

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação



**DESENVOLVIMENTO DE FILAMENTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO
PREENCHIDOS COM PONTOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO EM MECHANICAL
ENERGY HARVESTERS**

Anna Luiza Lopes da Silva

Pelotas, 2025

Anna Luiza Lopes da Silva

Desenvolvimento de Filamentos de Nanotubos de Carbono Preenchidos com Pontos Quânticos para Aplicação em Mechanical Energy Harvesters

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Alice Gonçalves Osório

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S586d Silva, Anna Luiza Lopes da

Desenvolvimento de filamentos de nanotubos de carbono preenchidos com pontos quânticos para aplicação em Mechanical Energy Harvesters [recurso eletrônico] / Anna Luiza Lopes da Silva ; Alice Gonçalves Osório, orientadora. — Pelotas, 2025.
59 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Nanotubos de carbono. 2. Desempenho. 3. Pontos quânticos. 4. MEH. I. Osório, Alice Gonçalves, orient. II. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Simone Godinho Maisonave CRB: 10/1733

Anna Luiza Lopes da Silva

Desenvolvimento de Filamentos de Nanotubos de Carbono Preenchidos com Pontos Quânticos para Aplicação em Mechanical Energy Harvesters

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 30/06/2025

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Alice Gonçalves Osório (Orientadora)
Doutora em Engenharia, Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dra. Fernanda Mazuco Clain
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Sabir Khan
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Prof. Dr. Fernando Machado Machado (suplente)
Doutor em Engenharia, Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

SILVA, Anna Luiza Lopes da. DESENVOLVIMENTO DE FILAMENTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO PREENCHIDOS COM PONTOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO EM MECHANICAL ENERGY HARVESTERS. Orientadora: Alice Gonçalves Osório. 2025. 59 f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

A crescente demanda por tecnologias sustentáveis impulsiona o desenvolvimento de dispositivos capazes de converter energia mecânica em elétrica, como os *mechanical energy harvesters* (MEH). Entre os materiais promissores para essa aplicação, os filamentos de nanotubos de carbono (f-NTC) se destacam por sua alta condutividade elétrica, resistência mecânica, estabilidade química e grande área superficial. Para ampliar seu desempenho, a incorporação de pontos quânticos de grafeno (GQDs) surge como alternativa viável, graças às suas propriedades eletrônicas e estruturais que favorecem a formação de dupla camada elétrica e o aumento da capacitância específica. Este trabalho teve como objetivo produzir f-NTCs com diferentes proporções de GQDs e avaliar suas propriedades eletroquímicas, mecânicas e elétricas. Os GQDs foram sintetizados por método hidrotérmico a partir de ácido cítrico e ureia (1:2 e 1:3), caracterizados e aplicados aos filamentos em volumes de 0,5, 1,0 e 1,5 mL. Um aparato laboratorial foi desenvolvido para fabricar os f-NTCs puros e com GQDs, utilizando floresta de nanotubos de carbono, deposição por aerógrafo e torção controlada. As análises morfológicas revelaram filamentos uniformes e helicoidais. A voltametria cíclica indicou comportamento típico de dupla camada elétrica, sem picos redox. A capacitância específica aumentou com a presença dos GQDs, atingindo 9,58 F/g para 1,5 mL de GQD 1:2, comparado a 1,03 F/g do f-NTC puro, devido à maior área superficial ativa e presença de grupos funcionais oxigenados. Mecanicamente, os filamentos mantiveram a resistência, com algumas formulações apresentando melhora. Ensaio elétricos mostraram que baixas concentrações de GQDs aumentaram a condutividade, enquanto altas concentrações causaram aglomeração e redução de desempenho. A incorporação de GQDs em f-NTCs mostra-se promissora para aplicações em MEH, combinando desempenho eletroquímico, integridade mecânica e flexibilidade.

Palavras-chaves: nanotubos de carbono, pontos quânticos, MEH, desempenho.

ABSTRACT

SILVA, Anna Luiza Lopes da. DEVELOPMENT OF CARBON NANOTUBE YARNS FILLED WITH QUANTUM DOTS FOR APPLICATION IN MECHANICAL ENERGY HARVESTERS Advisor: Alice Gonçalves Osório. 2025. 58 f. Master's Dissertation in Materials Science and Engineering – Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

The growing demand for sustainable technologies is driving the development of devices capable of converting mechanical energy into electrical energy, known as mechanical energy harvesters. Among the promising materials for this application, carbon nanotube filaments (f-CNTs) stand out due to their high electrical conductivity, mechanical strength, chemical stability, and large surface area. To enhance their performance, the incorporation of graphene quantum dots (GQDs) emerges as a viable alternative, as these nanoparticles offer favorable electronic and structural properties for electric double-layer formation and increased specific capacitance. This work aimed to produce f-CNTs with different proportions of GQDs and evaluate their electrochemical, mechanical, and electrical properties. GQDs were synthesized via a hydrothermal method using citric acid and urea (ratios 1:2 and 1:3) and applied to the filaments in volumes of 0.5, 1.0, and 1.5 mL. A custom lab setup was developed to fabricate pure and GQD-modified f-CNTs, using carbon nanotube forest, airbrush deposition, and controlled filament twisting. Morphological analyses revealed uniform, helically structured filaments. Cyclic voltammetry indicated typical electric double-layer behavior, with symmetric curves and no redox peaks. Specific capacitance increased with the presence of GQDs, reaching 9.58 F/g for 1.5 mL of GQD 1:2, compared to 1.03 F/g for the pure f-CNT, due to increased active surface area and the presence of oxygen-containing functional groups. Mechanically, the filaments maintained their strength, with some formulations showing slight improvement. Electrical tests showed that low GQD concentrations enhanced conductivity, while higher concentrations led to aggregation and reduced performance. The incorporation of GQDs into f-CNTs shows great potential for improving the performance of materials used in MEH, maintaining mechanical integrity while enabling flexible and sustainable applications.

Keywords: carbon nanotubes, quantum dots, MEH, performance.

Lista de Figuras

Figura 01	Nanotubo de Carbono a partir de uma folha de grafeno.....	14
Figura 02	Representação de nanotubo de parede múltipla.....	14
Figura 03	Imagem de multifilamento de NTC sendo produzido a partir de uma floresta de nanotubos obtida por MEV.....	15
Figura 04	(a) formação do twistron (b) célula eletroquímica.....	20
Figura 05	(a) CV f-NTC com ferritina (b) CV f-NTC com MnO ₂	22
Figura 06	Fluxograma das etapas da metodologia.....	26
Figura 07	Aparato construído para obtenção dos f-NTC.....	28
Figura 08	Simulação das etapas para obtenção dos f-NTC.....	29
Figura 09	f-NTC obtido no aparato construído.....	29
Figura 10	Torção do filamento.....	30
Figura 11	Etapas da obtenção do f-NTC/GQD.....	32
Figura 12	f-NTC pronto.....	32
Figura 13	Sistema composto por três eletrodos para os ensaios.....	34
Figura 14	Identificação dos eletrodos do sistema.....	34
Figura 15	Amostras de f-NTC nos moldes para ensaio de tração.....	36
Figura 16	Amostra de f-NTC para análise de condutividade	37
Figura 17	MEV f-NTC.....	38
Figura 18	Espectroscopia Raman de f-NTC.....	39
Figura 19	Espectro Raman dos GQDs sintetizados.....	40
Figura 20	Espectro UV-vis dos GQDs.....	40
Figura 21	Potencial zeta medido para os GQDs sintetizados na proporção (a) 1:2 e (b) 1:3.....	41
Figura 22	Espectros de FL dos GQDs excitados por diversos comprimentos de onda, sintetizados nas proporções (a) 1:2 e (b) 1:3.....	42
Figura 23	Curva CV de f-NTC e f-NTC/GQD para comparação de desempenho.....	43
Figura 24	Comparação de curvas CV para determinação do melhor desempenho.....	44
Figura 25	Ensaio de resistência à tração.....	47

Lista de Tabelas

Tabela 1	Comparação da capacitância específica dos f-NTC puro e com GQD.....	39
Tabela 2	Resultados do ensaio de resistência à tração.....	41
Tabela 3	Resultados da análise de condutividade.....	42

Sumário

1. Introdução.....	9
2. Objetivos.....	11
3. Revisão Bibliográfica.....	12
3.1. <i>Energy Harvesters</i>	12
3.2. Nanotubos de Carbono.....	13
3.2.1. Filamentos de nanotubo de carbono.....	16
3.2.2. Utilização dos NTCs em dispositivos de conversão de energia.....	17
3.2.3. Aumento do desempenho dos dispositivos de colheita de energia.....	21
3.3. Pontos Quânticos de Grafeno.....	23
4. Metodologia.....	26
4.1. Construção do aparato em escala laboratorial para obter o f-NTC.....	26
4.2. Desenvolvimento de metodologia para obtenção dos f-NTCs puros e com material hóspede.....	28
4.3. Obtenção e caracterização dos pontos quânticos de grafeno (GQD)	32
4.4. Ensaios eletroquímicos.....	33
4.5. Ensaio de Tração.....	35
4.6. Análise de Condutividade dos f-NTC.....	36
5. Resultados.....	38
5.1. Caracterização dos f-NTCs e dos GQDs.....	38
5.1.1. Caracterização dos f-NTCS.....	38
5.1.2. Caracterização dos GQDs.....	39
5.2. Avaliação de desempenho por análises eletroquímicas.....	42
5.3. Ensaio de Tração.....	46
5.4. Análise de Condutividade dos f-NTC	48
6. Conclusão.....	50
7. Trabalhos Futuros.....	51
8. Referências.....	52

1. INTRODUÇÃO

Segundo a IEA (Agência Internacional de Energia), o mundo tem uma geração de energia elétrica próxima de 25.721 TWh, que tende a aumentar com o desenvolvimento de um cotidiano voltado para a tecnologia. Nesse contexto, a geração de energia figura entre as questões mais prementes, sendo motivo de preocupação para toda a população global [1]. Além da energia, a preocupação com o meio ambiente e a sustentabilidade aumentou [2]. Essa preocupação se deve ao aumento da poluição e ao aumento da emissão de gases do efeito estufa (GEEs), que causam o aquecimento global. Segundo o estudo da *Carbon Brief* do Reino Unido de 2021 e o Sistema de Estimativa de Emissões e Remoções de Gases do Efeito Estufa (SEEG), o Brasil ocupa o quinto lugar entre os maiores emissores de GEEs, ficando atrás apenas de China, Estados Unidos, Rússia e Índia. Mesmo que o efeito estufa seja um fenômeno natural sendo causado por gases como gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄), algumas atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis, aumenta a concentração desses gases causando o aquecimento global [3]. Os esforços foram muitos nos últimos cinquenta anos para diminuir a dependência de combustíveis fósseis e isso tem motivado o desenvolvimento de muitas fontes de energia verde, como energia solar e eólica, que despertam interesse tanto na indústria quanto na academia, ou seja, na sociedade como um todo [4]. Além disso, o desenvolvimento de dispositivos portáteis tem demandado o desenvolvimento de dispositivos autossustentáveis, que funcionam em qualquer localização.

Nessa busca por fontes de energia de baixo carbono e as alternativas para compensar a intermitência de fontes com sol e vento, os *energy harvesters* ganham destaque. São dispositivos que captam energia vindo dessas fontes ou a partir de outros estímulos, como estímulo mecânico ou térmico, e as transformam em energia elétrica [5]. Os *mechanical energy harvesters* (MEH) são dispositivos capazes de gerar energia elétrica a partir de um estímulo mecânico. São interessantes para várias aplicações, como sensores sem fio autoalimentados, extração de energia de ondas do mar, sistemas de monitoramento de saúde humana e de rastreamento [6]. Buscando o desenvolvimento desses geradores mecânicos de energia, diversas pesquisas têm sido realizadas e o uso de nanomateriais, especialmente aqueles a base de carbono, tem mostrado aplicações promissoras para sua produção [7]. Como exemplo tem-se os nanotubos de carbono (NTCs), que apresentam propriedades que os enquadram como um material de grande interesse no campo dos *mechanical energy harvesters* (MEH), pois para aplicação em

coleta de energia o material deve ser leve, quimicamente e mecanicamente estável, ter boa condutividade, flexibilidade, porosidade ou transparência, propriedades apresentadas nos nanotubos de carbono [4].

O desempenho dos dispositivos de colheita de energia mecânica já desenvolvidos é satisfatório, porém dependendo do ambiente podem ocorrer reduções drásticas de seu desempenho devido à variação do tipo e tamanho dos íons do eletrólito [8,9]. Assim para ampliar o uso desses dispositivos em diversos ambientes é interessante melhorar o desempenho na colheita de energia. Para melhorar o desempenho, podem ser adotadas duas estratégias: ampliar a variação de capacitância ou intensificar a diferença de potencial químico envolvida na eletroquímica do sistema [8]. O uso de hospedes em filamentos de NTCs (f-NTCs) visa melhorar a capacitância e a eficiência na captação de energia elétrica. Na literatura encontramos diversos materiais que já foram testados como hospedes, ferritina, óxidos metálicos e polímeros condutores [10].

Por isso, o presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de dispositivos otimizados de MEH, ou seja, colheita de energia mecânica, a partir do desenvolvimento e avaliação de f-NTC preenchidos com pontos quânticos de grafeno (do inglês, *Graphene Quantum Dots*, GQDs), que possam ser utilizados em diversas aplicações práticas. Os materiais da família do grafeno entram como uma excelente opção devido às características únicas como alta mobilidade eletrônica, flexibilidade mecânica, elevada área superficial e grupos funcionais de oxigênio. Essas características podem proporcionar maior mudança de capacitância, devido às suas interessantes propriedades elétricas associadas a elevada área superficial, o que pode aumentar a energia gerada em cada estímulo mecânico [5]. Ainda vale ressaltar que esses dispositivos são sistemas de geração de energia de baixo carbono, ou seja, uma fonte de energia renovável. Então, a busca por seu desenvolvimento é uma aliada para atingir os objetivos sustentáveis buscados atualmente.

2. OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo geral produzir filamentos de nanotubos de carbono (f-NTC) com pontos quânticos de grafeno (GQD) como material hóspede para aplicação em *mechanical energy harvesters* (MEH) e avaliar seu desempenho.

Para alcançar o objetivo proposto, será necessário obter os seguintes objetivos específicos:

- Construção de um aparato para fabricação de f-NTCs e f-NTCs/GQDs, a fim de se obter um processo reprodutível e confiável;
- Avaliar o desempenho desses filamentos quanto sua resposta mecânica e elétrica;
- Estudar a possibilidade de utilização desses f-NTCs em MEH através de técnica eletroquímica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ENERGY HARVESTERS

Energy Harvesters, ou dispositivos de colheita de energia, são pequenos dispositivos autônomos que podem coletar energias disponíveis no meio ambiente e convertê-las em energia elétrica utilizável [11]. As fontes de energia mais empregadas são a solar, a eólica, as ondas eletromagnéticas, diferenças térmicas e vibrações mecânicas [12].

Quando falamos em transição energética e a busca por fontes de energia renováveis, ou seja, de baixo carbono, porém com boa eficiência energética, os dispositivos *energy harvesters* são de grande interesse [2]. A colheita de energia é um conjunto de processos pelos quais a energia é capturada de fontes ambientais ou mecânicas, convertida em uma forma de energia utilizável e condicionada, contribuindo para o fornecimento de energia a um dispositivo de baixo consumo, por exemplo, que antes seria alimentado por pilha ou bateria [5]. Nesse contexto, insere-se uma relevante questão ambiental: a eliminação do uso de baterias configura-se como uma alternativa vantajosa, tendo em vista os impactos associados ao descarte inadequado de pilhas e baterias, que representam uma preocupação crescente em termos de contaminação ambiental e gestão de resíduos sólidos [12].

A geração de energia a partir de *mechanical energy harvesters* (MEH), ou seja, colheita mecânica de energia e a partir de *light harvesters*, ou seja, colheita de luz, tem destaque pois trata-se de uma produção de energia limpa e renovável, além de possibilitar a redução das distâncias da transmissão de energia [7]. Essas características motivam a busca de novos materiais e/ou tecnologias para esse tipo de aplicação [2]. As pesquisas nessa área cresceram bastante na última década, devido à necessidade de sistemas eletrônicos sem fio e autossustentáveis para diversas atividades humanas, que vão desde a engenharia até a medicina ou aeronáutica. [5]. As aplicações de *energy harvesters* estão junto de propriedades mecânicas aumentadas, como sensores autoalimentados, dispositivos médicos, e células solares resistentes [6].

