



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DIANA LERMEN

**EFEITOS DA CONFIGURAÇÃO E DE PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DE
DISPOSITIVOS HIGROELÉTRICOS**

**CAMPINAS
2022**

DIANA LERMEN

**EFEITOS DA CONFIGURAÇÃO E DE PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DE
DISPOSITIVOS HIGROELÉTRICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química na área de Física-Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Diana Lermen e orientada pela Prof. Dr. Fernando Galembeck.

**Campinas
2022**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

L562e Lermen, Diana, 1997-
Efeitos da configuração e de parâmetros de operação de dispositivos
higroelétricos / Diana Lermen. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Fernando Galembeck.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química.

1. Colheita de energia. 2. Higroeletricidade. 3. Grafite esfoliado e
reorganizado. 4. Capacitor assimétrico. 5. Umidade. I. Galembeck, Fernando,
1943-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hygroelectric devices configuration effects and operational
parameters

Palavras-chave em inglês:

Energy harvesting

Hygroelectricity

Exfoliated and reassembled graphite

Asymmetric capacitor

Humidity

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestra em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Fernando Galembeck [Orientador]

Claudia Longo

Gustavo Doubek

Data de defesa: 06-05-2022

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8546-8566>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4276835023921037>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Galembeck (Orientador)

Profa. Dra. Claudia Longo (Instituto de Química – UNICAMP)

Prof. Dr. Gustavo Doubek (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP)

A Ata de defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **DIANA LERMEN** aprovada pela Comissão Julgadora em 6 de maio de 2022.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Fernando, por sua dedicação, pelo aprendizado que tive nesta etapa e por sua paciência.

Aos meus pais e família que me apoiaram e me ajudaram durante essa jornada.

Aos meus amigos, pela companhia, pelos momentos de descontração e pelo apoio. Em especial à Cássia, Nandiny, Jéssica F., Jéssica A. e Ana Júlia, que acompanharam esse processo mais de perto e me ajudaram demais. E ainda, às minhas colegas de casa, principalmente pela companhia.

A todos os funcionários e alunos do IQ que me ajudaram direta ou indiretamente.

A todos do laboratório D208, Eupidio, Lidiane, Polianna, Felipe e Mariana, pelas conversas, cafés, discussões e por me 'adotarem' no grupo.

A todos os colegas de trabalho, Leandra, Douglas, Isabela e Rafael, por toda ajuda, apoio, pelas conversas e conselhos.

Ao Giancarlo, pela parceria e grande apoio, por acreditar em mim, pelo carinho, pelos momentos de descontração e pela paciência.

À Gerusa, por me ouvir e ajudar a me tornar a pessoa que sou hoje.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao INCT – INOMAT, pelo financiamento do laboratório.

RESUMO

A geração de energia mediada pela umidade atmosférica, ou higroeletricidade (HE), foi descoberta por este grupo de pesquisa, em 2010. Atualmente, mais de 8 grupos pelo mundo já verificaram a coleta de eletricidade da umidade ambiente, empregando diferentes materiais e argumentos para explicar esse fenômeno.

Este trabalho verifica as condições de operação e de configuração de células HE compostas por eletrodos de alumínio e de grafite esfoliado e reorganizado (ERG), cujas matérias-primas são *commodities* abundantes e reutilizáveis ou recicláveis. Em especial, este trabalho demonstra o reaproveitamento de latas de bebidas como eletrodos de alumínio. A hipótese de trabalho adotada neste grupo para explicar a produção de corrente elétrica baseia-se na termodinâmica de sistemas abertos, multifásicos e não-eletroneutros. Segundo essa hipótese, a partição de íons da água (OH^- e H^+) adsorvidos em compartimentos separados do mesmo sistema cria uma diferença de potencial entre estes, aumentando, assim, os potenciais eletroquímicos dos íons e diminuindo a energia de Gibbs da oxidação de OH^- e redução de H^+ , produzindo corrente elétrica.

Células HE montadas com papel Kraft revestido com ERG e filme de alumínio foram submetidas a ciclos periódicos de carga e descarga em capacitores, registrando os dados de tensão da célula e do capacitor. A tensão em circuito aberto chega a 1,2 V e a potência média transferida para o capacitor é de 1,5 mW. Outras células, montadas a partir das latas e TNT revestido com ERG, produziram tensão em circuito aberto de 0,7 V. Conectadas a resistores, forneceram 300 μW e 1,1 mA, por até 165 horas. Seis células conectadas em série mantiveram 24 LEDs verde de alto brilho conectados em paralelo acessos por até 60 horas. Os resultados obtidos são equivalentes ou superiores aos melhores resultados da literatura, para esta modalidade de *energy harvesting*. O melhor desempenho das células foi obtido quando a parte inferior dos eletrodos estava em contato com a água, sob temperatura superior à do ambiente e umidade elevada, maximizando a área dos eletrodos, e aumentando a área interfacial entre eles. Esses resultados são consistentes com o mecanismo proposto.

ABSTRACT

Atmospheric moisture-driven energy harvesting, or hygroelectricity (HE), was discovered by this research group in 2010. Currently, more than 8 groups worldwide have already verified the collection of electricity from ambient humidity, using different materials and arguments to explain this phenomenon.

This work verifies the operating conditions and configuration of HE cells assembled with aluminum and exfoliated-and-reassembled graphite (ERG) electrodes, whose raw materials are abundant commodities and reusable or recyclable. In particular, this work demonstrates the reuse of beverage cans as aluminum electrodes. The working hypothesis adopted in this group to explain the production of electric current is based on the thermodynamics of open, multiphase, and non-electroneutral systems. According to this hypothesis, the partition of water ions (OH^- and H^+) adsorbed into separate compartments of the same system creates a potential difference between them, thus increasing the electrochemical potentials of the ions and decreasing the Gibbs energy of the oxidation of OH^- and reduction of H^+ , producing electric current.

HE cells assembled with ERG-coated Kraft paper and aluminum film were subjected to periodic charge and discharge cycles in capacitors, recording cell, and capacitor voltage data. The open-circuit voltage reaches 1.2 V, and the average power transferred to the capacitor is 1.5 mW. Other cells, assembled from cans and ERG-coated TNT, produced the open-circuit voltage of 0.7 V. Connected to resistors, they provided 300 μW and 1.1 mA for up to 165 hours. Six cells connected in series light up 24 high-brightness green LEDs connected in parallel for 60 hours. The results obtained are equivalent or superior to the best results in the literature for this energy harvesting modality. The best performance of the cells was obtained when the lower part of the electrodes was in contact with water, under temperatures higher than the ambient temperature and high humidity, maximizing the electrode area, and increasing the interface area between them. These results are consistent with the proposed mechanism.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Dependência da taxa de mudança de carga com o aumento da umidade relativa para NiCr, tela e cilindro de aço inoxidável (SS), alumínio (Al) e latão cromado (CPB). ²²	17
Figura 2. Mecanismo da geração elétrica pela umidade apresentado pelo grupo do professor Qu. ⁴¹	21
Figura 3. Comparação sistemática do desempenho de geradores de eletricidade baseados no uso da umidade atmosférica.	22
Figura 4. Ilustrações da preparação e montagem do ERG-HEG. ⁴⁷	24
Figura 5. Fotografias: célula ERGK-Al.G.	28
Figura 6. Fotografias: célula ERGK-Al.P.	29
Figura 7. Fotografia: Célula Al-Aço.	30
Figura 8. Fotografias: sistema experimental da célula Al-Aço.	31
Figura 9. Fotografias de células com ERG na parte interna e/ou externa da lata.	32
Figura 10. Fotografias de peças de ERG empregadas no aumento de área.	33
Figura 11. Fotografias da configuração de alumínio empregada no aumento de área.	34
Figura 12. Circuitos elétricos.	37
Figura 13. Umidificação da célula ERGK-Al.G.	41
Figura 14. Comparação de contatos elétricos no eletrodo de ERG da célula ERGK-Al.G.	43
Figura 15. Célula ERGK-Al.G monitorada em ambiente externo.	45
Figura 16. Energia armazenada e potência média para a célula ERGK-Al.G em ambiente externo.	46
Figura 17. Umidificação da célula ERGK-Al.P.	48
Figura 18. Emprego de diferentes capacitores para a célula ERGK-Al.P.	49
Figura 19. Efeito da temperatura sobre a célula ERGK-Al.P: aquecedor.	51
Figura 20. Efeito da temperatura sobre a célula ERGK-Al.P: água quente.	52
Figura 21. Ciclos de aquecimento e resfriamento para a célula Al-Aço.	54
Figura 22. Potência e corrente elétrica ao longo do tempo para as células 1-4.	57
Figura 23. Comparação de desempenho das células A, α e β	60
Figura 24. Dobro de área: potência ao longo do tempo.	63

Figura 25. Alumínio extra: junto ou separado das peças ERG.	67
Figura 26. Potência das células P1, P2 e P3 ao longo do tempo e teste de carga resistiva.....	69
Figura 27. Potência e corrente elétrica das células P1, P2 e P3 ao longo do tempo.	70
Figura 28. Células em série e teste de carga resistiva.	72
Figura 29. Células em série: carregamento de capacitores.....	73
Figura 30. Aplicação da bateria.....	76
Figura 31. Imagens de microscopia de elétrons secundários para o TNT e o papel Kraft revestido com ERG.....	79
Figura 32. Imagens de microscopia de elétrons secundários para a folha de alumínio extra e para a lata de alumínio jateada com areia.	81
Figura 33. Parte I do mecanismo de higroeletricidade.....	83
Figura 34. Parte II do mecanismo da higroeletricidade.....	84
Figura 35. Representação esquemática da célula ERGK-Al.G.....	99
Figura 36. Representação esquemática da célula ERGK-Al.P.....	99
Figura 37. Representação esquemática da célula Al-Aço.	100
Figura 38. Representação esquemática das células 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a e 4b.	101
Figura 39. Representação esquemática das células A, alfa e beta.	101
Figura 40. Representação esquemática das células A1, A2, A3 e A4.	102
Figura 41. Representação esquemática das células B1a, B1b, B2a, B2b, B3a, B3b, B4a e B4b.	103
Figura 42. Representação esquemática das células C1 e C2.	103
Figura 43. Representação esquemática das células P1, P2 e P3.	104
Figura 44. Representação esquemática da célula D.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação de potencial eletrostático médio (ΔV_m) para alguns dos sólidos analisados seguindo um aumento de umidade (de 30 % para 70 %).	18
Tabela 2. Lista das células montadas utilizando as latas reaproveitadas.	35
Tabela 3. Dados do planejamento fatorial: células de lata e papel Kraft revestido com ERG.	56
Tabela 4. Área total dos eletrodos de alumínio e TNT revestido com ERG das células A1, A2, A3 e A4.	62
Tabela 5. Dados do planejamento fatorial: aumento de 4 vezes na área de células de lata e TNT revestido com ERG.	65
Tabela 6. Características das células P1, P2 e P3.	67
Tabela 7. Relação entre potência e área da célula.	86

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

Abreviaturas e símbolos

a_i	Atividade da espécie i
Al	Alumínio
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ERG	<i>Exfoliated-and-Reassembled Graphite</i> (Grafite esfoliado e reorganizado)
GO	<i>Graphene Oxide</i> (óxido de grafeno)
KFM	Microscopia de Força Kelvin
LED	<i>Light emitting diode</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSSA	Poli (ácido 4-estirensulfônico)
Qtda.	Quantidade
RH	<i>Relative Humidity</i>
UR	Umidade Relativa
C	Capacitância do capacitor
E	Energia armazenada no capacitor
i	Corrente elétrica
J	Joule
P	Potência
P_{avg}	Potência média
P_{H2O}	Pressão parcial de vapor d'água
P_{ins}	Potência instantânea
R	Resistência
t	Temperatura
T	Temperatura
t	Tempo
z_i	Número da carga da espécie i
ΔG°	Energia de Gibbs padrão
ΔH°	Entalpia padrão
μ°	Potencial químico padrão
$\tilde{\mu}$	Potencial eletroquímico

Constantes

F	Constante de Faraday
R	Constante de gases

Unidades

°C	Grau(s) Celsius
A	Ampere
cm	Centímetro
F	Farad
h	Hora(s)
Hz	Hertz
kPa	Kilopascal
kΩ	Kilo-ohm
L	Litro
m	Metro
mA	Milí-ampere
min	Minuto(s)
mJ	Milijoule
mm	Milímetro
mV	Milivolt
mW	Miliwatt
MΩ	Mega-ohm
nA	Nanoampere
nW	Nanowatt
Pa	Pascal
s	Segundo(s)
V	Volt
W	Watt
Ω	Ohm
Ω/□	Ohm por quadrado
μA	Microampere
μΩ	Microwatt

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. ENERGY HARVESTING.....	15
1.2. HIGROELETRICIDADE.....	16
1.2.1. <i>Higroeletricidade e seus avanços</i>	20
1.2.2. <i>Higroeletricidade e o uso de ERG</i>	23
1.3. OBJETIVO	25
2. PARTE EXPERIMENTAL	26
2.1. MATERIAIS.....	26
2.2. PREPARAÇÃO DO PAPEL KRAFT REVESTIDO COM ERG	26
2.3. PREPARAÇÃO DO TNT REVESTIDO COM ERG	27
2.4. MONTAGEM DAS CÉLULAS HIGROELÉTRICAS	27
2.4.1. <i>Célula ERGK-Al.G</i>	27
2.4.2. <i>Célula ERGK-Al.P</i>	28
2.4.3. <i>Célula Al-Aço</i>	29
2.4.4. <i>Células montadas com latas</i>	31
2.5. AQUECEDOR DE ERG	35
2.6. MEDIDAS ELÉTRICAS: TENSÃO.....	36
2.6.1. <i>Circuito elétrico</i>	36
2.7. MONITORAMENTO DE TEMPERATURA E UMIDADE	37
2.8. CÁLCULOS	38
2.8.1. <i>A partir das medidas de tensão</i>	38
2.8.2. <i>A partir das medidas de temperatura e umidade</i>	38
2.9. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. CÉLULAS: PAPEL KRAFT REVESTIDO COM ERG E FOLHA DE ALUMÍNIO	40
3.1.1. CÉLULA ERGK-AL.G	40
3.1.1.1. <i>Umidificação da célula ERGK-Al.G</i>	40
3.1.1.2. <i>Fita de cobre – efeito sobre a performance das células</i>	42
3.1.1.3. <i>Experimento em ambiente externo</i>	43
3.1.2. CÉLULA ERGK-AL.P	47
3.1.2.1. <i>Umidificação da célula ERGK-Al.P</i>	47
3.1.2.2. <i>Uso de diferentes capacitores</i>	48
3.1.2.3. <i>Temperatura</i>	49
3.2. CÉLULA: ALUMÍNIO COM AÇO INOXIDÁVEL	52
3.3. CÉLULAS: ALUMÍNIO (LATA) COM ERG	54
3.3.1. <i>Lata e papel Kraft revestido com ERG</i>	55
3.3.2. <i>Lata e TNT revestido com ERG</i>	58
3.3.3. <i>Aumento de área dos eletrodos</i>	61

3.3.3.1. Dobro da área	61
3.3.3.2. quádruplo da área	63
3.3.4. <i>Alumínio extra: junto ou separado das peças de ERG?</i>	65
3.3.5. <i>Aumento da potência</i>	67
3.3.6. <i>Bateria</i>	71
3.3.6.1. Células em série e teste de carga resistiva	71
3.3.6.2. Carregamento de capacitor	72
3.3.6.3. Aplicação e monitoramento por tempo longo	74
3.3.7. <i>Vantagens e desvantagens</i>	77
3.3.8. <i>Caracterização por MEV</i>	78
3.4. MECANISMO	82
3.4.1. <i>Teoria</i>	82
3.4.2. <i>Discussão geral</i>	85
4. CONCLUSÃO	89
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICES	98
APÊNDICE A – TABELA: DESEMPENHO DE GERADORES DE ELETRICIDADE BASEADOS NO USO DA UMIDADE ATMOSFÉRICA.	98
APÊNDICE B – LISTA DE CÉLULAS	99

1. INTRODUÇÃO

Com o grande desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e outras tecnologias, novas formas de coleta de energia vêm sendo exploradas. Dentre elas, se encontra a coleta de energia do ambiente (*energy harvesting*) como uma das principais tecnologias emergentes do século XXI. Várias fontes estão sendo investigadas para a captação de energia do ambiente e uma delas é a umidade atmosférica, também conhecida como higroeletricidade. Esta surgiu na última década como uma possibilidade inteiramente nova para geração de energia ecologicamente correta em ambientes remotos, mesmo na ausência de luz solar, vento ou uma fonte externa de energia mecânica. Desde então, essa área vem se desenvolvendo muito, motivada principalmente pela busca de melhorar o desempenho dos dispositivos para aplicação prática. Alguns pontos de aprimoramento podem ser destacados, como a produção de corrente elétrica transiente, baixas tensões e potências, materiais custosos e a falta de compreensão do mecanismo de geração de energia.

Essa introdução aborda conceitos acerca da tecnologia baseada na colheita de energia presente no ambiente; apresentando a motivação, aplicações e as fontes utilizadas para geração de energia. Em seguida, há um breve histórico da descoberta da higroeletricidade e seus avanços ao longo do tempo. Ainda, um dispositivo montado a partir de papel Kraft revestido com grafite esfoliado e reorganizado é mostrado, como uma demonstração do emprego de materiais de baixo custo e escalonáveis, com uma produção de corrente elétrica constante.

1.1. Energy Harvesting

Energy harvesting é um termo usado pela literatura e se refere a uma tecnologia que aproveita as fontes de energia do ambiente, como os gradientes de temperatura, a energia cinética e a luz.^{1,2} Comumente, envolvem sistemas com pequenas quantidades de energia, na faixa de nanowatts e centenas de miliwatts,² suficiente para alimentar dispositivos pequenos, como eletrônicos vestíveis e redes de sensor *wireless*. Assim, uma das principais aplicações de *energy harvesting* seria o fornecimento de energia para dispositivos e componentes da Internet das Coisas (do inglês, *Internet of Things – IoT*)³ como, por exemplo, nós de sensores distribuídos para monitoramento de saúde estrutural,^{4,5} cuidados de saúde, comunicação e eletrodomésticos.⁶

Essa área tem se apresentado ativa e evolui em ritmo acelerado,⁷ motivada especialmente por dois aspectos. O primeiro deles é o desejo de alimentar redes de sensores e dispositivos móveis sem bateria. As baterias utilizadas atualmente possuem uma capacidade de energia limitada e tempo de vida útil, ou seja, precisam ser trocadas frequentemente, e muitas vezes em locais de difícil acesso, como em altas altitudes e implantes no corpo humano.⁸ Dessa forma, o emprego de dispositivos baseados na captação de energia do meio ambiente é uma ótima alternativa para as baterias.

Outra motivação é o desejo de abordar a questão da mudança climática e do aquecimento global. Atualmente, estima-se que nos próximos 30 anos haverá um grande desenvolvimento da tecnologia e um aumento da população mundial de até 2 bilhões de pessoas,⁹ acompanhado por um aumento considerável na demanda de energia. No entanto, a demanda mundial de energia é suprida majoritariamente por recursos de combustíveis fósseis como carvão e gás natural, que são responsáveis por cerca de três quartos de todas as emissões de CO₂.¹⁰ Os combustíveis fósseis representam um grande perigo para a saúde humana devido às suas propriedades cancerígenas e tóxicas. Mesmo que estes fossem atóxicos e não poluentes, ainda teríamos que buscar outras fontes alternativas de energia, pois estas são finitas e representam um cenário de escassez em um período de tempo relativamente curto.¹⁰ Por este motivo, existe uma grande busca por explorar fontes de energia limpas e verdes, como os geradores de energia baseados em *energy harvesting*.

Inúmeras fontes de *energy harvesting* estão sendo utilizadas, como, por exemplo, a energia mecânica (de vibrações, ou a captada da deformação de estruturas, fluxos de fluidos, ondas acústicas),^{11,12} que pode gerar eletricidade usando dispositivos piezoelétricos^{13,14} ou triboelétricos.¹⁵⁻¹⁷ Há, também, diversas possibilidades, como a energia eletromagnética ambiental,¹⁸ o efeito termoelétrico,^{19,20} os sistemas baseados na diferença de pressão osmótica de corpos de água²¹ e a captação da energia pela umidade do ar, também conhecida como higroeletricidade.^{22,23}

1.2. Higroeletricidade

Estudos realizados nos últimos 13 anos evidenciam que a adsorção da água atmosférica em sólidos modifica o seu estado elétrico ao carregá-lo.^{22,24} Essa recente descoberta se opõe à crença generalizada de que o único efeito da umidade

nas propriedades elétricas dos sólidos é aumentar a condutância da superfície, evitando assim o acúmulo de carga nesta. Imagens de superfície em nano e macroescala de muitos sólidos mostram que os mapas de potencial elétrico são mosaicos^{25,26} de domínios carregados, mudando com a umidade relativa (UR).

O carregamento da superfície com a variação da umidade foi constatado em diversos trabalhos, elaborados com diferentes materiais, como sílica,²⁷ celulose e vidro,²⁸ mica revestida com surfactante,²⁹ filme de sílica não cristalina e partículas de fosfato de alumínio.²⁴ Partindo das observações, a seguinte hipótese foi construída: a água atmosférica é uma fonte e sumidouro de cargas para dielétricos, e estas são trocadas com as superfícies sólidas durante eventos de adsorção e dessorção do vapor d'água sob um potencial eletrostático local.^{24,30,31}

Assim, em 2010, a geração de energia do ambiente mediada pela umidade do ar foi demonstrada pela primeira vez neste grupo de pesquisa e chamada de higroeletricidade. No artigo publicado,²² diferentes metais, isolados e colocados dentro de uma gaiola de Faraday, apresentaram aumento de carga quando a umidade relativa estava acima de 50 %. Dentre os metais analisados, o alumínio e o latão cromado se tornaram negativos, enquanto o aço inoxidável apresentou carga positiva e o cobre permaneceu neutro, conforme mostrado na Figura 1.

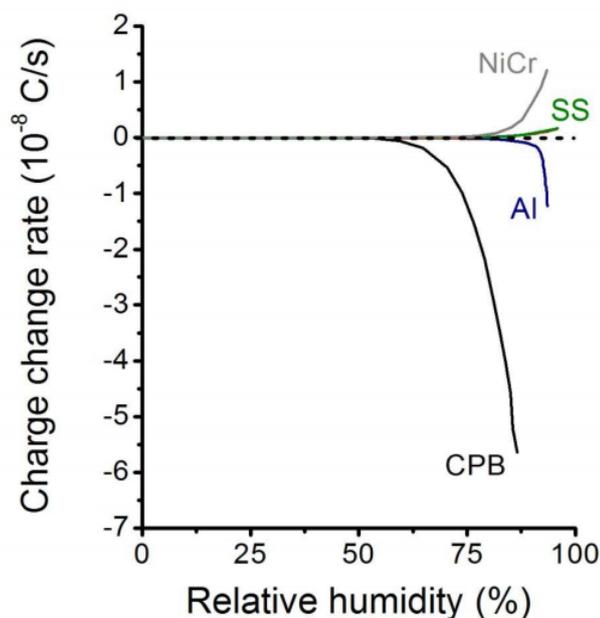


Figura 1. Dependência da taxa de mudança de carga com o aumento da umidade relativa para NiCr, tela e cilindro de aço inoxidável (SS), alumínio (Al) e latão cromado (CPB).²²

Utilizando uma combinação de dois metais com diferentes capacidades de adsorção de íons, como o alumínio e o aço inoxidável, uma voltagem de ~0,7 V em umidade relativa de ~80 % foi observada. O excesso de carga elétrica nesses metais foi atribuído à partição de íons na adsorção de água, baseada no caráter ácido ou básico de Brønsted do óxido metálico existente na superfície do metal. Sendo assim, a adsorção preferencial dos íons particionados da água, OH⁻ ou H⁺, ocorre nas superfícies de acordo com as equações químicas abaixo (Equações 1 e 2), sendo S a representação para superfície.



ou



Em 2012, Gouveia *et al.*³² utilizaram a Microscopia de Força Kelvin (KFM) para verificar a hipótese do efeito da umidade sobre o estado elétrico de superfícies. Para isto, escolheram sólidos com caráter ácido-base conhecidos para serem submetidos a alterações de umidade. De forma geral, conforme a umidade aumentava, as superfícies ácidas adsorveram íons OH⁻ e apresentaram uma diferença de potencial negativa, enquanto as superfícies básicas tenderam a adsorver íons H⁺, apresentando, conseqüentemente, uma diferença de potencial positiva. O resultado obtido pelos autores está resumido na Tabela 1.

Tabela 1. Variação de potencial eletrostático médio (ΔV_m) para alguns dos sólidos analisados seguindo um aumento de umidade (de 30 % para 70 %).

Composto	ΔV_m	Caráter da superfície
Óxido de ferro	- 0,464	Ácida
Sulfato de magnésio	-0,229	Acida
Sílica	- 0,172	Ácida
Celulose	- 0,104	Ácida
Óxido de alumínio	- 0,055	Ácida
Óxido de cálcio	+ 1,657	Básica
Óxido de magnésio	+ 0,195	Básica
Óxido de níquel	+ 0,060	Básica
Fosfato de alumínio	+0,039	Básica

Fonte: Gouveia *et al.* 2012.³²

Em 2020, um grupo de pesquisadores da Universidade de Tel Aviv, em Israel,³³ verificou que ocorre o carregamento espontâneo de metais quando expostos a alta umidade. Os experimentos realizados tiveram como base o mesmo procedimento experimental,²² utilizando metais com diferentes características sob diferentes condições de umidade e temperatura, com intuito de explorar o fenômeno e identificar parâmetros para o aumento de carga. Do mesmo modo, eles observaram que alguns metais eram indiferentes ao aumento da umidade e outros, como o zinco e o aço inoxidável, realmente carregavam em umidade acima de 60 %. Ao montar um capacitor assimétrico com estes dois metais, uma tensão de até 1 V foi obtida ao carregar um capacitor. Além disso, um experimento em ambiente externo foi realizado utilizando como amostra o metal zinco, chegando à conclusão de que é possível gerar cargas em ambiente não controlado.

Todas as superfícies apresentam caráter básico e ácido de Brønsted?

Não são todos os sólidos que apresentam caráter básico e ácido de Brønsted. Por exemplo, as superfícies hidrofóbicas tendem a absorver preferencialmente íons OH^- . Uma das observações a respeito disso foi feita por Marinova *et al.*,³⁴ que constatou a presença de íons OH^- na interface água-óleo. Além disso, um estudo teórico envolvendo uma simulação de Dinâmica Molecular para *clusters* de água carregados próximos de superfícies hidrofóbicas mostrou que os íons OH^- ficavam mais localizados na camada superficial de folhas de grafeno hidrogenado, enquanto que os íons H^+ tendiam a se deslocar entre as camadas como consequência do mecanismo de transporte de Grotthuss.³⁵ Este último descreve a alta mobilidade do próton, que salta entre moléculas de água através da formação e clivagem concomitante de ligações covalentes envolvendo moléculas vizinhas em direção ao centro.³⁶

Em outra evidência, Burgo *et al.*,³⁰ utilizaram descarga corona em polietileno e submeteram o material à variação de umidade. Os autores notaram que o excesso de carga positiva decaía mais rápido e a dissipação era mais fortemente afetada pela variação de umidade relativa do que as cargas negativas. Além disso, os autores observaram cargas negativas em excesso no equilíbrio. Isso pode ser explicado pela adsorção preferencial de íons OH^- em superfícies hidrofóbicas, na qual a eficiência da troca com atmosfera de espécies negativas é reduzida se comparado com as cargas positivas.³⁰

Kovtyukhova e colaboradores³⁷ mostraram a possibilidade de intercalação não-oxidativa e esfoliação de grafite por ácidos de Brønsted. Os autores relataram que as folhas de grafeno podem atuar como π -bases e os cálculos de teoria funcional de densidade (do inglês *Density Functional Theory* – DFT) apoiavam as observações, indicando uma interação dipolar entre as moléculas convidadas (*guest molecules*) e as folhas de grafeno polarizáveis. Assim, a intercalação em grafite e outros materiais 2D também oferece muitas possibilidades para trocas de íons acompanhadas por partição de cargas.

1.2.1. Higroeletricidade e seus avanços

A coleta de energia do ambiente mediada pela umidade do ar apresenta uma grande vantagem sobre outras tecnologias, pelo fato da umidade atmosférica ser onipresente em nosso planeta.³⁸ Estes dispositivos conseguem coletar energia do ambiente de forma estável e constante por dezenas de dias.^{39,40} Por este motivo, este fenômeno vem sendo largamente estudado,^{39,41} tendo como principal foco o aumento da performance dos dispositivos e a busca pela compreensão do mecanismo de geração de cargas.

Ainda que a descoberta da higroeletricidade seja recente, esse modo de geração de energia já é considerado uma nova solução para resolver as questões relacionadas à energia e ao meio ambiente na Indonésia, que é um país populoso e que possui uma produção de energia insuficiente para atender às demandas.⁴² Dessa maneira, nos últimos 6 anos, diversos grupos de pesquisa verificaram a hipótese,^{22,23,33,43–47} utilizando vários materiais e arranjos experimentais, resultando em aumentos tanto na tensão quanto na potência gerada.^{22,23,49–51,33,40,43–48}

Assim, vários mecanismos têm sido propostos para explicar a coleta de energia pela umidade atmosférica,³⁹ entre eles a corrente e potência de *streaming* e o gradiente de distribuição de íons. O primeiro é baseado em fenômenos eletrocinéticos induzidos pela pressão osmótica.^{51–53} Já o segundo é baseado na liberação de íons mediante adsorção de água na superfície sólida, seguida pela migração de íons do vapor de água impulsionada pelo fluxo molecular.^{23,40,59–62,44–46,54–58} Este último é a explicação adotada por vários grupos de pesquisa, e está exemplificado na Figura 2, que mostra um esquema do mecanismo apresentado inicialmente pelo grupo do professor Qu.

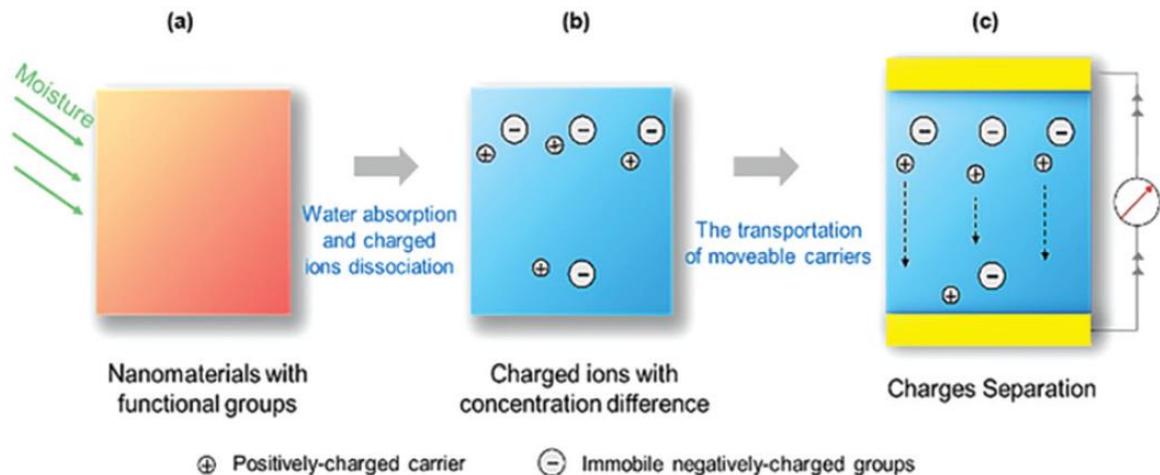


Figura 2. Mecanismo da geração elétrica pela umidade apresentado pelo grupo do professor Qu. a) Moléculas de água são adsorvidas em materiais funcionais contendo grupos funcionais hidrofílicos, uma vez expostos à atmosfera úmida. b) Os pares de portadores carregados positiva e negativamente se dissociam. c) Sob a diferença de concentração, os portadores móveis carregados são transferidos direccionalmente de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração, resultando em separação de carga e energia elétrica.⁴¹

O óxido de grafeno (GO) tem sido amplamente empregado como material para os dispositivos baseados na geração de energia pela umidade. Isso se deve à presença de agrupamentos C-O, que aumentam a adsorção de *clusters* de água por interações de Van der Waals e ligação de hidrogênio. Esse nanomaterial de carbono possui uma forte capacidade de adsorção e elevada área superficial, sendo um material promissor para a utilização nesses sistemas.⁶³ Além disso, óxido de grafeno tem sido majoritariamente empregado devido às suas propriedades físicas, mecânicas e elétricas.^{64,65}

Por exemplo, em 2015, Zhao *et al.*²³ construíram um gerador higroelétrico montado a partir de GO com um gradiente de oxigênio, capaz de fornecer uma tensão de 20 mV com uma densidade de potência de 4,2 mW/m². Já em 2018, Cheng e colaboradores⁵⁶ desenvolveram uma estratégia de redução térmica direcional no óxido de grafeno para formar uma membrana porosa de GO assimétrica. Após preparado, o dispositivo gerou sustentavelmente uma tensão de 0,45 V e uma densidade de potência de 2 μW/cm².

