição da vegetação típica da região por outras altamente inflamáveis, gerando um ciclo vicioso de incêndios difíceis de controlar. Em 2019 e 2020, os focos de incêndios vegetais por todo país cresceram respectivamente, 48,74% e 67,68% em relação aos 132.872 focos registrados em 2018 (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE, 2021). Isso afeta a distribuição dos ecossistemas, comprometendo a reprodução e sobrevivência de espécies vegetais e animais, além de impactar no ciclo do carbono e no aquecimento global (SILVA JÚNIOR *et al.*, 2020).

Os problemas ambientais acentuados pelo manejo inadequado da terra e pelo uso de fontes de energia não renováveis têm atraído a atenção da comunidade científica tanto para monitoramentos ambientais mais precisos quanto para o desenvolvimento de fontes de energia renováveis e processos industriais sustentáveis. Neste sentido, a variação de temperatura é um parâmetro físico capaz de alertar sobre as condições ambientais e também induzir a geração de energia elétrica a partir da conversão da energia térmica. A medição da temperatura requer equipamentos com precisão, reprodutibilidade e estabilidade (GOUMOPOULOS, 2018), enquanto a conversão termoelétrica exige materiais com altos coeficiente Seebeck e figura de mérito (ZOUJI *et al.*, 2020).

Com a descoberta das excelentes propriedades elétricas, térmicas, ópticas e mecânicas dos Nanotubos de Carbono (NTCs) ampliaram-se as expectativas de: miniaturizar dispositivos; alcançar respostas sensoriais mais eficientes; substituir ou aprimorar materiais termoelétricos convencionais. Nesse sentido, nas últimas décadas NTCs têm sido explorados em sensores, geradores e armazenadores de energia, sendo

incorporados ao substrato via síntese por Deposição Química de Vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), por impressão 3D ou por intermédio de filmes formados tanto por camadas de tinta, quanto por filtração por meio de membranas configurando o *Buckypaper* (BP) (BLACKBURN *et al.*, 2018 e MONEA *et al.*, 2019).

Devido à facilidade de leitura, tem sido preferível desenvolver sensores térmicos de NTCs baseados na Detecção de Temperatura por Resistência (DTR). SARMA e LEE (2018) desenvolveram a DTR utilizando Nanotubos de Carbono de Paredes Múltipla (NTCPMs) crescidos por CVD sobre um substrato de silício (Si) e alcançaram um aumento linear de 18,40% na resistência elétrica, variando a temperatura de 22 °C a 200 °C. Sensores baseados em NTCs crescidos por CVD apresentam melhor condutividade elétrica e térmica que os baseados em NTCs sob a forma de filmes. Contudo, o uso de filmes também é considerado atrativo devido sua simplicidade de produção, pequena espessura, curto tempo de resposta e comportamento termorresistor linear. JANG e PARK (2018) pintaram multicamadas de tinta de NTCPMs/Polidimetilsiloxano (PDMS) sobre um substrato de vidro formando um filme com sensibilidade de 0,017  $\Omega/^\circ\text{C}$  com capacidade de detectar a temperatura de congelamento na faixa de -5 °C a 5 °C. HUANG *et al.* (2019) filtraram a vácuo uma solução de NTCPM por meio de uma membrana de Politetrafluoretileno (PTFE) formando um filme flexível e autossustentado, cuja resistência elétrica foi reduzida linearmente em torno de 10%, variando a temperatura de 30 °C a 100 °C em ar atmosférico. Recentemente, VERMA *et al.* (2021) imprimiram um corpo de prova baseado em um filamento de impressão 3D, processado via fusão de Copolímero Aleatório de Polipropileno e NTCPMs (4% em peso), cujo coeficiente de temperatura de resistência foi  $-12,80 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  na faixa de 37-100 °C, mas seu comportamento termorresistor demonstrou-se não linear.

As células termoelétricas (ou termocélulas) convertem diretamente o calor em eletricidade por meio do efeito Seebeck em materiais termoelétricos quando um gradiente de temperatura é estabelecido entre suas extremidades gerando uma diferença de potencial provocada pelo fluxo de portadores de carga da região de maior temperatura para a região de menor temperatura (GOKHALE *et al.* 2017). Essa conversão não necessita de partes móveis, não apresenta ruídos e não emite poluição, por isso, é considerada promissora para reutilizar o calor residual advindo de outras fontes, como: combustão de biomassa, energia solar e gases residuais industriais e sistemas de transporte (MA *et al.*, 2018 e ZOUJ *et al.*, 2020). Estudos têm demonstrado que adicionar conversores termoelétricos em sistemas de turbina a vapor poderia

minimizar tanto o *payback* do custo inicial quanto o consumo de combustível por unidade de produção de energia, além de melhorar de 16-17% para 29-32% a eficiência de energia elétrica de microturbinas a gás aplicadas em residências (YAZAWA *et al.*, 2013 e YAZAWA *et al.*, 2017).

Em abordagens termoelétricas, os NTCs têm sido explorados tanto em composição única quanto em compósitos e com diversas configurações. Para aproveitar o calor residual do corpo e alimentar dispositivos portáteis, CHO *et al.* (2016) depositaram filmes compostos por Polianilina (PANI)/Grafeno/Nanotubos de Carbono de Parede Dupla (NTCPDs) e Poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) sobre um tecido, formando módulos termoelétricos com cinco filmes conectados em série capazes de gerar 5,10 mV a partir de um gradiente de temperatura de 9,7 K. HONG *et al.* (2017) desenvolveram um sensor multifuncional com capacidade de detectar a temperatura corporal a partir do efeito termoelétrico gerado em uma espuma de Poliuretano (PU) revestida com NTCPMs/PANI sanduichada entre eletrodos de prata e ouro e, obtiveram termovoltagem de 0,20 mV para uma diferença de 5,0 K entre a temperatura da pele e do ambiente. ZHOU *et al.* (2017) alcançaram termovoltagem de 11,3 mV para um gradiente de temperatura de 27,5 K utilizando módulos termoelétricos baseados em um filme de Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTCPS) dopado positivamente e negativamente com oxigênio do ar e solução de Polietilenimina (PEI), respectivamente. Esse mesmo método de dopagem foi utilizado por ABOL-FOTOUH *et al.* (2019) para desenvolver um módulo termoelétrico baseado em um filme biodegradável de Celulose Bacteriana (CB)/NTCPS com potência termoelétrica levemente inferior, obtendo 7,0 mV para um gradiente de temperatura de 19 K.

Neste trabalho foram desenvolvidas termocélulas baseadas em um filme de Nanotubos de Carbono (denominado *Buckypaper*) produzido por filtração a vácuo. Esse filme foi recortado em pedaços circular e retangular para configurar, respectivamente, termocélulas em arranjos do tipo em camadas e coplanar que, podem ser aplicadas em sistemas de monitoramento ambiental.

## 1.1 - MOTIVAÇÃO

As queimadas e o uso de fontes de energia não renováveis, além de contribuírem para a emissão de gases poluentes e para o aquecimento global, têm impactado

negativamente o ecossistema. Na busca de desenvolver sistemas de monitoramento ambiental mais precisos, bem como tecnologias alternativas para geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis, dispositivos termoelétricos tornam-se cada vez mais proeminentes por agregarem ausência de poluição e ruído, além da possibilidade de redução de desperdícios de energia com a reutilização do calor residual em processos industriais.

Para utilizar dispositivos termoelétricos em maior escala, um dos desafios tem sido melhorar sua eficiência na conversão de energia térmica em elétrica. Nas últimas décadas, pesquisadores têm relatado melhorias significativas nas propriedades termoelétricas de materiais nanoestruturados, principalmente, àqueles baseados em Nanotubos de Carbono. Estes, devido sua estrutura quase unidimensional, ocasionam um confinamento quântico capaz de aumentar sua potência termoelétrica mesmo com pequenas variações de temperatura, tornando-se atrativos para aplicações em sensores térmicos e conversores de energia.

## 1.2 - OBJETIVOS

### 1.2.1 - Objetivo geral

Desenvolver termocélulas nanoestruturadas baseadas em *Buckypaper*.

### 1.2.2 - Objetivos específicos

- Analisar a morfologia dos nanotubos de carbono por meio de microscopia eletrônica de varredura;
- Analisar os modos vibracionais dos nanotubos de carbono por meio de espectroscopia Raman;
- Produzir *Buckypaper* por filtração a vácuo;
- Analisar a morfologia do *Buckypaper* por meio de microscopia eletrônica de varredura;
- Analisar os modos vibracionais do *Buckypaper* por meio de espectroscopia Raman;

- Analisar as propriedades elétricas do *Buckypaper* pelo método de duas pontas sob temperatura ambiente e variação de temperatura;
- Montar termocélulas baseadas em *Buckypaper* em arranjos do tipo em camadas e coplanar;
- Estimar as potências termoelétricas das termocélulas nanoestruturadas a partir das termovoltagens geradas com o gradiente de temperatura.

### 1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO

- Disseminação da nanotecnologia;
- Aprofundamento do conhecimento sobre nanoestruturas de carbono;
- Incorporação de nanomateriais em sensores para aplicações de monitoramento ambiental;
- Aprimoramento das arquiteturas de termocélulas existentes.

### 1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O capítulo 1 apresenta a motivação, os objetivos, as contribuições da dissertação e a organização do trabalho.

O capítulo 2 inicia com uma revisão bibliográfica sobre Nanotubos de Carbono (NTCs). Nas seções 2.1.1 e 2.1.2 são descritas, respectivamente, a estrutura geométrica e a síntese por Deposição Química de Vapor e funcionalização covalente. A seção 2.1.3 aborda as propriedades elétricas e térmicas dos NTCs. A seção 2.1.4 apresenta as vantagens do processo de produção de *Buckypaper* (BP) por filtração. Na seção 2.2 são apresentados os fundamentos do efeito Seebeck e sua aplicação no desenvolvimento de termocélulas baseadas em materiais usuais e nanoestruturados.

O capítulo 3 detalha a metodologia adotada nesta pesquisa. Na seção 3.1 são apresentados os materiais e *design* das termocélulas propostas, bem como os procedimentos de produção do BP e a caracterização dos NTCs (como recebidos) e do BP produzido. A seção 3.2 descreve o teste termoelétrico realizado nas termocélulas em camadas e coplanar.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos neste trabalho e compara-os com pesquisas semelhantes desenvolvidas por outros pesquisadores. Nas seções 4.1 e 4.2,

são apresentadas respectivamente, as morfologias e os modos vibracionais dos NTCs (como recebidos) e do BP produzido. Nas seções 4.3, 4.4 e 4.5 são analisadas a influência da temperatura nas propriedades elétricas do BP. Nas seções 4.6 e 4.7 são apresentados o efeito termoelétrico gerado, respectivamente, na termocélula em camadas e na termocélula coplanar.

O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas com esta pesquisa e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda os conhecimentos que fundamentam a pesquisa desenvolvida neste trabalho. A seção 2.1 apresenta os Nanotubos de Carbono, descrevendo sua estrutura geométrica, síntese por Deposição Química de Vapor, métodos de funcionalização, propriedades elétricas/térmicas e produção do *Buckypaper*. A seção 2.2 faz uma breve revisão sobre termoelectricidade, destacando o efeito Seebeck e sua aplicação em termocélulas baseadas em materiais usuais e nanoestruturados.

#### 2.1 – NANOTUBOS DE CARBONO

A capacidade do carbono de formar orbitais hibridizados e alcançar estruturas relativamente estáveis com diferentes configurações de ligação faz com que esse elemento apresente as seguintes formas alotrópicas no estado sólido: grafite, diamante, fulereno e Nanotubos de Carbono (LÉONARD, 2009), ilustradas na Figura 2.1.

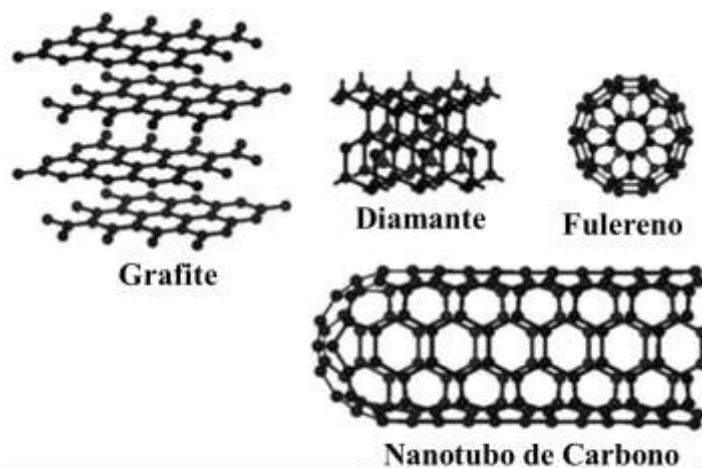


Figura 2.1 – Formas alotrópicas do carbono no estado sólido.  
Fonte: Adaptado de KOZIOL *et al.* (2010).

No caso dos NTCs, conforme será discutido nas subseções a seguir, tanto sua estrutura geométrica quanto os métodos utilizados para sintetizá-los e funcionalizá-los têm forte influência sobre suas propriedades elétricas, térmicas e termoeletricas. Essas propriedades são comercialmente atrativas quando comparadas aos materiais convencionais, por isso, nanotubos têm sido sintetizados diretamente sobre os substratos

de interesse ou incorporados em componentes eletrônicos, de modo viável e flexível, sob a forma de um filme poroso fino, denominado *Buckypaper* (THIRUMAL *et al.*, 2016 e GROSS *et al.*, 2018).

### 2.1.1 - Estrutura geométrica

Os NTCs foram descritos pela primeira vez por IJIMA (1991), após serem produzidos por Descarga a Arco e analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Geometricamente, um nanotubo de carbono individual assemelha-se a uma folha de grafeno enrolada para formar um cilindro quase unidimensional, com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimento de até centímetros, cujas extremidades podem ser abertas ou fechadas (LÉONARD, 2009).

O eixo no qual a “folha de grafeno se enrola” de modo que, coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal, é responsável pela quiralidade dos NTCs e influencia diretamente suas propriedades elétricas. Este eixo é definido pelo vetor *chiral*  $C_h$  em termos de um conjunto de dois inteiros  $(n, m)$  e pelos vetores  $a_1$  e  $a_2$  da célula unitária da rede bidimensional do grafeno (BELL, 2015), tal como mostram a Figura 2.2 – (a) e a Eq. (2.1):

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

O diâmetro do nanotubo pode ser definido a partir do vetor *chiral*  $C_h$ , conforme demonstrado na Eq. (2.2):

$$D = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.2)$$

Sendo:

$D$  = Diâmetro do Nanotubo de Carbono;

$a$  = Comprimento dos vetores  $a_1$  e  $a_2$ .

O valor de  $a$ , como mostra a Eq. (2.3), está relacionado ao comprimento  $a_{cc}$  da ligação carbono-carbono, cujo valor é aproximadamente 0,142 nm (ZOU e ZHANG, 2012).



$$a = |a_1| = |a_2| = a_{cc} \sqrt{3} \quad (2.3)$$

Entre o vetor *chiral*  $C_h$  e o vetor  $a_1$  forma-se um ângulo *chiral*  $\theta$ . Esse ângulo, devido à simetria hexagonal da rede de grafeno, é definido no intervalo  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  e pode ser calculado pela Eq. (2.4) (BELL, 2015):

$$\cos\theta = \frac{C_h a_1}{|C_h| |a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.4)$$

Dependendo dos valores relativos do par  $(n, m)$  e do ângulo *chiral*  $\theta$ , os NTCs podem ser classificados em: *Armchair*, *Chiral* ou *Zig-zag*, como mostra a Figura 2.2 – (b).

Para o tipo *armchair*:  $n = m$  e  $\theta = 0^\circ$ ;

Para o tipo *chiral*:  $n \neq m \neq 0$  e  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ;

Para o tipo *zig-zag*:  $n \neq m$ ,  $m = 0$  e  $\theta = 30^\circ$ .

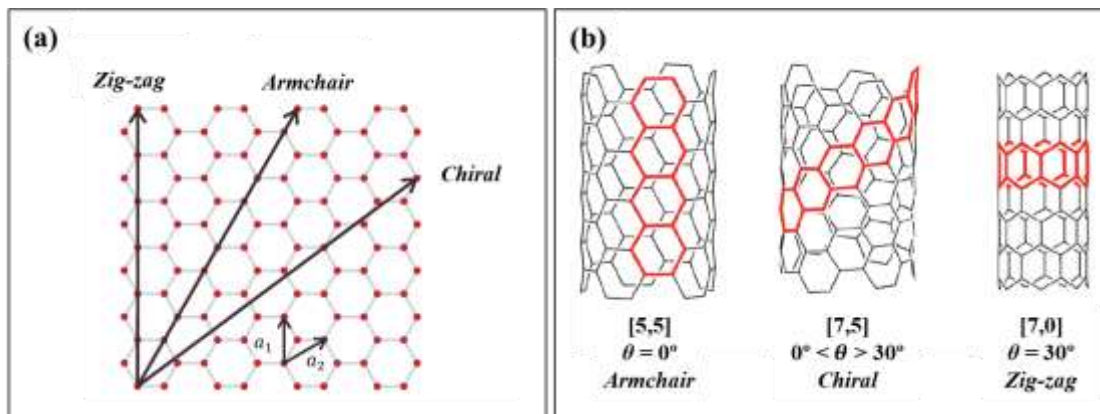


Figura 2.2 – (a) Diagrama esquemático de uma folha bidimensional de grafeno ilustrando os vetores da rede  $a_1$ ,  $a_2$  e o vetor *chiral* definido por  $(n, m)$ . (b) Tipos de Nanotubos de Carbono classificados de acordo com o par  $(n, m)$  e o ângulo *chiral*  $\theta$ .

Fonte: Adaptado de SISTO (2016) e CÓSIĆ *et al.* (2018).

As Microscopias Eletrônicas de Transmissão da Figura 2.3 – (a, b, c) mostram as formas individuais de NTCs classificados de acordo com o número de paredes que apresentam (LÉONARD, 2009): quando constituídos por uma única folha de grafeno enrolada formando cilindros ocos, denominam-se Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NTCPS); quando constituídos por dois cilindros concêntricos, denominam-se Nanotubos de Carbono de Parede Dupla (NTCPDs); quando formados por vários cilindros concêntricos, separados por uma distância interplanar de 0,34 nm (IIJIMA, 1991), são classificados como Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (NTCPMs).

Comumente, esses nanotubos são observados na forma de *bundles* (ou seja, em feixes), como na Figura 2.3 – (d), devido às interações de Van der Waals que fazem com que tubos individuais sejam atraídos por tubos vizinhos (KOZIOL *et al.* 2010).

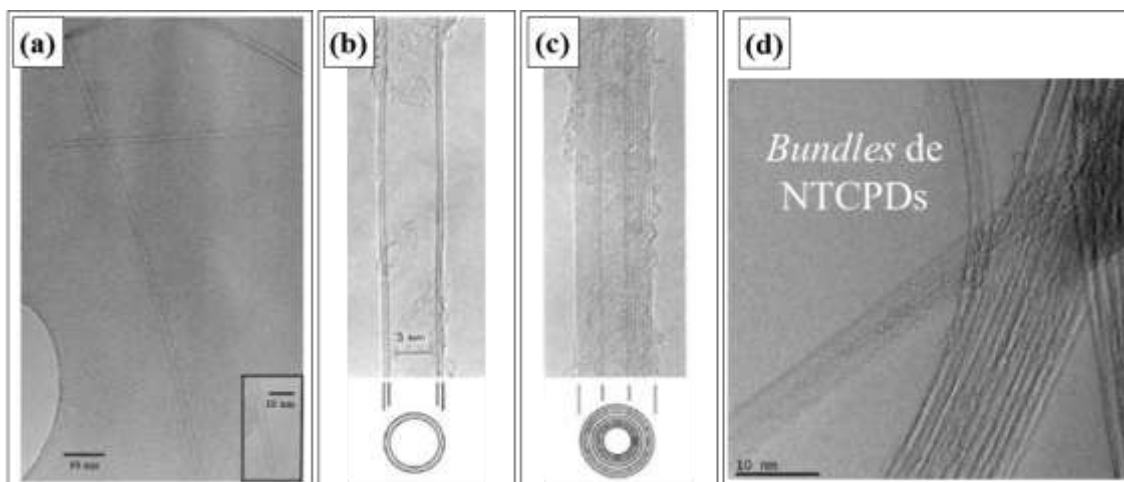


Figura 2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Nanotubos de Carbono individuais formados por (a) Parede Simples, (b) Parede Dupla e (c) Parede Múltipla. Em (d) as Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão (*inset*) mostram NTCPDs interagindo entre si e formando *bundles*.

Fonte: Adaptado de IJIMA (1991), KONG *et al.* (1998) e KARAEVA *et al.* (2020).

### 2.1.2 - Síntese por deposição química de vapor e funcionalização

Os três principais métodos utilizados para sintetizar Nanotubos de Carbono são: Descarga a Arco, Ablação a Laser e Deposição Química de Vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*). Na síntese via CVD, em um forno com temperatura em torno de 1000 °C, os nanotubos são nucleados e crescidos a partir da decomposição de precursores com átomos de carbono (geralmente, um hidrocarboneto) sobre um catalisador metálico que envolve um substrato (KOZIOL *et al.* 2010, KUMAR e ANDO, 2010, SHAH e TALI, 2016), como mostrado na Figura 2.4 – (a).

O crescimento dos nanotubos em relação ao substrato ligado ao catalisador ocorre por meio de dois mecanismos básicos: “via ponta” e “via raiz” (KUMAR e ANDO, 2010). O primeiro mecanismo ocorre quando a interação entre o metal e o substrato é fraca e os NTCs crescem precipitando-se por debaixo do metal e empurrando-o do substrato, como mostra a Figura 2.4 – (b). O segundo mecanismo ocorre quando a interação entre o metal e o substrato é forte, resultando no crescimento

dos NTCs a partir do ápice do metal e com mínima interação com o substrato, como mostra a Figura 2.4 – (c).

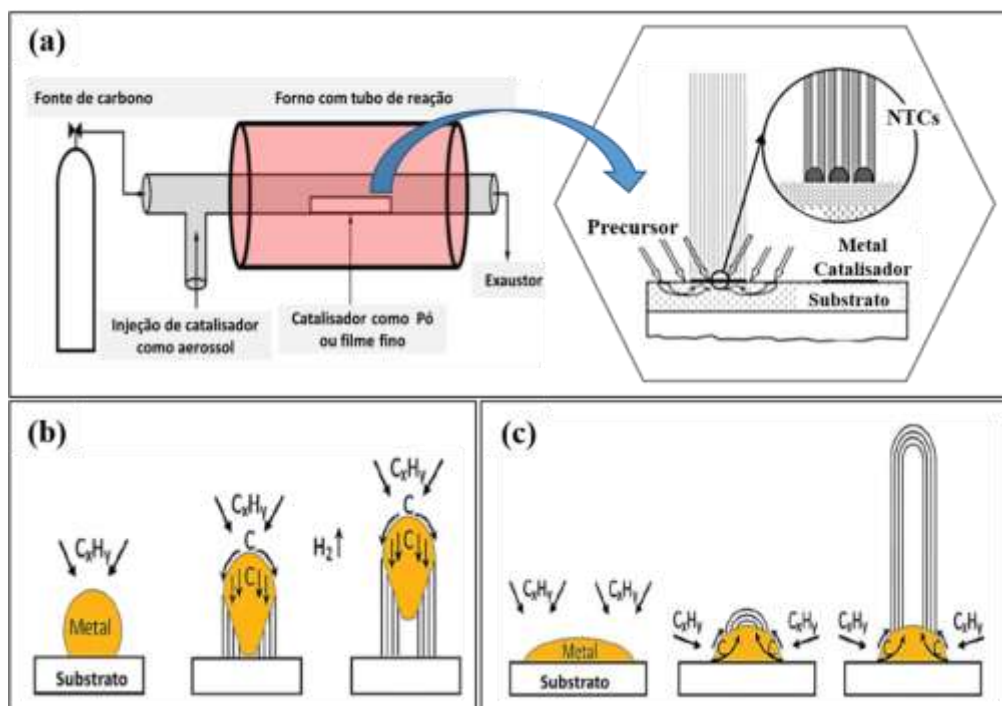


Figura 2.4 – Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD. Em (a) é ilustrado esquematicamente o aparato e o processo de síntese. Os mecanismos de crescimentos “via ponta” e “via raiz” são demonstrados em (b) e (c), respectivamente. Fonte: Adaptado de DAI (2001), KOZIOL *et al.* (2010), KUMAR e ANDO (2010).

A formação de NTCPS ou NTCPMs pode ser controlada pelo tamanho da partícula do catalisador e pela temperatura do forno. Partículas catalisadoras com diâmetros de algumas dezenas de nanômetros e temperaturas na faixa 600-900 °C favorecem a formação de NTCPMs, enquanto que, partículas de poucos nanômetros e temperaturas na faixa 900-1200 °C resultam em NTCPS (KOZIOL *et al.*, 2010).

Os NTCs obtidos por Descarga a Arco e Ablação a Laser são mais grafitizados que os obtidos por CVD, mas apresentam quantidade relativamente alta de impurezas (cerca de 30%) e a produção em escala industrial é economicamente inviável por envolver temperaturas na faixa de 3000-4000 °C. Em contrapartida, a síntese por CVD tem sido considerada promissora para produção em larga escala, pois além de utilizar temperaturas mais baixas, permite controlar o crescimento dos nanotubos e alinhá-los na direção desejada em relação ao substrato, melhorando assim suas propriedades condutoras e facilitando sua aplicação em componentes eletrônicos (DAI, 2001 e KOZIOL *et al.*, 2010).

Após a síntese dos NTCs são geralmente realizados processos de purificação por meio de tratamentos térmicos ou ácidos. Essa purificação é realizada para remover carbonos amorfos e até resíduos do substrato e de partículas catalíticas (no caso de síntese por CVD). Em alguns casos, faz-se necessário ainda, a modificação de características inerentes dos NTCs, como hidrofobicidade e tendência de aglomeração, por meio de processos de funcionalização que visam ampliar sua gama de aplicações ou adequá-los a uma finalidade específica (SIANIPAR *et al.*, 2017).

A funcionalização pode ser realizada por dois métodos: um não-covalente e outro covalente. A funcionalização não-covalente não modifica a estrutura dos NTCs, preservando as propriedades eletrônicas e controlando as forças de Van der Waals durante a dispersão em surfactantes, polímeros e biomoléculas envolvendo ultrassom, centrifugação ou filtração (ZHOU *et al.*, 2019). A funcionalização covalente, entretanto, é baseada na incorporação de grupos funcionais nas extremidades ou nos defeitos das paredes laterais dos NTCs, por meio de ligações químicas (HOA, 2018), conforme demonstrado na Figura 2.5.

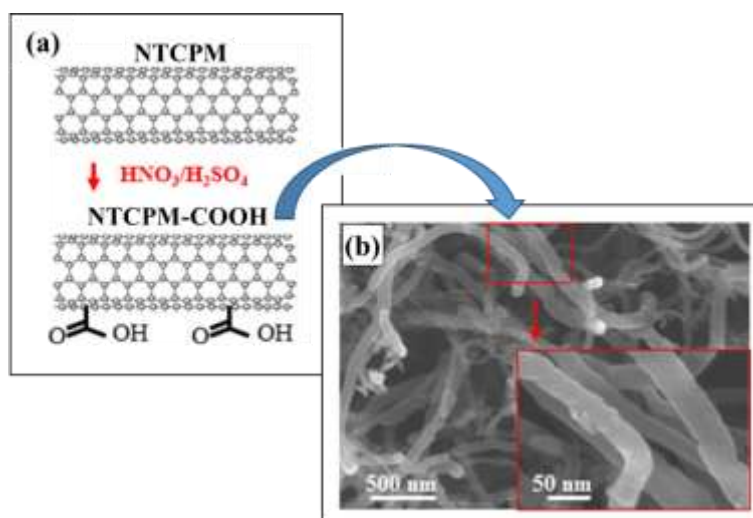


Figura 2.5 – Funcionalização covalente de NTCPMs por oxidação ácida. (a) Ilustração esquemática da formação de ácido carboxílico ligado aos tubos após ataque químico de  $\text{H}_2\text{NO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ . (b) Microscopia eletrônica de Varredura por Emissão de Campo mostrando NTCPMs-COOH.

Fonte: Adaptado de HOA (2018).

Um método comumente utilizado na funcionalização covalente é a oxidação química com auxílio de ácidos ou misturas ácidas, como  $\text{H}_2\text{NO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (HOA, 2018). Dependendo do agente químico, essa oxidação pode resultar na formação de ácidos carboxílicos (COOH) ou outros tipos de grupos funcionais que se ligam aos tubos

rompendo a ligação  $\pi$  e quebrando a simetria translacional original dos NTCs devido à introdução de átomos de carbono  $sp^3$  saturados, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.5 – (a) e microscopicamente na Figura 2.5 – (b). Essa modificação estrutural dos nanotubos, além de alterar significativamente suas propriedades eletrônicas, facilita tanto sua solubilidade em solventes aquosos e orgânicos quanto sua interação com polímeros (PARK *et al.*, 2006, SAHOO *et al.*, 2010 e PRAVEEN *et al.*, 2019).

### 2.1.3 - Propriedades de transporte eletrônico e térmico

Similarmente ao grafite, as ligações dos NTCs são essencialmente  $sp^2$ . Sua curvatura cilíndrica, no entanto, faz com que suas três ligações  $\sigma$  fiquem levemente fora do plano e seu orbital  $\pi$  seja mais deslocalizado no exterior do tubo, ocasionando o confinamento quântico e a hibridização  $\sigma$ - $\pi$  (HAN, 2004).

Em NTCPS, as bandas de valência e condução são influenciadas pelo modo como a folha de grafeno é “enrolada”. Nanotubos de Carbono do tipo *armchair* são metálicos. Os tipos *zig-zag* e *chiral* são em sua maioria semicondutores, mas podem ser metálicos quando satisfazem a condição dada pela Eq. (2.5) (HARRIS, 2009):

$$n - m = 3q \quad (2.5)$$

Sendo:

$q$  = Número inteiro.

A curvatura dos NTCs aumenta com a diminuição do diâmetro, influenciando as propriedades eletrônicas. Nanotubos do tipo *armchair* permanecem metálicos independentemente dos seus diâmetros, pois o vetor de onda Fermi permanece em uma linha permitida dentro da zona de Brillouin mesmo estando levemente deslocado do ponto K ideal. Em nanotubos *zig-zag* e *chiral* que satisfazem a Eq. (2.5), no entanto, a curvatura faz com que o ponto Fermi se afaste de uma das linhas permitidas, induzindo um pequeno *band gap* que varia inversamente com o quadrado do diâmetro do nanotubo (HARRIS, 2009 e LÉONARD, 2009).

Em NTCs metálicos puros e livres de dopantes, o transporte eletrônico apresenta natureza balística e ocorre por meio de estados eletrônicos bem separados e discretos, semelhante ao comportamento de um fio quântico. Assim, a movimentação dos elétrons

ocorre quase essencialmente confinada ao longo do tubo sem dissipação de calor, permitindo que o material conduza alta corrente sem aquecer. A condutância, no entanto, não é infinita como teorizado em um supercondutor, sendo a magnitude da condutância quântica  $G_Q \approx 7,74 \times 10^{-5}$  S (FRANK *et al.*, 1998, HARRIS, 2009 e BELL, 2015).

O estudo de CHICO *et al.* (1996) estimou que NTCPS sem defeitos apresentam condutância igual a  $2G_Q$ . Já o experimento desenvolvido por FRANK *et al.* (1998), aplicando voltagens  $\leq 50$  mV, demonstrou que a condutância de NTCPMs corresponde a  $1G_Q$ . Segundo SANVITO *et al.* (2000), essa redução na condutância elétrica pode ocorrer devido à interação entre as paredes dos NTCPMs e/ou a interação entre os tubos (no caso de *bundles*). Essas interações, além de bloquearem alguns canais de condutância quântica podem também redistribuir de modo não uniforme a corrente elétrica nos tubos individuais. AHLKOG *et al.* (2001) registraram resistências elétricas de 50,0 k $\Omega$  e  $5,0 \times 10^3$  k $\Omega$  para NTCPMs sintetizados por CVD e Descarga a arco respectivamente. Recentemente, BARNETT *et al.* (2020) alcançaram valores inferiores de resistências elétricas para NTCPMs sintetizados via CVD e, conforme demonstrado na Tabela 2.1, superfícies de cobre demonstram apresentar melhor contato elétrico com os nanotubos do que superfícies de tungstênio e cromo.

Tabela 2.1 – Medidas de resistência elétrica de NTCPMs via medição de duas pontas.

<b>Método de síntese</b>	<b>Resistência elétrica (k<math>\Omega</math>)</b>	<b>Contatos elétricos</b>	<b>Distância (<math>\mu</math>m)</b>
CVD *	50,0	Eletrodos de ouro com camada de cromo	0,5
Descarga a arco *	$5,0 \times 10^3$	Eletrodos de ouro com camada de cromo	0,3
CVD **	$34 \pm 1,1$	Sondas de tungstênio	5,57
CVD **	$24 \pm 0,2$	Sondas de tungstênio revestidas com cromo	5,57
CVD **	$19 \pm 0,3$	Sondas de tungstênio revestidas com cobre	5,57

Fonte: Adaptado de \*AHLKOG *et al.* (2001) e \*\*BARNETT *et al.* (2020).

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) de um NTCPM individual sintetizado por CVD não catalítico aumentou de  $\sim 1,0 \times 10^4$  S/m para  $\sim 2,0 \times 10^5$  S/m após tratamento térmico a 2000 °C por 2 horas (MATTIA *et al.*, 2006). Ao remover as resistências de contato por meio da medição de quatro pontas, LAU *et al.* (2008) relataram valores de condutividade superiores para filmes de NTCPMs, conforme mostrado na Tabela 2.2. Nesta última pesquisa, também foi observado que nanotubos tratados com ácido apresentaram condutividade elétrica inferior aos nanotubos tratados termicamente após a síntese.

Tabela 2.2 – Medidas de condutividade elétrica para NTCPMs individuais e em filmes.

<b>Tipo de NTCs</b>	<b>Método de síntese</b>	<b>Pós-síntese</b>	<b><math>\sigma</math> (S/m)</b>	<b>Método de medição</b>
NTCPM individual *	CVD não catalítico	-	$\sim 1,0 \times 10^4$	Duas pontas
NTCPM individual *	CVD não catalítico	Tratamento térmico a 2000 °C	$\sim 2,0 \times 10^5$	Duas pontas
Filme de NTCPMs **	CVD	Funcionalização por oxidação	$\sim 6,0 \times 10^4$	Quatro pontas
Filme de NTCPMs **	CVD	Tratamento térmico a 500 °C	$\sim 4,0 \times 10^5$	Quatro pontas

Fonte: Adaptado de \*MATTIA *et al.* (2006) e \*\*LAU *et al.* (2008).

Nos sólidos, conforme mostra a Eq. (2.6), a condutividade térmica é resultado da propagação de calor conduzida pelos portadores de cargas elétricas e pelas vibrações térmicas (fônons térmicos) da rede cristalina (ROSA e ORDÓÑEZ, 2021). Em NTCs, o transporte térmico tem sido considerado quase unidimensional, sendo dominado por fônons (BROWN, 2005).

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_f \quad (2.6)$$

Sendo:

$\lambda$  = Condutividade térmica do material;

$\lambda_e$  = Condutividade térmica eletrônica;

$\lambda_f$  = Condutividade térmica por fônons.

Segundo HARRIS (2009), em temperatura ambiente, um único NTCPM tem demonstrado condutividade térmica próxima ao grafite (2000 W/m.K) e ao diamante

puro (2000-2500 W/m.K). A Tabela 2.3 mostra que FUJII *et al.* (2005) e SAMANI *et al.*, (2012) relataram respectivamente, condutividade térmica de 2069 W/m.K e 2586 W/m.K para um único NTCPM. Em filmes de NTCPMs alinhados verticalmente e horizontalmente, essa condutividade foi reduzida para aproximadamente 15 W/m.K e 127 W/m.K, respectivamente, devido as resistências térmicas entre os tubos causarem maior dispersão de fônons (YANG *et al.*, 2002 e QIU *et al.*, 2016).

Tabela 2.3 – Medidas de condutividade térmica de NTCPMs individuais e em filmes.

<b>Tipo de NTCs</b>	<b>Método de síntese</b>	<b><math>\lambda</math> (W/m.K)</b>	<b>Método de medição</b>
Filme de NTCPMs alinhados verticalmente †	CVD assistido por plasma de micro-ondas	12-17	Refletância fototérmica pulsada
NTCPM individual *	Descarga a arco	2069	Nanosensor tipo-T
NTCPM individual **	CVD assistido por plasma	2586	Refletância fototérmica pulsada
Filme de NTCPMs alinhados verticalmente ‡	CVD	15	Método $3\omega$
Filme de NTCPMs alinhados horizontalmente ‡	CVD	127	Método $3\omega$

Fonte: Adaptado de †YANG *et al.* (2002), \*FUJII *et al.* (2005), \*\*SAMANI *et al.* (2012) e ‡QIU *et al.*, (2016).

