



Novas tecnologias de produção e recolha de energia

Geração termoelétrica e triboelétrica. Hidrogénio verde. Evaporação da água. Armazenamento de energia - baterias de água do mar, supercondensadores.

Medir o período com aplicações de smartphones.

Índice

1 Editorial

artigo geral

2 Geradores Termoelétricos: uma Tecnologia Sustentável com Impacto no Futuro Próximo

A. L. Pires, M. M. Maia, M. Rocha, R. S. Costa, A. M. Pereira

artigo geral

8 Nanogeradores triboelétricos

Carlos Callaty, Cátia Rodrigues, André Pereira, João Ventura

artigo geral

12 Células fotoelectroquímicas para a separação solar da água e a produção de hidrogénio verde

Sofia Gonçalves, João Pedro Freitas, Arlete Apolinário

artigo geral

18 Geradores de energia por evaporação de água

Patrícia Soares, João Ventura, Joana Oliveira

artigo geral

22 Baterias de água do mar

João Ferreira, João Ventura, Joana Oliveira

artigo geral

27 Supercondensadores flexíveis multifuncionais: da Mudança de Cor à Geração e Armazenamento de Energia

J. S. Teixeira, G. P. Queirós, R. S. Costa, A. L. Pires, M. S. Nunes, A. M. Pereira, C. R. Pereira

sala professores

34 Determinação do período e da frequência de um sinal sonoro com a aplicação *phyphox*

Albino Rafael Pinto, Carlos Saraiva

entrevista

38 Projeto Medea: um sucesso em agarrar os alunos à Física

Catarina Gonçalves

entrevista

40 Quem é a Presidente da União dos Físicos dos Países de Língua Portuguesa

crónicas

42 O desafio do plutónio

Carlos Herdeiro

vamos experimentar

44 Um balão a jacto: o que o faz voar

Constança Providência, Rita Wolters

46 Notícias

Facebook: <https://www.facebook.com/Gazeta.de.Fisica>

Instagram: <https://www.instagram.com/gazetadefisica>

CRÉDITOS

Imagem de capa: Foto de André Pereira

Ao longo dos séculos as civilizações sempre se debateram com o problema da necessidade de obter energia de forma fiável e regular, para o seu funcionamento e desenvolvimento. Tradicionalmente, a energia provinha da queima de materiais como a madeira, da força animal, quer para deslocações quer para o trabalho da terra, ou da força dos elementos, como as correntes dos rios para ativar as azenhas, ou o vento para fazer mover moinhos barcos à vela. Quanto mais eficiente era o aproveitamento destes recursos, melhor era a capacidade de produzir alimentos, de transportar bens, de percorrer longas distâncias e, como tal, de melhorar o nível de vida das populações.

De facto, existe uma relação clara entre o produto interno bruto (PIB) de um país e o seu nível de consumo de energia: quanto maior o PIB, maior o consumo de energia per capita. Assim, para ter um crescimento económico sustentável, os países necessitam de ter acesso a fontes de energia de forma continuada, previsível e a baixo custo. De entre as diferentes formas de energia primária, os combustíveis fósseis, como o petróleo, o gás e o carvão têm cumprido esses requisitos de uma forma eficiente. No entanto, a sua utilização intensiva tem acarretado um conjunto de problemas ambientais associados, que vão desde a destruição de ecossistemas para a sua prospeção, a níveis muito elevados de poluição urbana, e até ao risco de alterações climáticas severas, com consequências potencialmente perigosas para a própria espécie humana. Foi nesse contexto que surgiu a necessidade de encontrar novas formas de produção e armazenamento de energia, alternativas aos combustíveis fósseis. Elas têm permitido, nos países ocidentais, começar a quebrar a ligação entre o PIB e o consumo de energia,

reduzindo o impacto sobre a natureza, sem comprometer o desenvolvimento económico. Nesse âmbito, a energia solar e a energia eólica têm-se tornado muito apelativas pelo benefício ambiental que representam e também pelo baixo custo entretanto atingido. No entanto, a sua expansão para níveis significativamente mais elevados está ainda condicionada pelos problemas de armazenamento para uso fora dos picos de produção. Por outro lado, outras formas de geração necessitam também de ser exploradas.

Este número da Gazeta é precisamente dedicado às formas de produção e armazenamento de energia sustentáveis e amigas do ambiente, que permitam um maior controlo e mitigação das emissões de gases de efeito estufa. De entre as soluções discutidas, encontram-se os geradores termoelétricos e triboelétricos, as células fotoelectroquímicas para produção de hidrogénio verde por meio da separação solar da água e os dispositivos que exploram a evaporação da água para a produção de energia. Discutem-se também novas formas de armazenamento, como as baterias de água do mar que podem ser alternativas às baterias de iões de lítio, ou os supercondensadores flexíveis para incorporação em têxteis e vestuário, para uso corrente.

Porque o problema energia/ambiente tem enorme relevância para a qualidade de vida futura, este número da Gazeta merece de todos nós uma leitura particularmente atenta.

Boas leituras



Ficha Técnica

Estatuto Editorial

<http://www.spf.pt/gazeta/editorial>

Propriedade | Sede | Redacção | Editor

Sociedade Portuguesa de Física

Av. da República, 45 – 3º Esq.

1050-187 Lisboa

Telefone: 217 993 665

Director

Bernardo Almeida

Editores

Francisco Macedo

Olivier Pellegrino

Secretariado

Maria José Couceiro - mjose@spf.pt

Comissão Editorial

José António Paixão - Presidente da SPF

Gonçalo Figueira - Anterior Diretor Editorial

Teresa Peña - Anterior Diretor Editorial

Carlos Fiolhais - Anterior Diretor Editorial

Ana Luísa Silva - Física Atómica e Molecular

Ana Rita Figueira - Física Médica

Augusto Fitas - Grupo História da Física

Carlos Portela - Educação

Carlos Silva - Física dos Plasmas

Constança Providência - Física Nuclear

Joaquim Moreira - Física da Matéria Condensada

José Marques - Física Atómica e Molecular

Luís Matias - Geofísica, Oceanografia e Meteorologia

Manuel Marques - Óptica e Laser, Universidade do

Nuno Castro - Física Partículas

Rui Agostinho - Astronomia e Astrofísica

Sofia Andringa - Física Partículas

Correspondentes

André Pereira - Delegação Norte

Fernando Amaro - Delegação Centro

José Marques - Delegação Sul e Ilhas

Design / Produção Gráfica

FR Absolut Graphic Lda.

frabsolutg@gmail.com

NIPC 501094628

ISSN 0396-3561

Tiragem 1 000 Ex.

Registo ERC 110856

Depósito Legal 51419/91

Periodicidade: 3 x Ano

As opiniões dos autores não representam necessariamente posições da SPF.

Preço N.º Avulso 5,00 € (inclui I.V.A.)

Assinatura Anual 15,00 € (inclui I.V.A.)

Assinaturas Grátis aos Sócios da SPF.

Geradores Termoelétricos: uma Tecnologia Sustentável com Impacto no Futuro Próximo

A. L. Pires^{1*}, M. M. Maia¹, M. Rocha¹, R. S. Costa¹, A. M. Pereira^{1**}

¹ IFIMUP- Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologias e Fotónica, Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências da

Universidade do Porto

* ana.pires@fc.up.pt ** ampereira@fc.up.pt

A busca incessante por sistemas inovadores e sustentáveis de captação/geração/transformação de energia, tornou-se, na última década, um forte impulsionador do avanço tecnológico. Neste contexto, e devido ao seu potencial de aplicação, micro e nano geradores flexíveis estão a ser utilizados como soluções alternativas de conversão de energia térmica em energia elétrica, através do fenómeno de termoelectricidade. Esses dispositivos visam oferecer soluções energéticas mais sustentáveis, eficientes e limpas, contribuindo assim para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa e para o desenvolvimento de sistemas autónomos e portáteis. A aplicação desses dispositivos em áreas como a saúde, a monitorização ambiental e industrial podem ter impacto benéfico na qualidade de vida das pessoas e no desenvolvimento sustentável da sociedade. Do ponto de vista científico, é uma área altamente multidisciplinar abrangendo diversos campos tais como a física, a química, a engenharia de materiais e a eletrónica. A respetiva interdisciplinaridade torna a investigação nessa área desafiadora, mas também promissora para avanços tecnológicos significativos. Neste artigo científico pretende-se fornecer uma breve revisão dos principais conceitos teóricos, bem como do estado de arte referente aos dispositivos termoelétricos. Por fim, serão discutidas algumas aplicações resultantes dessa tecnologia promissora.

1. Introdução

Atualmente, o consumo de energia está a aumentar a um ritmo sem precedentes, impulsionado principalmente pelo crescimento populacional. Estima-se que a população mundial atinja 9,6 mil milhões de pessoas até 2050, nas quais cerca de 90 % irão viver em áreas urbanas [1]. Nesse contexto, torna-se vital investir em soluções energéticas mais inteligentes, eficientes e sustentáveis, a fim de mitigar o impacto económico, atender aos requisitos dos consumidores e desenvolver soluções ambientalmente mais limpas. A Era da "Internet das Coisas" (IoT) é, atualmente, uma realidade que está a ser desenvolvida a uma velocidade sem precedentes. Casas inteligentes estão a

ser projetadas e equipadas com centenas de sensores. Evitar a substituição de baterias e reduzir o consumo de energia da rede elétrica é um marco a ser alcançado num futuro próximo, sendo este o foco de muitos grupos de investigação a nível mundial. Esta necessidade impulsionou o desenvolvimento de diversas tecnologias inovadoras, como as energias renováveis (solar, eólica, das marés e fusão nuclear) [1,2]. Nos últimos anos, uma ampla gama de áreas tem sido objeto de investigação, incluindo os sistemas de colheita de energia (denominado de *Energy harvesting*) enquadrando dispositivos piezoelétricos, triboelétricos e termoelétricos, entre outras tecnologias.

A *colheita de energia* ou também denominada de *captação de energia* refere-se ao processo de captação, transformação e/ou armazenamento de energia disponível no ambiente para ser posteriormente utilizada. Este tipo de energia pode ser obtido a partir de diferentes fontes, como vibrações mecânicas, sistemas eletromagnéticos, luz, ondas acústicas, fluxo de ar, fluxo de calor ou variações de temperatura, representando uma fonte infinita de energia limpa disponível. Neste contexto, a captação de energia térmica recorrendo a materiais e dispositivos termoelétricos é de extrema importância. Esta tecnologia possui a capacidade de converter eficientemente a energia térmica desperdiçada em eletricidade. A União Europeia, estima que aproximadamente 800 TWh de energia térmica são anualmente dissipados para o ambiente como calor residual resultante dos processos industriais, o que cria uma significativa oportunidade para a aplicação deste tipo de dispositivos [1].

2. Termoelectricidade

A dissipação térmica é uma presença constante no nosso dia a dia e pode ser obtida a partir de uma ampla variedade de fontes. Essas fontes incluem seres humanos e animais, máquinas e dispositivos eletrónicos, bem como fontes naturais. Nos materiais, quando é estabelecido um gradiente térmico (ΔT) entre as extremidades ocorre a difusão dos portadores de carga, nomeadamente as cargas móveis presentes no lado quente, com maior energia

térmica, difundindo-se naturalmente em direção ao lado frio, onde a energia é menor. Devido a esta difusão, é gerada uma força eletromotriz que corresponderá a um surgimento de um potencial elétrico (ΔV). Este fenômeno é conhecido como efeito termoelétrico, sendo definido da seguinte forma [2]:

$$S = - \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

onde S corresponde ao coeficiente de Seebeck, expresso em volts por Kelvin ($V K^{-1}$, unidade SI) [2]. Na prática, esta equação é simplificada da seguinte forma:

$$\Delta V = -S \Delta T \quad (2)$$

O S pode variar entre positivo e negativo, dependendo do tipo de material. No caso de materiais do tipo p (lacunas como portadores de carga), S é positivo, indicando que a força eletromotriz gerada e o gradiente de temperatura têm sentidos opostos. Em materiais do tipo n (elétrões como portadores de carga), o S é negativo, indicando que a força eletromotriz gerada e o gradiente de temperatura têm a mesma direção. Uma representação visual deste fenômeno pode ser observada na Figura 1A.

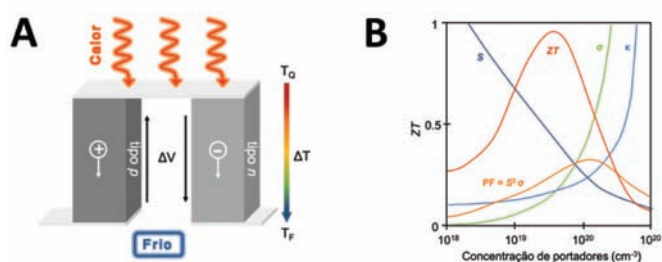


Figura 1 - A. Esquema ilustrativo do efeito de Seebeck em materiais do tipo n e p . De acordo com a segunda lei da termodinâmica, quando um gradiente de temperatura é estabelecido entre as extremidades do material termoelétrico, ocorre a difusão da maioria dos portadores de carga na direção do fluxo de calor. Esse processo resulta na geração de um fluxo de corrente elétrica. B. Compromisso entre os parâmetros: S , σ e κ , consoante o número de portadores (isoladores, semicondutores e metais).

No entanto, a eficiência de conversão de energia não depende apenas do efeito de Seebeck, mas da sua figura de mérito, zT . Essa grandeza é adimensional e desempenha um papel crucial na determinação das propriedades termoelétricas deste tipo de materiais, podendo ser determinada através da seguinte equação [1,2]:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (3)$$

onde σ e κ são referentes às condutividades elétrica e térmica, respetivamente, e T a temperatura absoluta. De ressaltar que o numerador $S^2 \sigma$ também é conhecido como fator de potência (PF) que correlaciona as propriedades eletrônicas do material. Assim, um material termoelétrico de alta eficiência deverá apresentar elevados valores de S e σ e baixo valor de κ . Curiosamente, um material termoelétrico de excelência poderá ser chamado de "phonon-glass electron-crystal" pois, idealmente, o material deve-se comportar termicamente como um vidro, tendo baixa condutividade e, simultaneamente, exibir proprieda-

des eletrônicas de uma rede cristalina [2]. Os materiais podem ser agrupados como metais, semicondutores e isoladores. Na Figura 1B, é possível analisar a tendência referente aos três principais parâmetros termoelétricos para os três tipos de materiais. O gráfico mostra que materiais semicondutores apresentam o melhor valor de zT em comparação com os demais materiais. Além disso, observa-se que o valor máximo de zT é alcançado com uma concentração de portadores em torno de $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (semicondutores). Na prática, é desafiador obter valores elevados de zT , uma vez que esses três parâmetros estão interligados e afetam-se mutuamente.

Desde a descoberta do efeito Seebeck, em 1821, a investigação contínua na área da termoeletricidade foi marcada por avanços significativos, como ilustrado na Figura 2 [2].

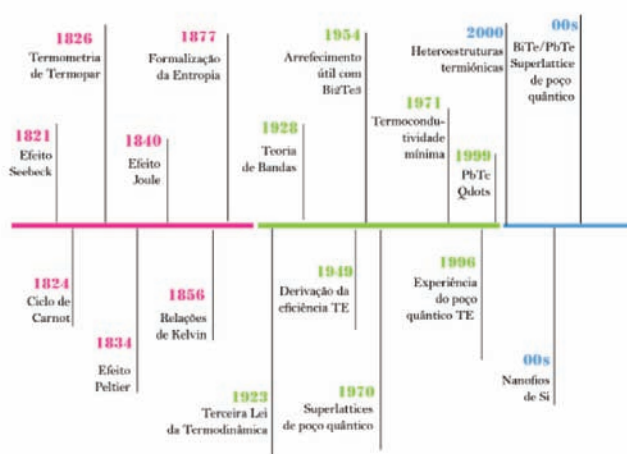


Figura 2 - Termoeletricidade e a sua evolução histórica.

Na verdade, a investigação de materiais termoelétricos semicondutores teve início na década de 1950 com o objetivo primordial de desenvolver sistemas de refrigeração para aplicações domésticas. No entanto, em termos práticos, apenas se tornou possível com o aparecimento de materiais mais eficientes. A descoberta do bismuto de telúrio e as suas ligas na década de 1960 foi um marco importante neste avanço. Estas ligas, para aplicações à temperatura ambiente, permitiram alcançar valores de zT próximos da unidade. Apenas anos depois, e com os avanços na nanotecnologia, este limite foi superado e um novo leque de possibilidades foi alcançado. A nano-estruturação permitiu aprimorar o desempenho dos materiais termoelétricos devido à presença de efeitos quânticos como é o caso do confinamento quântico. Esta abordagem pode levar ao aumento da densidade de estados perto do nível de Fermi e, por consequente, aumentar o coeficiente de Seebeck.

A nanoestruturação também tem um papel preponderante na redução da condutividade térmica mantendo o seu desempenho de condutor elétrico. O κ da equação 3 resulta da soma de duas contribuições: condutividade térmica da componente eletrônica (κ_{el}) e fonônica (κ_{ph}). O κ_{el} representa a propagação de calor com portadores

de carga carregados sendo correlacionado pela lei de Wiedemann–Franz Law dada por [1]:

$$\frac{\sigma}{k_{el}} = LT \quad (4)$$

onde L é o número de Lorentz expresso por [1]:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2} \quad (5)$$

κ_{ph} representa a propagação de calor por meio de fonões e é expresso pela teoria cinética num regime difusivo da seguinte forma [1]:

$$k_{ph} = \frac{1}{3} C \lambda_{ph} v_s \quad (6)$$

onde C é a capacidade calorífica a volume constante, λ_{ph} livre percurso médio dos fonões e v_s é a velocidade do som. Tipicamente em semicondutores o λ_{ph} é da ordem das dezenas de nanômetros. Desta forma, as interfaces e os limites de grão introduzidos pela nanoestruturação, ou a própria nanoestruturação dos materiais termoelétricos causam um aumento significativo do espalhamento de fonões, que resulta na redução da κ_{ph} sem alterar a componente eletrônica, melhorando assim a eficiência do material como um conversor termoelétrico.

Um exemplo notável desta nanoestruturação foi alcançado em 2019 por Hinterleitner e Bauer [3], que demonstraram a viabilidade de obter valores de zT próximos de 6 (temperatura de operação 400 K) em filmes finos de *Heusler* à base de $\text{Fe}_2\text{V}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{Al}$ produzidos por *magnetron sputtering*. O avanço tecnológico e a busca por materiais cada vez mais eficientes é essencial para futuras aplicações práticas deste tipo de tecnologia. A nanotecnologia também permitiu a possibilidade de criar materiais híbridos e compósitos com propriedades termoelétricas otimizadas, combinando diferentes materiais e estruturas à escala nanométrica.

3. Geradores Termoelétricos

Os geradores termoelétricos (TEG), dispositivos de estado sólido que funcionam de acordo com o efeito Seebeck, podem ser utilizados como fonte de energia elétrica para alimentar dispositivos eletrônicos num circuito externo usando o fluxo de calor residual através de um gradiente de temperatura, *i.e.*, são utilizados para converter a energia térmica em energia elétrica. Representam uma oportunidade promissora para alimentar certos dispositivos portáteis que requerem baixa potência. Estes dispositivos apresentam várias vantagens tais como a operação compacta, silenciosa e leve, além da inexistência de peças móveis e necessidade de manutenção. A Figura 3A ilustra esquematicamente a constituição de um TEG, sendo majoritariamente produzido por semicondutores do tipo *n* e *p* ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo, entre duas placas de cerâmica. Quando é aplicada uma diferença de temperatura, a maioria dos portadores migra da extremidade quente para a fria, sendo gerada uma tensão termoelétrica. O desempenho de um TEG depende da

diferença de temperatura entre as extremidades quente e frio, do desempenho dos materiais e da configuração e disposição dos pilares termoelétricos. Genericamente refere-se que a tensão de saída gerada (V_{out}) por um TEG segue a seguinte relação:

$$V_{out} = - \sum_{i=1}^n S_i (T_Q - T_f) \quad (7)$$

sendo S_i o coeficiente de Seebeck do material que constitui cada pilar do termoelétrico e T_Q e T_f a temperatura na parte quente e fria respectivamente.

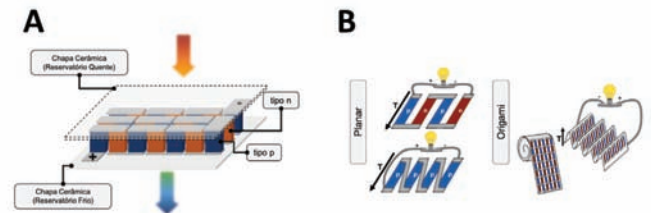


Figura 3 - A. Um módulo termoelétrico é constituído por elementos termoelétricos positivos (tipo p, azul) e negativos (tipo n, laranja), ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo, condutores elétricos (cinza, a ligarem os diferentes elementos) e placas termicamente condutoras e eletricamente isolantes (a servirem de base aos condutores elétricos). B. Diferentes rearranjos dos dispositivos termoelétricos encontrados na literatura.

Perdas devido à dissipação de calor são inevitáveis em diversas aplicações, aumentando assim a potencialidade de utilização destes micro-nano-geradores na redução do custo energético, por exemplo, em processos industriais. No entanto, a termoelectricidade enfrenta várias barreiras que precisam ser superadas para que estes dispositivos possam ser utilizados na captação de energia de forma eficiente, como por exemplo baixa abundância e toxicidade dos elementos químicos presentes nos materiais termoelétricos, além da necessidade de melhorar a sua eficiência na conversão de energia térmica em elétrica. A eficiência do gerador (η) é calculada através da razão entre a potência fornecida à carga e o fluxo de calor líquido. Como todos os motores térmicos, este deve obedecer às leis da termodinâmica e, por isso, é limitado pela eficiência de Carnot (η_C). Essa eficiência é determinada pela razão entre a diferença de temperatura (entre a fonte de calor e o dissipador de calor) e a temperatura da fonte de calor [2]:

$$\eta_C = \frac{\Delta T}{T_Q} = \frac{T_Q - T_f}{T_f} = 1 - \frac{T_f}{T_Q} \quad (8)$$

No caso do sistema termoelétrico, a eficiência real de qualquer dispositivo é frequentemente dada como uma percentagem da eficiência de Carnot, de acordo com a seguinte equação contendo a figura de mérito zT :

$$\eta = \eta_C \frac{\sqrt{1+zT}-1}{\sqrt{1+zT} + \frac{T_f}{T_Q}} \quad (9)$$

Os dispositivos termoelétricos atualmente utilizados comercialmente em aplicações de baixa potência são baseados em materiais semicondutores termoelétricos e possuem uma eficiência de Carnot de cerca de 10 %, com um valor de zT em torno de 1 [1]. Para além da otimização

dos materiais termoelétricos (zT), a geometria do dispositivo também é uma questão importante. Nas Fig. 3A e 3B são apresentadas diferentes configurações/geometrias dos dispositivos termoelétricos, alterando a disposição dos pilares termoelétricos e a direção do fluxo de calor através do dispositivo. Configurações como vertical, planar, radial e origami podem ser observadas.