Desde então, o desenvolvimento de novos dispositivos coletores de energia pela umidade atmosférica progrediu significativamente, apoiado em diferentes conceitos e argumentos teóricos, como a evaporação de água,^{50,51} adsorção de íons

da água,^{33,47} potencial de *streaming*⁵² e difusão de íons.^{23,48,49} Além do GO,^{23,49,55,56,66,67} outros materiais estão sendo usados para coletar energia da umidade ou vapor de água, como nanofios de proteína,⁴⁰ papel,⁵⁸ polímeros,⁶⁰ redes de nanofios de dióxido de titânio⁴³ e geobactérias.⁴⁵

A Figura 3 traz uma comparação sistemática de dispositivos geradores de eletricidade pela umidade do ar encontrados na literatura, em um gráfico de potência em função da tensão. Mais informações da literatura acerca dos geradores de energia que utilizam a umidade podem ser visualizadas na Tabela do **Apêndice A**.

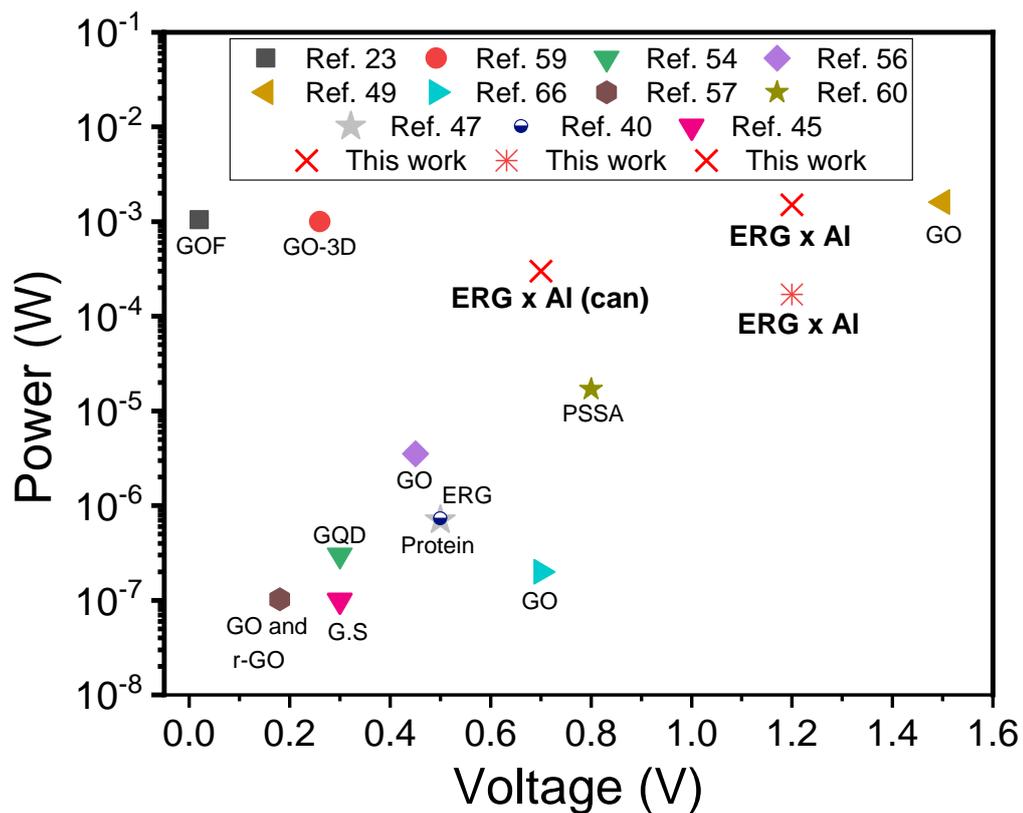


Figura 3. Comparação sistemática do desempenho de geradores de eletricidade baseados no uso da umidade atmosférica.

A maioria dos dispositivos descritos na literatura apresentam normalmente uma tensão abaixo de 1 V e geram de eletricidade por um curto período, geralmente menor que 50 s. A explicação para esta produção intermitente de energia, baseada no mecanismo de difusão de íons, é que o gradiente de íons desaparece e a corrente elétrica estagna após longos períodos expostos à umidade. Outro ponto negativo relevante acerca dos dispositivos é que são produzidos a partir de materiais de alto custo, como ouro, e/ou os processos de fabricação são demorados e complexos.^{23,54,56}

Portanto, ainda é um enorme desafio o melhoramento simultâneo do desempenho geral, como o aumento da tensão e a obtenção de uma saída de energia contínua para o uso prático. Além disso, ainda é importante investigar o mecanismo detalhado do processo de geração de eletricidade para melhor compreensão e, a partir disso, aprimorar os dispositivos de captação de energia da umidade com o objetivo de alimentar dispositivos eletrônicos.

1.2.2. Higroeletricidade e o uso de ERG

Recentemente foi reconhecido que a celulose tem propriedades anfifílicas,⁶⁸ as quais foram exploradas pelo grupo do professor Galembeck para a criação de adesivo de papel repolpáveis baseados em solução aquosa alcalina de celulose.⁶⁹ Esta solução também consegue dispersar grafite em meio aquoso e, na presença de celulose, o grafite da dispersão é esfoliado.⁷⁰

Assim, o grafite esfoliado e reorganizado, do inglês *exfoliated-and-reassembled graphite* – ERG, foi descrito em 2017 por Ferreira e colaboradores.⁷⁰ Este sistema é produzido utilizando *commodities* amplamente disponíveis (celulose e grafite). O seu preparo se dá pela adição de pó de grafite em uma solução aquosa de celulose alcalina sob agitação, produzindo uma dispersão estável de folhas de grafite finas, com lamelas hidrofílicas de até 20 nm de espessura e uma dimensão lateral na faixa de micrômetros. Além disso, o ERG é um material macroscópico 2D que atualmente é feito em folhas de 1 m², não apresentando qualquer limitação para expansão, ao contrário de outros tipos de materiais grafíticos apresentados na literatura.

Através de análises de dispersões diluídas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), finas camadas de grafite foram observadas. Análises por microscopias de sonda de varredura e imagens de micro-Raman mostraram que o ERG seco é formado por extensas camadas de lamelas sobrepostas, unidas por pequenas manchas de celulose.⁷⁰

O ERG é um revestimento altamente condutor e fortemente aderente a diversos substratos, como papel, madeira, cerâmica, tecidos e não tecidos feitos de polímeros naturais e sintéticos.⁷¹ Quando folhas de papel são revestidas com a dispersão de ERG, um material flexível é obtido, podendo atuar em circuitos elétricos, como retardante de chamas⁷² e também como eletrodos para supercapacitores,⁷³ dispositivos flexoelétricos⁷⁴ e células higroelétricas.^{47,71,75}

Recentemente, um artigo do grupo do professor Burgo da Universidade Federal de Santa Maria, do qual fui co-autora,⁴⁷ empregou papel Kraft revestido com ERG como eletrodos, formando um capacitor assimétrico para a captação de energia da atmosfera. O dispositivo mostrou-se flexível, de baixo custo e escalonável. Os eletrodos do dispositivo foram modificados molhando os papéis em diferentes soluções químicas, escolhidas de tal forma que aumentassem o caráter ácido ou básico da superfície, de acordo com a hipótese de trabalho desse grupo já mencionada anteriormente. A Figura 44 ilustra as etapas do processo de fabricação do dispositivo e apresenta um esquema do protótipo ERG-HEG feito com duas folhas de papel Kraft condutivo, sendo um lado apenas seco e o outro calandrado após a secagem.

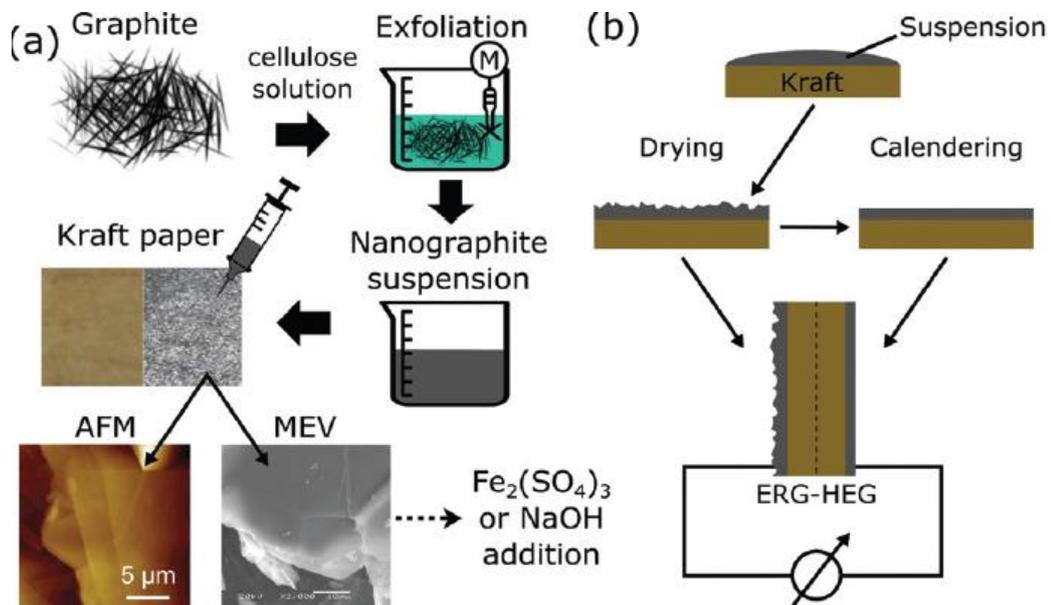


Figura 4. Ilustrações da preparação e montagem do ERG-HEG. a) Preparação do papel Kraft revestido com grafite esfoliado e reorganizado e b) ilustração da montagem do gerador higróelétrico, utilizando um dos eletrodos logo após o preparo e o outro, calandrado.⁴⁷

O gerador higróelétrico descrito neste trabalho apresentou uma tensão de saída de 0,5 V, alimentando um resistor de 2 M Ω com uma corrente elétrica de até 250 nA, por 140 horas. Este dispositivo produziu uma corrente elétrica por vários dias, tanto através do emprego de resistor quanto por ciclos de carga e descarga contínuos. A explicação para a geração de energia neste dispositivo é a adsorção de íons particionados da água na superfície. Partindo disso, deveria existir um momento em

que houvesse a saturação da superfície, no qual nenhuma carga adicional seria esperada. Visto que uma corrente elétrica por longos períodos foi constatada, deve haver uma remoção contínua dos íons da superfície para ocorrer a liberação de locais de adsorção bem como a constante liberação de elétrons. Isso pode ser explicado admitindo a ocorrência de reações de oxidação de OH^- e redução de H^+ , os íons adsorvidos nos eletrodos. Isso tudo considerando reações em sistemas multifásicos, abertos e não-eletroneutros. Essa nova teoria foi brevemente introduzida no artigo, e estará mais detalhada nesta dissertação.

1.3. Objetivo

O objetivo deste projeto é verificar os efeitos das condições de operação e da configuração dos dispositivos higroelétricos sobre seu desempenho, através da construção de células de baixo custo. Para tanto, foram definidos os seguintes objetivos específicos visando o aumento do desempenho das respectivas células:

- Papel Kraft revestido com ERG e alumínio:
 - Verificar o efeito de umidificação dos eletrodos;
 - Verificar o efeito do ambiente em altas temperatura e umidade relativa.
- Placas de alumínio e aço inoxidável:
 - Verificar o efeito do aumento combinado da temperatura e umidade relativa.
- Papel Kraft ou TNT revestido com ERG e latas de bebidas reaproveitadas como eletrodo de alumínio, mostrando uma alternativa para produção de energia sustentável:
 - Avaliar a troca do papel Kraft revestido com ERG por TNT revestido com ERG;
 - Verificar a influência do aumento da área dos eletrodos;
 - Verificar a influência do aumento da área interfacial entre os eletrodos;
 - Propor uma possível aplicação.

Através destes objetivos específicos, espera-se compreender melhor o mecanismo da higroeletricidade com a finalidade de melhorar o desempenho de geradores baseados em umidade atmosférica e ter capacidade de alimentar dispositivos eletrônicos autônomos, com o propósito de viabilizar a higroeletricidade como uma nova forma de produção de energia limpa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Papel Kraft pesando 120 g/m² foi doado por Irani (Indaiatuba – SP). Tintas de grafite em bases aquosa e em solvente e cola condutiva de grafite foram produzidas pela Galembetech Ltda. A folha de alumínio (14 micrômetros de espessura) é um produto da WyDA (Socoraba – SP). O Mercado do Ferro e da Chapa (Guarulhos – SP) forneceu as placas de alumínio (498 micrômetros de espessura) e a Nova Inox Comercial de Aços (Ribeirão Preto – SP) forneceu as folhas de aço inoxidável (398 micrômetros de espessura). O papel filtro (Unifil, 80 g/m²) foi adquirido na LCR Científica (Cosmópolis – SP). Tecido não tecido branco produzido a partir de PET reciclado (40 g/m²). Papel toalha interfoliado (21 x 20 cm - Soft). Fita de cobre condutiva 3M[®] de 3 mm de largura (Sumaré, SP). Ebulidor mergulhão Cherubino (SP) comprado na loja Multicoisas.

Latas reaproveitadas

Latas de bebidas foram reaproveitadas, como de cerveja e refrigerante. Estas tiveram a sua camada de esmalte, tanto da parte interna quanto da parte externa, totalmente removida, bem como suas tampas superiores, pelo servidor da oficina mecânica da Unicamp, através da utilização de jato de areia.

Latas de diferentes tamanhos foram usadas. As latas ‘pequenas’ são as latas de 350 mL, com 5,6 cm de diâmetro e 14,5 cm de altura. As latas ‘grandes’ são de 473 mL, com 6,5 cm de diâmetro e 13,8 cm de altura.

2.2. Preparação do papel Kraft revestido com ERG

A tinta de ERG de base aquosa foi pintada sobre papel Kraft e, após a secagem, folhas de papel flexível foram obtidas^{47,70,71} com uma resistência de superfície entre 20 e 45 Ω/\square . O papel Kraft revestido com o grafite esfoliado e reorganizado pode ser usado logo após o preparo ou pode passar por um processo de finalização: calandragem (calandra MH300C – MH Equipamentos, Guarulhos – SP) e/ou lavagem com água, seguida de uma nova secagem.

2.3. Preparação do TNT revestido com ERG

A tinta de ERG de base orgânica foi pintada sobre têxtil não tecido (TNT). A pintura sobre o TNT foi feita da seguinte maneira: uma camada de tinta foi passada em uma das faces do TNT e esperada secar. Após seco, a outra face do TNT foi pintada e aguardada secar. Em seguida, repetiu-se o processo, pintando novamente ambas as faces, deixando as sucessivas demãos secar. Após a secagem completa, o TNT revestido com ERG apresentou pouca maleabilidade e uma resistência de superfície entre 2 e 7 Ω/\square . Este pode ser usado logo após o preparo ou pode passar por um processo de calandragem (calandra MH300C – MH Equipamentos, Guarulhos – SP), que tem como principal função oferecer maleabilidade mecânica ao material.

2.4. Montagem das células higroelétricas

As células higroelétricas consistem basicamente em dois eletrodos separados por um dielétrico, formando um capacitor assimétrico. Os eletrodos das células foram organizados de forma que não estivessem em contato direto para evitar a transferência de elétrons entre as placas e, assim, um curto-circuito. Inicialmente, três células foram montadas, designadas de células ERGK-Al.G, ERGK-Al.P e Al-Aço. As duas primeiras foram montadas com folha de papel alumínio e papel Kraft revestido com ERG e a terceira com chapa de alumínio e aço inoxidável. Em seguida, vinte e oito células foram montadas utilizando as latas reaproveitadas e papel Kraft ou TNT revestido com ERG.

2.4.1. Célula ERGK-Al.G

A célula ERGK-Al.G foi montada utilizando um eletrodo de papel Kraft revestido com ERG calandrado e não lavado, com dimensões de 56 x 86 cm². O eletrodo foi dobrado ao meio, deixando a parte não revestida para o lado de fora e as duas metades de papel com ERG, em contato. Folhas de alumínio com tamanho de 30 x 94,5 cm² (14 μm de espessura) foram colocadas em cada um dos lados não revestidos do eletrodo de ERG. A célula foi dobrada na forma de sanfona de maneira que seu tamanho final fosse de cerca de 20 x 28 cm². Uma fita de cobre foi colocada na diagonal em toda a extensão do eletrodo de papel Kraft revestido com ERG conforme mostrado na Figura 55a. A fita de cobre foi usada para conectar ao circuito elétrico.

A célula foi colocada na vertical dentro de uma caixa de isopor (22 cm de comprimento x 15 cm de largura e x 20 cm de altura) como mostrado na Figura 5b. No fundo da caixa foram colocados dois pedaços de isopor (13 cm de comprimento, 2 cm de largura e ~2 cm de altura) que atuaram como um encaixe para a célula e permitiram a adição de água na caixa sem o contato direto com os eletrodos. O encaixe pode ser melhor visualizado na Figura 66b.

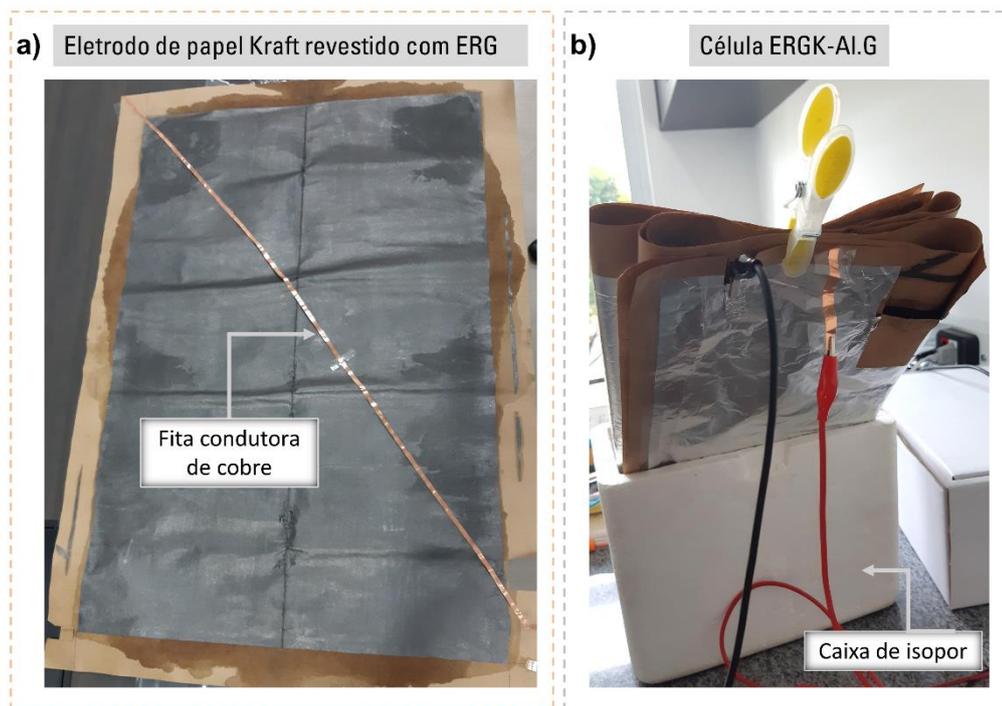


Figura 5. Fotografias: célula ERGK-Al.G. a) Fotografia do eletrodo de papel Kraft revestido com ERG da célula ERGK-Al.G com fita de cobre na diagonal para contato elétrico. b) Fotografia da célula ERGK-Al.G apoiada dentro de uma caixa de isopor em uma sala de laboratório. A diferença de potencial da célula foi medida pelos contatos elétricos feitos no eletrodo de alumínio (jacaré preto) e pela fita de cobre no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG (jacaré vermelho).

2.4.2. Célula ERGK-Al.P

A célula ERGK-Al.P foi montada tendo como um dos eletrodos o papel Kraft revestido com ERG não lavado e não calandrado com dimensões 10 x 14 cm². O outro eletrodo era composto por folha de alumínio com um tamanho total de 30 x 20 cm² (espessura de 14 μm) que foi dobrada em quatro partes apresentando um tamanho final de 10 x 15 cm². A célula foi colocada entre dois pedaços de papelão um pouco maiores do que a sua dimensão (~12 x 17 cm²). O papelão em contato com a folha de alumínio foi levemente deslocado para baixo e o papelão em contato com o eletrodo

de papel Kraft revestido com ERG foi levemente deslocado para cima, como pode ser observado na imagem na Figura 66a-i.

O contato elétrico no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG foi realizado utilizando fios de cobre estanhados organizados em forma de um V invertido, grampeados no pedaço de papelão como mostrado na imagem na Figura 66a-ii. Os experimentos com a célula ERGK-Al.P se sucederam com ela na vertical dentro da mesma caixa de isopor com encaixo no fundo, já citado acima (Figura 66b).

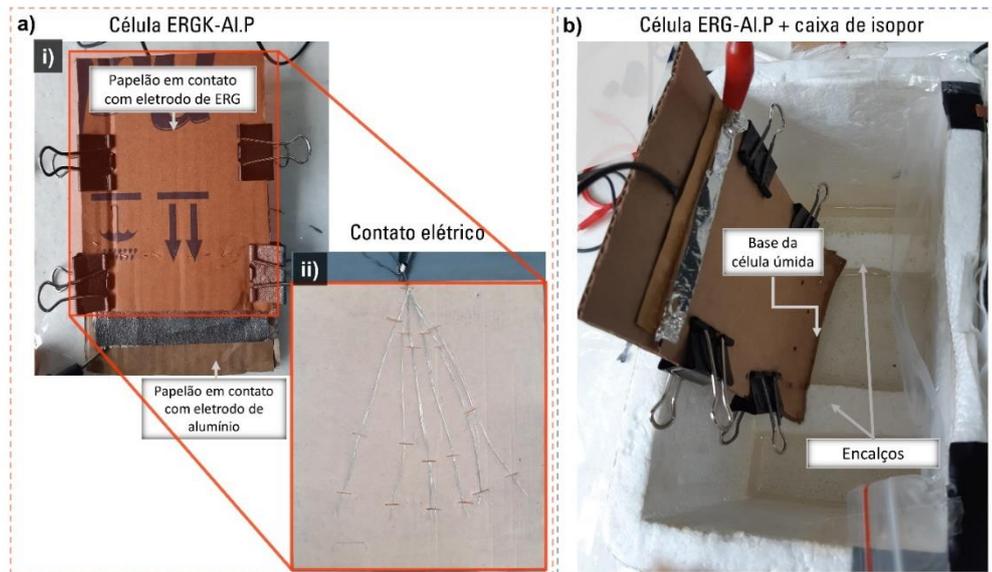


Figura 6. Fotografias: célula ERGK-Al.P. a-i) Fotografia da célula ERGK-Al.P e do a-ii) contato elétrico do eletrodo de papel Kraft revestido com ERG. b) Fotografia da célula ERGK-Al.P apoiada dentro de uma caixa de isopor com água tocando no papelão em contato com alumínio. A diferença de potencial da célula foi medida pelos contatos elétricos feitos através do eletrodo de alumínio (jacaré vermelho) e fio de cobre estanhado em contato com o eletrodo de papel Kraft revestido com ERG (fio em preto).

2.4.3. Célula Al-Aço

A célula Al-Aço foi montada utilizando placas de alumínio ($18,5 \times 28,5 \text{ cm}^2$ e $498 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura) e aço inoxidável ($20,0 \times 28,5 \text{ cm}^2$ e $398 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura). As placas dos metais foram justapostas com duas folhas de papel filtro ($19,0 \times 26,5 \text{ cm}^2$) entre elas. As faces opostas das placas dos metais também foram cobertas com papel filtro, como mostrado na Figura 77. Os contatos elétricos foram feitos diretamente nas placas metálicas.



Figura 7. Fotografia: Célula Al-Aço. Fotografia da célula Al-Aço composta por uma placa alumínio e outra de aço inoxidável. Papel filtro foi colocado em cada face voltada para o ambiente e outras duas folhas foram colocadas entre os metais.

A célula foi colocada verticalmente dentro de uma caixa com tampa de polipropileno transparente de 30 L (41,7 cm de comprimento x 29,7 cm de largura e 28,9 cm de altura) com um encaixe no fundo (~0,5 cm de altura). Na caixa também havia um béquer metálico de 1,6 L preenchido com água e com um aquecedor imerso. A Figura 88 mostra fotografias do sistema operacional. O aquecedor foi conectado a um Varivolt para controle da tensão de saída e, por consequência, da temperatura da água.

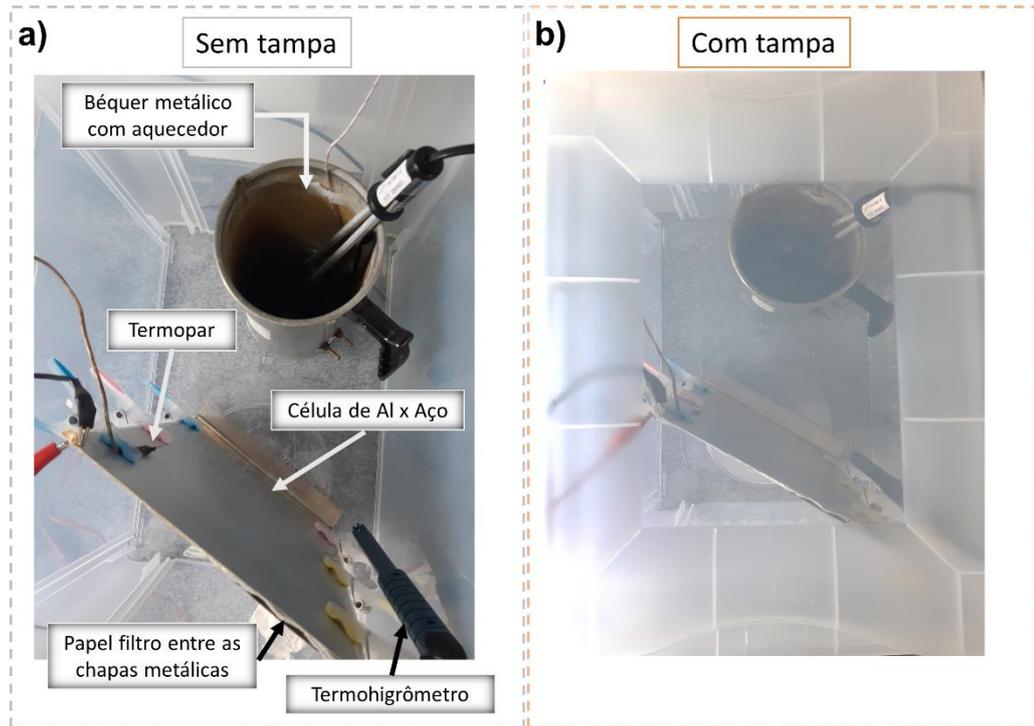


Figura 8. Fotografias: sistema experimental da célula Al-Aço. a) Fotografia da célula Al-Aço dentro de uma caixa de polipropileno sem a tampa e b) com a tampa. A diferença de potencial da célula foi medida pelos contatos elétricos feitos através do eletrodo de alumínio (jacaré preto) e do eletrodo de aço inoxidável (jacaré vermelho).

2.4.4. Células montadas com latas

No total, 28 células foram montadas de diferentes formas utilizando as latas, todas seguindo essencialmente o mesmo padrão: ERG (papel Kraft ou TNT) no interior da lata separado por uma folha de papel toalha. A lata atuou como eletrodo negativo e o ERG, positivo. As folhas de papel toalha usadas nas células tiveram como função serem o separador dielétrico e facilitarem o acesso de água aos eletrodos.

As diferenças entre as células foram basicamente: i) o eletrodo de ERG somente na parte interna da lata ou na parte interna e externa; ii) ampliação na área do eletrodo de ERG usando uma peça de ERG sobre a outra ou colando as peças, aumentando sua extensão horizontal; iii) aumento da área do eletrodo de alumínio utilizando folha de alumínio separada ou em contato com a peça de ERG; iv) duas latas.

ERG somente na parte interna: uma folha de papel toalha (12 x 19,6 cm²) foi colocada na parede interna da lata. Sobre esta folha, a peça de ERG foi posta, como mostrado na Figura 99b.

ERG na parte interna e externa da lata: o ERG colocado na parte interna segue exatamente o procedimento citado acima. Uma folha de papel toalha (13 x 19,6 cm²) foi colocada na parede externa, sendo recoberta com folha de papel pintado com ERG, como mostrado na Figura 9c. As peças de ERG interna e externa foram conectadas entre si utilizando uma faixa do próprio eletrodo de ERG, presa com auxílio de um prendedor.

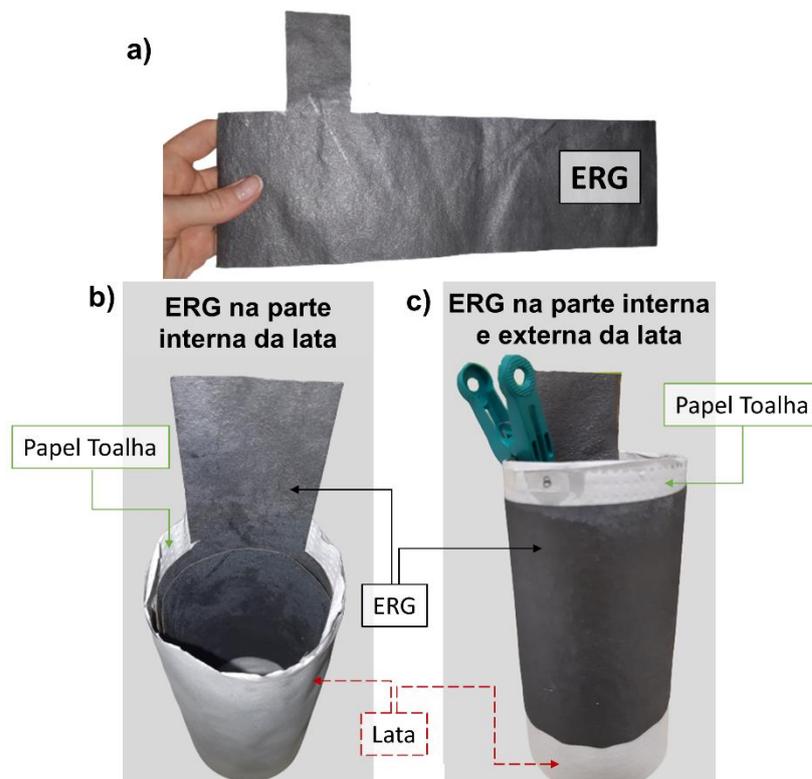


Figura 9. Fotografias de células com ERG na parte interna e/ou externa da lata. a) uma peça de papel Kraft revestido com ERG. b) fotografia de uma lata contendo ERG somente na parte interna e c) uma lata contendo ERG na parte interna e externa.

Aumento da área de ERG – uma peça sobre outra: uma peça de ERG (10,6 x 26,0 cm²) foi empilhada sobre outra. Isto é, para um aumento de duas vezes da área de ERG, duas peças foram colocadas uma em cima da outra, como demonstrado pela Figura 10b.

Aumento da área de ERG – colando as peças: uma tira de ERG foi montada pela colagem (utilizando a cola condutora de grafite) de peças de ERG uma na outra, aumentando sua extensão na horizontal. Para isso, as peças de TNT revestidas com ERG foram organizadas de forma que a segunda peça fosse colada com $\frac{1}{4}$ do

comprimento sobre a primeira, ou seja, 6,5 cm de ambas as peças estavam em contato. A Figura 10c mostra uma tira de ERG montada com duas peças coladas.