#### 2.1.4 - Buckypaper

Para incorporar NTCs no *design* de dispositivos eletrônicos, além de sintetizá-los alinhados diretamente a partir de substratos, por métodos baseados em CVD, como sugerido por SONG *et al.* (2017), outra alternativa tem sido desenvolver um nanossistema baseado em um filme poroso composto por uma rede de emaranhados de NTCs, denominado *Buckypaper* - BP (ZHANG *et al.*, 2014, PAPA *et al.*, 2014 e GROSS *et al.*, 2018).

As propriedades e aplicações industriais do BP são influenciadas diretamente pela metodologia utilizada em sua produção. As técnicas de produção podem ser categorizadas em abordagens seca e molhada. As técnicas *domino pushing* e *shear pressing* utilizadas por WANG *et al.* (2008) e STAHL *et al.* (2016), respectivamente, são exemplos de abordagem seca. As técnicas de *drop casting* e filtração utilizadas por



REIS *et al.* (2012) e HER e HSU (2020), respectivamente, são exemplos de abordagem molhada.

Os resultados macroscópicos de BP produzidos por *shear pressing* e filtração são apresentados, respectivamente, na Figura 2.6 – (a) e na Figura 2.7 – (a). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Figura 2.6 – (b) comprova que BP produzido pela abordagem seca apresenta NTCs mais alinhados. Em contrapartida, BP produzido pela abordagem molhada apresenta NTCs mais aglomerados, como ilustrado na microscopia da Figura 2.7 – (b).

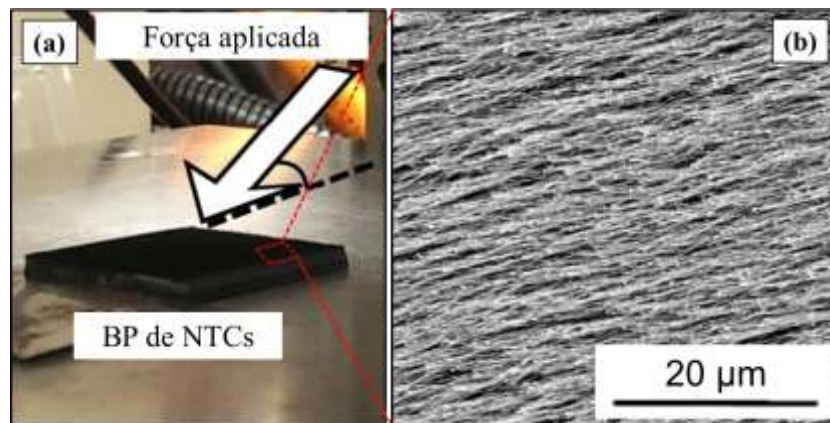


Figura 2.6 – BP produzido pela técnica *shear pressing*. (a) Forma macroscópica do BP autossustentado. (b) MEV mostrando que o processo resultou em um BP com NTCs alinhados.

Fonte: Adaptado de STAHL *et al.* (2016).

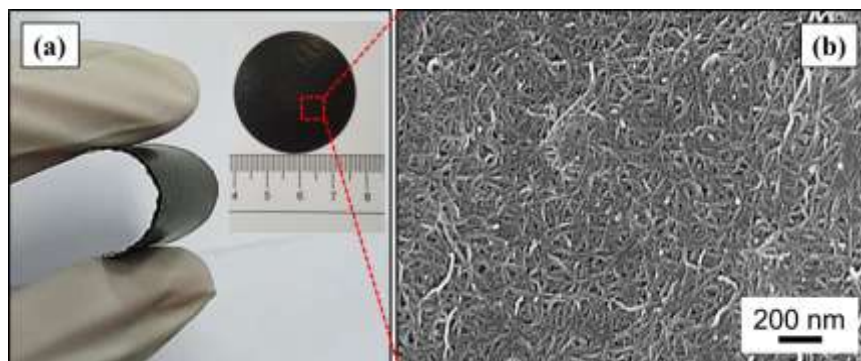


Figura 2.7 – BP produzido pela técnica de filtração. (a) Forma macroscópica do BP autossustentável e mecanicamente flexível. (b) MEV mostrando que o processo resultou em um BP com NTCs aglomerados.

Fonte: Adaptado de HER e HSU (2020).

Do ponto de vista de processos de produção, a abordagem molhada é economicamente mais viável e, portanto, mais atrativa. Dentre as técnicas de abordagem molhada, a filtração é a mais utilizada (ZHANG *et al.*, 2014), pois além do baixo custo,

seus parâmetros de processo têm efeito significativo tanto sobre a morfologia quanto sobre as propriedades condutoras do BP, conforme será discutido na seção 2.1.4.1.

#### 2.1.4.1 - Processo e influência dos parâmetros da produção por filtração

Na técnica de filtração, os NTCs são dispersos em solventes ou soluções surfactantes e, posteriormente, filtrados por meio de um suporte poroso que os captura para formar os filmes de NTCs. O BP resultante pode apresentar-se na forma livre após a remoção da membrana de filtração, como um filme autossustentado produzido por HER e HSU (2020), ou pode incorpora-se à estrutura da membrana como no procedimento descrito por SHOBIN e MANIVANNAN (2015).

O processo de filtração em si ajusta a homogeneidade do BP (ZHANG *et al.*, 2014). Além disso, permite alterar a área do BP pelas dimensões do filtro e controlar a espessura do filme pela concentração de NTCs e volume da solução (HAN *et al.*, 2015, PATOLE *et al.*, 2018). A compatibilidade dos nanotubos com meios aquosos e orgânicos pode ser alcançada funcionalizando-os covalentemente após sua síntese. Contudo, devido à tendência natural de aglomeração dos tubos geralmente utiliza-se surfactantes e/ou ultrassom para melhorar a dispersão dos NTCs na solução antes da filtração e, deste modo, garantir a qualidade da morfologia e das propriedades mecânicas e elétricas do BP (SEARS *et al.*, 2010, YANG *et al.*, 2013 e SIANIPAR *et al.*, 2017).

A

Tabela 2.4 apresenta alguns parâmetros utilizados nos processos de filtração de diferentes pesquisas que influenciam nas suas propriedades elétricas como evidenciado na Tabela 2.5. LIU *et al.* (2013) dispersaram NTCPMs puros (NTCPMs-p) em água destilada e surfactante Triton X-100 e filtraram a solução por meio de uma membrana de Nylon. HAN *et al.* (2014) dispersaram NTCPMs-p em Triton X-100 adicionado à água e filtraram essa solução com auxílio de uma membrana de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF). Em estudo posterior, HAN *et al.* (2015) utilizaram procedimento similar para produzir um BP de NTCPMs funcionalizados (NTCPM-f) por oxidação na presença de ozônio. PATOLE *et al.* (2018) dispersaram NTCPMs-p no surfactante Dodecil sulfato de sódio adicionado à água e utilizando papel filtro qualitativo filtraram a solução por ação gravitacional. YEE *et al.* (2018) utilizaram etanol para dispersar NTCPMs-f e, em seguida, filtraram a solução por meio de uma

membrana de Politetrafluoretileno (PTFE) tratada com metanol para não interagir com o nanotubo e ser facilmente removida após o processo.

Tabela 2.4 – Parâmetros utilizados no processo de filtração para produção de diferentes *Buckypapers* autossustentados.

Tipo de NTCs	Meio de dispersão	Membrana filtrante	Tamanho dos Poros da membrana ( $\mu\text{m}$ )	Utiliza vácuo
NTCPMs-p $\square$	Água + Surfactante	Nylon	Não informado	Sim
NTCPMs-p $\dagger\dagger$	Água + Surfactante	PVDF	0,22	Sim
NTCPMs-f $\dagger\dagger$	Água + Surfactante	PVDF	0,22	Sim
NTCPMs-p *	Água + Surfactante	Papel filtro qualitativo	11,00	Não
NTCPMs-f **	Etanol	PTFE	0,45	Sim

Fonte: Adaptado de  $\square$ LIU *et al.* (2013),  $\dagger$ HAN *et al.* (2014),  $\dagger\dagger$ HAN *et al.* (2015), \*PATOLE *et al.* (2018) e \*\*YEE *et al.* (2018).

Tabela 2.5 – Medidas de condutividade e resistividade elétrica, em temperatura ambiente, de *Buckypapers* produzidos por filtração.

Composição do BP	Espessura do BP ( $\mu\text{m}$ )	Método de medição	Condutividade elétrica (S/m)	Resistividade elétrica ( $\Omega\cdot\text{m}$ )
NTCPMs-p $\square$	$\sim 110$	Quatro pontas	$5,00 \times 10^3$	$2,00 \times 10^{-4}$
NTCPMs-p $\dagger$	$\sim 150$	Quatro pontas	$5,70 \times 10^3$	$\sim 1,75 \times 10^{-4}$
NTCPMs-f $\dagger$	$\sim 150$	Quatro pontas	$2,10 \times 10^3$	$\sim 4,76 \times 10^{-4}$
NTCPMs-p *	$< 100$	Quatro pontas	$10,60 \times 10^3$	$\sim 0,94 \times 10^{-4}$
NTCPMs-f **	500	Duas pontas	$1,03 \times 10^3$	$9,67 \times 10^{-4}$
NTCPMs-f **	500	Quatro pontas	$3,03 \times 10^3$	$3,30 \times 10^{-4}$

Fonte: Adaptado de  $\square$ LIU *et al.* (2013),  $\dagger\dagger$ HAN *et al.* (2015), \*PATOLE *et al.* (2018) e \*\*YEE *et al.* (2018).

Por medição de quatro pontas, LIU *et al.* (2013) e HAN *et al.* (2015) registraram condutividades elétricas de  $5,00 \times 10^3$  S/m e  $5,70 \times 10^3$  S/m, respectivamente, para um BP de NTCPMs-p. Conforme mostrado na Tabela 2.5, tais resultados são comparativos entre si, porém demonstraram-se quase duas vezes inferior ao valor obtido pelo BP de NTCPMs-p produzido por PATOLE *et al.* (2018). HAN *et al.* (2015) registraram que a condutividade de um BP de NTCPMs-f foi reduzida quase 60% em relação à

condutividade do BP de NTCPMs-p, alcançando um valor de condutividade elétrica dentro da faixa dos resultados obtidos por YEE *et al.* (2018) via medições elétricas de duas pontas e quatro pontas. Modificar quimicamente os NTCPMs por meio da funcionalização covalente pode introduzir defeitos na estrutura das ligações C-C dos nanotubos e, conseqüentemente, aumentar o espalhamento de elétrons e reduzir a condutividade elétrica.

## 2.2 - TERMOELETRICIDADE

A termoeletricidade é a conversão direta e termodinamicamente reversível da energia térmica em energia elétrica e vice-versa, sendo subdivida em três efeitos: Seebeck, Peltier e Thomson (GADEA *et al.*, 2018). Esses efeitos termoelétricos, apesar de reversíveis, são invariavelmente acompanhados de efeitos irreversíveis associados à resistência elétrica e à condução térmica (GOLDSMID, 2017).

O efeito Seebeck foi descoberto em 1821 por Thomas Johann Seebeck. O físico observou que o aquecimento da junção de dois metais distintos resultava na deflexão da agulha de uma bússola situada próxima ao circuito fechado. Inicialmente deduziu que o gradiente de temperatura induzia magnetismo nos materiais. Mais tarde, percebeu-se que o gradiente de temperatura provocava a redistribuição de portadores de carga (elétrons ou lacunas) e pela lei de Ampère, a deflexão da agulha era uma resposta ao campo magnético criado pela passagem de corrente elétrica no circuito (COSTA, 2017, MUKHERJEE *et al.*, 2018).

Em 1834, Jean Charles Athanase Peltier descobriu um efeito inverso ao Seebeck. Tal efeito, denominado Peltier, demonstrou que uma corrente elétrica fluindo em uma junção de materiais distintos gera um gradiente de temperatura devido ao aquecimento ou resfriamento da rede nas interfaces (KANG *et al.*, 2015). A absorção ou liberação de calor é linearmente proporcional à corrente elétrica aplicada, diferentemente do aquecimento Joule, que além de irreversível, é quadrático em relação à corrente elétrica (COSTA, 2017).

Em 1851, William Thomson (conhecido posteriormente como *Lord Kelvin*) utilizou as duas leis da termodinâmica para unificar os efeitos Seebeck e Peltier por meio da Eq. (2.7). Esse estudo comprovou a existência de um terceiro efeito termoelétrico, conhecido como efeito Thomson, cujo princípio baseia-se na absorção ou

liberação de calor reversivelmente quando uma corrente elétrica flui em um material condutor na presença de um gradiente de temperatura (COSTA, 2017, ENESCU, 2019).

$$\Pi = \alpha T \quad (2.7)$$

Sendo:

$\Pi$  = Coeficiente Peltier;

$\alpha$  = Coeficiente Seebeck;

$T$  = Temperatura.

### 2.2.1 - Efeito Seebeck e potência termoelétrica

Pelo princípio do efeito Seebeck, quando um condutor é submetido a um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) estabelecido entre as regiões quente e fria nas temperaturas  $T_Q$  e  $T_F$ , respectivamente, portadores de carga difundem-se da extremidade quente para a extremidade fria, como ilustrado na Figura 2.8. Essa separação de carga estabelece uma diferença de potencial ( $\Delta V$ ) entre as extremidades do condutor, conhecida como voltagem Seebeck ou termovoltagem (MUKHERJEE *et al.*, 2018).

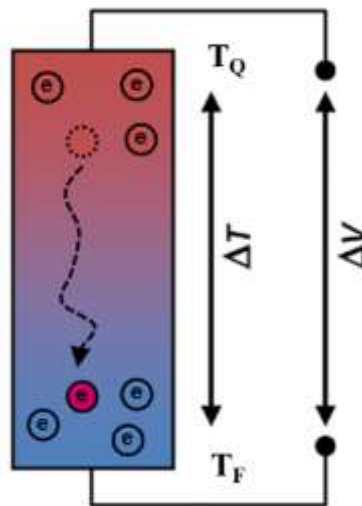


Figura 2.8 – Efeito Seebeck em um material condutor de elétrons.  
Fonte: Adaptado de GADEA *et al.* (2018).

Em metais e semicondutores do tipo-*n*, os portadores são majoritariamente elétrons, enquanto que em semicondutores do tipo-*p*, são majoritariamente lacunas (GADEA *et al.*, 2018). Deste modo, os portadores móveis de carga majoritários migram

para o lado frio deixando núcleos imóveis de carga oposta no lado quente. Essa migração para o lado frio cria um campo elétrico que força os portadores a voltarem na direção do lado quente até que o equilíbrio dinâmico seja atingido. Um aumento de gradiente de temperatura, contudo, pode aumentar a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, a termovoltagem (COSTA, 2017).

Em equilíbrio, não há transferência de carga líquida de uma extremidade a outra do condutor, pois o fluxo é o mesmo em ambas as direções. No entanto, os portadores vindos da região de maior temperatura são mais energéticos e, conseqüentemente, transportam mais calor que os portadores que movem-se em direção à região de menor temperatura. Deste modo, mesmo na ausência de um fluxo líquido de partículas, há um fluxo líquido de calor no material, explicando portanto, a condutividade térmica metálica (ROSA e ORDÓÑEZ, 2021).

A proporcionalidade entre a termovoltagem e o gradiente de temperatura, expressa pela Eq. (2.8) e denominada potência termoelétrica ou coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), é uma característica constante do material e da temperatura de medição, cuja unidade de medida no Sistema Internacional (SI) é V/K, embora seja frequentemente medida em  $\mu\text{V/K}$  e  $\text{mV/K}$  (ROWE, 2006, GADEA *et al.*, 2018).

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{\Delta V}{T_Q - T_F} \quad (2.8)$$

Sendo:

$\alpha$  = Potência termoelétrica ou coeficiente Seebeck;

$\Delta V$  = Termovoltagem;

$\Delta T$  = Gradiente de temperatura;

$T_Q$  = Temperatura na região quente;

$T_F$  = Temperatura na região fria.

A maioria dos metais apresenta potência termoelétrica negativa, conforme o esperado, devido à mobilidade de elétrons. No entanto, alguns metais como Ag e o Cu apresentam valores positivos. Tal ocorrência pode ser explicada pela dispersão de elétrons à medida que movem-se pelo condutor. Se os elétrons oriundos do lado quente forem mais dispersos que os do lado frio, o fluxo de elétrons do lado quente diminui e a potência termoelétrica negativa é reduzida ou até mesmo revertida. Por outro lado,

quando os elétrons vindos da região quente são menos dispersos que os da região fria, a potência termoelétrica negativa é aumentada (ROSA e ORDÓÑEZ, 2021). Por convenção, a potência termoelétrica é positiva para semicondutores do tipo-*p* e negativa para semicondutores do tipo-*n* (GADEA *et al.*, 2018). A comparação feita na Tabela 2.6 mostra que semicondutores têm demonstrado maior potência termoelétrica que os metais e, por isso, materiais tradicionais como Si, SiGe e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> têm sido intensivamente explorados em aplicações termoelétricas (HARPER *et al.* 1970 e KOMATSU *et al.*, 2015).

Tabela 2.6 – Potência termoelétrica de alguns metais e semicondutores compostos em temperatura ambiente.

Material	Classificação quanto à mobilidade de portadores de carga	Potência Termoelétrica (μV/K)
Ag †	Metal	1,51
Cu †	Metal	1,83
Sn ‡	Metal	-1,00
Al ‡	Metal	-1,66
SiGe *	Semicondutor tipo- <i>p</i>	121
SiGe *	Semicondutor tipo- <i>n</i>	-108
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> **	Semicondutor tipo- <i>p</i>	160
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> **	Semicondutor tipo- <i>n</i>	-170

Fonte: Adaptado de †RUDNITSKII (1956 *apud* BURKOV e VEDERNIKOV, 1995), ‡FOILES (1985 *apud* BURKOV e VEDERNIKOV, 1995), \*VINING (1995) e \*\*GOLDSMID (2014).

A interação de portadores de carga entre si impõe restrições aos estados orbitais que podem ocupar, diminuindo assim a potência termoelétrica. A interação entre portadores e fônons, entretanto, pode aprimorar o efeito Seebeck. O Germânio em temperaturas mais baixas, por exemplo, tem seus portadores arrastados pelo fluxo de fônons em direção à extremidade mais fria, reforçando a distribuição da densidade dos portadores. Em nanoestruturas, um comportamento similar é observado devido ao confinamento quântico (EMIN, 2006, ROSA e ORDÓÑEZ, 2021). O arrasto de fônons por portadores de carga tem sido relatado como responsável pelas propriedades termoelétricas de Nanotubos de Carbono (NTCs). Contudo, a dopagem e a presença de impurezas que ocasionam a quebra da simetria elétron-lacuna, permitindo deste modo, a

existência do efeito termoelétrico e conseqüentemente, seu aprimoramento via arrasto de fônons devido a maior Densidade de Estados no nível de Fermi (MAHAN, 2006 e BANDARU, 2007). Alguns resultados sobre a potência termoelétrica de NTCs são comparados na Tabela 2.7.

HONE *et al.* (1998) relataram dependência exponencial da potência termoelétrica de *bundles* de Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NTCPS) em relação à temperatura, atingindo  $\sim 50 \mu\text{V/K}$  a 300 K. Nessa mesma temperatura, KIM *et al.* (2001) registraram potência termoelétrica de  $80 \mu\text{V/K}$  para um único Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla (NTCPM), cujo  $\alpha$  variou linearmente com a temperatura. Resultados inferiores foram observados em *Bulks* de NTCPMs, com valores aumentando gradativamente de 8 a  $20 \mu\text{V/K}$  à medida que a temperatura aumentou de 328 a 958 K (ZHANG *et al.*, 2007).

Tabela 2.7 – Potência termoelétrica de NTCPS e NTCPMs em temperatura ambiente.

<b>Tipo de NTCs</b>	<b>Método de síntese</b>	<b>Presença de Oxigênio</b>	<b><math>\alpha</math> (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>
<i>Bundles</i> de NTCPS †	Ablação a laser	Sim	$\sim 50$
Filme de NTCPS ‡	Ablação a laser ou Descarga a arco	Sim	$\sim 45$
Filme de NTCPS ‡	Ablação a laser ou Descarga a arco	Não	$\sim -60$
NTCPM individual *	Não informado	Sim	80
Filme de NTCPMs **	CVD	Não	$\sim -12$
Filme de NTCPMs **	CVD	Sim	$\sim 12$

Fonte: Adaptado de †HONE *et al.* (1998), ‡BRADLEY *et al.* (2000), \*KIM *et al.* (2001) e \*\*SADANADAN *et al.* (2003).

Para verificar quais os portadores majoritários intrínsecos aos NTCs, BRADLEY *et al.* (2000) analisaram o comportamento de filmes de NTCPS em atmosfera ambiente e em vácuo. Na presença de  $\text{O}_2$ , a potência termoelétrica demonstrou-se positiva, alcançando  $\sim 45 \mu\text{V/K}$  a 300 K. Na ausência de  $\text{O}_2$ , essa potência demonstrou-se negativa e atingiu  $\sim -60 \mu\text{V/K}$  a 300 K. Tais resultados sugerem que NTCs sejam intrinsecamente um material do tipo-*n*, mas a transferência de



carga do O<sub>2</sub> presente no ambiente confere-lhe comportamento do tipo-*p*. Conclusões semelhantes foram apresentadas por SADANADAN *et al.* (2003) que, utilizando filmes de NTCPMs, obtiveram potência termoelétrica de aproximadamente  $-12 \mu\text{V/K}$  (na ausência de O<sub>2</sub>) e  $12 \mu\text{V/K}$  após seis meses em atmosfera ambiente (exposto ao O<sub>2</sub>).

### 2.2.2 - Dispositivos termoelétricos convencionais e nanoestruturados

Devido à crescente preocupação ambiental, a geração termoelétrica a partir do calor residual de fontes como: energia térmica do corpo, energia solar, processos industriais e sistemas de transporte, apresenta-se como uma tecnologia alternativa ao uso de combustíveis fósseis (ZOU *et al.*, 2020) e sua eficiência pode ser alcançada aumentando a condutividade elétrica e a potência termoelétrica dos materiais que compõem o dispositivo (MUKHERJEE *et al.*, 2018).

Semicondutores inorgânicos e suas ligas, como Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, têm sido comumente utilizados por atingirem propriedades termoelétricas eficientes (VIEIRA *et al.*, 2018). Contudo, por serem constituídos por elementos tipicamente caros, pesados e tóxicos, materiais orgânicos usuais ou nanoestruturados, como NTCs, têm sido amplamente desenvolvidos na expectativa de alcançar excelentes propriedades termoelétricas, agregando flexibilidade, leveza, alta resistência mecânica, alta condutividade elétrica e maior sensibilidade às termocélulas (BLACKBURN *et al.*, 2018, MELE *et al.* 2019 e ZHANG *et al.*, 2019).

DU *et al.* (2015) demonstraram o potencial de dispositivos termoelétricos têxteis baseados em polímeros condutores no desenvolvimento de roupas geradoras de energia a partir da temperatura corporal. Para isso, várias tiras retangulares (40 mm x 5 mm) de um tecido de poliéster revestido com uma mistura de Dimetilsulfóxido (DMSO)/(PEDOT:PSS) foram montadas sobre outra peça de tecido poliéster utilizando tinta prata, conforme mostrado na Figura 2.9 – (a). Ao aquecer uma extremidade do tecido enquanto a outra era resfriada naturalmente pelo ar, estabelecendo  $\Delta T = 75,2 \text{ K}$ , uma única tira gerou  $\Delta V$  em torno de 1,0 mV, aumentando para 4,3 mV ao conectar cinco tiras em série, como mostrado na Figura 2.9 – (b).

Posteriormente, CHO *et al.* (2016) alcançaram resultados mais promissores para um dispositivo têxtil nanoestruturado. Para isso, camada por camada de PANI/grafeno-PEDOT:PSS/PANI/NTCPD-PEDOT:PSS foram depositadas sobre um substrato têxtil, conforme mostra apresentado na Figura 2.10. Um único filme gerou aproximadamente

1,0 mV para  $\Delta T = 9,7$  K, enquanto a associação planar de cinco filmes conectados em série, por meio de fios de cobre e tinta condutiva de prata, gerou 5,10 mV para o mesmo gradiente de temperatura.

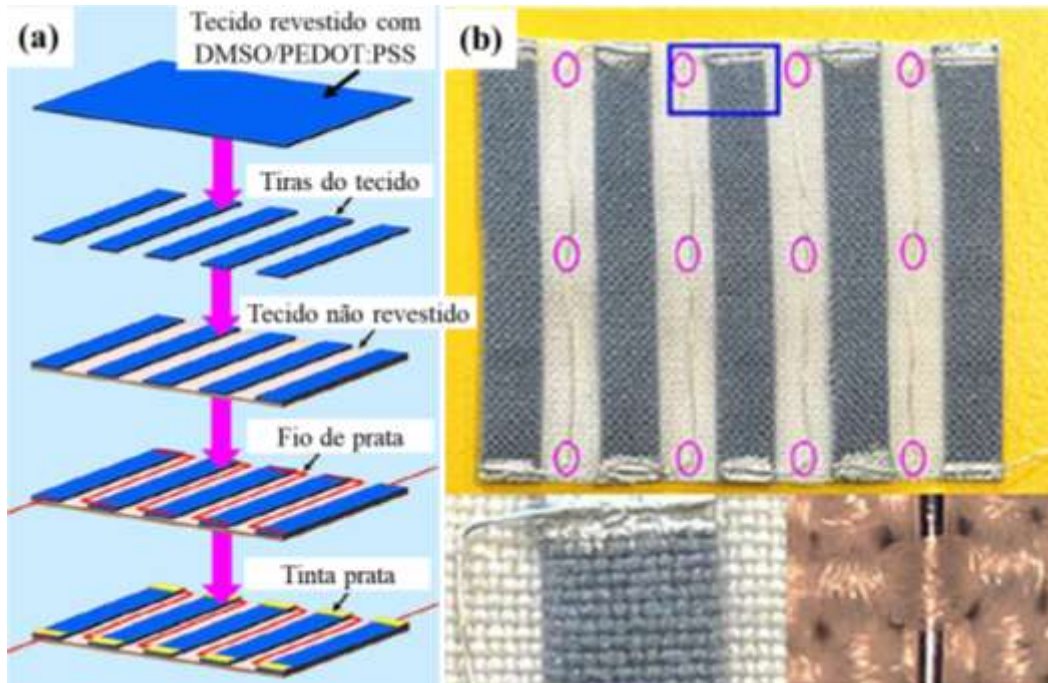


Figura 2.9 – (a) Procedimento para preparar o (b) termoeletrico à base de tecido revestido com DMSO/PEDOT:PSS.  
Fonte: Adaptado de DU *et al.* (2015).

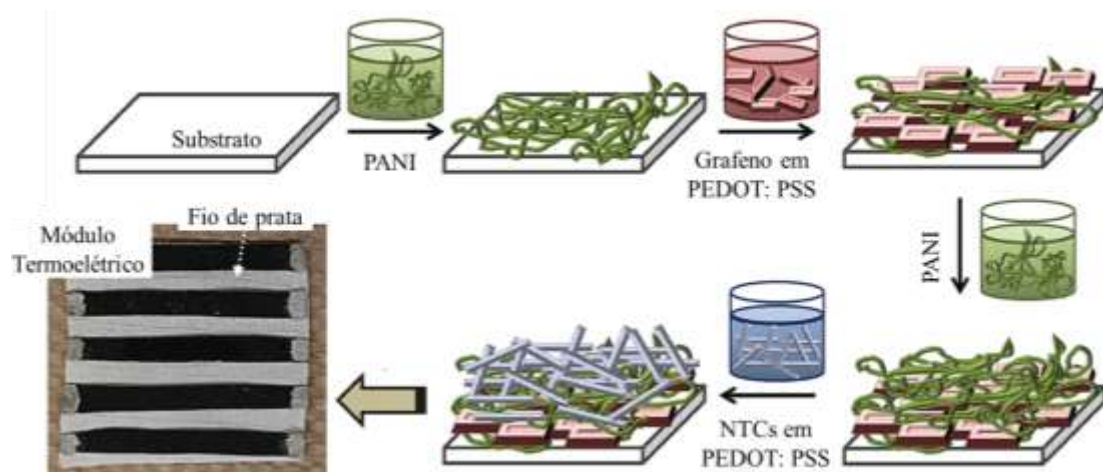


Figura 2.10 – Deposição camada por camada de PANI/grafeno-PEDOT:PSS/PANI/NTCPD-PEDOT:PSS sobre um substrato têxtil para formar um módulo termoeletrico.  
Fonte: Adaptado de CHO *et al.* (2016).

HONG *et al.* (2017) desenvolveram um dispositivo multifuncional para monitorar simultaneamente temperatura, pressão e concentração de gás amônia quando fixado à pele. Para detectar as condições de saúde humana a partir da diferença de

temperatura entre a pele e o ambiente, uma matriz 5 x 5 de sensores baseada em espuma de Poliuretano revestida com NTCPMs/PANI (áreas ativas = 0,09 cm<sup>2</sup>) foi sanduichada entre eletrodos de prata (*top*) e ouro (*bottom*), conforme mostrado na Figura 2.11. Esses sensores foram eletricamente conectados por meio de interconexões embutidas de metal líquido Galinstan, enquanto os eletrodos foram fixados em substratos de Silbione com PDMS. Estabelecendo  $\Delta T = 5,0$  K foi alcançada uma termovoltagem de 0,20 mV com tempo de resposta de 300 ms. Isso equivale a uma potência termoelétrica de 0,04 mV/K.

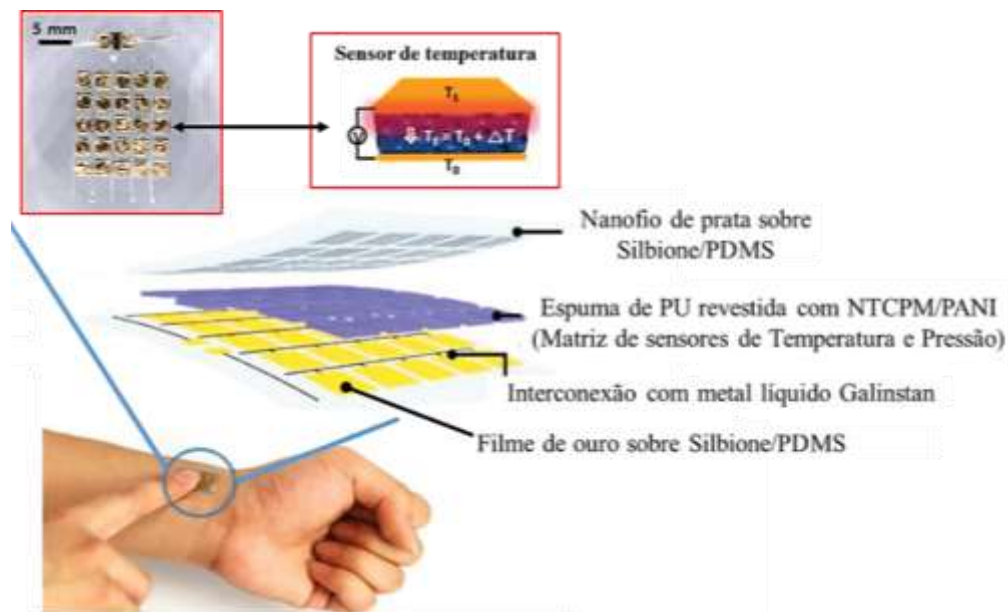


Figura 2.11 – Sensor multifuncional para monitoramento da temperatura do corpo, baseado em espuma de PU revestida com NTCPMs-PANI.  
Fonte: Adaptado de HONG *et al.* (2017).

ISMAIL e HUSSEIN (2017) produziram filmes de ZnO/PDMS e PDMS/NTCPMs-p/NTCPMs-COOH/ZnO por *drop Casting* sobre um substrato de vidro. As potências termoelétricas desses filmes foram avaliadas em uma configuração coplanar conectando-os entre dois eletrodos de cobre. Para isso, um aquecedor elétrico de 500 W foi utilizado no aquecimento de um dos eletrodos, enquanto um dissipador de calor resfriou o outro eletrodo, como ilustrado na Figura 2.12. Com  $\Delta T = 5,0$  K constante, termovoltagens de -0,20 mV e -0,60 mV foram geradas para os filmes ZnO/PDMS e PDMS/NTCPMs-p/NTCPMs-COOH/ZnO, respectivamente. Tais resultados demonstraram que a incorporação de NTCs em compósitos baseados em óxido metálico/polímero consegue triplicar a potência termoelétrica.

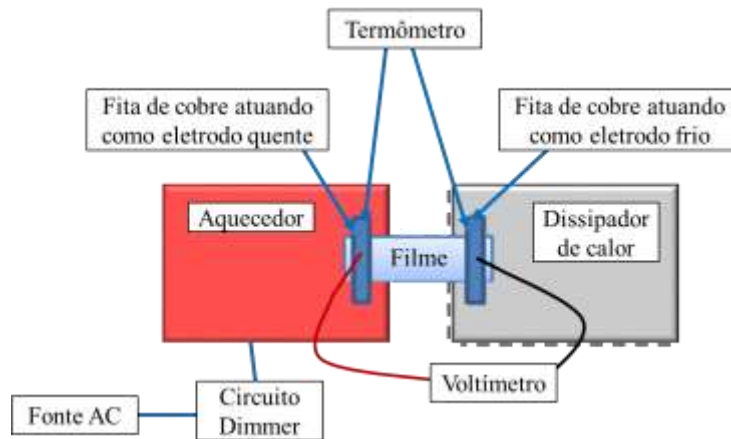


Figura 2.12 – Configuração coplanar de filmes termoeletricos baseados em ZnO/PDMS e PDMS/NTCPMS-p/NTCPMS-COOH/ZnO.  
 Fonte: Adaptado de ISMAIL e HUSSEIN (2017).

CHEN *et al.* (2020) desenvolveram uma arquitetura termoeletrica em camadas baseada nas junções NiCu-SiO<sub>2</sub>-NiCr e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Para isso, filmes de NiCu e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> foram utilizados como elementos do tipo-*p* e filmes de NiCr e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> como elementos do tipo-*n*. Como ilustrado na Figura 2.13, uma camada isolante de SiO<sub>2</sub> foi depositada sobre um filme do tipo-*p* anexado a um substrato de vidro. Em seguida, um filme do tipo-*n* foi depositado sobre o SiO<sub>2</sub> (cuja área foi inferior aos filmes para permitir a conexão entre o filme do tipo-*p* e o filme do tipo-*n*). Estabelecendo  $\Delta T$  em torno de 25 K, junções simples de NiCu-SiO<sub>2</sub>-NiCr e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> geraram termovoltagem próxima a 2,3 mV e inferior a 50 mV, respectivamente. Para esse mesmo  $\Delta T$ , as duplas junções de NiCu-SiO<sub>2</sub>-NiCr e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> praticamente dobraram os valores de termovoltagens. Nitidamente as arquiteturas baseadas em materiais semicondutores demonstraram maior potência termoeletrica que as baseadas em metais.

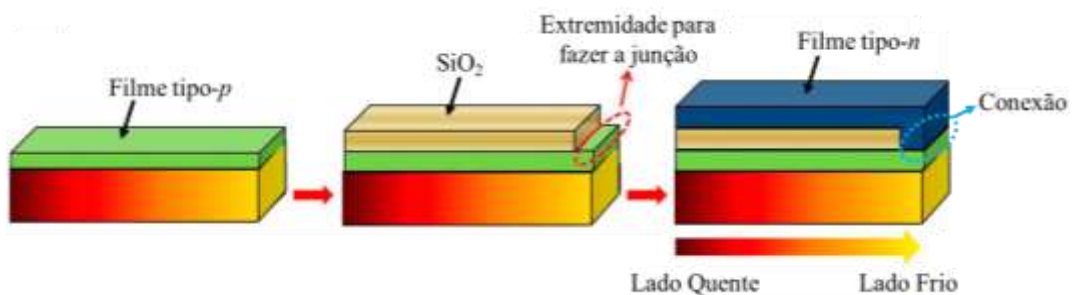


Figura 2.13 – Processo de montagem da estrutura termoeletrica baseada em multicamadas de NiCu-SiO<sub>2</sub>-NiCr, Sb-SiO<sub>2</sub>-Bi e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.  
 Fonte: Adaptado de CHEN *et al.* (2020).