Alguns processos de colheita de energia estudados recentemente incluem gradientes térmicos, piezoelétricos, efeitos tribológicos/eletrostáticos ou dispositivos fotovoltaicos. E a comparação entre essas diferentes tecnologias de colheita de energia pode ser realizada pela densidade de potência, uma métrica fácil e conveniente [13]. A

thermal energy harvesters (colheita de energia térmica) ou geradores termoelétricos, são dispositivos que convertem energia térmica em eletricidade, mesmo não sendo muito eficientes, estão sendo muito utilizados para pequenas aplicações devido ao tamanho compacto. São projetados para operarem com pequenas fontes de calor e pequenas diferenças de temperatura, produzindo uma tensão. Já os nanogeradores piezoelétricos, ou seja os MEH, que são dispositivos que coletam energia mecânica e a convertem em energia elétrica, foram propostos há quase uma década atrás por Wang [14], e são baseados na propriedade piezoelétrica dos materiais, que é a geração de potencial devido a uma tensão mecânica. Alguns materiais piezoelétricos conhecidos são o quartzo e o óxido de zinco. Uma configuração típica para colher energia mecânica é onde o material sofre ciclos de tensão e compressão por meio de vibrações externas ou forças de ciclo [8]. Os nanogeradores tribológicos são baseados no fenômeno eletrostático de acúmulo de carga em superfícies de materiais quando estes são friccionados, eles também foram propostos por Wang [15]. E por fim os *solar energy harvesters*, que converte energia solar em energia elétrica. As células solares são a tecnologia mais conhecida desse tipo [4].

3.2. NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (NTCs) apresentam um conjunto de propriedades que fazem com que eles se enquadrem como um material de grande interesse no campo dos *energy harvesters*, pois para aplicação em coleta de energia o material deve ser leve, quimicamente e mecanicamente estável, ter boa condutividade, flexibilidade e elevada área superficial. Propriedades, que em certa medida, estão reunidas nos NTCs. [4,16,17].

NTCs são cilindros de dimensões nanométricas, normalmente entre 0,7 e 100 nm, formados por uma rede hexagonal de carbono com hibridização sp^2 . A formatação dos nanotubos pode ser explicada de maneira mais simples pensando que o NTC é uma folha de grafeno enrolada, como na Figura 01 [18,19]. Essa estrutura eletrônica de superfície torna os NTCs um material completamente diferente de outros alótropos de carbono, como o grafite, e é responsável por propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas interessantes [20,21].

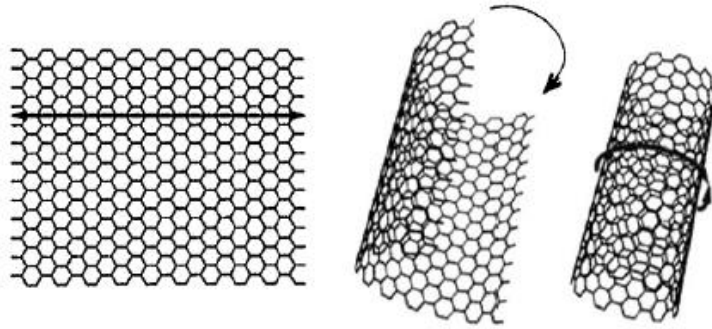


Figura 01: Nanotubo de Carbono a partir de uma folha de grafeno.

Fonte: adaptado de [18]

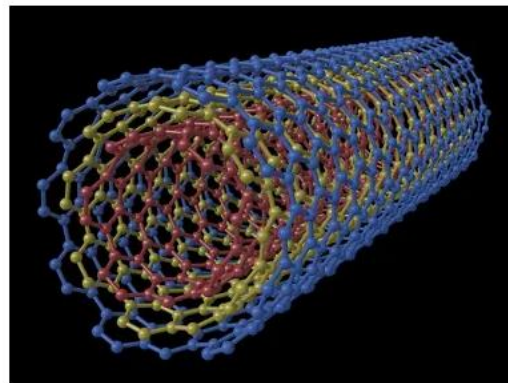


Figura 02: Representação de nanotubo de parede múltipla.

Fonte: adaptado de [22]

Uma única folha de grafeno enrolada forma um NTC de parede simples constituído por só uma camada cilíndrica de grafeno [7]. Quando é constituído por várias camadas cilíndricas concêntricas, espaçadas normalmente de 0,34 a 0,36 nm, temos um NTC de parede múltipla, como mostrado na Figura 02 [19].

Os nanotubos podem ser sintetizados a partir de 3 métodos, dois à altas temperaturas, que são descarga por arco e ablação por laser, e um a temperatura moderada, que é a deposição química em fase vapor. O método de descarga por arco e o de ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação de carbono de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza [16]. Na descarga por arco, a evaporação do carbono é feita por meio de descargas elétricas produzidas entre dois eletrodos de grafite, a fuligem que condensa após essa evaporação ocasionada pela descarga elétrica contém os nanotubos [4]. Já na ablação por laser, a evaporação do carbono é por meio de uma irradiação de um laser numa atmosfera inerte, com posterior condensação de NTCs

numa temperatura inferior. Esses são métodos de elevado consumo de energia e que geram nanotubos com necessidade de purificação, mas com boa qualidade estrutural. O método de deposição química em fase vapor (CVD) baseia-se na deposição de gases ou vapores que contenham átomos de carbono sobre um metal catalisador, como ferro, níquel e cobalto, em atmosfera inerte, gerando tanto NTC de parede simples quanto de múltiplas paredes [23]. Os NTC de múltiplas camadas gerados por esse método, sobre um substrato de elevada planicidade são chamados de florestas de nanotubos, pois os NTC crescem um ao lado do outro, lembrando uma floresta, como pode ser visualizado na Figura 03 [18].

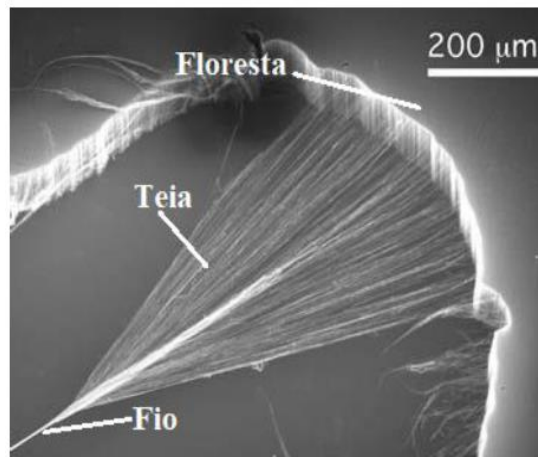


Figura 03: Imagem de multifilamento de NTC sendo produzido a partir de uma floresta de nanotubos obtida por MEV.

Fonte: adaptado de [18]

Os NTCs apresentam diâmetros nanométricos e elevada razão comprimento/diâmetro, o que faz com que esses materiais sejam classificados como estruturas quase unidimensionais com propriedades eletrônicas, ópticas e térmicas que dificilmente outros materiais apresentam. Para as propriedades mecânicas existem muitos estudos dedicados a explorá-las, como o alto módulo de elasticidade, força, flexibilidade e baixa densidade de massa [17,20]. Os NTCs apresentam a mesma estrutura presente no grafite, a ligação carbono-carbono, uma das mais fortes existentes na natureza, o que proporciona características únicas, como alta resistência mecânica, caráter metálico dependendo da quiralidade, alta condutividade elétrica e boa condutividade térmica. [18]. Por causa da alta anisotropia do grafeno as propriedades são dependentes da estrutura dos nanotubos, já que estes podem possuir diferentes quiralidades dependendo do enrolamento da folha de grafeno [4].

3.2.1 FILAMENTOS DE NANOTUBO DE CARBONO

Os NTCs individuais apresentam ótimas propriedades mecânicas e isso levantou o interesse na sua utilização em escala macroscópica, o que levou a pesquisas para o desenvolvimento de filamentos de NTC (f-NTCs) contínuos de alto desempenho, pois a alta resistência específica, a rigidez específica e a condutividade elétrica ampliam as aplicações desses filamentos, podendo ser usados como reforços para compostos de alta performance, mecânicos e biossensores, linhas de transmissão e microeletrodos [4,21].

Para essas aplicações macroscópicas são necessários macroestruturas de NTCs que mantenham as propriedades e características dos NTCs individuais além de um custo de produção viável. Assim, os principais métodos de utilização desses NTC seriam na forma de filamentos, e seus métodos de fabricação já estudados são: fiação em estado de solução, fiação em estado sólido a partir de floresta de NTCs crescidas em substrato, e fiação a partir de aerogel de NTCs formado em reator de CVD. O primeiro método citado também é conhecido como estado de solução ou molhado, enquanto os outros são referidos como estado sólido ou seco, ou *dry spinning*, em inglês [18].

Apesar de as propriedades mecânicas dos NTCs individuais serem impressionantes isso não implica que os filamentos macroscópicos de NTCs tenham as mesmas propriedades [17]. De fato, os f-NTCs apresentam propriedades inferiores às dos NTCs individuais, o que mostra a necessidade de estudos para melhoria dessas propriedades por meio do controle do comprimento, diâmetros e espessura da parede do NTC, densidade de empacotamento e alinhamento do multifilamento [16]. Os fatores que afetam as propriedades mecânicas dos f-NTCs variam com a escala de comprimento. Na escala nanométrica, os fatores a serem considerados são as propriedades dos NTCs individuais e parâmetros estruturais como o diâmetro do tubo, a espessura da parede, o comprimento e a ondulação do tubo. Na microescala, os fatores são o arranjo e o emaranhamento dos nanotubos. Já na macroescala, o ângulo de torção do filamento e o diâmetro do mesmo são os fatores que mais influenciam nas suas propriedades. A maioria dos fatores é vulnerável à parâmetros relacionados ao processamento dos NTCs individuais, síntese e fiação [18].

As propriedades mecânicas dos f-NTCs variam de acordo com o método de fabricação. Para os filamentos fabricados por métodos *dry spinning*, na literatura são encontrados valores para o módulo de elasticidade, entre 1,3 GPa e 330 GPa [35, 36,

37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 67], a resistência à tração de 20 a 3300 MPa [37, 38, 40, 41, 43, 45, 47, 50] e a deformação na ruptura de 2% a 60% [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. Já para os f-NTCs fabricados pelo processo de aerogel encontra-se valores de módulos de elasticidade entre 9 a 91 GPa [51, 52, 53, 54], resistência à tração de 400 a 4340 MPa [51,52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65] e a deformação na ruptura de 3% a 17% [51,52, 54, 55, 57, 59, 60, 63, 65]. Já para a condutividade elétrica, encontra-se valores em torno de 0,0065 S/m para uma temperatura de síntese de 800°C, 0,0508 S/m para 900°C e 0,1673 S/m para 1000°C. O que indica que temperatura mais alta resulta em um filamento de melhor condutividade elétrica [24, 68]. Já para Zhao *et al* [69] os f-NTCs dopados com iodo tem uma condutividade elétrica máxima de aproximadamente 1×10^7 S/m, que é comparável com a do cobre de $5,96 \times 10^7$.

Jo e Kim (2025) investigaram a influência do ângulo de torção e do diâmetro nas propriedades mecânicas e elétricas. A resistência à tração foi testada para fios NTC no ângulo de torção na faixa de 18° a 80°, e à medida que o ângulo de torção diminuiu, de 80° para 24°, a resistência à tração aumentou de 86 para 580MPa. Porém, uma maior redução do ângulo de torção, menor que 24°, apresentou redução da resistência à tração, provavelmente devido a rearranjos estruturais que causam vazios, que conseqüentemente interrompem a transmissão de forças de tração, reduzindo a resistência à fratura. Já a resistividade tendeu a aumentar conforme o ângulo de torção aumentou, para ângulos baixos (10° a 30°), a resistividade permaneceu estável, porém para ângulos altos (60° a 80°) a resistividade teve um aumento significativo, saindo de 2,93 mΩ/cm para 7,22 mΩ/cm. Já a condutividade específica sofreu uma redução com o aumento do ângulo de torção, diminuindo de 525 Scm²/g para 140 Scm²/g no ângulo de 80° [25].

3.2.2 UTILIZAÇÃO DOS NTCS EM DISPOSITIVOS DE CONVERSÃO DE ENERGIA

Os f-NTC têm grande potencial na conversão e armazenamento de energia devido às suas propriedades únicas, como alta condutividade elétrica, grande área superficial, estabilidade química e mecânica, além de excelente mobilidade eletrônica [11].

Os f-NTCs são amplamente usados como eletrodos em supercapacitores eletroquímicos, pois sua elevada área superficial permite um grande acúmulo de cargas

por adsorção eletrostática [21,26]. Além disso, quando combinados com materiais pseudocapacitivos (como pontos quânticos de óxidos metálicos ou polímeros condutores), eles podem aumentar a capacitância específica, melhorando o desempenho do dispositivo. Também são promissores para geração termoelétrica, convertendo calor desperdiçado em eletricidade. Sua alta condutividade elétrica combinada com condutividade térmica (quando projetados adequadamente) permite aumentar o fator de mérito termoelétrico (ZT), melhorando a eficiência na conversão de calor em eletricidade [11].

No estudo de Doner et al. (2023), investigou-se a geração de energia elétrica por meio de ondas termoelétricas (thermopower waves, TWs), utilizando fios de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) incorporados a álcool polivinílico (PVA) como material suporte polimérico. O PVA atua como uma matriz polimérica estabilizadora e moldável, para dar forma aos fios e estabilizar a dispersão dos nanotubos, formando filamentos contínuos e flexíveis por meio de um processo de fiação úmida. Os NTCPMs, por sua vez, são o material condutor e termogerador, responsável pela propagação da onda térmica e pela conversão do calor gerado em eletricidade pelo efeito Seebeck. A geração de energia ocorre via efeito Seebeck, que consiste na criação de uma diferença de potencial elétrico (ΔV) em um material condutor devido a uma diferença de temperatura (ΔT) entre suas extremidades. Essa diferença de potencial é expressa pela razão $\Delta V/\Delta T$, onde o coeficiente Seebeck (S) depende diretamente das propriedades termoelétricas do material, como condutividades térmica e elétrica, além da temperatura absoluta. Assim, à medida que a onda de calor gerada pela combustão percorre os fios de NTCPMs, cria-se um gradiente térmico que resulta em uma tensão elétrica detectável. Foram utilizados diferentes combustíveis líquidos (ácido fórmico e metanol) e sólidos (sacarose e nitrato de potássio) para induzir a combustão, sendo esta necessária para iniciar a propagação da onda térmica. Para melhorar a eficiência da geração elétrica, foram adicionados catalisadores diretamente aos fios condutores, ou seja, misturados na solução de NTCPM-PVA antes da fiação. Entre os catalisadores testados, destacam-se o ácido úrico e o tungstato de sódio dihidratado (STD), este último demonstrando o melhor desempenho. Sem combustível, os fios não geraram sinais elétricos mensuráveis. Com combustíveis sólidos, os sinais alcançaram em média 1 mV. A adição de ácido úrico elevou esse valor para 1,5–2 mV. Já o uso do tungstato de sódio, devido ao seu efeito catalítico superior e boa compatibilidade com o efeito Seebeck, permitiu alcançar picos de até 8 mV, especialmente quando se utilizou uma combinação

de combustível sólido e líquido (KNO_3 + sacarose + ácido fórmico). Esses resultados evidenciam o potencial dos NTCPMs como suporte termoelétrico funcional, e a importância da formulação tanto do suporte (PVA) quanto da composição combustível-catalisador na eficiência do sistema. O estudo reforça a viabilidade de desenvolver microfuentes de energia sustentáveis, com aplicações promissoras em dispositivos eletrônicos flexíveis, sensores autônomos e sistemas portáteis de geração de energia [27].

Outro estudo buscou desenvolver um dispositivo de dupla função que serve tanto como um supercapacitor quanto como um sensor de espécies reativas de oxigênio (ROS) em vasos sanguíneos, que necessita de monitoramento contínuo em caso de doenças cardiovasculares, onde um dos eletrodos é um fio integrado de citocromo e nanotubos de carbono. O eletrodo de NTC apresentou alta especificidade para ROS e serviu como biossensor em tempo real para monitoramento dos níveis de ROS em células vivas, além de apresentar um armazenamento de energia de $257,95\text{mF/cm}^2$, mantendo bom desempenho em biofluidos, suportando 10.000 ciclos. O estudo apresentou resultados relevantes que possibilitam o desenvolvimento de um dispositivo de dupla função, que sirva tanto como um supercapacitor quanto como um sensor de ROS, fornecendo assim um suprimento de energia sustentável e capacidade de monitoramento em tempo real em dispositivos implantáveis [28]

Um outro estudo, de Zhou (2025), investiga as características de transporte de portadores e fônons em fios termoelétricos baseados em NTCs, destacando o potencial para conversão de energia térmica em eletricidade por meio do efeito Seebeck. Fios termoelétricos à base NTCs têm se destacado como materiais promissores para conversão de energia térmica em elétrica devido à sua alta condutividade elétrica, resistência mecânica e estabilidade ambiental. Foram investigadas as influências da densificação estrutural e da infiltração com PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato) nas propriedades termoelétricas desses fios, demonstrando que a modificação estrutural pode melhorar significativamente a razão entre condutividade elétrica e térmica. A introdução de interfaces NTC/PEDOT:PSS favoreceu o efeito de filtragem energética dos portadores de carga, aumentando o coeficiente Seebeck e, conseqüentemente, o desempenho termoelétrico. Esse estudo reforça o potencial dos NTCs em dispositivos termoelétricos flexíveis, viabilizando sua aplicação na recuperação de calor residual [29].