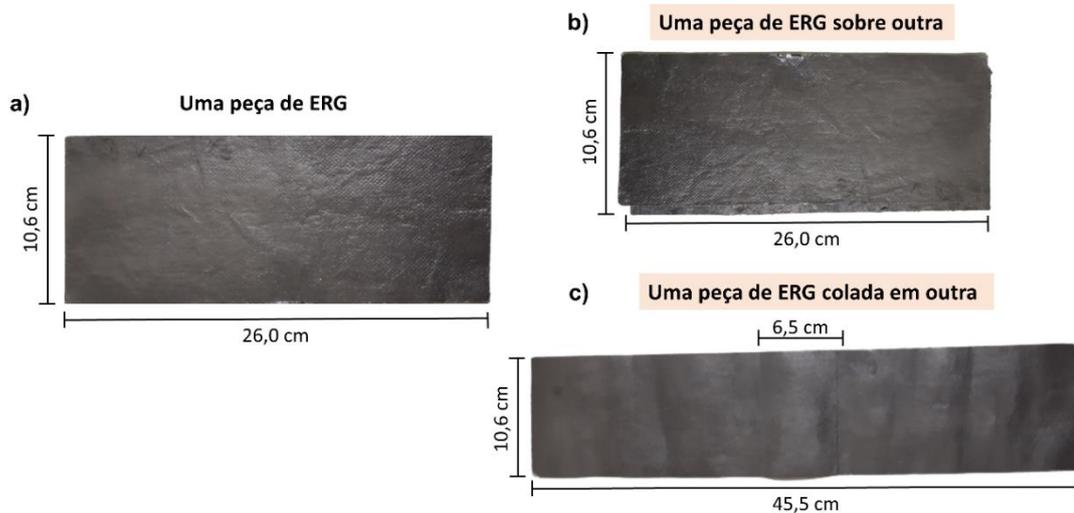


Figura 10. Fotografias de peças de ERG empregadas no aumento de área. a) fotografia de uma peça de TNT revestida com ERG. b) fotografia de duas peças de ERG empilhadas, uma sobre a outra. c) duas peças de ERG unidas pela cola condutora de grafite.

Aumento da área de alumínio – em formato de rolo, separado da peça de ERG: um pedaço de alumínio foi cortado considerando o tamanho desejado. Sobre este, pedaços de papel toalha foram colocados, cobrindo toda a extensão horizontal, mas deixando cerca de 2 a 3 cm da parte superior do alumínio livre. O conjunto alumínio + papel toalha foi enrolado formando um cilindro. Ao redor do cilindro de alumínio outro papel toalha foi colocado, como na mostrado na Figura 11a. Neste rolo de alumínio, um pedaço de alumínio (lingueta) foi inserido para fazer a conexão do rolo com a lata.

Aumento da área de alumínio – em contato com a peça de ERG: folhas de papel toalha foram colocadas sobre uma tira de ERG com as peças previamente coladas. Um pedaço de papel alumínio foi cortado levando em consideração o tamanho desejado e posto sobre as folhas de papel toalha. Para evitar o curto-circuito entre os eletrodos, foi necessário colocar mais folhas de papel toalha sobre a extensão do alumínio. Em seguida, o sistema (ERG/papel toalha/papel de alumínio/papel toalha) foi enrolado e colocado dentro de uma lata, como mostrado na Figura 11b. Nesta folha de alumínio, colocou-se também uma lingueta para fazer conexão com a lata.



Figura 11. Fotografias da configuração de alumínio empregada no aumento de área. a) Fotografias do material usado para montar o rolo de alumínio com fotografias do rolo. b) Fotografias do material usado para montar as células com o alumínio em contato com as peças de ERG e fotografia do rolo de ERG/papel toalha/Al dentro de uma lata.

Duas latas: duas latas de alumínio de diferentes diâmetros foram utilizadas. A lata de menor diâmetro (5,6 cm) foi colocada dentro da lata de maior diâmetro (6,5 cm) e entre elas havia uma folha de papel toalha. A lata de maior diâmetro, localizada no exterior, apresentava ERG no seu lado externo enquanto a lata de menor diâmetro, localizada no interior do sistema, apresentava ERG no seu lado interno.

Dentro de cada uma das células, ou seja, no interior das latas, água foi adicionada com auxílio de uma seringa, com a finalidade de umidificar os eletrodos e contribuir como fonte de umidade. A quantidade de água adicionada dentro de cada célula está descrita na Seção **Resultados e Discussões**. Além disso, todas as latas usadas para os experimentos foram colocadas sobre uma placa de Petri de vidro que atuou como reservatório de água exterior e teve como função umidificar os eletrodos presentes na parte externa da lata. Na placa de Petri havia água em quantidade suficiente para ocupar todo o volume disponível. Sobre o sistema célula + placa de Petri, um saco plástico (23 x 31 cm²) de polipropileno foi colocado para evitar a perda de vapor de água no decorrer do tempo.

A Tabela 2 apresenta uma lista com informações para todas as células montadas utilizando as latas reaproveitadas, como a área total dos eletrodos e qual material o escolhido para a aplicação da tinta de ERG. Além disso, no **Apêndice B**, há uma lista das células montadas com representações esquemáticas e informações mais detalhadas da configuração de cada uma.

Tabela 2. Lista das células montadas utilizando as latas reaproveitadas.

Célula	ERG pintado em...	Área total de ERG (m ²)	Área total de Al (m ²)
1a	Kraft	0,0285	0,0271
1b	Kraft	0,0285	0,0276
2a	Kraft	0,0570	0,0264
2b	Kraft	0,0570	0,0282
3a	Kraft	0,0285	0,0326
3b	Kraft	0,0285	0,0315
4a	Kraft	0,0570	0,0309
4b	Kraft	0,0570	0,0333
A	TNT	0,0558	0,0303
α	Kraft	0,0418	0,0315
β	Kraft	0,0418	0,0319
	TNT	0,0558	
A1	TNT	0,0276	0,0285
A2	TNT	0,0551	0,0285
A3	TNT	0,0276	0,0569
A4	TNT	0,0551	0,0569
B1a	TNT	0,0275	0,0279
B1b	TNT	0,0275	0,0279
B2a	TNT	0,1102	0,0279
B2b	TNT	0,1102	0,0279
B3a	TNT	0,0275	0,1061
B3b	TNT	0,0275	0,1061
B4a	TNT	0,1102	0,1061
B4b	TNT	0,1102	0,1061
C1	TNT	0,1102	0,1122
C2	TNT	0,0895	0,1122
P1	TNT	0,1378	0,1786
P2	TNT	0,1309	0,1308
P3	TNT	0,0920	0,0746
D	TNT	0,1171	0,1349

2.5. Aquecedor de ERG

O aquecedor foi empregado no experimento descrito na Seção 3.1.2.3. dos resultados. Este era composto por dois pedaços de cerâmica revestidos com ERG (8 cm de largura x 18 cm de comprimento; resistência de aproximadamente 300 Ω). Um dos pedaços foi colocado na parte de dentro da caixa de isopor citada acima e o outro

na parte oposta, do lado de fora. Ambos os pedaços foram conectados utilizando fita condutora de cobre e as extremidades foram ligadas a tensão de 110 V para fornecimento de corrente elétrica e para promover o aquecimento.

2.6. Medidas elétricas: tensão

Os contatos da célula ERGK-AI.G e ERGK-AI.P e os terminais do capacitor foram conectados à entrada analógica do microcontrolador Arduino UNO para registro de tensões de saída. Já na grande maioria dos experimentos envolvendo as células montadas com as latas, os terminais das células foram conectados a um resistor. Seguidamente, os terminais destes foram conectados à entrada analógica do microcontrolador Arduino UNO, do qual os dados de tensão foram registrados. Os dados foram armazenados em uma planilha de Excel usando o *software* PLX DAQ em um notebook (Dell, Inspiron 14R-810, Core i5 – células ERGK-AI.G e ERGK-AI.P. Dell, Latitude 3410, Core i5 – células latas).

Um eletrômetro de alta precisão Keithley 6514 foi conectado nos contatos da célula Al-Aço usando um cabo triaxial para medir a tensão da célula durante os ciclos de carga e descarga. A saída analógica do eletrômetro e o capacitor de armazenamento foram conectados a um microcontrolador Arduino UNO, para aquisição de dados e armazenagem em planilhas de Excel usando o *software* PLX DAQ, rodando em um notebook (Dell, Inspiron 14R-5421, core i7).

2.6.1. Circuito elétrico

2.6.1.1. Carga e descarga – circuito 1

O circuito elétrico 1, montado por Douglas S. da Silva, neste laboratório, era composto por uma fonte (as células higroelétricas), dois relés de estado sólido (Finder - 34.81.7.024.9024 e 34.81.7.012.9024; comprados na Casa dos Relés (São Paulo, SP)) controlados pelo microcontrolador Arduino UNO, um resistor (56 ou 100 Ω) e um capacitor eletrolítico (0,47 mF – Ketuo; 1 mF – Ketuo; 3,3 mF – HITANO; 6,8 mF JAMICON; 0,1 F – ELNA; 1 F – KAMCAP).

As tensões nos contatos da célula e nos terminais do capacitor foram medidas em ciclos de carga e descarga, conforme o circuito elétrico 1 mostrado na Figura 122a. Um ciclo completo de carga e descarga ocorre em duas etapas: 1) O relé CH1 fecha e o relé CH2 abre - a célula transfere carga elétrica para o capacitor. 2) o relé CH1 abre, o relé CH2 fecha - a célula em circuito aberto passa a se carregar pela

adsorção dos íons da água enquanto que a energia armazenada no capacitor é dissipada no resistor. Após decorridas essas etapas, o processo se repete iniciando um novo ciclo e se mantém até o tempo desejado.

2.6.1.2. Resistor – circuito 2

O circuito elétrico 2 era composto por uma fonte (as células higroelétricas), conectada diretamente a um resistor (resistores de diversas resistências foram empregados, desde 10Ω até $1 \text{ M}\Omega$). A diferença de tensão nos terminais do resistor foi registrada pelo Arduino, como apresentado na Figura 12b.

2.6.1.3. LEDs – circuito 3

O circuito elétrico 3 era composto por uma fonte (as células higroelétricas), conectada diretamente a um resistor de 300Ω em série com 24 LEDs de alto brilho verde de 5 mm conectados em paralelo. A diferença de tensão nos terminais do resistor (300Ω) foi registrada, como demonstrado na Figura 12c.

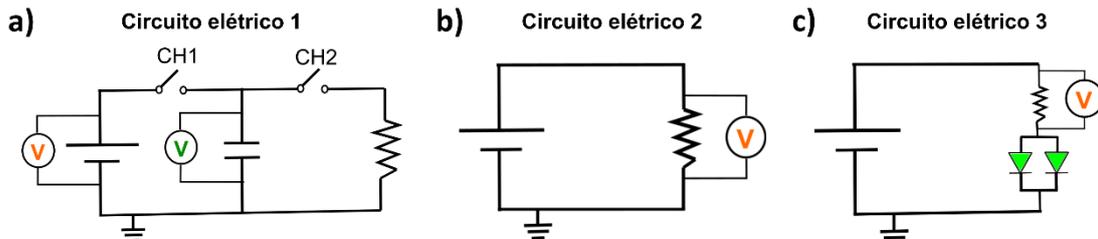


Figura 12. Circuitos elétricos. a) Esquema do circuito elétrico empregado nos experimentos de carga e descarga da célula e do capacitor. b) Esquema do circuito elétrico empregado nos experimentos com resistor. c) Esquema do circuito elétrico empregado durante o acendimento de LEDs. O V em laranja indica a diferença de potencial nos contatos da célula e o V em verde indica a diferença de potencial nos terminais do capacitor.

2.7. Monitoramento de temperatura e umidade

A temperatura e a umidade foram monitoradas utilizando três categorias de sensores. Um deles é o sensor DHT11, controlado pelo microcontrolador Arduino Uno, e cujos dados foram armazenados em uma planilha de Excel, como os dados de tensão. O outro era um *datalogger* de temperatura e umidade com conexão USB (AKROM – KR420), no qual os dados armazenados no dispositivo eram descarregados no computador pelo USB utilizando o *software* específico (*datalogger*

application; versão 1, 0, 0, 1). O terceiro sensor era um termohigrômetro da Minipa (MTH1380) conectado a um computador para aquisição dos dados. Além desses, a temperatura também foi medida utilizando um termopar tipo-K conectado a um MAX6675 (MAXIM) e ao microcontrolador Arduino UNO.

2.8. Cálculos

2.8.1. A partir das medidas de tensão

A conversão da medida de tensão em outros parâmetros foi alcançada utilizando os passos descritos abaixo:

- *Energia armazenada no capacitor*: foi calculada usando a Equação 3, onde C é a capacitância do capacitor e V_{cap} é a tensão adquirida no capacitor durante o experimento.

$$E = \frac{1}{2} CV_{cap}^2 \quad (3)$$

- *Potência média*: foi calculada usando a Equação 4 onde o termo $\frac{1}{2} CV_{cap}^2$ é o pico de energia armazenada na etapa de carregamento do capacitor e o Δt é o tempo de um ciclo completo de carga e descarga

$$P_{avg} = \frac{\left(\frac{1}{2} CV_{cap}^2\right)}{\Delta t} = \frac{E}{\Delta t} \quad (4)$$

- *Potência instantânea*: foi calculada usando a Equação 5 onde ΔE é a diferença de energia armazenada no capacitor em um pequeno intervalo de tempo, Δt .

$$P_{ins} = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (5)$$

- *Potência e a corrente elétrica*: foram calculadas usando as equações 6 e 7, respectivamente, onde V é a diferença de tensão obtida através dos terminais de resistor e R é a resistência do resistor em questão.

$$P = V^2/R \quad (6)$$

$$i = V/R \quad (7)$$

2.8.2. A partir das medidas de temperatura e umidade

A pressão de vapor da água em função do tempo foi calculada usando a equação de A. Buck⁶⁹ (Equação 8), onde T é a temperatura em °C. Dessa forma, a *pressão parcial de vapor d'água* pôde ser calculada multiplicando a pressão de vapor da água ($p(T)$) e a umidade relativa (%), como mostrado na Equação 9.

$$p(T) = 0.61121 \exp \exp \left(\left(18.678 - \frac{T}{234.5} \right) \left(\frac{T}{257.14 + T} \right) \right) \quad (8)$$

$$p_{H_2O} = p(T)x(RH) \quad (9)$$

2.9. Caracterização dos materiais: microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises morfológicas e de composição química dos materiais empregados como eletrodo nas células montadas com as latas (papel Kraft e TNT revestido com ERG, folha de alumínio e a lata), foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL LV-JSM 6360. As microanálises foram obtidas utilizando o sistema *Noran System Six microanalysis* por pontos específicos nas amostras. As imagens de elétrons secundários foram obtidas utilizando voltagem de aceleração de 10 kV. Antes das análises, as amostras foram fixadas em porta-amostra (*stubs*) utilizando fita dupla face de carbono e metalizadas com uma fina camada de 1 nm de carbono utilizando metalizador MCS 010 (Bal-Tec).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados está distribuída em quatro seções. A primeira parte se refere às células montadas com papel Kraft revestido com ERG e folha de alumínio (células ERGK-AI.G e ARGK-AI.P). A segunda parte trata dos resultados da célula composta por placas de alumínio e aço inoxidável. A terceira parte engloba os resultados e as discussões das células montadas com as latas e o ERG. E por fim, a quarta seção traz o mecanismo proposto para a geração de energia e discussões gerais acerca deste.

3.1. Células: Papel Kraft revestido com ERG e folha de alumínio

3.1.1. Célula ERGK-AI.G

Os experimentos com a célula ERGK-AI.G iniciaram com a mesma dentro da caixa de isopor, como mencionado na parte experimental, apresentando indícios visuais de estar úmida. O sistema estava localizado em uma sala de laboratório com temperatura de 27 °C e uma umidade relativa (UR) de 68 %. As medidas elétricas da célula foram efetuadas no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG através da fita de cobre colocada na diagonal, como descrito na parte experimental, e pelo eletrodo de alumínio.

3.1.1.1. Umidificação da célula ERGK-AI.G

Na caixa de isopor havia 1,5 cm (altura) de água, ou seja, a água não ultrapassou a altura dos encaixos e a célula pôde ser apoiada, sem contato direto com a água. No entanto, a caixa foi inclinada em cerca de 40° e a água entrou em contato com a parte inferior da célula por um instante (~15 segundos). Visivelmente, foi observada uma mudança no aspecto do papel Kraft devido à absorção de água, que não foi quantificada.

Os dados de tensão da célula e do capacitor durante o experimento foram registrados com os terminais da célula e do capacitor conectados ao circuito elétrico 1 (Figura 122a). Neste, o tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados foi de 10 segundos e a frequência de medição de tensão foi de 1 Hz.

A Figura 13a mostra a tensão da célula e do capacitor em função do tempo em ciclos de carga e descarga, no momento em que a célula tocou na água e a umidificação no papel Kraft do eletrodo de ERG foi visualizada. Inicialmente, a tensão no capacitor devido à transferência de carga elétrica da célula era de 0,7 V (Figura

13a-i), a energia armazenada se encontrava em torno de 0,9 mJ e a potência média era cerca de 0,03 mW (Figura 13b-i).

Após decorridos 30 minutos, a tensão passou para 1,2 V (Figura 13a-iii), sendo este, um aumento de 71 %. Esse aumento é ainda mais pronunciado no resultado para a energia armazenada e potência média, devido à dependência do quadrado da tensão no capacitor $\frac{1}{2} CV^2/\Delta t$, chegando a valores de 2,5 mJ e 0,12 mW (Figura 13b-iii), ou seja, um aumento de uma ordem de grandeza. A transferência de carga após a absorção de água teve um papel fundamental para o melhorar o desempenho da célula, devido ao aumento considerável em ambos os parâmetros observados.

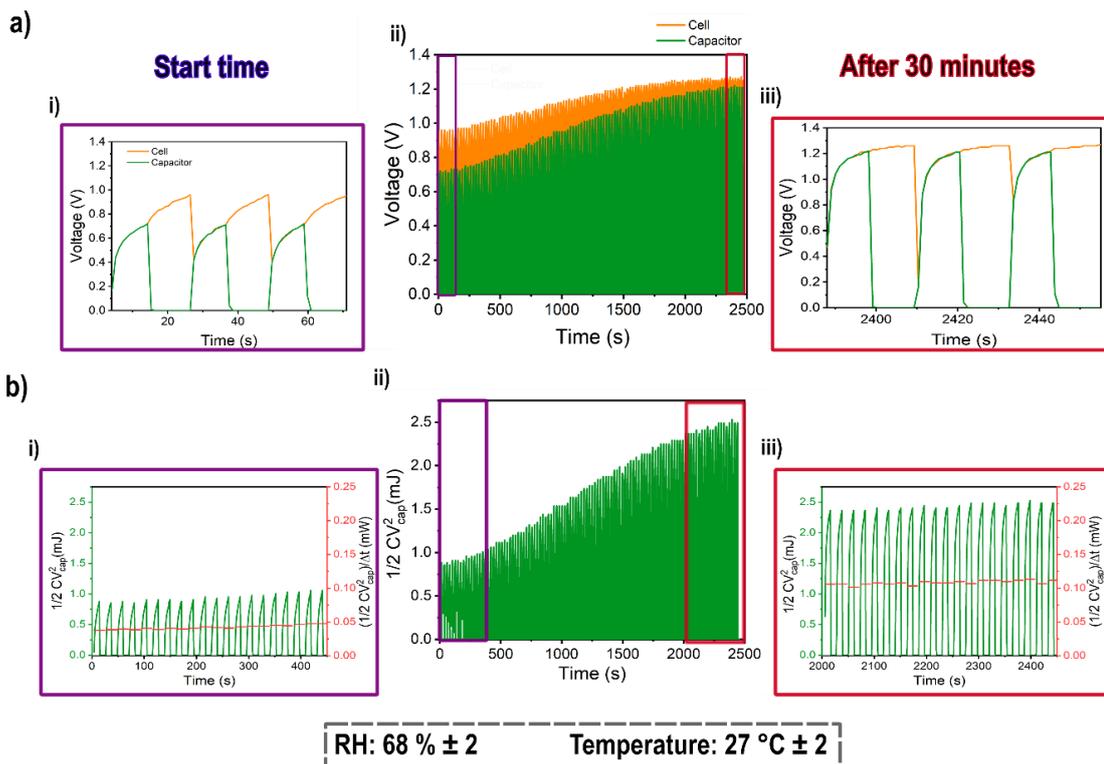


Figura 13. Umidificação da célula ERGK-AI.G. a) Gráficos de tensão vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-AI.G no momento em que a base da célula tocou brevemente na água. ii) é o gráfico completo, i) e iii) são ampliações dos ciclos de carga e descarga inicial e final. As curvas em laranja representam a tensão dos contatos da célula e em verde são as tensões no capacitor de 3,3 mF carregado e descarregado ciclicamente (para um resistor de 56 Ω). b) Energia armazenada no capacitor (verde) e potência média por ciclo de carga e descarga (vermelho) vs. tempo.

3.1.1.2. Fita de cobre – efeito sobre a performance das células

Outro experimento foi efetuado utilizando a mesma célula, apoiada na mesma caixa com a mesma quantidade de água no fundo (~1,5 cm de altura) e na mesma sala de laboratório (temperatura de ~30 °C e UR próximo da célula de 95 %). O objetivo foi avaliar o efeito da fita de cobre sobre a performance do eletrodo de ERG.

Para tanto, as diferenças de potenciais da célula foram medidas através:

- i) Da fita de cobre colocada sobre o eletrodo de papel Kraft revestido com ERG e na folha de alumínio e;
- ii) Diretamente no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG e na folha de alumínio.

Como citado anteriormente, a célula foi conectada ao mesmo circuito de carga e descarga no qual o tempo de transferência da carga elétrica da célula para o capacitor de 1 mF na etapa 1 (relé CH1 fechado) foi de 10 segundos e para a etapa 2 (relé CH2 fechado) foi de 7 segundos. A frequência de medição de tensão foi de 5 Hz.

O resultado obtido para as medidas de tensão realizadas na fita de cobre colocada na diagonal sobre o eletrodo de papel Kraft revestido com ERG está apresentado na Figura 14a. Já o resultado para as medidas de tensão realizadas diretamente no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG está disposto na Figura 14b.

Analisando os gráficos, é possível observar que a tensão medida nos contatos da célula em ambos os experimentos foi em torno de 1,1 V (Figura 14a e 14b). No entanto, a tensão nos terminais do capacitor apresentou diferenças significativas. Quando a medida foi realizada utilizando a fita de cobre, houve aumento rápido da tensão, para um valor de aproximadamente 1 V (Figura 14a). Quando a medida foi realizada diretamente no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG, o aumento da tensão foi lento e chegou no máximo a 0,7 V (Figura 14b).

Os valores de energia armazenada no capacitor e de potência média também se mostraram melhores com a utilização da fita de cobre no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG, como podem ser observados nas Figura 14c e 14d. Houve um rápido aumento na energia armazenada no capacitor pela transferência de carga elétrica da célula utilizando a fita de cobre, se comparado com os mesmos dados para o experimento realizado diretamente no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG.

A potência média para o experimento com fita de cobre no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG ficou em torno de 0,028 mW. Para o experimento sem a fita

de cobre, houve uma queda de 36 % no valor, chegando a 0,018 mW. Dessa forma, a utilização da fita de cobre sobre o eletrodo de papel Kraft revestido com ERG foi mantida devido a melhor performance na transferência de carga elétrica da célula higróelétrica para o capacitor.

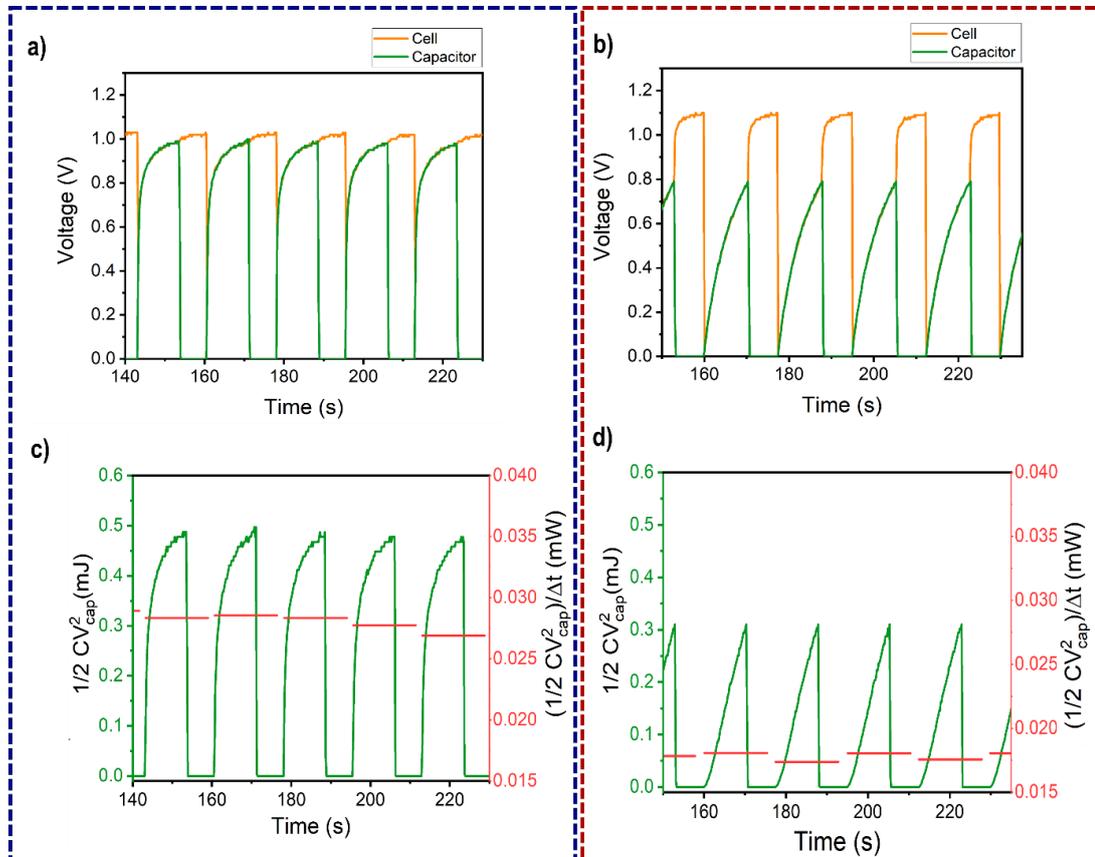


Figura 14. Comparação de contatos elétricos no eletrodo de ERG da célula ERGK-AI.G. Gráfico de a) tensão e de c) energia armazenada no capacitor (verde) e potência média (vermelho) vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-AI.G em ciclos de carga e descarga com contato elétrico realizado pela da fita de cobre no eletrodo de papel Kraft revestido com ERG. Gráfico de b) tensão e de d) energia armazenada no capacitor e potência média vs. tempo com o contato elétrico realizado diretamente no eletrodo de ERG. As curvas em laranja representam a tensão dos contatos da célula e em verde são as tensões no capacitor que foi carregado e descarregado ciclicamente (para um resistor de 56 Ω).

3.1.1.3. Experimento em ambiente externo

O mesmo sistema já usado (célula ERGK-AI.G na caixa de isopor) foi colocado em um pequeno jardim em contato com as variações de temperatura e umidade, referentes aos períodos de dia e noite, por 75 horas. Durante este experimento, havia água no fundo da caixa de isopor cobrindo o encaixe e em contato

com cerca de 1 cm da parte inferior da célula. Um saco preto de polietileno foi colocado ao seu redor para absorver calor e manter o ambiente fechado e com umidade confinada. O experimento teve início no dia 18 de janeiro de 2021, às 12h40 na cidade de Campinas – SP, no espaço pertencente à empresa Galembetech, na Praça Capital.

Utilizando o circuito elétrico 1, para as primeiras 25 horas de experimento, o tempo na etapa 1 referente à transferência da carga da célula para o capacitor foi de 5 minutos. Na etapa 2, na qual ocorre a dissipação da energia do capacitor em um resistor e a célula se recarrega continuamente, o tempo também foi de 5 minutos. Após as 25 horas, os tempos foram alterados para 2 minutos no chaveamento de CH1, e 3,5 minutos para CH2, ou seja, uma redução na duração do ciclo de carga e descarga de 60 % e 30 % respectivamente. A frequência de medição da tensão foi de 0,5 Hz.

A Figura 15 mostra a tensão na célula e no supercapacitor de 1 F carregado e descarregado ciclicamente, bem como temperatura, umidade relativa ambiente e pressão parcial de vapor d'água em função do tempo. Em períodos mais quentes, como durante o meio-dia, a temperatura ambiente aumenta. Nestas condições, a pressão parcial de vapor da água exibe um aumento, ou seja, há mais vapor de água presente no ambiente. Durante este período, as tensões registradas para a célula e o capacitor tendem a aumentar, chegando a valores próximos de 1,2 V. Já em períodos mais frios como a noite, nos quais uma redução nos valores de pressão parcial de vapor d'água foi observado, ambas as tensões tendem a diminuir.

Além disso, a tensão registrada da célula e do capacitor reduziu com o passar do tempo. Deve-se considerar que os tempos de chaveamento dos relés foram alterados para tempos menores. O capacitor alcançou uma tensão de até 0,8 V no primeiro período de noite com o relé CH1 fechado por 5 minutos. No segundo período de noite, a tensão no capacitor com o relé CH1 fechado por 2 minutos chegou a 0,2 V, correspondendo a uma diminuição de 75 % do valor da tensão.

Outra provável causa para essa redução das tensões pode ser o aumento da resistência do eletrodo de papel Kraft revestido com ERG devido à presença de água. Quando seco, o papel Kraft revestido com ERG apresentava resistências de superfície em torno de $30 \Omega/\square$ e após 75 horas atuando como eletrodo e em contato com água, sua resistência superficial aumentou para valores de até $2 \text{ k}\Omega/\square$. A tinta de ERG de base aquosa leva na sua formulação celulose, que se intercala entre o grafite. A celulose é um material que absorve água facilmente e, ao fazer isso, intumesce,

afastando as lamelas de grafite e, por consequência, aumentando a resistência. Além disso, também é possível que ocorra o desgaste da folha de alumínio.

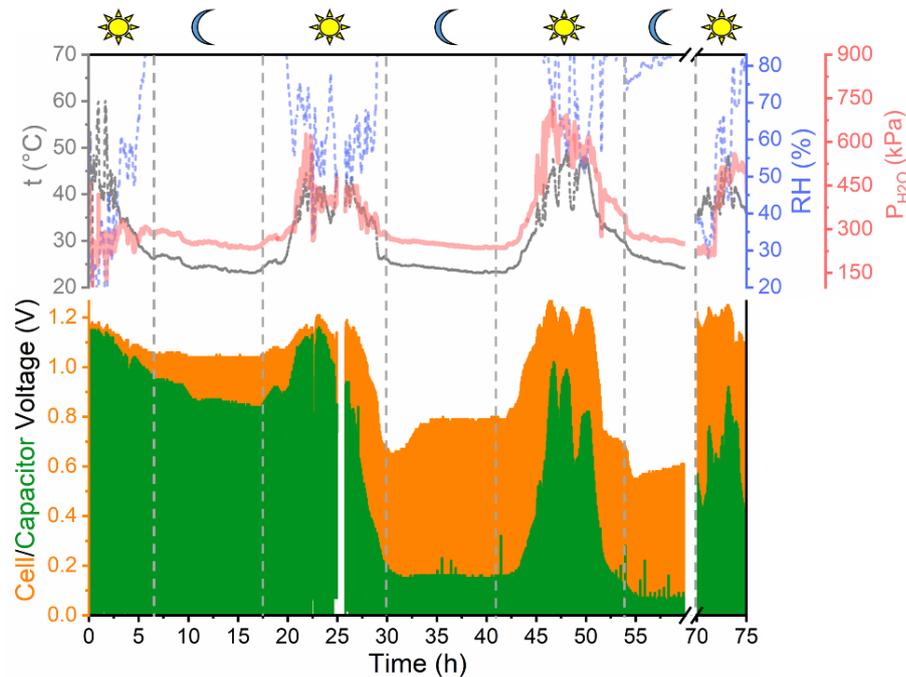


Figura 15. Célula ERGK-Al.G monitorada em ambiente externo. Tensão na célula (laranja) e no capacitor (verde), temperatura (cinza), umidade relativa (azul) e pressão parcial de vapor d'água (vermelho) vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-Al.G quando exposta a ambiente externo. A temperatura e a umidade relativa no período analisado foram registradas utilizando o sensor DHT11. Outros parâmetros relevantes nesta execução são: tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados nas 25 primeiras horas: 5 min; e nas horas seguintes; relé CH1 permaneceu fechado por: 2 min e relé CH2 permaneceu fechado por: 3,5 min.

A Figura 16a apresenta a energia armazenada no capacitor pela transferência de carga elétrica da célula ERGK-Al.G referente ao experimento apresentado anteriormente na Figura 155. A Figura 16b é uma expansão na escala de tempo do gráfico energia armazenada com valores de potência média em função do tempo para quatro momentos diferentes: i) 0 a 2,5 h; ii) 25,7 a 27,0 h; iii) 29,0 a 30,5 h e iv) 47,0 a 48,7 h.