CHIBA *et al.* (2021) utilizaram um filme autossustentado de NTCPS do tipo-*p* (produzido por filtração a vácuo) para desenvolver um dispositivo termoeétrico flutuante capaz de reutilizar o calor de fontes naturais, como o sol. Para isso, quatro tiras retangulares (45 mm x 15 mm) do filme foram anexadas com pasta de prata em uma folha de poliimida com quatro orifícios retangulares (20 mm x 10 mm) perfurados em um arranjo escalonado e conectadas em série usando fios de cobre finos fixados com os grãos de índio prensados, como mostrado na Figura 2.14 – (a). Ao colocar o dispositivo sobre a água (com temperatura de 287,15 K) e expô-lo à luz solar simulada por um iluminador solar artificial (com intensidade de luz de aproximadamente 1000 W/m<sup>2</sup>) em um ambiente sem vento, um gradiente de temperatura em torno de 2,0 K foi estabelecido em cada tira. Isso resultou em termovoltagem de aproximadamente 0,113 mV em cada tira, atingindo em torno de 0,45 mV na saída do dispositivo. A região das tiras isenta de orifício conseguiu absorver a luz e elevar sua temperatura, enquanto a região com orifício manteve sua temperatura devido ao efeito de resfriamento induzido pela evaporação da água, conforme ilustrado na Figura 2.14 – (b).

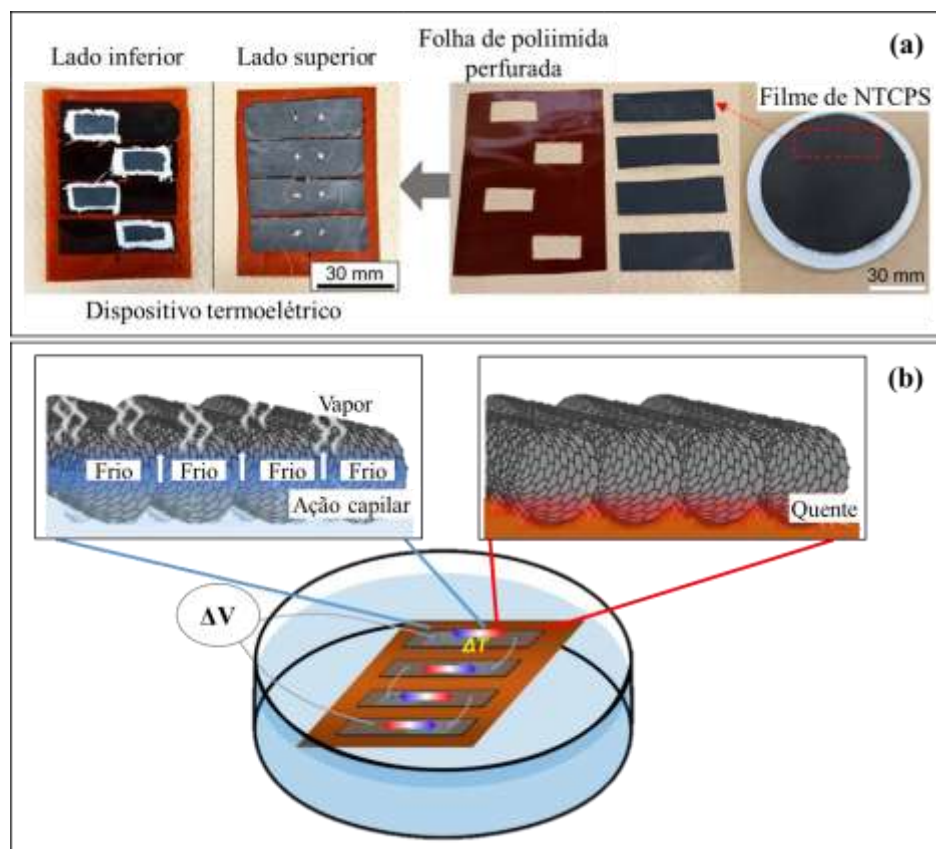


Figura 2.14 – (a) Processo de montagem e (b) princípio de funcionamento do dispositivo termoeétrico flutuante baseado em filmes de NTCPS.

Fonte: Adaptado de CHIBA *et al.* (2021).

A Tabela 2.8 faz uma comparação resumida das propriedades termoelétricas dos dispositivos convencionais e nanoestruturados descritos nesta subseção. Embora as termocélulas baseadas em  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ainda demonstrem melhor conversão termoelétrica, a incorporação de nanomateriais em polímeros e metais têm culminado no aprimoramento das suas propriedades termoelétricas intrínsecas.

Tabela 2.8 – Propriedades termoelétricas de termocélulas baseadas em materiais usuais e nanoestruturados.

Material	Configuração	$\Delta T$ (K)	$\Delta V$ (mV)	$\alpha$ (mV/K)
DMSO/PEDOT:PSS *	Planar	75,2	~ 1,0	~ 0,013
PANI/grafeno-PEDOT:PSS/ PANI/NTCPD-PEDOT:PSS □	Camadas/Planar	9,7	~ 1,0	~ 0,10
PU revestido com NTCPMs/PANI entre eletrodos de prata e ouro **	Camadas	5,0	0,20	0,04
ZnO/PDMS †	Coplanar	5,0	-0,20	-0,04
PDMS/NTCPMs-p/ NTCPMs-COOH/ZnO †	Coplanar	5,0	-0,60	-0,12
NiCu-SiO <sub>2</sub> -NiCr ‡	Camadas	25	~ 2,3	~ 0,092
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ‡	Camadas	25	< 50	< 2,0
NTCPS tipo-p **	Planar	~ 2,0	~ 0,113	~ 0,056

Fonte: Adaptado de \*DU *et al.* (2015), □CHO *et al.* (2016), \*\*HONG *et al.* (2017), †ISMAIL e HUSSEIN (2017), ‡CHEN *et al.* (2020) e \*\*CHIBA *et al.* (2021).

Deste modo, a literatura demonstra que os parâmetros de síntese dos NTCs, bem como seus processos de funcionalização, podem ser adequados de acordo com as aplicações almejadas. Esses nanomateriais podem ser incorporados a dispositivos eletrônicos via síntese direta sobre um substrato ou por meio de BP produzidos por filtração com baixo custo de produção e controle de suas propriedades estruturais e elétricas. Com o avanço do conhecimento em nanoestruturas baseadas em NTCs, projetos mais flexíveis, multifuncionais e com diferentes arquiteturas termoelétricas vêm emergindo com eficiências cada vez mais promissoras despertando o interesse em

utilizá-los na substituição de materiais convencionais com aplicações voltadas tanto para monitoramento de temperatura quanto para reutilização de calor residual.

## **CAPÍTULO 3**

### **METODOLOGIA**

O presente estudo, conforme ilustrado no fluxograma do ANEXO I, iniciou-se a partir de uma problemática que culminou na concepção da proposta de desenvolver termocélulas nanoestruturadas. A viabilidade da proposta foi pautada no estado da arte e na avaliação sobre as disponibilidades de recursos financeiros, materiais e técnico. Como demonstrado pelo fluxograma do ANEXO II, o projeto preliminar apresentado na seção 3.1 esteve sujeito à alteração e/ou melhorias dependendo dos resultados obtidos nos testes de desempenho apresentados na seção 3.2.

#### **3.1 - PROJETO PRELIMINAR**

##### **3.1.1 - Componentes e arquitetura do dispositivo do tipo em camadas**

A termocélula com arranjo do tipo em camadas foi projetada para ser constituída por eletrodos circulares de *Buckypaper* (área ativa = 5,5 cm<sup>2</sup>) e cobre (área ativa = 4,0 cm<sup>2</sup>) anexados um ao outro utilizando cola de acetato de polivinila (PVA) na superfície de celulose do BP, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.1.

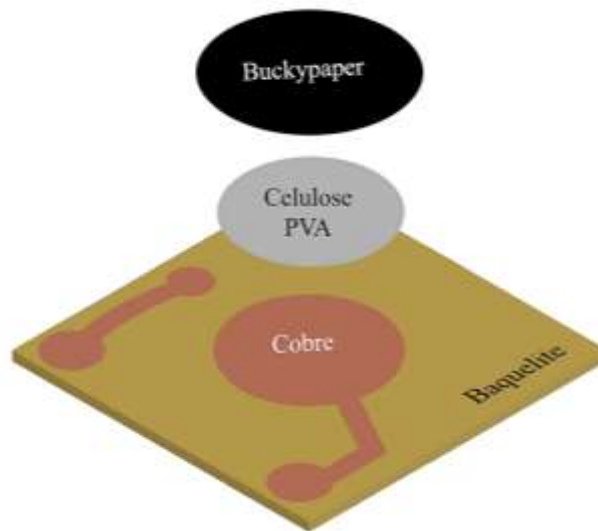


Figura 3.1 – Ilustração esquemática em perspectiva dos componentes da termocélula com arquitetura do tipo em camadas. Configuração publicada no artigo ID 8385091 do *Journal of Nanotechnology*.

Fonte: Adaptado de PINHEIRO *et al.* (2019).

Resinas de baquelite que compõem uma placa fenolítica comercial (dimensões: 5,0 cm x 5,0 cm x 0,15 cm) serviram como substrato e sua superfície cobreada (espessura = 0,05 cm) foi adaptada por ataque químico com percloroato de ferro em água para atuar como eletrodo do lado frio.

### 3.1.2 - Componentes e arquitetura do dispositivo do tipo coplanar

Na termocélula com arranjo do tipo coplanar, um *Buckypaper* retangular (área ativa = 1,0 cm<sup>2</sup>) foi conectado entre dois eletrodos radiais de cobre (ambos com área ativa = 16 cm<sup>2</sup>) com auxílio de tinta condutiva de prata, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.2. Para garantir o lado frio, um dissipador de alumínio (dimensões: 7,0 cm x 3,2 cm x 1,0 cm) foi acoplado em um dos eletrodos de cobre.



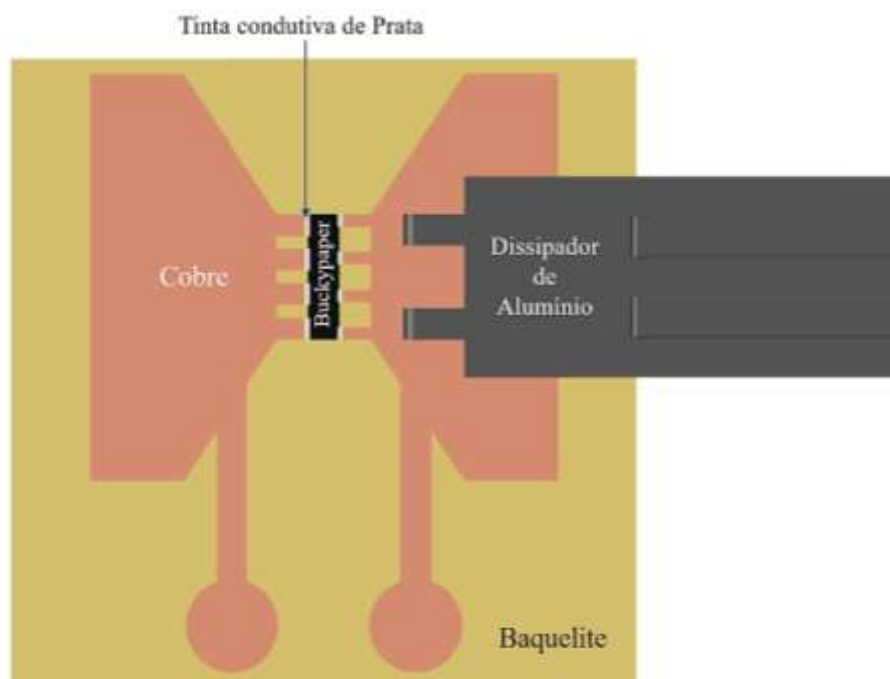


Figura 3.2 – Ilustração esquemática em vista superior dos componentes da termocélula com arquitetura do tipo coplanar.

Resinas de baquelite que compõem uma placa fenolítica comercial (dimensões: 10,0 cm x 10,0 cm x 0,15 cm) serviram como substrato e sua superfície cobreada (espessura = 0,05 cm) foi adaptada por ataque químico com perclorato de ferro em água para atuar como eletrodos do lado quente e do lado frio.

### 3.1.3 - Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Sintetizados por Deposição Química de Vapor a 750 °C e tratados por oxidação química em solução ácida de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (OLIVEIRA *et al.*, 2016), Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizados com Ácido Carboxílico (NTCPMs-COOH) foram fornecidos pela Universidade Federal do Acre (UFAC) e caracterizados nesta pesquisa por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPA - Campus Guamá por meio de um Microscópio Tescan® VEGA3 no modo SE (do inglês, *Secondary Electrons*), similar ao ilustrado na Figura 3.3. Nesta

caracterização, a amostra de NTCPMs-COOH foi analisada por um feixe de elétrons acelerado por alta voltagem de 30 kV e uma distância de trabalho de 5,0 mm.

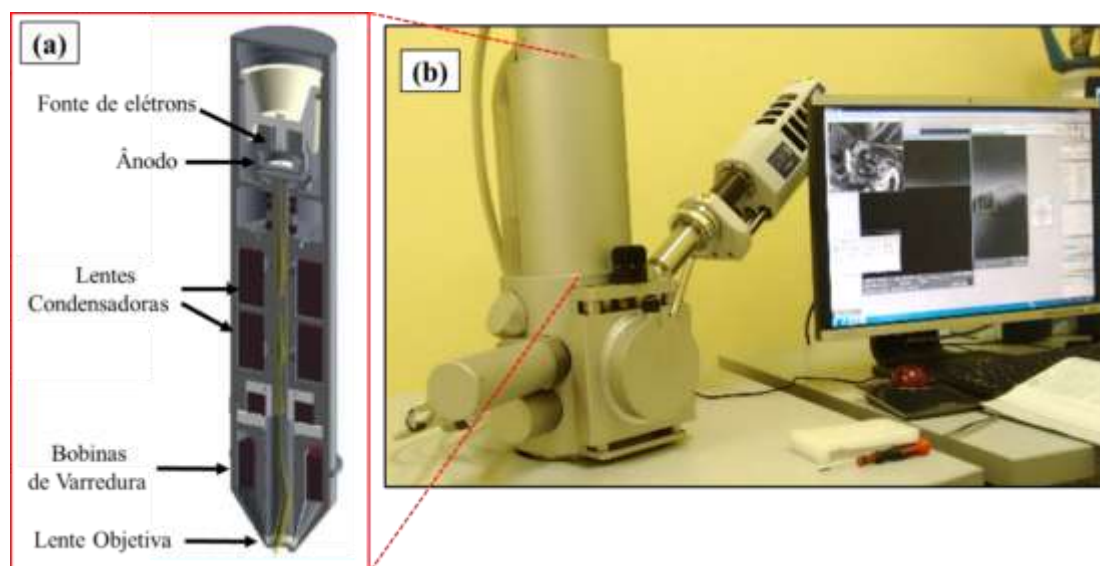


Figura 3.3 – Representação esquemática em (a) da seção transversal da coluna do Microscópio Eletrônico de varredura TESCAN® VEGA3 mostrado em (b).  
Fonte: Adaptado de TESCAN (2013).

A Espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) da Universidade Federal do Pará (UFPA) - Campus Guamá. Para isso, um laser com comprimento de onda de 514 nm foi incidido sobre a amostra e a intensidade da luz espalhada em função do Deslocamento Raman foi monitorada pelo computador conectado ao espectrômetro, conforme mostrado na Figura 3.4.

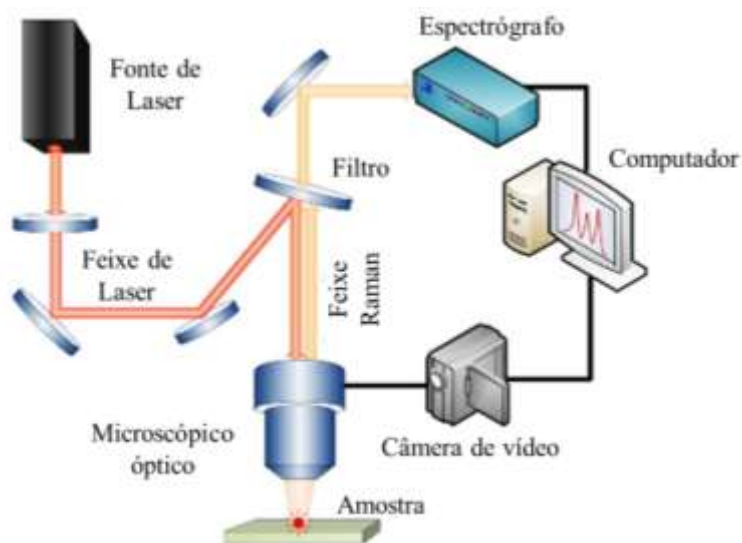


Figura 3.4 – Representação esquemática do Espectrômetro Raman.

Fonte: Adaptado de TU e CHANG (2012).

### 3.1.4 - Processo de produção do Buckypaper

A produção do *Buckypaper* foi realizada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle (LAMOSIC) da UFPA - Campus Abaetetuba. Para isso, uma solução 1:1 de NTCPMs-COOH (99,80% de pureza) e álcool isopropílico (99,80% de pureza) foi ultrassonicada a 40 kHz, por 60 minutos, em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP). Após a dispersão, a solução foi filtrada, conforme mostrado na Figura 3.5, por meio de um papel filtro qualitativo (gramatura: 80 g/m<sup>2</sup>; espessura nominal: 205 µm; tamanho dos poros: 14 µm) num funil Buchner (diâmetro: 12 cm) fixado a um kitasato sob vácuo nominal de  $2,0 \times 10^{-2}$  mmHg.



Figura 3.5 – Processo de produção do BP por filtração a vácuo por meio de papel filtro qualitativo.

O filme resultante foi aquecido a 100 °C por 1 hora para remover completamente o solvente e retirar a umidade. O processo de filtração detalhado e padronizado é apresentado no fluxograma do ANEXO III.

### 3.1.5 - Caracterização do Buckypaper

#### 3.1.5.1 - Caracterização morfológica

A Microscopia Eletrônica de Varredura do BP foi realizada utilizando-se um Microscópio Tescan® VEGA3 (ilustrado na Figura 3.3) do Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia (LABNANO-AMAZON) do PPGF da UFPA - Campus

Guamá. Para revelar a microestrutura das fibras de celulose do papel e sua interação com os NTCPMs-COOH, amostras das regiões do centro e da borda do BP foram mergulhadas por 10 s em nitrogênio líquido e, em seguida, “partidas” ao meio com auxílio de pinças. Essas amostras foram fixadas com auxílio de fita de carbono dupla face e colocadas no porta-amostra do microscópio.

Nesta caracterização, utilizou-se um feixe de elétrons acelerado por alta voltagem de 20 kV, cuja interação com a amostra emitiu elétrons secundários que foram coletados por detectores SE. Esses sinais foram convertidos em micrografias com informações morfológicas com vistas superior e transversal. A região central do BP foi analisada utilizando-se campo de visão de 442  $\mu\text{m}$  e distância de trabalho de 7,63 mm, conforme publicado por PINHEIRO *et al.* (2019). A região da borda do BP foi analisada utilizando-se campos de visão de 1,83 mm, 48  $\mu\text{m}$  e 17,7  $\mu\text{m}$  com distâncias de trabalho de 6,02 mm, 15,01 mm e 6,01 mm, respectivamente.

#### 3.1.5.2 - Caracterização vibracional

A caracterização vibracional do BP de NTCPMs-COOH foi realizada utilizando-se um espectrômetro Micro-Raman Jobin Ivon (modelo T64000) do LEVAP situado na UFPA - Campus Guamá. Para isso, um feixe de laser com comprimento de onda de 514 nm foi incidido sobre a amostra e as informações coletadas, conforme mostrado na Figura 3.4.

#### 3.1.5.3 - Sensitividade térmica

A sensibilidade térmica foi realizada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle (LAMOSIC) situado na UFPA - Campus Abaetetuba, por meio da análise da resistência elétrica do BP em função da variação de temperatura. A temperatura foi monitorada por um termômetro infravermelho TD-955, enquanto a resistência elétrica foi medida pelo ohmímetro de um multímetro digital (modelo ET-2232) conectado ao computador via USB. Para caracterizações elétrica e de sensibilidade, uma fita de BP (área ativa = 1,0  $\text{cm}^2$ ) foi fixada com cola de PVA em um substrato de baquelite, sendo conectada aos eletrodos de cobre com auxílio de tinta condutiva de prata, conforme mostrado na Figura 3.6. Para atingir a estabilidade na medição em CNTP, a fita BP foi

mantida em isolamento térmico por 12 horas em um recipiente de acrílico, sendo continuamente monitorada pelo termômetro e pelo ohmímetro.

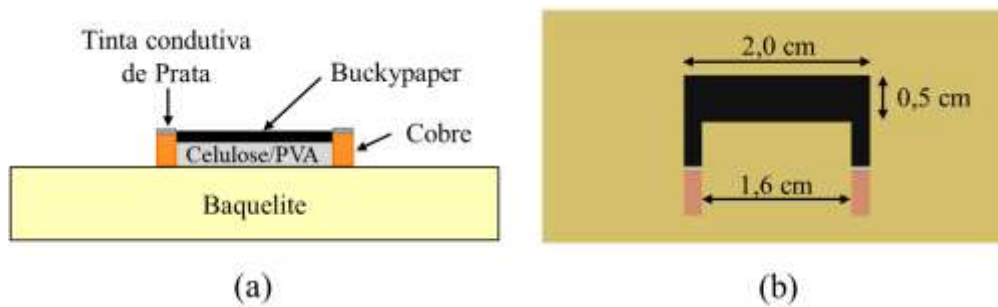


Figura 3.6 – Ilustração esquemática do BP em substrato de baquelite utilizado na caracterização de sensibilidade térmica e caracterização elétrica. (a) Vista em perspectiva detalhando os componentes do esquema montado em (b).

Para analisar o comportamento da temperatura e da resistência elétrica em função do tempo, a fita de BP foi inicialmente aquecida até aproximadamente 343 K, em ambiente *outdoor* (ou seja, sem isolamento térmico) por meio da radiação infravermelha de uma lâmpada de 250 W. A partir dessa análise, foram realizados três ciclos seguidos de aquecimento e resfriamento do BP, utilizando a metodologia ilustrada na Figura 3.7. Neste teste, o aquecimento ocorreu pela radiação infravermelha durante 900 s. Ao desligar a lâmpada, o resfriamento ocorreu de forma natural por troca de calor com o ambiente e o novo ciclo de aquecimento era iniciado quando o BP retornava à temperatura inicial do ciclo anterior.



Figura 3.7 – Ilustração esquemática da medição de resistência elétrica do BP submetido ao aquecimento por uma lâmpada de 250 W em ambiente *outdoor*.

#### 3.1.5.4 - Caracterização elétrica sob temperatura ambiente

A caracterização elétrica do BP sob temperatura ambiente ( $T_0$ ) foi realizada em ambiente *indoor* no LAMOSIC da UFPA - Campus Abaetetuba. Para isso, a configuração da Figura 3.6 foi isolada em recipiente hermético de vidro, como mostrado na Figura 3.8. Tensões de 0,1 a 6,0 V (em intervalos de 0,1 V) foram aplicadas com uma fonte DC regulável (modelo SKFA-05S), enquanto a corrente elétrica foi medida por duas pontas pelo amperímetro de um multímetro digital (modelo ET-2232) conectado ao computador via USB. A temperatura foi continuamente monitorada por um termômetro infravermelho TD-955.

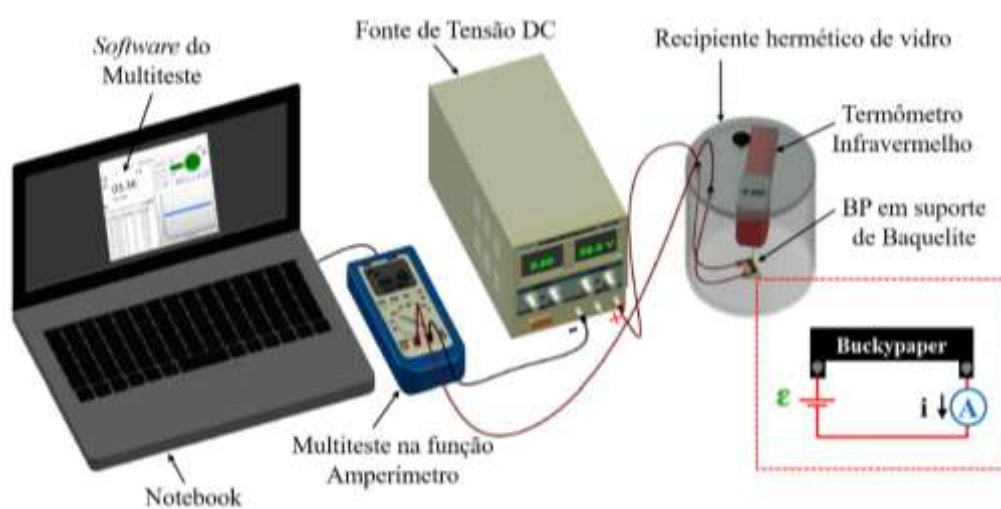


Figura 3.8 – Ilustração esquemática da medição  $I \times V$  com o BP isolado termicamente sob CNTP.

### 3.1.5.5 - Caracterização elétrica sob variação de temperatura

A caracterização elétrica do BP sob variação de temperatura ( $\Delta T$ ) foi realizada em ambiente *outdoor* no LAMOSIC da UFPA - Campus Abaetetuba. Para isso, a configuração ilustrada na Figura 3.6 foi submetida à variação de temperatura ao ligar e desligar uma lâmpada infravermelha de 250 W situada 20 cm acima do BP, conforme mostrado na Figura 3.9.

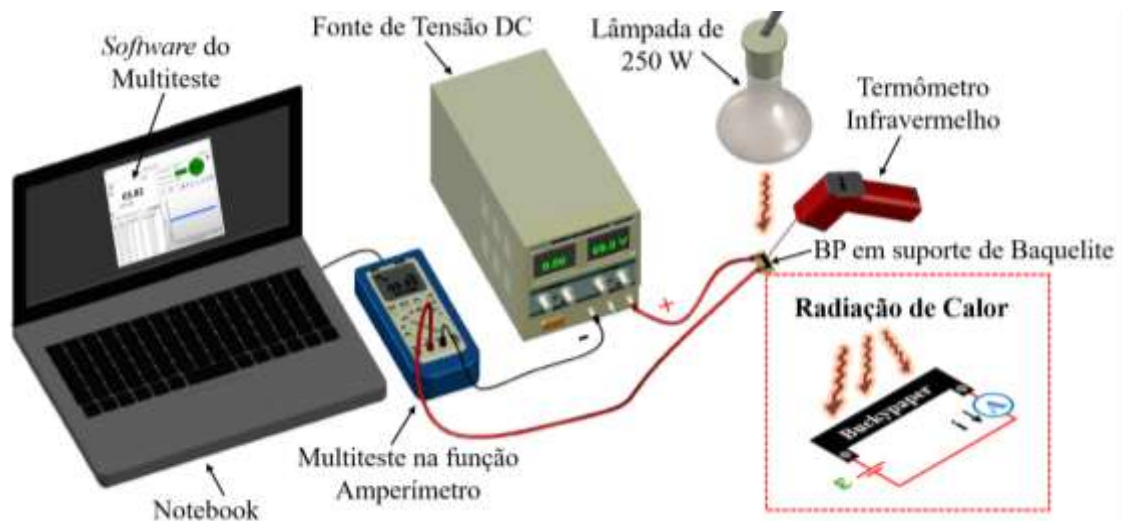


Figura 3.9 – Ilustração esquemática da medição  $I \times V$  com o BP submetido à radiação infravermelha emitida por uma lâmpada de 250 W em ambiente *outdoor*.

Foram aplicadas tensões de 1,0 a 6,0 V (em intervalos de 1,0 V) com a lâmpada acessa nos primeiros 300 s de cada intervalo. Ao desligar a lâmpada, a tensão permaneceu sendo aplicada por uma fonte DC regulável (modelo SKFA-05S) e a corrente monitorada pelo amperímetro de um multímetro digital (modelo ET-2232) até que o BP retornasse à temperatura inicial de cada teste. A variação de temperatura foi monitorada por um termômetro infravermelho TD-955 e o resfriamento do BP ocorreu naturalmente por troca de calor com o ambiente.

### 3.2 - CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA DO DISPOSITIVO DO TIPO EM CAMADAS

A caracterização termoelétrica da termocélula em camadas foi realizada em ambiente *outdoor* no LAMOSIC da UFPA - Campus Abaetetuba. O eletrodo de BP funcionou como lado quente, sendo aquecido diretamente pela radiação infravermelha emitida por uma lâmpada com potência de 250 W. Esse aquecimento ocorreu com a lâmpada situada 20 cm acima do BP. O eletrodo de cobre funcionou como lado frio, sendo resfriado naturalmente por troca de calor com o ambiente, conforme demonstrado na Figura 3.10. As temperaturas em cada eletrodo foram monitoradas simultaneamente por termômetros infravermelho TD-955. A termovoltagem gerada pelo gradiente de temperatura foi armazenada pelo voltímetro de um multímetro digital (modelo ET-2232) conectado ao computador via USB.

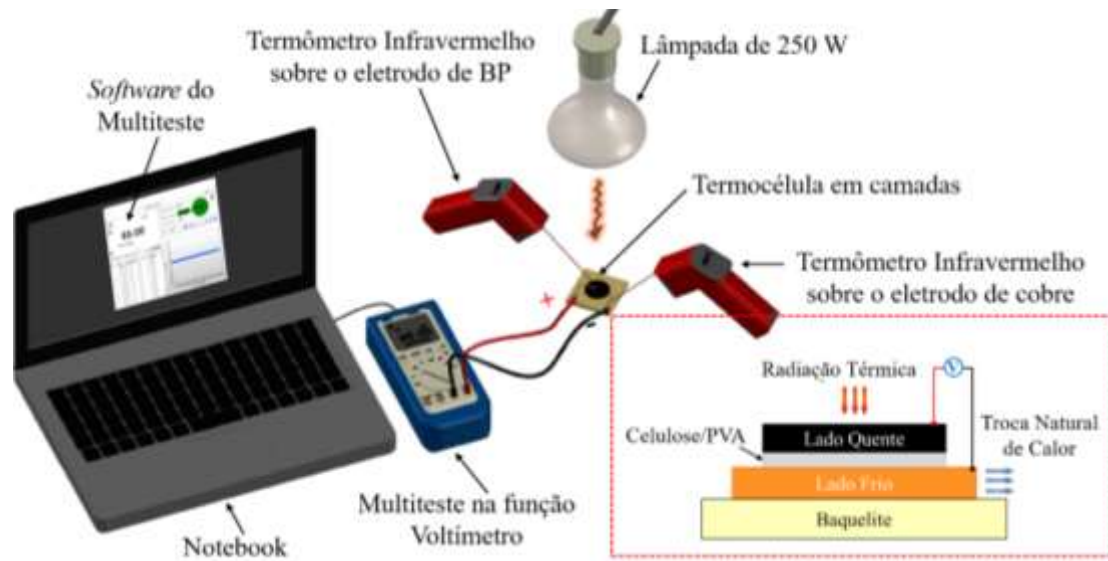


Figura 3.10 – Ilustração esquemática da caracterização termoelétrica da termocélula do tipo em camadas.

Fonte: Adaptado de PINHEIRO *et al.* (2019).

### 3.3 - CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA DO DISPOSITIVO DO TIPO COPLANAR

A caracterização termoelétrica da termocélula coplanar foi realizada em ambiente *outdoor* no LAMOSIC da UFPA - Campus Abaetetuba. Um dos eletrodos de cobre funcionou como lado quente, sendo aquecido por um resistor de  $18 \Omega$  com potência de 20 W. O efeito Joule nesse resistor foi gerado por uma tensão de 10 V aplicada por uma fonte DC regulável (modelo SKFA-05S). O outro eletrodo de cobre funcionou como lado frio, sendo resfriado por um dissipador de alumínio. A temperatura em cada eletrodo de cobre foi monitorada simultaneamente por termômetros infravermelho TD-955. A termovoltagem gerada pelo gradiente de temperatura foi monitorada por um multímetro digital (modelo ET-2232) acoplado ao notebook via USB, conforme mostrado na Figura 3.11.



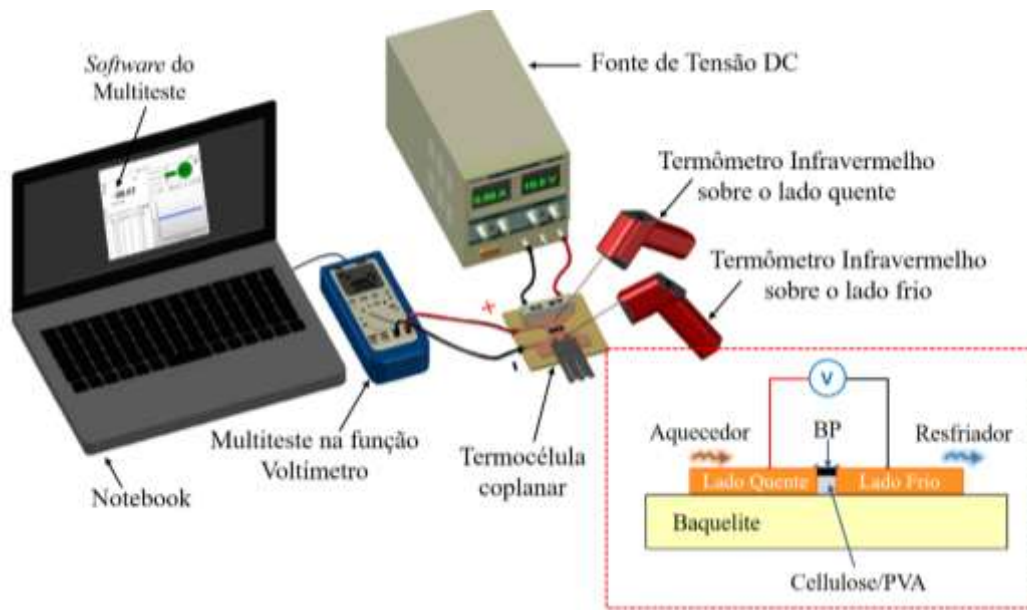


Figura 3.11 – Ilustração esquemática da caracterização termoelétrica da termocélula do tipo coplanar.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 - MORFOLOGIA DOS NANOTUBOS DE CARBONO E DO BUCKYPAPER

A síntese de NTCPMs por Deposição Química de Vapor seguida por funcionalização covalente em solução ácida, descrita por OLIVEIRA *et al.* (2016), resultou em NTCPMs-COOH na forma de flocos, como mostrado *inset* na Figura 4.1. A micrografia da Figura 4.1 mostra que esses flocos são formados por tubos ordenados aleatoriamente.

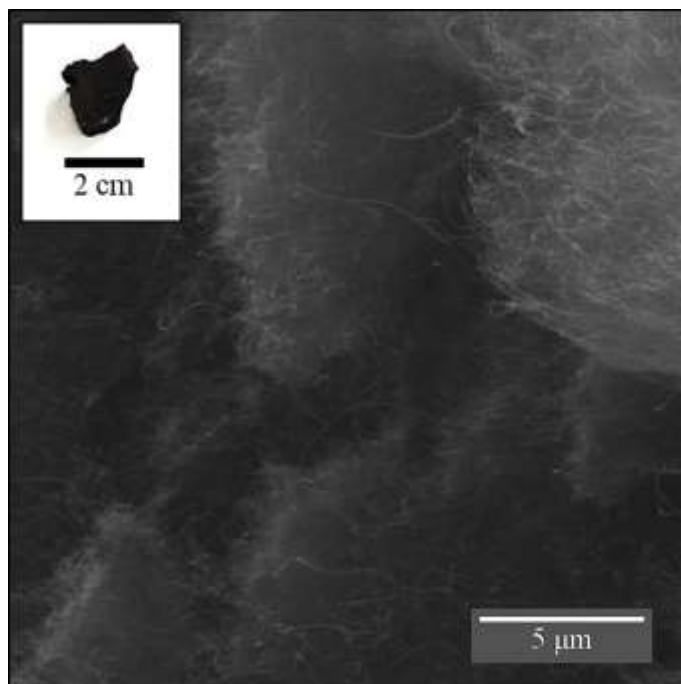


Figura 4.1 – Micrografia do floco de NTCPMs-COOH (*inset*) com aumento de 13.300x.

A presença do grupo carboxílico, formado pela carbonila (C = O) e a hidroxila (O-H), introduziram características hidrofílica e polar aos nanotubos, tornando-os compatíveis com solventes orgânicos como também observado por JUN *et al.* (2018). Essa compatibilidade permitiu que os flocos de NTCPMs-COOH fossem dispersos em álcool isopropílico sem adicionar surfactantes. Os NTCs, fortemente agregados por causa das interações de Van der Waals, foram temporariamente separados por meio de banho ultrassom, formando lacunas que foram preenchidas com álcool isopropílico. Deste modo, em conformidade com os experimentos de SARKAR e DANIELS-RACE (2013) e KIM *et al.* (2017), no intervalo de 30 a 120 minutos, a solução mostrada na Figura 4.2 conseguiu atingir estabilidade e dispersão aparentemente uniforme.



Figura 4.2 – Dispersão de NTCPMs-COOH em álcool isopropílico após 60 minutos em banho de ultrassom.