Ainda, pesquisadores desenvolveram MEH feitos de f-NTC torcidos, chamados *twistron* que convertem energia mecânica (deformação por tração ou torção) diretamente em energia elétrica sem a necessidade de uma tensão de polarização externa. Esses coletores podem ser utilizados para alimentar sensores sem fio, captar energia de ondas oceânicas e gerar eletricidade a partir de variações térmicas. Os fios *twistron* desenvolvidos neste estudo, geram eletricidade sem a necessidade de uma tensão externa, esses *twistrons* apresentam alta elasticidade para grandes deformações e capacidade de operar em meios líquidos, como o oceano. Utilizam mudanças induzidas por estiramento na capacitância eletroquímica para converter energia mecânica em eletricidade. [11]. Segundo Kim (2017), a fabricação dos *twistrons* se dá a partir de filmes de NTCs multicamadas torcidos completamente até formar estruturas helicoidais altamente elásticas com capacitância inicial baixa, conforme Figura 04 a [11].

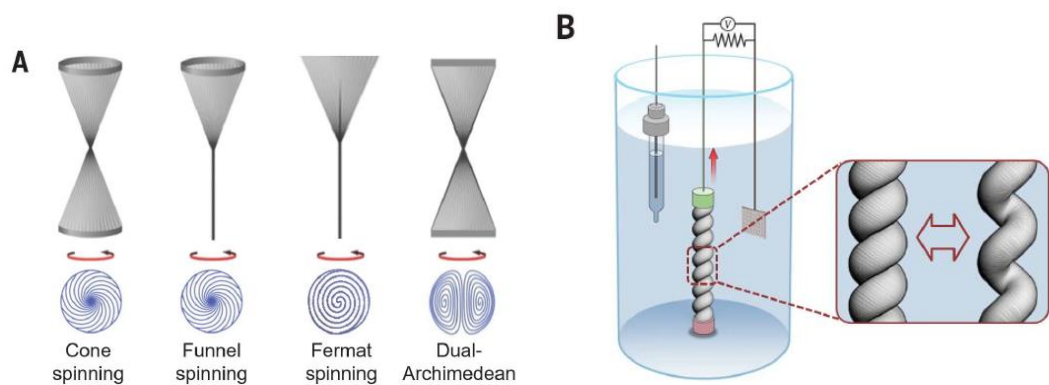


Figura 04: (a) formação do *twistron* (b) célula eletroquímica

Fonte: adaptado de [11]

A geração de energia com o uso dos *twistrons* está diretamente relacionada à dupla camada eletroquímica e à capacitância eletroquímica [21]. A dupla camada eletroquímica refere-se à estrutura formada na interface entre um eletrodo e um eletrólito, onde cargas opostas se acumulam devido à separação de potenciais elétricos. Esse fenômeno é fundamental para o armazenamento e a conversão de energia eletroquímica [26]. Já a capacitância eletroquímica está associada à capacidade de um material armazenar carga elétrica por meio dessa dupla camada, sendo influenciada pela área superficial disponível e pela interação com os íons do eletrólito [24].

A inserção de estiramento ou torção no f-NTC, conforme Figura 04 b, leva à uma variação da capacitância, pois essas deformações aumentam a densidade do filamento, o que diminui a área superficial acessível eletroquimicamente, assim as duplas camadas

eletroquímicas são temporariamente reduzidas pelo contato intercadas, levando a redução da capacitância. O *twistron* é injetado de cargas devido à diferença de potencial entre filamento e eletrólito que o circula, ou seja, resulta em um aumento de tensão. Assim, uma tensão de saída no *twistron* é gerada pelas mudanças de capacitância induzidas mecanicamente devido à diminuição da área superficial. À medida que a capacitância eletroquímica da dupla camada (C) diminui devido a densificação do f-NTC, as tensões (V) que permitem a geração de energia pelos filamentos respeitam a equação $Q = C.V$, onde Q é a carga injetada [30]. Ao retornar à sua posição original, a capacitância aumenta novamente. Esse processo converte a energia mecânica de deformação em energia elétrica utilizável, devido à mudança de capacitância no filamento. Inicialmente, o filamento, imerso em um eletrólito, acumula cargas elétricas naturalmente. Durante o estiramento, sua capacitância diminui e o potencial elétrico aumenta, e, quando relaxado, a capacitância cresce novamente, devolvendo energia ao circuito. Esse ciclo contínuo gera corrente elétrica, que pode ser armazenada ou utilizada para alimentar dispositivos, sendo que a potência de saída aumenta conforme a frequência de alongamento cresce [6,7,11]

3.2.3 AUMENTO DO DESEMPENHO DOS DISPOSITIVOS DE COLHEITA DE ENERGIA

O desempenho apresentado pelos dispositivos de colheita de energia é satisfatório, porém dependendo do ambiente podem ocorrer reduções drásticas do seu desempenho na geração de energia devido à variação do tipo e tamanho dos íons do eletrólito [6,8]. As características elétricas variam dependendo do eletrólito, além disso, se o íon for grande será difícil penetrar no traçado dos filamentos, o que causa essa diminuição do desempenho. Assim para ampliar o uso desses dispositivos em diversos ambientes é interessante melhorar o desempenho na geração de energia. Para aumentar o desempenho existem dois métodos, aumentar a mudança de capacitância ou a diferença de potencial químico na eletroquímica do sistema [8]. O uso de hóspedes em filamentos de nanotubos de carbono (f-NTCs) visa melhorar a capacitância e a eficiência na geração de energia elétrica [31].

O termo *twistron* também aparece em outro trabalho, onde usa-se f-NTC com ferritina para melhorar o desempenho, pois o f-NTC de ferritina pode gerar um aumento de 2,8 vezes o pico de tensão e uma potência 1,5 vezes maior que a gerada pelo f-NTC

puro. Para aprimorar o desempenho de coleta de energia com f-NTC ou deve-se aumentar a mudança de capacitância ou a diferença de potencial eletroquímico, e a ferritina tem propriedades elétricas que fazem com que a capacitância do coletor aumente em mais de 80%, como apresentado na Figura 05 a [8].

Outro exemplo de hospede foi estudado por Choi (2016) é o óxido de manganês, que quando depositado em NTCs utilizando a técnica de *biscrolling*, que é um processo de enrolamento helicoidal de nanopartículas de MnO_2 dentro de uma estrutura de NTCs, permite aumentar a capacitância dos eletrodos ao maximizar a exposição ao eletrólito e a fabricação de eletrodos flexíveis e de alta performance para supercapacitores. O uso de MnO_2 93% em peso resultou em capacitância específicas elevadas, chegando a $889\text{mF}/\text{cm}^2$, um aumento significativo ao comparado com o $6\text{mF}/\text{cm}^2$ do filamento puro. Esse comportamento é apresentado no gráfico de voltametria cíclica na Figura 05 b [31,32].

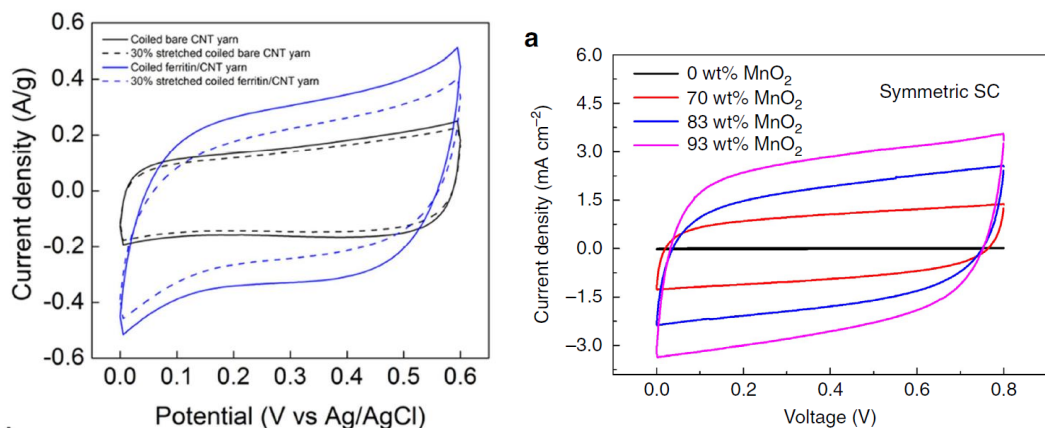


Figura 05: (a) CV f-NTC com ferritina (b) CV f-NTC com MnO_2
Fonte: adaptado de [3] [14]

Hu (2024), apresentou uma nova abordagem para aprimorar a eficiência da colheita de energia mecânica por meio de f-NTC usando uma estrutura de sheath-core (SSCH), na qual uma fibra de polímero atua como material hospede, proporcionando maior estabilidade mecânica e otimização da capacitância eletroquímica. A presença do núcleo polimérico reduz a resistência interna e melhora a geração de energia ao minimizar as perdas associadas à deformação dos f-NTCs durante o estiramento cíclico. Como resultado, o SSCH atinge uma densidade de potência pico de $233\text{ W}/\text{kg}$, superando em 2,2 vezes o desempenho dos f-NTC puro, e uma eficiência de conversão de energia verde 6,1%, contra 1,7% dos sistemas convencionais. Além disso, a integração de um eletrólito em gel e encapsulamento com elastômero de silicone confere

ao dispositivo estabilidade a longo prazo, viabilizando aplicações em sensores autônomos vestíveis e sistemas de captação de energia de fluxo contínuo, como vento e água. Esses avanços demonstram o potencial dos materiais hóspedes na engenharia de colhedores de energia de alto desempenho, abrindo caminho para o desenvolvimento de dispositivos autoalimentados mais eficientes e duráveis [33].

Além da ferritina, materiais como óxidos metálicos (MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO), polímeros condutores (como PEDOT e polianilina) e até mesmo pontos quânticos, como os de grafeno, são alternativas interessantes. Esses hospedes melhoram a capacitância por diferentes mecanismos, como reações redox em óxidos metálicos ou dopagem/desdopagem em polímeros [6].

3.3 PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO

Os pontos quânticos de grafeno (do inglês, *Graphene Quantum Dots*, GQDs) são nanomateriais de carbono com propriedades únicas, como alta condutividade elétrica, ampla área superficial, estabilidade química, boa biocompatibilidade e baixa toxicidade. Essas características fazem dos GQDs materiais promissores para diversas aplicações tecnológicas, incluindo armazenamento e conversão de energia, sensores, catálise e bioimagem [34]. Além disso, seu efeito de confinamento quântico possibilita uma fotoluminescência ajustável, tornando-os adequados para dispositivos optoeletrônicos. Sua elevada condutividade elétrica favorece o uso em aplicações eletroquímicas, enquanto sua grande área superficial promove interações eficientes com outros materiais [70]. A possibilidade de modificabilidade química dos GQDs permite a funcionalização de sua estrutura para otimização de desempenho em diferentes aplicações [71].

Os GQDs podem ser sintetizados por métodos *top-down* e *bottom-up*, cada um com suas vantagens e desafios. Os métodos *top-down* envolvem a fragmentação de materiais de carbono de grande escala, como grafeno e nanotubos de carbono, por meio de técnicas como oxidação química, que utiliza agentes oxidantes fortes para quebrar estruturas maiores, eletroquímica, que aplica corrente elétrica para fragmentação controlada, e hidrotérmica/solvotérmica, que emprega alta temperatura e pressão para induzir a degradação controlada do material. Métodos *bottom-up*, por sua vez, sintetizam os GQDs a partir da carbonização de pequenas moléculas orgânicas, como glicose e ácido cítrico, possibilitando maior controle sobre o tamanho e propriedades ópticas [71].

Estudos descrevem um método hidrotérmico simples, econômico e ambientalmente amigável para a síntese de GQDs a partir de ácido cítrico e ureia, utilizando uma temperatura de 180 °C, pressão de 0,8–1,0 MPa e um tempo de reação ideal de 90 minutos para maximizar a luminescência. Durante a síntese, ocorre a formação de amidas do ácido cítrico, que se autoagregam em estruturas nanométricas, responsáveis pela fluorescência, enquanto a adição de ureia aumenta a intensidade da emissão óptica em 40 vezes, devido à formação de ligações CONH₂ e ao efeito de dopagem com nitrogênio [34]. Estudos revelaram através da caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN) que a luminescência se deve a dímeros ou oligômeros de ácido cítrico amida, enquanto a análise espectroscópica demonstrou um rendimento quântico de fluorescência de 32,6%, podendo atingir 43,6% quando os GQDs são incorporados a uma matriz de poli(álcool vinílico) (PVA) [17,70].

Os GQDs possuem uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades únicas, como alta condutividade elétrica, estabilidade química, fotoluminescência ajustável e biocompatibilidade. Na área de armazenamento e conversão de energia, os GQDs são utilizados em supercapacitores e baterias, melhorando a capacitância e a eficiência dos eletrodos. Em dispositivos optoeletrônicos, como diodos emissores de luz (LEDs) e células fotovoltaicas, sua fotoluminescência e capacidade de transporte de carga favorecem a eficiência na conversão de energia. Na biomedicina, os GQDs são empregados em bioimagem, detecção de biomoléculas e entrega de fármacos, devido à sua baixa toxicidade e capacidade de funcionalização. Além disso, apresentam potencial em sensores químicos e biológicos, sendo utilizados na detecção de íons metálicos, poluentes e agentes patogênicos. Na catálise, os GQDs atuam como catalisadores ou suportes catalíticos, acelerando reações químicas e eletroquímicas. Essas diversas aplicações demonstram a versatilidade dos GQDs e seu potencial para o desenvolvimento de tecnologias avançadas e sustentáveis [34, 71].

Os GQDs podem atuar como materiais hóspedes, podendo aumentar a capacitância específica e aprimorando o desempenho eletroquímico do material. Essa abordagem pode proporcionar diversas vantagens, como a melhoria na eficiência do armazenamento de carga, uma vez que os GQDs podem ampliar a densidade de estados eletrônicos dos nanotubos, o que pode favorecer a capacidade de armazenamento de energia. Além disso, a estrutura nanoestruturada dos GQDs pode expandir a área ativa, otimizando as interações eletroquímicas e os processos de transferência de carga. Outra vantagem é a maior estabilidade química conferida ao

material, reduzindo sua degradação e prolongando sua durabilidade. Por fim, a possibilidade de dopagem com heteroátomos, como nitrogênio ou enxofre, permite ajustes finos nas propriedades elétricas e capacitivas dos GQDs, tornando-os ainda mais versáteis para aplicações em dispositivos avançados de armazenamento de energia [10].

4. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do estudo aqui apresentado, seguiu-se a metodologia indicada na Figura 06 abaixo.