4. Aplicações

Atualmente, existem inúmeras aplicações para os geradores termoelétricos, desde a indústria automóvel, passando pela vigilância e segurança militar, biomedicina, agricultura e até mesmo para aplicações remotas como exploração espacial. Na verdade, estes dispositivos são bastante interessantes para aplicações em sítios remotos ou de difícil acesso devido à sua condição de operação quase perpétua. Historicamente, a utilização de geradores termoelétricos remete-nos para as décadas de 1960 e 1970. Os primeiros materiais termoelétricos foram inicialmente aplicados no setor militar, operando num regime de temperaturas próximas dos 190 K. Essas temperaturas eram necessárias para o funcionamento de sensores em sistemas de imagem infravermelho para mísseis guiados por calor e sistemas de visão noturna. Numa área diferente, termoelétricos à base de Ge-Si, também conhecidos como geradores termoelétricos de radioisótopos (RTG), foram incorporados em sondas espaciais com o objetivo de converter o calor proveniente da fissão nuclear em eletricidade utilizada para alimentar as sondas (Fig. 4). Estes RTG foram projetados para operar em altas temperaturas, permitindo uma conversão do calor em energia elétrica eficiente e garantindo assim, a autonomia energética das sondas em missões espaciais de longa duração.

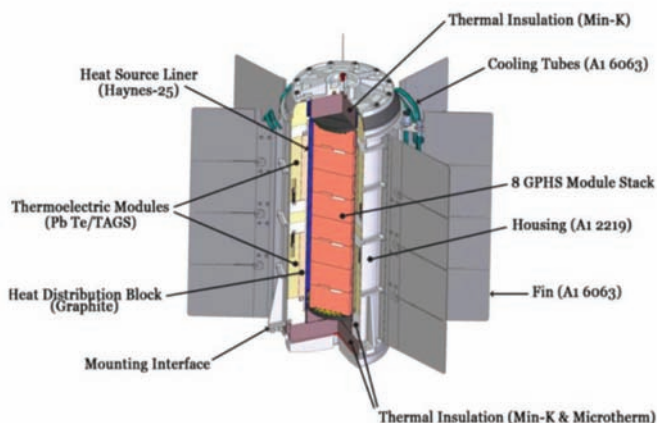


Figura 4 - Ilustração de um gerador termoelétrico de radioisótopo (RTG) [4].

Adicionalmente, diversas estações meteorológicas localizadas em ambientes remotos/extremos adotaram geradores termoelétricos para suprimir as suas necessidades energéticas, baseando-se no mesmo princípio utilizado nas sondas espaciais. A pioneira neste sentido foi a estação meteorológica da Ilha Axel Heiberg, no noroeste canadiano, em 1961 [1,4]. Este avanço marcou historicamente a conversão prática de energia termoelétrica, sendo considerado o primeiro dispositivo funcional neste campo. O material termoelétrico utilizado foi o telureto de chumbo alimentado

pelo calor gerado por uma fonte de estrôncio. O dispositivo fornecia uma potência constante de 5 W. Nos anos seguintes, outros dispositivos termoelétricos semelhantes foram instalados em estações meteorológicas localizadas no Ártico e na Antártida, permitindo a colheita contínua de informações meteorológicas. Outro exemplo bastante conhecido da aplicação de geradores termoelétricos é no setor automóvel. O grupo da BMW encontra-se envolvido em diversos projetos de investigação no sentido de recuperar a energia térmica dissipada de forma energeticamente mais eficiente. Como exemplo, aproveitar a energia libertada sob a forma de calor pelo sistema de exaustão de gases para gerar/converter em energia elétrica e, assim, reduzir o consumo de combustível e as emissões de gases do tubo de escape [4].

Graças aos avanços na nanotecnologia no desenvolvimento de novas técnicas de fabricação de materiais, como fotolitografia e deposição (como por exemplo pulverização catódica), é agora possível criar geradores termoelétricos em escala micro/nano, conhecidos como micro/nano-geradores. Esses dispositivos podem ser projetados com diversas geometrias e utilizam técnicas de fabricação inovadoras. Além das dimensões reduzidas, o avanço da tecnologia tem concentrado bastante atenção na escalabilidade e no baixo custo na produção de dispositivos termoelétricos. A capacidade de escalabilidade refere-se à capacidade de aumentar a produção dos dispositivos termoelétricos de forma eficiente, atendendo à crescente procura por estes dispositivos em diversas aplicações. Assim técnicas de impressão como a serigrafia têm atraído cada vez mais investidores no mundo empresarial. Essa técnica de impressão permite a deposição precisa de materiais termoelétricos em diferentes substratos, possibilitando a fabricação em massa e com baixo custo [5,6]. No nosso grupo de investigação, no Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto IFIMUP, estão a ser desenvolvidos dispositivos termoelétricos flexíveis a partir da mistura entre um polímero isolador e materiais inorgânicos termoelétricos [5,6]. Estes filmes impressos têm vindo a ser utilizados recentemente para aplicação aeroespacial através de um financiamento europeu [6]. Este projeto europeu, denominado *WiPTherm*, conta com uma equipa multidisciplinar com o objetivo predominante de desenvolver um sistema inovador de transferência de energia sem fio, através de um laser, e um gerador plasmónico foto-termoelétrico, denominado, HPTP. O estudo de caso neste projeto é integrar o HPTP em um CubeSat (nano satélite) de modo a fornecer energia para efetuar o carregamento das suas baterias a longas distâncias. Estes dispositivos são adequados para implantação espacial, operando em condições severas e extremas (ver Figura 5). Ao direcionar um laser com comprimento de onda em torno dos 1500 nm para o centro do dispositivo termoelétrico, é gerado um gradiente de temperatura do interior para o exterior, que possibilitará a geração de energia suficiente para suprimir as necessidades energéticas do nano satélite. Ao oferecer uma alternativa aos painéis fotovoltaicos, a tecnologia do dispositivo termoelétrico abre caminho para a exploração espacial em locais remotos. Isso representa

uma solução energética única e viabiliza o avanço nas missões espaciais para áreas de difícil acesso.

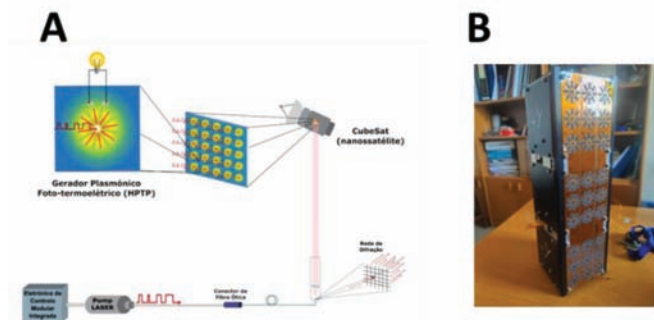


Figura 5 - A. Conceito do projeto europeu WiPTherm. B. Protótipo desenvolvido para o projeto WiPTherm, com vista a carregar um CubeSat de 3 unidades.

Considerações Finais

Atualmente, a União Europeia definiu como objetivo a redução das emissões de efeito de estufa em 80 % e 95 % até 2050. A necessidade de criar soluções energéticas mais eficientes nunca foi tão urgente e de extrema importância. Sistemas de colheita de energia entram nesta vanguarda devido à necessidade de alimentar ecossistemas de dispositivos em crescimento exponencial devido à era da “Internet das Coisas”. Casas inteligentes, Indústria 4.0, assistência médica inteligente nunca foi uma realidade tão próxima como atualmente. Materiais inovadores são necessários para converter eficientemente a energia ambiental em eletricidade através dos vários mecanismos físicos existentes. O grande desafio nestas áreas remete-nos para a sustentabilidade dos materiais utilizados em dispositivos de colheita de energia, nomeadamente para a dificuldade de sintetizar materiais de modo eficiente e com reduzido impacto para o ambiente.

Assim, atualmente, a principal missão na investigação em geradores termoelétricos encontra-se centrada na exploração de diferentes estratégias que englobam materiais avançados e metodologias inovadoras que permitirão a produção de dispositivos mais eficientes capazes de converter energia térmica em eletricidade, nunca esquecendo a sustentabilidade.

Agradecimentos

Gostaríamos de aproveitar esta oportunidade para expressar o nosso sincero agradecimento a todos aqueles que participaram direta ou indiretamente nos projetos relacionados a este tópico nomeadamente: Dra Clara Pereira (REQUIMTE-LAQV), Dra Armandina Lopes (IFIMUP), Dr Fernando Pereira (LSRE-LCM), Dra Joana Fonseca (CeNTi), Dr. Luís Goncalves (CMEMS-UMINHO), Dra Eliana Viera (CMEMS-UMINHO), e aos alunos Ana Rita Sousa, Inês Figueiredo, Inês Ornelas, Isabel Jordão, João Magalhães, Mariana Ramos, Miguel Almeida, Miguel Rosmaninho, Pedro Resende, Rui Carvalho e Sofia Ferreira Teixeira. Um agradecimento também ao programa FET-Open

do Horizonte 2020 da União Europeia pelo financiamento concedido ao projeto WiPTherm, conforme acordo de concessão n.º 863307 ([link: https://wip-therm.eu](https://wip-therm.eu)), à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e ao Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP) pelos projetos UIDB/04968/2020 e UIDP/04968/2020.

Referências

- [1] A.L. Pires, et al. “Recent Advances in Functional Thermoelectric Materials for Printed Electronics” in *Thin Film and Flexible Thermoelectric Generators, Devices and Sensors*, Book Chapter, Springer Nature, 2021, 79-122.
- [2] Ranjan Kumar and Ranber Singh, “*Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*” Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Elsevier, 2021.
- [3] B. Hinterleitner, et al. “Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy”, *Nature*, 2019, 576, 85-90.
- [4] Jaziri N., et al. “A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications” *Energy Reports*, 2020, 6, 7, 264-287.
- [5] A.L. Pires, et al. “Printed Flexible μ -Thermoelectric Device Based on Hybrid Bi₂Te₃/PVA composites” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11, 9, 8969-8981.
- [6] M.M. Maia, et al. “A Photothermoelectric Twist to Wireless Energy Transfer: Radial Flexible Thermoelectric Device Powered by a High-Power Laser Beam” *Advanced Materials Technologies*, 2023. 2202104. 1015-1018 (2003).



Ana Pires, licenciada em Engenharia de Materiais pela Universidade de Aveiro, em 2012. Obteve o seu doutoramento em Física em 2019 no Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP-FCUP). Atualmente é investigadora da Universidade do Porto sendo o seu trabalho centrado em materiais funcionais para aplicação energética.



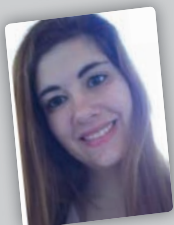
Rui Costa, mestre em Engenharia Física pela Universidade do Porto em 2016. Obteve o grau de doutor em Física no programa doutoral MAP-fis na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em 2021. É atualmente investigador no Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP) trabalhando no desenvolvimento de (nano)materiais e sistemas/dispositivos de produção/conversão/armazenamento de energia em diversos tipos de substratos flexíveis (têxteis, plásticos).



Margarida Maia, estudante de doutoramento em Física no programa MAP-fis na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, onde também concluiu o Mestrado Integrado em Engenharia Física em 2018. Desde que ingressou no Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP) em 2016, o seu trabalho é focado no desenvolvimento de materiais e dispositivos para colheita de energia, e mais recentemente em sistemas de transferência de energia sem fios, baseados em dispositivos termoelétricos.



André Pereira, licenciado em Física pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). Doutorou-se em 2010 pela mesma instituição (FCUP). Atualmente é professor auxiliar no departamento de Física e Astronomia da FCUP. As suas áreas principais de investigação estão correlacionadas com a produção de energia dissipada (térmica, mecânica ou magnética) e na área da acumulação de energia em sistemas de supercondensadores para os mais diversos sectores, têxtil, eletrónica plástica ou sistemas rígidos. Recorre à nanotecnologia para melhorar a eficiência quer em sistemas impressos quer por métodos mais avançados como vaporização física dos materiais. Tem participado em diversos projetos de investigação relacionados com energia, assim como em divulgação científica do mesmo tópico a nível mundial.



Mariana Rocha, licenciada e mestre em Química pela Universidade do Porto em 2010 e 2011 respetivamente. Obteve o grau de doutor em Química Sustentável na área de Nanomateriais em 2018. É atualmente investigadora no Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP) estando focada no desenvolvimento de nanomateriais e sua aplicação em dispositivos/sensores.

Nanogeradores triboelétricos

Carlos Callaty¹, Cátia Rodrigues¹, André Pereira¹, João Ventura¹

¹ Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica (IFIMUP), Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal

joventur@fc.up.pt

Resumo

Devido ao aquecimento global e à atual crise energética, o mundo enfrenta o desafio de encontrar novas fontes de energia limpa e renovável que conduzam à redução das emissões de dióxido de carbono. Das fontes de energia atualmente em investigação, os nanogeradores triboelétricos são transdutores que convertem, com grande eficiência, energia mecânica em energia elétrica para, entre outros, alimentar dispositivos da *Internet* das Coisas ou recolher a energia das ondas do mar. Neste artigo será apresentada uma visão geral do funcionamento e modos de operação dos nanogeradores triboelétricos, assim como estratégias de otimização e potenciais aplicações à pequena e grande escala.

1. Introdução

Ao longo do último século, houve um aumento drástico das emissões de dióxido de carbono relacionado com o consumo excessivo de energia proveniente de combustíveis fósseis [1], [2]. Para reduzir as emissões de dióxido de carbono, mas simultaneamente suportar o aumento continuado do consumo de energia, é urgente encontrar novas tecnologias verdes que possam conduzir a um mundo neutro em carbono. Para além dos painéis fotovoltaicos e das turbinas eólicas que recolhem energia do sol e do vento respetivamente, outras fontes de energia limpa estão a ser desenvolvidas. Entre elas, os nanogeradores piezoelétricos ou triboelétricos são capazes de converter energia cinética em energia elétrica. Dada a sua novidade e aplicabilidade, este artigo focar-se-á em rever a física e aplicações por detrás dos nanogeradores triboelétricos (*triboelectric nanogenerators* ou TENGs, em inglês). Os TENGs funcionam utilizando uma combinação do efeito triboelétrico - um efeito semelhante ao dos "choques eletrostáticos" - e da indução eletrostática para gerar energia elétrica. O efeito triboelétrico é conhecido há milhares de anos e consiste na formação de cargas eletrostáticas quando dois materiais isoladores elétricos são friccionados ou entram em contacto [3]. Isto ocorre porque no processo de contacto/fricção os materiais equilibram o seu potencial eletroquímico e, quando afastados, o equilíbrio é quebrado e os mesmos

tendem para a neutralidade de carga. No entanto, como são isoladores, estes materiais retêm as cargas transferidas durante muito tempo (desde horas até meses), deixando por isso um material carregado positivamente e outro negativamente [3]. Até recentemente este efeito era indesejado. Por exemplo, a fricção do ar em aviões causa a acumulação de cargas eletrostáticas, interferindo com as comunicações das aeronaves [3]. No entanto, em 2012, o grupo de Z. L. Wang desenvolveu o primeiro TENG capaz de converter energia mecânica aleatória em potência elétrica [4]. Desde então, vários estudos têm vindo a ser desenvolvidos para otimizar o desempenho dos TENGs através do melhoramento dos materiais triboelétricos ou do seu modo de funcionamento, tendo já sido demonstrada a utilidade dos TENGs num grande número de aplicações.

2. Modos de funcionamento

Existem quatro modos de funcionamento para os TENGs: contacto-separação [5], deslizamento [6], eletrodo único [7] e camada de movimento livre [6]. Os modos fundamentais são os de contacto-separação e deslizamento, enquanto que os outros dois podem ser explicados baseados nos primeiros. Os TENGs, nos modos fundamentais, são compostos por dois eletrodos e um ou dois materiais dielétricos, dependendo se o contacto for realizado entre um material dielétrico e um metal ou entre dois materiais dielétricos. Inicialmente os eletrodos e materiais triboelétricos estão neutros em termos de carga e em equilíbrio [Figura 1(a)] [8]. Ao haver contacto e separação ou fricção entre materiais (no modo de deslizamento), os materiais triboelétricos transferem carga entre eles, ficando a superfície dos materiais carregadas, uma positiva e a outra negativamente [Figura 1(b)] [8]. Nesta altura, entra-se num ciclo em que existem dois equilíbrios.

Focando-nos no modo contacto-separação, um dos equilíbrios ocorre quando os materiais triboelétricos entram em contacto, uma vez que as cargas opostas na superfície de cada um se cancelam, resultando numa carga global nula, forçando os eletrodos a também se neutralizarem em termos de carga [Figura 1(b)] [8]. O ou-

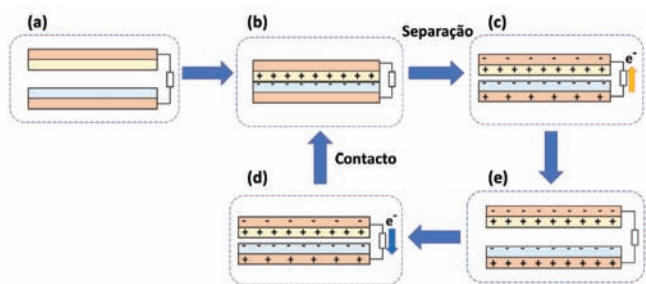


Figura 1 - Ciclo de funcionamento do TENG de contacto-separação.

tro equilíbrio ocorre quando ambos os pares eléctrodo/materiais triboelétricos estão afastados entre si e as cargas dos materiais triboelétricos induzem cargas opostas nos eléctrodo em contacto [Figura 1(e)] [8]. Entre estes dois estados, electrões circulam entre os eléctrodo para passar dum equilíbrio para o outro ciclicamente [Figura 1(c),(d)]. Esta movimentação de electrões, quando os materiais se aproximam, produz picos de contacto e quando se afastam produz picos de separação (Figura 2).

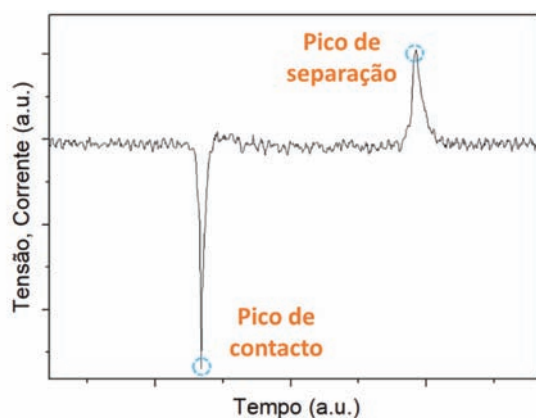


Figura 2 - Exemplo de picos de contacto e separação de tensão ou corrente eléctrica num dado tempo para o TENG de contacto-separação.

O modelo de Niu et al. [5] caracterizou o TENG de contacto-separação como um condensador de placas paralelas, assumindo que a área do TENG é muito superior à distância entre eléctrodo. Assim é possível obter o campo eléctrico em ambos os materiais triboelétricos e no espaço de ar entre materiais, obtendo-se a relação V-Q-x que governa a energia gerada pelo TENG:

$$V = -\frac{Q}{A\epsilon_0} \left(\frac{d_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\epsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0}, \quad (1)$$

onde Q é a carga nos eléctrodo, A é a área do TENG, σ é a densidade de superfície de carga, d_1 e d_2 são as espessuras dos materiais triboelétricos e ϵ_{r1} e ϵ_{r2} as respectivas permitividades relativas. O parâmetro $x(t)$ é a distância (variável com o tempo) entre materiais triboelétricos.

3. Materiais: tendências de carga e métodos para os modificar

Existe uma vasta gama de materiais triboelétricos que podem ser organizados de acordo com a sua tendência para carregar mais positiva ou negativamente (Figura 3). Para maximizar o efeito triboelétrico, o ideal é ter dois materiais com forte tendência de carga oposta, maximizando a diferença de carga entre superfícies. O nylon e a sílica são exemplos de materiais de forte tendência positiva, enquanto o polidimetilsiloxano (PDMS) e o politetrafluoretileno (PTFE) são materiais com forte tendência negativa (Figura 3). O PDMS é um material muito atrativo apesar de não ter uma tendência tão negativa como o PTFE porque não é tóxico, é fácil de fazer, barato e é fácil de melhorar o seu desempenho devido à facilidade em implementar padrões na superfície para aumentar a superfície de contacto [9]–[11]. Também é possível misturar nanopartículas no processo de fabrico do PDMS para aumentar a capacidade de reter carga (aumentando a permitividade relativa do compósito) e desta forma aumentar o desempenho do TENG [11]. Contudo, é sempre necessário otimizar a concentração de nanopartículas utilizada, uma vez que o seu excesso conduz à diminuição da área de contacto e do desempenho do TENG [11]. Um outro exemplo interessante é o da inclusão de poros de ar micrométricos no PDMS de forma a aumentar a sua compressibilidade e a superfície de contacto entre materiais triboelétricos. Os métodos descritos anteriormente podem ser utilizados com outros materiais e podem ser combinados para obter um melhor desempenho do TENG. De notar também que já se encontram desenvolvidos métodos numéricos que permitem otimizar as concentrações de nanopartículas, tamanhos dos poros ou padrões superficiais dos materiais, com o objetivo de economizar tempo e recursos na fabricação de TENGs [12]–[14]. A modificação e otimização dos materiais também permite desenvolver TENGs que operam em condições extremas [por exemplo, altas temperaturas (acima de 100 °C), elevada humidade ou pressão [15]–[17].