Após a filtragem, o BP resultante apresentou diâmetro de aproximadamente 11 cm e 174,94  $\mu\text{m}$  de espessura média total, como mostrado na Figura 4.3 – (a) e na Figura 4.4. Conforme demonstrado na Figura 4.3 – (b), a membrana de filtração não foi removida e assim, as fibras celulósicas funcionaram como *framework*, dando suporte ao filme de nanotubos sem, no entanto, comprometer sua flexibilidade como demonstrado por SHOBIN e MANIVANNAN (2015). Os *Buckypapers* produzidos por SHOBIN e MANIVANNAN (2015) e PATOLE *et al.* (2018) comprovam que NTCs funcionalizados conseguem obter maior aderência ao papel do que NTCs puros, pois a presença do grupo carboxílico nas paredes e extremidades dos nanotubos permite sua forte interação com as hidroxilas da cadeia polimérica da celulose.

Os experimentos de SEARS *et al.* (2010) e ELNABAWY *et al.* (2020) comprovam que uma solução pouco dispersa forma um filme com predominantes variações de relevo, enquanto que, uma solução bem dispersa resulta em uma superfície uniforme. Os resultados aqui obtidos indicam que os parâmetros de solubilização e dispersão por ultrassom adotados foram suficientes para que a área ativa do BP (composta por uma distribuição de NTCPMs-COOH aglomerados) apresentasse superfície predominantemente uniforme, como mostra a Figura 4.3 – (c).

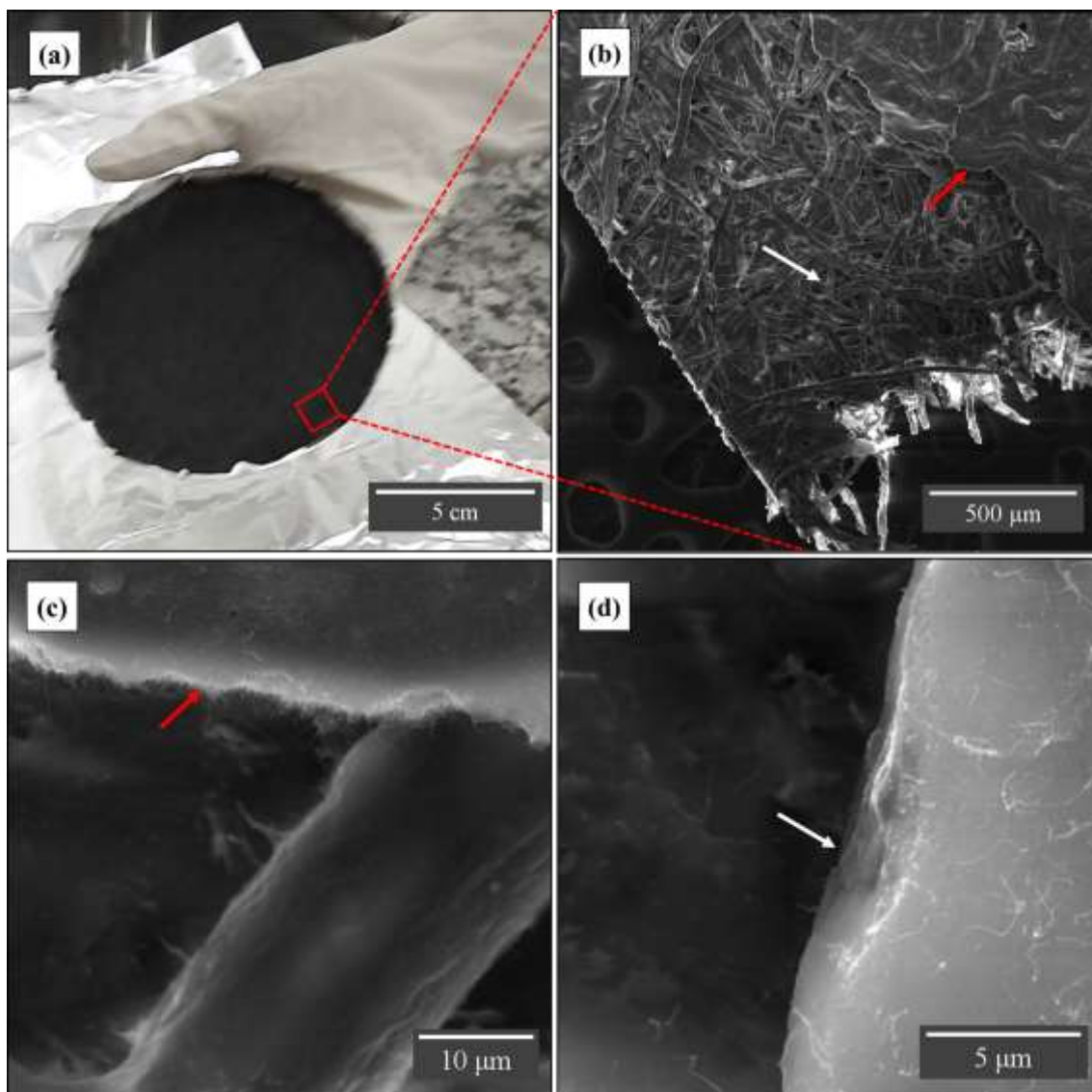


Figura 4.3 – (a) Imagem macroscópica do BP produzido. A micrografia do BP com aumento de 113x (b) revela a microestrutura das fibras celulósicas (seta branca) que servem como *framework* para os NTCPMs-COOH (seta vermelha). As micrografias com (c) aumento de 4.330x e (d) aumento de 11.800x mostram, respectivamente, NTCs aglomerados na superfície e entre as fibras de celulose do papel filtro.

A Figura 4.3 – (d) mostra que os NTCPMs-COOH permearam as fibras celulósicas, comprovando sua passagem e retenção entre os poros de 14  $\mu\text{m}$  do papel filtro. Segundo PURCHAS e SUTHERLAND (2002), os mecanismos de filtração podem resultar no aprisionamento de partículas muito menores do que se poderia esperar do tamanho dos poros da membrana devido a uma complexidade de mecanismos físicos envolvendo o meio filtrante e a solução filtrada. No início da sucção, as forças inerciais ou os movimentos Brownianos induziram os nanotubos a aproximarem-se das paredes dos poros, prendendo-se por meio das interações de Van der Waals e outras forças de superfície tanto nas paredes quanto nas outras partículas já

presas, originando um leito poroso nanoestruturado que serviu de base para o crescimento de uma torta de nanotubos com espessura média de 67,33  $\mu\text{m}$ , como mostrado na Figura 4.4. Essa torta permitiu a passagem do solvente já clarificado e pode transformar-se em uma eficiente membrana de filtração para retenção de partículas ultrafinas e contaminantes orgânicos, como proposto por VISWANATHAN *et al.* (2004) e RASHID *et al.* (2017).

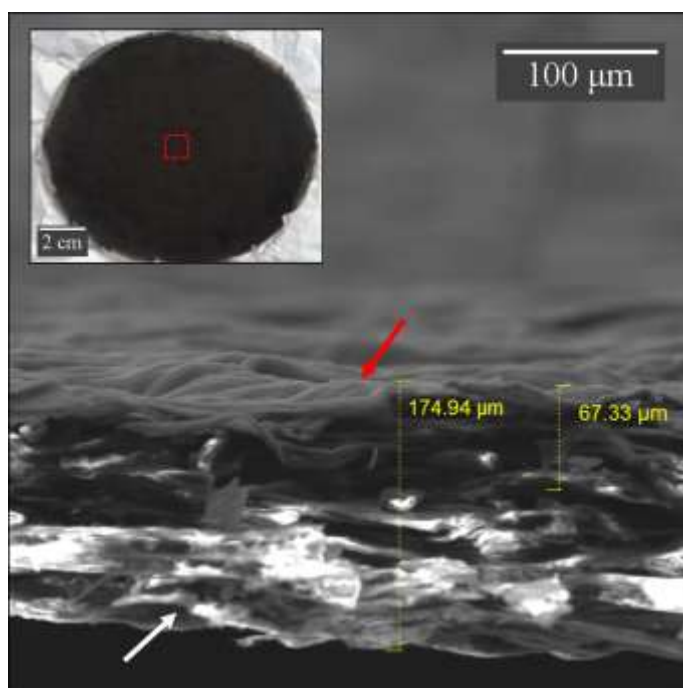


Figura 4.4 – Micrografia com vista transversal da região central do BP (destacada *inset*) com aumento de 470x. Torta de NTCPMs-COOH (seta vermelha) formado sobre a superfície das fibras celulósicas (seta branca) da membrana de papel.

## 4.2 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DOS NANOTUBOS DE CARBONO E DO BUCKYPAPER

Os espectros Raman obtidos das amostras de floco de NTCPMs-COOH e BP de NTCPMs-COOH mostram posições de picos na faixa de 1200-1725  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo aos espectros das bandas D e G. Conforme mostra a Figura 4.5, existem 5 e 6 sub-bandas em torno do pico D principal das amostras de floco e BP, respectivamente, devido aos defeitos estruturais nas superfícies dos NTCPMs decorrentes da funcionalização química e de defeitos intrínsecos ao processo de síntese, similar ao reportado por REBELO *et al.* (2016) e REIS *et al.* (2018). Esses picos foram ajustados com picos Lorentzianos, rotulados como: D'' (modo de respiração do anel

aromático),  $D_{LA}$  (componente acústica longitudinal),  $D_{LO}$  (componente óptica longitudinal),  $D_E$ ,  $D_D$  e  $D_C$  (espectros de baixa frequência à esquerda, à direita e no centro, respectivamente). Conforme mostrado nos trabalhos de OLIVEIRA *et al.* (2020) e BRITO *et al.* (2021), a banda G é composta por quatro sub-bandas:  $G_{BWF}$ ,  $G_{int}$  e  $G_{ext}$  (correspondentes às interações devido à aglomeração, deformação radial e proximidade, diâmetro distribuições dos nanotubos de carbono internos e externos) e  $D'$  como um ombro no espectro de banda G.

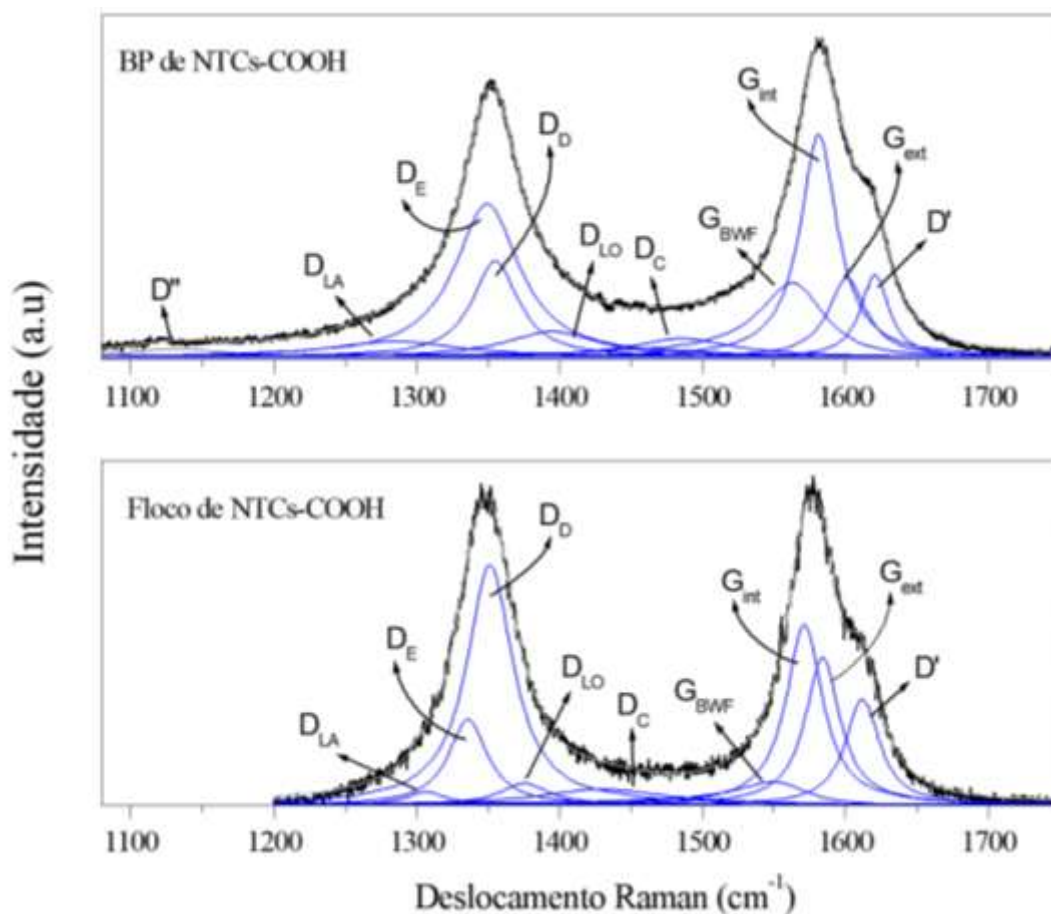


Figura 4.5 – Modos de vibração para espectros Raman do floco e do BP de NTCs-COOH.

A estrutura e as propriedades de transporte eletrônico das amostras podem ser relacionadas pelas razões  $I_{D(D)}/I_{G(int)}$ ,  $I_{D(D)}/I_{G(ext)}$  e  $I_{D(D)}/I_{D'}$ , que descrevem a cristalinidade do arranjo estrutural dos NTCs e também a concentração de defeitos internos e externos. A Tabela 4.1 mostra que essas razões foram menores para o BP do que para o floco. Isso indica que, diferentemente do resultado obtido por AFRIN *et al.* (2013), após o processo de dispersão em álcool isopropílico ocorreram novas hibridizações  $sp^2$  que aumentaram a cristalinidade dos nanotubos presentes na solução

depositada sobre o papel filtro. Prova disso, foi a diminuição da razão  $I_{D(D)}/I_{D'}$  que mede a contagem de ligações  $sp^3$  na amostra BP em relação ao floco, explicando assim a redução de aproximadamente 17,4% do FWHM (do inglês, *Full Width at Half Maximum*) do pico D<sub>C</sub> ( $Floco_{FWHM} = 109 \text{ cm}^{-1}$  e  $BP_{FWHM} = 90 \text{ cm}^{-1}$ ) que é característico do carbono amorfo na amostra.

Tabela 4.1 – Razões entre as intensidades das bandas D e G obtidas a partir de deconvoluções Lorentzianas.

Amostra	$I_{D(D)}/I_{G(int)}$	$I_{D(D)}/I_{G(ext)}$	$I_{D(D)}/I_{D'}$
Floco de NTCPMs-COOH	1,33	1,63	2,27
BP de NTCPMs-COOH	0,43	1,21	1,17

A Posição, FWHM, Área e Intensidade dos picos Raman obtidos a partir das deconvoluções de Lorentz para as amostras Floco e BP são detalhados na Tabela IV.1 do ANEXO IV. Os resultados comparativos das duas amostras mostram que os picos  $G_{int}$  e  $G_{ext}$  do BP apresentaram deslocamento para direita (denominado *blueshift*) de  $10 \text{ cm}^{-1}$  e  $17 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, em relação à amostra do floco. Esse efeito é característico da deformação induzida no BP durante o processo de filtração a vácuo, bem como da mudança de carga para o tipo-*p* devido ao *doping* induzido pelo oxigênio.

#### 4.3 - COMPORTAMENTO TERMORRESISTOR DO BUCKYPAPER

Em isolamento térmico, sob temperatura ambiente ( $T_0$ ), o BP apresentou resistência elétrica de 0,92 kΩ. Essa resistência reduziu para 0,82 kΩ após retirá-lo do isolamento e expô-lo à troca de calor com o ambiente, demonstrando sua sensibilidade quanto às condições ambientais, conforme comprovado no estudo de FAELLA *et al.* (2021) ao avaliarem a influência da temperatura, pressão e umidade nas propriedades elétricas de filmes baseados em NTCs.

A Figura 4.6 mostra o aquecimento do BP até aproximadamente 343 K por radiação infravermelha. No estágio I, foi possível modelar o comportamento polinomial de 3ª ordem da temperatura em função do tempo utilizando a Eq. (4.1) com  $R^2 = 0,99$ . Conforme mostrado *inset* na Figura 4.6, tal comportamento foi observado elevando-se a temperatura de 303 K até aproximadamente 336 K no intervalo de 900 s, sendo quase nove vezes mais lento que o aquecimento do BP autossustentado produzido por Huang

*et al.* (2019) usando NTCPMs puros (NTCPMs-p). Essa diferença pode ser atribuída ao aumento das barreiras de condução térmica entre os nanotubos devido à funcionalização e às fibras de celulose na estrutura do BP apresentado nesta pesquisa. No estágio II, o aquecimento ocorreu de modo oscilatório dificultando sua modelagem em função do tempo.

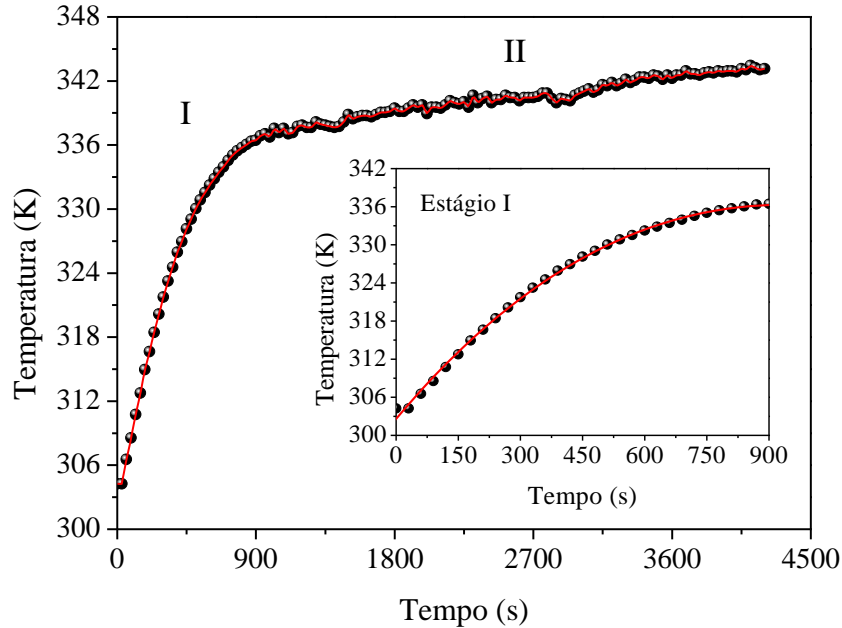


Figura 4.6 – Temperatura do BP em função do tempo durante o aquecimento até aproximadamente 343 K por meio de radiação infravermelha. Estágio polinomial de 3ª ordem *inset*.

$$T(t_{AL}) = 6,40 \times 10^{-9} t_{AL}^3 - 5,05 \times 10^{-5} t_{AL}^2 + 0,078 t_{AL} + 302,60 \quad (4.1)$$

Sendo:

$T(t_{AL})$  = Temperatura do BP em função de  $t_{AL}$ ;

$t_{AL}$  = Tempo de aquecimento do BP pela lâmpada.

A Figura 4.7 mostra a variação da resistência elétrica do BP em função do tempo de aquecimento até aproximadamente 343 K. No estágio I, conforme mostrado *inset* na Figura 4.7, no intervalo de 900 s, a resistência elétrica decresceu exponencialmente de 0,82 k $\Omega$  até 0,72 k $\Omega$  de acordo com a expressão da Eq. (4.2) com  $R^2 = 0,99$ . No estágio II, quando  $900 \text{ s} > t_{AL} \leq 4200 \text{ s}$ , a resistência decresceu linearmente com o tempo. Esse estágio pode ser representado pela Eq. (4.3) com  $R^2 = 0,99$ .



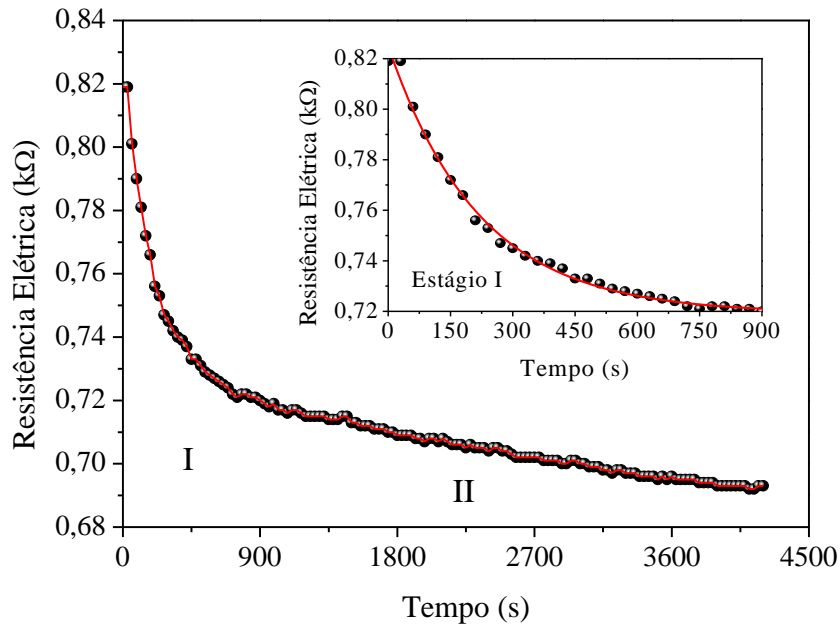


Figura 4.7 – Resistência elétrica do BP em função do tempo durante o aquecimento até aproximadamente 343 K por meio de radiação infravermelha. Estágio com decaimento exponencial *inset*.

$$R(t_{AL}) = 0,72 + 0,11 \exp(-t_{AL}/218,75) \quad (4.2)$$

$$R(t_{AL}) = -8,22 \times 10^{-6} t_{AL} + 0,72 \quad (4.3)$$

Sendo:

$R(t_{AL})$  = Resistência elétrica do BP em função de  $t_{AL}$ .

A Figura 4.8 mostra a resistência elétrica do BP em função da temperatura durante o aquecimento até aproximadamente 343 K. No estágio I, a resistência elétrica diminuiu como uma função polinomial de 3ª ordem à medida que a temperatura aumentou de 304 K até aproximadamente 336 K, sendo representado pela Eq. (4.4) com  $R^2 = 0,99$ . No estágio II, em temperaturas acima de 336 K, a resistência elétrica demonstrou comportamento oscilatório e menor exatidão.

$$R(T_{AL}) = -2,95887 \times 10^{-6} T_{AL}^3 + 0,00292 T_{AL}^2 - 0,96467 T_{AL} + 106,99404 \quad (4.4)$$

Sendo:

$R(T_{AL})$  = Resistência elétrica do BP em função de  $T_{AL}$ ;

$T_{AL}$  = Temperatura do BP durante o aquecimento pela lâmpada.

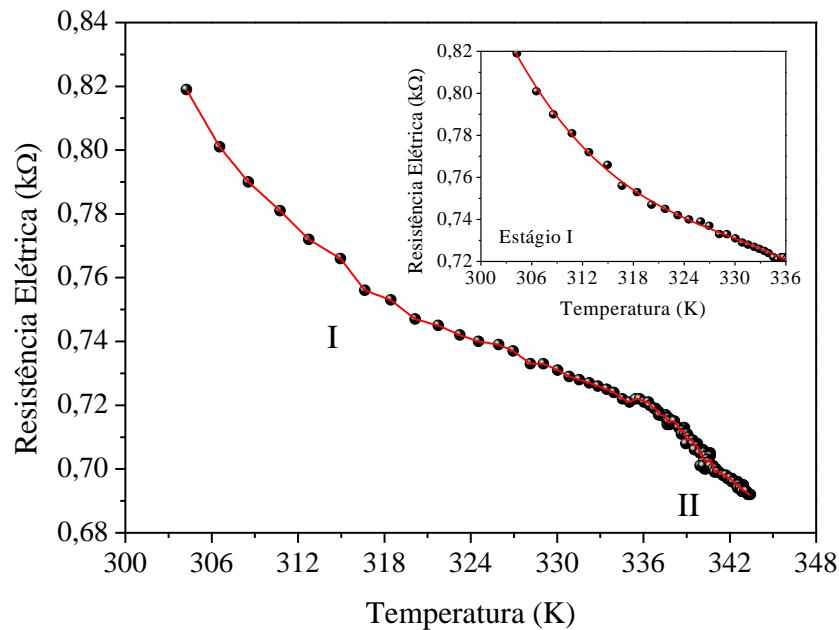


Figura 4.8 – Resistência Elétrica do BP em função da temperatura durante o aquecimento até aproximadamente 343 K por meio de radiação infravermelha. Estágio polinomial de 3ª ordem *inset*.

Devido à possibilidade de modelar o aquecimento do BP por radiação e, simultaneamente, poder estimar a resistência elétrica até 336 K por meio de uma função com bom ajuste de regressão, o teste de reprodutibilidade foi conduzido com ciclos de aquecimento de apenas 900 s.

Durante os três ciclos seguidos de aquecimento e resfriamento, o BP apresentou diminuição e aumento da resistência elétrica, respectivamente, atingindo temperatura máxima de  $336,42 \pm 0,42$  K e resistência elétrica mínima de  $0,71 \pm 0,01$  kΩ, conforme apresentado na Figura 4.9. Ao término de cada resfriamento, notou-se que a resistência elétrica atingiu cerca de  $0,79 \pm 0,01$  kΩ. Esse valor foi quase 12,20% inferior ao verificado em  $t_{AL} = 0$  s. No 1º ciclo, o equilíbrio térmico do resfriamento foi atingido após 1800 s, porém, no 2º e 3º ciclo ocorreu logo após 1320 s. A temperatura de equilíbrio, no entanto, não retornou ao seu valor inicial (303,75 K), tendo uma diminuição de 0,07%, 0,13% e 0,16% em relação a esse valor, ao término do 1º, 2º e 3º ciclo, respectivamente.

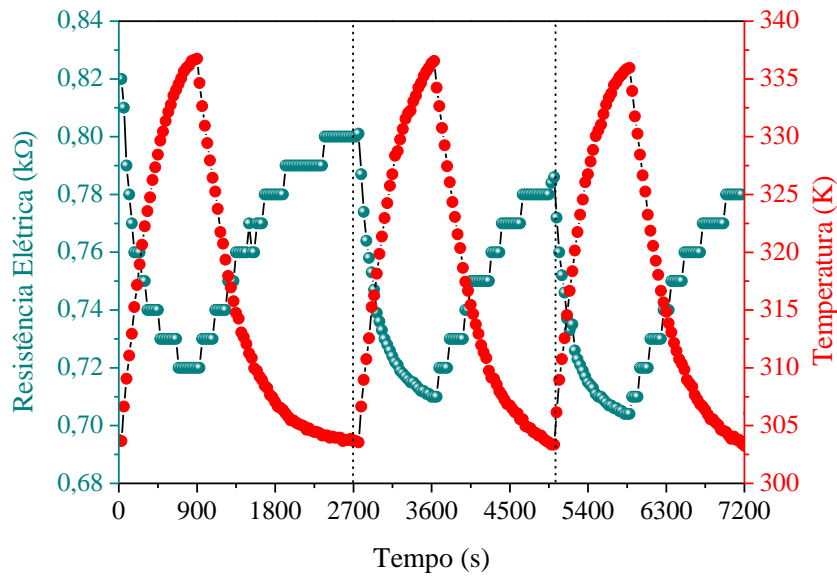


Figura 4.9 – Curvas da resistência elétrica e da temperatura do BP em função do tempo. Teste realizado sem isolamento térmico, com aquecimento provocado por uma lâmpada de 250 W e resfriamento por troca de calor com o ambiente.

O gráfico da Figura 4.10 reforça que, quando submetido à radiação infravermelha no intervalo de 0 a 900 s (abrangendo os estágios I e II), o BP aqueceu em função do tempo como um polinômio de 3ª ordem. Deste modo, a Eq. (4.5) mostra um novo ajuste com  $R^2 = 0,99$ , considerando todos os resultados experimentais obtidos nos três ciclos.

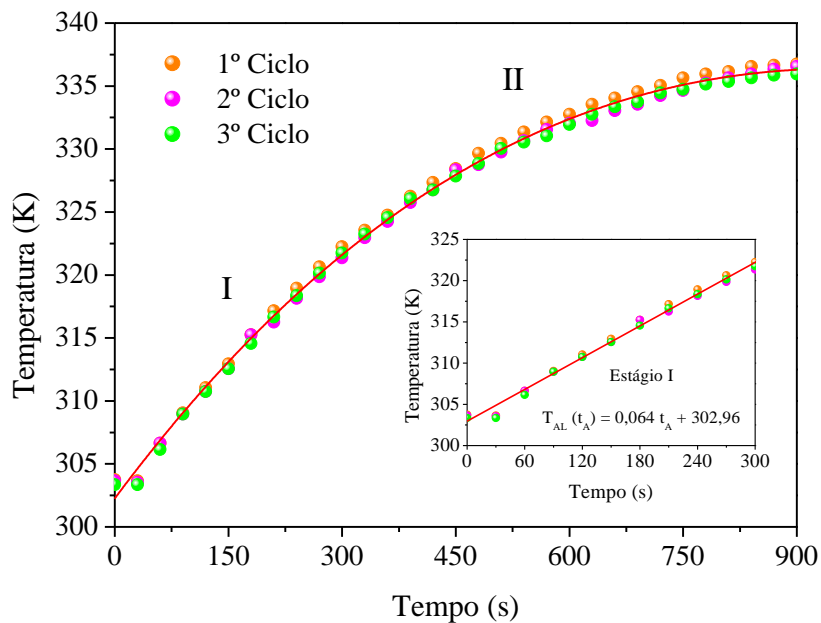


Figura 4.10 – Temperatura do BP em função do tempo durante os ciclos de aquecimento por radiação infravermelha (Estágio linear *inset*).

$$T(t_{AL}) = 1,04 \times 10^{-8} t_{AL}^3 - 5,70 \times 10^{-5} t_{AL}^2 + 0,081 t_{AL} + 302,26 \quad (4.5)$$

O comportamento semelhante a um corpo negro faz os NTCs absorverem a luz em uma ampla faixa espectral, incluindo o infravermelho, como relatado por MIZUNO *et al.* (2009) e ZHANG *et al.* (2019). Deste modo, apresentam a capacidade de absorver toda a energia térmica incidente devido sua baixa refletância e tornam-se atrativos para aplicações em detectores térmicos, coletores e conversores de calor residual. No estágio I *inset* na Figura 4.10, o BP aqueceu linearmente no intervalo de 0 a 300 s, a uma taxa de 0,064 K/s, conforme demonstra a Eq. (4.6) com  $R^2 = 0,99$ . A partir de 300 s, o aquecimento atingiu o estágio II, comportando-se como uma função quadrática expressa pela Eq. (4.7) com  $R^2 = 0,99$ .

$$T(t_{AL}) = 0,064 t_{AL} + 302,96 \quad (4.6)$$

$$T(t_{AL}) = -3,40 \times 10^{-5} t_{AL}^2 + 0,064 t_{AL} + 306,01 \quad (4.7)$$

Conforme mostra a Figura 4.11, abrangendo os estágios I e II, o resfriamento natural do BP com o ambiente ocorreu exponencialmente com o tempo, sendo expresso pela Eq. (4.8) com  $R^2 = 0,99$ . No estágio I, *inset* na Figura 4.11, a temperatura decaiu linearmente de acordo com a Eq. (4.9), com  $R^2 = 0,99$ . No estágio II, a temperatura da fita BP diminuiu como uma função polinomial de 3ª ordem dada pela Eq. (4.10), com  $R^2 = 0,99$ .

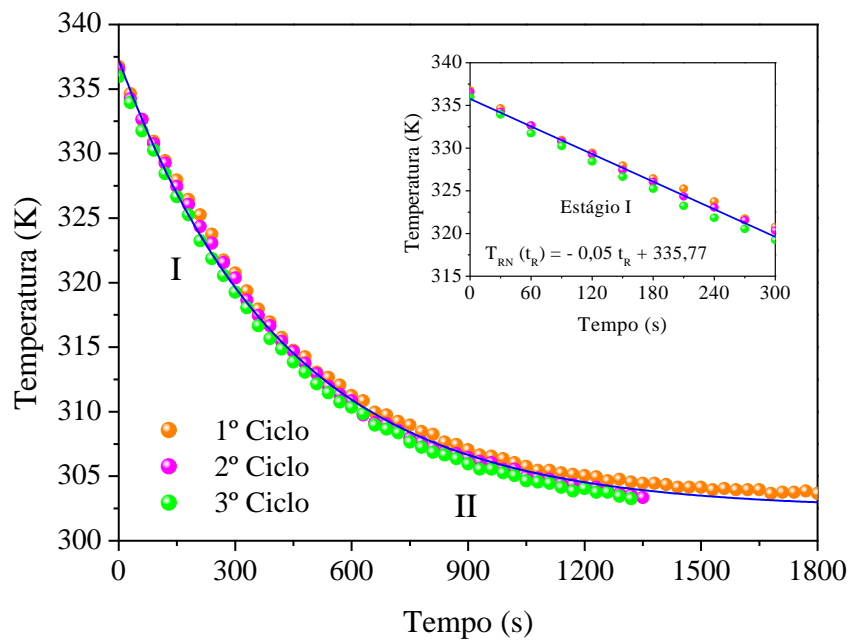


Figura 4.11 – Temperatura do BP em função do tempo durante os ciclos de resfriamento natural por troca de calor com o ambiente (Estágio linear *inset*).

$$T(t_{RN}) = 302,48 + 34,78 \exp(-t_{RN}/424,03) \quad (4.8)$$

$$T(t_{RN}) = -0,05 t_{RN} + 335,77 \quad (4.9)$$

$$T(t_{RN}) = -7,90 \times 10^{-9} t_{RN}^3 - 3,60 \times 10^{-5} t_{RN}^2 - 0,056 t_{RN} + 333,11 \quad (4.10)$$

Sendo:

$T(t_{RN})$  = Temperatura do BP em função de  $t_{RN}$ ;

$t_{RN}$  = Tempo de resfriamento natural do BP.

O comportamento termorresistor do BP durante os três ciclos de aquecimento é ilustrado na Figura 4.12. De modo generalizado, quando  $303 \text{ K} > T_{AL} < 340 \text{ K}$ , tal comportamento pode ser aproximado pela função polinomial de 3ª ordem fornecida pela Eq. (4.11) com  $R^2 = 0,98$ . No estágio I *inset* na Figura 4.12, quando  $303 \text{ K} > T_{AL} < 316 \text{ K}$ , a termorresistência pode ser aproximada por uma função linear dada pela Eq. (4.12) com  $R^2 = 0,98$ . No estágio II, entretanto, a resistência elétrica decresceu de forma não linear, quando  $316 \text{ K} > T_{AL} < 340 \text{ K}$ , atingindo em média  $0,715 \text{ k}\Omega$  na temperatura de  $336 \text{ K}$ . DEGHANI *et al.* (2012) demonstraram que o tratamento ácido de NTCPMs tende a ocasionar a não linearidade da variação de resistência elétrica em função da temperatura, porém, aumenta sua sensibilidade, conforme mostra a Tabela 4.2.

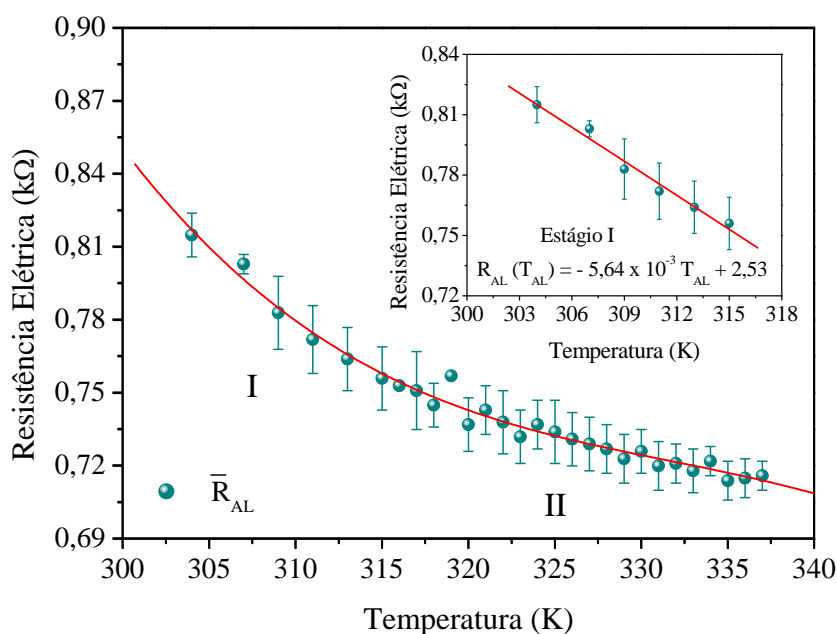


Figura 4.12 – Resistência Elétrica do BP em função da temperatura durante os ciclos de aquecimento por radiação infravermelha (Estágio linear *inset*).

$$R(T_{AL}) = - 2,60836 \times 10^{-6} T_{AL}^3 + 0,0026 T_{AL}^2 - 0,86256 T_{AL} + 96,41844 \quad (4.11)$$

$$R(T_{AL}) = - 5,64 \times 10^{-3} T_{AL} + 2,53 \quad (4.12)$$

A sensibilidade do BP foi calculada baseada na mudança da resistência elétrica relativa normalizada ( $\Delta R/R_0$ ), conforme mostrado pela Eq. (4.13):

$$S\% = \left( \frac{R_{AL} - R_0}{R_0} \right) \times 100 \quad (4.13)$$

Sendo:

$S\%$  = Sensitividade relativa do BP;

$R_{AL}$  = Resistência elétrica sob aquecimento da lâmpada;

$R_0$  = Resistência elétrica sob  $T_0$ .