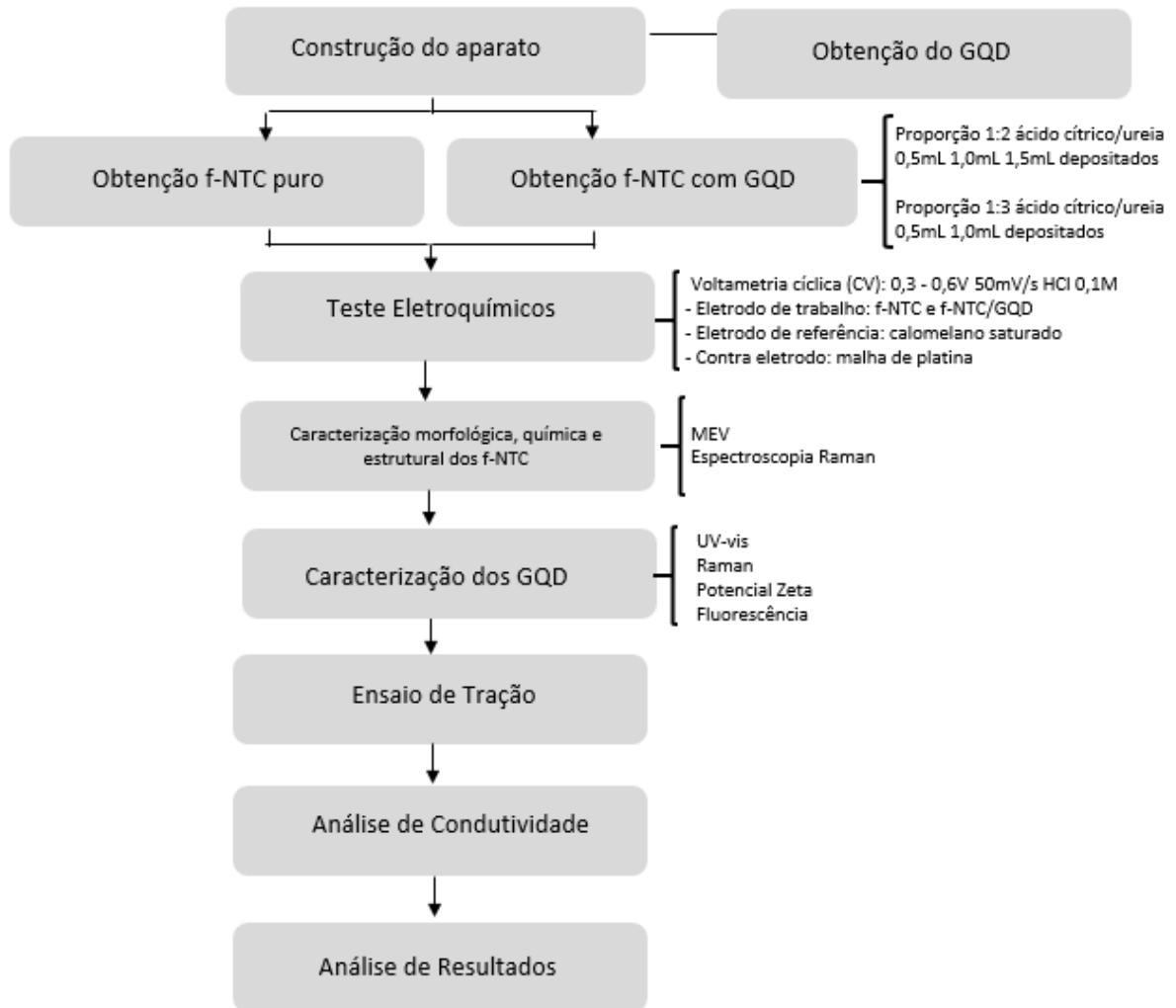


Figura 06: Fluxograma das etapas da metodologia

4.1 CONSTRUÇÃO DO APARATO EM ESCALA LABORATORIAL PARA OBTER O F-NTC

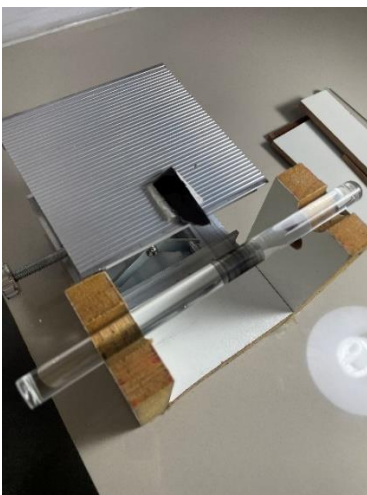
Para obtenção dos f-NTC foi necessária a construção de um aparato que possibilitou a execução da atividade de forma reprodutiva. Para isso foi preciso adquirir uma plataforma articulada de aproximadamente 10cmx10cm, e pedaços de MDF de aproximadamente 10cm de altura e 5 de largura.

Os f-NTC foram fabricados sem e com um material hóspede. Para obter o filamento sem material hóspede foi necessário construir uma segunda parte, esta móvel, de MDF de aproximadamente 30cm e 10cm de comprimento, e 5cm de largura. As partes menores foram presas na parte maior por meio de grampos, que possibilitou a obtenção de vários tamanhos de filamentos, apenas com a regulagem dos grampos.

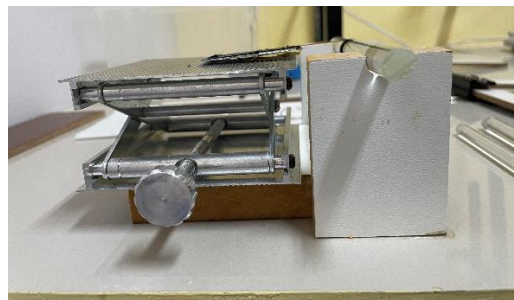
Já para obtenção dos filamentos com material hóspede foi necessário uma placa de vidro de tamanho 20,5cm por 15cm, um aerógrafo, uma haste de apoio e uma plataforma articulada.

Para obtenção dos f-NTC foi construído um aparato que possibilitou a execução da atividade. Para isso utilizou-se uma plataforma de alumínio articulada comercial de 10cmx10cm, 3 pedaços de MDF de aproximadamente 10cm de altura e 5 de largura. Em dois deles foi necessário fazer cavidades para encaixe do bastão de vidro, conforme imagens A, B e C da Figura 07. Nesta parte fixa, foi onde a floresta de NTC foi fixada por meio de fita adesiva, conforme imagem D da Figura 07.

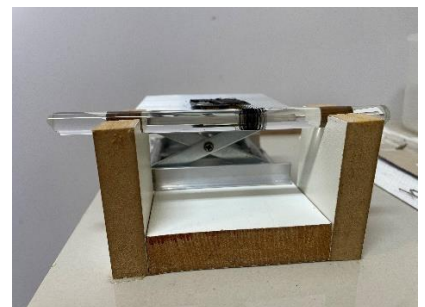
Para obter o filamento foi necessário construir uma segunda parte, esta móvel, conforme imagens E e F da Figura 07. Formado por 3 pedaços de MDF de aproximadamente 30cm e 10cm de comprimento e 5cm de largura. As partes menores foram presas na parte maior por meio de grampos, possibilitando a obtenção de vários tamanhos de filamentos, apenas com a regulagem dos grampos.



A



B



C

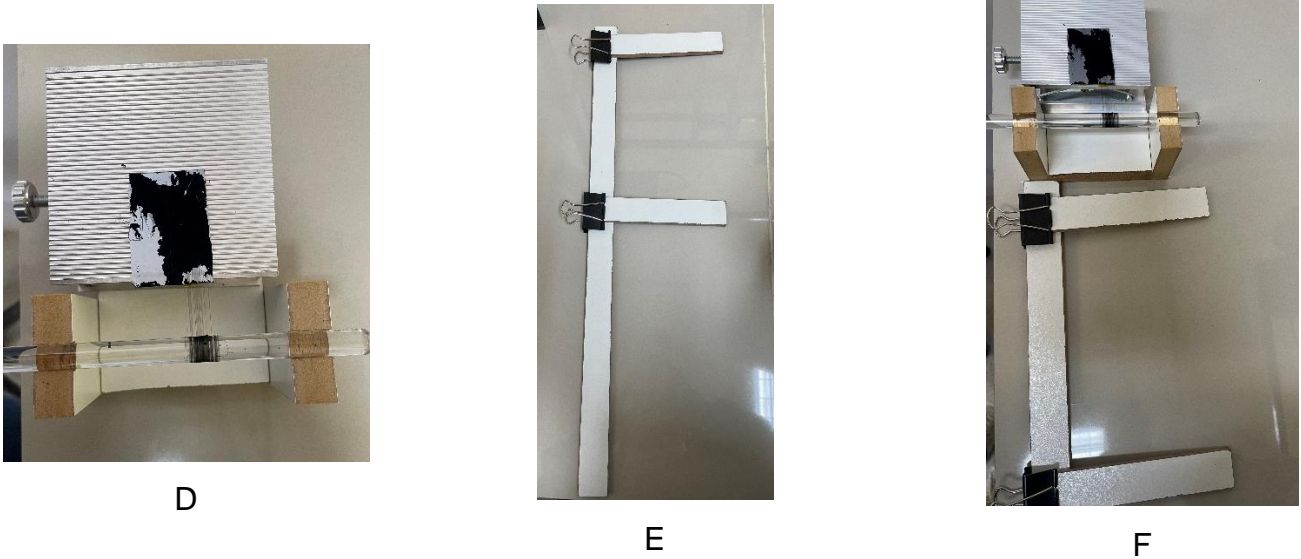


Figura 07: Aparato construído para obtenção dos f-NTC.

Fonte: autora

4.2 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DOS F-NTCS PUROS E COM MATERIAL HÓSPEDE

Para a obtenção dos f-NTCs puros foi desenvolvida a seguinte metodologia realizada com o auxílio do aparato construído seguindo os passos descritos abaixo e ilustrado na Figura 08.

1. Fixar a floresta de NTC no ponto 1 com fita adesiva
2. Puxar os fios da floresta até formar um filme com auxílio do bastão de vidro no ponto 2.
3. Na parte móvel do aparato medir o espaçamento do tamanho desejado do filamento e colocar fita dupla face de carbono
4. Após a fixação da fita na parte móvel, deslocar o bastão de vidro para o ponto 4, colocar na fita e depois encostar o filme no ponto 3.
5. Com o auxílio de um segundo bastão de vidro, cortar no ponto 2 o filamento formado.
6. Para enrolar o filme formado é utilizado dois pedaços de metal, que são colocados no início da fita no ponto 3 e descolado até o final da fita, formando o f-NTC, conforme Figura 09 A e B.

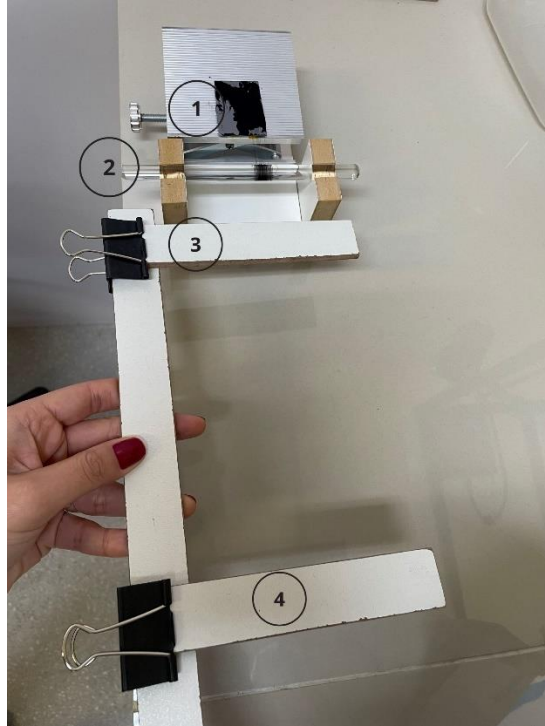
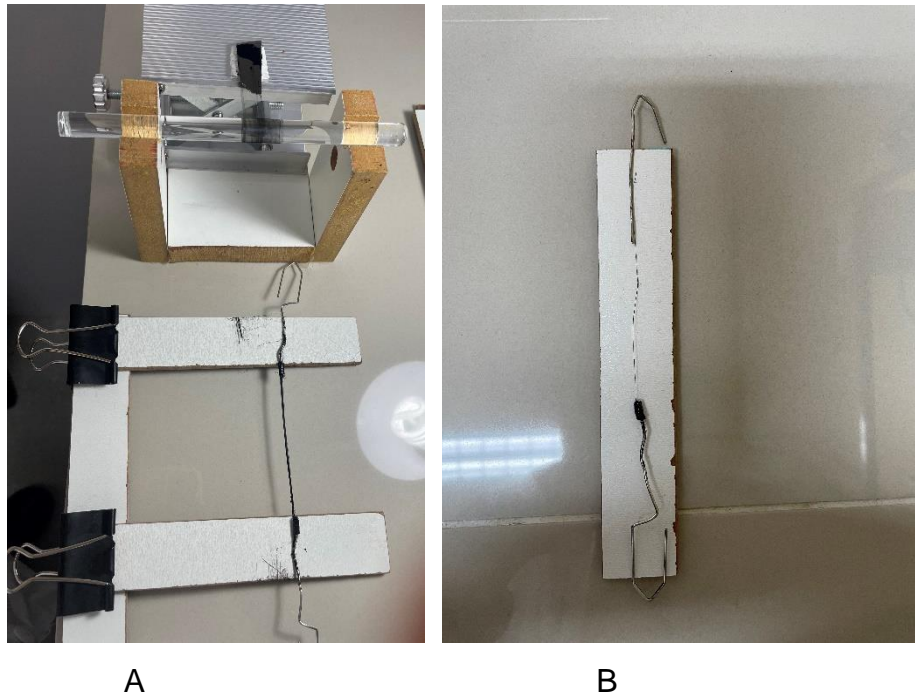


Figura 08: Simulação das etapas para obtenção dos f-NTC.

Fonte: autora



A

B

Figura 09: f-NTC obtido no aparato construído.

Fonte: autora

Foram produzidos filamentos com 5 camadas de NTCs que, após enrolados, estes foram densificados com acetona PA, adicionando de 3 a 5 gotas usando uma pipeta de Pasteur, e torcidos a 2000 rotações por metro para formar o f-NTC conforme ilustrado na Figura 10, e utilizando um dispositivo desenvolvido para realizar a torção dos filamentos. Esse dispositivo foi confeccionado utilizando uma haste com garra, um motor com potenciômetro e um contador de giros. Essa etapa de torção e densificação seguiu a metodologia apresentada em Clain 2022 [18].

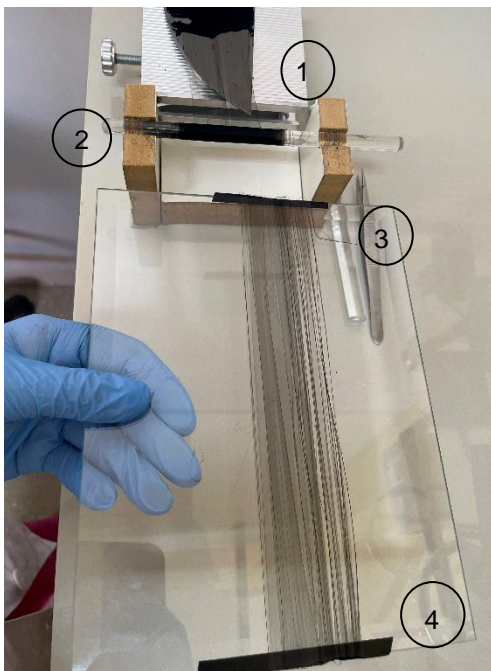


Figura 10: Torção do filamento

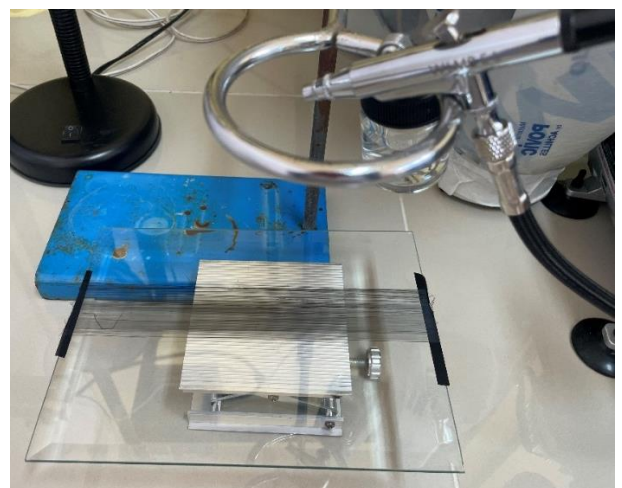
Fonte: autora

Para obtenção do f-NTC com material hóspede foi utilizada a mesma metodologia desenvolvida para o f-NTC puro com algumas alterações baseadas em Machado 2020 [30] para determinação dos materiais utilizados, como o vidro como suporte do filamento e o aerógrafo para deposição do material hóspede, além da pressão utilizada para deposição do material hóspede em solução, de 15psi e a distância entre o vidro e o aerógrafo de 15cm. A remoção do filamento do vidro com água também foi baseada nos experimentos de Machado 2020 e mostrado na Figura 11. O procedimento seguiu as seguintes etapas:

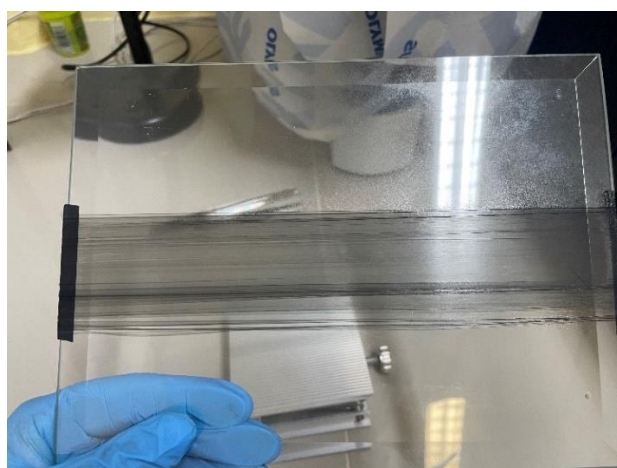
1. Fixar a floresta de NTC no ponto 1 com fita adesiva (Figura 11 A)
2. Puxar os fios da floresta até formar o filme com auxílio do bastão de vidro no ponto 2.
3. No vidro do aparato medir o espaçamento do tamanho desejado do filamento e colocar fita dupla face de carbono
4. Após a fixação da fita no vidro, deslocar o bastão de vidro para o ponto 4, colocar na fita e depois encostar o filme no ponto 3.
5. Com o auxílio de um segundo bastão de vidro, cortar no ponto 2 o filamento formado.
6. Após a formação da primeira camada é depositado o material hóspede com auxílio de um aerógrafo. Posicionado 15cm da placa de vidro com uma pressão de 15psi, conforme Figura 11 B. Entre cada uma das 5 camadas o processo de deposição é repetido.
7. Após completar o número de camadas desejado é necessário a remoção do filamento da placa de vidro com auxílio de água em abundância, como na Figura 11 C.
8. Para enrolar o filamento formato é utilizado dois pedaços de metal, que são colocados no início da fita no ponto 3 e descolocado até o final da fita, formando o f-NTC, conforme Figura 11.