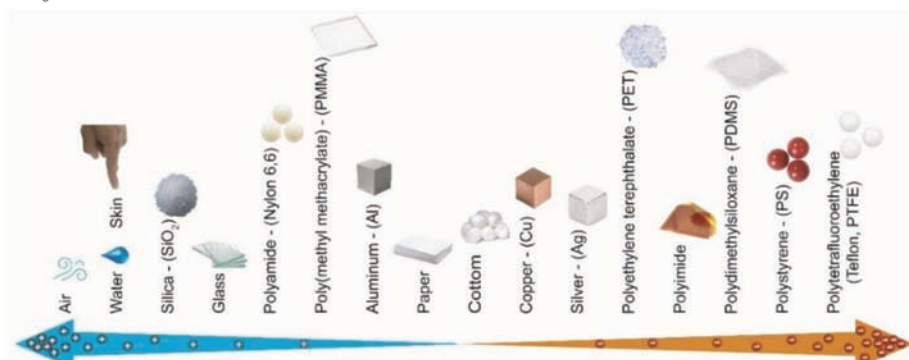


Figura 3 - Ordenamento dos materiais de acordo com as suas tendências positivas e negativas de acumulação de carga [8].

4. Aplicações: da *Internet das Coisas* à energia azul

Com base nos quatro modos de funcionamento, vários TENGs têm vindo a ser desenvolvidos para coletar diferentes tipos de energia para inúmeras aplicações [18], uma vez que este tipo de dispositivos constitui uma fonte de energia limpa, tem baixo custo de produção e não precisa de grande manutenção. Estes nanogeradores podem funcionar por exemplo, como fontes de energia para alimentar dispositivos eletrônicos de baixa potência [19], [20] ou como sensores auto-alimentados [21], [22].

Recentemente os nanogeradores triboelétricos têm demonstrado enorme potencial para serem incorporados em boias flutuantes no mar [8], [23]. Em vez de dependerem de painéis fotovoltaicos, cujo desempenho depende da posição do flutuador, que varia com o balançar com as ondas, e da exposição solar, os TENGs podem ser inseridos dentro do flutuador [Figura 4(a)], resistindo à corrosão do mar, e produzir energia durante o dia e a noite. Os nanogeradores triboelétricos também podem ser utilizados para monitorizar a saúde humana ao coletar energia do movimento humano, como por exemplo em sapatos [Figura 4(b)] [24], [25]. Os TENGs também podem ser hibridizados com outras tecnologias, como por exemplo com nanogeradores piezoelétricos ou eletromagnéticos, para mitigar o seu problema de gerar baixas correntes [Figura 4(b)].

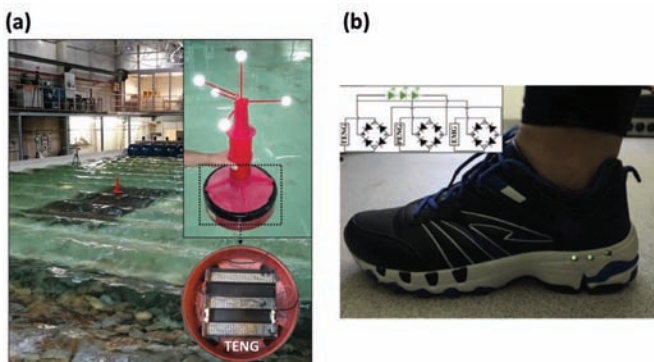


Figura 4 - (a) Teste dum TENG inserido numa boia num tanque de ondas [23]. (b) Sapato com um TENG, e nanogerador piezoelétrico-eletromagnético capaz de gerar energia com o andar do ser humano [24].

5. Conclusão

Os TENGs têm mostrado elevado potencial para aplicações na coleta de energia do mar, movimento humano e para produzir sensores auto-alimentados, com vários esforços a serem realizados para otimizar o seu desempenho e dos materiais constituintes, assim como adaptá-lo a condições adversas específicas.

Referências

- [1] M. W. Jones et al., "National contributions to climate change due to historical emissions of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide since 1850," *Sci. data*, vol. 10, no. 1, p. 155, 2023, doi: 10.1038/s41597-023-02041-1.
- [2] T. Ahmad and D. Zhang, "A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far," *Energy Reports*, vol. 6, no. November, pp. 1973-1991, 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.07.020.
- [3] C. Zhang and Z. L. Wang, S. Niu, and Y. Zi, *Triboelectric Nanogenerators, 1st ed. Springer Cham*, 2016.
- [4] F. R. Fan, Z. Q. Tian, and Z. Lin Wang, "Flexible triboelectric generator," *Nano Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 328-334, 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.01.004.
- [5] S. Niu et al., "Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 3576-3583, 2013, doi: 10.1039/c3ee42571a.
- [6] S. Niu and Z. L. Wang, "Theoretical systems of triboelectric nanogenerators," *Nano Energy*, vol. 14, pp. 161-192, 2014, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.11.034.
- [7] S. Niu et al., "Theoretical investigation and structural optimization of single-electrode triboelectric nanogenerators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 3332-3340, 2014, doi: 10.1002/adfm.201303799.
- [8] C. Rodrigues et al., "Emerging triboelectric nanogenerators for ocean wave energy harvesting: State of the art and future perspectives," *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 9, pp. 2657-2683, 2020, doi: 10.1039/d0ee01258k.
- [9] J. W. Lee, B. U. Ye, and J. M. Baik, "Research Update: Recent progress in the development of effective dielectrics for high-output triboelectric nanogenerator," *APL Mater.*, vol. 5, no. 7, 2017, doi: 10.1063/1.4979306.
- [10] H. Wang, J. Cheng, Z. Wang, L. Ji, and Z. L. Wang, "Triboelectric nanogenerators for human-health care," *Sci. Bull.*, vol. 66, no. 5, pp. 490-511, 2021, doi: 10.1016/j.scib.2020.10.002.
- [11] J. Chen et al., "Enhancing Performance of Triboelectric Nanogenerator by Filling High Dielectric Nanoparticles into Sponge PDMS Film," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 1, pp. 736-744, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b09907.
- [12] S. Hasan, A. Z. Kouzani, S. Adams, J. Long, and M. A. P. Mahmud, "Comparative study on the contact-separation mode triboelectric nanogenerator," *J. Electrostat.*, vol. 116, no. February, p. 103685, 2022, doi: 10.1016/j.elstat.2022.103685.
- [13] J. Chen, J. Wang, W. Xuan, S. Dong, and J. Luo, "Universal triboelectric nanogenerator simulation based on dynamic finite element method model," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 17, pp. 1-14, 2020, doi: 10.3390/s20174838.
- [14] C. Callaty, I. Gonçalves C. Rodrigues, and J. Ventura, "Modeling the performance of contact-separation triboelectric nano-generators."
- [15] R. Wen, J. Guo, A. Yu, J. Zhai, and Z. Lin Wang, "Humidity-Resistive Triboelectric Nanogenerator Fabricated Using Metal Organic Framework Composite," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 20, 2019, doi: 10.1002/adfm.201807655.

- [16] Q. Zhou et al., "High humidity- and contamination-resistant triboelectric nanogenerator with superhydrophobic interface," *Nano Energy*, vol. 57, no. January, pp. 903-910, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.12.091.
- [17] C. Rodrigues et al., "Triboelectric energy harvesting in harsh conditions: Temperature and pressure effects in methane and crude oil environments," *Nano Energy*, vol. 72, no. March, 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104682.
- [18] Z. L. Wang, "On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators," *Matter. Today*, vol. 20, no. 2, pp. 74-82, 2017, doi: 10.1016/j.mattod.2016.12.001.
- [19] S. Wang, L. Lin, and Z. L. Wang, "Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 6339-6346, 2012, doi: 10.1021/nl303573d.
- [20] X. Pu et al., "A self-charging power unit by integration of a textile triboelectric nanogenerator and a flexible lithium-ion battery for wearable electronics," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 15, pp. 2472-2478, 2015, doi: 10.1002/adma.201500311.
- [21] Z.L. Wang, *Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors*, *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 9533-9557, 2013, doi: 10.1021/nn404614z7
- [22] Y. Wang, Y. Yang, and Z. L. Wang, "Triboelectric nanogenerators as flexible power sources," *npj Flex. Electron.*, vol. 1, no. 1, pp. 1-9, 2017, doi: 10.1038/s41528-017-0007-8.
- [23] C. Rodrigues et al., "Integrated study of triboelectric nanogenerator for ocean wave energy harvesting: Performance assessment in realistic sea conditions," *Nano Energy*, vol. 84, no. November 2020, p. 105890, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105890.
- [24] C. Rodrigues, A. Gomes, A. Ghosh, A. Pereira, and J. Ventura, "Power-generating footwear based on a triboelectric-electromagnetic-piezoelectric hybrid nanogenerator," *Nano Energy*, vol. 62, no. January, pp. 660-666, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.05.063.
- [25] D. G. Dassanayaka, T. M. Alves, N. D. Wanasekara, I. G. Dharmasena, and J. Ventura, "Recent Progresses in Wearable Triboelectric Nanogenerators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 44, 2022, doi: 10.1002/adfm.202205438.



Carlos Miguel Callaty Garcia, é aluno no Programa Doutoral em Engenharia Física na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, tendo sido licenciado e concluído o mestrado em engenharia física na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. O seu trabalho está focado em nanogeradores triboelétricos de contacto e separação e como os mesmos reagem às condições do meio ambiente onde se encontram.



Cátia Rodrigues, é aluna no Programa Doutoral em Física na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e tem-se especializado na produção e desenvolvimento de nanogeradores triboelétricos para operarem em condições adversas e remotas. Atualmente também trabalha na empresa inanoEnergy, onde projeta e desenvolve novas soluções para a Internet das Coisas e captação de energia.



André Pereira, é Professor Auxiliar na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto no Departamento de Física e Astronomia e recebeu o seu Ph.D. em Física pela Faculdade de Ciências da Universidade de Porto em 2010. Desde 2015 tem desenvolvido investigação com foco na inovação de dispositivos de energia flexíveis e versáteis, particularmente no campo da colheita de energia, armazenamento ou transferência de energia. Além disso, continua a trabalhar em magnetismo e física quântica particularmente em materiais com forte correlação entre spin e rede, nanopartículas magnéticas, materiais magnetostriativos e mais recentemente em sistemas topológicos na área de física quântica.



João Ventura, obteve o seu doutoramento em Física pela Universidade do Porto (UP) em 2006. É atualmente Investigador Principal na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Vice-Diretor do CEMUP-MNTEC e Vice-Presidente do IFIMUP. Os seus interesses de investigação incluem nanomateriais para recolha de energia, nanogeradores triboelétricos e nanoeletrónica neuromórfica. É autor de mais de 190 publicações científicas.

Células fotoelectroquímicas para a separação solar da água e a produção de hidrogénio verde

Sofia Gonçalves¹, João Pedro Freitas¹, Arlete Apolinário^{1*}

¹ Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica, Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal

* arlete.apolinario@fc.up.pt

1. Introdução

O funcionamento adequado da sociedade nos dias de hoje depende de energia. À medida que a população aumenta, o consumo de energia também cresce devido às necessidades em constante expansão, especialmente devido ao avanço tecnológico do estilo de vida. Os recursos energéticos primários atuais, como o carvão, gás natural e petróleo, estão quase esgotados, estima-se que estes tenham uma duração de 139, 49 e 54 anos, respetivamente. [1, 2] Além disso, os combustíveis fósseis são as principais fontes emissoras de gases de efeito estufa (GEE), causadores do aquecimento global e poluição. [3] O aquecimento global é o causador das alterações climáticas. O aquecimento para além dos 1,5 °C pode levar consequências catastróficas. [4-6]

Neste contexto, é imperativo encontrar soluções a longo prazo e uma delas é o uso de energia proveniente de fontes renováveis, como a solar, eólica, geotérmica, biomassa e hídrica. De todas estas fontes, a energia solar é a que mais se destaca por estar amplamente disponível. Na verdade, a energia solar fornecida em uma hora (432×10^{18} J) é quase suficiente para cobrir a necessidade energética anual (575×10^{18} J). A energia solar pode ser captada e convertida em energia elétrica por meio de uma célula fotovoltaica, ou então pode ser utilizada na produção de combustíveis, como hidrogénio verde, através das células fotoelectroquímicas (PEC). [7]

A obrigatoriedade do uso de energias renováveis impulsionou a investigação para tornar o hidrogénio o combustível "amigo do ambiente". Este combustível pode ser obtido através da separação fotocatalítica da água. A geração de hidrogénio por fotocatalise é livre de poluentes, não produz carbono na combustão e pode produzir alto conteúdo energético usando recursos naturais como água e luz, ambos limpos, abundantes e renováveis. O hidrogénio é agora amplamente reconhecido como a melhor alternativa para enfrentar os problemas de exaustão dos

combustíveis fósseis, poluição e impacto nas mudanças climáticas.

A agenda 2030 da ONU para o Desenvolvimento Sustentável [8] inclui uma estratégia para fornecer energia de baixo custo e ecológica. O "Green Deal" da Comissão Europeia tem como objetivo uma Europa neutra em termos climáticos até 2050, com uma estratégia específica para o hidrogénio [9]. Adicionalmente, a Estratégia Nacional para o Hidrogénio (EN-H2) estabelece metas para atingir neutralidade na emissão de carbono até 2050 [10].

2. Hidrogénio

O gás hidrogénio foi observado pela primeira vez em 1520 por Theophrastus von Hohenheim, quando este documentou um gás que ascendia através da dissolução de metais em ácido sulfúrico.

Historicamente, o hidrogénio tem sido utilizado em variadas aplicações: como o Zepelim transatlântico Hindenburg; a bomba de hidrogénio; veículos movidos a hidrogénio com motor de combustão interna usando hidrogénio como combustível ("motor Erren"); e células de combustível usadas em missões espaciais. Atualmente, o hidrogénio é usado principalmente em processos industriais, como a síntese de ureia através da amônia para produção de fertilizantes e refinamento de petróleo [11]. Recentemente, veículos movidos com células de combustível alimentadas por hidrogénio têm recebido atenção, juntamente com os combustíveis sintéticos (e-fuels), produzidos pela combinação de hidrogénio, CO₂ e eletricidade [12]. O hidrogénio passou a receber grande atenção na indústria de energia, devido à viabilidade de produção, armazenamento e geração de energia elétrica sem emissão de GEE. No entanto, a utilização de hidrogénio como fonte de energia também tem as suas contrapartidas. Por ser o menor e mais leve elemento da Terra, o armazenamento e o transporte podem representar um desafio, pois a densidade de volume é extremamente baixa. Assim sendo, o hidrogénio tem de ser comprimido ou liquefeito. Transportar

hidrogénio no estado gasoso implica que este seja comprimido a pressões entre 200 bar e 800 bar para ter uma energia por volume comparável com outros combustíveis. O hidrogénio também pode ser transportado no estado líquido e para isso tem de sofrer o processo de liquefação que oferece maior energia por volume. Neste processo o hidrogénio tem de ser arrefecido a uma temperatura criogénica de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto, este processo consome cerca de 30 % da energia do hidrogénio e é muito dispendioso. Isto torna difícil, por exemplo, armazenar hidrogénio suficiente num veículo para que este possa percorrer a mesma distância que um veículo movido a gasolina. Outra solução para o problema do transporte consiste em criar híbridos de hidrogénio com outros compostos.

3. Produção de Hidrogénio

Atualmente, cerca de 95 % do hidrogénio produzido deriva de combustíveis fósseis (o chamado hidrogénio cinza, ver Figura 1), principalmente por reforma a vapor do metano ou gaseificação de carvão, contribuindo para uma estimativa de 21,9 toneladas métricas de emissões de GEE [13]. Com o objetivo de reduzir as emissões de carbono, esses métodos podem ser combinados com dispositivos de captura e armazenamento de carbono para diminuir as emissões de CO_2 (hidrogénio azul, Figura 1). No entanto, o hidrogénio cinza e azul continuam a depender de recursos finitos, que estão altamente expostos às flutuações dos preços dos combustíveis fósseis e dependentes dos altos preços dos dispositivos de captura e armazenamento de carbono. O hidrogénio turquesa e verde são as únicas abordagens com zero emissões de GEE. O hidrogénio turquesa (Figura 1) é produzido pela pirólise (ou decomposição) do metano. Ao contrário da reforma a vapor do metano, a pirólise consiste na decomposição térmica do metano em hidrogénio e carbono sólido. O hidrogénio pode então ser armazenado ou transportado para gerar eletricidade, enquanto o carbono sólido integra o mercado existente, proporcionando um lucro adicional. No entanto, as altas temperaturas ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18] e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14]) necessárias para realizar a reação de decomposição, associado aos custos elevados, deixa lugar para melhorias significativas em relação a esta técnica.

Côr	Hidrogénio Cinzento	Hidrogénio Azul	Hidrogénio Turquesa	Hidrogénio Verde
Processo	- Reforma a Vapor - Gaseificação	- Reforma a Vapor - Gaseificação com captura de carbono (85-95%)	- Pirólise	- Eletrólise
Fonte	Metano Carvão	Metano Carvão	Metano	Electricidade Renovável

Figura 1 - Principais cores do hidrogénio.

Finalmente, o hidrogénio verde (Figura 1) é proveniente do processo da eletrólise da água. A água, que representa 71% da superfície da Terra, é composta por dois átomos de hidrogénio ligados a um átomo de oxigénio, tornando-a a molécula mais adequada para extrair hidrogénio. Na reação de eletrólise da água são produzidos hidrogénio e oxigénio completamente sustentáveis. A

energia precisa ser fornecida para separar as moléculas de água, tornando esta uma reação endotérmica. Portanto, um potencial proveniente de fontes renováveis (por exemplo, eólica, solar, etc.) deve ser fornecido para que a reação ocorra. A separação da água geralmente é realizada por eletrolisadores usando energia de fontes renováveis, como painéis fotovoltaicos (PV) (essa estratégia é chamada de PV-E). Além da energia que é necessária fornecer, os módulos PV-E empregam um grande número de materiais e espaço com longos cabos de ligação para conectar os painéis fotovoltaicos aos eletrolisadores.

Uma tecnologia alternativa e muito promissora para gerar o hidrogénio verde é a célula fotoeletroquímica (PEC, do inglês, *Photoelectrochemical*). As células PEC permitem a produção local de hidrogénio verde pela separação da água através da luz directa do sol, sem necessidade de recorrer a um elemento externo (PV), tratando-se de um único dispositivo. [15]

4. Células Fotoeletroquímicas

As células PEC foram inicialmente introduzidas em 1972 por Fujishima e Honda [16], e desde então têm estado em constante desenvolvimento, principalmente nos últimos anos, onde a nanotecnologia tem permitido melhorias substanciais na sua eficiência. Uma célula PEC, como está representada na Figura 2 consiste em um semiconductor (o eletrodo de trabalho) e um contraeletrodo metálico, ambos imersos num electrólito à base de água.

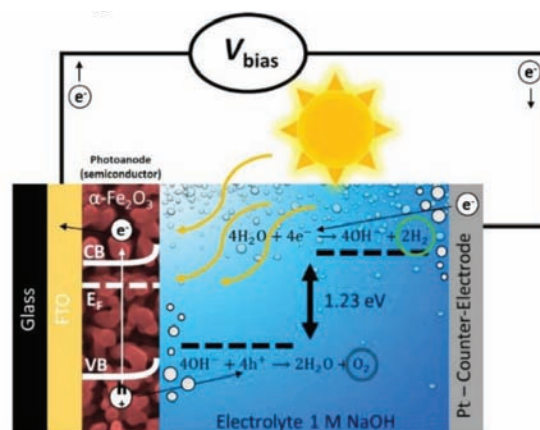


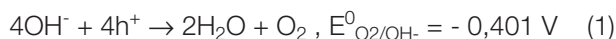
Figura 2 - Esquema de uma célula PEC para separação solar da água. [Adaptado de [17]].

Aquando da incidência de radiação solar com energia maior do que a largura de banda do semiconductor há a geração de pares elétron-lacuna ($e^- - h^+$) que irão participar nas reações de separação da água. Os elétrons percorrem o semiconductor e são recolhidos por um substrato condutor (óxido de estanho dopado com flúor – FTO) e direcionados, através de um circuito externo, ao contra-eletrodo (usualmente de platina), onde participarão da reação de redução para a reação de evolução do hidrogénio, HER (do inglês, Hydrogen Evolution Reaction). Por outro lado, as lacunas movem-se para a interface semiconductor/electrólito para participar na reação de oxidação da reação de evolução de oxigénio, OER (do inglês, *Oxygen Evolution Reaction*). As

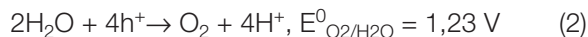
reações eletroquímicas em cada um dos elétrodos são as seguintes:

- elétrodo de trabalho (onde ocorre a oxidação):

- Meio alcalino:



- Meio ácido:

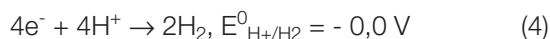


- contraelectrodo (onde ocorre a redução):

- Meio básico:



- Meio ácido:



A partir destas equações observa-se que, em condições padrão, a eletrólise da água não é espontânea, sendo necessário um potencial mínimo de 1,23 V a 25 °C para que a reação ocorra. A necessidade de um potencial adicional representa uma das desvantagens das células PEC, pois ainda mostram alguma dependência energética para realizar a eletrólise da água, como visto anteriormente. Outros desafios destas células estão associados às diversas limitações de algumas propriedades físicas dos semicondutores, como baixa condutividade, grandes larguras de banda, baixa mobilidade dos portadores de carga, e altas taxas de recombinação, entre outras. Estas desvantagens levam a uma baixa eficiência das células PEC. Adicionalmente, a falta de estabilidade a longo prazo, perdas ópticas, limitações de transporte de massa e escalabilidade das células, são também limitações que podem ser superadas com estratégias específicas aplicadas aos materiais.

5. Requisitos dos materiais para fotoanodos sustentáveis

O fotoanodo tem muita influência no desempenho das células PEC e por isso devem possuir algumas propriedades específicas, segundo o que está representado na Figura 3.



Figura 3 - Propriedades para um fotoanodo sustentável e eficiente.

Assim sendo, os fotoanodos devem ser semicondutores, devem ter uma largura de banda que inclua os potenciais de HER e OER, ou seja, um valor mínimo de 1.23 V mais a energia de ativação necessária para a reação iniciar (baixos sobrepotenciais cinéticos), como representado na Figura 4. Uma largura de banda ideal é independente de um potencial externo, contribuindo para um célula mais eficiente. Os fotoanodos devem possuir uma forte absorção de luz visível, uma vez que a luz visível tem a melhor disponibilidade/relação energética de toda a luz solar. Estabilidade química, baixo custo, não toxicidade e escalabilidade representam requisitos adicionais para as células PEC entrarem adequadamente no mercado de energia. Outro fator a considerar é o método de síntese dos materiais do fotoanodo. Esses métodos de síntese devem ser igualmente eficientes, simples e escaláveis para não comprometer o baixo custo dos materiais. Encontrar um único material que cumpra todos os requisitos é extremamente difícil, por isso é o objetivo da investigação neste momento. Entretanto, os materiais já conhecidos e estudados são adaptados de forma a que se consiga obter o melhor desempenho possível. Na Figura 4 estão representados diversos materiais utilizados como fotoanodos, é também possível observar que estes estão divididos em duas categorias, os óxidos e os não óxidos.