A energia armazenada chegou a quase 0,7 J durante o período de dia, com tempo de chaveamento do relé CH1 de 5 minutos e uma potência média em torno de 1 mW. Após a mudança nos tempos de chaveamento dos relés para ciclos mais rápidos de carga e descarga, os valores de energia armazenada no capacitor caíram para cerca de 0,5 J. Mas, em compensação, a potência média apresentou valores

mais elevados, chegando até 1,5 mW. Essa diminuição no tempo de carga e descarga favoreceu ao aumento da potência, tendo em vista que esta considera o tempo total de um ciclo no seu denominador.

Além disso, um enorme ganho de potência pôde ser observado com uma variação de temperatura relativamente pequena, de cerca de 30 °C. Também em temperaturas e pressões de vapor maiores, houve um evidente aumento sobre o carregamento da célula e principalmente na transferência de carga da célula para o capacitor, como mostrado em ambas as Figura 15 e Figura 16.

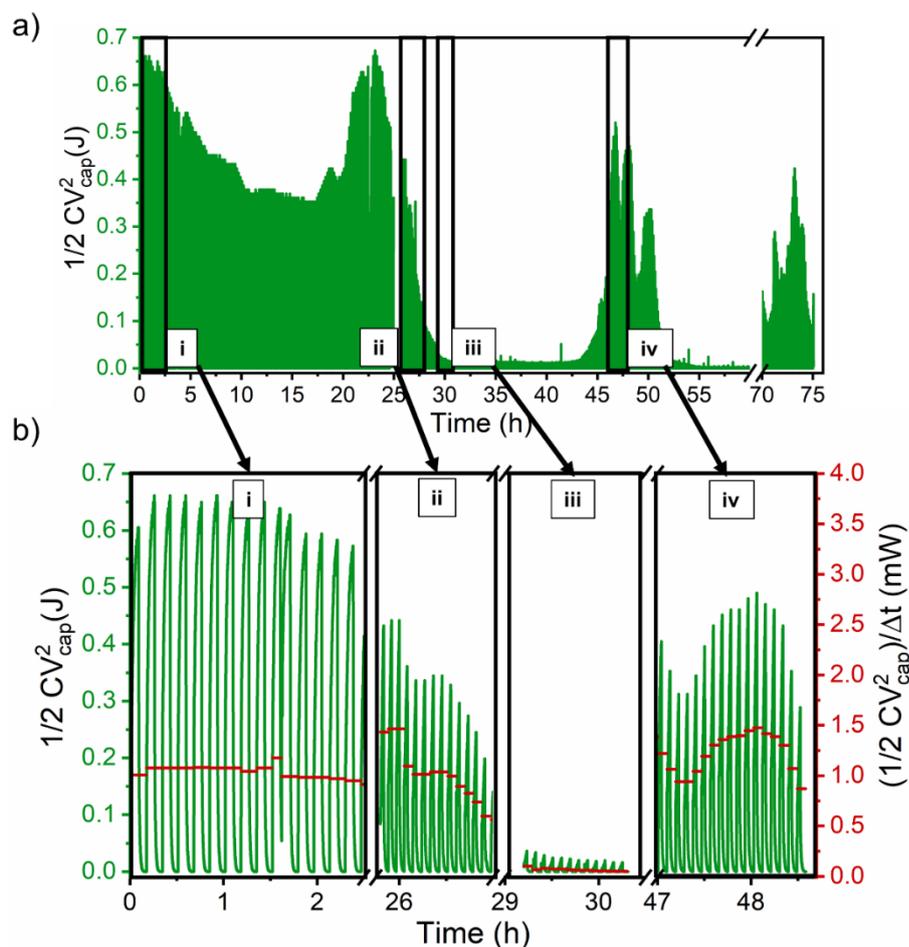


Figura 16. Energia armazenada e potência média para a célula ERGK-AI.G em ambiente externo. a) Energia armazenada no capacitor (verde) vs. tempo da operação da célula ERGK-AI.G quando exposta a ambiente externo. b) Ampliações de quatro momentos da energia armazenada (i, ii, iii e iv) e valores de potência média (vermelho) vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-AI.G em ciclos de carga e descarga em supercapacitor de 1 F. Outros parâmetros relevantes nesta execução são: tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados nas 25 primeiras horas: 5 min; e nas horas seguintes; relé CH1 permaneceu fechado por: 2

min e relé CH2 permaneceu fechado por: 3,5 min. A frequência de medição de tensão foi de 0,5 Hz.

3.1.2. Célula ERGK-AI.P

A célula ERGK-AI.P foi colocada na vertical na mesma caixa de isopor com encaixo no fundo, já citada. Estava localizada em uma sala com uma temperatura de 27 °C e uma umidade relativa de 65 %. A célula foi conectada no mesmo circuito elétrico 1 de carga e descarga já demonstrado (Figura 12a). Os tempos referentes às etapas 1 (CH1 fechado) e 2 (CH2 fechado) foram de 2 minutos e a frequência de medição da tensão foi de 1 Hz.

3.1.2.1. Umidificação da célula ERGK-AI.P

O experimento iniciou com a célula totalmente seca. Após passados cerca de 20 minutos, uma quantidade suficiente de água foi adicionada ao fundo da caixa para tocar menos de 1 cm do papelão em contato com o alumínio. A parte do papelão que estava em contato direto com a água umidificou rapidamente. Com o passar do tempo, a ascensão da água devido à capilaridade foi aparentemente notada até cerca de 3 cm do papelão.

A Figura 17a mostra as tensões da célula e do capacitor partindo de uma célula totalmente seca para uma célula na qual o papelão em contato com o eletrodo de alumínio estava aparentemente úmido. As tensões nos contatos da célula e no capacitor antes da adição da água estavam em torno de 0,3 V e 0,05 V, respectivamente. Passadas 14 horas após a adição da água, as tensões aumentaram notavelmente, chegando a valores de 1,2 V para ambas. Isso corresponde a um incremento de 4 vezes na tensão da célula e de 25 vezes na tensão do capacitor.

Uma tensão de circuito aberto de 1,2 V, para as células ERGK-AI.G e ERGK-AI.P, é favoravelmente comparável com outros dispositivos descritos na literatura. Mesmo com o avanço no desenvolvimento destes dispositivos, as tensões ainda se encontram abaixo de 1 V.^{23,40,59–62,66,43,45,47,54–58}

Na Figura 177b podem ser observadas ampliações nas curvas de tensão nos contatos da célula e nos terminais do capacitor em dois momentos distintos: i) no início, quando a célula estava totalmente seca, e ii) após 465 minutos, quando já apresentava aspecto úmido. Comparando esses dois momentos, observa-se uma redução nas oscilações da curva de tensão nos contatos da célula quando em circuito

aberto (curva em laranja) no instante em que os eletrodos já se encontravam úmidos devido à ascensão de água por capilaridade no papelão. A amenização na oscilação dos pontos da curva acontece devido à resistência interna da célula, que diminui com a água absorvida.

Além disso, na Figura 17b também é possível observar, com bastante clareza, a grande diferença nos potenciais da célula após a absorção de água no papelão e principalmente durante a etapa de transferência de carga elétrica da célula para carregar o capacitor.

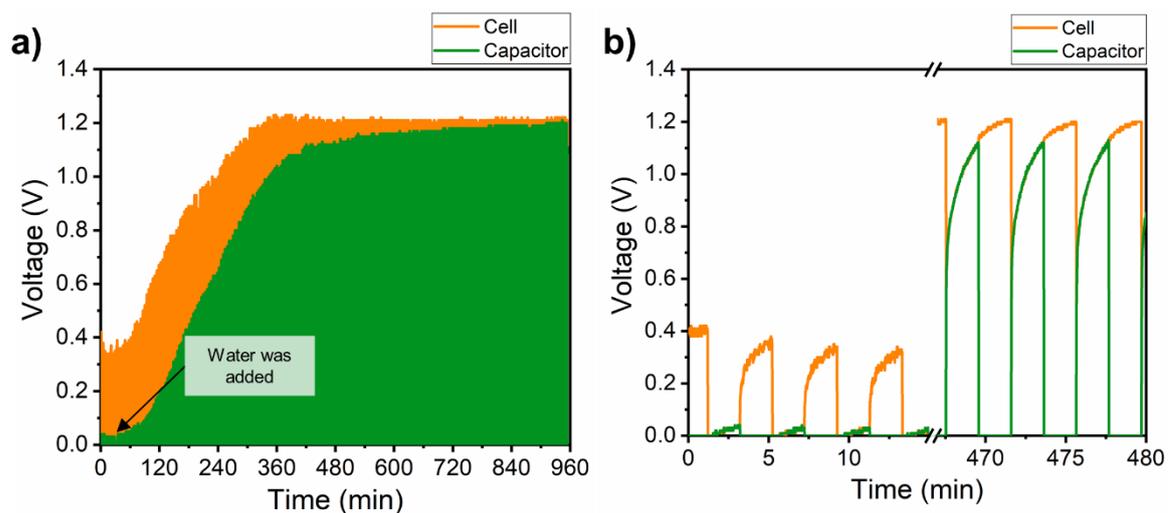


Figura 17. Umidificação da célula ERGK-AI.P. a) Gráfico de tensão vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-AI.P. b) Ampliação dos ciclos de carga e descarga do início e após 465 minutos de experimento. As curvas em laranja representam a tensão dos contatos da célula e em verde são as tensões no capacitor de 0,47 mF carregado e descarregado ciclicamente (para um resistor de 56 Ω). Outros parâmetros relevantes nesta execução são: tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados: 2 min. A frequência de medição de tensão foi de 1 Hz.

3.1.2.2. *Uso de diferentes capacitores*

A mesma célula ERGK-AI.P, exatamente nas mesmas condições após o período de cerca de 16 horas, empregando o mesmo circuito elétrico e os tempos de chaveamento dos relés, foi sujeita a ciclos de carga e descarga em capacitores de diferentes capacitâncias. O resultado das tensões nos terminais da célula e do capacitor em função do tempo para este experimento está mostrado na Figura 18a. As tensões máximas na etapa de transferência de carga elétrica da célula higroelétrica para o capacitor foram de 1,2 V, 0,8 V e 0,2 V para as respectivas capacitâncias dos capacitores, 0,47 mF, 6,8 mF e 100 mF. Ao observar os valores obtidos, é possível

notar que, ao aumentar a capacitância do capacitor e manter o tempo de carregamento deste, as tensões máximas diminuem.

O capacitor com capacitância de 6,8 mF teve uma tensão menor na etapa de transferência de carga elétrica da célula para o capacitor, quando comparado com o de 0,47 mF de capacitância. Em contrapartida, sua energia armazenada e a potência média foram as mais elevadas entre os capacitores testados (Figura 188b). Os valores de energia armazenada ficaram em torno de 2,5 mJ com uma potência média máxima de 0,013 mW, uma ordem de grandeza maior do que a energia armazenada e a potência média do capacitor com capacitância de 0,47 mF.

Para isto, é importante lembrar que a equação de energia armazenada e potência média considera a capacitância do capacitor, o quadrado da sua tensão no numerador e o tempo de carga e descarga de um ciclo no denominador. Assim, esses fatores influenciarão os valores finais e, portanto, a eficiência da célula higroelétrica.

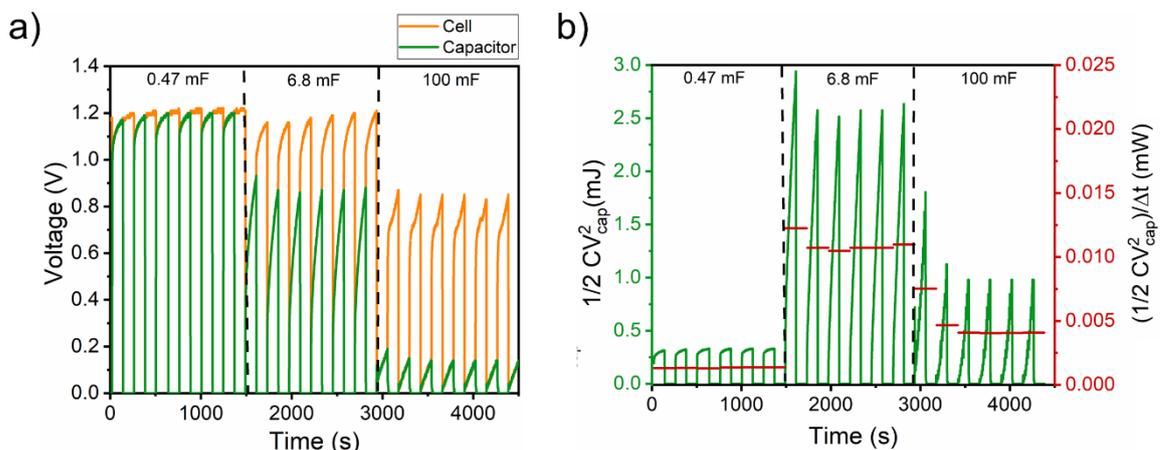


Figura 18. Emprego de diferentes capacitores para a célula ERGK-AI.P. a) Gráficos de tensão vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-AI.P. As curvas em laranja representam a tensão dos contatos da célula e em verde são as tensões em capacitores com diferentes capacitâncias (0,47 mF, 6,8 mF e 100 mF) carregado e descarregado ciclicamente (para um resistor de 56 Ω). b) Energia instantânea armazenada no capacitor (verde) e potência média (vermelho) vs. tempo. Outros parâmetros relevantes nesta execução são: tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados: 2 min. A frequência de medição de tensão foi de 1 Hz.

3.1.2.3. Temperatura

De modo a avaliar o efeito da temperatura sobre o desempenho da célula, foram realizados experimentos em duas condições:

- i) Aquecedor próximo a célula e;

- ii) Adição de água quente na caixa em que a célula estava presente.

Aquecedor

Na caixa de isopor em que a célula estava apoiada, um aquecedor de placa cerâmica revestido com ERG (descrito na parte experimental) foi adaptado para aquecer o ambiente próximo. Da mesma forma, havia água no fundo da caixa tocando a parte inferior da célula em menos de 1 cm. A caixa de isopor estava localizada em uma sala de laboratório em temperatura e umidade ambientes respectivamente de 31 °C e 60 %. Ao ligar o aquecedor, a temperatura deste aumentou e, por consequência, também a temperatura do ambiente ao seu redor, monitorada por um sensor (AKROM – KR420).

O resultado obtido neste experimento pode ser observado na Figura 19, que mostra a tensão, temperatura, umidade relativa e a pressão parcial de vapor d'água em função do tempo para a célula nesta condição. O experimento iniciou em temperatura e umidade ambientes (~32 °C e ~60 %). Em seguida, o aquecedor foi ligado e a temperatura aumentou para próximo de 38 °C. A pressão parcial de vapor d'água neste período estava em torno de 300 kPa e não apresentou um aumento significativo com o aumento da temperatura. Além disso, ao ligar o aquecedor, a tensão no capacitor e na célula diminuiu com o tempo, e essa redução se mostrou mais pronunciada em capacitor de maior capacitância, como o 3,3 mF. Da maneira como o experimento se sucedeu, uma aceleração na evaporação de água é possível, tornando o ambiente e a célula mais secos. Isso é uma possível explicação para a queda de tensão observada.

Após 210 minutos de experimento, água quente foi adicionada na caixa em que a célula estava presente e mostrou ter um grande efeito sobre a tensão da célula e do capacitor. A tensão da célula e do capacitor de 1 mF estava em torno de 0,7 V e 0,2 V, respectivamente. Após a adição de água quente, a tensão da célula aumentou para um valor próximo a 1,3 V e a do capacitor chegou a 1 V, correspondendo a um aumento de cerca de 5 vezes. Ainda, a temperatura aumentou para 38 °C e a umidade chegou a 100 %, ocasionando, assim, um aumento na pressão parcial de vapor d'água para aproximadamente 600 kPa. Esse resultado mostra que a quantidade de água presente na forma de vapor é de extrema importância para melhorar o desempenho da célula, e não necessariamente o aumento da temperatura de forma isolada.

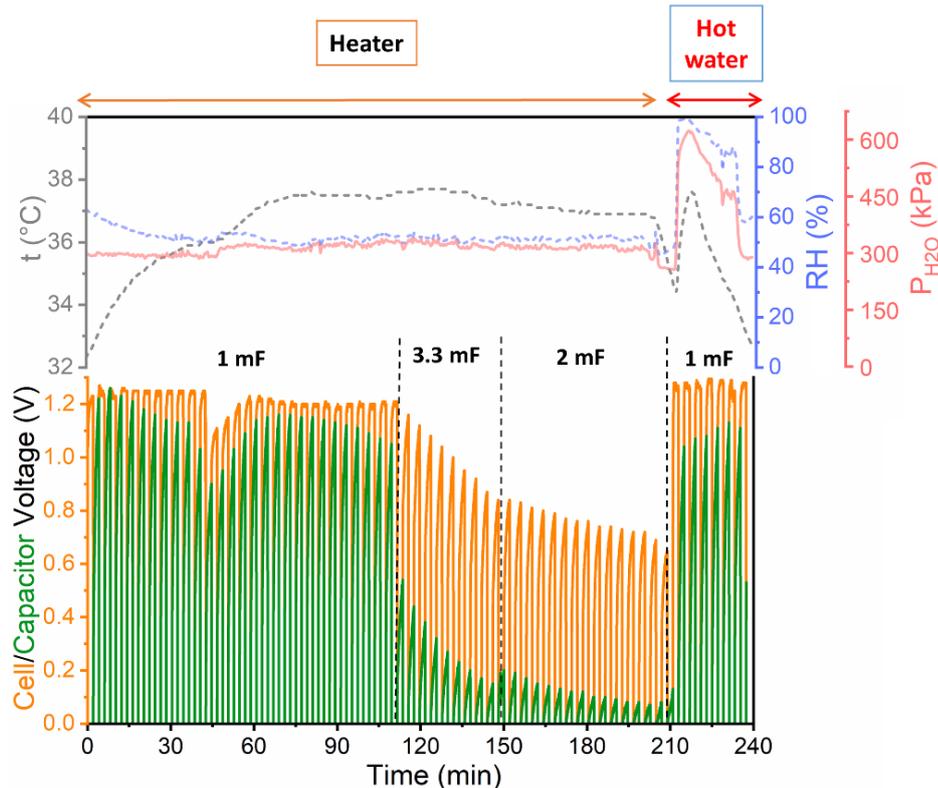


Figura 19. Efeito da temperatura sobre a célula ERGK-Al.P: aquecedor. Tensão da célula (laranja) e do capacitor (verde), temperatura (cinza escuro), umidade relativa (azul) e pressão parcial de vapor d'água (vermelho) vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-Al.P. Nos primeiros 210 minutos havia um aquecedor no ambiente próximo da célula e após decorrido esse tempo, água quente foi adicionada na caixa com a célula ERGK-Al.P. Capacitores de 1 mF, 3,3 mF e 2 mF foram carregados e descarregados ciclicamente (para um resistor de 56 Ω). A temperatura e umidade relativa foram registradas através do termohigrômetro AKROM KR-420. Outros parâmetros relevantes nesta execução são: tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados: 2 min. A frequência de medição de tensão foi de 1 Hz.

Água aquecida

Levando em consideração o resultado na seção anterior, um experimento com adição de água aquecida no recipiente em que a célula estava acomodada foi realizado. Para isso, os mesmos parâmetros e variáveis foram empregados; a célula ERGK-Al.P dentro da caixa de isopor e localizada em uma sala de laboratório, operando com o circuito elétrico 1. Ao adicionar água quente na caixa de isopor o ambiente aquece e se enche de vapor d'água, por isso, um saco de polietileno foi colocado sobre o sistema para manter o ambiente com umidade saturada.

A Figura 20 mostra a tensão da célula e do capacitor, a temperatura e a umidade relativa em função do tempo durante o período de operação da célula com

adição de água quente e utilizando diferentes capacitores. Ao adicionar água quente (indicado no gráfico), é possível notar um aumento muito rápido na umidade relativa, saindo de cerca de 60 % para 100 %, e na temperatura, que estava em torno de 30 °C e chegou a próximo a 60 °C. Simultaneamente, um grande aumento na tensão da célula, e principalmente do capacitor, é observado. Além disso, o emprego de água quente permite a utilização de capacitores de maior capacitância, sem comprometer a eficiência da célula. Assim, a combinação de umidade saturada e temperatura maiores causam um efeito positivo sobre a atuação dos dispositivos.

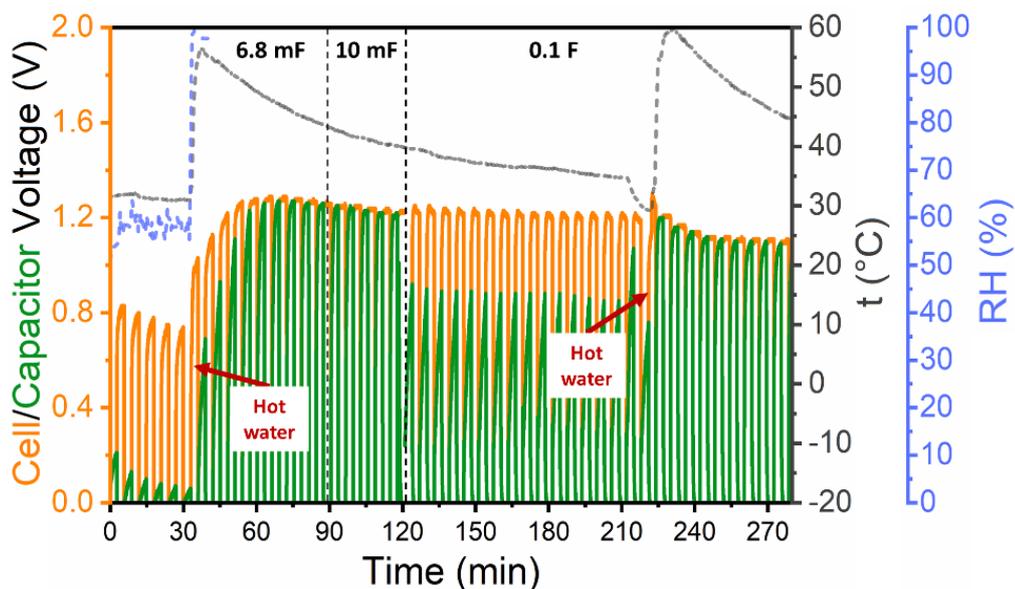


Figura 20. Efeito da temperatura sobre a célula ERGK-Al.P: água quente. Tensão da célula (laranja) e do capacitor (verde), temperatura (cinza escuro) e umidade relativa (azul) vs. tempo registrados da operação da célula ERGK-Al.P em contato com água quente. Água quente foi adicionada na caixa com a célula nos tempos de 35 e 225 minutos. Capacitores de 6,8 mF, 10 mF e 0,1 F foram carregados e descarregados ciclicamente (para um resistor de 56 Ω), respectivamente de 0 a 90 minutos, 90 a 120 minutos e 120 a 280 minutos. A temperatura e umidade relativa foram registradas através do termohigrômetro AKROM KR-420. Outros parâmetros relevantes nesta execução são: tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados: 2 min. A frequência de medição de tensão foi de 1 Hz.

3.2. Célula: alumínio com aço inoxidável

A célula Al-Aço é rígida e geometricamente estável, bastante conveniente para verificar o efeito combinado de umidade e temperatura na tensão da célula. Ela foi colocada verticalmente dentro de uma caixa com tampa de polipropileno transparente com bquer metálico preenchido com água e com um aquecedor imerso.

Ao ligar o aquecedor, a água quente enche o ambiente com vapor, aquecendo o conteúdo. Ao desligar o aquecedor, a temperatura caía, enquanto a umidade relativa permanecia a 100 %. Cinco ciclos de aquecimento e resfriamento foram feitos.

As próprias placas metálicas foram conectadas aos eletrodos do eletrômetro para medir a diferença de potencial, utilizando o circuito elétrico 1. O tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados foi de 2 minutos, para ambos, e a frequência de medição da tensão foi de 1 Hz.

Ademais, o experimento iniciou com um capacitor de 0,47 mF e, após cerca de 20 horas, um capacitor de 3,3 mF foi colocado. O papel filtro dos metais que estava em contato com o ambiente foi removido após 40 horas de experimento, mantendo somente os dois papéis de filtro entre as placas metálicas. Ainda, no último ciclo de aquecimento-resfriamento, a água tocou na base da célula em cerca de 2 mm (na hora 67) e a tampa da caixa foi removida (na hora 69), deixando-a em temperatura e umidade ambientes.

A Figura 211a mostra a tensão da célula e do capacitor e a temperatura do ambiente em função do tempo para os cinco ciclos de aquecimento e resfriamento. A tensão da célula e a quantidade de carga transferida para o capacitor aumenta muito ao aumentar a temperatura do sistema, como pode ser notado nos gráficos da Figura 21. O efeito da temperatura na potência média da célula é ainda mais significativo, pois depende do quadrado da tensão no capacitor $\frac{1}{2} CV^2/\Delta t$, e pode ser observada na Figura 21b, uma expansão da Figura 21a nos tempos de 62 a 72 horas, mostrando o último ciclo de aquecimento-resfriamento. Isto é, com um aumento de 70 °C, a potência média passou de 0,74 μW para 2,7 μW , correspondendo a um aumento de 4 vezes.

A Figura 21c exibe cortes da Figura 21b enfatizando as curvas de carga e descarga antes do aquecimento (62,0 a 62,5 horas), no momento que o sistema atinge a maior temperatura (65,0 a 65,8 horas) e depois do aquecimento, onde a caixa foi aberta e a célula tocou na água (71,5 a 72,0 horas). Ao aumentar a temperatura de 23 °C para 95 °C, a tensão na célula aumenta em torno de 0,10 V, correspondendo a um aumento de 27 %, e a tensão no capacitor mais que dobra, passando de ~0,30 V para ~0,65 V. Os resultados evidenciam, mais uma vez, a influência do aumento da temperatura sobre a transferência de carga elétrica da célula para o capacitor.

Ao desligar o aquecimento, a tensão da célula voltou ao mesmo patamar quando observado o último ciclo de aquecimento e resfriamento (Figura 21b e 21c).

No entanto, isso não ocorreu para a tensão no capacitor, que retornou para um valor maior; iniciou com 0,3 V e finalizou com 0,45 V. Neste caso específico, o aumento da tensão do capacitor pode ser devido ao contato da célula com água no fundo, e pela abertura da caixa. Todavia, é possível observar na Figura 21a que a tensão no capacitor não é completamente reversível após o período de aquecimento, persistindo a níveis mais elevados após o pico de temperatura, indicando que as camadas de óxido do eletrodo tiveram alguma modificação. A observação das duas placas de metal no final da experiência mostra uma coloração muito leve, semelhante à observada em utensílios de cozinha de metal.

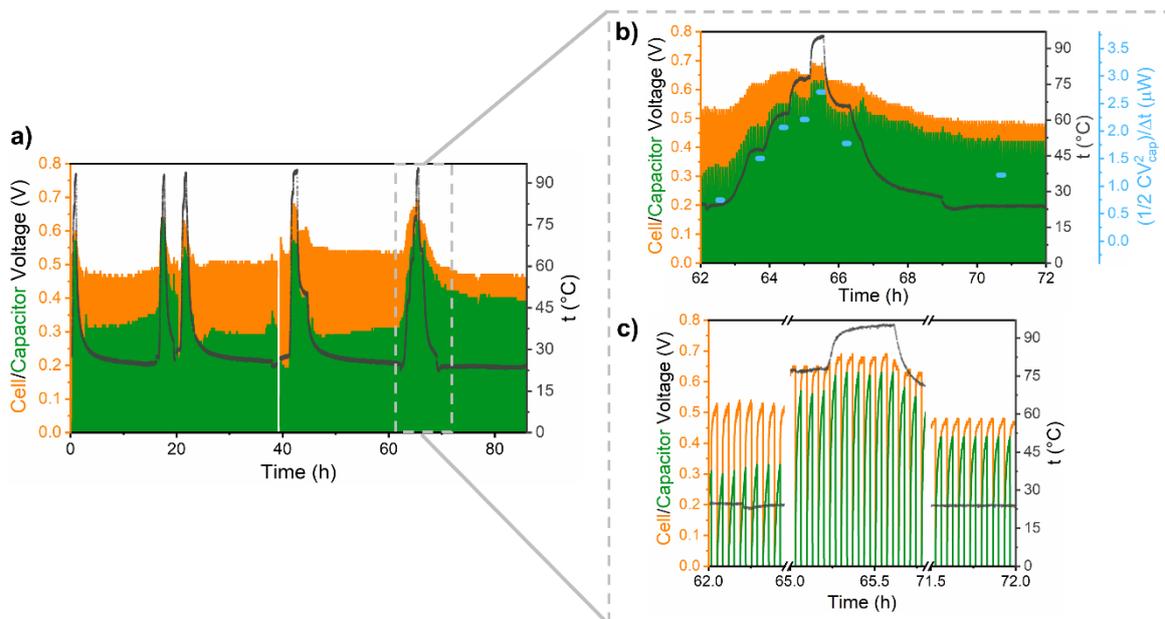


Figura 21. Ciclos de aquecimento e resfriamento para a célula Al-Aço. a) Tensão da célula (laranja) e do capacitor (verde) e temperatura (cinza escuro) vs. tempo registrados na operação da célula Al-Aço em ciclos de aquecimento-resfriamento. b) Expansão do gráfico mostrado em a) nas horas 62 a 72. Os pontos em azul representam a potência média fornecida pelo capacitor. c) Cortes do gráfico mostrado em b). A temperatura foi registrada através do termo-higrômetro Minipa (MHT 1380). Outros parâmetros que são relevantes nesta execução: tempo que relé CH1 e relé CH2 permaneceram fechados: 2 min. A frequência de medição de tensão foi de 1 Hz.

3.3. Células: alumínio (lata) com ERG

Para os experimentos descritos nessa seção, o alumínio que estava sendo usado como eletrodo negativo foi substituído por latas de alumínio reaproveitáveis. Diversos experimentos foram realizados com as latas, com o principal objetivo de aumentar a performance das células e, ao mesmo tempo, compreender melhor o

fenômeno da higroeletricidade. Cada seção a seguir tratará de um tópico: células montadas com lata e papel Kraft revestido com ERG; células montadas com lata e TNT revestido com ERG; o aumento da área dos eletrodos; a utilização de alumínio junto ou separado das peças de ERG; aprimoramento da potência e, finalmente, células conectadas em série para aplicação.

Todas as células desta seção estavam dentro de uma sala de laboratório (bloco J – IQ – UNICAMP) em temperatura e umidade ambientes. Como comentado na parte experimental, todas as células estavam sobre uma placa de Petri com água, a qual precisou ser preenchida quase que diariamente, devido à evaporação da água. Além disso, todas as células aqui analisadas foram avaliadas úmidas.

3.3.1. Lata e papel Kraft revestido com ERG

Na busca por compreender o novo sistema e melhorar a eficiência das células, um planejamento fatorial completo 2^3 foi usado, contando com 3 fatores e tendo a potência como resposta utilizada para avaliar os parâmetros:

- 1) tamanho da lata (pequena; grande).
- 2) o nível de água dentro da lata (alto; baixo);
- 3) a influência da disposição do ERG na lata (papel Kraft revestido com ERG somente na parte interna da lata; papel Kraft revestido com ERG nas partes interna e externa da lata).

Seguindo o planejamento fatorial, oito células foram montadas, conectadas no circuito 2 (Figura 12b) e monitoradas por 24 horas. As oito células não foram monitoradas de uma única vez, devido ao número limitado de entradas analógicas do microcontrolador. Por isso, as células foram selecionadas para o registro de dados de forma aleatória. Considerando que é desejável usar as células por longos períodos, somente os valores de potência durante a última hora de experimento foram utilizados, ou seja, na hora 24.

Analisando os dados obtidos pelo planejamento de experimentos (Tabela 3), é possível destacar alguns pontos: 1) O melhor resultado foi obtido quando o experimento foi realizado com o fator “disposição do ERG na lata” e “nível de água” no nível superior (ensaios 4 e 8). 2) O fator “tamanho da lata” não influenciou sobre a eficiência da célula, ou seja, é indiferente utilizar uma lata pequena ou grande. 3) A menor potência foi obtida quando o experimento se sucedeu com o fator “nível de água” e “disposição do ERG na lata” no nível inferior (ensaios 1 e 5), na qual, a

potência ficou próxima a 0 μW . 4) As potências intermediárias, obtidas pelos ensaios 3, 7, 2 e 6, tinham pelo menos um dos eletrodos de papel Kraft revestido com ERG em contato com a água.

Sendo assim, o melhor resultado (ensaios 4 e 8) foi mais de 200 vezes maior do que o resultado obtido para os ensaios 1 e 5, e 1,35 vezes maior quando comparado com os ensaios 3, 7, 2 e 6. Dessa forma, dentre os efeitos analisados, o mais importante foi o “nível da água”, em que melhores resultados foram obtidos com nível superior, ou seja, quando os eletrodos estavam úmidos. O segundo efeito mais importante para a obtenção de melhor desempenho foi a “disposição do ERG na lata”, também no seu nível superior.