Considerando  $R_0 = 0,92 \text{ k}\Omega$  quando  $T_0 = 300 \text{ K}$ , a sensibilidade do BP em função da temperatura durante todos os ciclos de aquecimento é apresentada no gráfico da Figura 4.13. Os valores negativos de  $\Delta R$  indicam que  $R_{AL}$  diminuiu em relação a  $R_0$  à medida que a temperatura aumentou. Deste modo, diferentemente do comportamento metálico observado por CHIA, (2007) em filmes termorresistores baseados em platina, a condução elétrica no BP demonstrou ser dominada por saltos e tunelamentos assistidos por energia térmica, similarmente ao relatado por GIUBILEO *et al.* (2017).

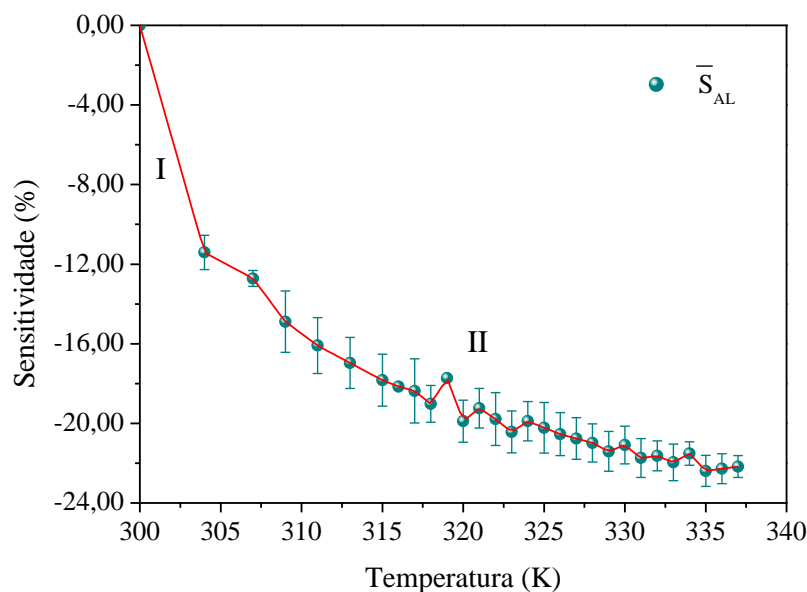


Figura 4.13 – Sensitividade relativa do BP em função da temperatura.

O estágio I da Figura 4.13 mostra uma sensibilidade de aproximadamente 11,00% ao retirar o BP do isolamento térmico a 300 K e induzi-lo a um novo equilíbrio térmico com o ambiente externo a 304 K. O estágio II representa a curva não linear da sensibilidade do BP de NTCPMs-COOH durante o aquecimento sob a lâmpada infravermelha. Conforme mostra a Tabela 4.2, apesar da linearidade, BP de NTCPMs-p demonstraram a 333 K sensibilidade inferior a -5,00% (LU *et al.*, 2017 e HUANG *et al.*, 2019), enquanto nessa mesma temperatura, o BP de NTCPMs-COOH apresentou sensibilidade de aproximadamente -22,00%. Segundo AFRIN *et al.* (2013), as ligações criadas pelos grupos funcionais absorvem a radiação infravermelha junto com a excitação de elétrons e produzem vibrações de rede, resultando em mais mudança na resistência elétrica, aumentando, portanto, a sensibilidade do sensor.

Tabela 4.2 – Comparação da sensibilidade térmica de filmes usual e nanoestruturados.

<b>Material do Filme</b>	<b>Faixa de medição (K)</b>	<b>Sensibilidade a 333 K (%)</b>	<b>Sensibilidade máxima (%)</b>	<b>Linearidade</b>
Platina *	298-373	< 10,00	20,00	Linear
NTCPMs-p †	303-463	< -2,00	< -8,00	Linear
NTCPMs-p ‡	303-373	- 4,00	< -10,00	Linear
NTCPMs-COOH	300-337	- 21,96 ± 0,92	- 22,39 ± 0,78	Não linear

Fonte: Adaptado de \*CHIA *et al.* (2007), †LU *et al.* (2017) e ‡HUANG *et al.* (2019).

#### 4.4 - RESPOSTAS ELÉTRICAS DO BUCKYPAPER SOB TEMPERATURA AMBIENTE

A caracterização I x V do BP em ambiente *indoor* (sob CNTP) demonstrou que, para tensões elétricas de até 6,0 V, o BP tende ao comportamento quase linear. O crescimento da corrente elétrica em função da tensão aplicada é mostrado no gráfico da Figura 4.14 – (a), podendo ser estimado em mA pela Eq. (4.14) com  $R^2 = 0,99985$ .

$$I (V) = 1,16 V - 0,07 \quad (4.14)$$

Sendo:

$I (V)$  = Corrente elétrica em função da tensão elétrica;

$V$  = Tensão elétrica aplicada.

Devido ao efeito Joule, era esperado o autoaquecimento do BP. Deste modo, para relacionar a resistência elétrica à temperatura, optou-se por calculá-la pela 2ª lei de Ohm, expressa na Eq. (4.15):

$$R = R_0 [1 + \beta (T - T_0)] \quad (4.15)$$

Sendo:

$R$  = Resistência elétrica;

$\beta$  = Coeficiente de temperatura da resistência elétrica.

Sendo o coeficiente de temperatura da resistência elétrica do BP uma constante desconhecida, os dados experimentais do teste de sensibilidade foram substituídos na Eq. (4.15). Os resultados são apresentados na Tabela V.1 do ANEXO V, considerando somente a faixa de temperatura na qual  $R$  demonstrou comportamento linear. Deste modo, obteve-se em média  $\beta = -0,016 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  quando  $27 \text{ } ^\circ\text{C} > T > 51 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Esse coeficiente é inferior ao relatado por SARMA e LEE (2018) para um filme de NTCPMs crescidos sobre um substrato de silício por Deposição Química de Vapor, o que reforça a melhoria das propriedades de transportes elétrico e térmico para NTCs mais alinhados.

A resistência elétrica medida sob  $T_0$  foi quase vinte vezes inferior ao relatado por BARNETT *et al.* (2020) para um único NTCPM. Uma possível explicação é a redução da resistência equivalente do filme por meio de associações em paralelo dos tubos. Em contrapartida, a funcionalização e o *framework* de celulose atuam como barreiras de condução para o BP desta pesquisa, tornando sua resistência quase 50 vezes superior à de um BP autossustentado comercial, conforme mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Comparação entre resistências elétricas de NTCPM individual e filmes de NTCPMs medidas pelo método de duas pontas.

<b>Material</b>	<b>Resistência elétrica (k<math>\Omega</math>)</b>	<b>Contatos elétricos</b>	<b>Distância (m)</b>
NTCPM individual *	$19 \pm 0,3$	Sondas de tungstênio revestidas com cobre	$5,57 \times 10^{-6}$
BP de NTCPM-p †	$\sim 0,018$	Contatos de ouro pulverizados	$7,8 \times 10^{-3}$
BP de NTCPM-f	0,92	Eletrodos de cobre anexados por tinta prata	$1,6 \times 10^{-2}$

Fonte: Adaptado de \*BARNETT *et al.* (2020) e †NANOLAB (2021).



A Figura 4.14 mostra que tensões na faixa de 3,4 V a 6,0 V (o equivalente a corrente elétrica de 3,87 mA a 7,0 mA) induziram o autoaquecimento do BP, elevando sua temperatura em torno de 1,0 K. Isso resultou na diminuição da resistência e, conseqüentemente, aumento gradativo da condutância elétrica, como mostra a Figura 4.14 – (b) e a Figura 4.14 – (c), respectivamente. A potência elétrica calculada pela Eq. (4.16) cresceu quadraticamente com a tensão, como mostra a Figura 4.14 – (d) e o ajuste polinomial de 2ª ordem dado pela Eq. (4.17) com  $R^2 = 0,99997$ .

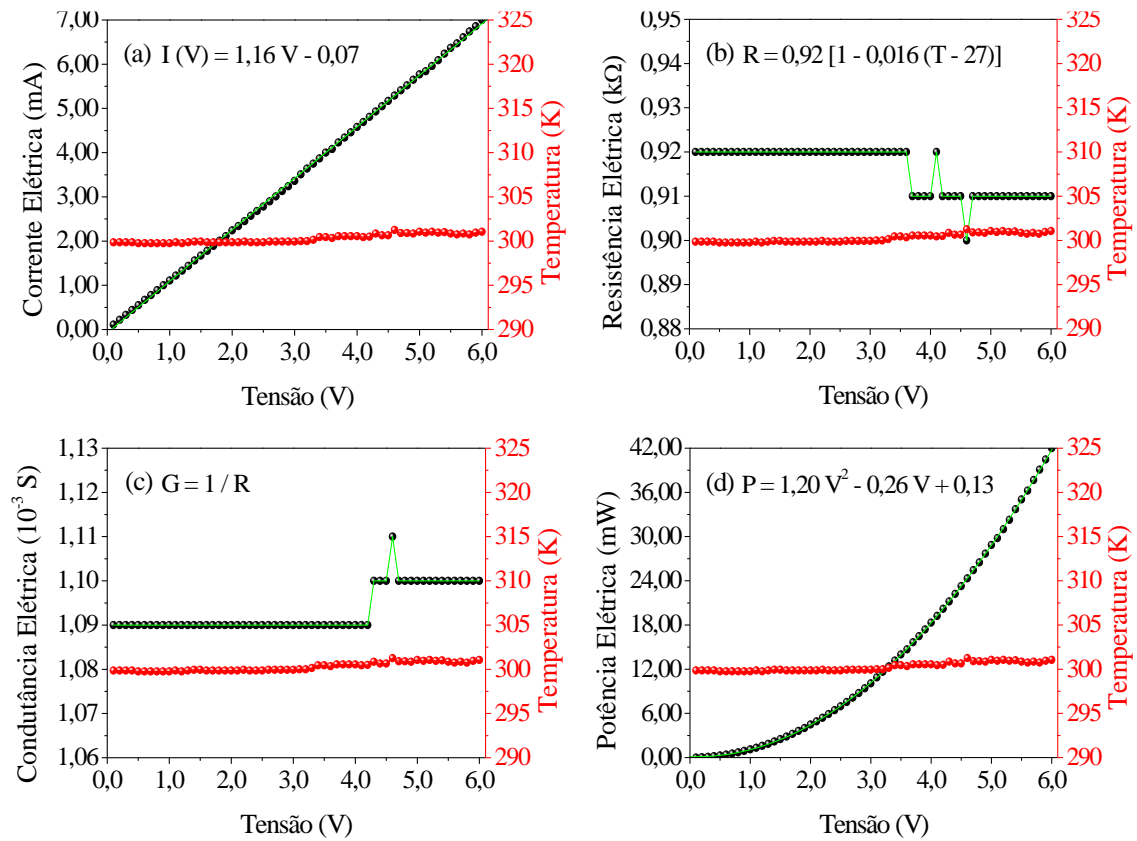


Figura 4.14 – Respostas elétricas do BP em isolamento térmico sob CNTF. A partir da (a) curva I x V foram traçadas a (b) resistência elétrica, (c) condutância elétrica e (d) potência elétrica.

$$P = I \cdot V \quad (4.16)$$

$$P(V) = 1,20 V^2 - 0,25 V + 0,13 \quad (4.17)$$

Sendo:

$P$  = Potência elétrica;

$P(V)$  = Potência elétrica em função da tensão elétrica.

Para calcular a resistividade e a condutividade elétrica do BP em CNTP, foram utilizadas a Eq. (4.18) e a Eq. (4.19), respectivamente, considerando  $R = R_0 = 0,92 \text{ k}\Omega$ .

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (4.18)$$

Sendo:

$\rho$  = Resistividade elétrica;

$A$  = Área da secção transversal perpendicular à direção da corrente elétrica;

$l$  = Distância entre os eletrodos onde a tensão elétrica foi aplicada.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.19)$$

Sendo:

$\sigma$  = Condutividade elétrica.

Considerando: a espessura da camada de NTCPMs-COOH = 67,33  $\mu\text{m}$ , a largura da fita BP = 0,5 cm e  $l = 1,6$  cm, a resistividade elétrica e a condutividade elétrica do BP em temperatura ambiente foi aproximadamente  $1,94 \times 10^{-2} \text{ }\Omega\cdot\text{m}$  e 51,7 S/m, respectivamente. Segundo CALLISTER JÚNIOR e RETHWISCH (2018), materiais sólidos com condutividades elétricas nas ordens de grandeza entre  $10^{-6}$  e  $10^4$  são considerados semicondutores. Deste modo, com a condutividade elétrica situada nessa faixa, este BP é similar a um semicondutor, cuja capacidade de conduzir corrente é até sete ordens inferior à capacidade de materiais metálicos como a prata e o cobre, embora sua resistividade seja inferior ao registrado para os semicondutores germânio e silício em composição pura, conforme mostra a Tabela 4.4.

Quando comparado ao BP de NTCPMs funcionalizados (NTCPMs-f) produzido por YEE *et al.* (2018) e um BP comercial de NTCPMs puros, a condutividade do BP com NTCPMs-f impregnados entre fibras de celulose é quase vinte vezes inferior. Essa comparação reforça o aumento da resistividade elétrica como consequência não somente da introdução de defeitos provenientes do processo de oxidação química dos nanotubos, mas principalmente devido às cadeiras poliméricas isolantes que bloqueiam alguns canais de condução entre os tubos.

Tabela 4.4 – Comparação entre a condutividade e resistividade elétrica de materiais metálicos, semicondutores e baseados em NTCPMs em temperatura ambiente.

<b>Material</b>	<b>Condutividade elétrica (S/m)</b>	<b>Resistividade elétrica (<math>\Omega</math>.m)</b>
Prata *	$6,80 \times 10^7$	$\sim 1,47 \times 10^{-8}$
Cobre *	$6,00 \times 10^7$	$\sim 1,67 \times 10^{-8}$
Germânio puro *	$2,20 \times 10^0$	$\sim 4,55 \times 10^{-1}$
Silício puro *	$3,40 \times 10^{-4}$	$\sim 2,94 \times 10^3$
BP de NTCPMs-f †	$1,03 \times 10^3$	$9,67 \times 10^{-4}$
BP de NTCPMs-p ‡	$\sim 1,00 \times 10^3$	$\sim 1,00 \times 10^{-3}$
BP de NTCPMs-f	$\sim 5,17 \times 10^1$	$\sim 1,94 \times 10^{-2}$

Fonte: Adaptado de \*CALLISTER JÚNIOR e RETHWISCH (2018), †YEE *et al.* (2018) e ‡NANOLAB (2021).

#### 4.5 - RESPOSTAS ELÉTRICAS DO BUCKYPAPER SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Para avaliar a influência da temperatura nas respostas elétricas do BP, tensões de 1,0 V a 6,0 V foram aplicadas na fita de BP submetida à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) e sem estar em isolamento térmico. Para isso, foi utilizada uma lâmpada infravermelha para aquecer o BP somente por 300 s devido a linearidade do aquecimento nesse intervalo. Ao desligar a lâmpada, o BP resfriou naturalmente devido à troca de calor com o ambiente.

Em isolamento térmico a 300 K, a corrente elétrica  $I_0$  do BP foi predominantemente estável sob tensão constante. Aumentando a tensão, a corrente elétrica cresceu quase linearmente e, conseqüentemente, induziu autoaquecimento devido ao efeito Joule, como mostra a Tabela 4.5. Fora do isolamento, o BP entrou em equilíbrio térmico com o ambiente externo, aumentando sua temperatura em até quase 4,0 K. Sob tensão constante, conforme mostra a Figura 4.15, a corrente elétrica  $I_{\Delta T}$  cresceu com o aquecimento e diminuiu com o resfriamento. Nas tensões de 1,0 V, 2,0 V e 3,0 V, as variações de corrente elétrica entre as temperaturas mínimas e máximas apresentaram proporcionalidade entre si. Para tensões de 4,0 V e 5,0 V, as variações foram aproximadas ( $0,33 \pm 0,01$  mA) e para 6,0 V a variação foi de 0,41 mA.

Tabela 4.5 – Comparação entre os resultados de temperatura e corrente elétrica obtidos para tensões de 1,0 V a 6,0 V em diferentes condições ambientais.

Tensão (V)	Isolamento térmico sem aquecimento			Aquecimento por radiação sem isolamento térmico				Resfriamento natural	
	$T_0$ (K)	$I_0$ medida (mA)	$I_0$ estimada (mA)	$T_{(t=0)}$ (K)	$I_{(t=0)}$ (mA)	$T_{(t=300)}$ (K)	$I_{(t=300)}$ (mA)	$T_f$ (K)	$I_f$ (mA)
1	300,37	1,12	1,09	304,25	1,23	321,85	1,34	304,45	1,25
2	300,87	2,23	2,25	303,85	2,50	322,05	2,73	304,25	2,55
3	301,29	3,36	3,41	303,85	3,79	321,85	4,12	304,05	3,86
4	301,60	4,52	4,57	303,75	5,08	322,05	5,54	304,05	5,22
5	301,98	5,74	5,73	303,75	6,41	321,35	6,96	304,15	6,62
6	302,04	7,07	6,89	303,75	7,78	321,65	8,53	304,15	8,12

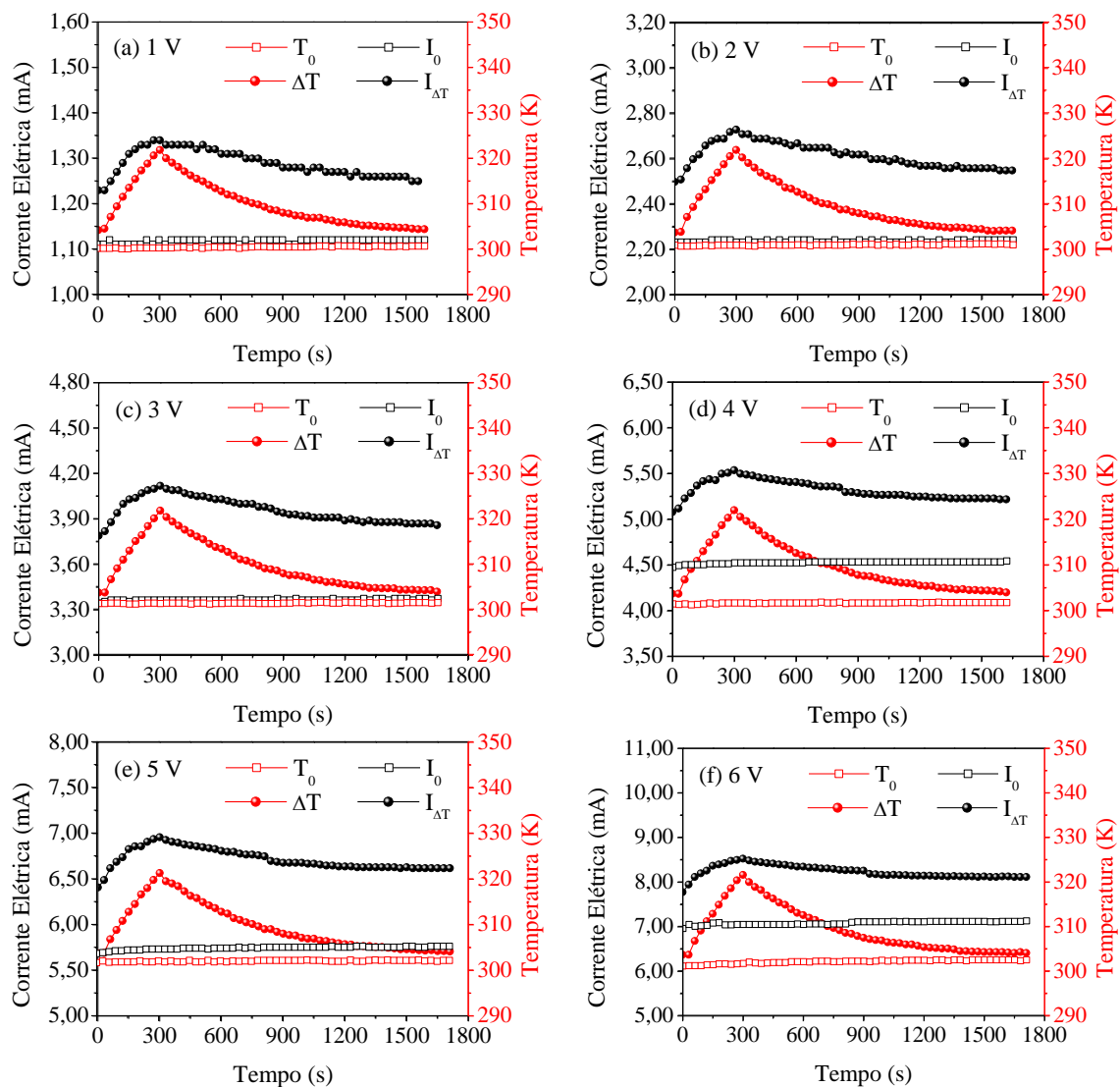


Figura 4.15 – Corrente elétrica no BP em isolamento térmico e sob variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha). Resultados originados por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 V.

A Figura 4.16 mostra a corrente elétrica gerada ( $I - I_0$ ) em função da temperatura de aquecimento. Com ajustes polinomiais de 2ª ordem com  $R^2 \geq 0,97$  notou-se que a corrente elétrica foi gerada quadraticamente com a temperatura para todas as condições de tensões apresentadas nas Eq. (4.20), Eq. (4.21), Eq. (4.22), Eq. (4.23), Eq. (4.24) e Eq. (4.25).

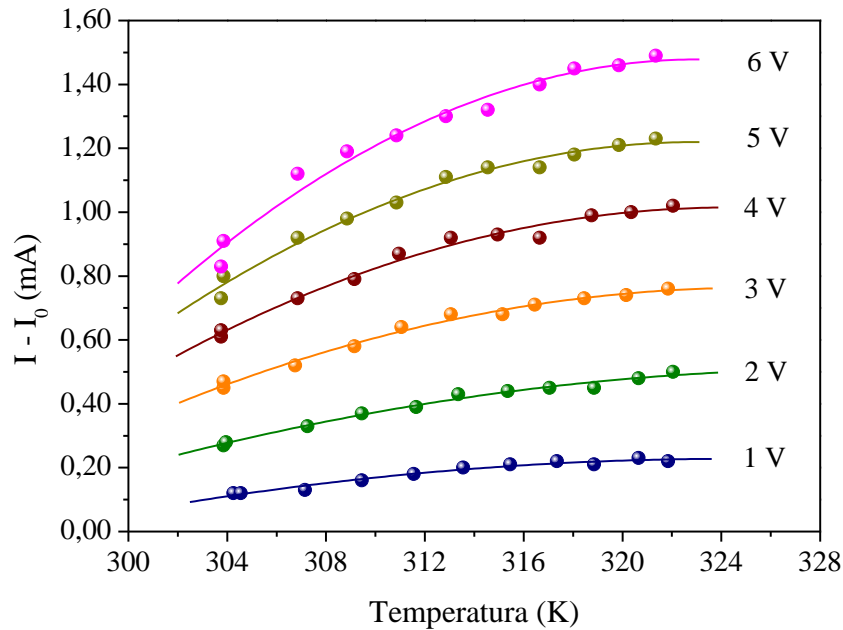


Figura 4.16 – Corrente elétrica gerada no BP em função da temperatura de aquecimento. Resultados obtidos experimentalmente.

$$I(T_{AL}) - I_0 = -2,79268 \times 10^{-4} T_{AL}^2 + 0,18124 T_{AL} - 29,17874, \text{ para } 1,0 \text{ V} \quad (4.20)$$

$$I(T_{AL}) - I_0 = -3,52341 \times 10^{-4} T_{AL}^2 + 0,23231 T_{AL} - 37,78197, \text{ para } 2,0 \text{ V} \quad (4.21)$$

$$I(T_{AL}) - I_0 = -6,57685 \times 10^{-4} T_{AL}^2 + 0,4281 T_{AL} - 68,90, \text{ para } 3,0 \text{ V} \quad (4.22)$$

$$I(T_{AL}) - I_0 = -9,28278 \times 10^{-4} T_{AL}^2 + 0,60213 T_{AL} - 96,62935, \text{ para } 4,0 \text{ V} \quad (4.23)$$

$$I(T_{AL}) - I_0 = -0,00121 T_{AL}^2 + 0,78096 T_{AL} - 124,92893, \text{ para } 5,0 \text{ V} \quad (4.24)$$

$$I(T_{AL}) - I_0 = -0,00157 T_{AL}^2 + 1,01679 T_{AL} - 162,78754, \text{ para } 6,0 \text{ V} \quad (4.25)$$

Sendo:

$I(T_{AL})$  = Corrente elétrica em função de  $T_{AL}$ ;

$I_0$  = Corrente elétrica sob  $T_0$ .

Sob isolamento térmico, a resistência elétrica  $R_0$  do BP foi estável nas tensões de 2,0 V e 4,0 V. Contudo, como comprovado por AFRIN *et al.* (2013), sob iluminação infravermelha os portadores foram foto-excitados e a energia de radiação foi transferida para rede cristalina induzindo o aumento de temperatura e modificando a resistência elétrica do filme. Assim, sob  $\Delta T$  e tensão elétrica constante, a resistência  $R_{\Delta T}$  diminuiu com o aquecimento e aumentou com o resfriamento, como mostra a Figura 4.17.

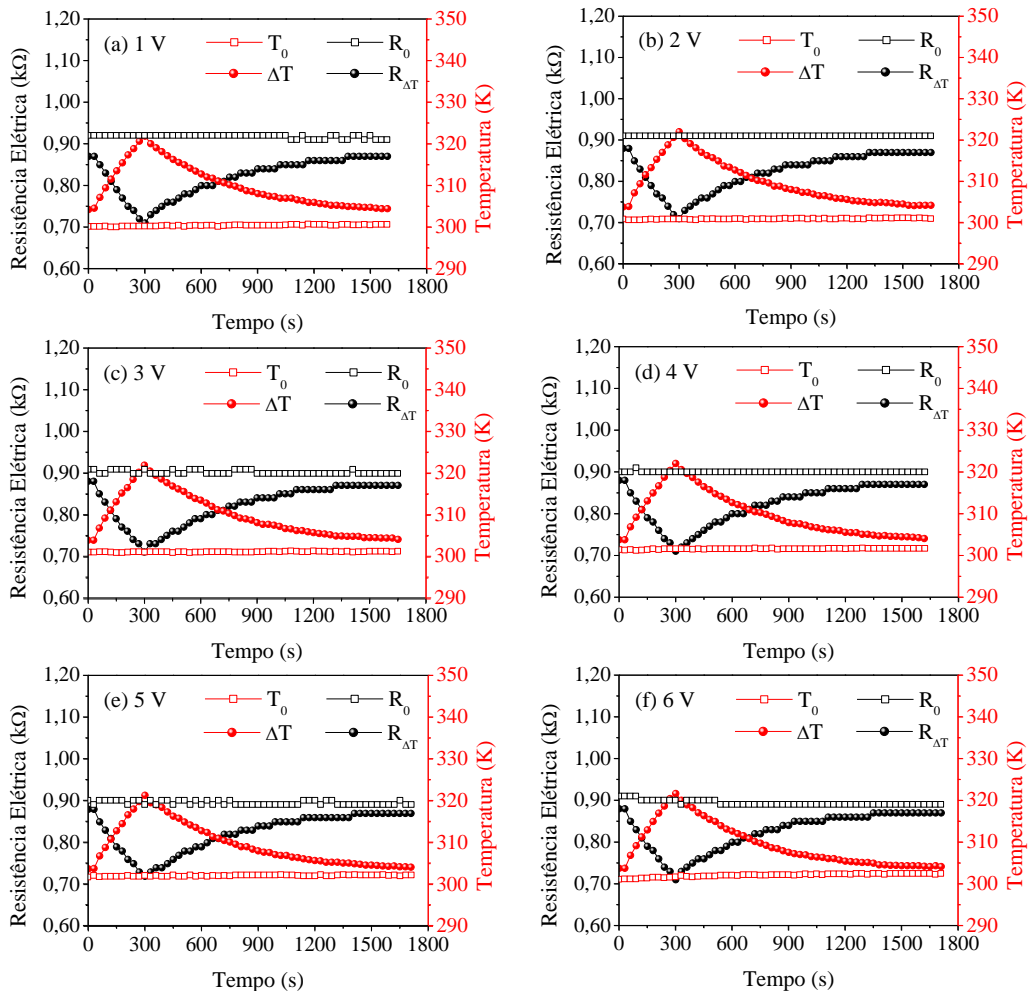


Figura 4.17 – Resistência elétrica do BP, obtida por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 V, em condições de isolamento térmico e variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha).

A Figura 4.18 mostra que a resistência elétrica em função da temperatura de aquecimento decresceu linearmente de acordo com Eq. 4.26 com  $R^2 = 0,998$ , independentemente da tensão elétrica aplicada. Esse comportamento é esperado em filmes de NTCs cuja condução por barreiras de tunelamento é dominante em relação à condução metálica pura através de caminhos de percolação, como relatado por BARTOLOMEO *et al.* (2009) e GIUBILEO *et al.* (2017).

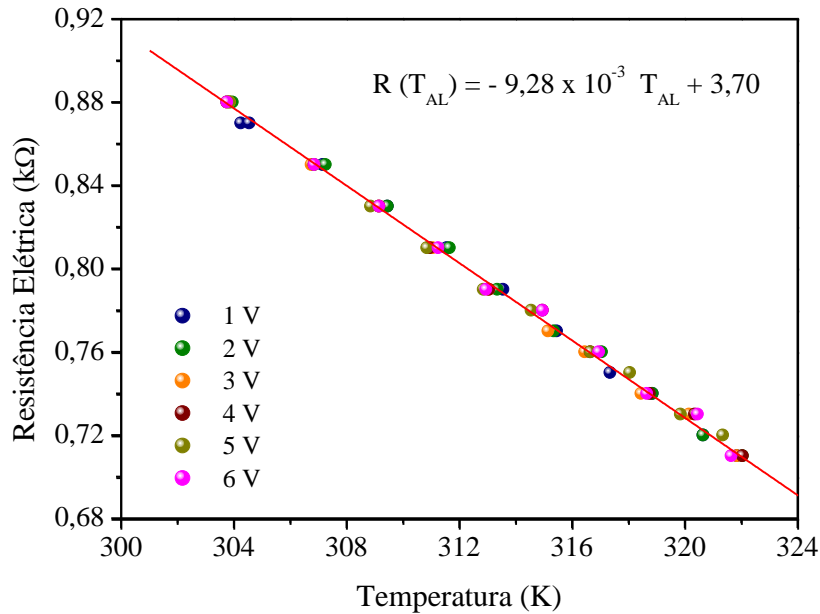


Figura 4.18 – Resistência elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Resistência elétrica calculada a partir da segunda lei de Ohm.

$$R(T_{AL}) = -9,28 \times 10^{-3} T_{AL} + 3,70 \quad (4.26)$$

Para relacionar a corrente elétrica medida e a resistência elétrica calculada sob tensão constante durante o aquecimento foi traçado o gráfico da Figura 4.19. Os ajustes polinomiais de 2ª ordem com  $R^2 > 0,96$  comprovaram que a corrente elétrica decresceu quadraticamente com a resistência elétrica. Essa dependência, no entanto, está sujeita às condições apresentadas nas Eq. (4.27), Eq. (4.28), Eq. (4.29), Eq. (4.30), Eq. (4.31) e Eq. (4.32).

$$I(R_{AL}) = -3,37267 R_{AL}^2 + 4,62855 R_{AL} - 0,24537, \text{ para } 1,0 \text{ V} \quad (4.27)$$

$$I(R_{AL}) = -4,41075 R_{AL}^2 + 5,71868 R_{AL} + 0,88819, \text{ para } 2,0 \text{ V} \quad (4.28)$$

$$I(R_{AL}) = -7,52955 R_{AL}^2 + 10,13761 R_{AL} + 0,71353, \text{ para } 3,0 \text{ V} \quad (4.29)$$

$$I(R_{AL}) = -11,0995 R_{AL}^2 + 15,15011 R_{AL} + 0,3667, \text{ para } 4,0 \text{ V} \quad (4.30)$$

$$I(R_{AL}) = -13,52516 R_{AL}^2 + 18,55223 R_{AL} + 0,60375, \text{ para } 5,0 \text{ V} \quad (4.31)$$

$$I(R_{AL}) = -20,48569 R_{AL}^2 + 28,82984 R_{AL} - 1,62765, \text{ para } 6,0 \text{ V} \quad (4.32)$$

Sendo:

$I(R_{AL})$  = Corrente elétrica em função de  $R_{AL}$ ;

$R_{AL}$  = Resistência elétrica durante o aquecimento do BP pela lâmpada.

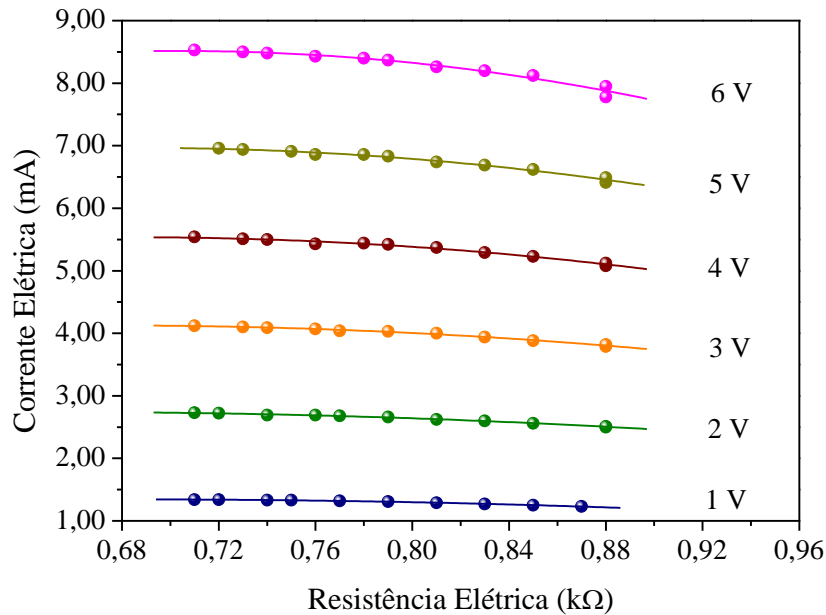


Figura 4.19 – Corrente elétrica no BP em função da resistência elétrica. Resistência elétrica calculada durante o aquecimento do BP.

A condutância elétrica  $G_0$  do BP no teste *indoor* aumentou gradativamente com a tensão aplicada, sendo mais estável nas tensões de 2,0 V, 4,0 V e 5,0 V. Para todas as tensões aplicadas com variação de temperatura, o BP atingiu condutância elétrica  $G_{\Delta T}$  máxima ( $1,40 \pm 0,01 \times 10^{-3}$  S) em  $321,8 \pm 0,3$  K. Ao atingir o equilíbrio térmico com o ambiente ( $304,2 \pm 0,2$  K) após o resfriamento, o BP retomou a condutância elétrica apresentada no início do aquecimento ( $1,14 \pm 0,01 \times 10^{-3}$  S), como mostra a Figura 4.20.

O gráfico da Figura 4.21 mostra que a condutância elétrica cresceu linearmente com o aquecimento. Para todas as tensões aplicadas, essa dependência pode satisfatoriamente ser estimada pela Eq. (4.33) com  $R^2 = 0,996$ . A variação da condutância elétrica entre as temperaturas mínimas ( $303,9 \pm 0,2$  K) e máximas ( $321,8 \pm 0,3$  K) foi de  $0,26 \pm 0,01 \times 10^{-3}$  S.

$$G(T_{AL}) = 14,42 \times 10^{-3} T_{AL} - 3,25 \quad (4.33)$$

Sendo:

$G(T_{AL})$  = Condutância elétrica em função de  $T_{AL}$ .