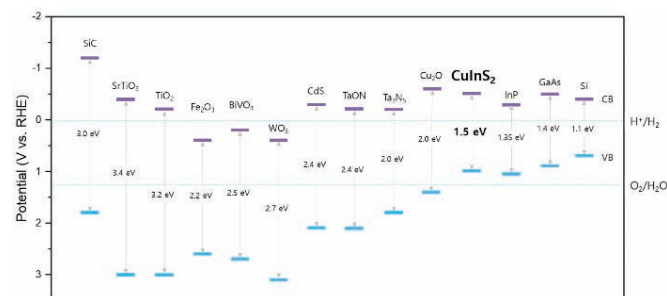


Figura 4 - Posição da largura de banda de vários semicondutores. Os potenciais de redox de HER e OER também estão representados. [Adaptado de [18]].

Os semicondutores de óxidos, nomeadamente a hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19, 20], o trióxido de tungstênio (WO_3) [21] e o dióxido de titânio (TiO_2) [22] têm vindo a ser alvo de extensos estudos devido à sua abundância, não-toxicidade e escalabilidade. Avanços no desempenho desses semicondutores foram feitos, com o surgimento de um grande número de métodos e estratégias. No entanto, apesar dos sucessos alcançados até o momento, ainda não existe um único sistema capaz de oferecer todos os requisitos, como alta eficiência solar para hidrogénio (STH, do inglês, *Solar to Hydrogen*), acessibilidade e escalabilidade, e estabilidade a longo prazo.

6. Estratégias para melhorar as células fotoelectroquímicas

Várias estratégias foram desenvolvidas para superar os pontos fracos dos semicondutores usados como fotoanodos. Dentre eles, a nanoestruturação, dopagem, heterojunções e modificações da superfície/interface têm sido os mais amplamente abordados. Os fotoanodos nanoestruturados proporcionam uma maior eficiência na recolha de cargas e também aumentam a área de con-

tacto fotoanodo/eletrolito. Além disso, o acoplamento de diferentes materiais semicondutores em camadas, as chamadas heterojunções, aumenta a separação de carga dos pares elétron-lacuna. Normalmente, as lacunas foto-geradas na camada interna movem-se para a banda de valência da camada externa, enquanto os electrões gerados na camada externa caem para a banda de condução da camada interna, facilitando a recolha de electrões pelo substrato condutor FTO. A dopagem de semicondutores intrínsecos com outros elementos tem sido amplamente utilizada para promover a transferência de carga, aumenta o número de electrões livres, no caso de dopagem tipo n, ou lacunas, no caso de dopagem tipo p. Finalmente, as modificações de superfície/interface, como a passivação da superfície, reduzem a recombinação dos pares elétron-lacuna melhorando a recolha de electrões pelo substrato. Enquanto que os co-catalisadores à superfície aumentam a cinética de oxidação da água reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna no semicondutor.

7. Nanoestruturação

A nanoestruturação vem dar resposta a muitas das desvantagens e limitações apresentadas pelos semicondutores utilizados. Vantagens como por exemplo, o aumento do coeficiente de absorção da luz, diminuição das taxas de recombinação $e^- - h^+$, aumento da área superficial. A nanoestruturação também melhora a recolha de carga, permitindo caminhos mais imediatos e mais curtos para os electrões alcançarem o substrato condutor e para as lacunas alcançarem a interface fotoanodo/eletrolito.

A síntese de diferentes morfologias é obtida através de abordagens “bottom-up” ou “top-down”, compostas pelas mais variadas técnicas de síntese, como por exemplo: anodização [23], abordagens eletroquímicas [24, 25], deposição química de vapor (CVD, do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) [26], pirólise por spray [27, 28] e o método hidrotérmico [29-31]. A Figura 5 apresenta inúmeras morfologias desenvolvidas para explorar as vantagens da nanoestruturação. Entre eles, nanofios [20, 24, 29, 31], nanotubos [23, 32, 33], estrutura semelhante a couve-flor [26, 30], nanoplaquetas [25, 34] e nanopartículas [27, 28, 32]. No entanto, da mesma forma que procuramos materiais abundantes, não tóxicos e de baixo custo para agirem como fotoanodos, os seus métodos de fabricação devem ser igualmente sustentáveis.

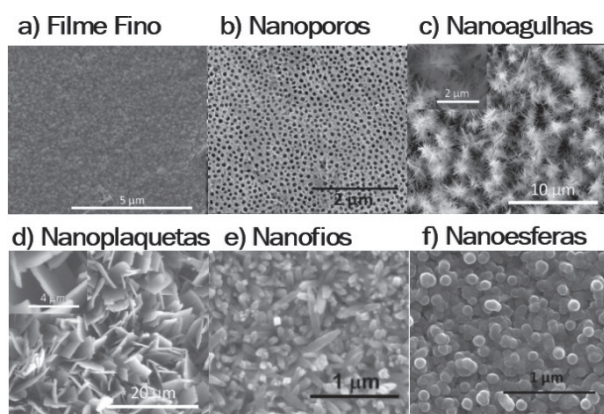


Figura 5 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês, Scanning Electron Microscopy) de várias nanoestruturas. [a]-d) Adaptado de [35]; e) e f) Adaptado de [36]].

8. Conclusão

Um dos grandes desafios do século XXI é resolver/acompanhar o problema do contínuo aumento da procura de energia. Assim sendo, a produção de hidrogénio utilizando as células PEC para realizar a reação de separação da água emergiu como uma solução bastante atrativa e de longo prazo como resposta a este problema. No entanto, esta nova tecnologia ainda tem algumas restrições. Ainda é necessário que seja fornecido um potencial extra para ultrapassar as limitações da cinética da reação e iniciar as reações químicas desejadas. Assim como, também é necessário que os materiais e técnicas de fabricação utilizadas sejam de baixo custo e sustentáveis. Uma vez que, um dos objetivos das células PEC é serem dispositivos independentes que contrabalançam o desempenho, a complexidade e o custo. Para tal é necessário que certos objetivos tecnológicos e económicos sejam alcançados para tornar esta tecnologia viável, como por exemplo: uma eficiência STH de, no mínimo, 10 % e que o dispositivo tenha uma vida útil de cerca de 10 anos. Um dos modos de melhorar a eficiência STH do dispositivo é aprimorando o semicondutor. Para tal existem várias estratégias onde a nanoestruturação do semicondutor se destaca como uma importante solução para aumentar a eficiência do fotoanodo.

9. Avanços e trabalho futuro

No Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica (IFIMUP), parte da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, fabricam-se nanomateriais avançados para serem utilizados como fotoanodos nas células PEC. Os fotoanodos fabricados têm por base semicondutores como o Fe_2O_3 , WO_3 e TiO_2 . No IFIMUP utilizam-se técnicas como a anodização electroquímica de metais para obter nanotubos, o método hidrotérmico para produzir nanofios e nanoplaquetas, e técnicas de deposição de filmes finos para produzir heterojunções e camadas de passivação. Na Figura 6 estão presentes algumas da nanoestruturas fabricadas neste laboratório de investigação. De forma complementar, também se juntam co-catalistas aos diversos tipos de fotoanodos descritos. Estes co-catalistas são fabricados utilizando métodos como a esfoliação, electrodeposição e hidrotérmico.

Atualmente está em progresso o projeto H2FlexiPEC's, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). Este projecto tem como estratégia tornar esta tecnologia mais barata, eficiente e escalável para fins industriais. Fotoanodos inovadores irão ser desenvolvidos baseados em diversos nanomateriais com várias geometrias, disposições e arquiteturas. Adicionalmente, nanopartículas plasmónicas serão incorporadas nestes fotoanodos para atuarem estrategicamente como concentradores de luz. Para além dos tradicionais substratos rígidos utilizados nestas células, irão ser aplicados substratos flexíveis. O objectivo é obter um fotoanodo flexível que possa ser fabricado através de processos de impressão em larga escala, o que re-

duz significativamente os custos de produção. Outra importante vantagem destas células flexíveis é também a nível de design e versatilidade.

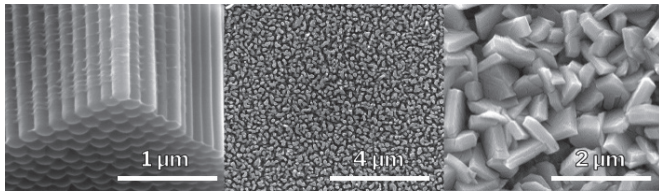
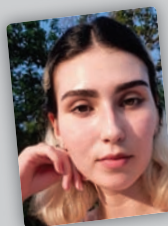


Figura 6 - a) Nanotubos, b) nanofios e c) nanoplaquetas fabricadas no IFIMUP.

Referências

- [1] Rosado, H.R.a.M.R.a.P. *Energy*. 2022 [cited 2023 12/07/2023]; Available from: <https://ourworldindata.org/energy>.
- [2] McGlade, C. and P. Ekins, *The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C*. *Nature*, 2015. 517(7533): p. 187-190.
- [3] Höök, M. and X. Tang, *Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review*. *Energy Policy*, 2013. 52: p. 797-809.
- [4] Hoegh-Guldberg, O., et al., *The human imperative of stabilizing global climate change at 1.5°C*. *Science*, 2019. 365.
- [5] Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.), *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. 2019, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- [6] Rebecca Lindsey, L.D. *Climate Change: Global Temperature*. 2023 [cited 2023 12/07/2023]; Available from: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>.
- [7] Nadeem, M.A., et al., *An Overview of the Photocatalytic Water Splitting over Suspended Particles*. *Catalysts*, 2021. 11(1): p. 60.
- [8] *CLIMATE AMBITION ACCELERATOR*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://globalcompact.pt/index.php/pt/take-action/climate-ambition-accelerator>.
- [9] *A European Green Deal*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en.
- [10] *Estratégia Nacional para o Hidrogénio (EN-H2)*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-transversais/relacoes-internacionais/politica-energetica/estrategia-nacional-para-o-hidrogenio-en-h2/>.
- [11] *Hydrogen in history*. [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://www.theworldofhydrogen.com/gasunie/history>.
- [12] Kranenburg, K., et al., *E-FUELS: TOWARDS A MORE SUSTAINABLE FUTURE FOR TRUCK TRANSPORT, SHIPPING AND AVIATION*. 2022.
- [13] Rapier, R. *LIFE CYCLE EMISSIONS OF HYDROGEN*. 2020 [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://4thgeneration.energy/life-cycles-emissions-of-hydrogen/>.
- [14] *Climate Protection with Carbon Management*. 2021 [cited 2023 09/07/2023]; Available from: <https://report.basf.com/2020/en/managements-report/responsibility-along-the-value-chain/environmental-protection-health-and-safety/carbon-management.html>.
- [15] Jong, W.A.d., *PEC versus PV-E A Future Potential Comparison*, in *Faculty of Geoscience*. 2018, Utrecht University p. 57.
- [16] Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. *Nature*, 1972. 238(5358): p. 37-38.
- [17] Freitas, J.P.F., *Nanostructured Oxide Semiconductors for Photoelectrochemical Cells*. 2022, Universidade do Porto.
- [18] Yoon, N., et al., *Recent Advances in CuInS₂-Based Photocathodes for Photoelectrochemical H₂ Evolution*. *Nanomaterials*, 2023. 13(8): p. 1361.
- [19] Najaf, Z., et al., *Recent trends in development of hematite (α-Fe₂O₃) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. 46(45): p. 23334-23357.
- [20] Quitério, P., et al., *Photoelectrochemical Water Splitting: Thermal Annealing Challenges on Hematite Nanowires*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020. 124(24): p. 12897-12911.
- [21] Zhu, T., et al., *Effects of electrodeposition synthesis parameters on the photoactivity of nanostructured tungsten trioxide thin films: Optimisation study using response surface methodology*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016. 61: p. 196-204.
- [22] Li, H., et al., *Templated synthesis of TiO₂ nanotube macrostructures and their photocatalytic properties*. *Nano Research*, 2015. 8(3): p. 900-906.
- [23] Mohapatra, S.K., et al., *Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin α-Fe₂O₃ Nanotube Arrays*. *Chemistry of Materials*, 2009. 21(14): p. 3048-3055.
- [24] Mao, A., G.Y. Han, and J.H. Park, *Synthesis and photoelectrochemical cell properties of vertically grown α-Fe₂O₃ nanorod arrays on a gold nanorod substrate*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(11): p. 2247-2250.
- [25] Liu, T., et al., *Investigation of hematite nanorod-nanoflake morphological transformation and the application of ultrathin nanoflakes for electrochemical devices*. *Nano Energy*, 2015. 12: p. 169-177.
- [26] Tilley, D., et al., *Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis*. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2010. 49: p. 6405-8.
- [27] Duret, A. and M. Grätzel, *Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α-Fe₂O₃ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(36): p. 17184-17191.

- [28] Nyarige, J.S., T.P.J. Krüger, and M. Diale, *Structural and optical properties of hematite and L-arginine/hematite nanostructures prepared by thermal spray pyrolysis*. *Surfaces and Interfaces*, 2020. 18: p. 100394.
- [29] Vayssieres, L., et al., *Controlled Aqueous Chemical Growth of Oriented Three-Dimensional Crystalline Nanorod Arrays: Application to Iron(III) Oxides*. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(2): p. 233-235.
- [30] Tsege, E.L., et al., *Cu-doped flower-like hematite nanostructures for efficient water splitting applications*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016. 98: p. 283-289.
- [31] Wang, M., et al., *Morphology regulation and surface modification of hematite nanorods by aging in phosphate solutions for efficient PEC water splitting*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(15): p. 6211-6219.
- [32] Ahmed, M.G., et al., *A Facile Surface Passivation of Hematite Photoanodes with TiO₂ Overlayers for Efficient Solar Water Splitting*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(43): p. 24053-24062.
- [33] Quitério, P., et al., *The role of mild and hard anodization regimes of iron oxide nanotubes in the photoelectrochemical performance*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022. 926: p. 116903.
- [34] Apolinário, A., et al., *Multilayered WO₃ Nanoplatelets for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting: The Role of the Annealing Ramp*. *ACS Applied Energy Materials*, 2019. 2(2): p. 1040-1050.
- [35] Apolinário, A., *Nanostructured Photoanodes for Solar Cells*. 2015, Universidade do Porto.
- [36] Quitério, P., *Environmentally friendly photoanodes for solar water splitting*. 2020, Universidade do Porto.



Sofia Gonçalves, é mestre em Engenharia Física pela Universidade do Porto (2021). Durante a sua tese de mestrado estudou materiais com expansão térmica negativa e a customização da expansão térmica através da redução do tamanho do material. Desde 2022 Sofia é aluna de doutoramento do programa doutoral MAP-Fis, durante o qual obteve um bolsa Marie Curie para fazer investigação na Universidad Técnica Federico Santa María, Chile. Atualmente trabalha no tópico de fabricação de fotoanodos para células fotoeletroquímicas para a produção de hidrogénio verde, utilizando estratégias como a nanoestruturação e implementação de co-catalizadores para aumentar a eficiência destes fotoanodos. É membro da equipa do projeto H2FlexiPEC's.



João Pedro Freitas, tornou-se mestre em Engenharia Física depois de se ter licenciado em Física Tecnológica, na Faculdade de Ciências e na Faculdade Engenharia da Universidade do Porto (FCUP/FEUP). Durante a sua tese de Mestrado, desenvolveu fotoanodos para células fotoeletroquímicas com vista à produção de hidrogénio verde através da separação solar da água, integrando o projeto H2INNOVATE.



Arlete Apolinário, é doutorada em Física, atualmente investigadora no IFIMUP- Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). É especialista em física de materiais (nanomateriais) e engenharia, com foco principal semicondutores nanoestruturados para células solares de 3^a geração, células fotoeletroquímicas para foto-separação da água e geração de hidrogénio verde. Após concluir o doutoramento em Física em 2015, recebeu, em 2016, o prémio de melhor tese de doutoramento da FCUP. Em 2016, participou no projeto europeu de ampliação de células fotoeletroquímicas para produção de hidrogénio (PECDEMO) na FEUP, liderado pelos principais especialistas mundiais. Foi nomeada como membro do comité responsável pela decoração da FCUP, com o título "Membro Honorário da Ordem da Instrução Pública", atribuído pelo Presidente Português, Professor Marcelo Rebelo de Sousa. Tem vários trabalhos publicados na síntese e caracterização de nano(materiais) e participou em sete projetos europeus. Atualmente, é a Investigadora Principal do projeto recentemente financiado H2FlexiPEC's, financiado pela FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia).

Geradores de energia por evaporação de água

Patrícia Soares^{1,2,3}, João Ventura^{2,3}, Joana Oliveira^{1,4}

¹ Departamento de Engenharia Física, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 4200-465, Portugal

² Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 4169-007, Portugal

³ Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto, Porto, 4169-007, Portugal

⁴ Associate Laboratory for Energy, Transport and Aerospace (LAETA), INEGI, Porto, 4200-465, Portugal

up201805381@up.pt

1. Resumo

A necessidade de obter energia de forma sustentável tem vindo a aumentar nas últimas décadas, o que tem impulsionado o aparecimento de novas tecnologias de geração e recolha de energia. Dispositivos que utilizam evaporação da água como motor para a geração de energia, permitem obter uma diferença de potencial constante aproveitando um fenómeno natural recorrente, sem ser necessário exercer trabalho externo adicional. Entre os principais desafios desta tecnologia emergente está a análise dos possíveis mecanismos que lhe estão associados e os diferentes materiais e fatores que influenciam o desempenho destes dispositivos.

2. Introdução

Na última década a preocupação com o estado do planeta tem aumentado devido à escassez de recursos e desafios ambientais. Isto resultou na necessidade de explorar alternativas a métodos tradicionais de extração e gestão de recursos. Destes recursos, a energia é omnipresente no nosso quotidiano, desempenhando um papel vital na nossa vida diária e apoiando o crescimento económico. No entanto, cerca de 80 % da sua origem provém de combustíveis fósseis [1], que são a antítese da nossa preocupação ambiental, pelo que é crucial encontrar novos métodos de geração de energia que sejam sustentáveis.

A água, cobrindo 71 % da superfície do planeta, para além de ser um elemento fundamental para a vida humana, representa o maior portador de energia, absorvendo aproximadamente 35 % da energia solar recebida pela Terra. A possibilidade de extrair energia desta fonte basilar tem atraído elevado investimento e investigação, promovendo o desenvolvimento de vários métodos, tanto para centrais hidroelétricas tradicionais como em áreas mais emergentes, como o caso da tecnologia hidrovoltáica [2].

Distinta dos métodos convencionais de recolha de energia a partir de energia cinética, a tecnologia hidrovoltáica per-

mite a geração de energia elétrica através da interação de um material com a água [3]. Esta abordagem engloba diferentes mecanismos com origem comum no movimento da água e inclui a geração de energia induzida por evaporação. Notavelmente, se 1 % da energia que a água absorve fosse aproveitada com 1 % de eficiência seria possível fornecer cerca de 1/3 do consumo global de energia [4].

A evaporação de água é um processo contínuo que acontece à nossa volta devido à transformação de energia térmica em energia latente, e foi apenas há 6 anos que se descobriu um método para se aproveitar diretamente este processo natural. Em 2017, Xue e a sua equipa [5], foram capazes de gerar uma diferença de potencial superior a 1 V e uma corrente elétrica de cerca de 150 nA, usando apenas uma fina camada (filme) de carbono, a temperatura e pressão ambiente, durante cerca de 8 dias. Esta descoberta despertou um elevado interesse nesta área levando a um aumento da investigação e desenvolvimento com diferentes materiais e estruturas, de modo a melhorar o desempenho deste tipo de dispositivos e os tornar viáveis para geração de energia a uma escala elevada.

3. Mecanismo de geração de energia

Tendo em conta as propriedades do vapor de água, podemos usá-lo para extrair energia de vários tipos, tais como química, térmica ou mecânica [6]. A tecnologia hidrovoltáica tem como principal origem a interação entre a água e o material do dispositivo, em particular o acoplamento na interface [7].

Sendo uma tecnologia recente ainda existe alguma discussão sobre qual a conjugação de diferentes mecanismos associados à geração desta diferença de potencial em cada dispositivo específico, sendo que se destacam dois conceitos:

- Formação de dupla camada elétrica (EDL): quando um líquido entra em contacto com um sólido, este tem tendência a gerar uma EDL de modo a diminuir a energia

superficial. Desta forma, alguns iões são adsorvidos pela fase sólida devido à ação da carga ou potencial químico nesta (formando a camada de Stern). Consequentemente, cargas de sinal oposto são atraídas por esta camada devido às forças de Coulomb (camada de difusão), de modo a manter o fluido neutralizado [7];

- Grupos funcionais: são agregados característicos de átomos que formam ligações moleculares com propriedades físicas e químicas específicas. No caso de materiais carbonáceos são referidos os grupos: ácido carboxílico, carbonilo e hidroxilo, que proporcionam uma carga não-nula na superfície do material quando são ionizados, auxiliando a formação da EDL [8].

Um dos modelos mais discutidos é o “*streaming potential*”, um efeito eletrocinético clássico que é baseado na associação de uma diferença de pressão ao movimento dos iões da camada de difusão (*streaming current*). Se o tamanho capilar for comparável ao comprimento de Debye, há sobreposição das EDLs das paredes do canal, o que consecutivamente origina o transporte de mais iões com carga oposta à das paredes do canal. Desta forma é gerada uma diferença de concentração iónica que se traduz numa diferença de potencial [7]. Associado a este efeito de migração de iões na solução está associado o efeito de “*pseudostreaming*”, que considera uma camada tripla, encontrando-se a terceira camada no condutor, onde existem eletrões que traduzem uma imagem espelhada às cargas da camada de Stern, fluindo assim na direção oposta à *streaming current* [9].

Nestes dois casos, a recolha de energia depende do elétrodo usado. No caso da “*streaming current*”, geralmente utilizam-se elétrodos reversíveis (como Ag/AgCl), que permitem a conversão de corrente iónica em corrente elétrica a partir de reações redox [7]. Para a captação de eletrões no material condutor, utilizam-se elétrodos condutivos inertes, como nanotubos de carbono ou metais condutores (como ouro ou platina) [4].

Para além destes dois mecanismos principais, existem outros associados à recolha de energia por evaporação como “*electron drag*”, onde os eletrões se movem no condutor por interagirem com o campo elétrico dos iões do líquido em movimento [10,11].