Tabela 3. Dados do planejamento fatorial: células de lata e papel Kraft revestido com ERG.

Fatores:	1: Tamanho da lata			-	+	
	2: Nível de água interno			Pequena	Grande	
	3: Disposição do ERG na lata			Baixo ¹	Alto ²	
				Interno ³	Interno e externo ⁴	
Ensaio (célula)	1	2	3	Potência média (μW)	Tensão aberto (V)	
3 (1a)	-	+	-	201	1,04	
7 (3b)	+	+	-	186	1,02	
5 (3a)	+	-	-	0,22	0,83	
2 (2a)	-	-	+	201	1,18	
1 (1b)	-	-	-	2,3	1,19	
6 (4b)	+	-	+	63	1,18	
4 (2b)	-	+	+	271	1,12	
8 (4b)	+	+	+	224	1,09	
Efeitos						
1	2	3	12	13	23	123
-51	154	92	20	-42	-38	26

1 – Baixo: um nível de água baixo dentro da lata significa que a água não toca o papel toalha, não umedecendo-o. Ensaios 5, 2, 1 e 6 tinham 15 mL, 10 mL, 15 mL e 15 mL de água, respectivamente.

2 – Alto: um nível de água alto dentro da lata significa que toca o papel toalha, umedecendo-o. Ensaios 3, 7, 4 e 8, tinham 27 mL, 40 mL, 65 mL e 80 mL de água, respectivamente.

3 – Interno: lata/papel toalha/ERG

4 – Interno e externo: ERG/papel toalha/lata/papel toalha/ ERG

A Figura 22 mostra a potência média (Figura 22a) e corrente elétrica média (Figura 22b) para a 1^a, 12^a e 24^a hora de experimento, no qual cada ponto de potência e corrente é a média de valores correspondente a uma hora de experimento. Com esta figura é possível observar como a potência e a corrente evoluem ao longo do tempo. As melhores potências foram obtidas para os ensaios 4 e 8, como já

comentado, na qual ambas iniciaram com valores de 518 e 608 μW . Após 24 horas seus valores estavam em torno de 271 e 224 μW , respectivamente, uma queda de 47 % e 62 %. As células do experimento 1 e 5 iniciaram com valores próximos a zero e permaneceram assim até mesmo após as 24 horas. Todas as outras células (ensaios 3, 7 e 6), exceto pela célula do ensaio 2, tiveram quedas consideráveis, acima de 50 %, quando comparado com o valor inicial.

A corrente elétrica média apresentou o mesmo padrão visualizado pela potência, ou seja, os melhores resultados são respectivos e houve quedas de corrente com o tempo, em torno de 35 %. A queda presenciada pela potência foi mais pronunciada, pois depende do quadrado da tensão, V^2/R .

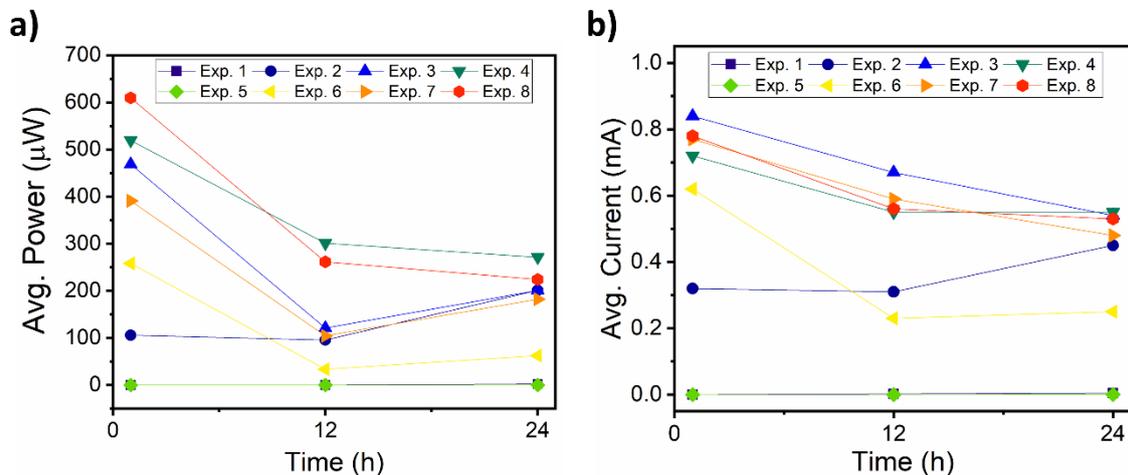


Figura 22. Potência e corrente elétrica ao longo do tempo para as células 1-4. a) Potência média e b) corrente elétrica média referente à operação das células 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a e 4b durante um período de 24 horas, conectadas a resistores. Cada ponto nos gráficos é a média de valores correspondente a uma hora de experimento.

Após o período de experimento, os materiais utilizados foram visualmente analisados. Sobre o grafite do papel Kraft revestido com ERG havia se formado um pó branco, principalmente na parte superior. Tendo em vista o processo de fabricação do ERG, é possível que o pó formado seja carbonato de sódio. As latas também apresentaram pequenas alterações, na qual havia algumas manchas escuras, concentradas na parte inferior.

Para tanto, as folhas de ERG das células dos ensaios 4 e 8 foram lavadas em água corrente, sendo deixadas para secar por cerca de 6 horas. Então, duas células foram montadas utilizando as mesmas latas e seguindo o padrão de melhor

resultado, no qual havia papel Kraft revestido com ERG na parte externa e interna da lata e água em nível alto, ou seja, umedecendo tanto os eletrodos da parte interna quanto externa. Essas células ficaram cerca de 10 horas em funcionamento com resistor de 10 k Ω , retornando uma potência de 30 μ W. Em seguida, um resistor de 1,3 k Ω foi colocado no circuito, sendo esta a resistência usada para os ensaios 4 e 8 comentados acima, e potências de 33,9 e 40,6 μ W foram registradas, respectivamente, para as células dos ensaios 4 e 8. Esses são valores de potência cerca de 15 vezes menores do que os valores encontrados para a hora 0. Isso mostra que há uma queda de quase 100 % na potência das células com o passar do tempo, o que torna essas células inviáveis para a utilização a longo prazo.

3.3.2. Lata e TNT revestido com ERG

Tendo em vista a grande queda de potência pelas células destacadas na seção anterior, uma alternativa foi investigada: a troca do papel Kraft revestido com ERG por TNT revestido com ERG. Para tanto, três células foram montadas e chamadas de A, *alfa* e *beta*. A célula A foi montada com TNT revestido com ERG, no qual uma folha deste ficava no lado externo da lata e outra no lado interno, e ambas conectadas. Já a célula *alfa* foi montada seguindo a mesma configuração da célula A, contudo utilizando papel Kraft revestido com ERG. Por último, a célula *beta* foi montada com TNT revestido com ERG sobre o papel Kraft revestido com ERG e este conjunto foi colocado na parte externa e interna da lata. A Figura 23b mostra um desenho das células, evidenciando as configurações empregadas. Dentro de cada uma das latas foram colocadas 80 mL de água.

As células ficaram em funcionamento, conectadas ao circuito elétrico 2, por um período de 96 horas para a célula A, 60 horas para a célula *alfa* e 156 horas para a célula *beta* (Figura 23a), em temperatura e umidade média de 26 °C \pm 1 e 55 % \pm 4, respectivamente. Através da Figura 23a é possível analisar o desenvolvimento da potência média ao longo do tempo para as células em questão, sendo que cada ponto de potência é a média de valores correspondente a uma hora de experimento. A célula A se mostrou muito estável ao longo do tempo, ou seja, iniciou com valores de potência em torno de 100 μ W e após 96 horas estava gerando a mesma quantidade de energia.

A célula *alfa* teve um valor de potência alto na primeira hora, próximo de $400 \mu\text{W}$. Após 12 horas do início do experimento, a sua potência apresentou queda de 85 % do valor inicial. Em seguida, a potência se manteve constante ao longo do tempo, com valores bastante próximos aos da célula A. O monitoramento da célula *alfa* foi parado em 60 horas, pois com os resultados adquiridos até então, era possível concluir que esta apresentava a menor potência dentre as células aqui analisadas e, portanto, foi tirada do circuito.

A célula *beta* iniciou extremamente bem na primeira hora, apresentando potência média de $1600 \mu\text{W}$. Após 12 horas, sua potência caiu mais da metade do valor inicial. Entre 48 e 96 horas de funcionamento, ela se manteve estável em aproximadamente $300 \mu\text{W}$, sendo este um valor bastante superior às outras (células A e *alfa*), contudo muito inferior se comparado com o seu valor inicial.

Após 96 horas, esta célula foi conectada a diferentes resistores, e os gráficos de tensão, corrente e potência vs. resistência estão apresentados nas Figura 23c e 23d. Ao analisá-los, é possível constatar que a maior potência é obtida com resistor em torno de $1,3 \text{ k}\Omega$, resistência com a qual a corrente elétrica foi de aprox. $380 \mu\text{A}$ (Figura 233c) e a potência de $200 \mu\text{W}$ (Figura 23d). Ainda, ao examinar estes gráficos, é interessante reparar que, utilizando resistências baixas, como de 360Ω , a corrente elétrica é bastante elevada, apresentando valores muito próximos a $700 \mu\text{A}$ e uma potência em torno de $170 \mu\text{W}$.

Após a realização do teste de carga resistiva, a potência da célula *beta* se manteve em torno de $100 \mu\text{W}$, mesmo utilizando um resistor de $1 \text{ k}\Omega$, sendo este um valor bastante próximo ao encontrado para a célula A. Portanto, as células construídas com TNT revestido com ERG são mais estáveis que as construídas com papel Kraft. No entanto, caso o interesse seja por potências altas em um pequeno espaço de tempo, as células montadas em papel Kraft serão a melhor escolha.

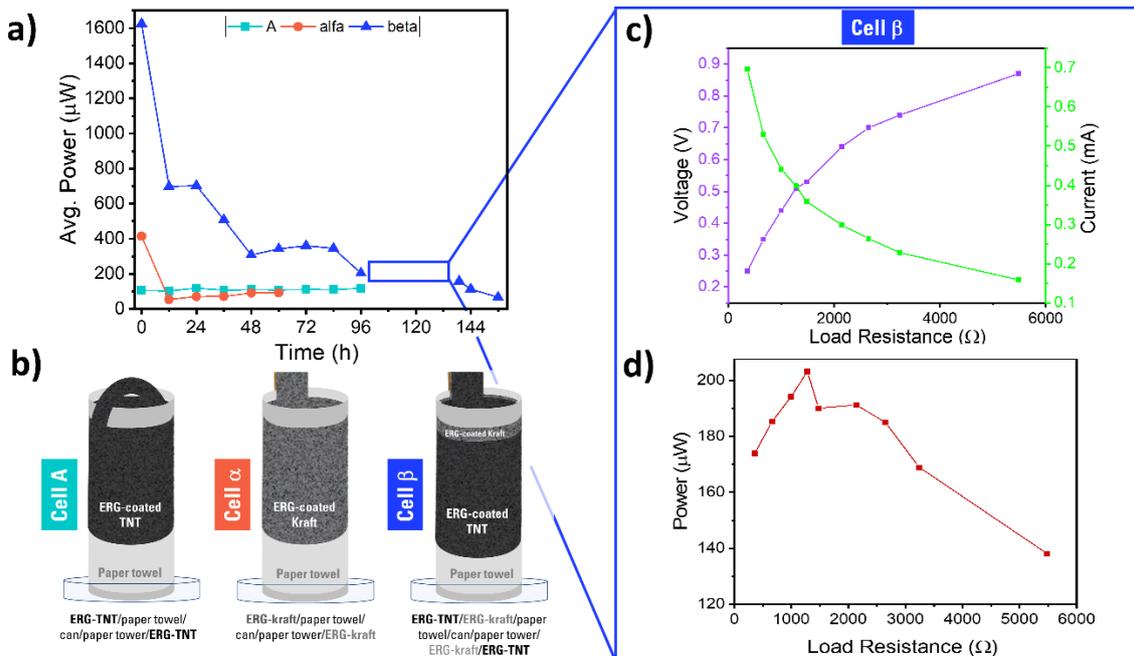


Figura 23. Comparação de desempenho das células A, α e β . a) Gráfico de potência média em função do tempo para as células A (azul claro), *alfa* (laranja) e *beta* (azul escuro). Cada ponto de potência é a média de valores correspondente a uma hora de experimento b) Esquema da configuração das células em questão, enfatizando a ordem que os materiais foram empregados. c) Gráfico de tensão e corrente elétrica vs. carga e d) gráfico de potência vs. carga referentes à célula *beta* no período correspondente as horas 96 a 132.

Mais uma vez foi observada uma grande queda no desempenho das células montadas com o papel Kraft revestido com ERG. Esse fato é diferente do observado para a célula montada com somente TNT revestido com ERG. Após o período de experimento, os materiais utilizados foram visualmente analisados. Sobre o grafite do papel Kraft revestido com ERG se formou uma espécie pó branco, principalmente na parte superior. Em alguns pontos da peça de ERG úmida, a resistência por quadrado estava acima de $400 \Omega/\square$, e em outros chegava até $2 \text{ k}\Omega/\square$. Estes valores são cerca de 10 a 50 vezes superior ao papel Kraft revestido com ERG seco e sem uso ($22 - 45 \Omega/\square$). Esse aumento da resistência diminui muito o desempenho das células.

O TNT revestido com ERG, usado com eletrodo positivo nas células, não apresentou alteração visíveis em sua superfície após o seu uso na presença de água. Medidas de resistência superficial no condutor molhado chegaram apenas a cerca de 2 vezes o valor de resistência por quadrado do material seco e virgem, valor muito

inferior ao valor encontrado para o papel Kraft. Assim, o TNT revestido com ERG produz energia mais constante.

A célula *beta* teve um desempenho incrível, principalmente na primeira hora de experimento, apresentando valores de potência 16 e 4 vezes superior, ao comparar respectivamente com as células A e *alfa*. O TNT revestido com ERG apresenta uma resistência por quadrado abaixo de $10 \Omega/\square$. Quando este estava sobre o papel Kraft revestido com ERG, o contato direto do papel Kraft com o ambiente foi dificultado, retardando a formação do pó branco na superfície e assim, aumentando a vida útil da célula. Mesmo assim, ao analisar os eletrodos ao final do experimento (~156 horas), foi possível visualizar a formação de pó branco sobre o papel Kraft revestido com ERG e alguns pontos brancos na superfície do TNT. Medidas de resistência por quadrado no local onde o contato elétrico foi realizado mostraram valores acima de $100 \Omega/\square$ no papel Kraft e em torno de $35 \Omega/\square$ para o TNT. Os eletrodos de TNT e papel Kraft revestidos com ERG utilizados na célula *beta* foram analisados por microscopia de varredura eletrônica e o resultado está na Seção **3.3.8**.

3.3.3. Aumento de área dos eletrodos

3.3.3.1. Dobro da área

Tendo em vista o resultado obtido na seção anterior, as células utilizadas nesta e nas próximas seções foram montadas empregando o TNT revestido com o ERG como eletrodo positivo. Assim, considerando o mecanismo proposto, no qual é esperado um aumento no desempenho das células ao aumentar a área dos eletrodos, este experimento teve como foco desenvolver células com o dobro de área dos eletrodos e avaliar seu efeito sobre a potência. Para tal, foram montadas quatro células partindo da forma básica e simples: lata/papel toalha/TNT revestido com ERG. As células foram chamadas de A1, A2, A3 e A4 e suas especificações estão na Tabela 4. A área de eletrodo de alumínio foi aumentada adicionando um rolo de papel de alumínio ($25,5 \times 11,5 \text{ cm}^2$) no centro da lata. Já a área do TNT revestido com ERG foi aumentada pela adição de uma peça de ERG ($10,6 \times 26,0 \text{ cm}^2$) sobre a outra. Dentro de cada lata foi adicionado 70 mL de água.

Tabela 4. Área total dos eletrodos de alumínio e TNT revestido com ERG das células A1, A2, A3 e A4.

Célula	Área alumínio total (cm ²)	Área ERG total (cm ²)
A1	285	276
A2	285	551
A3	569	276
A4	569	551

*As áreas na cor azul são as menores, correspondentes a uma lata e/ou uma peça de ERG e as em preto, medem o dobro.

As células foram conectadas ao circuito elétrico 2 (Figura 12b) e monitoradas por 36 horas, empregando um resistor de 1 k Ω , em temperatura média de 26 °C \pm 0,6 e umidade relativa média de 58 % \pm 4. A Figura 24 mostra o resultado de potência média vs. tempo obtido para este experimento, no qual, cada ponto no gráfico é a média de valores correspondente a uma hora de experimento. Ao observar os valores obtidos para as primeiras 12 horas, não é possível verificar diferenças de potência consideráveis entre as células analisadas. Assim, dobrar a quantidade de material não causou diferenças nas potências das células, levando em consideração as condições experimentais utilizadas.

Além disso, visto que não houve diferença no valor de potência para as células com o dobro de material, presume-se que o resultado obtido está próximo do valor encontrado para quando a célula é montada com somente uma folha de TNT revestida com ERG. Então, uma possibilidade seria colocar uma folha de papel toalha, para se umidificar, entre os eletrodos de ERG das células A2 e A4, e observar o resultado. Para isso, as peças TNTs revestidas com ERG foram retiradas das células e separadas para colocar a folha de papel toalha entre elas. Ao desunir as peças, foi notado que as faces de ERG que estavam em contato se encontravam visualmente secas, ou seja, a água não tinha fácil acesso entre as peças de ERG. Dessa forma, o papel toalha entre as folhas de ERG facilitaria o acesso da água e tornaria úmido os eletrodos. Assim, a folha de papel foi colocada de tal forma que uma faixa de 2 cm ficasse livre na parte superior e horizontal do ERG e em um dos lados na extensão vertical.

As células A2 e A4 foram colocadas novamente no circuito elétrico 2 e as suas potências mostraram um aumento considerável, de 52 % e 39 %, respectivamente.

respectivamente. Esse resultado ressalta a importância do acesso de água aos eletrodos e o quanto isso contribui para melhorar o desempenho das células. Passadas as 36 horas em funcionamento, é possível constatar pela Figura 24 que as células A2 e A4 foram as que apresentaram as maiores potências, com valores em torno de 80 μW . A célula A1, montada com a menor área de eletrodo, teve o menor valor de potência entre as células aqui analisadas, 53 μW , sendo este um resultado 33 % menor do que o apresentado pela célula A4. Dessa forma, aumentar a área dos eletrodos é uma forma de aumentar a potência das células.

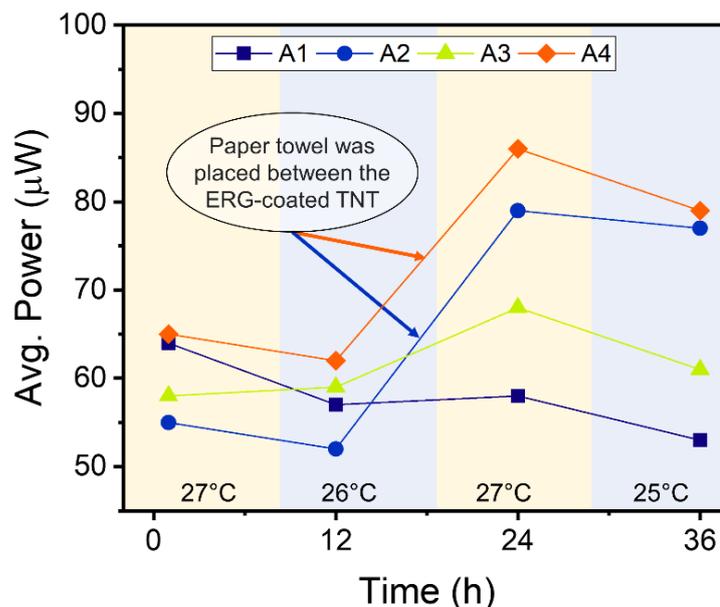


Figura 24. Dobro de área: potência ao longo do tempo. Potência média vs. tempo durante a operação das células A1 (quadrado - azul escuro), A2 (círculo - azul), A3 (triângulo - verde) e A4 (losango - laranja) com resistor de 1 k Ω por 36 horas. Cada ponto no gráfico é a média de valores correspondente a uma hora de experimento. O fundo de cor quente refere-se ao período do dia enquanto o fundo de cor fria refere-se ao período da noite. As indicações por flechas no gráfico dizem respeito ao momento em que as folhas de papel toalha foram colocadas entre o eletrodo de TNT revestido com ERG.

3.3.3.2. *Quádruplo da área*

Considerando os resultados apresentados na seção anterior, um experimento foi planejado empregando um fatorial completo 2^3 . Esse planejamento contou com os seguintes fatores:

1. Orientação do papel toalha em ambos os eletrodos (horizontal ou vertical);

2. Área do eletrodo de TNT revestido com ERG (276 cm²; 1103 cm²);
3. Área do eletrodo de alumínio (280 cm²; 1062 cm²).

No total, oito células foram montadas partindo da forma básica e simples: lata/papel toalha/TNT revestido com ERG, como no experimento anterior. As células foram chamadas de B1 a B4 e suas especificações estão na Tabela 5. A área de eletrodo de alumínio foi aumentada adicionando no meio da lata um rolo de papel de alumínio (70 x 11,5 cm²). Já a área do TNT revestido com ERG foi aumentada pela adição de três folhas ERG (10,6 x 26 cm²), sobrepostas, agora com papel toalha entre as folhas. Dentro de cada lata foram adicionados entre 80 mL e 100 mL de água.

Todas as oito células foram acompanhadas, mas elas foram divididas em grupos de quatro para o monitoramento de 24 horas em temperatura e umidade ambientes. As células de cada grupo foram escolhidas de forma aleatória. Os terminais das células estavam conectados ao circuito elétrico 2 (Figura 12b), utilizando resistor de 1 k Ω . Depois, as células foram desconectadas do circuito e a água de dentro das latas foi retirada. Assim, as células ficaram em repouso por 96 horas. Após esse período, adicionou-se novamente água nas latas e estas foram retornadas ao circuito, monitoradas por mais 24 horas, como uma repetição do experimento.

Ao final de cada uma das 24 horas de experimento, a potência foi calculada, sendo esta a resposta do planejamento experimental. Os resultados, tanto para a primeira repetição quanto para a segunda, estão na Tabela 5, sendo que o valor de potência apresentado é a média da última hora de experimento. Além disso, com os valores de potência de cada célula, foi possível calcular a média entre as repetições.

Analisando os dados obtidos pelo planejamento de experimentos, é possível destacar quatro pontos: 1) O fator “orientação do papel toalha” nas células mostrou ser indiferente para a potência; 2) Todas as células montadas considerando o fator “área total de ERG” no seu nível inferior (276 cm²) (B1a, B1b, B3a e B3b), independentemente do tamanho da área de alumínio, foram as que mostraram potências abaixo de 60 μ W (tendo como base os valores médios). Isso mostra que o ERG é importante para o desempenho da célula; 3) Quando ambos os fatores “área total de ERG” e “área total de alumínio” estão no nível superior, os maiores valores de potência foram obtidos, entre 100 e 120 μ W, sendo este um aumento em cerca de 100 % quando ambos estão no seu nível inferior; 4) Dentre os efeitos, o mais importante é o fator “área total de ERG”, seguido pela “área total de alumínio”.

Ainda, quando os valores das células B2a, B2b, B4b e B4a são comparados, observa-se o seguinte: os valores de potência entre a primeira e a segunda repetição para as células B2a e B2b foram basicamente os mesmos, fato que não ocorreu com as células B4a e B4a, no qual, para a segunda repetição, houve uma queda em torno de 25 %. Antes de realizar a segunda repetição, os eletrodos das células B2a e B2b foram retirados de dentro da lata e, especificamente, o eletrodo de ERG foi entreaberto, e então ambos os eletrodos foram colocados de volta. O fato de ter entreaberto um dos eletrodos facilitou a troca de gases com o ambiente e isso possivelmente foi o responsável por essa diferença entre as repetições. O resultado mostrou o quanto a troca de gases com o ambiente é crucial para o melhor desempenho das células com o tempo.

Tabela 5. Dados do planejamento fatorial: aumento de 4 vezes na área de células de lata e TNT revestido com ERG.

Fatores:			-	+		Tensão aberto (V)	
	1: Orientação papel toalha	2: Área total ERG (cm ²)	Horizontal	Vertical	1103		
	3: Área total Al (cm ²)		276	1062			
Ensaio (Célula)	1	2	3	Potência média (μW)			Tensão aberto (V)
				1ª repetição	2ª repetição	Média	
8 (B4b)	+	+	+	144	99	121,5	0,70
7 (B4a)	-	+	+	119	90	104,5	0,68
1 (B1a)	-	-	-	55	50	52,3	0,68
4 (B2b)*	+	+	-	68	71	69,5	0,70
2 (B1a)	+	-	-	40	58	49	0,70
5 (B3a)	-	-	+	40	53	46,5	0,68
3 (B2a)*	-	+	-	78	80	79	0,70
6 (B3b)	+	-	+	62	48	55	0,68

*Os eletrodos de TNT revestido com ERG das células B2a, B2b, B3b foram entreabertas, após secos e antes de iniciar a 2ª repetição.

**Os resultados em azul, tem como função destacar os experimentos e resultados para quando o fator “área total de ERG” está em seu nível superior.

3.3.4. Alumínio extra: junto ou separado das peças de ERG?

Outro ponto avaliado acerca do desempenho das células foi a montagem destas colocando o alumínio extra em contato com as peças de ERG e enrolar ambos juntos, em vez de colocá-lo no centro da lata em forma de rolo, separado das peças

de ERG. Para tal, duas células foram montadas com TNT revestido com ERG na parte interna da lata e o alumínio extra da seguinte forma: i) alumínio extra enrolado junto de papel toalha e colocado no centro da célula (célula C1); ii) alumínio extra enrolado junto das peças de ERG, intercalado com folhas de papel toalha (célula C2). Dentro de cada lata foram colocadas 120 mL de água e, as células C1 e C2 foram monitoradas por 48 horas em temperatura ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$) e umidade ($60\% \pm 2$) ambientes, através do circuito elétrico 2 (Figura 12b).

Inicialmente, as tensões em circuito aberto foram registradas, para ambas as células, indicadas em cinza e preto na Figura 25. Após 20 minutos do início do experimento, um resistor de $1\text{ k}\Omega$ foi colocado no circuito elétrico. A potência foi calculada e está apresentada em azul (referente a célula C1) e em vermelho (referente a célula C2) na Figura 25. Em um primeiro momento, a célula ficou em funcionamento com o resistor por 20 horas, com valores de potência bastante estáveis, em torno de $110\text{ }\mu\text{W}$ e $140\text{ }\mu\text{W}$ para as células C1 e C2, respectivamente.

Passado esse tempo, o resistor foi retirado do circuito para verificar se as células voltariam para o valor original em circuito aberto. Assim, após 5 minutos, a tensão em circuito aberto estava em torno de $\sim 0,6\text{ V}$, valor característico de células montadas com TNT revestido com ERG e alumínio. Então, o resistor foi colocado novamente no circuito, por mais 22 horas. E, mais uma vez, os valores se mantiveram constantes, próximos a $110\text{ }\mu\text{W}$ (célula C1) e $140\text{ }\mu\text{W}$ (célula C2). Logo depois, o resistor foi retirado por cerca de 5 minutos, mostrando novamente que os valores em circuito retornam para o original. Ao colocar novamente o resistor por mais 5 horas, o mesmo valor de potência foi observado.

Como visto, as potências de ambas as células se mantiveram constantes ao longo do tempo analisado, indicando boa durabilidade (Figura 25). Ao comparar as células entre si, é notável que a potência gerada pela célula com o alumínio e com o eletrodo de ERG juntos é a maior, em cerca de 28 %. Assim, essa configuração deve ser mantida para uma melhor performance das células.

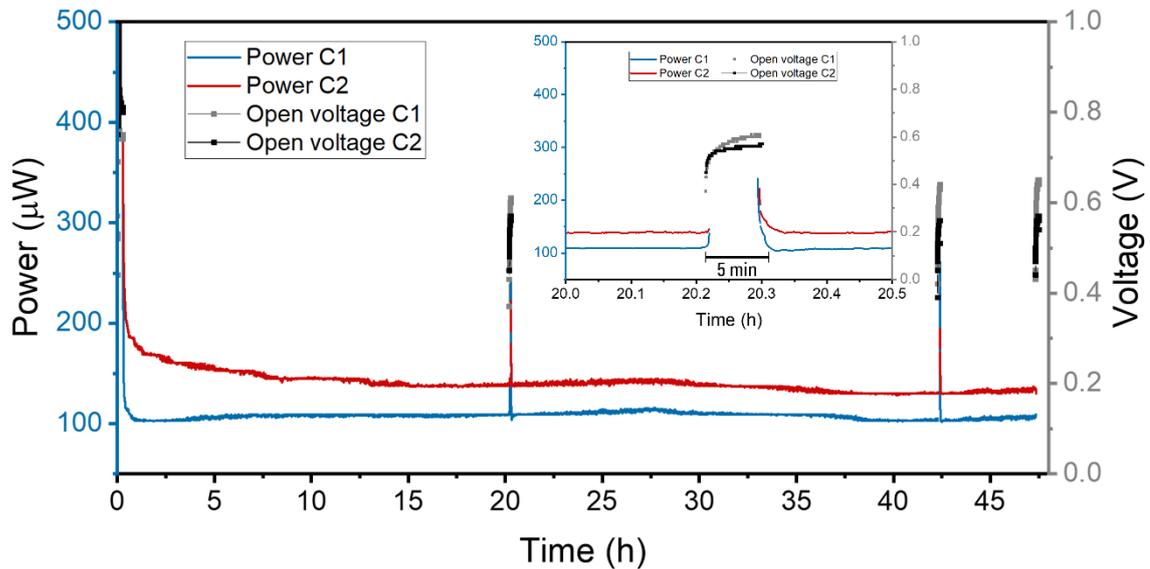


Figura 25. Alumínio extra: junto ou separado das peças ERG. Potência e tensão em circuito aberto vs. tempo registrados para o funcionamento das células C1 (azul e cinza) e C2 (vermelho e preto) utilizando resistor de 1 k Ω . A inserção mostra os dados de potência e tensão em circuito aberto entre 20,0 e 20,5 horas.

3.3.5. Aumento da potência

Com o objetivo de aumentar a geração de potência do sistema e visto os resultados adquiridos, três células diferentes foram montadas, das quais, algumas características estão apresentadas na Tabela 6. A célula P1 foi montada utilizando duas latas, ERG no lado interno e externo e com o alumínio extra junto das peças de ERG coladas. A célula P2 foi montada utilizando a mesma área total de eletrodos da célula P1, no entanto, somente uma lata foi empregada na montagem, e o ERG e o alumínio extra, foram colocados na parte de dentro da lata. Por fim, a célula P3 portava uma peça de ERG nas partes externa e interna, e uma centro da lata, em formato de sanfona, com o alumínio extra.

Tabela 6. Características das células P1, P2 e P3.

Célula	Qtda. de Lata	Folha extra Al	ERG	ERG fora?	Área total Al (cm ²)	Área total ERG (cm ²)
P1	2	Sim – junto	TNT	Sim	1786	1373
P2	1	Sim – junto	TNT	Não	1308	1309
P3	1	Sim – junto	TNT - sanfona	Sim	746	920

Dentro de cada uma das células foram colocadas 100 mL de água. As células foram conectadas ao circuito elétrico 2 (Figura 12b). Em um primeiro momento, foram conectadas a resistores de $1\text{ k}\Omega$, sem interrupção, por 87 horas. A Figura 26a mostra o resultado de potência para este período. As três células mostraram uma potência constante ao longo do tempo. As células P1 e P2 apresentaram valores de potência em torno de 168 e $134\ \mu\text{W}$, respectivamente. Já a célula P3 iniciou com um valor de $70\ \mu\text{W}$ e, após 72 horas de funcionamento, os contatos da célula foram conferidos e arrumados, aumentando sua potência para $93\ \mu\text{W}$.

Em seguida, um teste de carga resistiva foi realizado em todas as células. Para tanto, resistores de diversas resistências foram utilizados, partindo de resistores de alta resistência ($\sim 100\text{ k}\Omega$) para de baixa resistência ($\sim 10\ \Omega$). Cada resistor ficou no circuito por 15 minutos. A Figura 26b mostra o resultado de potência vs. resistência para as células P1, P2 e P3. Todas as células desempenharam melhor performance empregando o resistor de mesma resistência ($\sim 200\ \Omega$). O melhor resultado de potência foi obtido para a célula P1, seguida da célula P2 e P3, sendo, respectivamente, 300 , 200 e $170\ \mu\text{W}$.