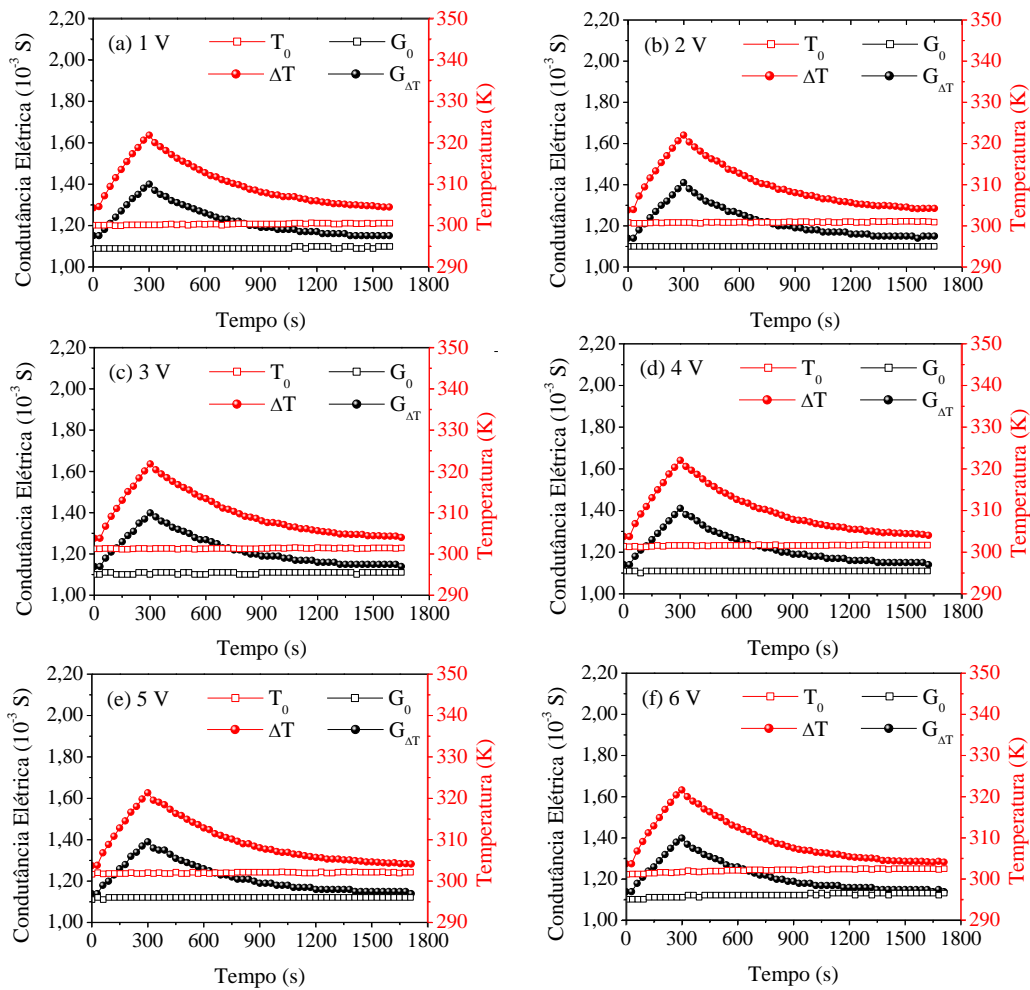


Figura 4.20 – Condutância elétrica do BP obtida por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 em condições de isolamento térmico e variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha).

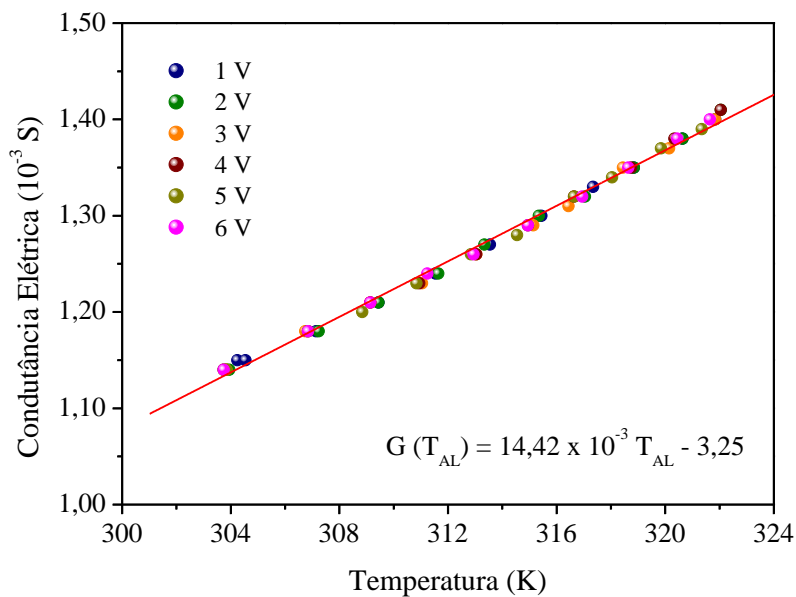


Figura 4.21 – Condutância elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Resultados calculados a partir da segunda lei de Ohm.

Conforme mostra a Tabela 4.6, sob isolamento térmico, a potência elétrica  $P_0$  cresceu quadraticamente com a tensão e ficou quase estável sob tensão constante, tendo desvio padrão de 0,31 em relação aos valores estimados pela Eq. (4.17).

Tabela 4.6 – Comparação entre os resultados de temperatura e potência elétrica obtidos para tensões de 1,0 V a 6,0 V, em diferentes condições ambientais.

Tensão (V)	Isolamento térmico sem aquecimento			Aquecimento por radiação sem isolamento térmico				Resfriamento natural	
	$T_0$ (K)	$P_0$ medida (mW)	$P_0$ estimada (mW)	$T_{(t=0)}$ (K)	$P_{(t=0)}$ (mW)	$T_{(t=300)}$ (K)	$P_{(t=300)}$ (mW)	$T_f$ (K)	$P_f$ (mW)
1	300,37	1,12	1,07	304,25	1,23	321,85	1,34	304,45	1,25
2	300,87	4,47	4,41	303,85	5,00	322,05	5,46	304,25	5,10
3	301,29	10,08	10,15	303,85	11,37	321,85	12,36	304,05	11,58
4	301,60	18,09	18,29	303,75	20,32	322,05	22,16	304,05	20,88
5	301,98	28,71	28,83	303,75	32,05	321,35	34,80	304,15	33,10
6	302,04	42,44	41,77	303,75	46,68	321,65	51,18	304,15	48,72

A Figura 4.22 mostra que sob tensão constante e  $\Delta T$ , a potência elétrica elétrica gerada ( $P - P_0$ ) cresceu quadraticamente com a temperatura, como mostra a Figura 4.23, sob às condições das Eq. (4.34), Eq. (4.35), Eq. (4.36), Eq. (4.37), Eq. (4.38) e Eq. (4.39). Para 1,0 V e 6,0 V os ajustes polinomiais apresentaram  $R^2 \leq 0,98$ , enquanto para as tensões de 2,0 V, 3,0 V, 4,0 V e 5,0 V, o  $R^2$  foi de 0,99.

$$P(T_{AL}) - P_0 = -2,79268 \times 10^{-4} T_{AL}^2 + 0,18124 T_{AL} - 29,17874, \text{ para } 1,0 \text{ V} \quad (4.34)$$

$$P(T_{AL}) - P_0 = -7,04681 \times 10^{-4} T_{AL}^2 + 0,46461 T_{AL} - 75,56395, \text{ para } 2,0 \text{ V} \quad (4.35)$$

$$P(T_{AL}) - P_0 = -0,00197 T_{AL}^2 + 1,28429 T_{AL} - 206,70001, \text{ para } 3,0 \text{ V} \quad (4.36)$$

$$P(T_{AL}) - P_0 = -0,00371 T_{AL}^2 + 2,40853 T_{AL} - 386,51738, \text{ para } 4,0 \text{ V} \quad (4.37)$$

$$P(T_{AL}) - P_0 = -0,00604 T_{AL}^2 + 3,90481 T_{AL} - 624,64465, \text{ para } 5,0 \text{ V} \quad (4.38)$$

$$P(T_{AL}) - P_0 = -0,00862 T_{AL}^2 + 5,58861 T_{AL} - 896,45152, \text{ para } 6,0 \text{ V} \quad (4.39)$$

Sendo:

$P(T_{AL})$  = Potência elétrica em função de  $T_{AL}$ ;

$P_0$  = Potência elétrica sob  $T_0$ .

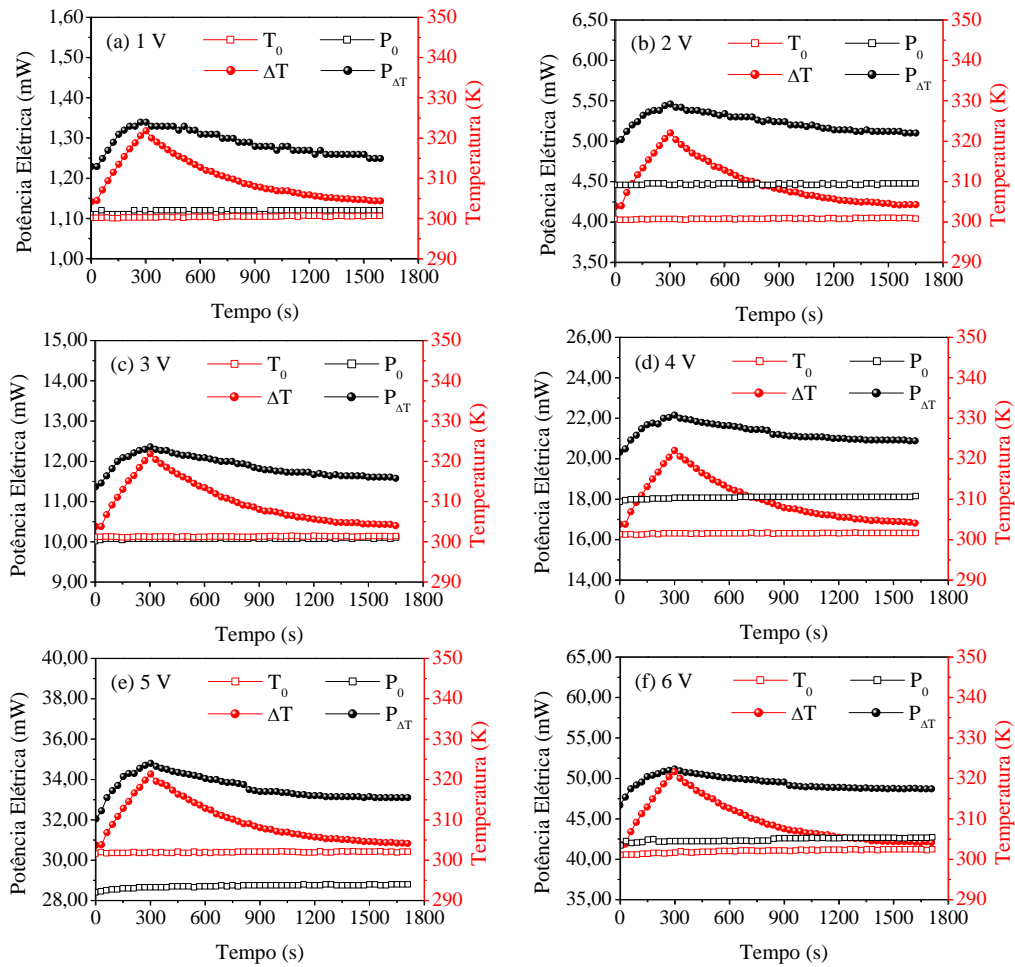


Figura 4.22 – Potência elétrica do BP obtida por tensões de (a) 1,0 V, (b) 2,0 V, (c) 3,0 V, (d) 4,0 V, (e) 5,0 V e (f) 6,0 V em condições de isolamento térmico e variação de temperatura (ao ligar e desligar a fonte de radiação infravermelha). Valores obtidos pelos dados experimentais de corrente elétrica.

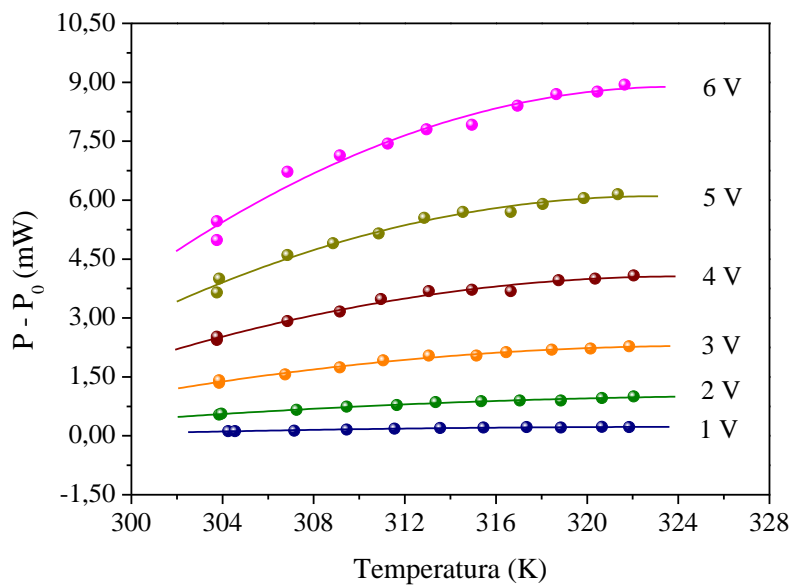


Figura 4.23 – Potência elétrica gerada no BP em função da temperatura de aquecimento. Resultados obtidos com dados experimentais.

A Figura 4.24 relaciona a potência elétrica experimental e a resistência elétrica calculada sob  $\Delta T$  e tensão constante. Com o aquecimento, a potência elétrica diminuiu quadraticamente em função da resistência, sendo influenciada pela tensão aplicada, como mostram as condições expressas nas Eq. (4.40), Eq. (4.41), Eq. (4.42), Eq. (4.43), Eq. (4.44) e Eq. (4.45). Em até 4,0 V, os ajustes polinomiais de 2ª ordem apresentaram  $R^2 = 0,99$ . Em 5,0 V, o  $R^2$  diminuiu para 0,98 e para 6,0 V, o  $R^2$  reduziu para 0,97.

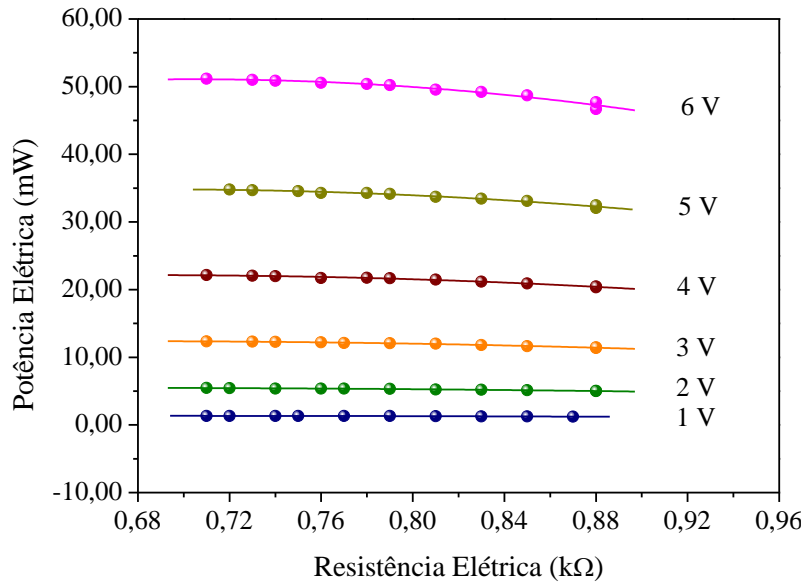


Figura 4.24 – Potência elétrica do BP em função da resistência elétrica durante o aquecimento. Potência elétrica obtida por dados experimentais.

$$P (R_{AL}) = - 3,37 R_{AL}^2 + 4,63 R_{AL} - 0,25, \text{ para } 1,0 \text{ V} \quad (4.40)$$

$$P (R_{AL}) = - 8,82 R_{AL}^2 + 11,44 R_{AL} + 1,78, \text{ para } 2,0 \text{ V} \quad (4.41)$$

$$P (R_{AL}) = - 22,59 R_{AL}^2 + 30,41 R_{AL} + 2,14, \text{ para } 3,0 \text{ V} \quad (4.42)$$

$$P (R_{AL}) = - 44,40 R_{AL}^2 + 60,60 R_{AL} + 1,47, \text{ para } 4,0 \text{ V} \quad (4.43)$$

$$P (R_{AL}) = - 44,40 R_{AL}^2 + 60,60 R_{AL} + 1,47, \text{ para } 5,0 \text{ V} \quad (4.44)$$

$$P (R_{AL}) = - 122,91 R_{AL}^2 + 172,98 R_{AL} - 122,91, \text{ para } 6,0 \text{ V} \quad (4.45)$$

Sendo:

$P (R_{AL})$  = Potência elétrica do BP em função de  $R_{AL}$ ;

Para calcular a resistividade elétrica em função da temperatura, a Eq. (4.18) foi reajustada sob a forma expressa pela Eq. (4.46):

$$\rho (T) = \frac{A}{l} R (T) \quad (4.46)$$

Sendo:

$\rho (T)$  = Resistividade elétrica em função da temperatura T;

$R (T)$  = Resistência elétrica em função da temperatura T.

Os valores de resistividade elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento são apresentados na Figura 4.25. O ajuste linear traçado com  $R^2 = 0,998$  indica que a resistividade decresceu linearmente com a temperatura, conforme expresso pela Eq. 4.47 para tensões de 1,0 a 6,0 V.

$$\rho (T_{AL}) = - 0,195 T_{AL} + 77,864 \quad (4.47)$$

Sendo:

$\rho (T_{AL})$  = Resistividade elétrica em função de  $T_{AL}$ .

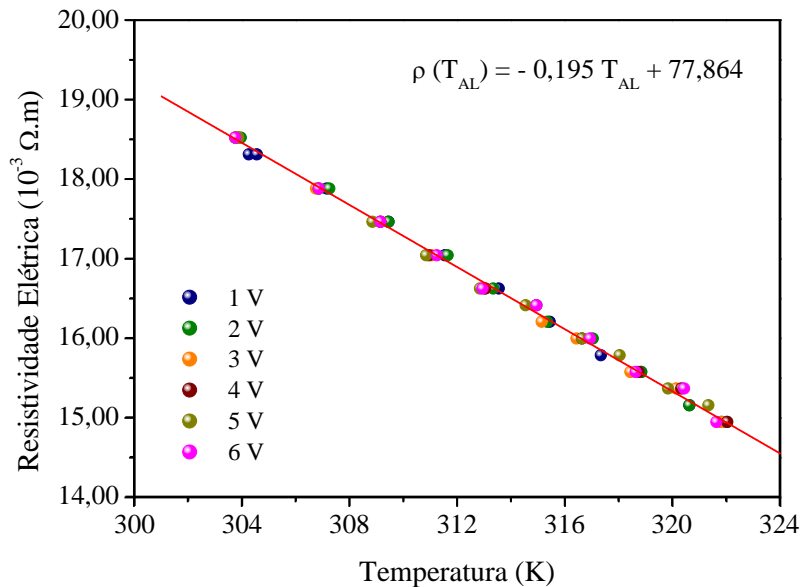


Figura 4.25 – Resistividade elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Resistividade elétrica calculada a partir da segunda lei de Ohm.

Para calcular a condutividade elétrica em função da temperatura, a Eq. (4.19) foi reajustada sob a forma expressa pela Eq. (4.48):

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho(T)} \quad (4.48)$$

Sendo:

$\sigma(T)$  = Condutividade elétrica em função da temperatura T.

A Figura 4.26 mostra a condutividade elétrica do BP em função da temperatura. O ajuste linear traçado com  $R^2 = 0,997$  indicou que a condutividade cresceu linearmente com a temperatura, para tensões de 1,0 a 6,0 V, conforme a Eq. (4.49). Esse aumento de condutividade elétrica do BP demonstra que devido ao acoplamento elétron-fônon, a maior absorção de energia térmica provocou o aumento do fluxo de portadores e favoreceu o transporte eletrônico por saltos e tunelamento de elétrons, similarmente ao relatado por YANG *et al.* (2010).

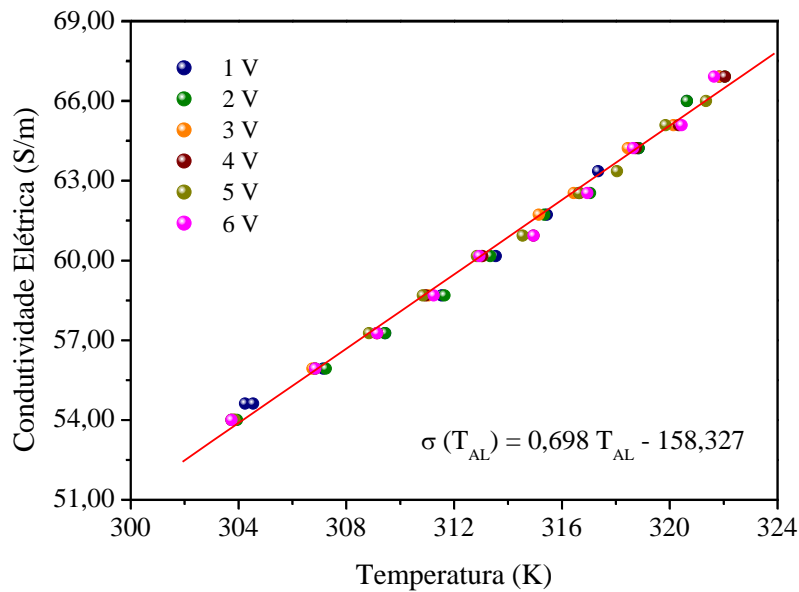


Figura 4.26 – Condutividade elétrica do BP em função da temperatura de aquecimento. Condutividade elétrica calculada a partir da segunda lei de Ohm.

$$\sigma(T_{AL}) = 0,698 T_{AL} - 158,327 \quad (4.49)$$

Sendo:

$\sigma(T_{AL})$  = Condutividade elétrica em função de  $T_{AL}$ .

#### 4.6 - RESPOSTAS TERMOELÉTRICAS DO DISPOSITIVO EM CAMADAS

A termocélula em camadas, configurada como mostrado na fotografia da Figura 4.27, apresentou termovoltagem ( $\Delta V$ ) estável em 64 mV durante o estágio I. Esse estágio abrange a faixa de temperatura ambiente *outdoor* na qual o eletrodo de BP (lado quente) esteve sujeito antes de ser aquecido pela lâmpada. Conforme mostra a Figura 4.28, ao incidir a radiação infravermelha sobre o BP, o aumento de temperatura no lado quente ( $T_Q$ ) de 300 K até 302 K resultou no crescimento não linear da termovoltagem até 78,00 mV, denominado estágio II. Em torno 79 mV, durante o estágio III, notou-se que a termovoltagem tendeu a estabilidade diante do aumento de temperatura do BP.

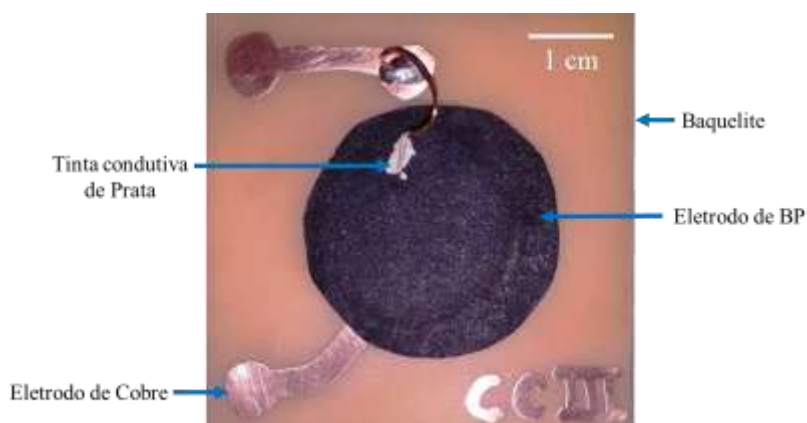


Figura 4.27 – Imagem fotográfica da termocélula em camadas após montagem.

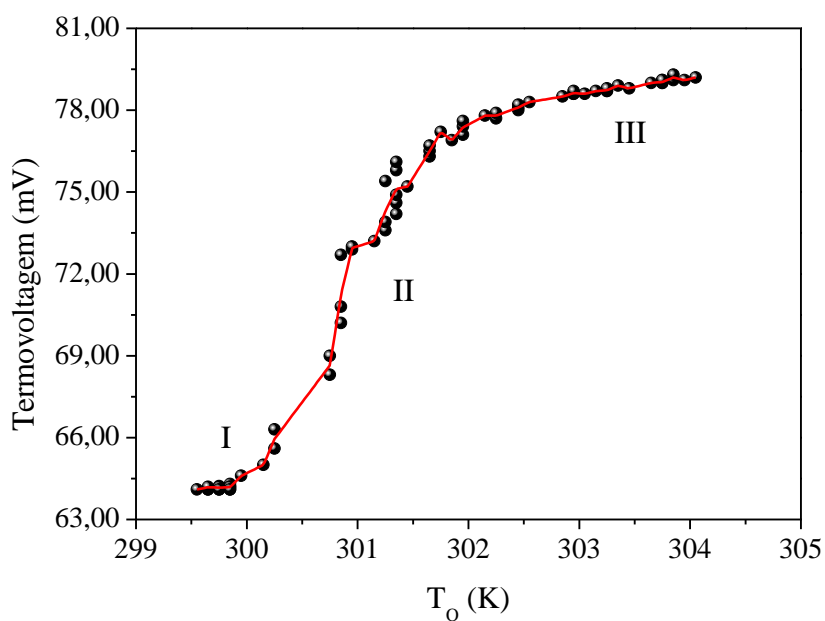


Figura 4.28 – Tensão gerada pela termocélula do tipo em camadas em função da temperatura no lado quente (eletrodo de BP).

A Figura 4.29 mostra a termovoltagem em função do gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) estabelecido entre os eletrodos de BP e cobre. No estágio I, a tensão de saída permanece constante para  $\Delta T \leq 1,7$  K. Com o aquecimento do BP, o gradiente de temperatura da termocélula aumentou comprovando que, a absorção de calor pelos nanotubos é mais intensa que a dissipação de calor com ambiente e, deste modo, durante o estágio II um aumento de até 14 mV no dispositivo em relação ao estágio I foi observado. Acima de  $\Delta T = 2,2$  K, durante o estágio III, o fluxo de cargas é reduzido gradativamente devido à oposição do campo elétrico à movimentação dos portadores.

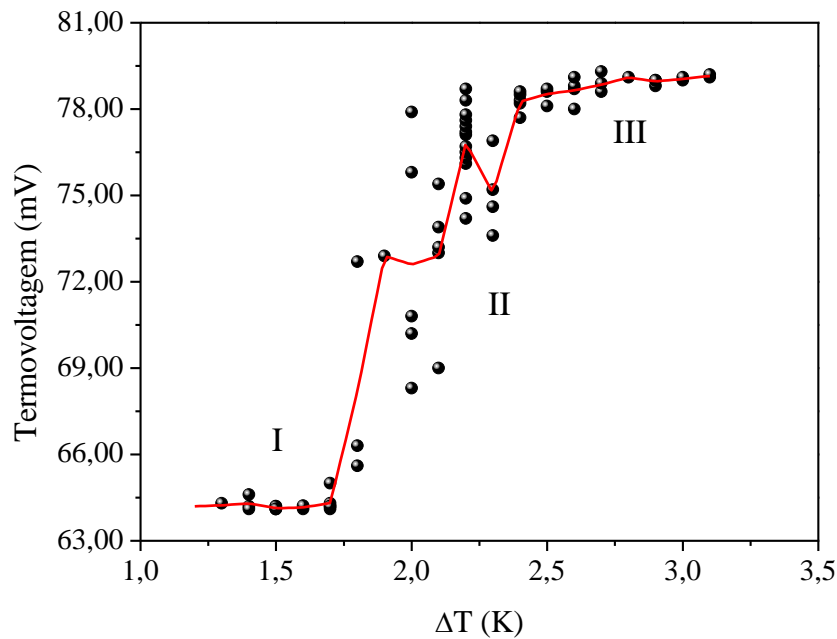


Figura 4.29 – Tensão gerada pela termocélula do tipo em camadas em função do gradiente de temperatura.

A potência termoelétrica ( $\alpha$ ) foi calculada a partir da razão  $\Delta V/\Delta T$ . A Figura 4.30 mostra a dependência não linear de  $\alpha$  com a temperatura do lado quente, sendo decrescente à medida que a temperatura aumentou. Conforme mostrado na Figura 4.31, com o BP sob temperatura ambiente *outdoor* (estágio I),  $\alpha$  diminuiu linearmente de 46,14 mV/K para 37,76 mV/K quando  $\Delta T$  aumentou de 1,4 K para 1,7 K. No estágio II, quando o BP começou a ser aquecido pela radiação infravermelha da lâmpada, a potência termoelétrica diminuiu de forma não linear com  $\Delta T$ . No entanto, ao atingir o estágio III, *inset* na Figura 4.31, notou-se que a potência termoelétrica retomou seu decréscimo linear em função de  $\Delta T$ , sendo ajustado pela Eq. (4.50) com  $R^2 = 0,997$  quando  $2,4 \text{ K} \geq \Delta T < 3,2 \text{ K}$ .



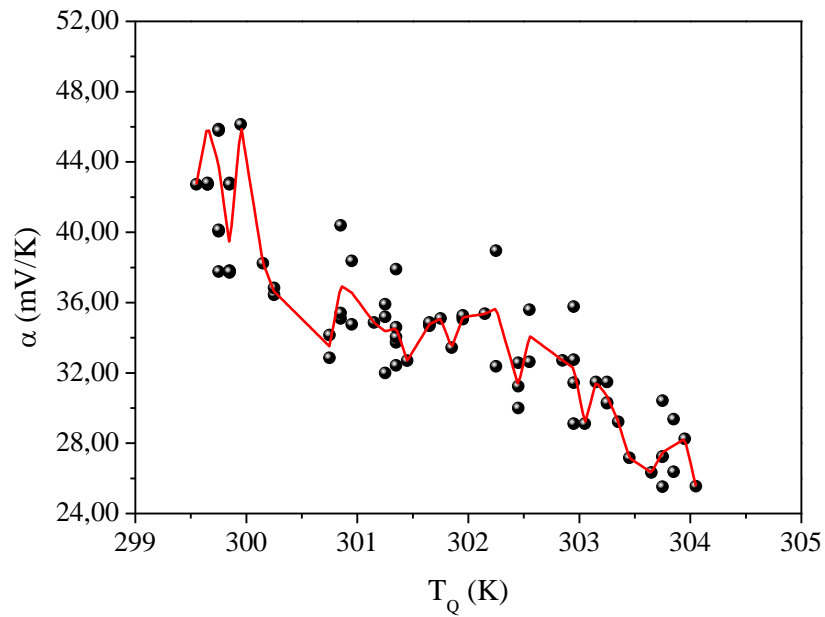


Figura 4.30 – Potência termoelétrica da termocélula do tipo em camadas em função da temperatura no lado quente (eletrodo de BP).

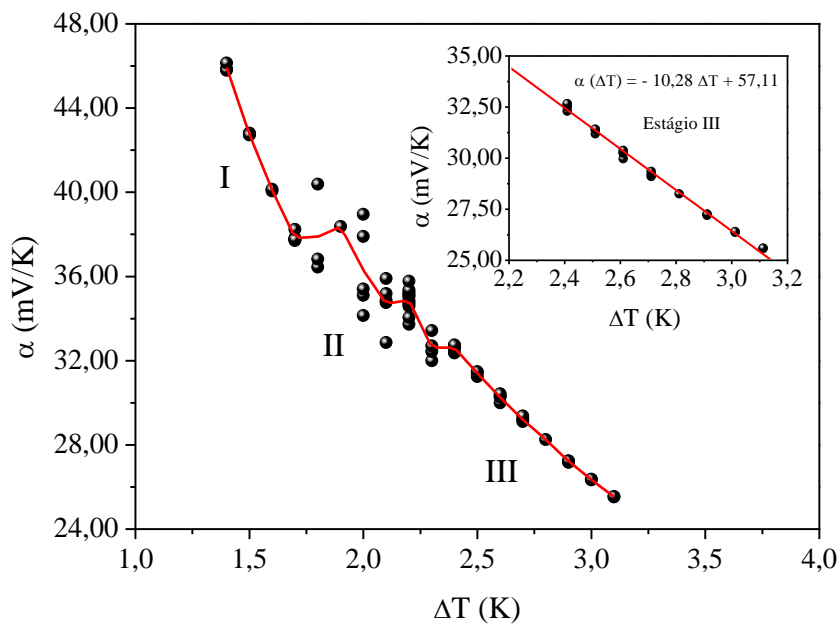


Figura 4.31 – Potência termoelétrica da termocélula do tipo em camadas em função do gradiente de temperatura (Estágio linear *inset*).

$$\alpha (\Delta T) = - 10,28 \Delta T + 57,11 \quad (4.50)$$

Sendo:

$\alpha (\Delta T)$  = Potência termoelétrica em função de  $\Delta T$ ;

$\Delta T$  = Gradiente de temperatura entre os eletrodos quente e frio.

Os valores positivos de  $\alpha$  indicam que a termocélula do tipo em camadas é dominada por densidade de cargas do tipo-*p* oriundas, principalmente, da transferência de cargas entre O<sub>2</sub> do ar e os nanotubos de carbono do BP, um processo conhecido por *doping*. Essa dopagem foi confirmada pelo *blueshifted* de 10 cm e 17 cm nos picos G<sub>int</sub> e G<sub>ext</sub>, respectivamente, em relação às posições da amostra do floco.

Em comparação a materiais termoelétricos usuais, os resultados alcançados com este BP funcionando como eletrodo da região quente são próximos ao exibido pelo silício comercial e superiores ao relato por KOMATSU *et al.* (2015) para um filme de prata. Ainda conforme demonstrado na

Tabela 4.7, esta configuração em camadas forneceu maior potência termoelétrica que uma célula termoeletroquímica baseada em NTCPMs alinhados desenvolvida por HU *et al.* (2010) e superaram os módulos termoelétricos propostos por ZHOU *et al.* (2017) e ABOL-FOTOUH *et al.* (2019) baseados em filmes de NTCPS. A excitação térmica induzida nos nanotubos provoca o aumento da densidade de cargas e estas, se acumulam devido à presença da camada dielétrica Celulose-PVA colocada entre os eletrodos, aumentando assim a tensão de saída do dispositivo.

Tabela 4.7 – Comparação das propriedades termoelétricas obtidas com materiais usuais e nanoestruturados atuando como absorvedores de calor.

Material absorvedor	$\Delta T$ (K)	$\Delta V$ (mV)	$\alpha$ (mV/K)
NTCPMs alinhados *	60	70,40	~ 1,17
Silício **	0,90	25,00	27,77
Filme de prata **	< 0,20	< 4,0	< 20
Filme de NTCPS †	27,50	11,30	0,41
Celulose bacteriana/NTCPS ‡	19	~ 7,0	~ 0,37
BP de NTCPMs-COOH	3,0	79	26,33

Fonte: Adaptado de \*HU *et al.* (2010), \*\*KOMATSU *et al.* (2015), †ZHOU *et al.* (2017), ‡ABOL-FOTOUH *et al.* (2019).

#### 4.7 - RESPOSTAS TERMOELÉTRICAS DO DISPOSITIVO COPLANAR

A Figura 4.32 mostra a termocélula montada com configuração coplanar. Em condições atmosféricas *outdoor*, o aquecimento em um dos eletrodos de cobre até 305 K (estágio I) não induziu a distribuição de cargas no dispositivo.

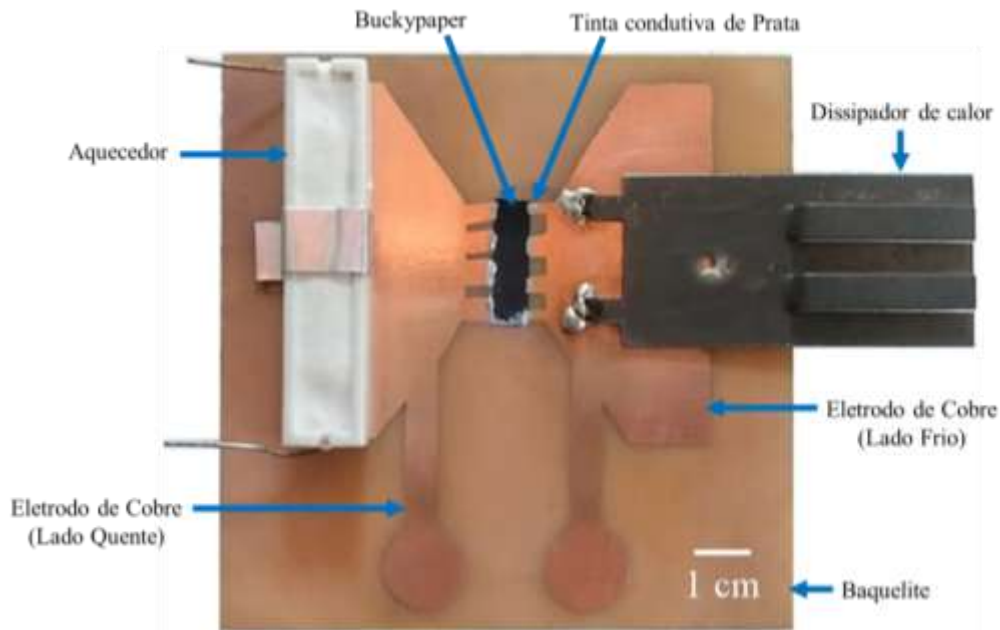


Figura 4.32 – Imagem fotográfica da termocélula coplanar após montagem.