De modo geral, o fator mais importante para a fabricação de energia usando estes diferentes mecanismos é a presença de uma assimetria de carga, que pode ser gerada a partir de apenas uma zona em contacto com a água, que pode ser implementada de várias formas, como colocando uma gota de água apenas numa das extremidades (figura 1a), mergulhando um parte do dispositivo em água (figura 1b), ou, complementar a esta assimetria imposta pela diferença de concentração de água, impondo um gradiente de material que força uma melhor adsorção de iões de um lado comparativamente ao outro (figura 1c).

4. A estrutura mais simples e utilização de desperdício biológico

A estrutura mais simples e mais investigada consiste num material poroso, condutor ou isolador, entre dois elétrodos, que pode apresentar diferentes tipos de materiais, configurações e em casos mais complexos, diferentes camadas.

O material poroso requer quatro características principais que

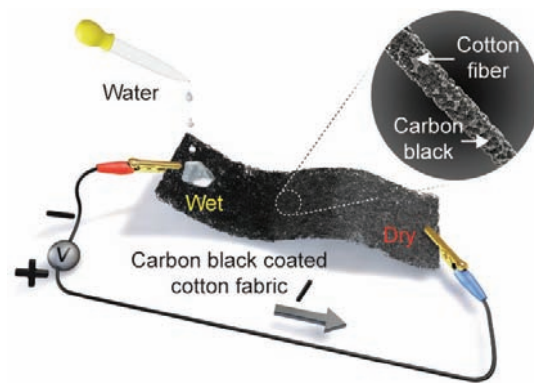


Figura 1a - Ilustração esquemática do método de operação de um dispositivo composto por um tecido de algodão revestido com carbono super P, criando assimetria usando uma gota numa extremidade [12].

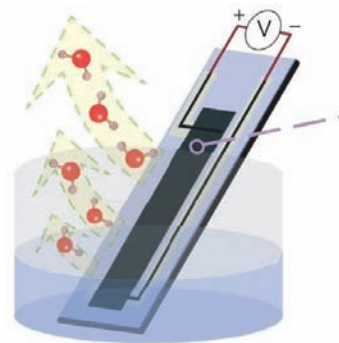


Figura 1b - Ilustração esquemática do método de operação de um dispositivo composto por um filme fino de carbono, onde se cria assimetria colocando uma das regiões debaixo de água [5].

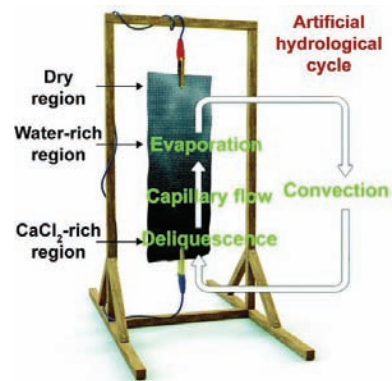


Figura 1c - Ilustração esquemática do método de operação tecido de algodão revestido com carbono super P, criando assimetria usando uma gota com CaCl_2 numa extremidade [13].

devemos ter em conta: para maximizar o desempenho do transporte de iões é necessário que os nanocanais sejam hidrofílicos; de modo a facilitar a formação da dupla camada importa que a superfície do material tenha alta densidade de carga e potencial zeta (potencial elétrico no plano que separa fluido móvel do adsorvido); para evitar a neutralização total das cargas à superfície, os poros devem ter um comprimento comparável ao comprimento de Debye (espessura da EDL) [7]; e por fim, importa que este material seja poroso de modo a que a área de superfície específica seja maior e consequentemente os locais de adsorção, de modo a aumentar o efeito da dupla camada. Zheng e a sua equipa [7] identificaram os materiais mais adequados para este tipo de tecnologia: carbono, devido às suas propriedades condutoras e estáveis, materiais com base em

biomassa devido às suas propriedades biodegradáveis o que os torna promissores para a economia circular; óxidos metálicos; compósitos, que procuram obter as melhores qualidades dos outros materiais, mas requerem uma tecnologia de preparação mais complexa; arranjos de nano-fios, entre outros materiais.

Destes materiais o mais frequentemente usado é o carbono, de origem ou não biológica, apresentado como possuindo elevadas condutividade elétrica, área superficial, elevada adsorção química, versatilidade, baixo custo e impacto ambiental, e facilidade de utilização. Um ponto muito importante aquando da utilização destes materiais é o processo de modificação da sua superfície, que pode ser química ou física, e que permite a formação de diferentes grupos funcionais. Para além dos grupos funcionais pode ainda aumentar-se a carga da superfície adicionando carga iónica ao material [8].

De modo a maximizar o carácter sustentável destes dispositivos, os materiais com base em biomassa são de grande interesse. Compostos por carbono, oxigénio e hidrogénio, estes permitem-nos obter carbono de modo sustentável e reaproveitar desperdícios alimentares contribuindo para uma economia circular [7].

5. Influência das condições ambientais

Para além das características do material, também as condições ambientais têm influência na performance destes dispositivos. Como se baseiam na evaporação contínua de água, fatores ambientais como temperatura, humidade, velocidade do vento e concentração solar têm ação na geração de energia, uma vez que influenciam a taxa de evaporação. Um aumento de temperatura e concentração solar, promovem a evaporação da água e, em certos dispositivos, a geração de cargas devido à transferência de energia térmica aos grupos funcionais e consequente dissociação. A velocidade do vento também favorece a evaporação, renovando o ar adjacente ao dispositivo. Por fim é de notar que a evaporação depende da diferença de pressão entre o ar e o líquido, sendo que a elevadas humidades a diferença de pressão é menor e consequentemente há uma diminuição da taxa de evaporação [14]. No caso de um material ser muito hidrofílico, a influência das condições ambientais nos valores de tensão gerados é mais reduzida, no entanto nota-se que maiores taxas de evaporação estão associadas a menores tempos de geração de energia [12]. Noutros casos, a diminuição da taxa de evaporação traduz-se numa diminuição da diferença de potencial por reprimir o efeito eletrocinético através da redução do transporte de cargas [5].

Para além dos fatores ambientais, tanto a geometria do dispositivo como o material usado nos eletrodos, assim como as propriedades do líquido, têm impacto no valor final medido, sendo assim parâmetros a ter em conta nestes dispositivos [14].

6. Outras aplicações

Por enquanto, estes dispositivos ainda não têm capacidade de gerar potenciais elevados. No entanto, o seu estudo já permite a sua utilização em duas grandes áreas: no apoio à dessalinização da água [15] e no campo dos sensores e "internet das coisas", graças à sua resposta em diferença de potencial a diferentes humidades, temperatura, luz ambiente e à presença de líquido, tornando-os bom sensores,

por exemplo de fugas de água [16] ou simplesmente no reconhecimento de variações destes parâmetros [17].

7. Geração de energia com resíduos biológicos

Temo-nos concentrado no estudo de novos resíduos biológicos para produzir carbono ativado a ser utilizados neste tipo de dispositivos de modo a ter alternativas sustentáveis e de baixo impacto. Neste contexto produzimos membranas porosas de carbono a partir da submersão de um material fibroso de algodão numa tinta preparada a partir de carbono com baixa pegada ambiental. Estudamos dois resíduos biológicos de diferentes origens: um cuja produção é cerca de 4,7 milhões de toneladas por ano em que a maior parte não é aproveitada, e outro cuja produção se espera que aumente até 90 milhões de toneladas em 2030 e que é considerado um resíduo perigoso de acordo com as regulações da União Europeia. Por terem origens diferentes foram também submetidos a processos de carbonização diferentes, antes de serem incorporados na bio-tinta.

No caso do primeiro resíduo, este foi submetido a um processo de 7 dias durante o qual sofreu processos de carbonização, moagem e ativação química da superfície utilizando hidróxido de potássio (KOH). Na mesma linha, o segundo resíduo, sofreu um processo mais curto, com utilização de menos recursos e com ativação química utilizando hidróxido de sódio (NaOH). Após estes processos, cada carbono ativado foi misturado com carbono Super P, para aumentar a condutividade elétrica e capacidade de absorção de radiação, e um surfactante (Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio), para auxiliar a dissolução do carbono e diminuir a tensão superficial quando a membrana está em contacto com a água, originando assim as tintas de carbono a testar.

Após a impregnação desta tinta na membrana fibrosa, é possível obter uma membrana de elevada porosidade (grande área de superfície específica), hidrofílica e com alta densidade de carga superficial. Comparando as membranas dos diferentes resíduos, com outra com apenas carbono Super P, é considerável o aumento da potência gerada e o tempo durante o qual esta se mantém constante (figura 2).

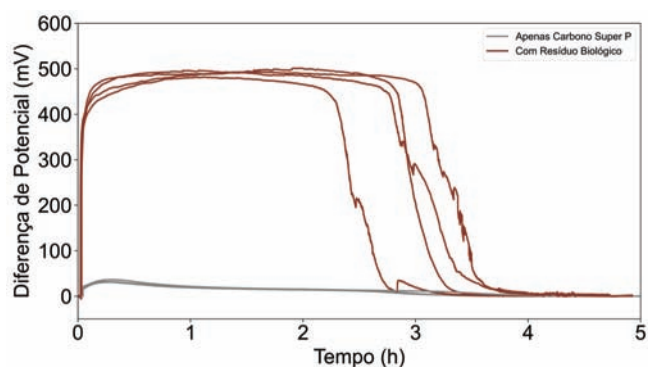


Figura 2 - Comparação do comportamento da diferença de potencial gerada ao longo do tempo utilizando ou não um resíduo biológico.

8. Notas finais

De modo geral, a eficiência dos dispositivos de geração de energia através da evaporação da água ainda se encontra aquém do pretendido para ser utilizada como fonte quotidiana de energia, estando ainda longe dos valores das mé-

tricas obtidas com outros tipos de geradores. No entanto, considerando que é um dispositivo recente que se baseia num fenómeno natural abundante e constante e que não depende tão severamente de condições ambientais, como é o caso das diferentes energias renováveis, é fundamental continuar o desafio do seu desenvolvimento. Além deste ponto, dado que pode ser fabricado com materiais provenientes de desperdício biológicos, o nível de sustentabilidade atingido é superior a outros mecanismos de recolha de energia.

Referências

- [1] Ritchie, H., Roser, M., Rosado, P. Energy 2022. *Our World in Data*.
- [2] Zhang, Z., Li, X., et al. *Emerging hydrovoltaic technology*, *Nature Nanotechnology*, Vol. 13 (2018)
- [3] Stephens, G. L., et al. *An update on Earth's energy balance in light of the latest global observations*, *Nature Geoscience*, Vol. 5 (2020)
- [4] Yin, J., et al. *Hydrovoltaic energy on the way*, *Joule*, Vol. 4 (2020).
- [5] Xue, G., et al. *Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials*. *Nature Nanotechnology*, Vol. 12 (2017).
- [6] Huang, Y., Cheng, H., Qu, L. *Emerging Materials for Water-Enabled Electricity Generation*. *ACS Materials Letters*, Vol. 3 (2021).
- [7] Zheng, C., Chu, W., Fang, S., Tan, J., Wang, X., Guo, W. *Materials for evaporation-driven hydrovoltaic technology*, *Interdisciplinary Materials*, Vol. 1, No. 4, Wiley (2022).
- [8] Li, J., Liu, et al., *Surface functional modification boosts the output of an evaporation-driven water flow nanogenerator*, *Nano Energy*, Vol. 58 (2019).
- [9] Zhang H, Zhang Z, Guo W. *Mechanistic insight into electricity generation from moving ionic droplets on graphene*. *Sci China Mater* (2021).
- [10] Kárl, P. & Shapiro, M. *Nanotube electron drags in flowing liquids*. *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001).
- [11] Ghosh, S.; Sood, et al. Flow-induced voltage and current generation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* (2004).
- [12] Yun, T, *Transpiration Driven Electrokinetic Power Generator*, *ACS Nano*, vol 13 (2019).
- [13] Bae, J, *Self-operating transpiration-driven electrokinetic power generator with an artificial hydrological cycle*, *Energy & Environmental Science*, Vol. 13 (2020).
- [14] Jiao, S. et al. *Emerging hydrovoltaic technology based on carbon black and porous carbon materials: A mini review*, *Carbon*, Vol. 193 (2022).
- [15] Liu, J. , et al. , *Self-regulating and asymmetric evaporator for efficient solar water-electricity generation*, *Nano Energy*, Vol. 86 (2021).
- [16] Hui, Z. et al. , *A Self-Powered Nanogenerator for the Electrical Protection of Integrated Circuits from Trace Amounts of Liquid*. *Nano-Micro Lett.* 12, 5 (2020).
- [17] Ji, B., et al. , *Intelligent multiple-liquid evaporation power generation platform using distinctive Jaboticaba-like carbon nanosphere@TiO₂ nanowires*, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 7 (2019).



Patrícia Soares, completou a licenciatura em Engenharia Física da Universidade do Porto em 2021, tendo ingressado logo no mestrado também de Engenharia Física, seguindo uma vertente relacionada com materiais e estatística. Devido ao seu fascínio por sustentabilidade, energia e materiais, começou a sua tese de mestrado em captação de energia através da evaporação da água, utilizando materiais de baixo impacto.



João Ventura, obteve o seu doutoramento em Física pela Universidade do Porto (UP) em 2006. É atualmente Investigador Principal na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Vice-Diretor do CEMUP-MNTEC e Vice-Presidente do IFIMUP. Os seus interesses de investigação incluem nanomateriais para recolha de energia, nanogeradores triboelétricos e nanoeletrónica neuromórfica. É autor de mais de 190 publicações científicas.



Joana Oliveira, é doutorada em Física, pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Professora Associada do Departamento de Engenharia Física da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e investigadora do INEGI-LAETA-Laboratório Associado de Energia, Transportes e Aeronáutica. Entre os principais interesses de investigação encontram-se baterias de estado sólido, baterias de água do mar, nano-geradores e bio resíduos para recolha e armazenamento de energia.

Baterias de Água do Mar

João Ferreira^{1,3}, João Ventura^{2,3}, Joana Oliveira^{1,4}

¹ Departamento de Engenharia Física, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 4200-465, Portugal

² Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 4169-007, Portugal

³ Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto, Porto, 4169-007, Portugal

⁴ Associate Laboratory for Energy, Transports and Aerospace (LAETA), INEGI, Porto, 4200-465, Portugal

up201704185@edu.fc.up.pt

1. Resumo

Cada vez mais é crucial ter novas soluções energéticas que utilizem recursos abundantes. Os oceanos, cobrindo aproximadamente 70 % da superfície da terra, serão um recurso bastante valioso. As baterias recarregáveis da água do mar estão a assumir a liderança mundial de baterias de alta voltagem em ambientes marinhos. Estas baterias utilizam como fonte direta e quase ilimitada de material ativo os iões de sódio presentes na água do mar, devido à sua configuração de cátodo aberta. Visando a escalabilidade e sustentabilidade, será analisada a aplicação de carbono ativado derivado de desperdícios alimentares como eletrocatalisador para melhorar o seu desempenho eletroquímico.

2. Introdução

A humanidade está num ponto crucial no paradigma ambiental. Uma das prioridades da comunidade científica deve ser o avanço tecnológico rumo à descarbonização com a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, com o intuito de ser atingido o cenário net zero. Este objetivo consiste em ter um balanço zero da presença dos gases de efeito estufa, o que pode ser atingido com a diminuição das emissões o suficiente para que as únicas quantidades ainda existentes e emitidas consigam ser reabsorvidas naturalmente pelo planeta [1, 2]. Um dos caminhos para a descarbonização é a eletrificação, que já está a ser realizada em alguns setores, mas não de forma transversal. Um estudo recente revelou que metade da redução das emissões conseguidas com a eletrificação dos transportes terrestres vai ser desfeita pelo aumento do consumo de combustíveis fósseis no transporte aéreo e marítimo até 2030 [3]. É necessário abordar todos os setores com o mesmo nível de importância pelo que precisamos de soluções que auxiliem a eletrificação da economia marítima, que é um pilar fundamental para o comércio global [4].

O armazenamento de energia é um caminho fundamental para atingir um maior grau de eletrificação. As baterias de ião de lítio (LIBs) têm recebido maior atenção devido à sua elevada densidade energética e variada gama de aplicações [5, 6, 7]. No entanto, está-lhes também associada uma desvantagem grave respeitante ao seu material ativo, matéria-prima detentora de lítio. Esta não é uniformemente distribuída mundialmente e é pouco abundante. Para além disto, a sua extração acarreta diversos impactos ambientais negativos [8,9]. O processo de eletrificação não deve ser apoiado apenas por LIBs e por isso outros tipos de baterias têm recebido o interesse da comunidade científica, tais como baterias que utilizam sódio como material ativo. Este é abundante e facilmente extraível [10]. No entanto, estas baterias são geralmente caracterizadas por uma densidade energética menor. Apesar disso, o crescente interesse científico tem conduzido ao continuado aumento dos valores energéticos [11]. É dentro deste grupo de baterias que se inserem as baterias recarregáveis de água do mar (SWBs).

3. Baterias recarregáveis de água do mar: composição e funcionamento

Uma SWB pode ser dividida em dois compartimentos independentes, ânodo e cátodo. O compartimento do ânodo é uma *coin cell* composta por um eletrólito líquido não aquoso e um separador cerâmico (NASICON, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) (Figura 1) [12].

O eletrólito líquido não aquoso tem como função o transporte iónico entre o separador sólido e o ânodo, assegurando a sua estabilidade durante operação. Existem variados tipos de eletrólitos líquidos não aquosos que podem ser aplicados a uma SWB, nomeadamente aqueles que têm sódio na sua composição [13]. NASICON (NA Super Ion CONductor) é um eletrólito sólido com uma eleva-

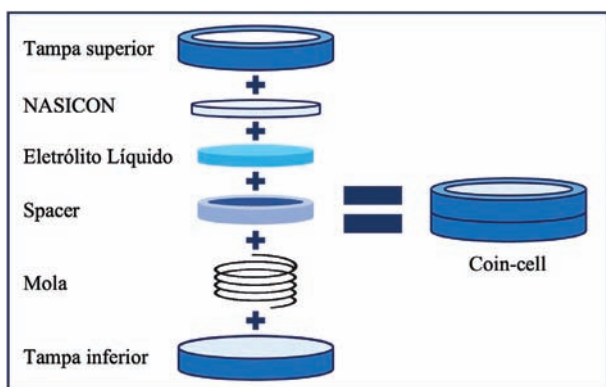


Figura 1 - Esquema de uma coin-cell de uma SWB.

da condutividade iônica, sendo apenas permeável a íons de sódio. A sua principal função é a proteção do ânodo contra o seu contacto direto com água do mar, visto que sódio metálico é altamente reativo com humidade. O NASICON é um dos eletrólitos sólidos mais investigado na área das baterias de estado sólido que utilizam sódio metálico como ânodo devido à sua elevada resistência mecânica, protegendo a bateria contra os riscos da formação de dendrites [14], baixa higroscopicidade, elevada estabilidade química e excelente condutividade iônica [10]. As baterias de água do mar apresentam-se em duas principais configurações possíveis.

Ânodo Metálico

O ânodo de uma SWB deve ter um potencial redox perto do de sódio ($E_{Na^+/Na}$), ter uma elevada reversibilidade e estabilidade, bem como uma alta condutividade elétrica. Sódio metálico como ânodo cumpre todos estes requisitos e permite a maior capacidade possível em baterias que utilizam o ião de sódio como material ativo. No entanto, o uso de sódio metálico também acarreta alguns desafios, nomeadamente a formação de dendrites. Estas criam-se durante o processo de carga quando a deposição do sódio metálico não é uniforme, sendo penalizada por uma distribuição desigual de corrente e uma morfologia superficial irregular. Apesar da utilização de um eletrólito sólido, o crescimento das dendrites pode levar à perfuração do NASICON cerâmico. No entanto este fenómeno não é tão determinante nas SWBs uma vez que o cátodo e o ânodo não estão tão próximos como numa bateria fechada e compacta convencional [10].

Anode Free

A segunda configuração é denominada de *anode free* e permite que, em vez do sódio metálico ser colocado no ânodo no momento da sua montagem, em ambiente controlado, seja o processo de redução a decorrer num material carbonáceo que origine a deposição de sódio metálico durante a operação da bateria. A primeira carga aplicada a este tipo de bateria tem então como função depositar uma primeira camada de sódio metálico.

Cátodo

O compartimento do cátodo é constituído por um coletor de corrente catódica (CCC) e o católito, que é neste caso a água do oceano (Figura 2).

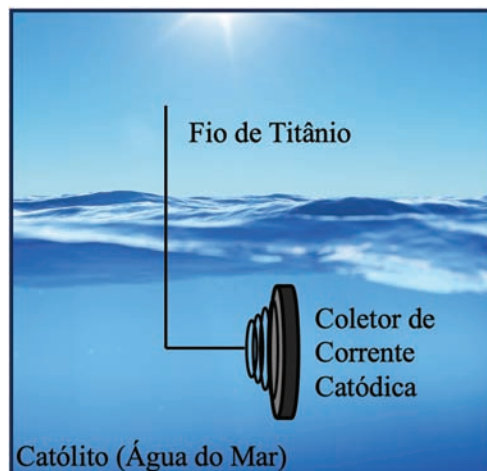
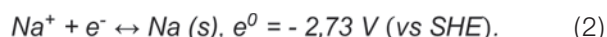


Figura 2 - Esquema do compartimento do cátodo de uma SWB.

As características do CCC influenciam o desempenho eletroquímico da SWB. O cátodo deve ter elevada condutividade elétrica, área de superfície e porosidade, visto que é maioritariamente nos poros que ocorrem as reações de oxidação e redução que caracterizam o funcionamento da bateria. O funcionamento de uma SWB baseia-se nas reações de oxidação e redução do material ativo, que no caso do ânodo é o sódio e no caso do cátodo é a própria água do mar. A reação de evolução/redução do oxigénio (OER/ORR, respetivamente) dissolvido na água do mar é dada por [12]



A reação de oxidação/redução do sódio no ânodo é dada por [12]



A diferença de potencial teórica de uma célula de água do mar com esta configuração é portanto de 3,48 V (vs Na^+/Na). Durante a carga de uma SWB, a água do mar é oxidada havendo a produção de íons de sódio e de eletrões. Devido à diferença de potencial aplicada, estes vão migrar até ao ânodo onde ocorre a deposição de sódio metálico através de uma reação de redução. Durante a descarga, o processo inverso ocorre onde o sódio metálico é oxidado e os íons de sódio e eletrões produzidos voltam para o lado do cátodo onde são reduzidos e devolvidos à água do mar (Figura 3).