Os valores encontrados de potência para estas células superam outros geradores higoelétricos reportados na literatura.^{45,47,56,57,61} Além disso, estes dispositivos não suportam resistores com resistência abaixo de $100\text{ k}\Omega$, considerando que, para a maioria, o melhor desempenho ocorre com resistências próximas à $10\text{ M}\Omega$.^{45,47,49,54,56,57,61}

Além disso, com os valores de tensão através do resistor, também foi possível calcular a corrente elétrica das células. O valor máximo de corrente elétrica fornecida pelas células foi obtido utilizando um resistor de $10,5\ \Omega$, apresentando, respectivamente $3,8\text{ mA}$, $3,7\text{ mA}$ e $2,6\text{ mA}$ para as células P1, P2 e P3.

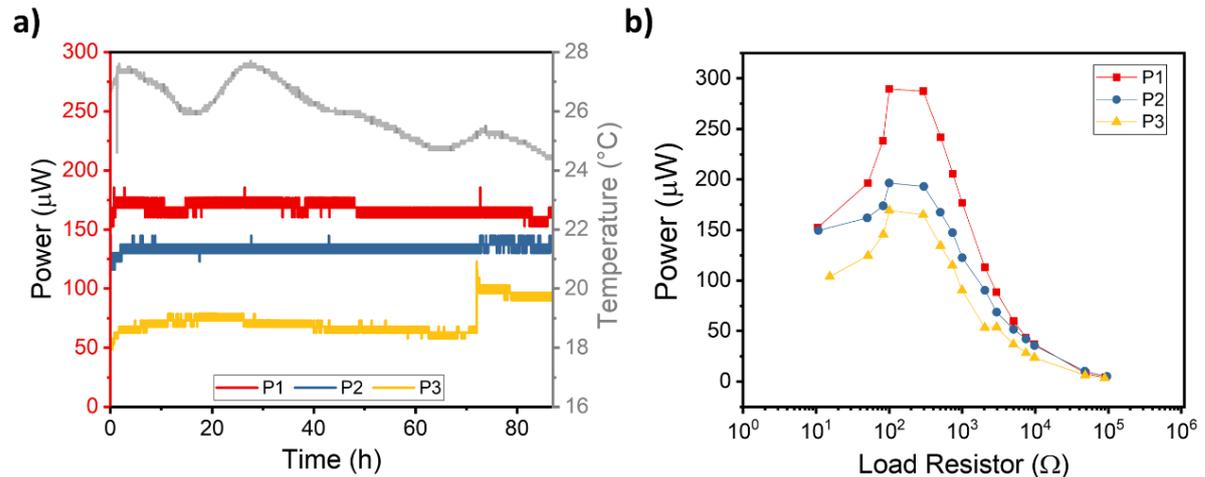


Figura 26. Potência das células P1, P2 e P3 ao longo do tempo e teste de carga resistiva. a) Potência vs. tempo registrado inicialmente durante a operação das células P1 (vermelho), P2 (azul) e P3 (amarelo), com resistor de 1 kΩ por 87 horas. b) Potência vs. resistência para as 3 células. Nos gráficos, a temperatura é representada pela cor cinza.

Após realizado o teste de carga resistiva, as células foram deixadas em funcionamento contínuo com resistor de 300 Ω, por 165 horas. O resultado do experimento está mostrado na Figura 27. Nela, é possível perceber a queda da potência das células P1 e P3, ao longo do tempo, o que resulta ao momento da evaporação da água na placa de Petri, como sinalizado. Após a adição de mais água na placa de Petri e umidificação da parte externa da célula, o valor característico de potência retorna, ou seja, volta a 300 µW para a célula P1 e à 170, para a célula P3. Esse fato, mais uma vez, ressalta o quanto a água é importante no desempenho das células. Já a célula P2 manteve sua potência constante durante esse intervalo de tempo, tendo em vista que os seus eletrodos estavam na parte interna da lata e se mantiveram úmidos o tempo todo. Os resultados obtidos ao longo do tempo foram muito próximos aos valores encontrados no teste de carga para o mesmo resistor, ou seja, cerca de 300, 200 e 170 µW, respectivamente, para as células P1, P2 e P3. A corrente elétrica mostrou seguir o mesmo padrão observado para a potência, como apresentado na Figura 27. A célula P1 mostrou o melhor resultado, com valores em torno de 1 mA. Já as células P2 e P3 apresentaram respectivamente correntes de 0,90 e 0,76 mA.

Em todos os experimentos realizados, a célula P1 foi a que apresentou melhor desempenho, com uma potência 26 % e 82 % maior do que quando

comparada com as células P2 e P3, respectivamente. Além disso, a corrente elétrica da célula P1 foi superior em 11 % e 31 %, quando comparada respectivamente com as células P2 e P3. Tendo em vista os resultados obtidos, a melhor configuração para a montagem das células seria baseada na célula P1, onde havia duas latas de alumínio, ERG nas partes interna e externa da lata e uma área de eletrodos grande.

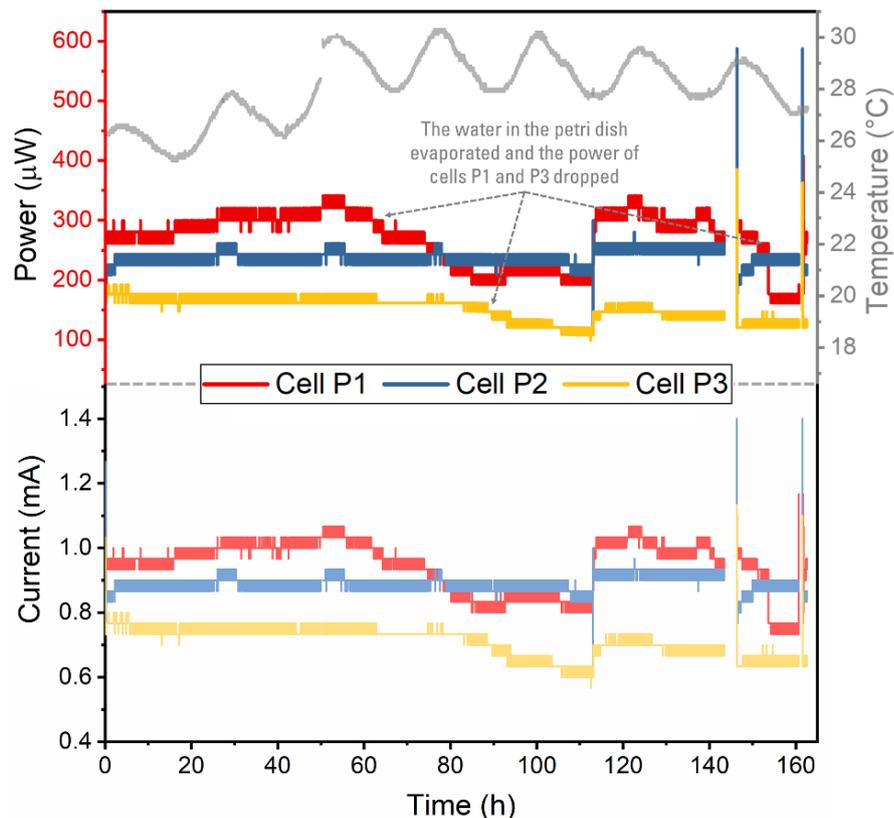


Figura 27. Potência e corrente elétrica das células P1, P2 e P3 ao longo do tempo. Potência e corrente elétrica vs. tempo referente à operação das células P1, P2 e P3, com resistor de $300\ \Omega$ por 165 horas, após teste de carga resistiva. Nos gráficos a temperatura é apresentada pela cor cinza. Nas horas 143 e 160 os resistores foram retirados do circuito e as células foram mantidas em circuito aberto. E nas horas 146 e 161, os resistores foram colocados novamente no circuito.

A corrente elétrica produzida por essas células tem saída constante, diferente da maioria dos dispositivos já demonstrados na literatura, que produzem apenas uma corrente transitória menor que 50 s. Apesar da busca por corrente contínua ser algo muito desejado e pesquisado, poucos dispositivos atingiram este objetivo.^{45,47,61,62,76} E mesmo os que conseguiram produzir corrente elétrica constante, seus valores se encontram entre $0,1$ e $0,4\ \mu\text{A}$, sendo várias ordens de grandeza menor do que os apresentados nesta dissertação. E ainda, essas correntes elétricas são

favoravelmente comparadas com os dados coletados em recentes revisões da literatura. Principalmente para nanogeradores triboelétricos e outras tecnologias⁷⁶⁻⁷⁸ que podem ser considerados para aplicação nas tecnologias de IoT autoalimentadas, como monitoramento meteorológico remoto,⁷⁹ agricultura inteligente⁸⁰ e sensor biomédico.⁸¹ A Tabela apresentada no **Apêndice A**, mostra os resultados de outros exemplos de *energy harvesting* pela umidade do ar, confirmando que a abordagem usada neste trabalho é vantajosa devido às propriedades intrínsecas do material e ao escalonamento da célula HE.

3.3.6. Bateria

3.3.6.1. Células em série e teste de carga resistiva

Uma bateria foi montada utilizando seis células D (montadas tendo como base a célula P1, mencionada na seção anterior) conectadas em série. Para isso, o eletrodo positivo de uma célula foi conectado ao eletrodo negativo de uma outra célula, utilizando jacarés. Dentro de cada uma das latas, foram adicionados 100 mL de água e entre as duas latas, 10 mL. Como o experimento foi monitorado por um longo período, foi necessário adicionar água dentro de cada lata e entre elas, pelo menos uma vez por semana. Os experimentos foram realizados em temperatura e umidade ambientes, sendo respectivamente 27 °C e 64 % e 27 °C e 45 % para quando as células foram adicionadas em série e para quando foi realizado o teste de carga.

Cada célula D apresentou uma tensão em circuito aberto em torno de 0,6 V. Ao conectar as seis células em série, foi possível chegar a uma tensão de circuito aberto de 3,6 V (Figura 28a), ou seja, ao conectá-las a tensão somou-se. Sendo assim, é possível combinar n células para atingir a tensão desejada para a aplicação. Ao aumentar o número de células em série, a corrente elétrica também aumentou (Figura 28b). A corrente elétrica de uma única célula era próxima de 0,57 mA e chegou a 1,1 mA quando as seis células estavam conectadas em série. Isso corresponde a um aumento de cerca de 0,08 mA por célula adicionada em série.

Um teste de carga resistiva foi realizado utilizando a bateria úmida. Para tanto, resistores de diversas resistências foram testados, partindo de resistências maiores (~100 k Ω) para as menores (~52 Ω). Os resistores permaneceram no circuito por 15 minutos. O resultado pode ser observado nas Figura 28c e 28d, que mostram respectivamente a tensão e corrente elétrica vs. resistência e potência vs. resistência. A maior corrente foi de 1,3 mA (Figura 28c), obtida através de um resistor de 99,3 Ω .

Com este resistor, uma tensão de 0,13 V foi registrada e uma potência de 170 μW . A potência máxima foi 850 μW (Figura 28d) quando empregado um resistor de 2 k Ω , correspondendo a uma tensão de 1,32 V e uma corrente elétrica de 0,64 mA.

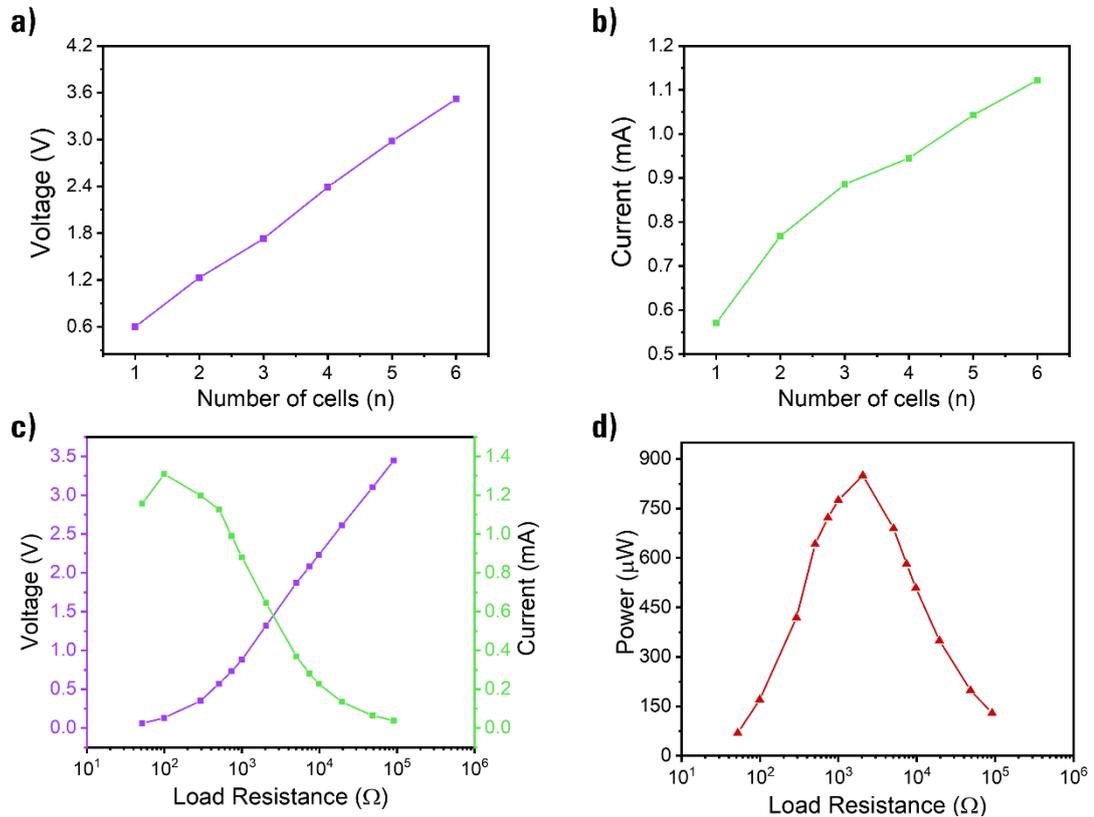


Figura 28. Células em série e teste de carga resistiva. a) tensão em circuito aberto vs. número de células que foram conectadas em série e b) corrente elétrica obtida através de um resistor de 508 Ω vs. número de células que foram conectadas em série. Os gráficos em c) e d) mostram o resultado do teste de carga resistiva para a bateria, sendo respectivamente, tensão e corrente elétrica vs. resistência e potência vs. resistência.

3.3.6.2. Carregamento de capacitor

Após o experimento descrito acima, a bateria úmida, foi conectada a diversos capacitores com intuito de testar a aplicabilidade como captação de energia. Para isto, capacitores partindo de 0,47 mF até 100 mF foram carregados por 300 s (5 min), como pode ser observado na Figura 29. Como esperado, a velocidade de carregamento dos capacitores fica mais lenta ao aumentar a capacitância. Os capacitores de 0,47 mF e 1 mF apresentaram curvas de carregamento muito próximas, com tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) menor 5 s, ou seja, em menos de 5 s os capacitores atingiram a metade da tensão máxima da bateria. Para os capacitores

acima de 1 mF, a taxa de carregamento ficou mais lenta. Tanto que, o capacitor de 100 mF mostrou um $t_{1/2}$ de 247 s.

Nesse sentido, dependendo do que se deseja, a utilização de capacitores de até 10 mF deve ser considerada, tendo em vista que seu $t_{1/2}$ é menor que 40 s, podendo, assim, ser carregado e descarregado diversas vezes. Por outro lado, capacitores de maior capacitância são capazes de armazenar maior quantidade de energia, dessa forma, quando se é necessário um grande pico de energia, a escolha de maiores capacitâncias é preferível, mesmo com maior tempo de carregamento.

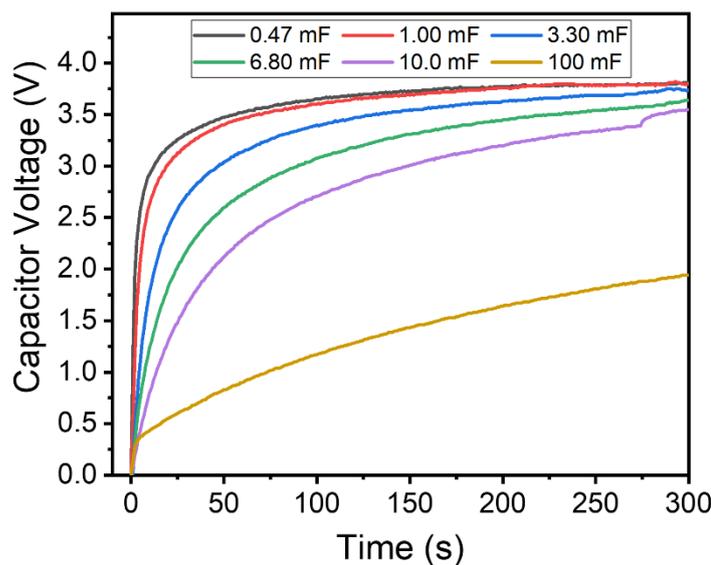


Figura 29. Células em série: carregamento de capacitores. Tensão obtida no carregamento de capacitores de diferentes capacitâncias para as seis células conectadas em série.

Outros trabalhos também mostraram o carregamento de capacitor por dispositivos conectados em série. Um deles conectou⁴⁹ 12 dispositivos em série (~14 V em circuito aberto) a um capacitor de 1 μ F, que carregou até 4,5 V em 500 s. Quando um capacitor de 10 μ F foi empregado, foi necessário 5000 s para chegar a uma tensão de 2 V. Outro trabalho⁴⁷ mostrou que 15 células conectadas em série (~6 V em circuito aberto) carregam capacitores de até 1,5 μ F em 50 s. No entanto, um capacitor de 2,2 mF praticamente não carregou no espaço de tempo de 300 s. Por outro lado, as células aqui demonstradas conseguem carregar totalmente capacitores 10 mF em 300 s, demonstrando a vantagem deste sistema.

3.3.6.3. *Aplicação e monitoramento por tempo longo*

A bateria fornece energia suficiente para alimentar LEDs. Sendo assim, 24 LEDs verdes de alto brilho de 5 mm conectados em paralelo foram alimentados constantemente pelas células. Para isto, o eletrodo de alumínio foi conectado no terminal negativo dos LEDs e o eletrodo de ERG foi conectado a um resistor de 300 Ω que estava em contato com o terminal positivo dos LEDs, como apresentado no circuito elétrico 3 (Figura 12c). Os LEDs foram observados por 62 horas e, durante todo esse tempo, se mantiveram acesos, sem a necessidade de recorrer a um capacitor para carga e descarga.

Inicialmente, o parâmetro analisado para avaliar o desempenho da bateria como fonte foi o brilho dos LEDs, por fotografia. No primeiro instante em que a bateria foi conectada aos LEDs (hora 0), o brilho era intenso. Com o passar das horas, o brilho diminuiu levemente e se manteve constante durante o resto do período que ficou sob análise, como pode ser visualizado pelas imagens na Figura 3030a. Após 18 horas em funcionamento, a diferença de potencial no resistor presente no circuito foi medida com um multímetro, oferecendo dados quantitativos a respeito da performance, que também podem ser observados na Figura 30a. As tensões registradas através dos terminais do resistor durante as primeiras 24 horas ficaram em torno de 70 mV. Nas próximas horas (até completar 62 horas em funcionamento) as tensões registradas foram de cerca de 60 mV, correspondendo a uma queda de 14 %.

Passadas as 62 horas, a bateria foi desconectada dos LEDs, sendo conectada em um circuito de carga e descarga por cerca de 20 dias. Após esse período em funcionamento de carga e descarga, a bateria foi conectada novamente aos 24 LEDs. Todos os LEDs acenderam e permaneceram acesos por mais de 1 hora. Os valores de tensão obtidos através dos terminais do resistor, após os 20 dias em funcionamento de carga e descarga, foram 25 % menores quando comparados ao resultado obtido antes do teste de carga e descarga, ou seja, houve uma redução de 60 mV para 45 mV. Essa queda de performance pode ser explicada pelo desgaste dos eletrodos durante todo o período que esteve em funcionamento.

A bateria foi conectada em um circuito de carga e descarga por longo período (Figura 12a) com intuito de observar a sua performance ao longo do tempo, como comentado. A Figura 30b mostra as tensões na célula e no capacitor de 10 mF carregado e descarregado ciclicamente, a temperatura e a pressão parcial de vapor

d'água em função do tempo. Os tempos referentes às etapas 1 (CH1 fechado) e 2 (CH2 fechado) foram de 160 s e 100 s, respectivamente, com uma frequência de mediação de 0,34 Hz.

Mais uma vez, é notável a relação da temperatura, referente aos períodos do dia e da noite, com as tensões obtidas, tanto para as curvas de carregamento do capacitor (em verde) quanto para as curvas de tensão da célula em circuito aberto (em laranja). Nestas, as tensões tenderam a aumentar em períodos de maior temperatura e diminuir nos momentos de menor temperatura. A bateria mostrou um bom desempenho ao longo destes 20 dias, pois as tensões se mantiveram bastante constantes durante o período analisado, diferentemente do que foi observado para as células montadas com papel Kraft revestido com ERG. Em média, uma tensão de 3,5 V foi registrada para a bateria em circuito aberto e em torno de 3 V para o carregamento do capacitor.

Através da diferença de energia armazenada do capacitor em um pequeno intervalo de tempo, foi possível calcular a potência instantânea. Assim, o valor máximo encontrado se refere a potência de pico, que ficou em torno de 10 mW nas 20 primeiras horas de experimento. A potência de pico é importante para dispositivos que necessitam de uma grande quantidade de energia em um curto espaço de tempo.

Nas Figura 3030c a 30f é possível visualizar as curvas de energia armazenada no capacitor e a potência média vs. tempo para o intervalo de uma hora conforme os pontos marcados na Figura 30b. Esses gráficos trazem dados acerca de dois momentos distintos: as Figura 30c e 30d se referem a dados logo no início do experimento, entre 10,7 h e 26,7 h; já as Figura 30e e 30f se referem a dados obtidos ao final do experimento, entre 418,7 h e 430,3 h. Inicialmente, a energia armazenada no capacitor era de 45 mJ e a potência média, 0,17 mW. Após cerca de 400 horas em funcionamento, foi observada uma queda na energia armazenada no capacitor e na potência média, em torno de 33 % e 41 %, respectivamente.

Vale ressaltar que essas células desempenham o melhor resultado quando estão em contato direto com a água, ou seja, quando estão úmidas. Sendo assim, devido a períodos como final de semana (sinalizados no gráfico com uma flecha horizontal verde), a água presente principalmente na placa de Petri externa, evaporava por completo, ocasionando uma diminuição da tensão. Além disso, as divergências de desempenho entre o início e o fim do experimento podem ser devido a diferenças em valores de temperatura e pressão de vapor, mas também podem

estar relacionadas ao longo tempo em funcionamento das células e por deterioração dos eletrodos.

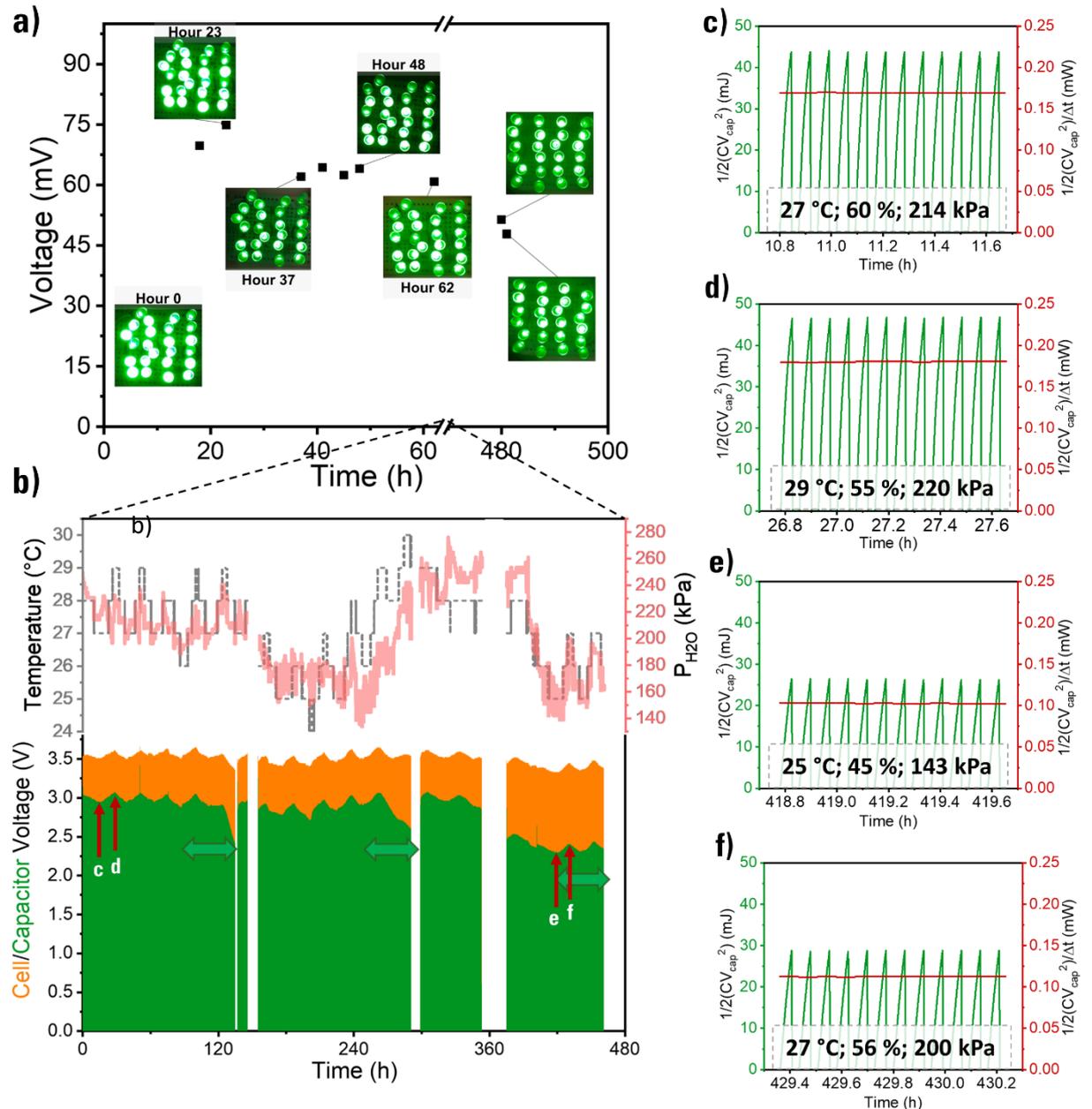


Figura 30. Aplicação da bateria. a) Tensão medida através do resistor (300Ω) vs. tempo para quando as células estavam alimentando 24 LEDs. As fotografias mostram os LEDs acesos durante a linha de tempo. b) Tensão na célula (laranja) e no capacitor (verde), temperatura (cinza) e pressão parcial de vapor d'água (vermelho) vs. tempo registrados da operação das células em série em ciclos de carga e descarga (descarga para resistor de 100Ω). A temperatura e a umidade relativa no período analisado foram registradas utilizando o sensor DHT11. Outros parâmetros relevantes nesta execução são: tempo que relé CH1 permaneceu fechado por: 160 s e relé CH2 permaneceu fechado por: 100 s. Aquisição de dados a cada 3 s. Os períodos de final

de semana estão marcados pelas flechas em verde. Os gráficos em c), d), e) e f) mostram a energia armazenada no capacitor e potência média vs. tempo para o intervalo de uma hora, nos instantes marcados no gráfico b) pelas flechas avermelhadas.

Pela primeira vez, é demonstrado de forma clara a possibilidade de utilizar material reaproveitado, como as latas de bebidas, para a geração de energia pela umidade. Assim, ao conectar pelo menos 6 células em série, foi possível acionar muitos LEDs por várias horas. Além disso, essa bateria demonstrou um bom desempenho ao longo do tempo, conseguindo se manter em funcionamento contínuo por até 20 dias, carregando e descarregando um capacitor ciclicamente.

3.3.7. Vantagens e desvantagens

As células montadas com latas e TNT revestido com ERG apresentaram algumas vantagens:

- Baixo custo, principalmente pela utilização de latas reaproveitadas;
- Devido ao formato da lata e como os eletrodos foram colocados, é possível ter uma grande área de eletrodos ocupando um pequeno espaço, principalmente nas configurações com duas latas de alumínio, uma dentro da outra;
- Facilidade de colocar o eletrodo de ERG em ambos os lados da lata, interno e externo. Nesta configuração, foram obtidas as melhores potências.
- Maior estabilidade ao longo do tempo;
- Comparado com outros sistemas de *energy harvesting* que utilizam energia mecânica do meio ambiente, a presente abordagem oferece a vantagem de operar sob alta umidade, diferente de outros casos que exigem notáveis desenvolvimentos de materiais.⁸²⁻⁸⁶

Também apresentam algumas desvantagens:

- Longo tempo para a montagem das células de área maior;
- Os eletrodos no lado externo da lata secavam muito rápido, prejudicando o desempenho das células.

3.3.8. Caracterização por MEV

A morfologia dos materiais empregados na montagem das células foi analisada por MEV, antes e após serem usados como eletrodo. Além disso, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada pelo método de pontos também foi empregada, permitindo a análise de elementos (*pontual*) nas amostras.

As Figura 31a e 31d apresentam as imagens de microscopia, respectivamente, para o TNT e o papel Kraft revestido com ERG virgens. Em ambas, é possível visualizar várias lamelas de grafite. Para o TNT, essas lamelas se apresentaram mais lisas e limpas quando comparadas com o papel Kraft, que apresentou algumas estruturas em sua superfície, compostas basicamente por carbono, oxigênio e sódio. A presença de sódio no papel Kraft revestido com ERG é esperado devido ao seu processo de fabricação, que emprega solução de hidróxido de sódio.

Após usados como eletrodo na célula *beta*, diferenças na morfologia foram observadas, onde o TNT e o papel Kraft estavam em contato direto (Figura 31b e 31d). Tanto para o TNT quanto para o papel Kraft, observou-se o surgimento de estruturas na superfície, sendo muito mais evidente para o papel Kraft revestido com ERG. Essas estruturas apresentaram formato de cristais, compostas por uma porcentagem alta de sódio, oxigênio e carbono. Ao observar a Figura 31d, é possível notar que esses cristais crescem na superfície e entre as lamelas de grafite. Esse acontecimento pode afetar o contato das lamelas de grafite entre si e, por consequência, aumentar a resistência do material, dificultando a transferência de elétrons, ou seja, diminuindo o desempenho da célula.

O mesmo efeito observado no papel Kraft para a célula *beta* pode ser extrapolado para as outras células montadas com papel Kraft. Assim, a formação dessas estruturas entre as lamelas, provavelmente não condutoras, auxiliaram o aumento da resistência e perda da eficiência das células.

Quando o TNT revestido com ERG foi usado como eletrodo na célula P2, as estruturas características observadas para o papel Kraft desapareceram. No entanto, surgiram partículas com aspecto de pó que se depositaram sobre as lamelas de grafite, cobrindo parcialmente a superfície, como na Figura 31c. Essas partículas demonstraram ter como elementos principais o carbono, oxigênio e alumínio.