Conforme mostra a Figura 4.33, a termovoltagem (em valor absoluto) aumentou com  $T_Q$  na faixa de 305 a 314 K, durante o estágio II. Este estágio *inset* na Figura 4.33 pode ser representado por uma função linear dependente de  $T_Q$  expressa pela Eq. (4.51) com  $R^2 = 0,99$ . No estágio III, a termovoltagem tornou-se estável em -0,80 mV na faixa de 314 K a 320 K. Ao atingir o estágio IV, um aumento gradativo na diferença de potencial entre os eletrodos foi observado até finalmente saturar em -1,20 mV quando  $T_Q$  foi superior a 326 K.

$$\Delta V (T_Q) = - 0,082 T_Q + 24,96 \quad (4.51)$$

Sendo:

$\Delta V (T_Q)$  = Termovoltagem em função de  $T_Q$ ;

$T_Q$  = Temperatura no eletrodo do lado quente.

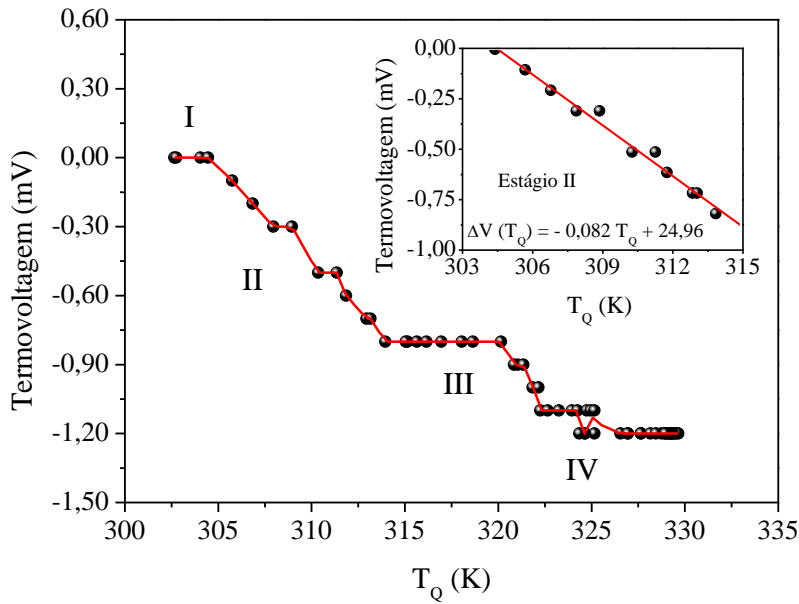


Figura 4.33 – Tensão gerada pela termocélula do tipo coplanar em função da temperatura no lado quente (Estágio linear *inset*).

A Figura 4.34 mostra a termovoltagem em função do gradiente de temperatura, sendo gerada a partir de  $\Delta T$  superior a 1,9 K. No estágio II, a termovoltagem aumentou em valor absoluto com o aumento de  $\Delta T$ , atingindo -0,80 mV quando  $\Delta T$  atinge 9,1 K. No estágio III, o aumento do gradiente de temperatura não resultou em mudança na tensão de saída, indicando a redução no fluxo de portadores do lado quente para o lado frio. O estágio IV mostra um gradual aumento na termovoltagem até finalmente atingir seu valor máximo (-1,20 mV) com  $\Delta T$  em torno de 19 K.

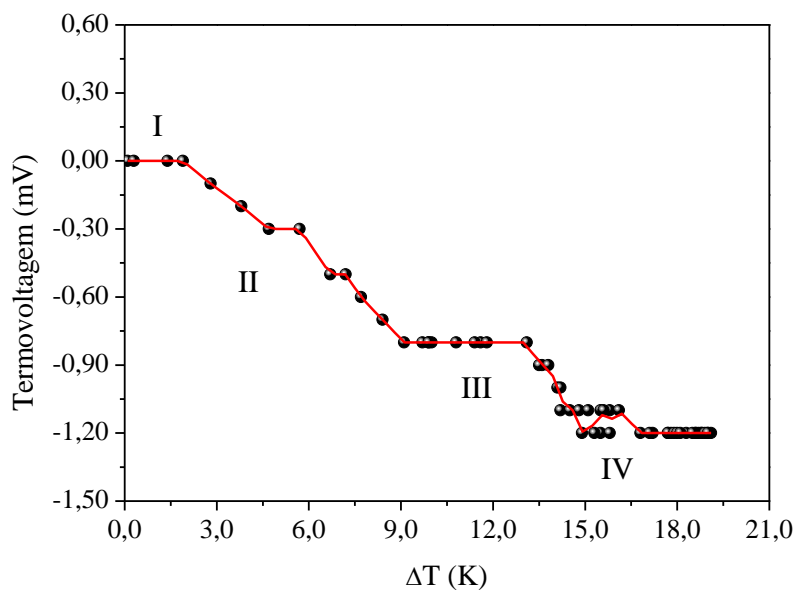


Figura 4.34 – Tensão gerada pela termocélula do tipo coplanar em função do gradiente de temperatura.

A potência termoelétrica calculada pela razão  $\Delta V/\Delta T$  em função de  $T_Q$  e  $\Delta T$  é apresentada na Figura 4.35 e na Figura 4.36, respectivamente. No estágio II, notou-se o crescimento de  $\alpha$  em valor absoluto até  $T_Q$  próximo a 314 K e  $\Delta T = 9,1$  K. No estágio III, quando  $314 \text{ K} > T_Q > 321 \text{ K}$  e  $9,1 \text{ K} > \Delta T \leq 13,1 \text{ K}$ , a potência termoelétrica decresceu em valor absoluto até saturar em torno de  $-0,06 \text{ mV/K}$  no estágio IV.

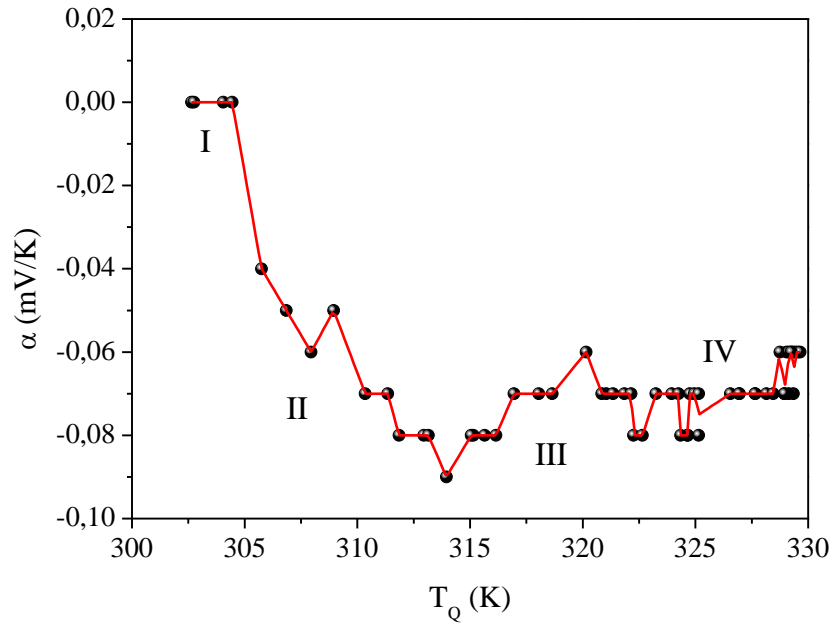


Figura 4.35 – Potência termoelétrica da termocélula do tipo coplanar em função da temperatura no lado quente.

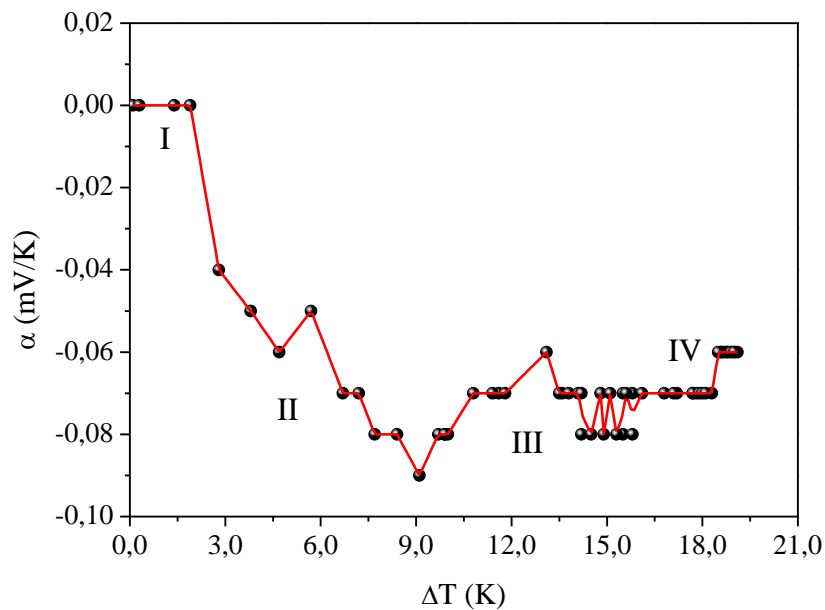


Figura 4.36 – Potência termoelétrica da termocélula do tipo coplanar em função do gradiente de temperatura.

A Tabela 4.8 mostra que o BP de NTCPMs-COOH em arranjo coplanar apresentou potência termoelétrica absoluta inferior aos resultados obtidos por ISMAIL e HUSSEIN (2017) e VIEIRA *et al.* (2018) com filmes nanoestruturados PDMS/NTCPMs-p/NTCPMs-COOH/ZnO e filmes usuais de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, respectivamente. Em compensação, demonstrou-se superior ao relatado por ISMAIL e HUSSEIN (2017) para filmes baseados em PDMS/ZnO e ao alcançado por KRAUSE *et al.* (2019) para BP autossustentados baseados em NTCPMs-p e NTCPMs dopados com nitrogênio.

Tabela 4.8 – Comparação das propriedades termoelétricas de filmes usuais e nanoestruturados obtidas em configurações coplanares.

Material	$\Delta T$ (K)	$\Delta V$ (mV)	$\alpha$ (mV/K)
PDMS/ZnO *	5,0	-0,20	-0,04
PDMS/NTCPMs-p/ NTCPMs-COOH/ZnO *	5,0	-0,60	-0,12
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> **	6,0	~ -1,05	-0,175
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> **	6,0	~ 0,97	0,161
BP de NTCPMs-p †	< 8,0	< 0,07	0,008
BP de NTCPMs dopados com nitrogênio †	< 8,0	< -0,09	~ -0,01
BP de NTCPMs-COOH	19,0	-1,20	-0,06

Fonte: Adaptado de \*ISMAIL e HUSSEIN (2017), \*\*VIEIRA *et al.* (2018), †KRAUSE *et al.* (2019).

Os valores negativos da potência termoelétrica dessa configuração coplanar indicam a dominância de densidade de cargas do tipo-*n*. Esses resultados mostram que quando o BP tipo-*p* (como processado) foi aquecido por condução de calor em ambiente atmosférico, o material termoelétrico foi dopado e os portadores majoritários trocados de lacunas para elétrons. OLIVEIRA *et al.* (2020) demonstraram via espectroscopia Raman que diferentes níveis de temperatura podem induzir um deslocamento na frequência Raman e, conseqüentemente alterar a transferência de cargas nos nanotubos.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 - CONCLUSÕES

As termocélulas nanoestruturadas baseadas em BP foram desenvolvidas com sucesso. O BP produzido apresentou morfologia uniforme, tendo os NTCPMs-COOH permeado as fibras celulósicas devido à porosidade do papel e às interações superficiais existentes entre as hidroxilas da celulose e do grupo carboxílico introduzido nas paredes e extremidades dos nanotubos.

A espectroscopia Raman do floco e do BP comprovou que o processo de dispersão dos NTCs em álcool isopropílico melhorou a cristalinidade e reduziu os carbonos amorfos. Além disso, a filtração a vácuo induziu a deformação dos NTCs e associada ao *doping* do tipo-*p* oriundo do oxigênio, resultou no *blueshift* de  $10\text{ cm}^{-1}$  e  $17\text{ cm}^{-1}$  nos picos  $G_{\text{int}}$  e  $G_{\text{ext}}$  do BP, respectivamente, em relação à amostra do floco.

A curva  $I \times V$  do BP sob isolamento térmico a 300 K demonstrou-se quase linear na faixa de tensão elétrica de 0,1-6,0 V, sendo notório o autoaquecimento do BP a partir de correntes elétricas acima de 3,87 mA. A condutividade elétrica do BP a 300 K foi  $51,7\text{ S/m}$ , sendo inferior ao relatado para o cobre e a prata, porém superior aos resultados do silício e do germânio em composições puras.

A resistência elétrica do BP diminui/aumenta com aumento/diminuição da temperatura. Esse comportamento caracteriza-o como um termorresistor, cujo mecanismo de condução eletrônica é dominado por saltos e tunelamentos. A variação de temperatura na faixa 300-337 K resultou em uma sensibilidade média de -22,39% baseada na mudança não linear da resistência elétrica do BP. Essa não linearidade demonstrou ser induzida pela funcionalização dos NTCs que, em contrapartida, melhora a sensibilidade desse BP em comparação ao BP de NTCs puros.

A termocélula em camadas forneceu termovoltagem de 79 mV para um gradiente de temperatura de 3,0 K, alcançando deste modo, potência termoelétrica de 26,33 mV/K. Esse resultado aproximou-se do obtido pelo silício comercial e demonstrou-se superior ao relatado para filmes de prata e células termoeletróquímicas nanoestruturadas. A termovoltagem aumentou de forma não linear com o aquecimento do eletrodo de BP, enquanto a potência termoelétrica foi reduzida gradativamente.

A termocélula coplanar forneceu termovoltagem máxima de -1,20 mV para um gradiente de temperatura em torno de 19 K, o que corresponde a potência termoelétrica de -0,06 mV/K. Esse resultado foi inferior ao alcançado por um filme de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, mas demonstrou-se superior ao obtido por um BP autossustentado baseado NTCPMs dopados com nitrogênio. Em valores absolutos, a termovoltagem cresceu quase linearmente com o aquecimento do eletrodo quente na faixa de 305-314 K. Nessa mesma faixa de temperatura, também ocorreu o aumento não linear da potência termoelétrica absoluta.

Os valores positivos da potência termoelétrica da termocélula em camadas evidenciaram a dominância de cargas do tipo-*p* oriundas do processo de *doping* dos nanotubos de carbono do BP com oxigênio. Os valores negativos da potência termoelétrica da termocélula coplanar indicaram que o aquecimento do BP por condução de calor induziu a troca de portadores majoritários de lacunas para elétrons.

A discrepância nas propriedades termoelétricas das termocélulas desenvolvidas mostraram que o efeito termoelétrico foi influenciado pelo mecanismo de transferência de calor nos NTCs e pela configuração do dispositivo. Deste modo, a camada dielétrica existente entre os eletrodos da termocélula em camadas conseguiu provocar o acúmulo de cargas e, conseqüentemente, fornecer maior tensão de saída que a termocélula coplanar.

Os resultados obtidos nesta pesquisa indicam que o BP pode ser incorporado em sensores térmicos baseados na variação da resistência elétrica ou no efeito Seebeck. As termocélulas nanoestruturadas desenvolvidas podem ser aplicadas no monitoramento *in loco* de condições ambientais por contato ou radiação térmica, alertando inclusive sobre focos de incêndio em tempo real e por conexões sem fio.

## 5.2 - SUGESTÕES

Devido a grande abrangência do assunto abordado neste estudo, são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para a continuação do presente trabalho:

- Analisar os modos vibracionais do *Buckypaper* por espectroscopia Raman durante o aquecimento;
- Estimar o ciclo de vida do sensor termorresistor baseado em *Buckypaper*;
- Calibrar o sensor termorresistor baseado em *Buckypaper*;



- Desenvolver um sistema de monitoramento de temperatura remoto;
- Desenvolver termocelulas em camadas e coplanar baseadas em nanocompósitos NTCs-Alumínio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOL-FOTOUH, D. *et al.* Farming thermoelectric paper. **Energy & Environmental Science**, v. 12, issue 2, pp. 716-726, 2019.

AFRIN, R. *et al.* Design and analysis of functional multiwalled carbon nanotubes for infrared sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 203, pp. 142-148, 2013.

AHLSKOG, M. *et al.* Multiwalled Carbon Nanotubes as Building Blocks in Nanoelectronics. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 124, pp. 335-352, 2001.

BANDARU, P. R. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 3, pp. 1-29, 2007.

BARNETT, C. J. *et al.* Enhancement of Multiwalled Carbon Nanotubes' Electrical Conductivity Using Metal Nanoscale Copper Contacts and Its Implications for Carbon Nanotube-Enhanced Copper Conductivity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 34, pp. 18777-18783, 2020.

BARTOLOMEO, A. Di, *et al.* Multiwalled carbon nanotube films as small-sized temperature sensors. **Journal of Applied Physics**, v. 105, issue 6, Article Number 064518, pp. 1-6, 2009.

BELL, R. A. **Conduction in Carbon Nanotube Networks: Large-Scale Theoretical Simulations**. New York: Springer, 2015.

BLACKBURN, J. L. *et al.* Carbon Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. **Advanced Materials**, v. 30, n. 11, Article number 1704386, pp. 1-36, 2018.

BRADLEY, K. *et al.* Is the Intrinsic Thermoelectric Power of Carbon Nanotubes Positive?. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 20, pp. 4361-4364, 2000.

BRITO, P. R. O. *et al.* Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment. **Metals and Materials International**, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00914-3>.

BROWN, E. *et al.* Ballistic thermal and electrical conductance measurements on individual multiwall carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 2, Article Number 023107, pp. 1-3, 2005.

BURKOV, A. T., VEDERNIKOV, M. V. “Thermoelectric Properties of Metallic Materials”. In: Rowe, D. M. (Ed.), **CRC Handbook of Thermoelectrics**. Cap. 32, Boca Raton: CRC Press, 1995.

CALLISTER JÚNIOR, W. D., RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 10th. ed. Hoboken: Wiley, 2018.

CHEN, T. *et al.* A New Design of a Thin-Film Thermoelectric Device Based on Multilayer-Structure Module. **Nanomaterials**, v. 10, issue 5, Article Number 990, pp. 1-7, 2020.

CHIA, B. T. *et al.* Temperature sensor array using flexible substrate. **2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)**, pp. 589-592, 2007.

CHIBA, T, AMMA, Y., TAKASHIRI, M. Heat source free water floating carbon nanotube thermoelectric generators. **Scientific Reports**, v. 11, Article Number 14707, pp. 1-7, 2021.

CHICO, L. *et al.* Quantum conductance of carbon nanotubes with defects. **Physical Review B**, v. 54, n. 4, pp. 2600-2606, 1996.

CHO, C. *et al.* Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 7, Article Number 1502168, pp. 1-8, 2016.

ČOŠIĆ, M., PETROVIĆ, S., NEŠKOVIĆ, N. Quantum Rainbows in Positron Transmission through Carbon Nanotubes. **Atoms**, v. 7, n. 1, Article Number 16, pp. 1-23, 2018.

COSTA, N. P. da. **Propriedades Termoelétricas de Filmes Nanométricos de Ligas de Telúrio, Bismuto, Selênio e Antimônio produzidos por Magnetron Sputtering DC**. 2017. 101f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

DAI, H. “Nanotube Growth and Characterization”. In: **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**, v. 80, Topics in applied physics, Springer, pp. 29-53, 2001.

DEHGHANI, S., MORAVVEJ-FARSHI, M. K., SHEIKHI, M. H. Temperature dependence of electrical resistance of individual carbon nanotubes and carbon nanotubes network. **Modern Physics Letters B**, v. 26, n. 21, Article Number 1250136, pp. 1-13, 2012.

DU, Y. *et al.* Thermoelectric Fabrics: Toward Power Generating Clothing. **Scientific reports**, v. 5, Article Number 6411, pp. 1-6, 2015.

ELNABAWY, E. *et al.* Tailored CNTs Buckypaper Membranes for the Removal of Humic Acid and Separation of Oil-In-Water Emulsions. **Membranes**, v. 10, issue 5, Article Number 97, pp. 1-16, 2020.

EMIN, D. "Effects of Charge Carriers' Interactions on Seebeck Coefficients". In: Rowe, D. M. (Ed.), **Thermoelectrics handbook: macro to nano**. Cap. 5, Boca Raton: CRC Press, 2006.

ENESCU, D. "Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications". In: \_\_\_\_\_ (Ed.), **Green Energy Advances**. Cap. 1, London: Intech, 2019.

FAELLA, E. *et al.* Sensors Based on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Materials Proceedings**, v. 4, issue 1, Article Number 59, pp. 1-5, 2021.

FRANK, S. *et al.* Carbon Nanotube Quantum Resistors. **Science**, v. 280, n. 5370, pp. 1744-1746, 1998.

FUJII, M. *et al.* Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube. **Physical Review Letters**, v. 95, issue 6, Article Number 065502, pp. 1-4, 2005.

GADEA, G.; MORATA, A.; TARANCON, A. "Semiconductor Nanowires for thermoelectric generation". In: **Nanowires for Energy Applications**, v. 98, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, pp. 321-407, 2018.

GIUBILEO, F. *et al.* Transport and field emission properties of buckypapers obtained from aligned carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 52, pp. 6459-6468, 2017.

GOKHALE, P. *et al.* Development of flexible thermoelectric cells and performance investigation of thermoelectric materials for power generation. **Energy Procedia**, v. 110, pp. 281-285, 2017.

GOLDSMID, H. J. Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation. **Materials**, v. 7, issue 4, pp. 2577-2592, 2014.

GOLDSMID, H. J. **The Physics of Thermoelectric Energy Conversion**. San Rafael: Morgan & Claypool Publishers, 2017.

GOUMOPOULOS, C. A High Precision, Wireless Temperature Measurement System for Pervasive Computing Applications. **Sensors**, v. 18, n. 10, Article Number 3445, pp. 1-23, 2018.

GROSS, A. J., HOLZINGER, M., COSNIER, S. Buckypaper bioelectrodes: emerging materials for implantable and wearable biofuel cells. **Energy Environmental Science**, v. 11, issue 7, pp. 1670-1687, 2018.

HAN, J. "Structures and Properties of Carbon Nanotubes". In: Meyyappan, M. (ed.), **Carbon Nanotubes: Science and Applications**. Cap. 1, Boca Raton, CRC Press, 2004.

HAN, J.-H. *et al.* CNT buckypaper/thermoplastic polyurethane composites with enhanced stiffness, strength and toughness. **Composites Science and Technology**, v. 103, pp. 63-71, 2014.

HAN, J.-H. *et al.* Friction and wear of high electrical conductive carbon nanotube buckypaper/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 114, pp. 1-10, 2015.

HARPER, J. G., MATTHEWS, H. E., BUBE, R. H., Photothermoelectric effects in semiconductors: n- and p-type silicon, **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 2, pp. 765-770, 1970.

HARRIS, P. J. F. **Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

HER, S.-C., HSU, W.-C. Strain and Temperature Sensitivities Along with Mechanical Properties of CNT Buckypaper Sensors. **Sensors**, v. 20, issue 11, Article Number 3067, pp. 1-13, 2020.

HOA, L. T. M. Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Diamond and Related Materials**, v. 89, pp. 43-51, 2018.

HONE, J. *et al.* Thermoelectric Power of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 5, pp. 1042-1045, 1998.

HONG, S. Y. *et al.* Polyurethane foam coated with a multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanocomposite for a skin-like stretchable array of multi-functional sensors. **NPG Asia Mater**, v. 9, e448, pp. 1-10, 2017.

HU, R. *et al.* Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based Thermo-Electrochemical Cell. **Nano Letters**, v. 10, issue 3, pp. 838-846, 2010.

HUANG, J. *et al.* Carbon Nanotube/Graphene Nanoplatelet Hybrid Film as a Flexible Multifunctional Sensor. **Sensors (Basel)**, v. 19, n. 2, Article Number 317, pp. 1-15, 2019.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, pp. 56-58, 1991.

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE)**. Disponível em: <[http://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal-static/estatisticas\\_paises/](http://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal-static/estatisticas_paises/)>. Acesso em: 19 de março de 2021, 19h48min.

ISMAIL, M. M., HUSSEIN, A. M. Enhance the figure of merit for flexible thermoelectric materials by reducing the screening effect. **Applied Nanoscience**, v. 7, pp. 201-207, 2017.

JANG, S.-H., PARK, Y.-L. Carbon nanotube-reinforced smart composites for sensing freezing temperature and deicing by self-heating. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 8, pp. 1-8, 2018.

JUN, L. Y. *et al.* Comparative study of acid functionalization of carbon nanotube via ultrasonic and reflux mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, issue 5, pp. 5889-5896, 2018.

KANG, C. *et al.* "Thermoelectric Materials and Devices". In: **Hierarchical Nanostructures for Energy Devices**. v. 35, Nanoscience & Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, pp. 107-141, 2015.

KARAEVA, A. R. *et al.* Synthesis, Structure and Electrical Resistivity of Carbon Nanotubes Synthesized over Group VIII Metallocenes. **Nanomaterials**, v. 10, issue 11, Article Number 2279, pp. 1-13, 2020.

KIM, P. *et al.* Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 21, Article Number 215502, pp. 1-4, 2001.

KIM, J. H. *et al.* Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics. **Scientific Reports**, v. 8, Article Number 1375, pp. 1-11, 2018.

KOMATSU, R. *et al.* Plasmonic photo-thermoelectric energy converter with black-Si absorber, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, pp. 72-77, 2015.

KONG, J. *et al.* Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. **Nature**, v. 395, pp. 878-881, 1998.

KOZIOL, K., BOSKOVIC, B. O., YAHYA, N. "Synthesis of carbon nanostructures by CVD method". In: **Carbon and oxide nanostructures: synthesis, characterization and applications**, v. 5, Advanced Structured Materials, Springer, pp. 23-49, 2010.

KUMAR, M., ANDO, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, pp. 3739-3758, 2010.

KRAUSE, B. *et al.* Screening of Different Carbon Nanotubes in Melt-Mixed Polymer Composites with Different Polymer Matrices for Their Thermoelectrical Properties. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 4, Article Number 106, pp. 1-18, 2019.

LAU, C. H. *et al.* The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, pp. 77-88, 2008.

LÉONARD, F. **The physics of carbon nanotube devices**. Norwich: William Andrew, 2009.

LIU, J.-H. *et al.* Fabrication of Metal Alloy-Deposited Flexible MWCNT Buckypaper for Thermoelectric Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, Article ID 635647, pp. 1-6, 2013.

LU, S. *et al.* Monitoring the glass transition temperature of polymeric composites with carbon nanotube buckypaper sensor. **Polymer Testing**, v. 57, pp. 12-16, 2017.

MA, T. *et al.* A review on thermoelectric-hydraulic performance and heat transfer enhancement technologies of thermoelectric power generator system. **Thermal Science**, v. 22, n. 5, pp. 1885-1903, 2018.

MAHAN, G.D. “Thermoelectric Power of Carbon Nanotubes”. In: Rowe, D. M. (Ed.), **Thermoelectrics handbook: macro to nano**. Cap. 17, Boca Raton: CRC Press, 2006.

MATTIA, D. *et al.* Effect of Graphitization on the Wettability and Electrical Conductivity of CVD-Carbon Nanotubes and Films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, issue 20, pp. 9850-9855, 2006.

MELE, P., SAINI, S., MAGNONE, E. “Thermoelectric Modules Based on Oxide Thin Films”. In: Mele, P. *et al.* (eds.), **Thermoelectric Thin Films: Materials and Devices**, chapter 7, Cham: Springer, 2019.

**MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME)**. Resenha Energética Brasileira: resultados de 2016. Edição de junho de 2017. Brasília - DF, 2016. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>>. Acesso em: 20 de março de 2021, 10h35min.

**MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME)**. Resenha Energética Brasileira: resultados de 2017. Edição de junho de 2018. Brasília - DF, 2018. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>>. Acesso em: 20 de março de 2021, 10h55min.

**MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME)**. Resenha Energética Brasileira: resultados de 2018. Edição de maio de 2019. Brasília - DF, 2019. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>>. Acesso em: 20 de março de 2021, 11h12min.

**MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME)**. Resenha Energética Brasileira: resultados de 2019. Edição de maio de 2020. Brasília - DF, 2020. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>>. Acesso em: 20 de março de 2021, 11h27min.

**MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA)**. 2016. Disponível em: <<http://redd.mma.gov.br/pt/redd-e-a-indc-brasileira>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2021, 18h02min.



MIZUNO, K. *et al.* A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 15, pp. 6044-6047, 2009.

MONEA, B. F. *et al.*, Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Structures Used for Temperature Measurement. **Sensors**, v. 19, n. 11, Article Number 2464, pp. 1-25, 2019.

MUKHERJEE, S.; ASSALI, S.; MOUTANABBIR, O. “Group IV Nanowires for Carbon-Free Energy Conversion”. In: **Nanowires for Energy Applications**, v. 98, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, pp. 151-229, 2018.

**NANOLAB, Inc.** Disponível em: <<https://www.nano-lab.com/buckypaper.html>>. Acesso em: 17 de julho de 2021, 10h19min.

OLIVEIRA, J. C. S. “Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono com Aplicações Nanobiotecnológicas”. In: Azevedo, J. M. A. de (Org.), **Pesquisa em Biotecnologia, Biodiversidade e Recursos Genéticos no Acre**, 1 ed., Curitiba: CRV, 2016.

OLIVEIRA, A.C. *et al.* Doping charge transfer in Pt/CNT systems induced by laser power heating. **Chemical Physics**, v. 530, Article Number 110591, pp. 1-9, 2020.

PAPA, H. *et al.* Fabrication of Functionalized Carbon Nanotube Buckypaper Electrodes for Application in Glucose Biosensors. **Biosensors**, v. 4, issue 4, p. 449-460, 2014.

PARK, H., ZHAO, J., LU, J. P. Effects of Sidewall Functionalization on Conducting Properties of Single Wall Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 6, n. 5, pp. 916-919, 2006.

PATOLE, S. P. *et al.* A wet-filtration-zipping approach for fabricating highly electroconductive and auxetic graphene/carbon nanotube hybrid buckypaper. **Scientific Reports**, v. 8, Article Number 12188, pp. 1-12, 2018.

PINHEIRO, P. F. P. *et al.* Thermoelectric effect of Buckypaper/Copper Assembly. **Journal of Nanotechnology**, v. 2019, Article ID 8385091, pp. 1-6, 2019.

PRAVEEN, A. P., RAJAMOHAN, V., MATHEW, A.T. Material and Mechanical Characterization of Multi-Functional Carbon Nanotube Reinforced Hybrid Composite Materials. **Experimental Techniques**, v. 43, pp. 301-314, 2019.

PURCHAS, D. B., SUTHERLAND, K. **Handbook of filter media**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2002.

QIU, L. *et al.* Remarkably enhanced thermal transport based on a flexible horizontally-aligned carbon nanotube array film. **Scientific Reports**, v. 6, Article Number 21014, pp. 1-14, 2016.

RASHID, M.H.-O. *et al.* Nanofiltration applications of tough MWNT buckypaper membranes containing biopolymers. **Journal of Membrane Science**, v. 529, pp. 23-34, 2017.

REBELO, S. L. H. *et al.* Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 18, pp. 12784-12796, 2016.

REIS, M. A. L. *et al.* Study of Ink Paper Sensor Based on Aluminum/Carbon Nanotubes Agglomerated Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 9, pp. 1-6, 2012.

REIS, M.A.L. *et al.* Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling. **AIP Advances**, v. 8, n.1, Article ID 015323, pp. 1-8, 2018.

ROSA, A. V. da, ORDÓÑEZ, J. C. **Fundamentals of Renewable Energy Process**. 4. ed. San Diego: Academic Press, 2021.

ROWE, D. M. "General Principles and Basic Considerations". In: \_\_\_\_\_ (Ed.), **Thermoelectrics handbook: macro to nano**. Cap. 1, Boca Raton: CRC Press, 2006.

SADANADAN, B. *et al.* Synthesis and Thermoelectric Power of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 1, pp. 99-103, 2003.

SAHOO, N. G. *et al.* Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 7, pp. 837-867, 2010.

SARKAR, A., DANIELS-RACE, T. Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes on 3-Amino-Propyl-Triethoxysilane (APTES) Surface Functionalized Silicon Substrates, **Nanomaterials**, v. 3, issue 2, pp. 272-288, 2013.

SAMANI, M. K. *et al.* Thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 62, pp. 40-43, 2012.

SANVITO, S. *et al.* Fractional quantum conductance in carbon nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 84, issue 9, pp.1974-1977, 2000.

SARMA, S., LEE, J. H. Developing Efficient Thin Film Temperature Sensors Utilizing Layered Carbon Nanotube Films. **Sensors**, v. 18, n. 10, Article Number 3182, pp. 1-10, 2018.

SEARS, K. *et al.* Recent Developments in Carbon Nanotube Membranes for Water Purification and Gas Separation. **Materials**, v. 3, n. 1, pp. 127-149, 2010.

SHAH, K. A., TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, pp. 67-82, 2016.

SHOBIN, L.R., MANIVANNAN, S. Carbon nanotubes on paper: Flexible and disposable chemiresistors. **Sensors and Actuators B**, v. 220, pp. 1178-1185, 2015.

SIANIPAR, M. *et al.* Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges. **RSC Advances**, v. 7, issue 81, pp. 51175-51198, 2017.

SILVA JÚNIOR, C. A. da. Persistent fire foci in all biomes undermine the Paris Agreement in Brazil. **Scientific Reports**, v. 10, Article 16246, pp. 1-14, 2020.

SISTO, T. J. *et al.* Towards pi-extended cycloparaphenylenes as seeds for CNT growth: investigating strain relieving ring-openings and rearrangements. **Chemical Science**, v. 7, pp. 3681–3688, 2016.

SONG, H., ZHANG, Y., CAO, J. Sensing mechanism of an ionization gas temperature sensor based on a carbon nanotube film. **RSC Advances**, v. 7, issue 84, pp. 53265-53269, 2017.

STAHL, J. J. *et al.* Carbon nanotube shear-pressed sheet interleaves for Mode I interlaminar fracture toughness enhancement. **Composites: Part A**, v. 80, pp. 127-137, 2016.

TESCAN. **Instructions for Use VEGA3 SEM**. República Tcheca: TESCAN, 2013.

THIRUMAL, V. *et al.* Synthesis of nitrogen doped coiled double walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition method for supercapacitor applications. **Current Applied Physics**, v. 16, issue 8, pp. 816-825, 2016.

TU, Q., CHANG, C. Diagnostic applications of Raman spectroscopy. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 8, n. 5, pp. 545-558, 2012.

VERMA, P., SCHIFFER, A., KUMAR, S. Thermo-resistive and thermo-piezoresistive sensitivity of carbon nanostructure engineered thermoplastic composites processed via additive manufacturing. **Polymer Testing**, v. 93, Article Number 106961, pp. 1-11, 2021.

VIEIRA, E. *et al.* Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films with Enhanced Thermoelectric Properties for Flexible Thermal Sensors. **Proceedings**, v. 2, n. 13, Article Number 815, pp. 1-4, 2018.

VINING, C. B. "Silicon Germanium". In: Rowe, D. M. (Ed.), **CRC Handbook of Thermoelectrics**. Cap. 28, Boca Raton: CRC Press, 1995.

VISWANATHAN, G., KANE, D. B., LIPOWICZ, P. J. High Efficiency Fine Particulate Filtration Using Carbon Nanotube Coatings. **Advanced Materials**, v. 16, n. 22, pp. 2045-2049, 2004.

WANG, D. *et al.* Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 19, n. 7, pp. 1-6, 2008.

YANG, D. J. *et al.* Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 66, issue 16, Article Number 165440, pp. 1-6, 2002.

YANG, K. *et al.* Tuning electrical and thermal connectivity in multiwalled carbon nanotube buckypaper. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 33, pp. Article Number 334215, pp. 1-2, 2010.

YANG, X. *et al.* Removal of natural organic matter in water using functionalized carbon nanotube buckypaper. **Carbon**, v. 59, pp. 160-166, 2013.

YAZAWA, K., KOH, Y. R., SHAKOURI, A. Optimization of thermoelectric topping combined steam turbine cycles for energy economy. **Applied Energy**, v. 109, pp. 1-9, 2013.

YAZAWA *et al.* High exergetic modified Brayton cycle with thermoelectric energy conversion. **Applied Thermal Engineering**, v. 114, pp. 1366-1371, 2017.

YEE, M. J. *et al.* Synthesis of polyvinyl alcohol (PVA) infiltrated MWCNTs buckypaper for strain sensing application. **Scientific Reports**, v. 8, Article Number 17295, pp. 1-16, 2018.

ZHANG, H.-L. *et al.* Electrical and thermal properties of carbon nanotube bulk materials: Experimental studies for the 328–958 K temperature range. **Physical Review B**, v. 75, n. 20, Article Number 205407, pp. 1-9, 2007.