Devido à configuração em estrutura aberta do cátodo, a água do mar na proximidade deste está constantemente a ser renovada, trazendo novos reagentes e levando os produtos de reação. Isto permite também que haja uma fonte praticamente inesgotável de íons de sódio, fazendo com que a capacidade da bateria dependa maioritariamente

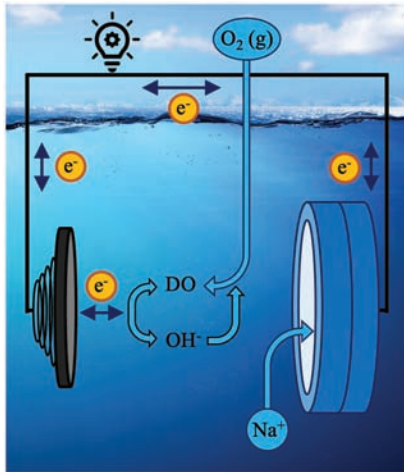


Figura 3 - Esquema do funcionamento de uma SWB.

do espaço de armazenamento disponível no compartimento do ânodo.

Para além destes processos faradaicos, outros podem ocorrer dependendo das características do CCC utilizado. Um CCC com uma elevada área de superfície e porosidade e que esteja imerso no cátilo tem as condições necessárias para que surja uma contribuição capacitiva no desempenho da bateria devido à formação de duplas camadas elétricas (EDLs) [15]. Estas formam-se devido à acumulação de carga na interface entre dois materiais a uma escala atômica, fazendo com que seja possível atingir elevados valores de capacitância.

4. Eletrocatalisadores

O desempenho eletroquímico de uma bateria pode ser melhorado com a adição de compósitos aos elétrodos que melhorem as suas características. Um eletrocatalisador é uma substância que é adicionada aos elétrodos para melhorar a eficiência das reações que ocorrem nos seus locais ativos. As reações que ocorrem no cátodo das SWBs são as de redução/oxidação da própria água do mar, mais especificamente do oxigênio dissolvido, com as reações de evolução e redução do oxigênio (OER/ORR, respetivamente). Atualmente, os eletrocatalisadores utilizados para melhorar as reações OER/ORR são derivados de materiais caros e muito pouco abundantes como Pt/C, RuO₂ e IrO₂, o que compromete bastante a escalabilidade e sustentabilidade do dispositivo [16, 17].

Uma alternativa a estes materiais é o carbono ativado, devido à sua condutividade elétrica e diversidade estrutural. Em geral, carbono ativado é caracterizado por possuir elevada área de superfície, elevada porosidade e abundância de grupos funcionais superficiais [18, 19]. No entanto, grande parte do carbono ativado comercial é produzido a partir de recursos não renováveis tal como o carvão [20]. A utilização de biomassa como precursor de carbono ativado pode ser a solução para este problema. Diversos desperdícios agroindustriais já foram aplicados como precursores de carbono tal como cascas de amê-

doa, de avelã, de coco, caroços de pêsego, cascas de amendoins, entre outros (Figura 4) [21].

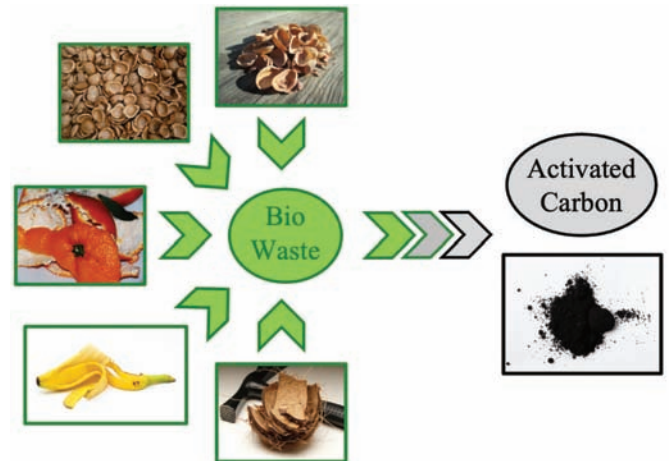


Figura 4 - Possíveis desperdícios alimentares como precursores para carbono ativado.

Temos estudado o desempenho eletroquímico das SWBs concentrando os nossos esforços no cátodo e na modificação das suas características. Filtros de carbono são muito utilizados como CCCs nas SWBs por terem elevada condutividade elétrica, área de superfície e porosidade. A estes podem ser aplicados diversos tratamentos para melhorar as suas características tal como o uso de fibras de carbono ativadas. Foi feita uma comparação do desempenho eletroquímico (Figuras 5a e 5b) entre um feltro de carbono

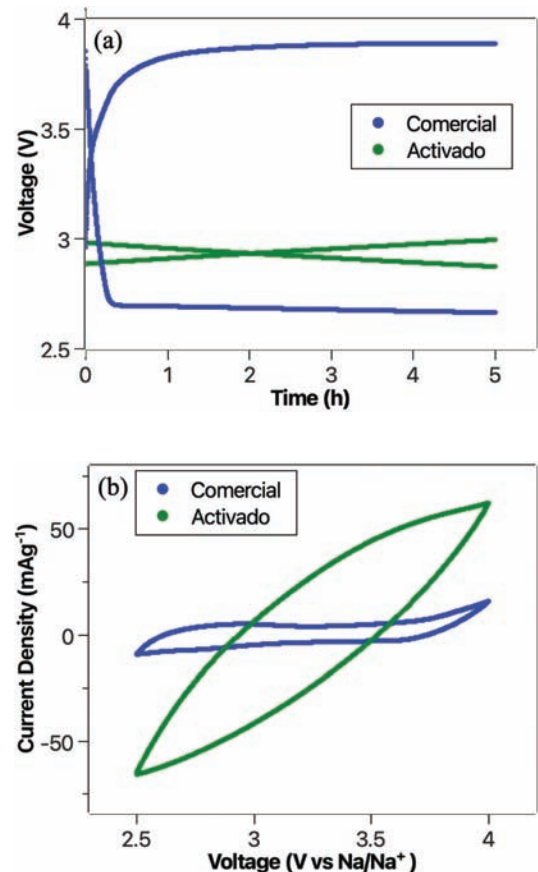


Figura 5 - Comparação entre o feltro comercial e ativado com (a) ciclos de carga e descarga e (b) com curvas de voltametria cíclica [22].

comercial e um feltro de carbono derivado de fibras de PAN têxtil com um processo simples e que resolve a dificuldade de transformar fibras ativadas na forma têxtil [22].

O desempenho eletroquímico foi superior e verificou-se um significativo aumento de capacitância [22]. Partindo do mesmo feltro de carbono comercial, foi feita uma primeira modificação com um tratamento térmico com o propósito de evaporar o polímero de reforço mecânico nele existente. Isto melhora a área de superfície e porosidade disponível para as reações ocorrerem bem como a molhabilidade superficial do eletrodo, o que é um parâmetro importante para ter em consideração visto que ele estará mergulhado em água do mar. Com este tratamento térmico é possível observar melhorias morfológicas e também eletroquímicas, sendo que o cátodo aquecido demonstra uma contribuição capacitiva muito mais relevante do que o não aquecido, o que se traduz em menores diferenças finais de voltagem na mesma marca temporal e maiores áreas dentro das curvas de ciclo voltametria.

A segunda modificação foi a sintetização e deposição de um electrocatalisador sobre um feltro de carbono aquecido já electroquimicamente estudado. Um electrocatalisador relevante é carbono ativado produzido através de um desperdício alimentar. Este electrocatalisador possui uma contribuição capacitiva substancialmente maior verificando-se também uma melhoria da eficiência da atividade das reações de oxidação/redução.

Conclusões

As baterias de água do mar poderão vir a desempenhar um papel relevante na transição energética para a eletrificação da economia marítima. Para serem uma boa solução a longo prazo têm de depender de materiais abundantes e sustentáveis como é o caso de electrocatalisadores desenvolvidos a partir de desperdícios alimentares. A melhoria do desempenho eletroquímico observado com a adição de electrocatalisadores derivados de desperdícios alimentares é um passo bastante importante para a introdução de materiais abundantes e sustentáveis nos vetores energéticos do futuro.

Referências

- [1] K. R. Khalilpour, "Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs", Elsevier (2019).
- [2] U. Nations, "Net Zero Coalition," United Nations, (<https://www.un.org/en/climatechange/net-zero-coalition>).
- [3] T. Environment, "Ships and planes will wipe out half the emissions savings to be made by cars and trucks," Transport & Environment (<https://www.transportenvironment.org/discover/ships-and-planes-will-wipe-out-half-emissions-savings-be-made-cars-and-trucks-study/>).
- [4] UNCTAD, "Review of Maritime Transport 2022 | UNCTAD" (<https://unctad.org/rmt2022>).
- [5] A.Yu. Tsvadze, T.L. Kulova, and A.M. Skundin, "Fundamental problems of lithium-ion rechargeable batteries," Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 49(2), 145-150 (2013).
- [6] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, and S. Komaba, "Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as 'Beyond Li-Ion,'" Chem. Rec. 18(4), 459-479 (2018).
- [7] R. Korthauer, "Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2018)
- [8] S. Saeidnia and M. Abdollahi, "Concerns on the growing use of lithium: The pros and cons," Iranian Red Crescent Medical Journal, vol. 15, no. 8, p. 629 (2013)
- [9] M. Sawicki and L. L. Shaw, "Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries," RSC Advances, vol. 5, no. 65, pp. 53 129-53 154 (2015).
- [10] Y. Kim, and W. Lee, "Seawater Batteries: Principles, Materials and Technology", Springer, Singapore (2022).
- [11] K. Abraham, "How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counter- parts?" ACS Energy Letters, vol. 5, no. 11, pp. 3544-3547 (2020).
- [12] S. M. Hwang, J.-S. Park, Y. Kim, W. Go, J. Han, Y. Kim, and Y. Kim, "Rechargeable seawater batteries-from concept to applications," Advanced Materials, vol. 31, no. 20, p. 1804936 (2019).
- [13] S. Senthilkumar, W. Go, J. Han, L. P. T. Thuy, K. Kishor, Y. Kim, and Y. Kim, "Emergence of rechargeable seawater batteries," Journal of Materials Chemistry A, vol. 7, no. 40, pp. 22 803-22 825 (2019).
- [14] Y. Li, M. Li, Z. Sun, Q. Ni, H. Jin, and Y. Zhao, "Recent advance on NASICON electrolyte in solid-state sodium metal batteries," Energy Storage Materials 56, 582-599 (2023).
- [15] J. Park, J.-S. Park, S. Senthilkumar, and Y. Kim, "Hybridization of cathode electro- chemistry in a rechargeable seawater battery: Toward performance enhancement," Journal of Power Sources, vol. 450, p. 227600 (2020)
- [16] S. Senthilkumar, S. O. Park, J. Kim, S. M. Hwang, S. K. Kwak, and Y. Kim, "Seawater battery performance enhancement enabled by a defect/edge-rich, oxygen self-doped porous carbon electrocatalyst," Journal of Materials Chemistry A, vol. 5, no. 27, pp. 14 174-14 181 (2017)
- [17] S. Park, B. SenthilKumar, K. Kim, S. M. Hwang, and Y. Kim, "Saltwater as the energy source for low-cost, safe rechargeable batteries," Journal of Materials Chemistry A, vol. 4, no. 19, pp. 7207-7213 (2016).

18. B. Viswanathan, P. I. Neel, and T. Varadarajan, "Methods of activation and specific applications of carbon materials," India, Chennai (2009).
19. P. Sharma and V. Kumar, "Current technology of supercapacitors: A review," *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, no. 6, pp. 3520–3532 (2020).
20. Y. Qiao, C. Zhang, F. Kong, Q. Zhao, A. Kong, and Y. Shan, "Activated biochar derived from peanut shells as the electrode materials with excellent performance in zinc-air battery and supercapacitance," *Waste Management*, vol. 125, pp. 257–267 (2021).
21. J. Ani, K. Akpomie, U. Okoro, L. Aneke, O. Onukwuli, and O. Ujam, "Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals, and crude oil components from aqueous environment," *Applied Water Science*, vol.10, no. 2, pp. 1–11 (2020).
21. J. Ferreira, T. Salgueiro, J. Marcuzzo, E. Arruda, J. Ventura, and J. Oliveira, "Textile PAN Carbon Fibers Cathode for High-Voltage Seawater Batteries," *Batteries* 9(3), 178 (2023).



João Ferreira, completou a sua licenciatura e mestrado em engenharia física na Universidade do Porto, sendo um curso partilhado entre a faculdade de Ciências e a faculdade de Engenharia. Sempre teve um grande interesse pela área das energias renováveis, tendo por isso envergado no ramo de materiais durante o mestrado especificando na área das baterias na sua dissertação. Neste momento é aluno de doutoramento no Programa Doutoral de Engenharia Física onde continua a aprofundar o seu conhecimento em dispositivos de recolha e armazenamento de energia com aproveitamento de bio resíduos.



João Ventura, obteve o seu doutoramento em Física pela Universidade do Porto (UP) em 2006. É atualmente Investigador Principal na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Vice-Diretor do CEMUP-MNTEC e Vice-Presidente do IFIMUP. Os seus interesses de investigação incluem nanomateriais para recolha de energia, nanogeradores triboelétricos e nanoeletrónica neuromórfica. É autor de mais de 190 publicações científicas.



Joana Oliveira, é doutorada em Física, pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Professora Associada do Departamento de Engenharia Física da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e investigadora do INEGI-LAETA-Laboratório Associado de Energia, Transportes e Aeronáutica. Entre os principais interesses de investigação encontram-se baterias de estado sólido, baterias de água do mar, nano-geradores e bio resíduos para recolha e armazenamento de energia.

Supercondensadores Flexíveis Multifuncionais: Da Mudança de Cor à Geração e Armazenamento de Energia

J. S. Teixeira^{1,2*}, G. P. Queirós^{1,2*}, R. S. Costa², A. L. Pires², M. S. Nunes¹, A. M. Pereira², C. R. Pereira^{1a)}

¹ REQUIMTE/LAQV, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal.

² IFIMUP, Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica, Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal.

* Os autores contribuíram igualmente para o trabalho.

^{a)} Autor correspondente: clara.pereira@fc.up.pt

Com o crescimento da população mundial e a evolução constante dos padrões e interesses socioeconómicos e tecnológicos, os dispositivos eletrónicos tornaram-se uma ferramenta essencial no nosso dia-a-dia. A evolução contínua dos componentes eletrónicos em termos de dimensões, leveza, flexibilidade e funcionalidade, aliada aos interesses dos consumidores, levou a comunidade científica e a indústria a desenvolver vestuário inteligente, entrando-se assim na Era dos *Wearables*.^{1,2}

Numa fase inicial, os dispositivos eletrónicos eram acooplados a peças de vestuário e acessórios de uso diário, como óculos inteligentes, relógios ou sensores médicos.^{3,4} Atualmente, um dos principais desafios passa por desenvolver dispositivos têxteis onde todos os componentes eletrónicos estão incorporados nos no substrato têxtil, aumentando o conforto para o usuário final.⁵ Além disso, e com recurso à Nanotecnologia, tem-se procurado introduzir outras funcionalidades nos substratos têxteis com base nos interesses e necessidades dos consumidores, nomeadamente proteção à radiação ultravioleta, elevada repelência à água e ao óleo, propriedades antimicrobianas, antibacterianas e antivíricas, entre outras, mantendo as características intrínsecas dos substratos (flexibilidade, leveza, resistência e conforto).^{6,7}

No caso do vestuário eletrónico, torna-se essencial desenvolver sistemas de armazenamento de energia integrados nos próprios têxteis e que apresentem multifuncionalidade, nomeadamente dispositivos auto-carregáveis que aliem a produção ao armazenamento de energia, de modo a tornar a obtenção e utilização da energia elétrica mais eficiente e sustentável. Por outro lado, a introdução de funcionalidades de eletrocromismo e/ou de fosforescência/fluorescência nos sistemas de armazenamento de energia também apresenta especial

relevância para monitorização em tempo real do consumo de energia e/ou sinalização noturna, respetivamente.

1. Sistemas de Armazenamento de Energia

Os sistemas de armazenamento de energia eletroquímica podem ser classificados em condensadores eletrolíticos, baterias e supercondensadores (SCs). Estes sistemas podem ainda ser designados de acordo com os respetivos valores de densidade de energia e de densidade de potência. A densidade de energia traduz a quantidade de energia que um dispositivo é capaz de armazenar, e é dada pela expressão seguinte:^{5,8}

$$E = \frac{1}{2} C_X V_0^2 \quad (1)$$

onde C_X é a capacidade específica do dispositivo (em $F g^{-1}$, $mF cm^{-2}$ ou $mF cm^{-3}$) e V_0 é o potencial de trabalho (em V).

A densidade de potência, que determina quão rapidamente o dispositivo fornece a energia armazenada, é definida por:^{5,8}

$$P = \frac{V_0^2}{4XR_{ES}} \quad (2)$$

onde X é a massa de material ativo de ambos os elétrodos, a área ou o volume da região ativa do dispositivo (g , cm^2 ou cm^3) e R_{ES} é a resistência equivalente em série do dispositivo (Ω).

1.1 Condensador eletrolítico: é constituído por duas placas metálicas condutoras separadas por um meio dielétrico.⁵ Durante o carregamento, aplica-se uma diferença de potencial entre as duas placas metálicas, provocando o movimento dos eletrões entre ambas através do circuito externo. Uma das placas adquire car-

ga negativa e a outra adquire carga positiva por: no meio dielétrico formar-se-ão dipolos elétricos, que se organizarão de modo a que os pólos positivos fiquem orientados para a placa carregada negativamente, e vice-versa. O carregamento ficará concluído quando todos os dipolos estiverem organizados.^{5,9}

A capacidade de armazenamento de um condensador (C_C) é traduzida pela sua habilidade para armazenar carga elétrica nos respetivos elétrodos:¹⁰

$$C_C = \frac{A}{d} \epsilon_0 \epsilon_t \quad (3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F m⁻¹), ϵ_t é a permissividade do meio dielétrico (F m⁻¹), A representa a área dos elétrodos (m²) e d é a distância entre os dois elétrodos (m).

Os condensadores apresentam como vantagens um carregamento rápido e um tempo de carga/descarga considerado infinito.¹¹ Contudo, a densidade de energia é baixa, armazenando quantidades relativamente pequenas de energia elétrica.¹¹

1.2 Baterias: são constituídas por dois elétrodos separados por um eletrólito e, quando necessário, por uma membrana separadora. As baterias têm a capacidade de transformar energia química em elétrica, através da ocorrência de reações eletroquímicas entre os materiais ativos dos elétrodos e os iões do eletrólito.¹² Apresentam valores de densidade de energia elevados quando comparadas com os condensadores e os SCs. Contudo, os valores de densidade de potência, a velocidade de carregamento e o tempo de vida (até 1000 ciclos de carga-descarga) são inferiores devido a questões cinéticas e fenómenos de transporte de massa que originam também alterações do seu volume.⁵ As baterias de iões de lítio são as mais utilizadas devido à sua elevada densidade de energia (na ordem dos 10² W h kg⁻¹), mesmo contendo na sua composição um material tóxico para o meio ambiente e para a saúde (lítio). Para além do problema de toxicidade e possibilidade de ignição, as baterias perdem densidade de energia quando produzidas em dimensões reduzidas, o que limita a sua aplicação em dispositivos têxteis.^{13,14}

1.3 Supercondensadores: estes armazenam energia por processos não faradáicos e/ou faradáicos, na zona de interface eletrodo-eletrólito.⁵ O mecanismo não faradáico envolve a ocorrência de adsorção/dessorção (processo físico) dos iões do eletrólito à superfície dos elétrodos, enquanto o mecanismo faradáico é baseado na ocorrência de reações químicas (por exemplo, de oxidação-redução) entre os iões do eletrólito e a superfície e as camadas mais próximas da superfície do eletrodo, envolvendo a transferência de eletrões.^{5,13} Os SCs apresentam uma densidade de potência superior à das baterias.^{5,9,13,15} Neste tipo de sistemas, a capacidade específica de armazenamento de energia é dada por:⁸

$$C_X = \frac{1}{2Xv\Delta T} \int_{-V}^{+V} i(V) dV \quad (4)$$

onde X é a massa de material ativo de ambos os elétrodos, a área ou o volume ativo do dispositivo (em g, cm² ou cm³), i é a intensidade de corrente (em A), ΔV é a janela de potencial aplicada (em V), e v é a velocidade de varrimento de potencial (em V s⁻¹).

Devido à sua densidade de potência elevada, carregamento rápido e fiabilidade, bem como maior durabilidade e eficiência energética elevada, os SCs são considerados sistemas de armazenamento de energia promissores para serem incorporados em substratos flexíveis para alimentação de dispositivos eletrónicos de baixo consumo.

2. Mecanismos de Armazenamento de Energia Eletroquímica em SCs

De acordo com o tipo de mecanismo de armazenamento de energia, os SCs podem ser classificados como condensadores elétricos de dupla camada (EDLCs, do inglês "electrical double-layer capacitors"), pseudocondensadores (PCs) e SCs híbridos.^{5,13,16} – Figura 1.

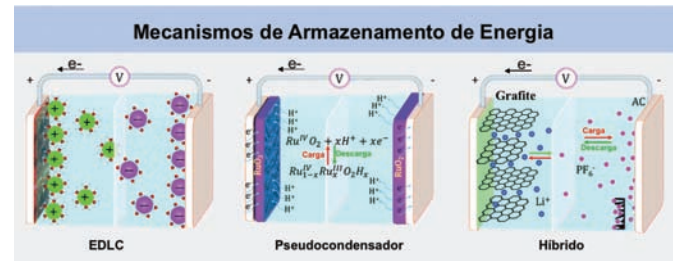


Figura 1 - Mecanismos de armazenamento de energia de um SC: EDLC, pseudocondensador ou híbrido. Adaptado da ref. 5 com permissão de Royal Society of Chemistry.