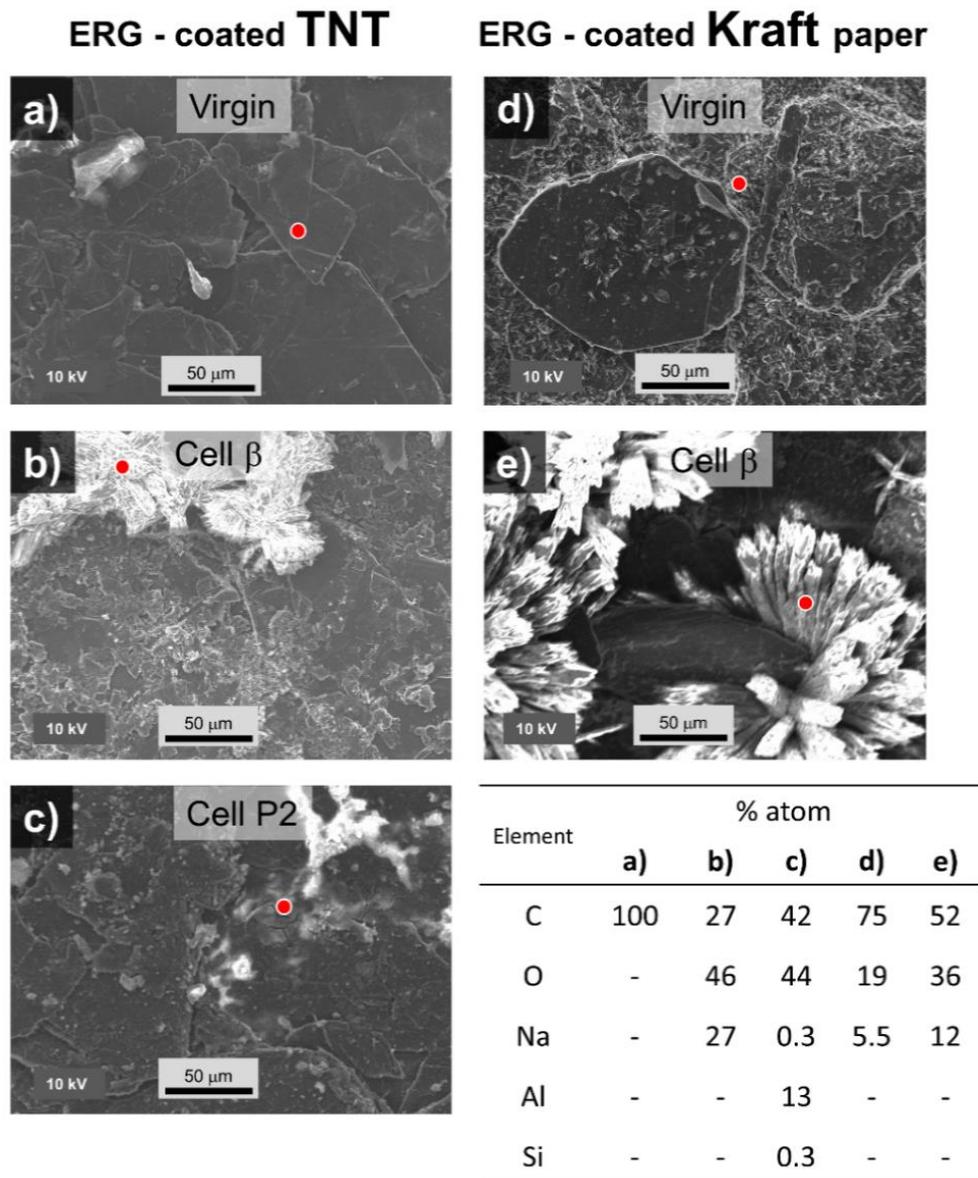


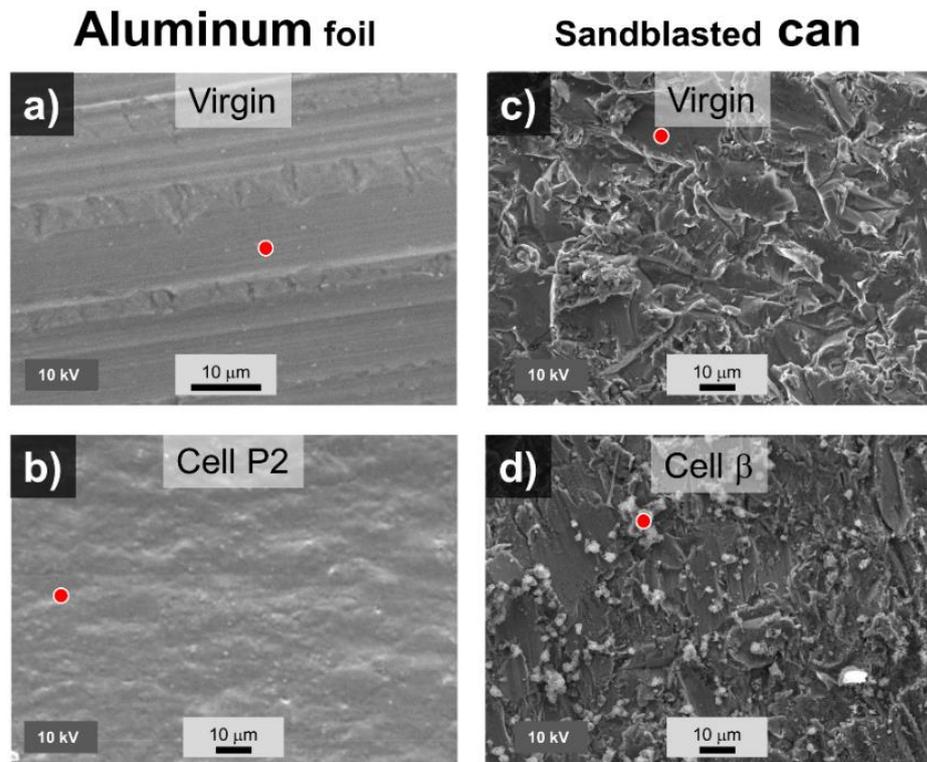
Figura 31. Imagens de microscopia de elétrons secundários para o TNT e o papel Kraft revestido com ERG. As imagens à esquerda referem-se a microscopia do TNT revestido com ERG, no qual a) é o material virgem e b) e c) são o material após usado como eletrodo na célula beta e célula P2, respectivamente. As imagens à direita referem-se a microscopia do papel Kraft revestido com ERG, no qual, d) é o material virgem e e) após usado como eletrodo na célula beta. A tabela à direita mostra a porcentagem de alguns elementos para um ponto específico, que está sinalizado por um ponto em vermelho nas imagens.

As Figura 32a e 32b apresentam imagens de microscopias para a folha de alumínio extra usada nas células. A folha de alumínio virgem apresentou uma característica marcante: linhas paralelas ao longo da superfície. Pelo EDS, vê-se a presença de alumínio e carbono principalmente. Devido à pequena espessura da folha

de alumínio, o feixe de elétrons deve ter penetrado na amostra e encontrado a fita de carbono, proporcionando um teor alto de carbono. Ao usar a folha de alumínio como eletrodo, na célula P2, manchas marrons foram visualmente notadas. Pelas micrografias de MEV, vê-se que a superfície perdeu as linhas paralelas, aumentou a porcentagem de oxigênio em cerca de 8 vezes e reduziu a porcentagem de carbono em cerca de 2 vezes. Isso pode indicar a presença de matéria orgânica sobre o alumínio, que pode ser proveniente do contato com o papel toalha.

As Figura 32c e 32d mostram as microscopias da lata de alumínio jateada com areia. A lata jateada virgem (Figura 32a) mostra uma morfologia bastante irregular. Isso se deve aos machucados deixados pela pressão do jato de areia. Após utilizar as latas nas células montadas com TNT revestido com ERG, partículas com aspecto de pó surgiram na superfície. Pela Figura 32d, é possível observar a formação de algumas estruturas de formato esférico sobre a superfície da lata jateada, compostas majoritariamente por oxigênio, alumínio e carbono.

Em resumo, todos os materiais mostraram alterações na superfície após o uso. Isso pode ser um dos fatores para a queda de eficiência.



Elemento	% atom			
	a)	b)	c)	d)
C	46	25	46	37
O	1.2	10	3.5	48
Na	-	-	-	1.9
Mg	-	-	0.5	-
Al	52	64	50	10
Si	-	0.3	-	2.3
Ca	-	-	-	1.1

Figura 32. Imagens de microscopia de elétrons secundários para a folha de alumínio extra e para a lata de alumínio jateada com areia. As imagens à esquerda referem-se a microscopia da folha de alumínio, no qual a) é o material virgem e b) após usado como eletrodo na célula P2. As imagens à direita referem-se a microscopia da lata jateada, no qual, c) é o material virgem e d) após usado como eletrodo na célula beta. A tabela mostra a porcentagem de alguns elementos para um ponto específico, que está sinalizado por um ponto em vermelho nas imagens.

3.4. Mecanismo

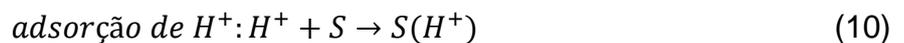
3.4.1. Teoria

Nesta seção está descrita a explicação correntemente adotada neste grupo para o fenômeno da higroeletricidade, baseada no fato da reação ocorrer em um sistema aberto e multifásico não-eletroneutro.

O princípio de eletroneutralidade diz que toda substância carrega uma carga líquida igual a zero.⁸⁷ No entanto, a água deve ser eletroneutra sob potencial zero, e não-eletroneutra sob qualquer potencial diferente de zero. Entre a superfície da Terra e a ionosfera há um grande gradiente de potencial elétrico.³¹ Dessa forma, é de se esperar que a água, na fase vapor ou em recipientes eletricamente isolados, seja quase sempre não-eletroneutra.

Um sistema multifásico também é não-eletroneutro, alterando, assim, a reatividade de qualquer íon, dentro das diferentes fases e interfaces do sistema. Além disso, ao considerar um sistema aberto, os produtos das reações podem sair livremente do local de reação. Esses fatos amenizam a energia positiva de Gibbs sob condições padrão de equilíbrio. Em outras palavras, isso facilita que reações não usuais ocorram.

Uma célula higroelétrica é um exemplo de sistema multifásico com compartimentos sob diferentes potenciais elétricos produzidos pela adsorção de íons. Dessa forma, a adsorção diferencial produz um compartimento positivo preenchido com íons H^+ adsorvidos na superfície básica, seguindo a Equação 10. E outro compartimento negativo preenchido com íons OH^- adsorvido na superfície ácida, como na Equação 11.



Os íons adsorvidos em cada uma das superfícies criam uma diferença de potencial negativa ou positiva, dependendo do íon, que aumenta seu potencial eletroquímico dado pelas Equações 12 e 13, onde $\tilde{\mu}_i$ é o potencial eletroquímico da espécie i , μ_i° é o potencial químico padrão da espécie i , R é a constante de gases, T é a temperatura, a_i é a atividade da espécie i , F é a constante de Faraday e V é o potencial elétrico. Na Figura 33 é possível observar um esquema mostrando isso.

$$\tilde{\mu}_{OH^-} = \mu_{OH^-}^\circ + RT \ln a_{OH^-} + (-1)FV \quad (12)$$

$$\tilde{\mu}_{H^+} = \mu_{H^+}^\circ + RT \ln a_{H^+} + (+1)FV \quad (13)$$

Assim, qualquer íon é desestabilizado quando $z_i F V > 0$. O resultado do aumento do potencial eletroquímico é o aumento da migração do íon i para fora deste compartimento e sua conversão para outras espécies químicas.

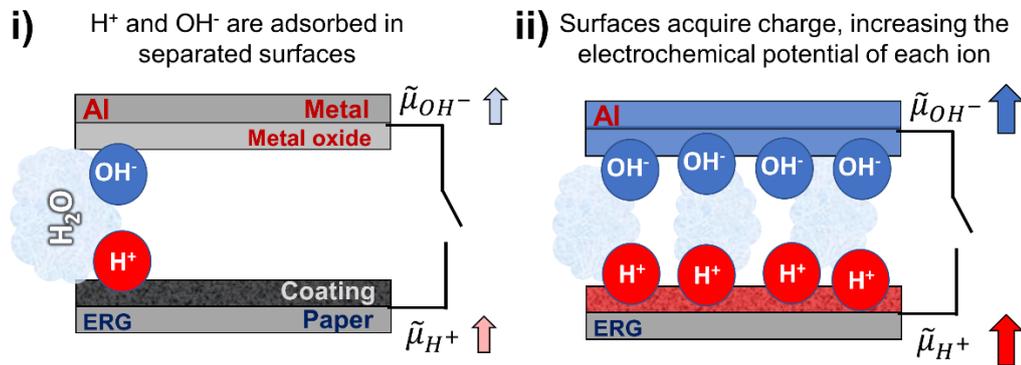
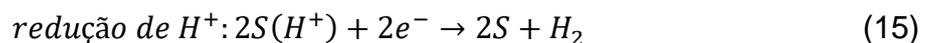
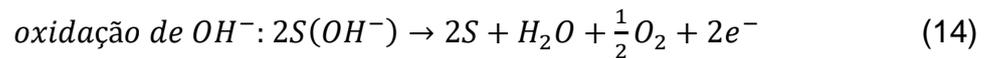


Figura 33. Parte I do mecanismo de higroeletricidade. i) os íons particionados da água adsorvem na superfície levando em consideração o caráter ácido e básico de Bronsted. ii) A superfície adquire carga, levando a um aumento do potencial eletroquímico de cada íon.

Dessa forma, o carregamento da superfície estagna quando o estado de equilíbrio é alcançado. Mas como mostrado, um dispositivo baseado em higroeletricidade³⁹ suporta corrente elétrica por um resistor por longos períodos e pode carregar e descarregar capacitor ciclicamente. Como uma corrente elétrica por longos períodos foi constatada, deve haver uma remoção contínua dos íons da superfície, para que ocorra a liberação de locais de adsorção, bem como a liberação de elétrons constantemente. Isso pode ser explicado admitindo a ocorrência de reações de oxirredução dos íons adsorvidos nos eletrodos, ou seja, a oxidação de OH^- (Equação 14) e redução de H^+ (Equação 15). Elétrons são produtos da Equação 14 e reagentes na Equação 15.



Assim, ao conectar os dois eletrodos, elétrons podem ser transferidos da superfície ácida para a básica, como demonstrado pela Figura 34. Em consequência disso, ambas as reações são deslocadas para o lado do produto.

H⁺ reduction and OH⁻ oxidation: electric current output

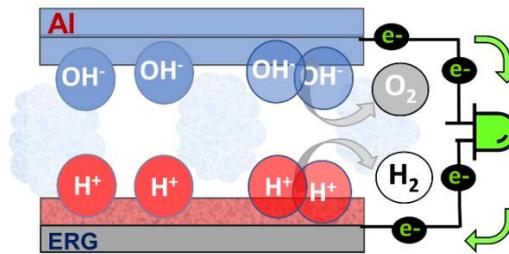
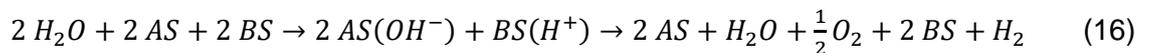


Figura 34. Parte II do mecanismo da higroeletricidade. Redução dos íons H⁺ e oxidação dos íons OH⁻ adsorvidos e produção de corrente elétrica.

Dessa maneira, a reação toda inclui a dissociação iônica da água pela adsorção seletiva seguida das oxirreduções dos íons, como representado na Equação 16. Ao cancelar os termos iguais em ambos os lados da equação, chega-se à equação de *water splitting* (Equação 17).



Como a célula higroelétrica consegue gerar corrente elétrica constante e espontaneamente?

A reação redox para os íons de água gera como produto H₂ e O₂. Assim, a produção constante de eletricidade em uma célula HE depende da reação química de divisão da água. A energia de Gibbs para a reação de *water splitting* é muito positiva ($\Delta G^\circ = +237$ kJ/mol) e necessita de energia para que prossiga ($\Delta H^\circ = 286$ kJ/mol), ou seja, é um processo endotérmico. Em outras palavras, esta reação é não espontânea sob condições termodinâmicas padrão.

No entanto, as células HE fornecem corrente elétrica constante e espontaneamente. Parte da resposta para isto é a energia livre da dissociação da água, -79,9 kJ/mol. Esse valor pode ser subtraído da energia da divisão da água, restando um valor de +157,2 kJ/mol, ainda não espontâneo ao considerar um sistema monofásico sob um potencial elétrico uniforme. Ademais, a energia de Gibbs da divisão da água diminui levando em consideração o termo $z_i FV$ dos dois tipos de íons adsorvidos, em um sistema multifásico. Além disso, ao considerar um sistema aberto, os produtos da reação, H₂ e O₂ são continuamente retirados, deslocando a reação para a formação dos produtos. E ainda, a decomposição da água nos seus elementos

é uma reação altamente endotérmica, cuja energia de Gibbs é menor sob altas temperaturas.

Dessa forma, a saída de corrente elétrica constante depende do fornecimento de água aos eletrodos e a remoção de produtos neutros. Baseado no mecanismo, é interessante seguir algumas diretrizes na montagem das células:

- Maximizar a área dos eletrodos;
- Permitir a transferência de massa desimpedida ao redor das superfícies do eletrodo;
- Maximizar a atividade de água ao redor do meio;
- Operar em maiores temperaturas.

3.4.2. Discussão geral

Assim, ao levar em consideração o mecanismo proposto e busca por aumentar o desempenho das células, alguns pontos devem ser considerados.

3.4.2.1. Por que utilizar eletrodos de maior área?

A utilização de eletrodos com maior área é desejável porque o mecanismo mostra que a geração de cargas inicia com a adsorção de íons da água na superfície do eletrodo. Assim, com uma área maior haverá um maior número de sítios ativos de adsorção e, por consequência, um aumento na performance da célula.

Isso pôde ser visualizado ao comparar o resultado de potência das células montadas com folha de alumínio e papel Kraft revestido com ERG e, de forma mais direta, nas células montadas com as latas. A Tabela 7 mostra a área de eletrodo e a potência para algumas das células. Nela, é possível observar que a célula ERGK-AI.G possui uma área de eletrodos bem maior se comparada com a célula ERGK-AI.P e, também, apresenta uma potência média com uma ordem de magnitude maior. Esse efeito também pôde ser observado nos experimentos realizados com as latas, como mostrado pelos resultados de potência. No entanto, o aumento da potência não é sempre linear ao aumento da área dos eletrodos, isto é, ao dobrar a área dos eletrodos, a potência não dobra.

A Tabela 7 também traz dados de densidade de potência, ou seja, a potência por unidade de área. Ao comparar as células de papel Kraft revestido com ERG e alumínio, a célula ERGK-AI.P foi a que apresentou a maior densidade de potência, cerca de 3 vezes o valor encontrado para a célula ERGK-AI.G. Para as

células montadas com as latas, a densidade de potência ficou em torno de 1,80 mW/m². Esse valor foi encontrado principalmente para as células compostas pela menor área e para quando havia peça de ERG nos lados externo e interno da lata, como para as células A e P1. Pela Tabela 7, nota-se que a densidade de potência não se manteve proporcional ao aumento da área para a grande maioria das células, ou seja, um aumento da área total de eletrodos ocasionou uma queda na densidade de potência.

Uma possível explicação para este aumento não proporcional da potência tanto quanto da não constância da densidade de potência ao aumentar a área, é que ao aumentar a área dos eletrodos também há o aumento de perdas no caminho devido ao aumento de resistência destes, dificultando a passagem de elétrons. Entretanto, como dito, a densidade de potência se manteve proporcional somente quando havia ERG tanto no lado externo quanto interno da lata. Quando montado dessa forma, dois fatos devem ser considerados:

1) O aumento da área interfacial entre os eletrodos (mais detalhado na próxima seção);

2) Com o ERG dentro e fora da lata há um maior contato com o ambiente facilitando a adsorção de íons em uma área maior tanto quanto a melhor troca de gases com a atmosfera.

Tabela 7. Relação entre potência e área da célula.

Célula	Área total (m ²)	ERG dentro e fora?	Potência (μW)	Densidade de potência (mW/m ²)
ERGK-AI.G	0,48	-	110	0,23
ERGK-AI.P	0,02	-	13	0,65
A – Lata	0,06	✓	100	1,80
A1 – Lata	0,03	X	50	1,81
A4 – Lata	0,05	X	80	1,45
B1a – Lata	0,03	X	50	1,89
B4b – Lata	0,11	X	120	1,10
C1 – Lata	0,11	X	110	0,99
C2 – Lata	0,09	X	140	1,56
P1 – Lata	0,13	✓	300	2,17
P2 – Lata	0,13	X	200	1,53
P3 – Lata	0,09	✓	170	1,85

3.4.2.2. *E as interfaces entre os eletrodos?*

O aumento da área interfacial entre os eletrodos é relevante quando se trata de aumentar a potência. Esse efeito pôde ser observado em dois momentos.

O primeiro foi a comparação entre alumínio extra junto ou separado das peças de ERG nas células montadas com as latas (células C1 e C2). A célula montada com o alumínio extra junto das peças de ERG (célula C2) apresentou uma maior área de contato entre os eletrodos e uma potência de 140 μW , cerca de 28 % maior do que a célula montada com o Al-extra separado das peças de ERG, que mostrou uma potência de 110 μW (célula C1).

O segundo momento foi quando o ERG foi colocado na parte interna e externa da lata. Isso pode ser observado ao comparar a célula A com a célula A4 e entre as células P1 e P2. As células que estavam com o ERG nas partes interna e externa, apresentavam maior área de contato entre os eletrodos e mostraram o melhor desempenho. A célula A, com potência de 100 μW , exibiu um resultado 25 % superior ao da célula A4, que gerou uma potência de 80 μW . Já a célula P1 apresentou uma potência de 300 μW , 26 % maior quando comparada com a célula P2 (225 μW).

3.4.2.3. *Por que facilitar o acesso de água aos eletrodos?*

Facilitar o acesso da água nos eletrodos propicia uma adsorção mais rápida dos íons nas suas superfícies. Este fato foi observado inicialmente quando houve um aumento da tensão das células ERGK-Al.G (Seção 3.1.1.1.) e ERGK-Al.P (Seção 3.1.2.1.) e do capacitor no momento em que os eletrodos estavam em contato direto com a água e visivelmente úmidos.

Isso também pôde ser notado nas células montadas a partir das latas. Na Seção 3.3.3.1., onde foi empregado o dobro de material e uma folha de papel toalha foi colocada entre as peças de ERG depois de 12 horas. Após colocar o papel toalha entre as peças, o acesso de água para ambas as faces do eletrodo de ERG foi facilitado, levando a um aumento na potência. Além disso, foi observado que à medida que a água ia evaporando, principalmente na placa de Petri, a potência ia diminuindo, mas que, ao fornecer água aos eletrodos e umedecê-los, o seu valor retornava.

Assim, para melhorar a performance e operação das células, deve-se permitir que os eletrodos entrem em contato com a água líquida, não mergulhando-os, para que possa ocorrer o escoamento livre de produto gasoso. Deve-se, também,

utilizar um separador entre os eletrodos que permita facilmente o fluxo capilar de água e ocasione um acesso rápido de água às superfícies dos eletrodos.

3.4.2.4. *Por que aumentar a temperatura e atividade de água?*

O aumento da temperatura e da atividade de água mostrou um efeito significativo sobre o aumento de carga elétricas das células, principalmente na etapa de transferência desta para o capacitor. Então, a operação da célula em temperaturas mais elevadas com alta atividade de água deve ser considerada para o aumento da tensão e potência da célula. Esse efeito é esperado considerando a hipótese de trabalho desse grupo, pois a reação de divisão da água é endotérmica.

Nesta dissertação, os efeitos da umidade e temperatura foram observados em todos os pares de eletrodos: alumínio e papel Kraft revestido com ERG, alumínio com aço inoxidável e alumínio (latas) com TNT revestido com ERG.

Outras publicações também realizaram experimentos em diferentes temperaturas, tendo como princípio o mecanismo de difusão de íons.^{46,58,61} Nestes trabalhos, o sinal de tensão diminuiu com o aumento da temperatura, diferentemente do resultado demonstrado pelas células neste trabalho. De acordo com os autores, essa queda da tensão ocorre, pois, ao aumentar a temperatura, a adsorção de moléculas de água é inibida devido a evaporação aumentada.

4. CONCLUSÃO

Os geradores higroelétricos desenvolvidos neste trabalho mostraram uma potência média de até 1,5 mW. O melhor desempenho foi alcançado quando havia água na célula, tanto na forma líquida quanto na forma de vapor, em contato direto com os eletrodos. Com um aumento de 30 °C, a tensão da célula higroelétrica aumentou em 0,4 V, caracterizando um aumento de 50 %, já o aumento da tensão no capacitor, foi ainda mais pronunciado, cerca de 0,8 V, isto é, um aumento de 400 %. Esses resultados superam os já apresentados na literatura e são consequência da aplicação de novas diretrizes de *design* de células, com base na análise termodinâmica da reação irreversível de divisão de água nas células HE multifásicas, abertas e não-eletroneutras.

Os eletrodos utilizados nas células foram montados com materiais de fácil obtenção e de simples fabricação, tais como o eletrodo de ERG que é produzido a partir de *commodities* abundantes e as latas de alumínio reaproveitadas. As células montadas com o papel Kraft revestido com ERG e folha de alumínio atingiram uma tensão de 1,2 V. Já as células montadas com TNT revestido com ERG e latas reaproveitadas, chegaram a 0,7 V. A principal vantagem de utilizar o eletrodo de TNT é o seu desempenho bastante estável ao longo do tempo. Ainda, todas as células apresentaram uma corrente elétrica por longos períodos tanto através da utilização de resistores quanto pela carga e descarga de capacitor ciclicamente.

Além disso, a performance das células aumenta quando eletrodos de maior área são empregados, bem como, quando a área de contato entre os eletrodos aumenta. As densidades de energia dos higrogerados geralmente são mais baixas do que outros dispositivos de *energy harvesting*. Mas a potência real fornecida se compara favoravelmente com a maioria dos resultados publicados, nos quais mais de 70 % apresentam potências < 0,1 mW. Isso porque as áreas dos eletrodos das células HE atingem facilmente muitos metros quadrados, graças ao baixo custo dos materiais usados e por serem facilmente dimensionados.

Melhorias adicionais e ampliação do desempenho do papel ERG e das células de alumínio podem ocorrer, graças ao baixo custo e à pronta disponibilidade dos materiais críticos. Portanto, há espaço para explorar estes dispositivos e melhor compreender o fenômeno, e desta forma aprimorar o seu desempenho. Novos desenvolvimentos previsíveis podem transformar a higroeletricidade em uma

alternativa competitiva de produção de energia em muitos ambientes, por exemplo, em uma floresta úmida.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DeFeo, C. Energy Harvesting and the Internet of Things. in *Green Information Technology: A Sustainable Approach* 151–160 (Elsevier Inc., 2015). doi:10.1016/B978-0-12-801379-3.00009-7.
2. Kiziroglou, M. E. & Yeatman, E. M. Materials and techniques for energy harvesting. in *Functional Materials for Sustainable Energy Applications* 541–572 (Woodhead Publishing Limited, 2012). doi:10.1533/9780857096371.4.539.
3. Garg, N. & Garg, R. Energy Harvesting in IoT Devices: A survey. in *Proceedings of the International Conference on Intelligent Sustainable Systems, ICISS 2017* 127–131 (IEEE, 2018). doi:10.1109/ISS1.2017.8389371.
4. Elvin, N., Elvin, A. & Choi, D. H. A self-powered damage detection sensor. *J. Strain Anal. Eng. Des.* **38**, 115–124 (2003).
5. Zelenika, S. *et al.* Energy Harvesting Technologies for Structural Health Monitoring of Airplane Components — A Review. *Sensors* **20**, 1–57 (2020).
6. Hatta, F. F. A review on applications of graphene in triboelectric nanogenerators. *Int. J. Energy Res.* **46**, 544–576 (2022).
7. Priya, S. & Inman, D. J. *Energy Harvesting Technologies*. *Energy Harvesting Technologies* (Springer, 2009). doi:10.1007/978-0-387-76464-1_5.
8. Di Li *et al.* Recent progress and development of interface integrated circuits for piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy* **94**, (2022).
9. Burgo, T. A. L., Galembeck, F. & Pollack, G. H. Where is water in the triboelectric series? *J. Electrostat.* **80**, 30–33 (2016).
10. Zeppini, P. & van den Bergh, J. C. J. M. Global competition dynamics of fossil fuels and renewable energy under climate policies and peak oil: A behavioural model. *Energy Policy* **136**, (2020).
11. Santos Da Campo, Y. A. *et al.* Electromechanical coupling in elastomers: A correlation between electrostatic potential and fatigue failure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 26653–26660 (2021).
12. Burgo, T. A. L., Batista, B. C. & Galembeck, F. Electricity on Rubber Surfaces: A New Energy Conversion Effect. *ACS Omega* **2**, 8940–8947 (2017).
13. Wang, Z. L. & Song, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science (80-.)*. **312**, 242–246 (2006).
14. Ghosh, S. K. & Mandal, D. Efficient natural piezoelectric nanogenerator: Electricity generation from fish swim bladder. *Nano Energy* **28**, 356–365

- (2016).
15. Fan, F. R., Tian, Z. Q. & Lin Wang, Z. Flexible triboelectric generator. *Nano Energy* **1**, 328–334 (2012).
 16. Chen, J. *et al.* Harmonic-Resonator-Based triboelectric nanogenerator as a sustainable power source and a self-powered active vibration sensor. *Adv. Mater.* **25**, 6094–6099 (2013).
 17. Zou, Y., Raveendran, V. & Chen, J. Wearable triboelectric nanogenerators for biomechanical energy harvesting. *Nano Energy* **77**, 1–19 (2020).
 18. Kulah, H. & Najafi, K. An electromagnetic micro power generator for low frequency environmental vibrations. in *17th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* 237–240 (IEEE, 2004).
doi:10.1109/MEMS.2004.1290566.
 19. Enescu, D. Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications. in *Green Energy Advances* 1–37 (IntechOpen, 2019).
 20. Yang, Y. *et al.* Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy. *Nano Lett.* **12**, 2833–2838 (2012).
 21. Straub, A. P., Deshmukh, A. & Elimelech, M. Pressure-retarded osmosis for power generation from salinity gradients: Is it viable? *Energy Environ. Sci.* **9**, 31–48 (2016).
 22. Ducati, T. R. D., Simoes, L. H. & Galembeck, F. Charge partitioning at gas-solid interfaces: Humidity causes electricity buildup on metals. *Langmuir* **26**, 13763–13766 (2010).
 23. Zhao, F., Cheng, H., Zhang, Z., Jiang, L. & Qu, L. Direct Power Generation from a Graphene Oxide Film under Moisture. *Adv. Mater.* **27**, 4351–4357 (2015).
 24. Gouveia, R. F. & Galembeck, F. Electrostatic charging of hydrophilic particles due to water adsorption. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11381–11386 (2009).
 25. Galembeck, A., Costa, C. A. R., Da Silva, M. C. V. M., Souza, E. F. & Galembeck, F. Scanning electric potential microscopy imaging of polymers: Electrical charge distribution in dielectrics. *Polymer (Guildf)*. **42**, 4845–4851 (2001).
 26. Baytekin, H. T. *et al.* The mosaic of surface charge in contact electrification. *Science (80-.)*. **333**, 308–312 (2011).
 27. Gouveia, R. F., Costa, C. A. R. & Galembeck, F. Electrostatic patterning of a

- silica surface: A new model for charge build-up on a dielectric solid. *J. Phys. Chem. B* **109**, 4631–4637 (2005).
28. Soares, L. C., Bertazzo, S., Burgo, T. A. L., Baldim, V. & Galembeck, F. A new mechanism for the electrostatic charge build-up and dissipation in dielectrics. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 277–286 (2008).
 29. Bernardes, J. S., Rezende, C. A. & Galembeck, F. Electrostatic patterns on surfactant coatings change with ambient humidity. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19016–19023 (2010).
 30. Burgo, T. A. de L., Rezende, C. A., Bertazzo, S., Galembeck, A. & Galembeck, F. Electric potential decay on polyethylene: Role of atmospheric water on electric charge build-up and dissipation. *J. Electrostat.* **69**, 401–409 (2011).
 31. Burgo, T. A. L. & Galembeck, F. On the spontaneous electric-bipolar nature of aerosols formed by mechanical disruption of liquids. *Colloids Interface Sci. Commun.* **7**, 7–11 (2015).
 32. Gouveia, R. F., Bernardes, J. S., Ducati, T. R. D. & Galembeck, F. Acid-base site detection and mapping on solid surfaces by Kelvin force microscopy (KFM). *Anal. Chem.* **84**, 10191–10198 (2012).
 33. Lax, J. Y., Price, C. & Saaroni, H. On the Spontaneous Build-Up of Voltage between Dissimilar Metals Under High Relative Humidity Conditions. *Sci. Rep.* **10**, 1–9 (2020).
 34. Marinova, K. G. *et al.* Charging of Oil - Water Interfaces Due to Spontaneous Adsorption of Hydroxyl Ions. **4**, 2045–2051 (1996).
 35. Kudin, K. N. & Car, R. Why are water-hydrophobic interfaces charged? *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3915–3919 (2008).
 36. Agmon, N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.* **244**, 456–462 (1995).
 37. Kovtyukhova, N. I. *et al.* Non-oxidative intercalation and exfoliation of graphite by Brønsted acids. *Nat. Chem.* **6**, 957–963 (2014).
 38. Galembeck, F. & A. L. Burgo, T. *Chemical Electrostatics. Chemical Electrostatics* (2017). doi:10.1007/978-3-319-52374-3.
 39. Shen, D. *et al.* Moisture-Enabled Electricity Generation: From Physics and Materials to Self-Powered Applications. *Adv. Mater.* **32**, 1–31 (2020).
 40. Liu, X. *et al.* Power generation from ambient humidity using protein nanowires. *Nature* **578**, 550–554 (2020).
 41. Bai, J., Huang, Y., Cheng, H. & Qu, L. Moist-electric generation. *Nanoscale* **11**,