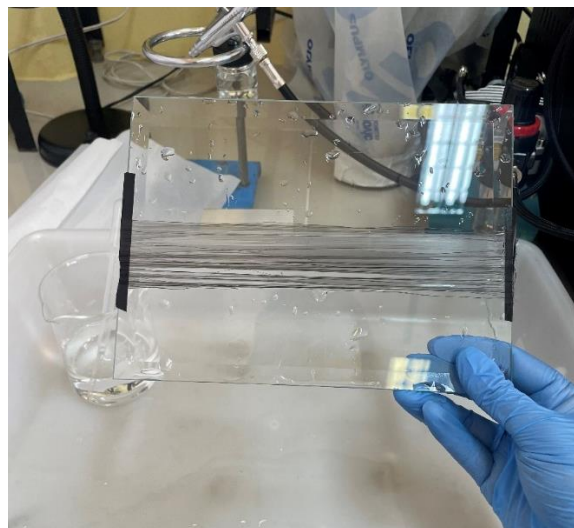
A



B



C



D

Figura 11: etapas da obtenção do f-NTC/GQD.

Fonte: autora



Figura 12: f-NTC/GQD pronto

Fonte: autora

Após a obtenção e enrolamento do filamento com o hospede, foram utilizados os mesmos parâmetros de Clain 2022 [18] para obter o f-NTC com material hospede que os usados para o f-NTC puro. O hospede utilizado foram GQDs, sua rota de obtenção e variáveis de utilização estão descritos abaixo.

Para caracterização morfológica dos f-NTCs foi utilizado microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo Jeol JSM – 6610LV com microsonda de EDS. Foram utilizadas tensões de aceleração de elétrons de 15 kV. E a caracterização química e estrutural foi realizada através de um espectrômetro Raman da marca Oxford Instruments modelo alpha300 R, com laser de 532 nm.

4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO (GQD)

Os GQDs foram obtidos pelo método hidrotérmico em proporções de 1:2 e 1:3 de ácido cítrico e ureia, onde 1:2 foram adicionados 1g de ácido cítrico e 0,5g de ureia dissolvidos em 40mL de água destilada. A mistura foi levada para agitação para diluição completa. Após completa diluição, a mistura foi levada para o forno hidrotérmico por 2 horas a 160°C para síntese. Esse procedimento foi baseado em Ogi (2014) [34]. Após esfriar naturalmente, a solução foi centrifugada e filtrada em filtro 20µm.

Para a proporção 1:3, o procedimento descrito acima foi repetido, porém com 1,5g de ácido cítrico para 0,5g de ureia. Essa metodologia foi baseada na pesquisa bibliográfica realizada, considerando processos já realizados por Ogi (2014) e por processos realizados no laboratório de pesquisa onde o trabalho foi desenvolvido.

Para a deposição do material nos f-NTC foram determinadas certas quantidades a serem depositadas de 0,5mL, 1,0mL e 1,5mL por filamento controlada pelo número de vezes de spray por camada.

A caracterização dos GQDs foi realizada por espectroscopia Raman da marca Oxford Instruments modelo alpha300 R, com laser de 532 nm. A estabilidade e características das cargas da superfície dos GQDs foram analisadas através do potencial zeta utilizando um Zetasizer Nano series Nano Z da Malvern Instruments. Uma célula zeta transparente foi usada e 1 µL de GQDs foi diluído em um balão volumétrico contendo 10 mL utilizando água ultrapura. Essa solução ficou 30 min em banho ultrassônico e posteriormente uma alíquota foi coletada. Foram realizadas 3 rodadas de medições, cada uma com 15 corridas zeta. Tanto a solução 1:2 como a solução 1:3 foram testadas.

Espectroscopia UV-Vis também foi utilizada para realizar uma análise do comportamento de absorção óptica dos GQDs. O Espectrofotômetro UV-Vis Bel, modelo M51, foi utilizado para tal medida, varrendo a faixa de comprimentos de onda de 190 a 450 nm em uma cubeta de quartzo e água destilada como solvente.

Os experimentos de Fluorescência (FL) foram realizados em um espectrômetro de Fluorescência Cary Eclipse em uma cubeta de quartzo, com comprimentos de ondas de excitação na faixa de 290 a 400 nm.

4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

A caracterização eletroquímica dos filamentos foi realizada para verificação da efetividade do hospede na geração de energia. Essa caracterização utilizou-se da técnica de voltametria cíclica (CV). Para esses testes foi utilizado um Potenciostato Galvanostato Interface 1010E, produzido pela Gamry Instruments. Para os ensaios utilizou-se um sistema composto por três eletrodos: eletrodo de trabalho constituído pelo f-NTC puro ou com material hospede, uma placa de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência de calomelano saturado, imersos em uma solução de HCl 0,1M, conforme Figura 13 e Figura 14.

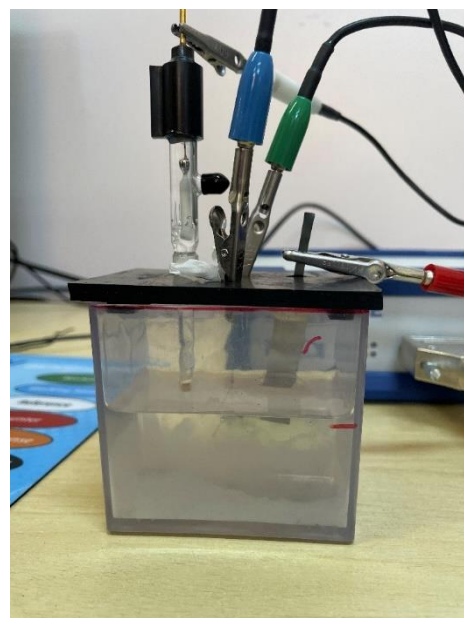


Figura 13: sistema composto por três eletrodos para os ensaios.

Fonte: autora



Figura 14: identificação dos eletrodos do sistema.

Fonte: autora

Para avaliar quantitativamente a capacidade de armazenamento de energia, ou seja, a capacitância específica dos filamentos foi utilizada a Equação 1 [30]:

$$C = \int_{E_1}^{E_2} \frac{i(E)dE}{2(E_2 - E_1)mv} \quad (1)$$

Onde C é a capacitância específica da amostra em F/g, E_1 e E_2 são os potenciais de corte em CV, $i(E)$ é a corrente instantânea, $\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE$ é a carga CV total obtida pela integração da varredura (positiva e negativa) em voltamogramas cíclicos, $(E_2 - E_1)$ é a largura da janela de potencial em V, v é a taxa de varredura em V/s e m é a massa em g do eletrodo de trabalho. Foi utilizada uma microbalança com precisão de $0,1\mu\text{g}$ para mensurar a massa do eletrodo de trabalho. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em intervalo de potencial de 0,3 a 0,6V com velocidade de varredura de 50mV/s [31].

4.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os testes para obter a curva de resistência mecânica dos filamentos foram realizados em uma máquina da marca Biopdi com capacidade de 500N. A velocidade de teste utilizada foi de 0,2mm/s, conforme testes realizados por Clain 2022 [18]. Foram

realizados testes para f-NTC puro, f-NTC/GQD 1:2 0,5mL, f-NTC/GQD 1:2 1mL e f-NTC/GQD 1:2 1,5mL, e f-NTC/GQD 1:3 1mL. Para fixar as amostras na máquina de testes, foi necessário produzir molduras (*frames*) como na Figura 15, para que não houvesse a perda da torção pelos filamentos até o momento de prende-los nas garras da máquina de tração. Uma vez presos na máquina, as molduras são cortadas nas laterais, para realizar o ensaio.

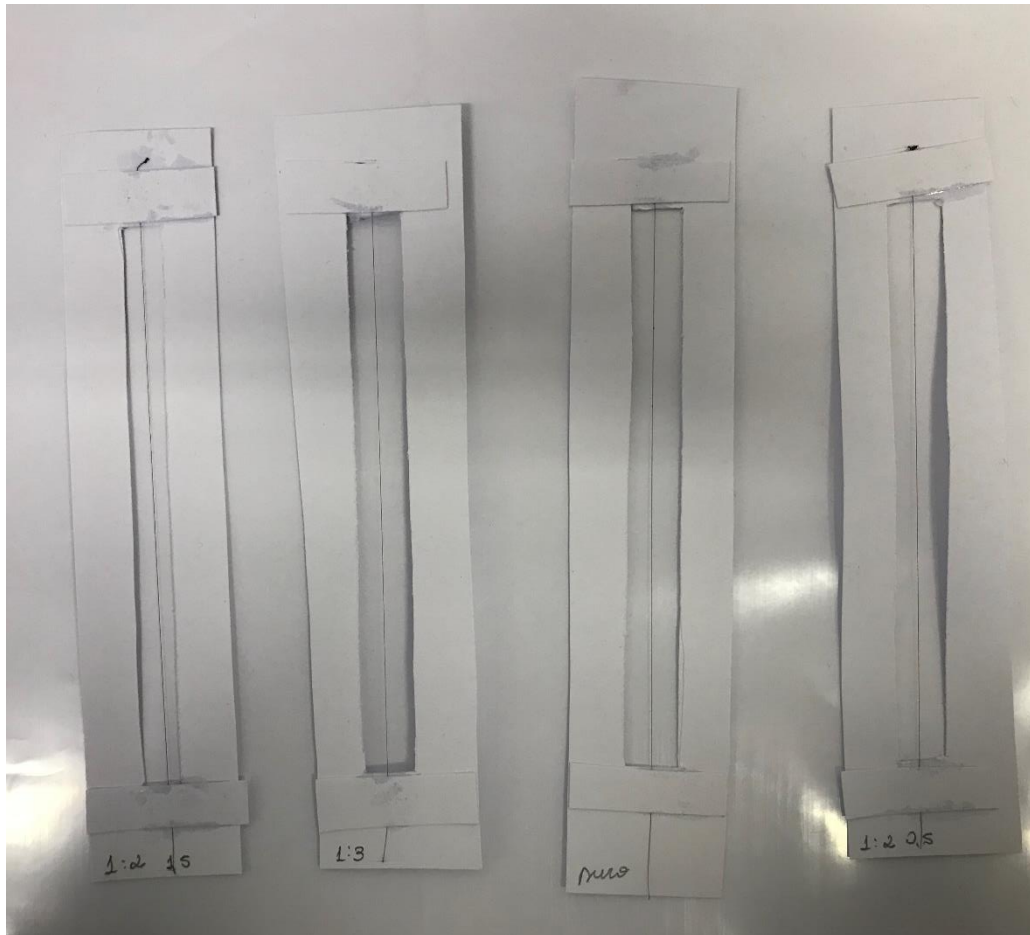


Figura 15: amostras de f-NTC nos moldes para ensaio de tração.

Fonte: autora

A área da seção transversal pode ser estimada assumindo que os filamentos têm uma forma cilíndrica e medindo o diâmetro médio em pelo menos 5 locais diferentes ao longo da direção do eixo longo do fio usando um microscópio óptico [66]. Utilizando esse procedimento, o valor da área de seção transversal utilizado foi de 0,00659mm².

4.6 ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE DOS F-NTCS

A condutividade elétrica é medida de acordo com a segunda lei de Ohm. Um multímetro com sensibilidade de 0,1 mV, foi usado para medir a resistência dos fios. A condutividade elétrica é calculada pela Equação 2 [30]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

onde σ representa a condutividade elétrica (S/m) do f-NTC e ρ é a resistividade ($\Omega \cdot m$).

A resistividade é relacionada à resistência por meio da Equação 3 [9]:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (3)$$

onde R representa a resistência (Ω) dos fios medida ao com o auxílio de um multímetro, A área (m^2) e L o comprimento do filamento (m).

O comprimento do filamento utilizado foi de 1cm (0,01m) e a área $0,00659mm^2$ ($6,59 \cdot 10^{-9}m^2$). Utilizou-se, ainda, cola de prata para realizar o contato elétrico, conforme Figura 16.

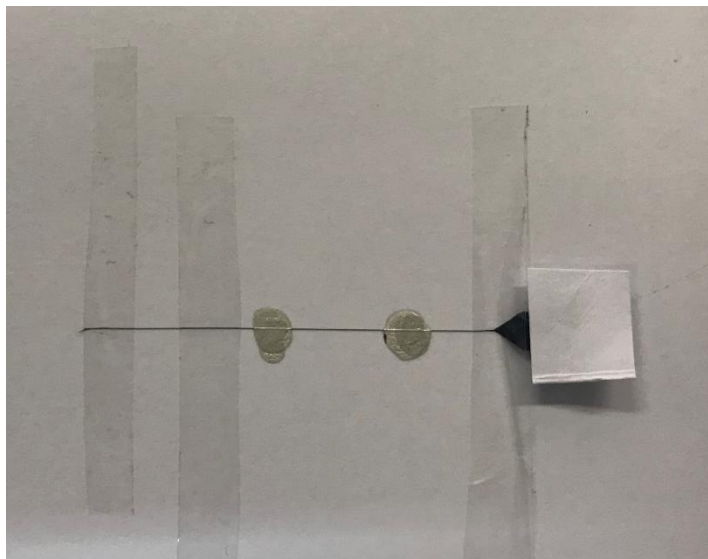


Figura 16: amostra de f-NTC para análise de condutividade

Fonte: autora

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O aparato construído e descrito na metodologia se mostrou efetivo e reproduzível tornando a continuidade do estudo possível.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS F-NTCS E GQDS

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS F-NTCS

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na Figura 17, evidenciaram que os f-NTCs apresentam uma estrutura entrelaçada, com distribuição relativamente uniforme ao longo de seu comprimento. A superfície mostra-se irregular e fibrosa, o que é típico de materiais contendo NTCs. Não foram identificadas aglomerações significativas, o que indica uma dispersão satisfatória dos nanotubos no processo de formação do filamento. Em ampliações superiores, foi possível observar f-NTC com diâmetro médio próximo de diâmetro médio de 91,60 μm , alinhados em certas regiões e com poucos indícios de defeitos estruturais, o que sugere um bom controle na etapa de fabricação e organização do material.

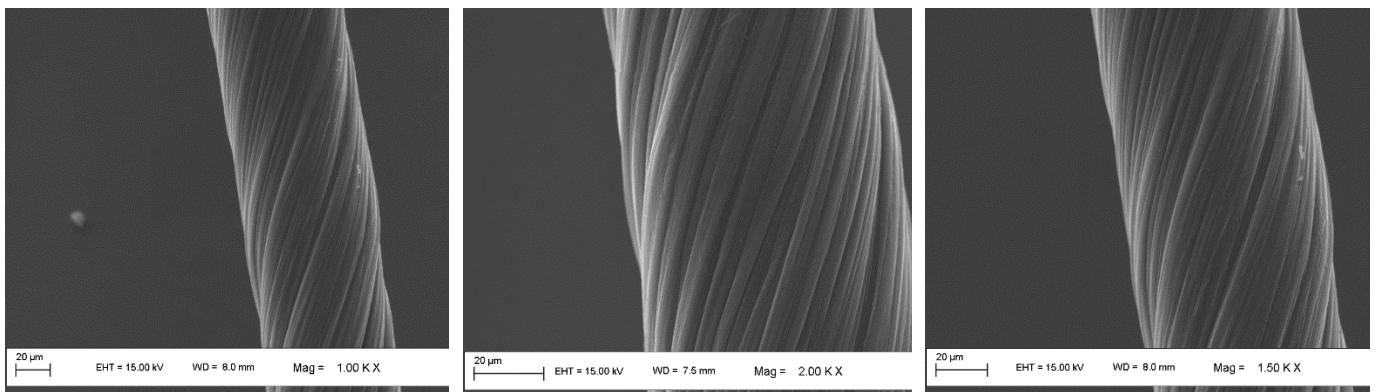


Figura 17: MEV f-NTC

Fonte: autora

A Figura 18 apresenta o espectro Raman do f-NTC puro e é possível verificar a presença dos picos característicos de estruturas a base de carbono, uma intensa banda em torno de 1350 cm^{-1} chamada banda D (desordem), que é atribuída às falhas na estrutura do grafite (ligações sp^3) e ao efeito de borda (bordas possuem ligações

incompletas o que eleva a intensidade dessa banda) [18,19]. Uma banda de alta intensidade, em torno de 1585 cm^{-1} , chamado banda G, relacionada ao modo vibracional duplamente degenerado dos fônons no centro da zona Brillouin [16, 20]. Os modos de segunda ordem em aproximadamente 2700 cm^{-1} , associado ao primeiro *overtone* do modo D (geralmente denominado como modo 2D ou G'). A banda G', que diferente da banda D, independe da presença de defeitos, logo o surgimento dessa é tratado como uma impressão digital de materiais cristalinos a base de carbono [19]. E o modo de combinação dos modos D e G (D+G) em torno de 2900 cm^{-1} .