2.1 EDLCs: envolvem processos físicos durante o armazenamento de energia (não faradáico) como, por exemplo, interações eletrostáticas nas interfaces eletrodo-eletrólito.^{5,17} No processo de carregamento é aplicada uma diferença de potencial entre os elétrodos, originando o movimento de eletrões do eletrodo positivo para o eletrodo negativo através de um circuito externo. O excesso de eletrões no eletrodo negativo e o seu défice no eletrodo positivo leva a que os catiões e aniões do eletrólito se desloquem para a superfície dos elétrodos negativo e positivo, respetivamente, repondo a neutralidade de carga e originando uma dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito. Como material ativo de eletrodo usam-se normalmente materiais de carbono (por exemplo, carvão ativado, grafeno, nanotubos de carbono) com uma condutividade elétrica e estabilidade química elevadas e uma área superficial considerável. Os SCs do tipo EDLC apresentam densidade de potência e ciclos de vida elevados (>1 000 000 ciclos) e potenciais de operação que variam entre 0 V e 3,8 V.^{5,18p}

2.2 PCs: nestes sistemas, é aplicada uma diferença de potencial entre os elétrodos durante o processo de carregamento, que induz a ocorrência de processos faradáicos reversíveis na superfície e nas camadas mais próximas da superfície dos elétrodos.^{5,19} A transferência de cargas entre o material do eletrodo e o eletrólito pode ocorrer devido a: (i) reações de oxidação-redução entre as espécies eletroativas do eletrodo e os iões do eletrólito, (ii) intercalação/desintercalação de iões do eletrólito

na superfície dos elétrodos e nas camadas mais próximas da sua superfície, ou (iii) mecanismos de electroadsorção.^{19,20} Os materiais de elétrodo usados neste tipo de dispositivos incluem óxidos de metais de transição, sulfuretos metálicos, polímeros condutores, entre outros. Os PCs apresentam valores de capacidade específica e de densidade de energia mais elevados do que os dos EDLCs.⁵ Contudo, os valores de densidade de potência são inferiores devido a limitações cinéticas associadas à ocorrência dos processos faradáicos e à condutividade elétrica inferior dos materiais de elétrodo.

2.3 SCs híbridos: são um exemplo de otimização dos SCs e só mais recentemente têm sido explorados. Estes sistemas representam uma alternativa atraente aos EDLCs e aos PCs, combinando um elétrodo do tipo EDLC (não Faradáico) com um elétrodo do tipo PC ou bateria (faradáico). Os SCs híbridos têm como principal objetivo o estabelecimento de sinergias entre a elevada densidade de potência e tempo de vida típico dos EDLCs e a elevada densidade de energia característica dos PCs/baterias.¹⁸ Assim, a conjugação certa de materiais de elétrodos pode originar dispositivos com um melhor desempenho para armazenamento de energia.^{18,19}

Um outro aspeto fundamental na preparação dos SCs é a escolha do eletrólito. Os eletrólitos de estado sólido têm a vantagem de serem facilmente integrados em dispositivos inteligentes miniaturizados, apresentando maior segurança sem risco de derrame e/ou possível ignição (problemas característicos dos eletrólitos líquidos).^{21,22}

3. Supercondensadores electrocrómicos

Os supercondensadores electrocrómicos (ECSCs, do inglês "*electrochromic supercapacitors*") são dispositivos bifuncionais emergentes que integram a funcionalidade de armazenamento de energia e a monitorização em tempo real do consumo de energia através da mudança reversível de cor quando aplicada uma diferença de potencial entre os elétrodos. O seu desenvolvimento possibilita várias aplicações em vestuário eletrónico, tais como painéis flexíveis (do inglês "*flexible displays*"), sensores e camuflagem eletrónica. A avaliação do desempenho destes dispositivos engloba duas componentes: uma relacionada com o armazenamento de energia (secção 2) e a outra com o desempenho electrocrómico.

Os parâmetros usados para avaliar o desempenho electrocrómico incluem a eficiência de coloração, o contraste óptico, as coordenadas de cor, o tempo necessário para a mudança de cor e estabilidade após vários ciclos electroquímicos.

A eficiência de coloração (*CE*) é definida pela variação da densidade ótica (medida ao comprimento de onda de absorção máxima) por fluxo de densidade de carga, aquando da aplicação de uma diferença de potencial, conforme descrito pela equação seguinte:²³

$$CE(\eta) = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (5)$$

onde ΔOD é a variação da densidade ótica (medida em absorbância ou transmitância) e Q corresponde à densidade de carga necessária para induzir a mudança de cor do filme electrocrómico ($C\text{ cm}^{-2}$).

O contraste óptico ou taxa de contraste (*CR*) mede o grau de variação ótica e pode ser expresso através da variação da transmitância ($\Delta\%T$) ou refletância ($\Delta\%R$) a um determinado comprimento de onda de radiação, podendo ser expresso por:²³

$$CR = \left(\frac{T_b}{T_c}\right) \text{ ou } \left(\frac{R_0}{R_x}\right) \quad (6)$$

onde T_b é a intensidade da luz transmitida pelo material EC no estado branqueado, T_c é a transmitância no estado colorido, R_0 é a intensidade da luz refletida no estado branqueado (ou por um substrato branco de referência) e R_x é a refletância no estado colorido.

As coordenadas de cor são tipicamente definidas através do espaço de cores CIELAB ou $L^*a^*b^*$ (Figura 2).²⁴ Este espaço de cores consiste num sistema tridimensional com as coordenadas $L^*a^*b^*$. A coordenada L^* permite avaliar a intensidade da cor e varia entre 0 (preto – mais escuro) e 100 (branco – mais claro). Por outro lado, as coordenadas a^* e b^* expressam a tonalidade (tom da cor) e a cromaticidade (saturação da cor). O eixo correspondente à coordenada a^* indica uma variação entre verde ($-a^*$) e vermelho ($+a^*$), enquanto o eixo correspondente à coordenada b^* está associado a uma variação entre azul ($-b^*$) e amarelo ($+b^*$).

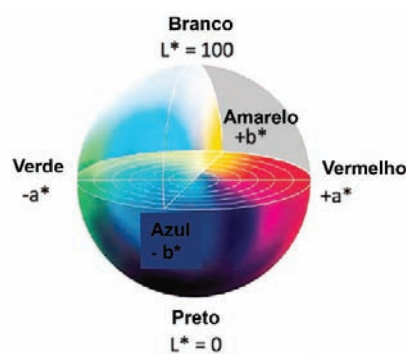


Figura 2 - Espaço de cor $L^*a^*b^*$ usado para análise colorimétrica.

A diferença de cor total (ΔE) entre duas amostras pode ser determinada através da equação seguinte:²³

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

onde $\Delta L^* = L^*_{amostra1} - L^*_{amostra2}$, $\Delta a^* = a^*_{amostra1} - a^*_{amostra2}$ e $\Delta b^* = b^*_{amostra1} - b^*_{amostra2}$, sendo a amostra 1 a de referência que não sofreu aplicação de potencial, e a amostra 2 a que está em estudo.

O tempo de mudança de cor, por vezes também designado por tempo de resposta, expressa o tempo necessário para que o material mude de cor entre dois estados

electrocromicos diferentes. Este tempo depende de vários parâmetros, tais como a condutividade elétrica do eletrólito e o potencial aplicado. Geralmente é calculado considerando 90 % do valor de variação da absorbância (ou transmitância) total, uma vez que tipicamente as reações de oxidação-redução ocorrem com grande extensão logo no início do pulso (devido ao movimento rápido das cargas e dos iões para equilibrarem essas mesmas cargas assim que o campo elétrico é estabelecido), sendo o olho humano praticamente insensível a mudanças de cor subtis.²⁵

Finalmente, a estabilidade do dispositivo é avaliada medindo a eficiência da coloração após vários ciclos eletroquímicos.²⁶ De um modo geral, os processos de degradação envolvem processos de oxidação-redução irreversíveis a potenciais elevados, interferência de reações de oxidação-redução da água e do oxigénio, degradação dos materiais de eléctrodo e evaporação do eletrólito.

Assim, é desejável encontrar sistemas electrocromicos com grande estabilidade a longo prazo, eficiência de coloração e contraste ótico/variação da densidade ótica elevados e tempo de resposta curto a um baixo valor de potencial. Dependendo da aplicação desejada, algumas variáveis podem assumir mais importância do que outras. Por exemplo, um tempo de resposta curto é essencial no desenvolvimento de sensores, mas pode ser menos relevante para aplicações relacionadas com a camuflagem eletrónica.

4. Supercondensadores carregados termicamente (TCSCs)

Os supercondensadores carregados termicamente (TCSCs, do inglês “*thermally-chargeable supercapacitors*”) são uma nova família de sistemas que permitem recolher energia térmica dissipada e convertê-la em energia elétrica, à semelhança dos dispositivos termoeletricos, com a vantagem de armazenarem a energia elétrica produzida. Fisicamente, a conversão de energia térmica em energia elétrica nestes sistemas é baseada no efeito de Soret, que se caracteriza pela difusão de portadores de carga iónica (aniões e catiões presentes no eletrólito) em direção à superfície dos eléctrodos, induzida por um gradiente de temperatura (ΔT) aplicado entre os eléctrodos – Figura 3.^{8,27,28} Quando é aplicado um ΔT ao TCSC, os iões do eletrólito (tipicamente os catiões, devido à sua maior mobilidade) difundem-se na direção do eléctrodo que se encontra a menor temperatura, e acumulam-se na sua superfície, originando um potencial elétrico.^{8,28}

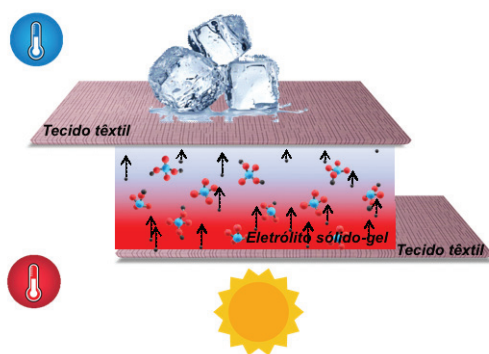


Figura 3 – Representação de um TCSC aquando da aplicação de um ΔT : movimento dos iões presentes no eletrólito, no sentido do eléctrodo quente para o eléctrodo frio.

O desempenho de um TCSC é avaliado através da conversão de energia térmica em elétrica, nomeadamente pelo coeficiente de Soret (α_i) dado pela expressão seguinte:²⁹

$$V_{\text{termo}} = \alpha_i \Delta T \quad (8)$$

onde V_{termo} é o valor máximo de potencial gerado ao fim de um determinado período de tempo devido à aplicação de um gradiente de temperatura.

De notar que o valor típico do efeito de Soret é da ordem dos mV, ou seja, pelo menos uma ordem de grandeza superior ao dos dispositivos termoeletricos (centenas de μV). A eficiência de um TCSC pode ser avaliada pela sua figura de mérito (ZTi) dada por:²⁹

$$ZT_i = \sigma_i \alpha_i^2 \frac{T}{k} \quad (9)$$

onde σ_i é a condutividade iónica do eletrólito ($S m^{-1}$), κ é a condutividade térmica do eletrólito ($W m^{-1} K^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

Por sua vez, a carga armazenada ($Q_{\text{armazenada}}$) no TCSC é calculada através de:²⁹

$$Q_{\text{armazenada}} = C_X V_{\text{termo}} = C_X \alpha_i \Delta T \quad (10)$$

É ainda possível calcular a energia armazenada num TCSC ($E_{\text{armazenada}}$), usando a eq. 1, onde o valor do potencial de trabalho é substituído pelo potencial máximo atingido (V_{termo}) para uma dada temperatura:²⁹

$$E_{ch} = \frac{Q_{ch}^2}{2C_X} = \frac{1}{2} C_X V_{\text{termo}}^2 \quad (11)$$

Esta tecnologia tem potencial para alimentar sensores flexíveis e de baixo consumo integrados em roupas ou em acessórios de moda.

5. Desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia flexíveis

A investigação em SCs para aplicação nas áreas da Indústria Têxtil e do Vestuário encontra-se em expansão. O Laboratório Associado para a Química Verde, LAQV-REQUIMTE, e o Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto, IFIMUP, ambos localizados na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, têm vindo a desenvolver sistemas de armazenamento de energia em substratos têxteis e flexíveis (plástico, papel), Figura 4, tendo já sido distinguidos com diversos prémios e projetos multidisciplinares de I&DT (*SmartText4EStore – Smart Textiles for Energy Storage: From New Scalable Fabrication Processes to Wearable Supercapacitor Clothing* (PTDC/CTM-TEX/31271/2017)) e *BoostEnergy4Tex – All-In-One Energy Harvesting & Storage Smart Textiles: Boosting the New Generation of Safe and Sustainable Self-Powered Wearable Electronics* (PTDC/CTM-TEX/4126/2021) que envolvem parcerias com empresas e centros tecnológicos nacionais.^{8,30-34} Por exemplo, Costa e co-autores fabricaram SCs têxteis flexíveis por processos escaláveis onde estudaram a influência da área dos dispositivos no

respetivo desempenho eletroquímico.³³ Para tal, usaram tecidos de algodão funcionalizados com nanotubos de carbono de múltipla parede (MWCNTs, grau industrial) com diferentes áreas ativas (2–8 cm²) como elétrodos, preparados por um método de tingimento por impregnação (*dip-pad-dry*), e um polímero sólido-gel de álcool polivinílico dopado com ácido ortofosfórico (PVA/H₃PO₄) como eletrólito. O dispositivo com maior área apresentou o valor de densidade de energia mais elevado (6,30 W h kg⁻¹), enquanto o melhor resultado de densidade de potência foi obtido para o dispositivo de menores dimensões (2,72 kW kg⁻¹). Um sensor de temperatura e humidade foi alimentado durante 47 min por dois SCs têxteis (14 cm² de área total) conectados em série (Figura 4A).



Figura 4 - (A) SC têxtil (1,5 x 4,0 cm²) a alimentar um sensor digital de temperatura e humidade; (B) SC fluorescente (2,5 x 1,0 cm²) exposta a uma luz UV, a alimentar um LED vermelho (com potencial de operação de 1,8 V); (C) TCSC planar preparado em PET. Adaptado das refs. 31,33 e 34 com a permissão de Springer, Elsevier e American Chemical Society, respectivamente.

Teixeira *et al.* fabricaram um dispositivo têxtil inteligente multifuncional, com alteração das propriedades óticas e com capacidade de armazenamento de energia.³¹ Para tal, usaram um novo eletrólito sólido-gel preparado com PVA/H₃PO₄ e um pigmento fluorescente de ZnS dopado com manganês(II) e, como elétrodos, tecidos de algodão funcionalizados com MWCNTs (grau industrial). O SC apresentou um aumento no desempenho de armazenamento de energia, quando comparado com um dispositivo similar contruído apenas com PVA/H₃PO₄: aumento de 20 % no potencial de trabalho (1,64 V vs. 1,37 V), 48 % na densidade de energia (1,63 W h kg⁻¹ vs. 1,10 W h kg⁻¹) e 74 % na densidade de potência (641,6 W kg⁻¹ vs. 369,2 W kg⁻¹). O dispositivo apresentou ainda uma excelente estabilidade cíclica (100 %) após 8000 ciclos de carga e descarga. Relativamente às propriedades óticas, o SC apresentou uma fluorescência amarela/laranja intensa sob luz UV (Figure 4B), demonstrando versatilidade para ser utilizado em ambientes escuros/nocturnos (por exemplo, vestuário eletrónico refletor/de segurança).

No caso dos SCs com propriedades electrocrómicas, estão a ser desenvolvidos novos ECSCs utilizando substratos têxteis funcionalizados com polímeros condutores e nanomateriais de carbono e eletrólitos sólido-gel, uma vez que estes possuem maior condutividade iónica, flexibilidade e permitem atingir janelas de potencial mais amplas. Na Figura 5 é apresentado um ECSC têxtil desenvolvido que muda eficientemente de cor entre azul-claro e azul-escuro aquando da aplicação de janelas de potencial superiores a -1,0/1,0 V, apresentando simultaneamente capacidade de armazenamento de energia, com uma capacitância de 5,07 F g⁻¹, uma densidade de energia de 1,72 W h kg⁻¹ e uma densidade de potência de 326,63 W kg⁻¹.

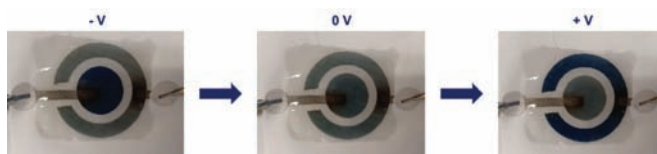


Figura 5 - Propriedades electrocrómicas de um ECSC têxtil desenvolvido.

Por fim, na área dos SCs carregados termicamente (TCSCs), Pires *et al.* prepararam um dispositivo flexível usando tereftalato de polietileno (PET) como substrato.³⁴ CNTs foram depositados em PET, por fotolitografia, com um padrão interdigitado e PVA/H₃PO₄ foi usado como eletrólito. O dispositivo apresentou um coeficiente de Soret de 2,35 mV K⁻¹, atingindo um potencial gerado máximo de 45 mV para $\Delta T = 20$ K. Em termos de desempenho eletroquímico, o dispositivo comportou-se como um EDLC, atingindo uma densidade de energia de 1,05 mW h cm⁻³ a uma densidade de potência de 1,21 W cm⁻³.

Financiamento: Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT)/MCTES o financiamento concedido no âmbito do projeto PTDC/CTM-TEX/4126/2021.

Agradecimentos: Os autores agradecem aos projetos UIDB/50006/2020, UIDP/50006/2020, LA/P/0008/2020, UIDB/04968/2020 e UIDP/04968/2020 financiados pela FCT/MCTES. JST e GPQ agradecem à FCT pelas suas bolsas de doutoramento (SFRH/BD/145513/2019 e UI/BD/151274/2021, respetivamente). MSN agradece à FCT pelo contrato de trabalho através do projeto PTDC/CTM-TEX/4126/2021. CRP agradece à FCT pelo financiamento através do Programa de Estímulo ao Emprego Científico Individual (Ref. 2021.04120.CEECIND/CP1662/CT0008). Um agradecimento também ao programa FET-Open do Horizonte 2020 da União Europeia pelo financiamento concedido ao projeto WiPTherm, conforme acordo de concessão n.º 863307 (link: <https://wiptherm.eu>) e pelo financiamento de RSC e ALP.

Referências

- [1] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D. H. Kim and P. Gomez-Romero, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 2065-2129.
- [2] G. Chen, Y. Li, M. Bick and J. Chen, *Chem. Rev.*, 2020, 120, 3668-3720.
- [3] K. Keum, J. W. Kim, S. Y. Hong, J. G. Son, S. Lee and J. S. Ha, *Adv. Mater.*, 2020, 32, 2002180.
- [4] M. R. Benzigar, V. D. B. C. Dasireddy, X. Guan, T. Wu and G. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 2002993.
- [5] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 1272-1341.
- [6] A. K. Yetisen, H. Qu, A. Manbachi, H. Butt, M. R. Dokmeci, J. P. Hinestroza, M. Skorobogatiy, A. Khademhosseini and S. H. Yun, *ACS Nano*, 2016, 10, 3042-3068.
- [7] M. Syduzzaman, A. Hassan, H. R. Anik, M. Akter and M. R. Islam, *ChemNanoMat*, 2023, 9, 0-3.
- [8] J. S. Teixeira, R. S. Costa, A. L. Pires, A. M. Pereira and C. Pereira, *Dalt. Trans.*, 2021, 50, 9983-10013.
- [9] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood and E. E. Kwon, *Nano Energy*, 2018, 52, 441-473.
- [10] K. Jost, G. Dion and Y. Gogotsi, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 10776-10787.
- [11] R. Kötz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2483-2498.
- [12] H. Wang, H. Yi, X. Chen and X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 3223-3230.
- [13] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, 2020, 19, 1151-1163.
- [14] L. Lin, H. Ning, S. Song, C. Xu and N. Hu, *Compos. Sci. Technol.*, 2020, 192, 108102.
- [15] X. Zhang, C. Jiang, J. Liang and W. Wu, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 8099-8128.
- [16] P. Xie, W. Yuan, X. Liu, Y. Peng, Y. Yin, Y. Li and Z. Wu, *Energy Storage Mater.*, 2021, 36, 56-76.
- [17] J. Han, J. Y. Lee, J. Lee and J. S. Yeo, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1-9.
- [18] E. Lust, A. Jänes and M. Arulepp, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 562, 33-42.
- [19] C.-F. Liu, Y. Liu, T. Yi and C. Hu, *Carbon N. Y.*, 2019, 145, 529-548.
- [20] J. M. Lee, M. E. Briggs, C. Hu and A. I. Cooper, *Nano Energy*, 2018, 46, 277-289.
- [21] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D.-H. Kim and P. Gomez-Romero, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 2065-2129.
- [22] Z. Wu, L. Li, J. Yan and X. Zhang, *Adv. Sci.*, 2017, 4, 1600382.
- [23] X. Li, K. Perera, J. He, A. Gumyusenge and J. Mei, *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 12761-12789.
- [24] T. V. Pinto, P. Costa, C. M. Sousa, C. A. D. Sousa, C. Pereira, C. J. S. M. Silva, M. F. R. Pereira, P. J. Coelho and C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 28935-28945.
- [25] M. Nunes, M. Araújo, J. Fonseca, C. Moura, R. Hillman and C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 14231-14243.
- [26] C. M. Amb, A. L. Dyer and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 397-415.
- [27] W. Liu, X. Qian, C.-G. Han, Q. Li and G. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 118, 020501.
- [28] V. Kumar, S. Park, K. Parida, V. Bhavanasi and P. S. Lee, *Mater. Today Energy*, 2017, 4, 41-57.
- [29] D. Zhao, H. Wang, Z. U. Khan, J. C. Chen, R. Gabrielson, M. P. Jonsson, M. Berggren and X. Crispin, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1450-1457.
- [30] R. S. Costa, O. S. G. P. Soares, R. Vilarinho, J. A. Moreira, M. F. R. Pereira, A. Pereira and C. Pereira, *Carbon Trends*, 2021, 5, 100137.
- [31] J. S. Teixeira, A. M. Pereira and C. Pereira, *Chem. Eng. J.*, 2021, 426, 131274.
- [32] C. Pereira, R. S. Costa, L. Lopes, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, P. B. Tavares, C. Freire and A. M. Pereira, *Nanoscale*, 2018, 10, 12820-12840.
- [33] R. S. Costa, A. Guedes, A. M. Pereira and C. Pereira, *J. Mater. Sci.*, 2020, 55, 10121-10141.
- [34] A. L. Pires, R. S. Costa, C. Pereira and A. M. Pereira, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 3, 696-703.



Joana S. Teixeira, é uma estudante do Programa Doutoral em Química Sustentável, sendo o seu projeto de doutoramento compartilhado entre o Laboratório Associado para a Química Verde LAQV-REQUIMTE no Departamento de Química e Bioquímica, e o IFIMUP – Instituto de Física para Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica no Departamento de Física e Astronomia, ambos na Faculdade de Ciências da Universidade de Porto. Obteve ainda a sua Licenciatura e Mestrado em Química, na mesma instituição. A sua investigação está focada na produção de novos dispositivos flexíveis multifuncionais para colheita e armazenamento de energia, através da preparação e caracterização de nanomateriais híbridos à base de carbono e de polieletrólitos de estado sólido.