- 23083–23091 (2019).
42. Dana, C. D. P., Banuzaki, A. S. & Abbas, R. Humidity Potential as Hygroelectric Power in Indonesia : Opportunities and Challenges. in *The 4th Indonesia EBTKE-ConEx Jakarta* 127–130 (2015).
 43. Shen, D. *et al.* Self-Powered Wearable Electronics Based on Moisture Enabled Electricity Generation. *Adv. Mater.* **30**, 1–8 (2018).
 44. Lee, S., Eun, J. & Jeon, S. Facile fabrication of a highly efficient moisture-driven power generator using laser-induced graphitization under ambient conditions. *Nano Energy* **68**, (2020).
 45. Ren, G. *et al.* A facile and sustainable hygroelectric generator using whole-cell *Geobacter sulfurreducens*. *Nano Energy* **89**, (2021).
 46. Sun, Z. *et al.* Nanofiber fabric based ion-gradient-enhanced moist-electric generator with a sustained voltage output of 1.1 volts. *Mater. Horizons* **8**, 2303–2309 (2021).
 47. Moreira, K. S., Lermen, D., Dos Santos, L. P., Galembeck, F. & Burgo, T. A. L. Flexible, low-cost and scalable, nanostructured conductive paper-based, efficient hygroelectric generator. *Energy Environ. Sci.* **14**, 353–358 (2021).
 48. Lee, S., Jang, H., Lee, H., Yoon, D. & Jeon, S. Direct Fabrication of a Moisture-Driven Power Generator by Laser-Induced Graphitization with a Gradual Defocusing Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 26970–26975 (2019).
 49. Huang, Y. *et al.* Interface-mediated hygroelectric generator with an output voltage approaching 1.5 volts. *Nat. Commun.* **9**, (2018).
 50. Shao, C. *et al.* Large-Scale Production of Flexible, High-Voltage Hydroelectric Films Based on Solid Oxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 30927–30935 (2019).
 51. Xue, G. *et al.* Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 317–321 (2017).
 52. Zhou, X. *et al.* Harvesting Electricity from Water Evaporation through Microchannels of Natural Wood. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 11232–11239 (2020).
 53. Heyden, F. H. J. van der, Bonthuis, D. J., Stein, D., Meyer, C. & Dekker, C. Electrokinetic energy conversion efficiency in nanofluidic channels. *Nano Lett.* **6**, 2232–2237 (2006).
 54. Huang, Y., Cheng, H., Shi, G. & Qu, L. Highly Efficient Moisture-Triggered

- Nanogenerator Based on Graphene Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 38170–38175 (2017).
55. Shao, C. *et al.* Wearable fiberform hygroelectric generator. *Nano Energy* **53**, 698–705 (2018).
 56. Cheng, H. *et al.* Spontaneous power source in ambient air of a well-directionally reduced graphene oxide bulk. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2839–2845 (2018).
 57. Yang, C., Huang, Y., Cheng, H., Jiang, L. & Qu, L. Rollable, Stretchable, and Reconfigurable Graphene Hygroelectric Generators. *Adv. Mater.* **31**, 1–7 (2019).
 58. Gao, X. *et al.* Electric power generation using paper materials. *J. Mater. Chem. A* **7**, 20574–20578 (2019).
 59. Zhao, F., Liang, Y., Cheng, H., Jiang, L. & Qu, L. Highly efficient moisture-enabled electricity generation from graphene oxide frameworks. *Energy Environ. Sci.* **9**, 912–916 (2016).
 60. Xu, T. *et al.* An efficient polymer moist-electric generator. *Energy Environ. Sci.* **12**, 972–978 (2019).
 61. Huang, Y. *et al.* All-region-applicable, continuous power supply of graphene oxide composite. *Energy Environ. Sci.* **12**, 1848–1856 (2019).
 62. Fan, K. *et al.* Spontaneous power generation from broad-humidity atmospheres through heterostructured F/O-bonded graphene monoliths. *Nano Energy* **91**, (2022).
 63. Liu, X. *et al.* Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. *Environ. Pollut.* **252**, 62–73 (2019).
 64. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
 65. Tincu, B. *et al.* Graphene Post-Processing. in *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* vol. 485 (IOP, 2019).
 66. Liang, Y. *et al.* Electric power generation: Via asymmetric moisturizing of graphene oxide for flexible, printable and portable electronics. *Energy Environ. Sci.* **11**, 1730–1735 (2018).
 67. Xu, T. *et al.* Electric Power Generation through the Direct Interaction of Pristine Graphene-Oxide with Water Molecules. *Small* **14**, 1–7 (2018).
 68. Glasser, W. G. *et al.* About the structure of cellulose: debating the Lindman

- hypothesis. *Cellulose* **19**, 589–598 (2012).
69. Ferreira, E. S. *et al.* Adhesive and Reinforcing Properties of Soluble Cellulose: A Repulpable Adhesive for Wet and Dry Cellulosic Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 18750–18758 (2015).
 70. Ferreira, E. S., Da Silva, D. S., Burgo, T. A. L., Batista, B. C. & Galembeck, F. Graphite exfoliation in cellulose solutions. *Nanoscale* **9**, 10219–10226 (2017).
 71. Santos, L. P. *et al.* Multifunctional coatings of exfoliated and reassembled graphite on cellulosic substrates. *Faraday Discuss.* **227**, 105–124 (2021).
 72. Santos, L. P., Da Silva, D. S., Morari, T. H. & Galembeck, F. Environmentally friendly, high-performance fire retardant made from cellulose and graphite. *Polymers (Basel)*. **13**, (2021).
 73. Bertacchi, J. P. F. Preparation and evaluation of all-carbon paper-based supercapacitors. (Universidade Estadual de Campinas, 2019).
 74. Moreira, K. S. *et al.* Low-cost elastomer-based flexoelectric devices. *J. Appl. Phys.* **129**, (2021).
 75. Lermen, D., Santos, L. P. dos & Galembeck, F. New Material and New Concepts Improve Hygroelectric Generator Output. in *5th International Conference on Energy Harvesting, Storage, and Transfer (EHST'21)* 124–1 (2021). doi:10.11159/ehst21.124.
 76. Liu, D. *et al.* Wind-driven self-powered wireless environmental sensors for Internet of Things at long distance. *Nano Energy* **73**, (2020).
 77. Alagumalai, A. *et al.* Towards smart cities powered by nanogenerators: Bibliometric and machine learning–based analysis. *Nano Energy* **83**, (2021).
 78. Wang, Z. L. Energy harvesting for self-powered nanosystems. *Nano Res.* **1**, 1–8 (2008).
 79. Zhang, H. *et al.* Self-Powered, Wireless, Remote Meteorologic Monitoring Based on Triboelectric Nanogenerator Operated by Scavenging Wind Energy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 32649–32654 (2016).
 80. Chen, P. *et al.* Super-Durable, Low-Wear, and High-Performance Fur-Brush Triboelectric Nanogenerator for Wind and Water Energy Harvesting for Smart Agriculture. *Adv. Energy Mater.* **11**, 1–10 (2021).
 81. Tat, T., Libanori, A., Au, C., Yau, A. & Chen, J. Advances in triboelectric nanogenerators for biomedical sensing. *Biosens. Bioelectron.* **171**, (2021).
 82. Zhou, Q. *et al.* High humidity- and contamination-resistant triboelectric

- nanogenerator with superhydrophobic interface. *Nano Energy* **57**, 903–910 (2019).
83. Kim, M. O. *et al.* Humidity-Resistant, Fabric-Based, Wearable Triboelectric Energy Harvester by Treatment of Hydrophobic Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1–7 (2018).
84. Wen, R., Guo, J., Yu, A., Zhai, J. & Wang, Z. lin. Humidity-Resistive Triboelectric Nanogenerator Fabricated Using Metal Organic Framework Composite. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–9 (2019).
85. Jang, D. *et al.* Force-assembled triboelectric nanogenerator with high-humidity-resistant electricity generation using hierarchical surface morphology. *Nano Energy* **20**, 283–293 (2016).
86. Kim, D. W., Lee, J. H., Kim, J. K. & Jeong, U. Material aspects of triboelectric energy generation and sensors. *NPG Asia Mater.* **12**, (2020).
87. IUPAC. Electroneutrality Principle. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (2014) doi:10.1351/goldbook.e01992.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Tabela: desempenho de geradores de eletricidade baseados no uso da umidade atmosférica.

Referência	Materiais do higrogerador	Tensão de saída/de elemento	Densidade de corrente/corrente no elemento	Densidade de potência	Tipo de saída
Zhao <i>et al.</i> , 2015 ²³	Filme de óxido de grafeno (GOF) Eletrodos de ouro	≈20 mV	≈5 $\mu\text{A cm}^{-2}$	4,2 mW m ⁻²	Transiente
Zhao <i>et al.</i> , 2016 ⁵⁹	GO 3D Eletrodo de alumínio	≈260 mV	≈3,2 mA cm ⁻²	1 mW cm ⁻²	Transiente
Huang <i>et al.</i> , 2017 ⁵⁴	Pontos quânticos de grafeno Eletrodos de ouro	≈270 mV	≈27,7 mA cm ⁻²	1,68 mW cm ⁻² sob 50 M Ω	Transiente
Shao <i>et al.</i> , 2018 ⁵⁵	Fibras GO e fio Ag	≈300 mV	≈0,7 $\mu\text{A cm}^{-1}$	0,21 $\mu\text{W cm}^{-1}$	Transiente
Cheng <i>et al.</i> , 2018 ⁵⁶	GO e GO reduzido (r-GO) Eletrodos de ouro	≈450 mV	≈0,9 $\mu\text{A cm}^{-2}$	2 $\mu\text{W cm}^{-2}$	Transiente
Huang <i>et al.</i> , 2018 ⁴⁹	GO em massa com uma estrutura heterogênea e mediação de interface entre eletrodos / materiais	≈1,5 V	120 nA	32 mW cm ⁻³ sob 10 M Ω	Transiente
Liang <i>et al.</i> , 2018 ⁶⁶	GO impresso diretamente em um substrato de isolamento de umidade (M/S)	≈700 mV	≈0,38 mA mm ⁻²	0,27 W m ⁻²	Transiente
Shen <i>et al.</i> , 2018 ⁴³	Redes de nanofios de TiO ₂ Eletrodo	500 mV	8 $\mu\text{A cm}^{-2}$	4 $\mu\text{W cm}^{-2}$	Transiente
Yang <i>et al.</i> , 2019 ⁵⁷	Filme GO e r-GO Eletrodos de ouro	≈180 mV	1,1 μA Área: 0,244 cm ² ≈4,50 $\mu\text{A cm}^{-2}$	0,102 μW sob 5 M Ω Área: 0,244 cm ² ≈0,420 $\mu\text{W cm}^{-2}$	Transiente
Xu <i>et al.</i> , 2019 ⁶⁰	Membrana de polieletrólito de poli (ácido 4-estirensulfônico) (PSSA) entre dois eletrodos de ouro	≈800 mV	0,1 mA cm ⁻²	170 mW m ⁻²	Transiente
GAO <i>et al.</i> , 2019 ⁵⁸	Papel de impressão entre dois eletrodos de ouro perfurados	250 mV	15 nA Área: 1,5 cm ² 10 nA cm ⁻²	--	Transiente
Huang <i>et al.</i> , 2019 ⁶¹	Compósito de GO/PSSA Eletrodo de ouro e prata	600 mV	1,2 $\mu\text{A cm}^{-2}$	0,07 $\mu\text{W cm}^{-2}$	Contínuo (~120 h)
Liu <i>et al.</i> , 2020 ⁴⁰	Filme de nanofios de proteína extraído Eletrodos de ouro	≈500 mV	1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 100 nA através de um resistor de 2 M Ω	4 mW cm ⁻³	Contínuo (~50 h)
Moreira <i>et al.</i> , 2021 ⁴⁷	Eletrodos feitos de papel Kraft revestido com grafite esfoliado e remontado (ERG)	≈500 mV	250 nA através de um resistor de 2 M Ω	Pico de potência 0,73 μW sob 100 k Ω	Contínuo (>140 h)
Ren <i>et al.</i> , 2021 ⁴⁵	Filme de célula inteira de <i>Geobacter sulfurreducens</i> Eletrodo de ITO	300 mV	0,3 μA	2,5 $\mu\text{W cm}^{-2}$	Contínuo (>2160 h)
Fan <i>et al.</i> , 2022 ⁶²	Grafeno heteroestruturado com ligação F/O	750 mV	15 μA	9 $\mu\text{W cm}^{-2}$	Contínuo (~11 h)

Fonte: Adaptado de MOREIRA *et al.* (2021).⁴⁷

APÊNDICE B – Lista de células

⇒ ERGK-AI.G

Eletrodos: Papel Kraft revestido com ERG e folha de alumínio (14 μm).

A célula foi dobrada na forma de sanfona e colocada em uma caixa de isopor (Figura 35). Mais informações na **Seção 2.4.1**.

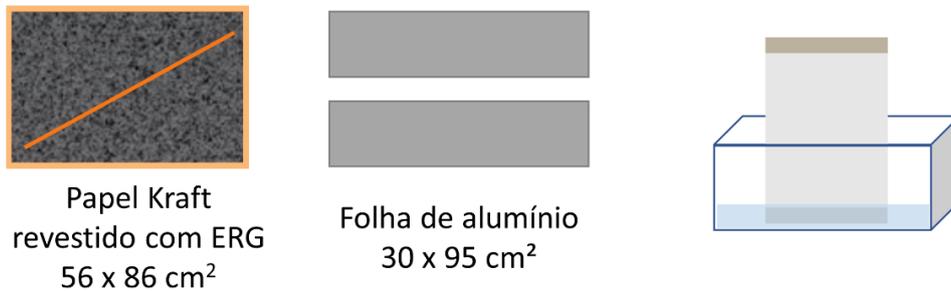


Figura 35. Representação esquemática da célula ERGK-AI.G.

⇒ ERGK-AI.P

Eletrodos: Papel Kraft revestido com ERG e folha de alumínio (14 μm).

A célula foi colocada entre dois pedaços de papelão e, em seguida, foi posta dentro de uma caixa de isopor (Figura 36). Mais informações na **Seção 2.4.2**.



Figura 36. Representação esquemática da célula ERGK-AI.P.

⇒ AI-Aço

Eletrodos: Placas de alumínio (489 μm) e aço inoxidável (398 μm) justapostas com papel de filtro.

A célula foi colocada dentro de uma caixa plástica com tampa junto de um béquer com aquecedor imerso e água (Figura 37). Mais informações na **Seção 2.4.3**.

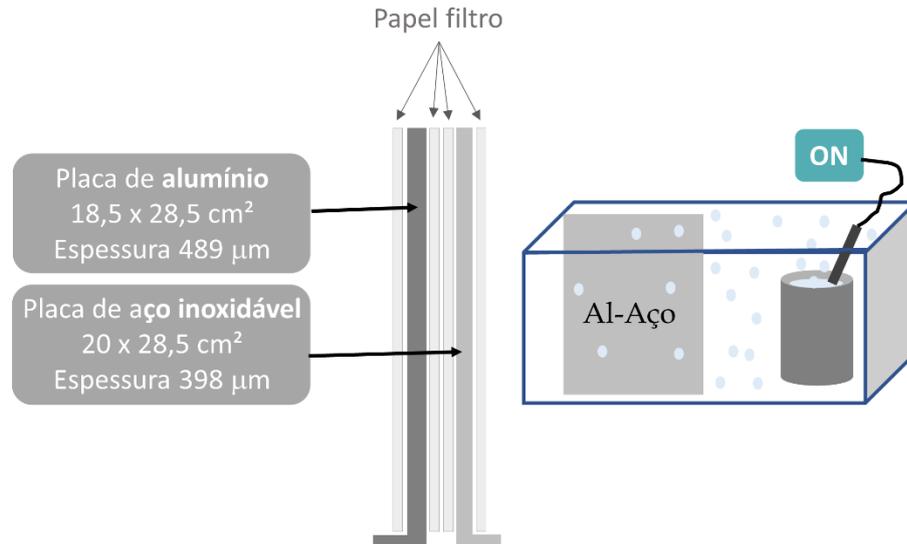


Figura 37. Representação esquemática da célula Al-Aço.

⇒ Latas

Várias células foram montadas utilizando latas de bebidas reaproveitadas. A seguir há uma breve descrição de todas as células empregadas, com suas respectivas representações esquemáticas. Todas as células foram colocadas sobre uma placa de Petri preenchida com água e um saco plástico foi colocada sobre o sistema. Para mais informações, conferir a **Seção 2.4.4.** da Parte Experimental.

○ Células: 1 a 4

Eletrodos: Papel Kraft revestido com ERG (27 x 11 cm²) e lata de alumínio (pequena (275 cm²) e GRANDE (315 cm²)).

Oito células foram montadas para um planejamento fatorial (Figura 38):

1. a influência da configuração das células (papel Kraft revestido com ERG somente na parte interna da lata; papel Kraft revestido com ERG nas partes interna e externa da lata);
2. nível de água dentro da lata (alto; baixo);
3. tamanho da lata (pequena; grande).

Mais informações na **Seção 2.4.4.** da Parte Experimental e **Seção 3.3.1.** dos Resultados e Discussão.

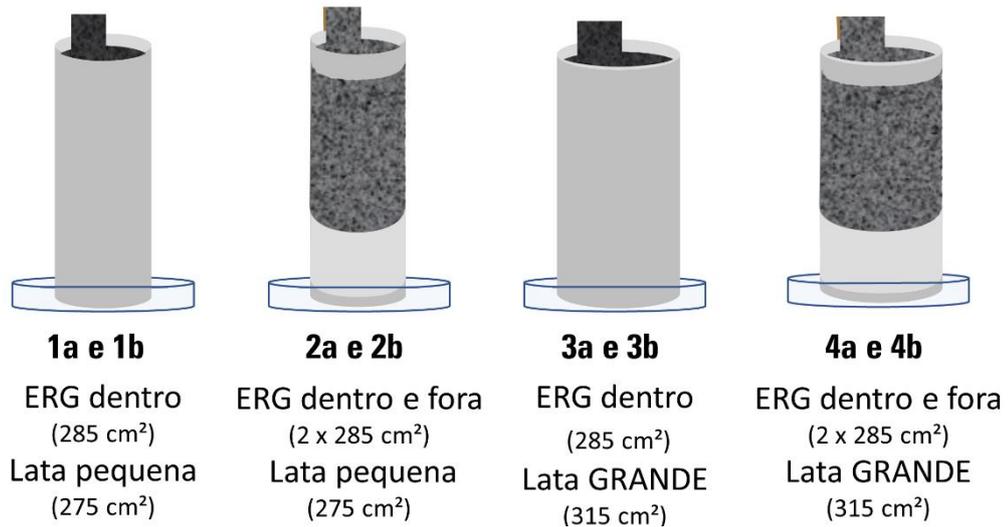


Figura 38. Representação esquemática das células 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a e 4b.

○ **Células: A, alfa e beta**

Eletrodos: Papel Kraft ou TNT revestido com ERG e lata de alumínio (270 cm²) (Figura 39).

Mais informações na **Seção 2.4.4.** da Parte Experimental e **Seção 3.3.2.** dos Resultados e Discussão.

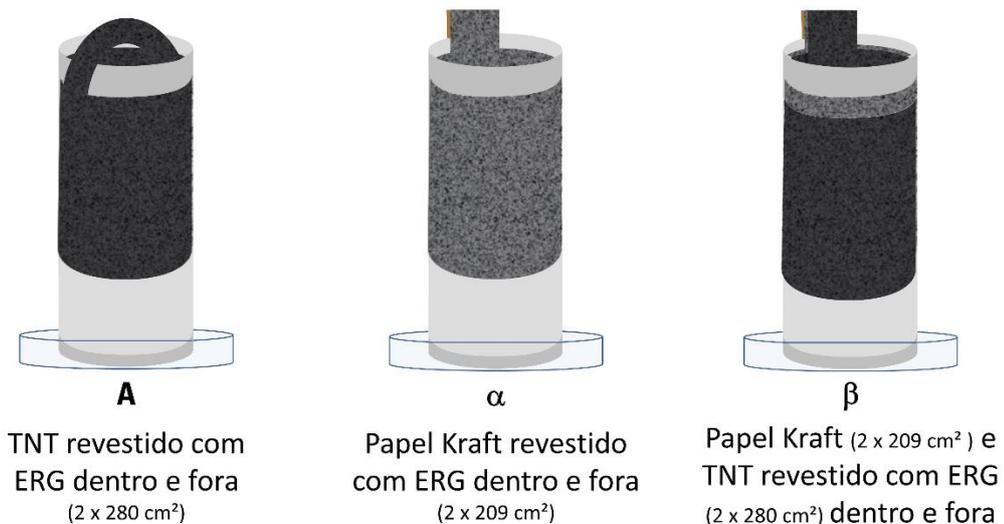


Figura 39. Representação esquemática das células A, alfa e beta.

○ **Células: A1 a A4**

Eletrodos: TNT revestido com ERG (peça: 26 x 10,5 cm²) e lata de alumínio.

Os experimentos envolvendo estas células tiveram como objetivo avaliar o aumento da área dos eletrodos. Para tanto, para aumentar a área de ERG, suas peças foram empilhadas sobre a outra (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de ERG – uma peça sobre a outra**) e para aumentar a área de Al, um rolo de Al foi colocado no centro da lata (Figura 40) (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de Al – em formato de rolo, separado da peça de ERG**).

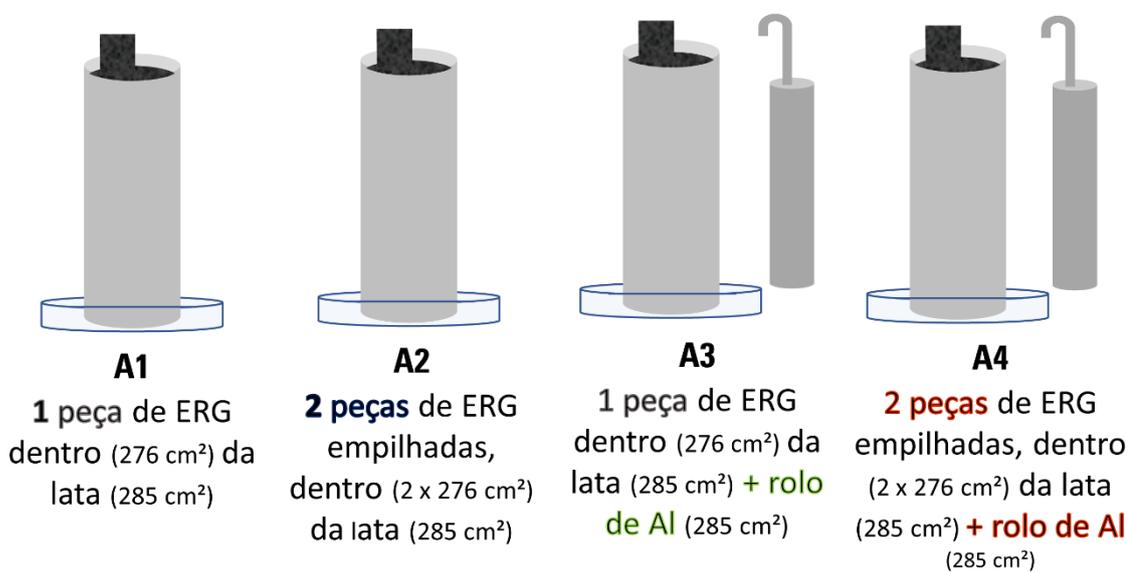


Figura 40. Representação esquemática das células A1, A2, A3 e A4.

○ **Células: B1 a B4**

Eletrodos: TNT revestido com ERG (peça: 26 x 10,5 cm²) e lata de alumínio.

Oito células foram montadas para um planejamento fatorial (Figura 41):

1. Orientação do papel toalha em ambos os eletrodos (horizontal ou vertical);
2. Área do eletrodo de alumínio (279 cm²; 1061 cm²);
3. Área do eletrodo de TNT revestido com ERG (275 cm²; 1102 cm²).

Para aumentar a área de ERG, suas peças foram empilhadas sobre a outra (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de ERG – uma peça sobre a outra**) e para aumentar a área de Al, um rolo de Al foi colocado no centro da lata (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de Al – em formato de rolo, separado da peça de ERG**) (Figura 40).

Mais informações na **Seção 2.4.4.** da Parte Experimental e **Seção 3.3.3.2.** dos Resultados e Discussão.

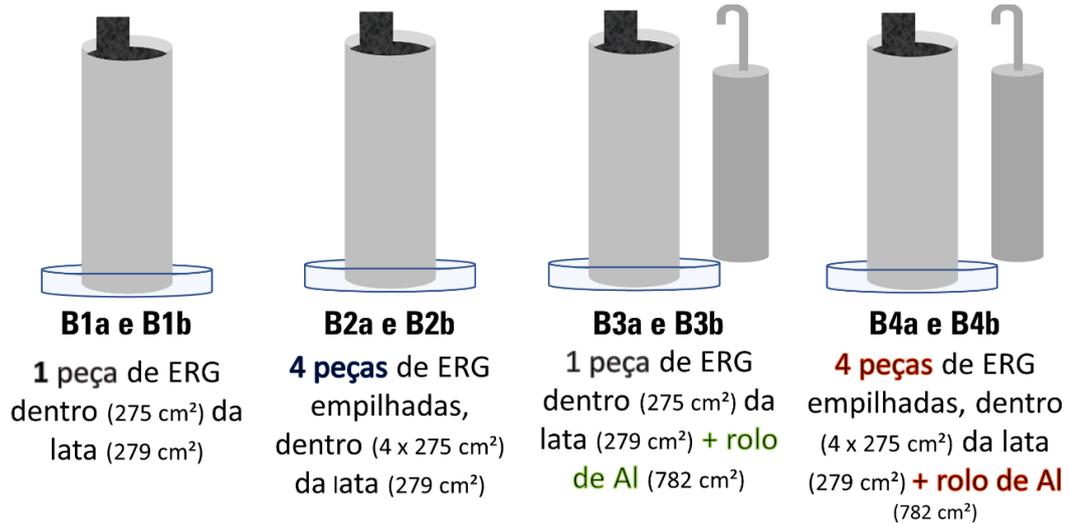


Figura 41. Representação esquemática das células B1a, B1b, B2a, B2b, B3a, B3b, B4a e B4b.

○ **Células: C1 e C2**

Eletrodos: TNT revestido com ERG (peça: 26 x 11 cm²) e lata de alumínio (270 cm²). Na célula C1, a área dos eletrodos foi aumentada empilhando peças de ERG (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de ERG – uma peça sobre a outra**) e um rolo com Al extra foi colocado no centro da lata, sem contato com as peças de ERG (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de Al – em formato de rolo, separado da peça de ERG**). Na célula C2, a área dos eletrodos foi aumentada colando as peças de ERG (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de ERG – colando as peças**) e a folha de alumínio extra foi colocada sobre as peças de ERG coladas, intercaladas com folhas de papel toalha (Figura 42) (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de Al – em contato com a peça de ERG**).

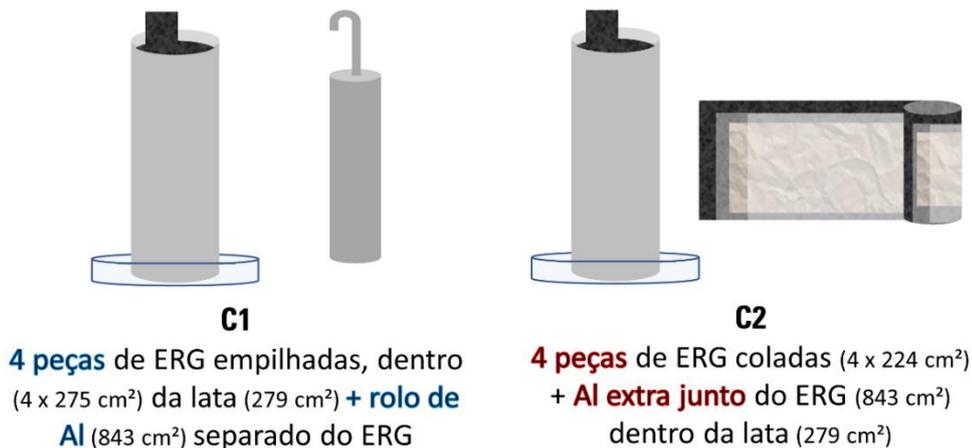


Figura 42. Representação esquemática das células C1 e C2.

○ **Células: P1, P2 e P3**

Eletrodos: TNT revestido com ERG (peça: 26 x 10,5 cm²) e lata de alumínio.

A área dos eletrodos para as células P1 e P2 foram aumentadas utilizando folhas de ERG coladas (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de ERG – colando as peças**) e com o Al-extra junto das peças de ERG (**Seção 2.4.4.: Aumento da área de Al – em contato com a peça de ERG**), como para a célula C2. As três células foram montadas de diferentes formas para avaliar o efeito das montagens sobre o desempenho.

Mais informações na **Seção 2.4.4.** da Parte Experimental e **Seção 3.3.5.** dos Resultados e Discussão.

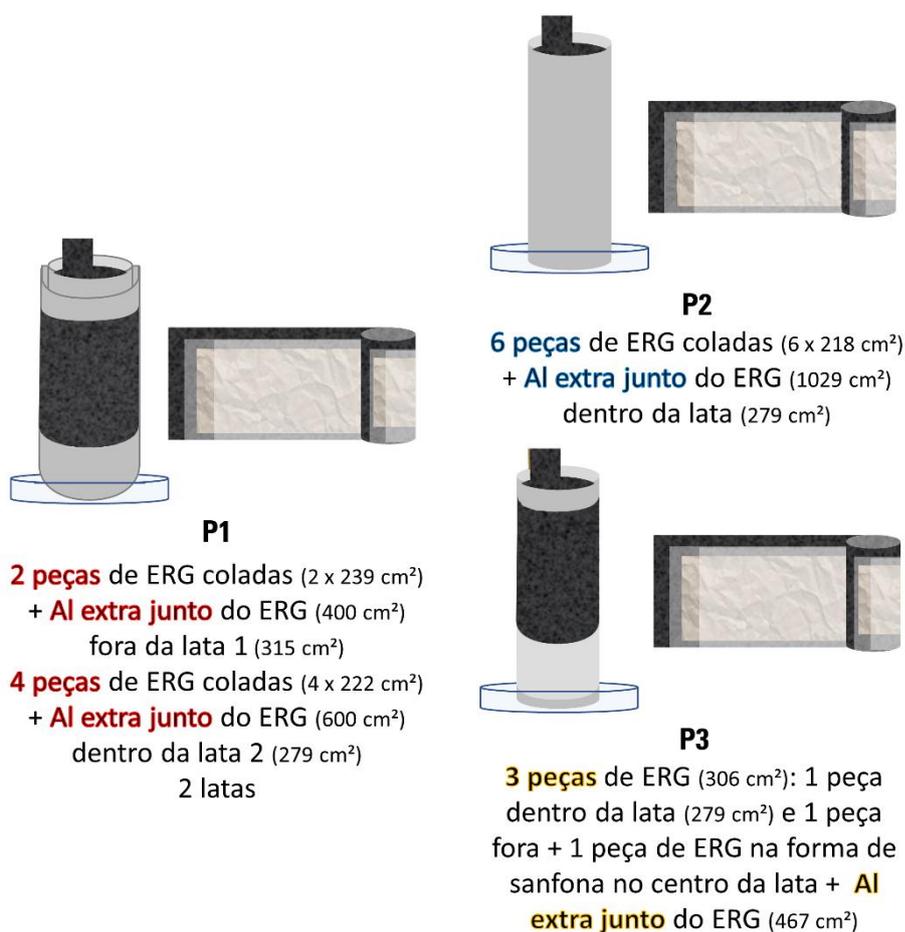
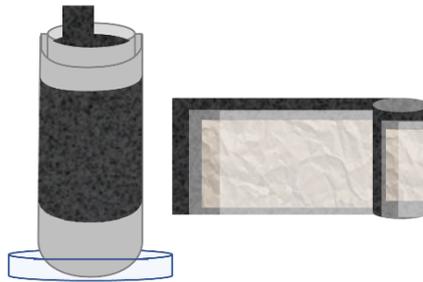


Figura 43. Representação esquemática das células P1, P2 e P3.

○ **Célula: D**

Eletrodos: TNT revestido com ERG (peça: 26 x 11 cm²) e lata de alumínio.

Seis células D foram montadas e conectadas em série. Cada célula foi montada tendo como padrão a configuração da célula P1.



D

2 peças de ERG coladas (2 x 239 cm²)
 + **Al extra junto** do ERG (400 cm²)
 fora da lata 1 (302 cm²)
3 peças de ERG coladas (4 x 228 cm²)
 + **Al extra junto** do ERG (453 cm²)
 dentro da lata 2 (279 cm²)
 2 latas

Figura 44. Representação esquemática da célula D.