ZHANG, J., JIANG, D., PENG, H. A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: Structure, mechanical and conductive properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 184, pp. 127-133, 2014.

ZHANG, Y. *et al.* Recent Advances in Organic Thermoelectric Materials: Principle Mechanisms and Emerging Carbon-Based Green Energy Materials. **Polymers**, v. 11, n. 1, Article Number 167, pp. 1-22, 2019.

ZHANG, M. *et al.* Large-Area and Broadband Thermoelectric Infrared Detection in a Carbon Nanotube Black-Body Absorber. **ACS Nano**, v. 13, issue 11, pp. 13285-13292, 2019.

ZHOU, W. *et al.* High-performance and compact-designed flexible thermoelectric modules enabled by a reticulate carbon nanotube architecture. **Nature Communications**, v. 8, 14886, pp. 1-9, 2017.

ZHOU, Y., FANG, Y., RAMASAMY, R. P. Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor Development. **Sensors**, v. 19, issue 2, Article Number 392, pp. 1-29, 2019.

ZOU, J., ZHANG, Q. “Fundamental Properties of Carbon Nanotubes”. In: **Carbon Nanotubes and Their Applications**, v. 1, Pan Stanford Series on Carbon-Based Nanomaterials, CRC Press, pp. 1-29, 2012.

ZOUI, M. A. *et al.* A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications. **Energies**, v. 13, n. 14, Article Number 3606, pp. 1-32, 2020.

## ANEXO I

### FLUXOGRAMA DO PROJETO DA DISSERTAÇÃO

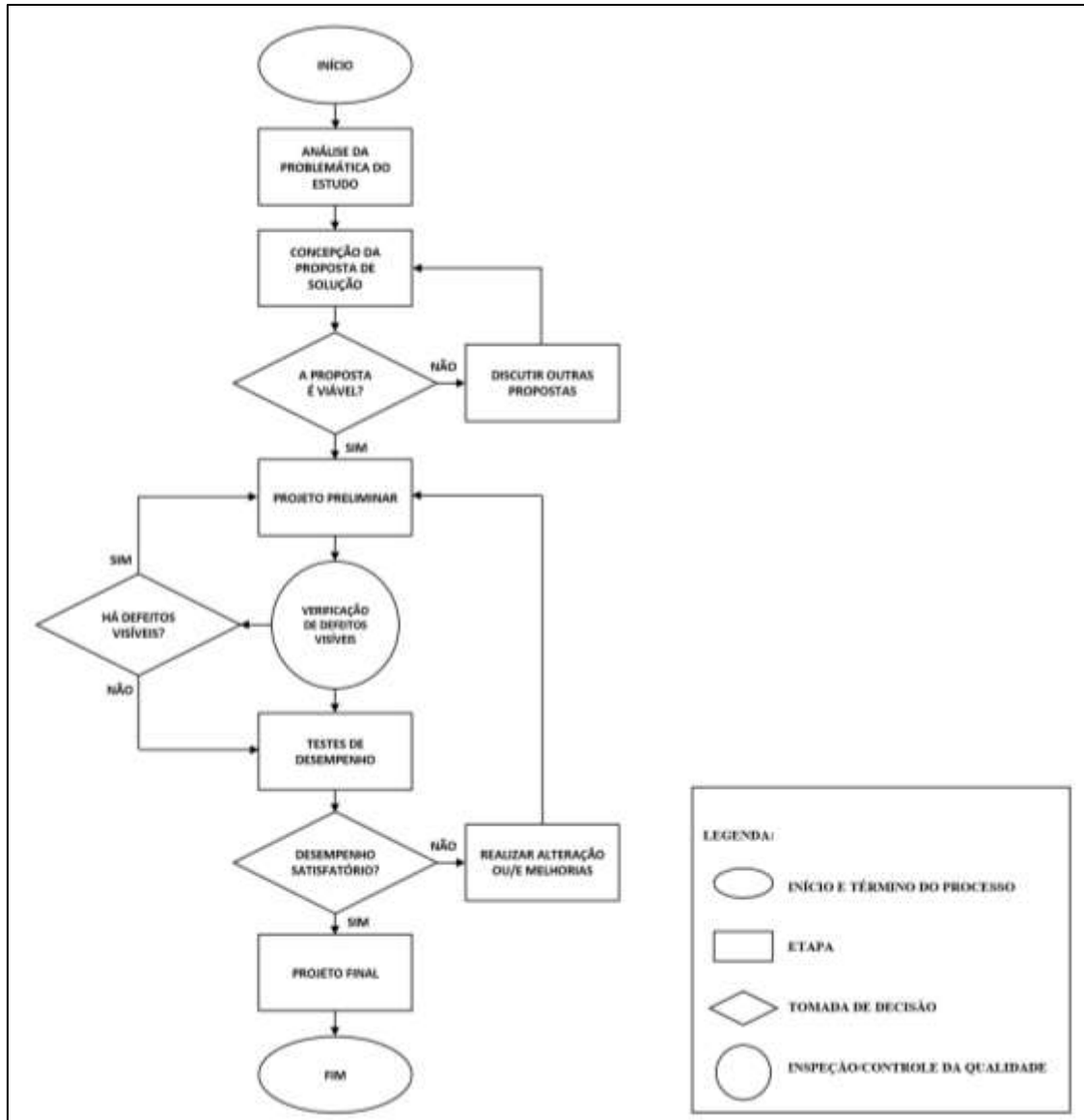


Figura I.1 - Sequência das etapas do projeto geral e tomadas de decisões necessárias.

## ANEXO II

### FLUXOGRAMA DO PROJETO PRELIMINAR

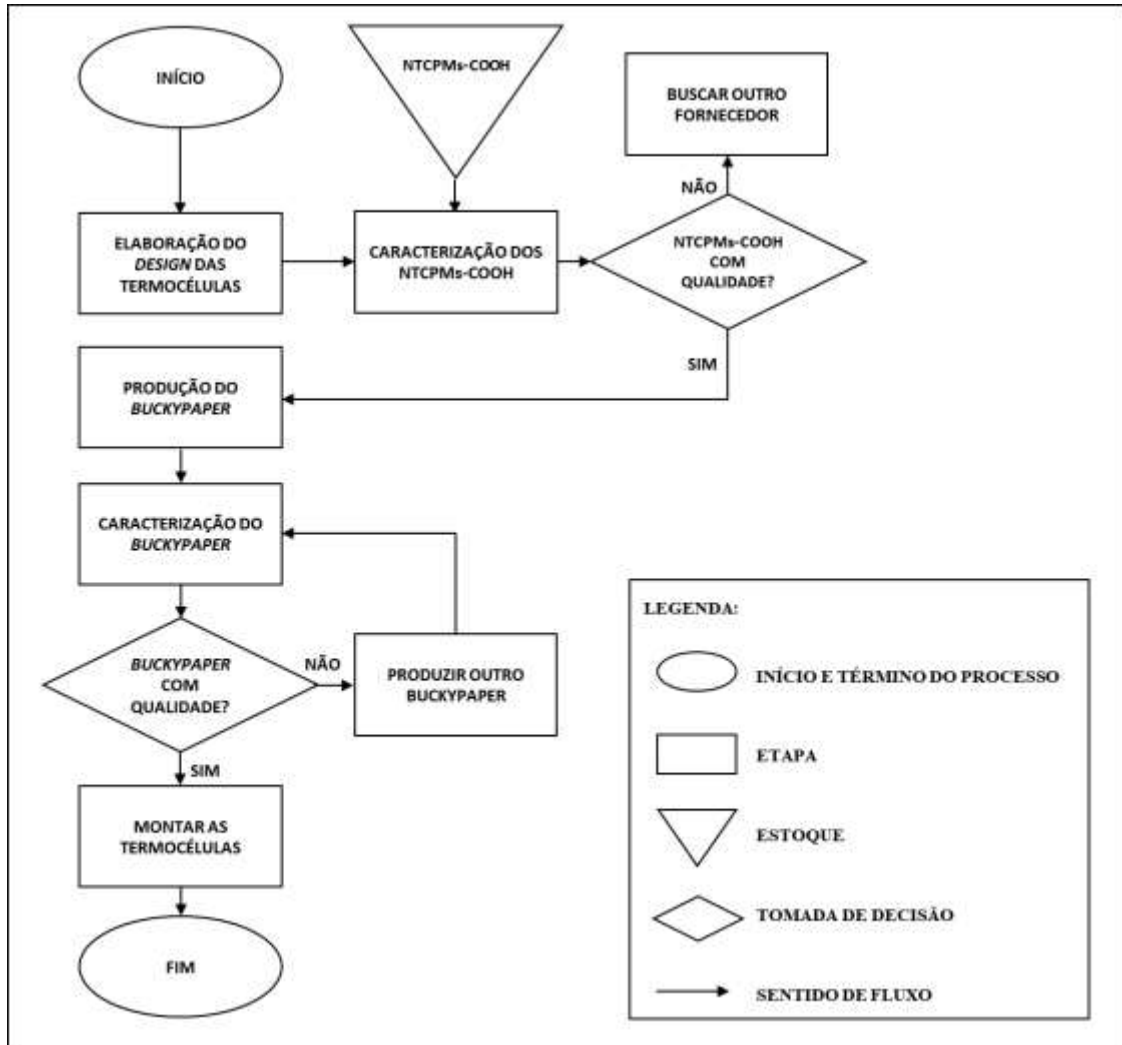


Figura II.1 - Sequência das etapas do projeto preliminar e tomadas de decisões necessárias.

### ANEXO III

#### FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DO BUCKYPAPER DE NTCPMs-COOH

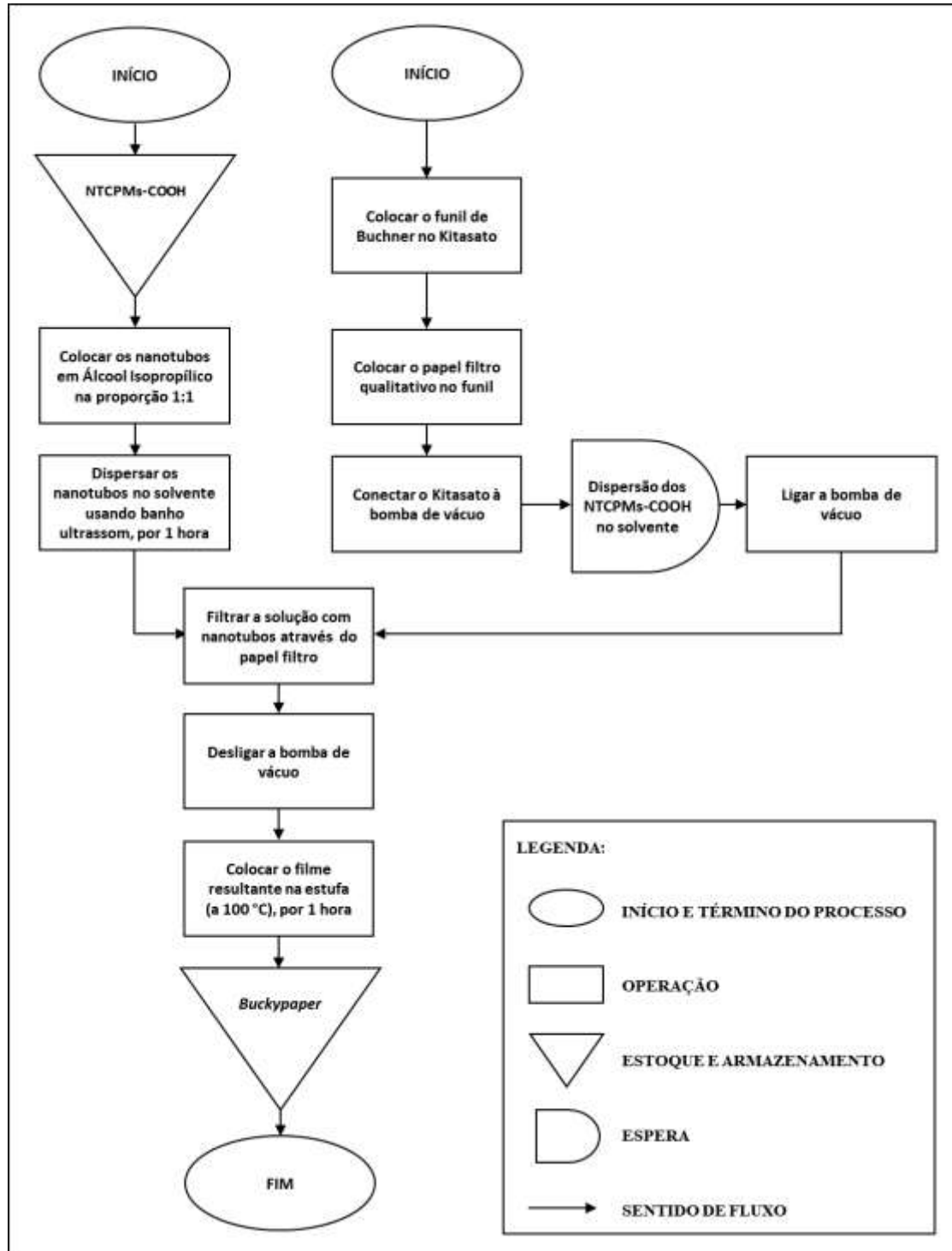


Figura III.1 - Sequência padronizada das operações adotadas nesta pesquisa durante a produção do *Buckypaper*.



## ANEXO IV

### DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Tabela IV.1 - Posição, FWHM, Área e Intensidade dos picos Raman obtidos a partir das deconvoluções de Lorentz para as amostras de floco e BP de NTCPMs-COOH.

<b>Floco</b>	<b>D''</b>	<b>D<sub>LA</sub></b>	<b>D<sub>E</sub></b>	<b>D<sub>D</sub></b>	<b>D<sub>LO</sub></b>	<b>D<sub>C</sub></b>	<b>G<sub>BWF</sub></b>	<b>G<sub>int</sub></b>	<b>G<sub>ext</sub></b>	<b>D'</b>
<b>Posição</b>	-	1306	1335	1351	1375	1430	1555	1571	1584	1611
<b>FWHM</b>		33	33	39	42	109	31	31	29	28
<b>Área</b>		1633	10387	34400	3388	6343	-	20423	15927	11033
<b>Intensidade</b>		30	199	557	50	37	52	418	342	245
<b>BP</b>	<b>D''</b>	<b>D<sub>LA</sub></b>	<b>D<sub>E</sub></b>	<b>D<sub>D</sub></b>	<b>D<sub>LO</sub></b>	<b>D<sub>C</sub></b>	<b>G<sub>BWF</sub></b>	<b>G<sub>int</sub></b>	<b>G<sub>ext</sub></b>	<b>D'</b>
<b>Posição</b>	1133	1285	1349	1355	1395	1485	1566	1581	1601	1620
<b>FWHM</b>	81	115	55	39	82	90	27	31	32	23
<b>Área</b>	10129	25304	116463	52334	29197	23219	-	96786	35020	26872
<b>Intensidade</b>	78	139	1345	844	224	164	647	1954	695	724

## ANEXO V

### DADOS EXPERIMENTAIS DO TESTE DE SENSITIVIDADE TÉRMICA DO BUCKYPAPER EM AMBIENTE OUTDOOR

Tabela V.1 - Dados experimentais de resistência elétrica e temperatura utilizados para calcular o coeficiente de temperatura da resistência elétrica.

<b>R<sub>0</sub> (kΩ)</b>	<b>T<sub>0</sub> (°C)</b>	<b>R (kΩ)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>β (°C<sup>-1</sup>)</b>
0,92	27	0,82	30,60	-0,029
0,92	27	0,82	30,50	-0,030
0,92	27	0,81	33,50	-0,018
0,92	27	0,79	35,90	-0,016
0,92	27	0,78	37,90	-0,014
0,92	27	0,77	39,80	-0,013
0,92	27	0,76	42,10	-0,011
0,92	27	0,76	44,00	-0,010
0,92	27	0,76	45,80	-0,009
0,92	27	0,75	47,50	-0,009
0,92	27	0,75	49,10	-0,008
0,92	27	0,8	30,50	-0,036
0,92	27	0,79	33,50	-0,021
0,92	27	0,77	35,80	-0,018
0,92	27	0,76	37,60	-0,016
0,92	27	0,76	39,40	-0,014
0,92	27	0,75	42,10	-0,012
0,92	27	0,75	43,10	-0,011
0,92	27	0,74	45,00	-0,011
0,92	27	0,74	46,70	-0,010
0,92	27	0,73	48,20	-0,010
0,92	27	0,73	49,80	-0,009
0,92	27	0,73	49,90	-0,009
0,92	27	0,79	30,20	-0,042
0,92	27	0,77	33,00	-0,027
0,92	27	0,76	35,80	-0,019
0,92	27	0,75	37,60	-0,017
0,92	27	0,75	39,40	-0,015
0,92	27	0,74	41,40	-0,013
0,92	27	0,73	43,50	-0,012
0,92	27	0,74	45,20	-0,011
0,92	27	0,73	47,00	-0,010
0,92	27	0,72	48,60	-0,010
0,92	27	0,73	48,70	-0,009
			<b>Média</b>	<b>-0,016</b>

Research Article

## Thermoelectric Effect of Buckypaper/Copper Assembly

Paula Fabiola Pantoja Pinheiro,<sup>1</sup> Luiza de Marilac Pantoja Ferreira,<sup>1</sup>  
Fabricio Augusto dos Santos Rodrigues,<sup>1,2</sup> José Carlos da Silva Oliveira,<sup>3</sup>  
Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez,<sup>4</sup> Mário Edson Santos de Sousa,<sup>1</sup>  
and Marcos Allan Leite dos Reis<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 68440-000 Abaetetuba, PA, Brazil

<sup>2</sup>PRODERNA, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

<sup>3</sup>Centro de Ciências Biológicas e da Natureza, Universidade Federal do Acre, 699209-00 Rio Branco, AC, Brazil

<sup>4</sup>BRONORTE, Universidade Federal do Acre, 699159-00 Rio Branco, AC, Brazil

Correspondence should be addressed to Mário Edson Santos de Sousa; [mariofisicaedson@gmail.com](mailto:mariofisicaedson@gmail.com)

Received 1 June 2019; Accepted 17 September 2019; Published 13 October 2019

Academic Editor: Marco Rossi

Copyright © 2019 Paula Fabiola Pantoja Pinheiro et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Carbon nanotubes (CNTs) exhibit excellent electrical and thermal properties that have been used in several device assemblies, such as electrode sheets made from an aggregate of CNTs, also called as buckypaper (BP). Despite that, the properties of single CNTs are reduced when randomly assembled to form a BP. In this way, this study investigated the thermoelectric effect of a BP electrode assembled on a copper electrode with an active area of 4.0 cm<sup>2</sup>. The micrographs were obtained by scanning electron microscopy and show morphology agglomerated of multiwalled CNTs, which permeated into the filter paper, forming a thickness of 67.33 μm. Moreover, *indoor/outdoor* tests were performed approaching the BP electrode from a heat source. Thus, the electrical responses in function of temperature variation show maximum thermovoltages of 9.0 mV and 40.73 mV from *indoor* and *outdoor* tests, respectively. Finally, an average Seebeck coefficient for the BP/copper electrodes array of 35.34 ± 6.0 mV/K was estimated from 298 to 304 K. These findings suggest that this assembly will be easily applied in thermoelectric device concepts.

### 1. Introduction

Thermoelectric technology is based on a semiconductor junction with p-type and n-type material between a hot and cold side for power conversion. In general, semiconductor materials such as Si, GaAs, and CdS show Seebeck coefficient (thermoelectric power) and photoresponse under heating [1–3]. Nowadays, the BiTe elements are used as commercial Seebeck material, and it displays a thermoelectric power of 570 μV/K achieved with a working temperature up to 573 K in the hot side [4].

On the other hand, thermal, electrical, and optical properties of CNTs attract the attention of industry to applications in electronic devices, such as sensors [5–8], power sources [9–12], and batteries [13–15]. Many studies have shown that the one-dimensional structure of CNTs is helpful to ballistic transport, where thermal conductivity is governed

by phonons and a synergetic interaction occurs between electron and phonons [16–18]. Thus, Yang et al. report that the multiwalled CNTs (MWCNTs) show an electric conductivity around 1.6–5 × 10<sup>3</sup> S/m at 300 K [18]. In this sense, Kim et al. show that an individual MWCNT, in the same temperature, presents a significant thermal conductivity of 3000 W/mK [19], which is much greater than copper [20]. Moreover, single MWCNT displays a thermoelectric power (TP) of 80 μV/K [19], while for the other type, MWNTC bulk materials, the TP was obtained at a valor of 8.0 to 20 μV/K, with a temperature variation of 328 to 958 K, respectively [21].

Research has shown that thermoelectric materials and efficient designs are very important for converting waste heat into electrical energy [22]. Thermo-electrochemical cells based on BP of MWCNTs electrodes has been used in redox processes because of their high electrical conductivity and superficial area, in which the Seebeck coefficient corresponds

to 1.4 mV/K [10]. Similar result was obtained in another study, but using CNT aerogel sheet as a thermoelectric material into the electrochemical cell [12]. In other aspects, different designs could be applied to improve the performance of power devices, i.e., the integration of vertically aligned MWCNT absorbers in solar thermophotovoltaic devices shows a highest conversion efficiency of 3.2%, which was three times bigger than similar devices [11]. In common with all of them was the application of BP based on random or oriented MWCNTs with/without framework support for increasing the TP. These studies clearly show that the assembly is very important in thermoelectric generations.

In our study, a thermoelectric device was designed based on the BP electrode as hot side and copper electrode as cold side, as shown in Figures 1(a)–1(c). The BP was manufactured with MWCNTs impregnated into cellulose fibers, which act as absorbers of waste heat. This BP/copper sandwich capacitor configuration was tested *indoor/outdoor* under variation of temperature, and a TP was measured from 298 K to 304 K.

## 2. Experimental Details

**2.1. Thermocell Manufacturing Process.** Functionalized MWCNTs with a purity of 99.80% were dispersed in isopropyl alcohol (1.0 g/L) under 40 kHz for 60 min at room temperature. After that, the alcohol was removed by filtration using filter paper (grammage of 80 g/m<sup>2</sup>, diameter of 18.5 cm, and pore size of 14 μm) and kitsato flask under vacuum, as shown in Figure 2. To remove the solvent completely and obtain a dried BP, the material was placed in an oven for 1 h at 100°C.

The BP was assembled on the copper electrode and joined both with polyvinyl alcohol (PVA). Thus, the BP was configured as the positive electrode, while the copper electrode as the negative electrode with an active area of 4.0 cm<sup>2</sup>. At the end, a DC voltage of 2.0 V for 30 minutes was applied in the device in order to obtain the orientation of a dipole moment in the dielectric layer between BP and copper electrodes. Before thermoelectric tests, the device was completely discharged to avoid residual voltage on the measurement records.

**2.2. Morphological Characterization and Thermoelectric Tests.** The morphology of the top view and cross-section view of BP was characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a VEGA3 SB-TESCAN at 20 kV. The SEM micrographs were performed by secondary electron mode with work distances of 5.40 mm and 7.63 mm. For electric measurements under variation of temperature, the voltage of the thermocell was measured via two-point method by digital multimeter ET-2232 MINIPA and connected to computer via USB port. The temperatures were collected with a TD-955 infrared thermometer.

The thermoelectric tests occurred inside/outside the laboratory at room temperature without/with approach of flame as heat source, i.e., namely as *indoor/outdoor* tests, respectively. In the *outdoor* test, the flame was placed at a distance of 100 cm and 20 cm from the BP electrode of the

thermocell. The average TP was obtained through the infrared radiation emission from a power lamp of 250 W above the BP electrode at a distance of 20 cm.

## 3. Results and Discussion

Figure 3 shows the SEM micrographs of the BP in top view and cross-section view. Random spread MWCNTs has been observed on the filter paper in Figure 3(a), where agglomerated CNTs can be seen at the top. In Figure 3(b), the CNTs permeated almost 40% (64.33 μm) of the BP with a thickness of 174.94 μm, i.e., the CNTs were impregnated into filter paper to forming a support framework. Therefore, the type of paper is an important variable that determines the final morphology obtained from BP. For instance, Reis et al. reported a BP produced on commercial paper as support, but that happened differently in our case, the CNTs were absorbed only in the surface because of the absence of porosity [23].

In the *indoor* test, the thermocell was subject to a room temperature of 30 ± 1.15°C, and it showed a thermovoltage of 7.2 to 9.0 mV, as shown in Figure 4. Note that the variation of the voltage was linearly dependent of the temperature. Moreover, when the heat source approached the front of BP electrode of the thermocell from 100 cm (i) to 20 cm (ii), then the voltage increased to approximately 4.0 mV. On the other hand, the voltage increased around 28 mV when the distance was 20 cm, but the temperature of the heat source increases from 80°C (iii) to 170°C (iv), and the voltage achieved a maximum of 40.73 mV. Similar results were reported by Koukkin et al., where the variation of the thermal radiation emitted from a heat source was correlated to peaks of the thermovoltages [24]. This phenomenon is explained by high-infrared absorption capacity of the CNTs, which cause a radiation trapping with multiple internal reflections into the array [25].

Figure 5 shows thermoelectric parameters extracted from the thermocell device under room temperature (stage I) and heating (stage II and III), where in Figure 5(a), the thermovoltage as a function of the difference of temperature between the BP electrode and copper electrode ( $\Delta T$  in Kelvin) remained a stable level of 64 mV in stage I, when  $\Delta T$  achieved a value of approximately 1.70 K, and the thermovoltage increased until 78 mV that corresponded to stage II, i.e., the infrared lamp was turned on, and the temperature on the BP electrode grew up from 300 K to 302 K, but after that saturation occurred (stage III), where the thermovoltage of 79 mV was remained constant. These results could be compared with usual materials applied as absorbers of waste heat, where a hot side of the BiTe elements was placed by Ag film, Si, and nanostructured black-Si, as shown in Table 1. Note that BP/copper assembly presents a thermovoltage higher than other materials and competitive data in other parameters.

The Seebeck coefficient or TP was calculated by the ratio  $\Delta V/\Delta T$  that corresponds to the interpolated curve shown in Figure 5(b). The thermocell exhibited positive TP values dominated by p-type density carriers from BP electrode, where an average TP of 42.83 ± 4.76 mV/K and 32.84 ± 4.0 mV/K were extracted at room temperature and heating, respectively.

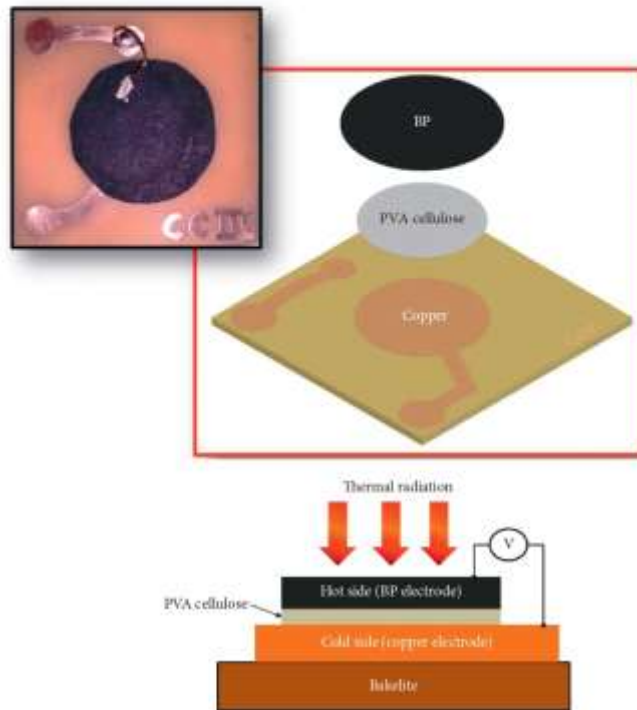


FIGURE 1: Thermocell designed as a sandwich capacitor, where the BP electrode can be seen in top view (a), the scheme shows the parts of device in perspective (b) and set up used in thermoelectric characterizations (c).



FIGURE 2: Manufacturing process of the BP by vacuum filtration.

These results were much greater than the TP of 1.4 mV/K obtained from thermo-electrochemical cells reported by Hu et al. [10] and Im et al. [12]. This happened because the dielectric layer of PVA-cellulose between the BP electrode and

copper electrode helped to charge accumulation. Thus, the BP/copper assembly operated as a sandwich capacitor when a thermal excitation promoted the increase of the density carries and consequently the increase of the thermovoltage.

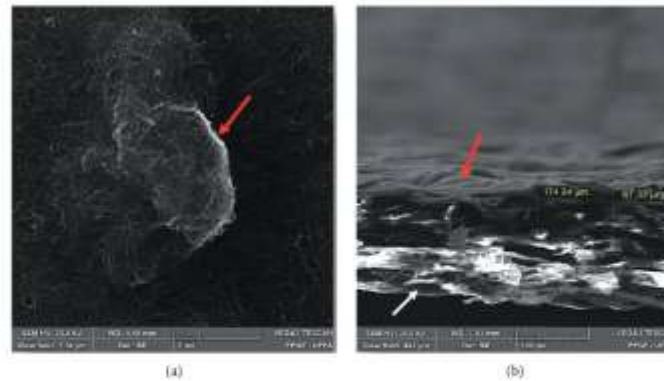


FIGURE 3: SEM micrographs of the BP electrode, where the top view shows aggregated MWCNTs (a) and cross-sectional view exhibits MWCNTs (red arrow) impregnate into the cellulose of filter paper (white arrow) (b).

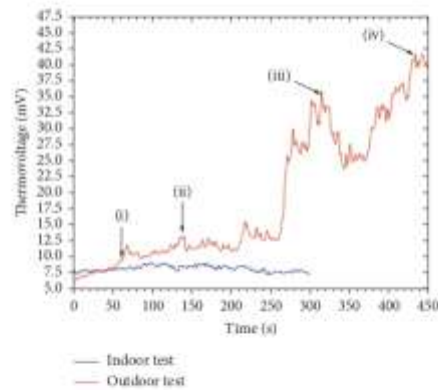


FIGURE 4: Indoor/outdoor tests show thermoelectric responses of thermocell under room temperature and heating with heat source in real conditions.

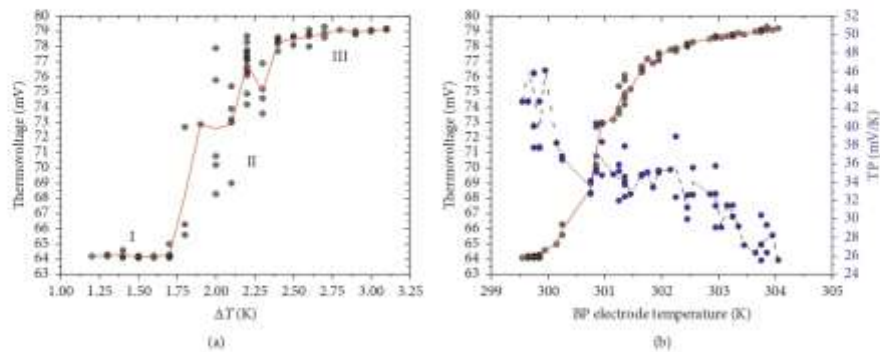


FIGURE 5: Temperature dependence of voltage (a) and thermoelectric power of the thermocell (b). The values were extracted from device under room temperature and heating with infrared lamp.

TABLE 1: Comparison of thermoelectric properties of usual/nano materials.

Material	$\Delta T$ (K)	Thermovoltage (mV)	TP (mV/K)
BiTe*	120	-68.40	-0.57
Black-Si**	1.25	40	32
Si**	0.90	25	27.77
Ag film**	<0.20	<4.0	<20
This work	3.00	79	26.33

\*Commercial Seebeck element (TEPI-1264-1.5, Nihon Techno Ltd.)

\*\*Absorbers on hot junction of the commercial Seebeck element [4].

#### 4. Conclusion

In summary, we reported the fabrication of a thermocell based on BP/copper assembly, where the BP electrode was used as an absorber of thermal radiation and a layer of PVA-cellulose as a dielectric between BP and copper electrodes. This configuration behaved as a sandwich capacitor, in which the absorber concentrated thermal energy acted as the hot side while the copper electrode was the cold side. The interesting assembly helps to pave the way for new designs of thermoelectric devices, where the carbon nanomaterials performing a double function, i.e., as absorbers of waste heat and as a charge supply layer. Therefore, the total average TP of  $35.34 \pm 6.0$  mV/K was estimated from 298 to 304 K. Moreover, indoor/outdoor tests were performed in order to investigate the thermoelectric responses of the thermocell under controlled/real conditions and show thermovoltages of 9.0 mV at room temperature and 40.73 mV in front of the flame. Our results indicate that the BP/copper assembly could be applied in new concepts of thermoelectric devices, such as low-cost fire sensors or thermocells.

#### Data Availability

Any data and information used to support the findings of this study will be provided by the corresponding author upon request.

#### Conflicts of Interest

The authors declare that there are no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

#### Acknowledgments

Paula F. P. Pinheiro and Luiza M. P. Ferreira would like to express heartfelt thanks to the PROPESP/UFPA (PIBIC fellowship and article charge) for providing financial support. The authors acknowledge the LABNANO-AMAZON/UFPA network for the support to the facilities used in this work.

#### References

- [1] J. G. Harper, H. E. Matthews, and R. H. Bube, "Photo-thermoelectric effects in semiconductors: n- and p-type silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 2, pp. 765-770, 1970.
- [2] J. G. Harper, H. E. Matthews, and R. H. Bube, "Two-carrier photothermoelectric effects in GaAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 7, pp. 3182-3184, 1970.
- [3] C. H. Wu and R. H. Bube, "Thermoelectric and photothermoelectric effects in semiconductors: cadmium sulfide films," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 2, pp. 648-660, 1974.
- [4] R. Komatsu, A. Balčytis, G. Seniutinas, T. Yamamura, Y. Nishijima, and S. Juodkazi, "Plasmonic photo-thermoelectric energy converter with black-Si absorber," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 72-77, 2015.
- [5] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, and A. M. Rao, "Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 24, pp. 4632-4634, 2002.
- [6] K. Besteman, J.-O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, and C. Dekker, "Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors," *Nano Letters*, vol. 3, no. 6, pp. 727-730, 2003.
- [7] Y. Lin, F. Lu, Y. Tu, and Z. Ren, "Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles," *Nano Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 191-195, 2004.
- [8] S. Mohanty and A. Misra, "Carbon nanotube based multi-functional flame sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 192, pp. 594-600, 2014.
- [9] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee et al., "Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 23, Article ID 233506, 2006.
- [10] R. Hu, B. A. Cola, N. Haram et al., "Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermo-electrochemical cell," *Nano Letters*, vol. 10, no. 3, pp. 838-846, 2010.
- [11] A. Lenert, D. M. Bierman, Y. Nam et al., "A nanophotonic solar thermophotovoltaic device," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 2, pp. 126-130, 2014.
- [12] H. Im, T. Kim, H. Song et al., "High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes," *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, pp. 1-9, 2016.
- [13] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin, "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 15, pp. 2421-2423, 2000.
- [14] E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, "Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 1, pp. 112-114, 2002.
- [15] M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui, and G. Gruner, "Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1872-1876, 2009.
- [16] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. D. Heer, "Carbon nanotube quantum resistors," *Science*, vol. 280, no. 5370, pp. 1744-1746, 1998.
- [17] E. Brown, L. Hao, J. C. Gallop, and J. C. Macfarlane, "Ballistic thermal and electrical conductance measurements on individual multiwall carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 2, Article ID 023107, 2005.
- [18] D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen et al., "Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 66, no. 16, Article ID 165440, 2002.
- [19] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 21, Article ID 215502, 2001.
- [20] K. Chu, H. Guo, C. Jia et al., "Thermal properties of carbon nanotube-copper composites for thermal management applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 5, pp. 868-874, 2010.

- [21] H.-L. Zhang, J.-F. Li, B.-P. Zhang, K.-F. Yao, W.-S. Liu, and H. Wang, "Electrical and thermal properties of carbon nanotube bulk materials: experimental studies for the 328–958 K temperature range," *Physical Review B*, vol. 75, no. 20, Article ID 205407, 2007.
- [22] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, and J. Zou, "Nanostructured thermoelectric materials: current research and future challenge," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 6, pp. 535–549, 2012.
- [23] M. A. L. D. Reis, A. F. Saraiva, M. F. G. Vieira, and J. D. Nero, "Study of ink paper sensor based on aluminum/carbon nanotubes agglomerated nanocomposites," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, no. 9, pp. 6955–6960, 2012.
- [24] N. Kouklin, M. Tzolov, D. Straus, A. Yin, and J. M. Xu, "Infrared absorption properties of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 19, pp. 4463–4465, 2004.
- [25] V. J. Gokhale, O. A. Shenderova, G. E. McGuire, and M. Rais-Zadeh, "Infrared absorption properties of carbon nanotube/nanodiamond based thin film coatings," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 23, no. 1, pp. 191–197, 2014.