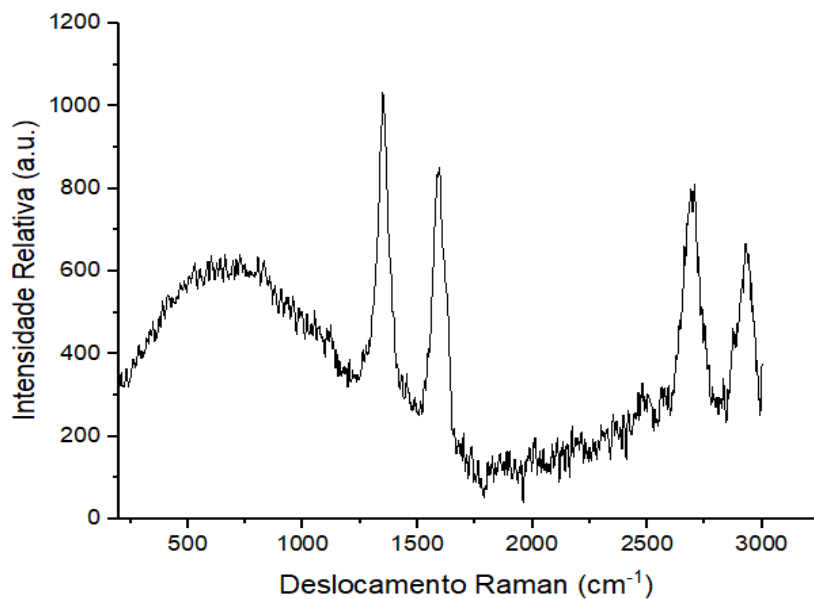


Figura 18: Espectroscopia Raman de f-NTC

Fonte: autora

A partir dos dados do MEV e Raman foi possível verificar que filamentos de NTC apresentaram diâmetro médio de $91,60\ \mu\text{m}$ e ângulo médio de $35,5^\circ$, e foram obtidos de forma uniforme e reprodutiva, com alta pureza e qualidade. Os f-NTC foram medidos utilizando o software ImageJ, onde para cada um deles, foram feitas três medidas (no centro e nas extremidades) do diâmetro e do ângulo de hélice (ângulo de torção).

5.1.2. CARACTERIZAÇÃO DOS GQDS

Espectroscopia Raman também foi aplicada aos GQDs. A Figura 19 apresenta o espectro obtido. Nesse espectro é possível se visualizar a banda em torno de 1350 cm^{-1} chamada banda D (desordem), atribuída às falhas na estrutura do grafite (ligações sp^3)

e ao efeito de borda [18,19], e a banda em torno de 1585 cm^{-1} , chamado banda G, relacionada ao modo vibracional duplamente degenerado dos fônons no centro da zona Brillouin [16, 20]. As amostras de GQDs apresentam muita fluorescência, o que dificulta a análise via micro-Raman.

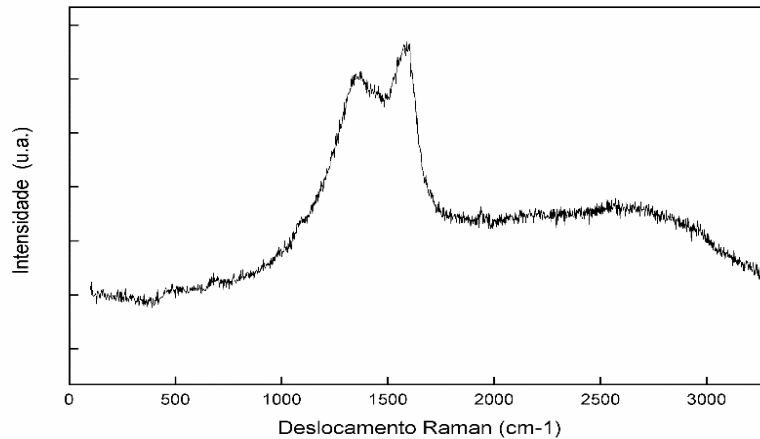


Figura 19: Espectro Raman dos GQDs sintetizados.

Fonte: autora

A partir da caracterização dos GQDs por espectroscopia UV-vis, observa-se no espectro da Figura 20 a presença dos picos de absorção em 234 nm e 344 nm. O pico de 234 nm é atribuído à transição $\pi-\pi^*$ das ligações C=C, enquanto o pico de 344 nm corresponde à transição $n-\pi^*$ dos grupos C=O e C-N, frequentemente associada à forte emissão de fluorescência [72].

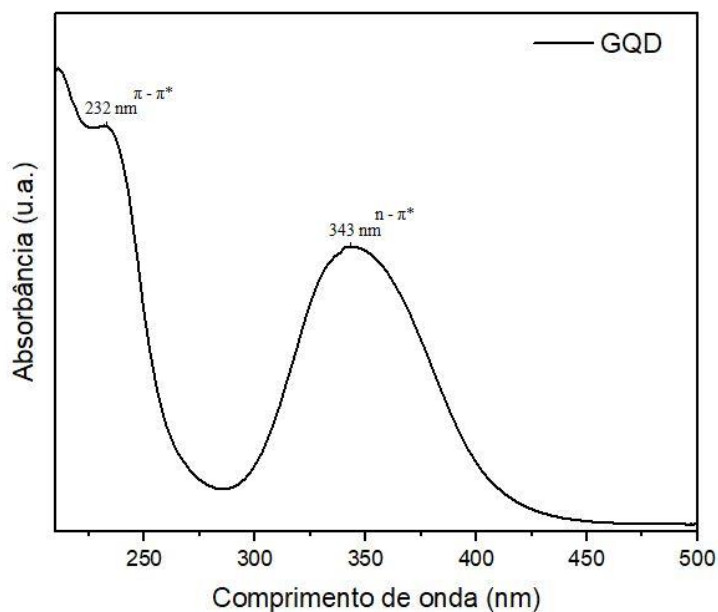


Figura 20: Espectro UV-vis dos GQDs.

Fonte: autora

O potencial Zeta é um parâmetro importante usado para caracterizar a carga superficial e a estabilidade dos GQDs em uma solução. Valores de potencial Zeta mais elevados (em módulo) indicam uma maior estabilidade de nanopartículas suspensas, enquanto valores reduzidos (em módulo). Partículas com potencial Zeta abaixo de 20 mV são considerados quase instáveis. Por outro lado, valores superiores a 30 mV indicam estabilidade física, e acima de 60 mV, representam estabilidade total [73]. A Figura 21 apresenta a medida de potencial zeta realizada para os GQDs.

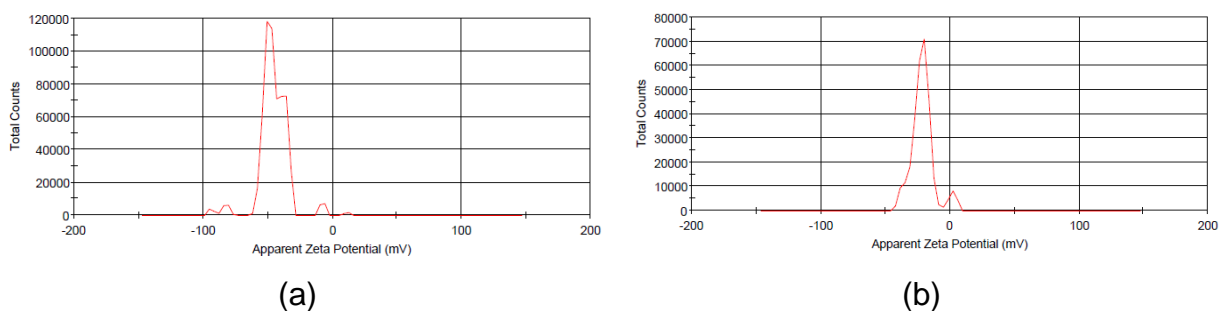


Figura 21: Potencial zeta medido para os GQDs sintetizados na proporção (a) 1:2 e (b) 1:3.

Fonte: autora

Avaliando o resultado obtido e explanado na Figura 21, os GQDs apresentaram um valor de potencial Zeta de 49 mV para a proporção 1:2 e 22,8 mV para a proporção 1:3, ambos estão dentro da faixa de estabilidade física, com a proporção 1:3 menos estável que a 1:2. Além disso, o potencial negativo indica que a superfície dos GQDs possui cargas negativas, atribuídas aos grupos carboxílicos, o que aumenta a repulsão eletrostática entre as partículas, sendo fundamental para garantir uma boa dispersão dos GQDs em solventes à base de água, meio utilizado para a incorporação dos GQDs nos f-NTC [74,75].

Espectroscopia de fotoluminescência (FL) foi utilizada para identificar o comprimento de onda em que os GQDs sintetizados exibem a maior intensidade de FL. A Figura 22 exibe os espectros de FL dos GQDs com excitação de 290 até 400 nm.

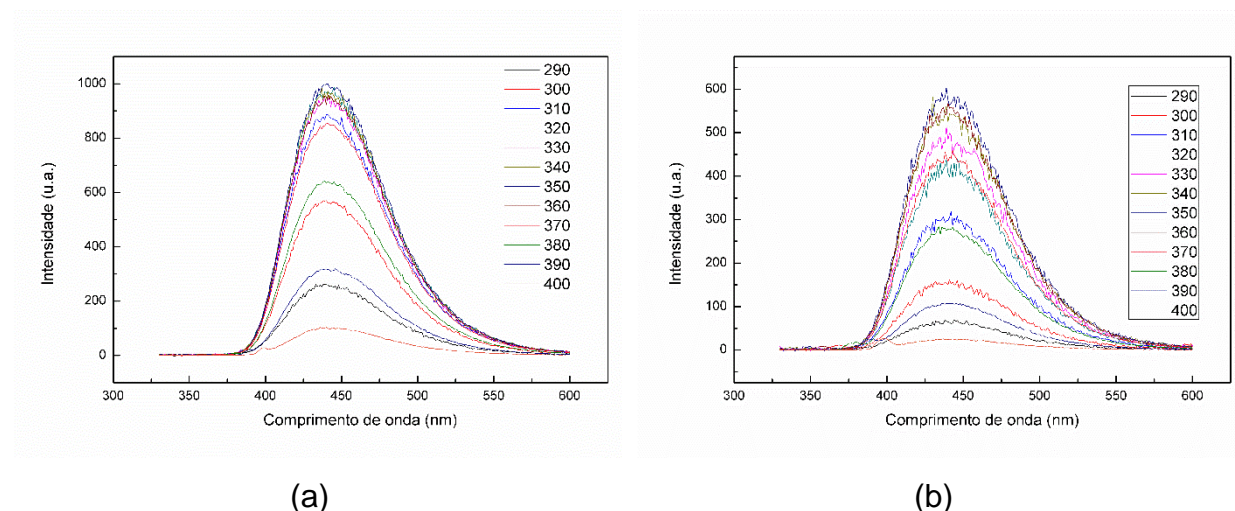


Figura 22: Espectros de FL dos GQDs excitados por diversos comprimentos de onda, sintetizados nas proporções (a) 1:2 e (b) 1:3.

Fonte: autora

Os resultados apresentados na Figura 22 indicam que os GQDs exibem um espectro de fluorescência (FL) independente do comprimento de onda de excitação. Observa-se que os máximos de emissão permanecem fixos em 440 nm, mesmo quando a excitação varia entre 290 e 400 nm. Esse comportamento é comumente atribuído à presença de domínios de carbono sp^2 nos GQDs sintetizados, os quais estão associados a estados de superfície [72]. Adicionalmente, destaca-se que a maior intensidade de emissão foi registrada em 440 nm, com excitação a 340 nm.

5.2 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO POR ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Os testes eletroquímicos foram realizados a fim de avaliar o desempenho dos filamentos produzidos como dispositivos de *energy harvesters*, a partir da avaliação da sua capacitância. Esses testes foram realizados com o f-NTC puro, f-NTC com deposição de 0,5mL, 1,0mL e 1,5mL de GQD em solução 1:2 na concentração 0,0362g/mL e f-NTC com deposição de 0,5mL e 1,0mL de GQD 1:3 na concentração 0,0497g/mL. As curvas de voltametria cíclica (CV) dos filamentos são apresentadas na Figura 23.

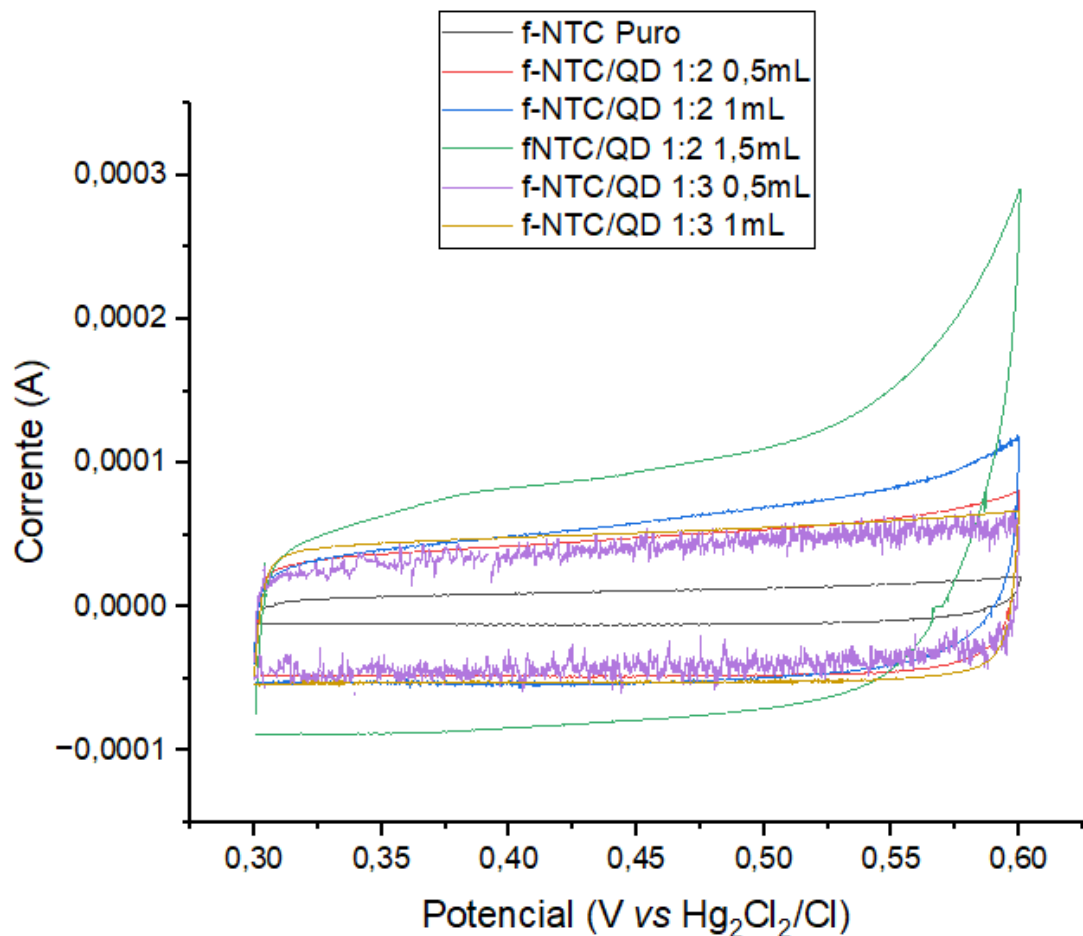


Figura 23: Curva CV de f-NTC e f-NTC/GQD para comparação de desempenho

Fonte: autora

A partir da análise das curvas de CV, é possível verificar que essas curvas possuem um formato retangular e simétricos, o que indica a ausência de reações redox de Faradic e que são coerentes para o armazenamento de energia via dupla camada elétrica, indicando comportamento capacitivo [31]. O fato de as curvas não exibirem picos redox pronunciados reforça essa ideia. Se houvesse processos faradaicos dominantes,

esperaríamos ver pares de picos anódicos e catódicos bem definidos, característicos de reações redox reversíveis. O formato apresentado ainda indica um rápido processo de carga/descarga na interface entre eletrodo de trabalho e eletrólito.

Realizando uma comparação entre os resultados de todos os filamentos com deposição em solução GQD 1:2 e entre os resultados de GQD 1:2 e 1:3, na figura 24, podemos verificar que a deposição de 1mL e 1,5mL GQD 1:2 apresentaram os melhores resultados.

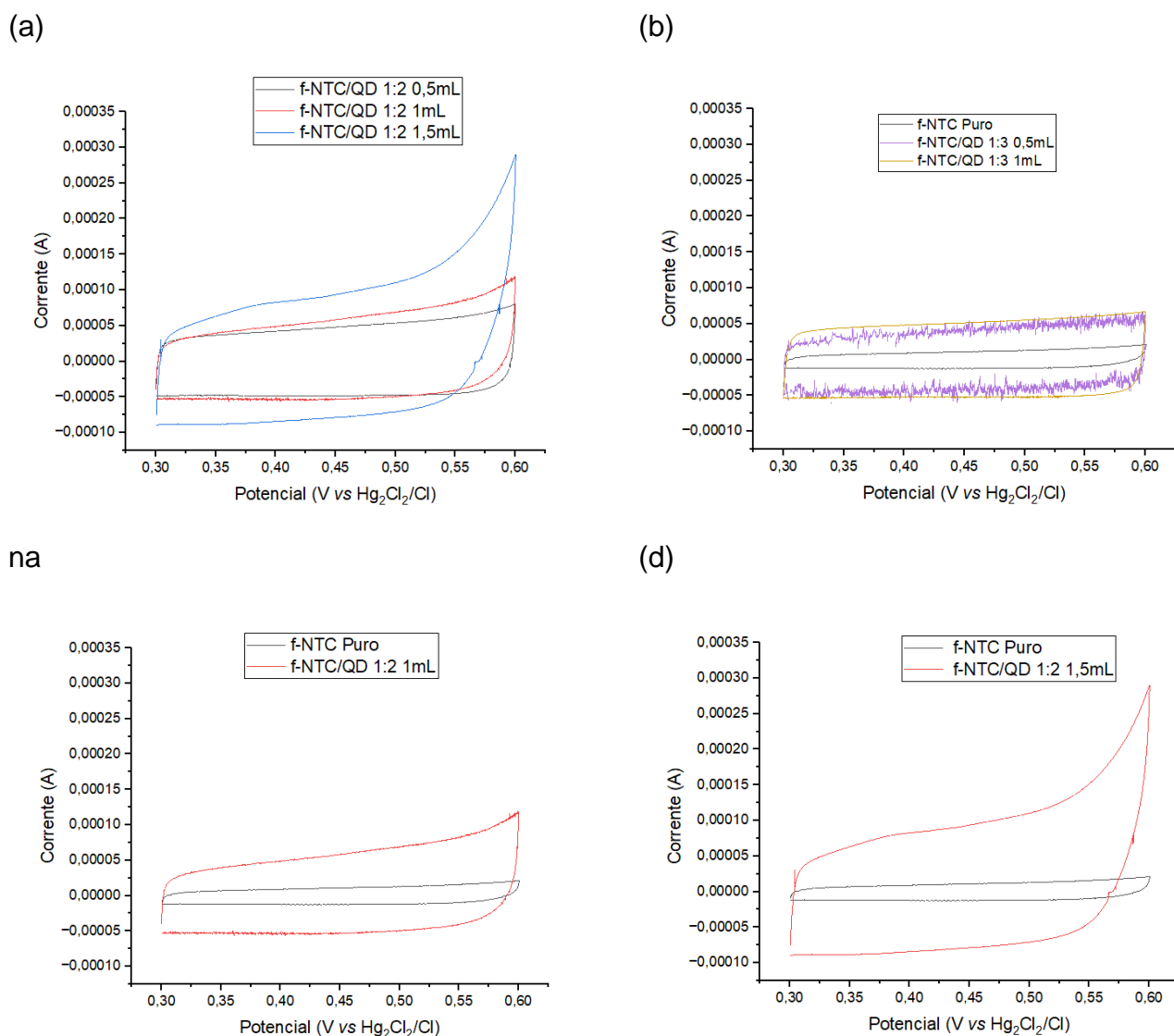


Figura 24: Comparação de curvas CV para determinação do melhor desempenho. (a)

Comparação entre curvas CV com f-NTC/GQD 1:2 0,5mL, 1,0mL e 1,5mL. (b)

Comparação curvas CV f-NTC puro e f-NTC/GQD 1:3 0,5mL e 1,0mL. (c) Comparação

curvas CV f-NTC puro e f-NTC/GQD 1:2 1,0mL. (d) Comparação curvas CV f-NTC puro e f-NTC/GQD 1:2 1,5mL.

Fonte: autora

A capacitância nos filamentos decorre da combinação entre a alta área superficial e a formação da dupla camada elétrica, influenciada tanto pela interação com o eletrólito quanto pela estrutura do f-NTC. A superfície externa dos filamentos interage diretamente com os íons do eletrólito, enquanto a interna contribui significativamente para o armazenamento de carga devido às suas seções transversais, que ampliam a área útil para adsorção iônica. Além disso, a capacitância entre os próprios NTCs resultante da proximidade e conectividade elétrica entre eles, potencializa ainda mais o armazenamento de carga. A presença de poros no interior do filamento também desempenha um papel essencial, desde que esses poros possibilitem acomodação dos íons e estejam conectados ao eletrólito, possibilitando uma maior contribuição da capacitância da dupla camada elétrica. Dessa forma, a combinação desses fatores confere aos filamentos de NTC uma capacitância elevada, tornando-os materiais promissores para aplicações em armazenamento de energia, como em supercapacitores [30].

Os GQDs são nanopartículas com elevada área superficial devido à sua estrutura nanométrica, e ao serem incorporados aos f-NTC aumentam a área total disponível para o armazenamento de carga eletrostática. Isso é fundamental para dispositivos supercapacitores, pois a capacitância está diretamente relacionada com a área da superfície acessível para a interação com os íons do eletrólito. [34]. Os GQDs também introduzem defeitos estruturais e novos sítios ativos nos filamentos o que favorece a adsorção de íons do eletrólito, aumentando o armazenamento de carga por capacitância de dupla camada elétrica. Outro fator importante é a natureza dos GQDs, que contribuem para a pseudocapacitância devido à presença de grupos funcionais oxigenados que melhoram as interações eletroquímicas e aumentam a densidade de carga armazenada. A pseudocapacitância é um tipo de armazenamento de energia que ocorre por meio de reações eletroquímicas rápidas e reversíveis na superfície do eletrodo, envolvendo transferência de carga. Diferente da capacitância de dupla camada, ela depende de reações redox superficiais, sendo favorecida nos GQDs pelos grupos funcionais que atuam como sítios ativos para essas reações. [71].

A Tabela 01 apresenta os valores de capacitância específica, calculado conforme Eq. 1. Nessa tabela é possível verificar que a adição dos GQDs como material hóspede aumentou a capacitância específica dos filamentos quando comparados com os filamentos puros, que apresenta capacitância de 1,0313F/g enquanto o f-NTC com

material hóspede pode chegar a uma capacitância de 9,5757F/g quando usado o 1,5mL de GQD na proporção 1:2 de ureia e ácido cítrico de concentração 0,0362g/mL.

Tabela 01: Comparação da capacitância específica dos f-NTC puro e com GQD

Material	Capacitância específica (F/g)
f-NTC Puro	1,0313
f-NTC/GQD 1:2 0,5mL	2,9450
f-NTC/GQD 1:2 1mL	4,0977
f-NTC/GQD 1:2 1,5mL	9,5757
f-NTC/GQD 1:3 0,5mL	2,5649
f-NTC/GQD 1:3 1mL	2,4716

Com base nos resultados obtidos e na literatura consultada, acredita-se que os NTCs fornecem uma estrutura condutora que favorece a dupla camada elétrica, os GQDs introduzem grupos funcionais que participam de processos pseudocapacitivos, aumentando a quantidade total de carga armazenada além de aumentarem a área superficial ativa, permitindo que mais íons do eletrólito interajam com o material. Assim a combinação permite uma maior capacitância específica.

5.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

Na Figura 25 é possível verificar o comportamento dos filamentos nos ensaios de tração realizados, e na Tabela 2 é apresentado os valores retirados desses ensaios. O f-NTC puro apresentou uma certa resistência à tração, mas com menos força máxima comparado aos filamentos com GQD. Já os filamentos com a presença de GDQs apresentaram uma melhora na força máxima suportada, apesar de a diferença ter sido pequena para a maioria dos filamentos testados. Comparando os filamentos com hóspedes, f-NTC com 0,5mL de GQD na proporção 1:2 foi o que apresentou maior resistência à tração, enquanto 1mL e 1,5mL apresentaram força de ruptura inferior, o

que indica que uma maior quantidade de material hóspede pode afetar a continuidade estrutural do filamento, criando zonas de fragilidade. Já a amostra com 1mL da proporção 1:3 apresentou comportamento intermediário, semelhante ao filamento puro. Cabe salientar que o desvio padrão de resultados de ensaios de mecânicos é significativo e, considerando que somente uma amostra foi testada, para cada formulação, esses dados apresentam somente uma tendência de comportamento. No entanto, uma informação valiosa desse estudo é sobre sua deformabilidade, verifica-se que a adição do hóspede não influencia de forma significativa na deformação dos filamentos. Ainda em avaliação a olho nu, verificou-se que os f-NTC com GQDs não se tornaram menos maleáveis.

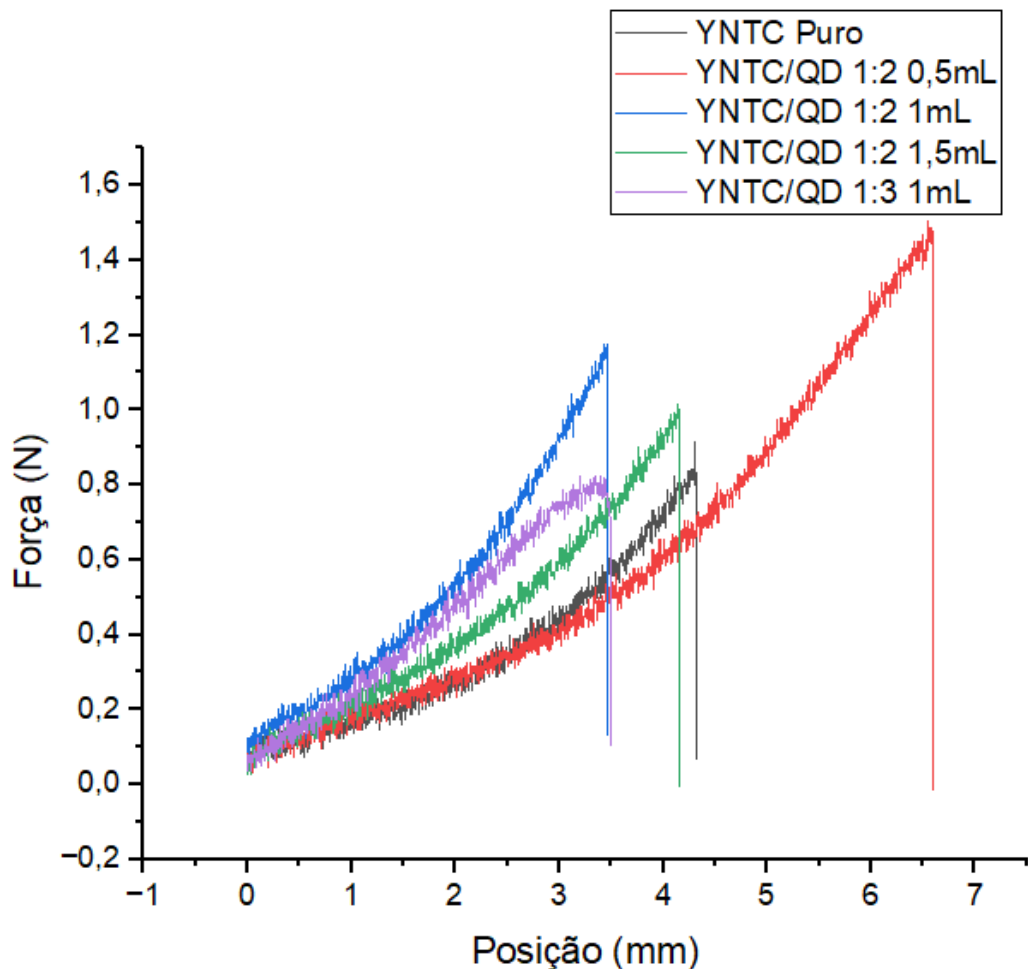


Figura 25: Ensaio de resistência à tração

Fonte: autora

Tabela 02: Resultados obtidos no ensaio de tração dos f-NTCs

Amostra	Força Ruptura (N)	Deformação (%)	Tensão de Ruptura (Mpa)
f-NTC Puro	0,9153 N	4,3185	237,83
f-NTC\GQD 1:2 0,5mL	1,5064 N	6,6045	391,39
f-NTC\GQD 1:2 1mL	1,1747	3,4708	305,24
f-NTC\GQD 1:2 1,5mL	1,0162	4,1635	264,05
f-NTC\GQD 1:3 1mL	0,8216	3,5001	213,49

De forma geral, a deposição de GQDs não afeta negativamente a resistência mecânica dos filamentos, mostrando inclusive, em alguns casos, uma melhora nessa resistência, mas o comportamento do filamento puro e com material hóspede se mantém semelhante.

5.4 ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE DOS F-NTC

Para se estudar o comportamento elétrico dos f-NTC foi medido a resistência dos f-NTC. Para isso, com um multímetro e com o auxílio da segunda lei de Ohm foi calculada a condutividade elétrica dos filamentos. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 03.

Tabela 03: Resultados da análise de condutividade dos f-NTCs

Material	Resistência (Ω)	Condutividade elétrica (S/cm ou $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
f-NTC Puro	84,1	180,53
f-NTC/GQD 1:2 0,5mL	67,8	223,93
f-NTC/GQD 1:2 1mL	72,8	208,55
f-NTC/GQD 1:2 1,5mL	69,5	218,45
f-NTC/GQD 1:3 0,5mL	92,8	163,60
f-NTC/GQD 1:3 1mL	116,0	130,88

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 foi possível observar que a adição do material hóspede não interferiu significativamente na condutividade elétrica do filamento, com exceção do f-NTC/GQD 1:3 1mL.

Os NTCs apresentam alta condutividade elétrica devido à estrutura unidimensional e formam uma rede condutiva eficiente o que permite o transporte rápido de cargas. E os GDQ também apresentam propriedades como como alta condutividade e ampla área de superfície. Essas propriedades dos GQD e outras aplicações são apresentadas no estudo de Abbas (2018), que indica que a condutividade e eficiência de coleta de carga de eletrodos é aumentada pela adição de QGD sobre superfície de materiais ativos [71].

Ao observar os resultados de condutividade elétrica dos filamentos foi possível verificar que ocorre uma melhora da condutividade na proporção 1:2, o que sugere que uma pequena quantidade de GQDs pode facilitar o transporte eletrônico, atuando como pontes condutoras entre os NTC, reduzindo a resistência da rede. Além disso, acredita-se que os GQDs podem preencher lacunas ou defeitos na matriz dos nanotubos, criando caminhos extras para o deslocamento dos elétrons. Porém em uma proporção maior (1:3), o excesso de GQDs pode causar uma dispersão ineficiente ou mesmo formar aglomerados isolantes entre os NTCs, criando barreiras que dificultam o transporte de cargas. Assim os NTCs dominam o transporte de cargas devido à sua condutividade intrínseca muito alta e a contribuição dos GQDs é secundária, e em muitos casos, limitada a ajustes locais na rede condutora.

Em resumo, pode -se sugerir que o f-NTC puro possui boa condutividade elétrica por conta da rede contínua de NTC e a resistividade inicial é relativamente baixa. A adição de GQD em pequenas quantidades e uma concentração menor, como a proporção 1:2, melhora a conectividade entre os filamentos, reduzindo a resistividade e aumentando a condutividade, pois os GQD funcionam como “pontes” que ajudam a formar caminhos elétricos eficientes. Já o excesso de GQD pode interromper a continuidade da rede condutora dos nanotubos, especialmente quando mal dispersos, pois podem atuar como barreiras isolantes, aumentando a resistividade do material.

Assim, apesar das alterações nos valores de resistividade e condutividade, o comportamento geral de resposta elétrica dos filamentos não muda significativamente porque o transporte eletrônico continua sendo dominado pela matriz de NTC, sendo essa a principal responsável pelo transporte de cargas, enquanto os GQD atuam apenas como um complemento. Contudo, verifica-se que a contribuição dos GQDs para a resposta

elétrica dos f-NTC depende da quantidade dos mesmos, sendo que pequenas quantidades tem uma contribuição positiva, enquanto grandes quantidades contribuem de forma negativa, causada provavelmente pela dispersão ineficiente ou pela criação de barreiras isolantes, advindas na presença de possíveis grupos funcionais dos GQD produzidos a partir de ureia e ácido cítrico e/ou aglomeração dos mesmos, inserindo defeitos na estrutura.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a otimização de filamentos de nanotubos de carbono (f-NTC) para aplicações em *mechanical energy harvesters*, com a incorporação de pontos quânticos de grafeno (GQDs) como material hóspede. Foram construídos filamentos puros e com diferentes proporções de GQDs, sendo submetidos a caracterizações estruturais, mecânicas, eletroquímicas e elétricas para avaliar seu desempenho.

Os resultados demonstraram que a incorporação de GQDs contribuiu significativamente para o aumento da capacitância específica dos filamentos, indicando uma melhoria na capacidade de armazenamento de energia. A melhor performance foi observada para os filamentos com 1,5 mL de GQDs na proporção 1:2, que apresentaram capacitância específica de 9,5757 F/g, um aumento expressivo em relação ao f-NTC puro. Esse resultado confirma que os GQDs atuam como materiais hóspedes eficientes, promovendo o aumento da área superficial ativa e contribuindo para o armazenamento de carga.

A análise mecânica revelou que a presença de GQDs não comprometeu a integridade estrutural dos filamentos. Em alguns casos, houve um leve aumento na força máxima suportada, mas sem alterações significativas na deformação. Isso indica que a adição de GQDs pode ser feita sem afetar a flexibilidade e maleabilidade dos f-NTCs.

A condutividade elétrica dos filamentos apresentou variações conforme a quantidade de GQDs incorporada. Pequenas quantidades de GQDs melhoraram a conectividade entre os nanotubos, reduzindo a resistência elétrica. No entanto, concentrações elevadas resultaram em aumento da resistência, possivelmente devido à formação de barreiras isolantes ou dispersão ineficiente dos pontos quânticos.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a incorporação de GQDs em filamentos de nanotubos de carbono é uma estratégia eficaz para melhorar o

desempenho desses materiais em dispositivos de colheita de energia mecânica. O aumento da capacitância específica sem comprometer significativamente as propriedades mecânicas e elétricas, abre possibilidades para a aplicação desses materiais em sistemas de energia autônomos e sustentáveis.

7. TRABALHOS FUTUROS

Futuros estudos podem explorar diferentes métodos de incorporação de GQDs e outros materiais hóspedes para otimizar ainda mais o desempenho dos filamentos. Além disso, investigações adicionais sobre a estabilidade a longo prazo e a aplicação prática dos dispositivos desenvolvidos serão fundamentais para avançar no uso dessas tecnologias para captação e armazenamento de energia renovável.

8. REFERÊNCIAS

- [1] ALÉM das fronteiras: entenda como funciona o mercado de energia em diferentes partes do mundo. **RBE Energia**, 2022. [https://www.rbenergia.com.br/blog/producao-mundial-de-energia-eletrica/#:~:text=Segundo%20a%20IEA%20\(Ag%C3%Aancia%20Internacional,que%20naturalmente%20ocorrem%20na%20transmiss%C3%A3o](https://www.rbenergia.com.br/blog/producao-mundial-de-energia-eletrica/#:~:text=Segundo%20a%20IEA%20(Ag%C3%Aancia%20Internacional,que%20naturalmente%20ocorrem%20na%20transmiss%C3%A3o.). Acesso em 4 de abril de 2025.
- [2] JÚNIOR, Tarcísio Oliveira de Moraes. **Sistema de Captação de Energia (Energy Harvesting) por Dispersão Magnética em Linha de Potência**. 2013. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- [3] EFEITO estufa e mudanças climáticas. **WWF ong**, 2023. Disponível em: https://www.wwf.org.br/nossosconteudos/educacaoambiental/conceitos/efeitoestufa_e_mudancasclimaticas/ Acesso em 4 de abril de 2024.
- [4] BERNAL, Alfonso Monreal. **Energy Harvesting Materials Based on Carbono Nanotube Fibre for Tough Electronics**. 2018. Doctoral Thesis – Higher Technical School of Civil Engineers, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2018.
- [5] MACHADO, Fernando Machado. Dispositivos Energy Harvesters Baseados em Grafeno e sua Família – Inova Grafeno. **Proposta** N° 22/2022. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.
- [6] **MONREAL BERNAL, Alfonso**. Materiais de coleta de energia baseados em fibra de nanotubos de carbono para resistência. 2018. Tese (Doutorado em Filosofia) – Universidad Politécnica de Madrid, Madri, 25 set. 2018.
- [7] ZHANG, Mengmeng et al. **Mechanical energy harvesters with tensile efficiency of 17.4% and torsional efficiency of 22.4% based on homochirally plied carbon nano tube yarns**. *Nature Energy*, v. 8, p. 203-213, fev. 2023.
- [8] KIM, Hyunsoo *et al.* **Electrical energy harvesting from ferritin bisrolled carbon nano tube yarn**. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 169, 112318, 2020.
- [9] **MUNDO EDUCAÇÃO**. Condutividade elétrica: o que é, fórmulas, exemplos. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/condutividade-eletrica.htm>. Acesso em 16 abril de 2025.

- [10] NASON, Charlie A. F. *et al.* **Layered potassium titanium niobate/reduced graphene oxide nanocomposite as a potassium-ion battery anode.** *Nano-Micro Letters*, v. 16, n. 1, 2024.
- [11] KIM, Shi Hyeong *et al.* **Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist.** *Science*, v. 357, p. 773-778, 25 Aug. 2017
- [12] DEPEXE, Márcio Dalcul. **Concepção de um Circuito Energy Harvesting Aplicado a Redes de Sensores Sem Fio para Sistema de Iluminação.** 2014. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.
- [13] ZHANG, Mengmeng, *et al.* Mechanical energy harvesters with tensile efficiency of 17.4% and torsional efficiency of 22.4% based on homochirally plied carbon nanotube yarns. **Nature Energy**, vol. 8, fevereiro de 2023, p. 203-213, 2023.
- [14] Zhong Lin Wang and Jinhui Song. “Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays”. In: *Science* 312.5771 (2006), pp. 242-246.
- [15] Feng-Ru Fan, Zhong-Qun Tian, and Zhong Lin Wang. “Flexible triboelectric generator”. In: *Nano energy* 1.2 (2012), pp. 328-334.
- [16] HERBST, Marcelo Hawrylak; MACÊDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.
- [17] HERBST, Marcelo Hawrylak; MACÊDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.
- [18] CLAIN, Fernanda Mazuco. **Desenvolvimento de Multifilamentos de Nanotubos de Carbono e Avaliação de seu Comportamento em Condições de Fluência e Fadiga.** 2022. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.
- [19] NANOTUBOS de Carbono, Capítulo 2 Nanotubos de Carbono, **Maxwell PUC-Rio**, 2022. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18540/18540_3.PDF
- [20] HERBST, Marcelo Hawrylak, MACEDO, Maria Fernandes, ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinas. **Química Nova**, Vol. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

- [21] KUMAR, Rajesh *et al.* **Na overview of carbono progress in nanostructured carbono-based supercapacitor electrodes: From zero to bi-dimensional materials.** *Carbon*, v. 193, p. 298–338, 2022.
- [22] FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. “Nanotubos de carbono”; **Brasil Escola.** Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/nanotubos-carbono.htm>. Acesso em 1 de agosto de 2023.
- [23] MIAO, Menghe. Yarn spun from 56carbono nanotube forests: Production, structure, properties and applications. **Particuology**, v. 11, n. 4, p. 378-393, 2013.
- [24] WATANABE, Takumi *et al.* **Post-synthesis treatment improves the electrical properties of dry-spun carbono nanotube yarns.** *Carbon*, v. 185, p. 314–323, 2021.
- [25] JO, Yeongsu *et al.* **Influence of twist angle and diameter on yarn densification and mechanical-electrical properties of multi-ply carbono nanotube yarns.** *Journal of Materials Research and Technology*, v. 35, p. 3853–3862, 2025.
- [26] NIVEN, J. F. *et al.* **Influence of annealing on carbon and electrical properties of 56carbono nanotube yarns.** *Carbon*, v. 99, p. 485-490, 2016.
- [27] DONER, M. *et al.* **Wave-driven thermoelectric energy generation in carbono nanotube-based composite fibers.** *Energy*, v. 263, p. 125432, 2023.
- [28] PARK, Taegy; LEE, Dong Yeop; JO, Jung Ki; KIM, Seon Jeong; JANG, Yongwoo. **Dual-functional carbon nanotube yarn supercapacitor for real-time reactive oxygen species monitoring and sustainable energy supply in implantable device.** *Journal of Power Sources*, v. 624, p. 235540, 2024.
- [29] ZHOU, J. *et al.* **Investigations of carrier and phonon transport characteristics in carbono nanotube-based thermoelectric yarns.** *Carbon*, v. 237, p. 120155, 2025.
- [30] MACHADO, Fernando Machado. **Geração de energia a partir de fibras à base de nanotubos de carbono.** Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, jan. 2020.
- [31] CHOI, Changsoon *et al.* **Improvement of system capacitance via weavable superelastic biscrolled yarn supercapacitors.** *Nature Communications*, [S.l.], v. 7, p. 13811, 15 dez. 2016.
- [32] CHEN, Wei *et al.* **Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbono nanotubes.** *Chemical Communications*, v. 46, n. 21, p. 3905–3907, 2010.

- [33] HU, Xinghao et al. *Harvesting continuous rotational mechanical energy using coiled sheath-core carbon nanotube yarn*. *Carbon*, v. 229, p. 119541, 2024.
- [34] OGI, Takashi et al. **Transient nature of graphene quantum dot formation via a hydrothermal reaction**. *RSC Advances*, v. 4, n. 99, p. 55709–55715, 2014.
- [35] KWON, Cheong Hoon et al. Torsional behaviors of carbon-infiltrated 57 carbon nanotube yarn muscles studied with atomic force microscopy. *Nanoscale*, v. 7, n. 6, p. 2489-2496, 2015.
- [36] ZHAO, Haibo et al. Carbon nanotube yarn strain sensors. *Nanotechnology*, v. 21, n. 30, p. 305502, 2010.
- [37] HYEON, Jae Sang et al. Electrochemical graphene carbon nanotube yarn artificial muscles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 286, p. 237-242, 2019.
- [38] ZHANG, Mei; ATKINSON, Ken R.; BAUGHMAN, Ray H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, v. 306, n. 5700, p. 1358-1361, 2004.
- [39] ZHANG, Xiefei et al. Ultrastrong, stiff, and lightweight carbon-nanotube fibers. *Advanced materials*, v. 19, n. 23, p. 4198-4201, 2007.
- [40] ZHANG, Xiefei et al. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small*, v. 3, n. 2, p. 244-248, 2007.
- [41] JAYASINGHE, Chaminda et al. Spinning yarn from long carbon nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, v. 26, n. 5, p. 645-651, 2011.
- [42] SABELKIN, V. et al. Tensile loading behavior of carbon nanotube wires. *Carbon*, v. 50, n. 7, p. 2530-2538, 2012.
- [43] TRAN, Canh-Dung et al. Improving the tensile strength of carbon nanotube spun yarns using a modified spinning process. *Carbon*, v. 47, n. 11, p. 2662-2670, 2009.
- [44] YANG, Enlong et al. Tensile fatigue behavior of single carbon nanotube yarns. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 16, p. 11426-11432, 2018.
- [45] KIM, Jeong-Gyun; SUH, Dongseok; KANG, Haeyong. Large variation in Young's modulus of 57 carbon nanotube yarns with carbon diameters. *Current Applied Physics*, v. 21, p. 96-100, 2021.
- [46] TRUONG, Thuy Kieu; LEE, Yourack; SUH, Dongseok. Multifunctional characterization of carbon nanotube sheets, yarns, and their composites. *Current Applied Physics*, v. 16, n. 9, p. 1250-1258, 2016.

- [47] MISAK, Heath Edward et al. Tension–tension fatigue behavior of carbon nano tube wires. **Carbon**, v. 52, p. 225-231, 2013.
- [48] LIMA, Márcio D. et al. Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns. **Science**, v. 331, n. 6013, p. 51-55, 2011.
- [49] GIGAX, Jonathan G.; BRADFORD, Philip D.; SHAO, Lin. Radiation-induced mechanical property changes of CNT yarn. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 409, p. 268-271, 2017.
- [50] EVORA, Maria Cecilia et al. Single-step process to improve the mechanical properties of carbon nano tube yarn. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 545-554, 2018.
- [51] Zhu HW, Xu CL, Wu DH, Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM. Direct synthesis of long single-walled carbon nano tube strands. **Science**. 2002 May 3;296(5569):884-6.
- [52] MA, Wenjun et al. Monitoring a micromechanical process in macroscale carbon nano tube films and fibers. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 603-608, 2009.
- [53] ZHANG, Qiang et al. Performance improvement of continuous carbon nano tube fibers by acid treatment. **Chinese Physics B**, v. 26, n. 2, p. 028802, 2017.
- [54] WANG, J. N. et al. High-strength carbon nano tube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity. **Nature communications**, v. 5, n. 1, p. 1-8,
- [55] ATKINSON, Ken R. et al. Multifunctional carbon nano tube yarns and carbon sheets: Fabrication, properties, and applications. **Physica B: Condensed Matter**, v. 394, n. 2, p. 339-343, 2007.
- [56] ZHONG, Xiao-Hua et al. Continuous multilayered carbon nano tube yarns. **Advanced materials**, v. 22, n. 6, p. 692-696, 2010.
- [57] LI, Ya-Li; KINLOCH, Ian A.; WINDLE, Alan H. Direct spinning of carbon nano tube fibers from chemical vapor deposition synthesis. **Science**, v. 304, n. 5668, p. 276-278, 2004.
- [58] VILATELA, J. J. et al. Structure of and stress transfer in fibres spun from carbon nano tubes produced by chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4149-4158, 2011.
- [59] MOTTA, Marcelo et al. Mechanical properties of continuously spun fibers of carbon nano tubes. **Nano letters**, v. 5, n. 8, p. 1529-1533, 2005.

- [60] GSPANN, T. S.; SMAIL, F. R.; WINDLE, A. H. Spinning of carbon nano tube fibres using the floating catalyst high temperature route: purity issues and the critical role of sulphur. **Faraday discussions**, v. 173, p. 47-65, 2014.
- [61] KOZIOL, Krzysztof et al. High-performance carbon nano tube fiber. **Science**, v. 318, n. 5858, p. 1892-1895, 2007.
- [62] STANO, Kelly L. et al. Direct spinning of carbon nano tube fibres from liquid feedstock. **International Journal of Material Forming**, v. 1, n. 2, p. 59-62, 2008.
- [63] PAULSON, S. et al. In situ resistance measurements of strained carbon nano tubes. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 19, p. 2936-2938, 1999.
- [64] VILATELA, Juan J.; WINDLE, Alan H. Yarn-like carbon nano tube fibers. **Advanced Materials**, v. 22, n. 44, p. 4959-4963, 2010.
- [65] MOTTA, Marcelo et al. High performance fibres from carbon nano tubes. **Advanced Materials**, v. 19, n. 21, p. 3721-3726, 2007.
- [66] CLAIN, Fernanda Mazuco, et al. Creep and Electrical Properties of Carbon Nano tube Yarns for Long-Term Applications., **Carbon**, vol 48, 2023.
- [67] ZHANG, Qiang et al. Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nano tube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method. **Carbon**, v. 48, n. 10, p. 2855-2861, 2010.
- [68] IGBOKWE, E. C., Daramola, M. O., & Iyuke, S. E.. Production of carbon nano tube yarns via floating catalyst chemical vapor deposition: Effect of synthesis temperature on electrical conductivity. **Results in Physics**, 15, 2019.
- [69] MISAK, H. E., & Mall, S.. Time-dependent electrical properties of carbon nano tube yarns. Xinxing Tan Cailiao. **New Carbon Materials**, 207–213, 2015.
- [70] SECOR, Ethan B. et al. **Rapid and versatile photonic annealing of graphene inks for flexible printed electronics**. *Advanced Materials*, Weinheim, v. 27, n. 43, p. 6683–6688, 2015.
- [71] ABBAS, Aumber; LIM, Tuti Mariana; PHAN, Anh N. **Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications**. *Carbon*, v. 140, p. 77–99, 2018.
- [72] AWALLUDIN, A. S. et al. Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots as a fluorescent probe to detect mercury (II) ions in an aqueous sample. **Emergent Materials**, v. 5, p. 133–143, 2022.
- [73] MOUSAVI, H. et al. Hybrids carbon quantum dots as new nanofluids for heat transfer enhancement in wet cooling towers. **Heat and Mass Transfer**, v. 58, p. 309–320, 2022.

[74] DAGER, A. et al. Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning. **Scientific Reports**, v. 9, 2019.

[75] ZAINI, M. S. et al. Impact of carbon concentration on optical and zeta potential properties of carbon quantum dots. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 32, n. 11, p. 1039-1049, 2024.