Gabriela P. Queirós, é uma estudante no Programa Doutoral em Química Sustentável na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), desenvolvendo o seu projeto no Laboratório Associado LAQV-REQUIMTE e no IFIMUP, ambos na Faculdade de Ciências da Universidade de Porto. Em 2016 obteve a sua Licenciatura em Química e em 2018 concluiu o Mestrado em Química na mesma instituição. O seu trabalho de investigação é focado no desenvolvimento de têxteis funcionais e produção de novos dispositivos autoalimentados vestíveis baseados em nanomateriais híbridos e eletrólitos poliméricos.



Rui S. Costa, é mestre em Engenharia Física pela Universidade do Porto desde 2016. Obteve o grau de doutor em Física no programa doutoral MAP-fis na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, em 2021. É atualmente investigador no Instituto de Física dos Materiais

Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP) trabalhando no desenvolvimento de (nano)materiais e sistemas/dispositivos de produção/conversão/armazenamento de energia em diversos tipos de substratos flexíveis (têxteis, plásticos).



André M. Pereira, é Professor Auxiliar na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto no Departamento de Física e Astronomia e recebeu o seu Ph.D. em Física pela Faculdade de Ciências da Universidade de Porto em 2010. Desde 2015 tem desenvolvido investigação com

foco na inovação de dispositivos de energia flexíveis e versáteis, particularmente no campo da colheita de energia, armazenamento ou transferência de energia. Além disso, continua a trabalhar em magnetismo e física quântica, particularmente em materiais com forte correlação entre spin e rede, nanopartículas magnéticas, materiais magnetostriativos e, mais recentemente, em sistemas topológicos na área de física quântica.



Ana L. Pires, é licenciada em Engenharia de Materiais pela Universidade de Aveiro, em 2012. Obteve o seu doutoramento em Física em 2019 no Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP-FCUP). Atualmente

é investigadora da Universidade do Porto sendo o seu trabalho centrado em materiais funcionais e dispositivos flexíveis para aplicação energética.



Clara R. Pereira, é Investigadora Auxiliar no Laboratório Associado LAQV-REQUIMTE, no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Porto, desde 2013. Recebeu seu Ph.D. em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade

de Porto em 2011. As suas áreas de investigação incluem a preparação e caracterização de nanomateriais híbridos, bem como a sua aplicação em dispositivos têxteis funcionais e inteligentes, armazenamento de energia eletroquímica, colheita de energia térmica, proteção contra radiação, fotocromismo, termocromismo e catálise eco-sustentável.



Marta S. Nunes, é atualmente investigadora no Laboratório Associado LAQV-REQUIMTE, no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Porto. Obteve o seu doutoramento em Química Sustentável pela Faculdade de Ciências da

Universidade de Porto e Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa em 2016. As suas áreas de investigação incluem a preparação e caracterização de (nano)materiais híbridos e a sua aplicação em dispositivos electrocrómicos, como electro- ou fotocatalisadores em reações de conversão de energia e catálise eco-sustentável, e em dispositivos têxteis funcionais e inteligentes para armazenamento de energia eletroquímica.

Determinação do período e da frequência de um sinal sonoro com a aplicação *phyphox*

Albino Rafael Pinto¹, Carlos Saraiva²

¹ Agrupamento de Escolas da Lixa, Felgueiras

² Agrupamento de Escolas de Trancoso, Trancoso

Resumo

Com a aplicação *phyphox* a funcionar como osciloscópio, os alunos podem determinar o período e a frequência de uma onda sonora em qualquer lugar, ou seja, não é necessário que se desloquem para o laboratório. Os professores podem usá-la para “concluir, experimentalmente, sobre as características de sons a partir da observação de sinais elétricos resultantes da conversão de sinais sonoros”, tal como é proposto na atividade laboratorial “AL 2.1. Características do som” que consta no programa de Física do 11º ano e nas respetivas aprendizagens essenciais. Além disso, serão abordadas outras funcionalidades desta aplicação que poderão ser exploradas pelos professores e pelos alunos.

Material necessário

Diapasão e respetivo martelo, smartphone e a aplicação *phyphox*.

Procedimento

Instalar a aplicação gratuita *phyphox* que está disponível para Android e iOS. Ativar a aplicação no telemóvel e selecionar a opção “Osciloscópio de Som” (ver destaque a



Figura 1 - Ativação da *phyphox*



Figura 2 - Iniciar o registo



Figura 3 - A *phyphox* está a captar o som



Figura 4 - Onda captada pela *phyphox*

verde na figura 1). Aparece a imagem da figura 2 com o triângulo branco intermitente situado na barra superior laranja (ver destaque a verde na figura 2). Ao clicar nesse triângulo, aparecem duas linhas verticais brancas, o que significa que a aplicação está configurada para iniciar o registo (ver destaque a verde na figura 3).

Depois, percutir o diapasão para produzir uma onda sonora que é captada pela *phyphox*. Esta onda é longitudinal, visto que a direção de oscilação das partículas do ar coincide com a direção de propagação da onda. Para parar essa imagem no ecrã do telemóvel clicar outra vez nas duas barras verticais brancas e surge a respetiva imagem (figura 4).

Para determinar o período, mede-se o intervalo de tempo entre dois quaisquer pontos consecutivos que se encontrem à mesma fase da onda, por exemplo, entre dois máximos sucessivos. Para isso, clicar em cima da imagem da onda para aparecerem as opções da figura 5. De seguida, fazer “zoom” com dois dedos para variar e ajustar o

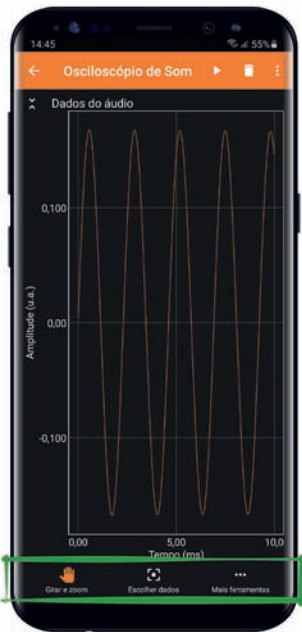


Figura 5 - Fazer zoom

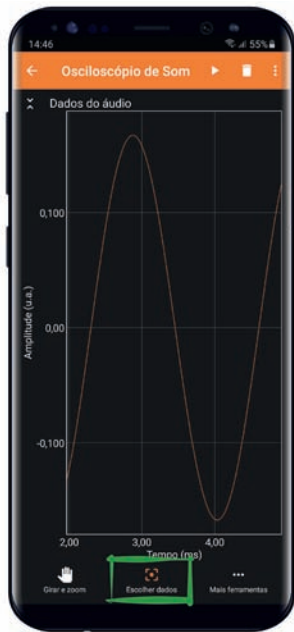


Figura 6 - Escolher dados

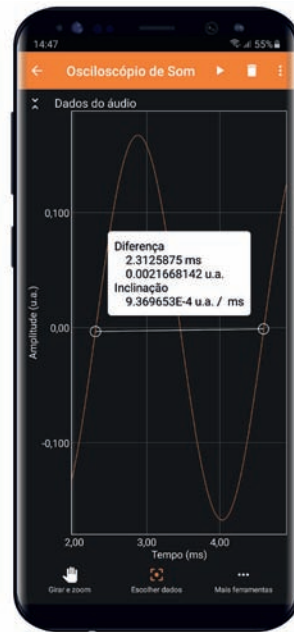


Figura 9 - Intervalo de tempo



Figura 10 - Autocorrelação do som

tamanho da onda. Depois, selecionar a opção “Escolher dados” (figura 6). Esta opção permite aos alunos saberem o instante em qualquer ponto do gráfico. Para medir o intervalo de tempo que corresponde ao período, podemos clicar num ponto e arrastá-lo até ao ponto pretendido.

As figuras 7, 8 e 9 indicam, respetivamente, o instante inicial, o instante final e o intervalo de tempo. Para explicar este procedimento, fizemos o vídeo “O meu telemóvel é um osciloscópio – My smartphone is an oscilloscope” que está disponível no Youtube e cujo link está nas referências.



Figura 7 - Instante inicial

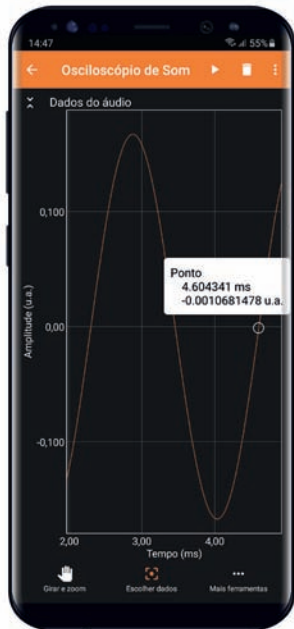


Figura 8 - Instante final

$2,312\ 5875 \times 10^{-3}$ s. A frequência é:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2,312\ 5875 \times 10^{-3}} = 432,4\ \text{Hz}.$$

O valor indicado pelo fabricante do diapasão, $f_{\text{teórica}}$, é 435 Hz e o obtido experimentalmente, $f_{\text{experimental}}$, foi, aproximadamente, 432 Hz. Deste modo, o módulo do desvio entre o valor medido e o valor esperado, em percentagem, será:

$$E_r \% = \frac{|f_{\text{experimental}} - f_{\text{teórica}}|}{f_{\text{teórica}}} \times 100\% \Rightarrow$$

$$E_r \% = \frac{|432 - 435|}{435} \times 100\% \Leftrightarrow E_r \% = 0,7\%$$

Tendo em consideração que o módulo da diferença percentual é muito pequena (0,7 %), podemos afirmar que o valor obtido experimentalmente (432 Hz) é concordante com o valor tido como correto (435 Hz), por isso, a exatidão foi elevada.

Outras funcionalidades da phyphox

É possível medir diretamente o período e a frequência de um sinal sonoro com esta aplicação. Para isso, selecionar a opção “Autocorrelação do Som” (figura 10). De uma forma simplificada, a autocorrelação é uma medida que avalia o quão semelhante um sinal é a si mesmo. Esta função é usada para identificar padrões de repetição num sinal sonoro, permitindo determinar a frequência e o período de uma nota musical, por exemplo. Em contexto de sala de aula, a “Autocorrelação do Som” é especialmente útil, pois possibilita identificar a presença de um sinal periódico, mesmo que o som captado pelo microfone do telemóvel contenha ruído de fundo.

Para iniciar o registo, clicar no triângulo branco intermitente situado na barra laranja (figura 11) e aparecem duas

Resultados

As figuras 7, 8 e 9 foram obtidas com um diapasão de frequência igual a 435 Hz. O período, T , conforme o indicado no smartphone foi de 2,312 5875 ms. Em unidades SI é

linhas verticais brancas, o que significa que a aplicação está pronta para iniciar o registo (figura 12).



Figura 11 - Medir o período e a frequência

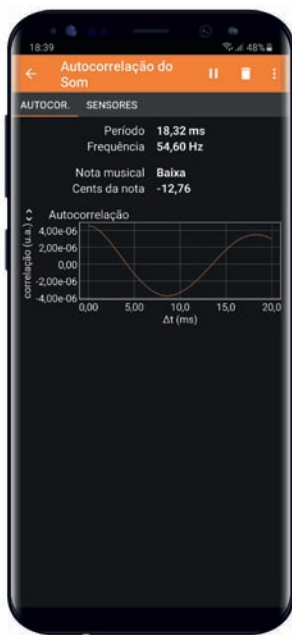


Figura 12 - Iniciar o registo

Depois, percutir o diapasão e, de seguida, podemos parar a imagem clicando nas duas linhas verticais brancas. No ecrã do smartphone aparece o valor do período e da frequência. A figura 13 refere-se ao nosso registo para o diapasão usado (435 Hz). Este procedimento também pode ser consultado no vídeo “O meu telemóvel é um osciloscópio – *My smartphone is an oscilloscope*”.

A aplicação phyphox também pode funcionar como gerador de sinais. Para isso, seleccionar a opção “Gerador de tom” e introduzir o valor da frequência pretendida (figura 14). Além disso, é possível exportar dados, partilhar captura de tela, medida temporizada, permitir acesso re-

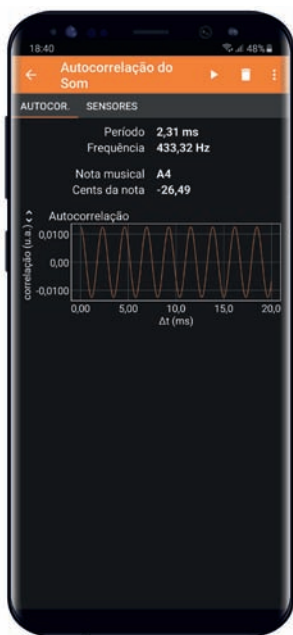


Figura - 13 - Medição direta do período e da frequência



Figura 14 - Gerador de sinais

moto e salvar a experiência. Para isso, basta clicar nos três pontos, que se encontram na barra laranja no canto superior direito, e seleccionar a opção pretendida (figura 15).

Produzimos o vídeo “Outras funcionalidades da *phyphox* - Other features of *phyphox*”, onde explorámos estas funcionalidades, que está disponível no Youtube e cujo link está nas referências.

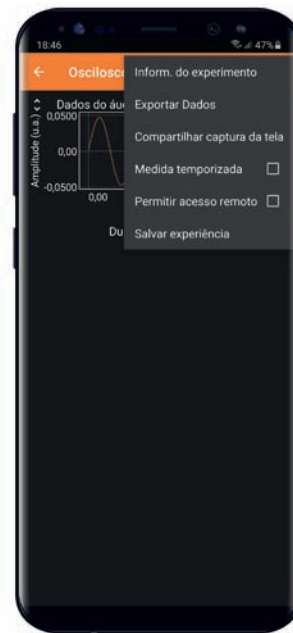







Figura 15 - Outras funcionalidades

Conclusão

Apresentámos alguns recursos da aplicação phyphox relacionados com o som. Na verdade, os professores de Física e os alunos têm um gerador de sinais e um osciloscópio no “bolso”. Esta aplicação tem muitas outras funcionalidades que a tornam um recurso digital com enormes potencialidades no ensino da física.

Referências

- [1] A aplicação “phyphox” está disponível para Android e iOS em: <https://phyphox.org/>
- 
- [2] Albino Rafael Pinto e Carlos Saraiva, Determinação do valor da aceleração gravítica com a app phyphox, *Gazeta de Física*, vol. 1, pp. 18-20, 2021.
- [3] Vídeo “Determinação do valor da aceleração gravítica com a aplicação phyphox” disponível em: <https://youtu.be/TraWBZuXZV8>
- 
- [4] Vídeo “O meu telemóvel é um osciloscópio - My smartphone is an oscilloscope” disponível em: <https://youtu.be/l0Gg059wUxc>
- 
- [5] Vídeo “O meu telemóvel é uma balança. My smartphone is a scale” disponível em: https://youtu.be/326_HGXSrPA
- 
- [6] Vídeo “Outras funcionalidades da phyphox - Other features of phyphox” disponível em: https://youtu.be/muD_lkm1g0w
- 
- [7] Sebastian Staacks et al., *Simple Time-of-Flight Measurement of the Speed of Sound Using Smartphones*, *The Physics Teacher*, 57, February, pp. 112-113, 2019.
- [8] Sebastian Staacks et al, *Advanced tools for smartphone-based experiments: phyphox*, *Physics Education*, 53, July, pp. 1-6, 2018.
- [9] Dominik Dorsel et al., *Using a Smartphone Pressure Sensor as Pitot Tube Speedometer*, *The Physics Teacher*, 60, April, pp. 273-275, 2022.
- [10] Sebastian Staacks et al., *Collaborative smartphone experiments for large audiences with phyphox*, *European Journal of Physics*, 43, 2022.
- [11] Julien Vandermarlière, *Detect Earth’s rotation using your smartphone*, *The Physics Teacher*, 59, January, pp. 72-73, 2021.
- [12] A. Kaps e F. Stallmach, *Tilting motion and the moment of inertia of the smartphone*, *The Physics Teacher*, 58, março, pp. 216-217, 2020.
- [13] A. Kaps e F. Stallmach, *Using the smartphone as oscillation balance*, *The Physics Teacher*, 58, dezembro, 377-378, 2020.
- [14] David Weiler e Arne Bewersdorff, *Superposition of oscillation on the Metapendulum: Visualization of energy conservation with the smartphone*, *The Physics Teacher*, 57: 646-647, 2019.



Albino Rafael Mesquita Pinto, é professor no Agrupamento de Escolas da Lixa, Felgueiras, Licenciado em Física pela Universidade da Beira Interior e Mestre em Física pela Universidade do Minho. Desenvolve simulações utilizando ferramentas computacionais de acesso gratuito. É autor do blog: <http://fisicanalixa.blogspot.com/>. Em 2022 ganhou o “Prémio André Freitas – Boas práticas pedagógicas” atribuído pela Sociedade Portuguesa de Física.



Carlos Alberto Alexandre Saraiva, é Licenciado em Física pela Universidade de Coimbra, Mestre em Ensino de Física e Química pela Universidade de Aveiro e professor no Agrupamento de Escolas de Trancoso.

Os autores deste artigo são coautores de simulações, de artigos publicados na *Gazeta de Física* e de recursos digitais premiados pela Casa das Ciências. São embaixadores da aplicação phyphox que é uma referência mundial.

Projeto MEDEA: um sucesso em agarrar os alunos à Física

Catarina Gonçalves

catarinafg@lip.pt

Atualmente estudantes do Instituto Superior Técnico, Diogo Costa e André Feliciano recordam a participação no MEDEA, o concurso organizado pela Sociedade Portuguesa de Física. Terminaram-no no pódio, com uma menção honrosa, mas, para ambos, o grande prémio foi antes a garantia de que era pela área de Física que pretendiam seguir vida fora.

André Feliciano cresceu rodeado de livros e documentários de astronomia e ciências. O mesmo aconteceu com Diogo Costa que, já desde a primária, tinha particular curiosidade por planetas e universo em geral. Pela idade, nenhum deles sabia definir concretamente este bichinho que nascia dentro deles, e só à medida que iam ganhando a consciência que o passar dos anos traz, chegaram finalmente à palavra que melhor descrevia este interesse. Adicionaram a “Física” ao seu vocabulário e desde aí que ficou sempre na ponta da língua quando questionados sobre o se viam a fazer no futuro.

Chegados ao 12º ano, ambos alunos da Escola Básica e Secundária D. Martinho Vaz Castelo Branco, em Póvoa de Santa Iria, viram-se quase obrigados a abdicar desta paixão. A disciplina de Física não era obrigatória e não havia nenhuma turma do curso de ciências a escolher essa opção. Rapidamente perceberam que tinham que mobilizar estudantes para abrir uma nova turma que incluísse Física – e assim o fizeram: “falámos com todos os alunos de Ciências e arranjámos 15, o mínimo necessário”, recorda André Feliciano. O sonho, afinal, podia continuar vivo.

Logo durante as primeiras aulas, Alfredo Andrade, professor da disciplina, apresentou dois possíveis projetos nos quais os alunos se podiam envolver. Diogo e André não perderam a oportunidade de se inscreverem num deles, dado que tinham mais tempo livre e andavam à procura de uma iniciativa que os estimulasse. Decidiram, de imediato, que iriam embarcar na 10ª edição do projeto MEDEA, um concurso desenhado para alunos de instituições de ensino secundário, organizado pela Sociedade Portuguesa de Física em parceria com a REN (Redes Energéticas Nacionais).

Pensar fora da caixa

Empenhados em responder ao desafio de medir e estudar campos elétricos e magnéticos de muito baixa frequência, formaram uma equipa em menos de dez minutos. Os “True-Hertz” – como decidiram intitular o grupo de trabalho - compunham-se por Diogo Costa, André Feliciano, Ana Filipa Rio, André Páscoa e Carolina Conchinha.

O projeto garantia-lhes as ferramentas para levar a cabo esta missão, ficando ao critério de cada uma das 25 escolas que de norte a sul do país quiseram participar, pensar no que ia fazer, como e onde o ia fazer.

O grupo que representava o Agrupamento de Escolas da Póvoa de Santa Iria decidiu envergar por “um estudo de campo sobre a exposição da população da nossa localidade à radiação eletromagnética”, explica Diogo Costa. E André Feliciano concretiza: “foi algo giríssimo de se fazer, porque nós estamos rodeados por eletricidade a 50 hertz ou 60 hertz e não sabemos se tem algum impacto na nossa saúde ou não”. “Puxou pela nossa criatividade e ajudou-nos a pensar fora da caixa”, acrescenta.

Assim que o aparelho que lhes permitia realizar as medições do campo elétrico e magnético chegou à escola, pôde dizer-se que o MEDEA havia finalmente começado. As primeiras reuniões serviram para aprenderem a mexer com o SPECTRAN NF-5010 e depois para fecharem o planeamento do projeto com os locais e estruturas que a medir. Só posteriormente é que puderam arregaçar as mangas e passar para a fase experimental propriamente dita. Como não havia necessidade de preencher relatórios, ainda tiveram que desenhar e construir um site, para relatar o trabalho que desenvolvessem ao longo dos quatro meses de projeto que tinham pela frente. Em conjunto, os “True-Hertz” decidiram que as medições iam dividir-se em dois momentos: as que seriam feitas dentro de casa e as que decorreriam no exterior, em vários locais pelos quais passassem frequentemente. Reforçar o gosto pela Física

De forma a perceber quais os aparelhos e locais que pudessem ser prejudiciais para a população, após



Figura 1 - Logo da equipa MEDEA True Hertz.

as medições, guiaram-se pelos valores de referência divulgados pela Organização Mundial da Saúde para os comparar. Começaram por medir telemóveis e eletrodomésticos que, sem surpresa, não apresentavam qualquer risco.

Recordam-se bem das medições do campo magnético de um secador iónico, por ultrapassar as recomendações, mas lembram-se ainda melhor das que realizaram na linha do comboio, porque tornaram-se sinónimo de saídas de campo, numa carrinha, com um dos pais e o professor Alfredo Andrade. Foi durante estas viagens que encontraram valores “brutalmente altos”. “No comboio, a altura em que estamos expostos ao campo elétrico é quando estamos à espera, porque quando entramos, a eletricidade passa à volta”, exemplifica Diogo Costa, que lamenta não haver espaço no projeto para chegar a algo “mais conclusivo”, por falta de “evidência experimental”. Para André, esta dificuldade sentida pelo amigo era antes encarada com entusiasmo, por “estarem no limite daquilo que se sabia” sobre os potenciais riscos da exposição a valores elevados de campos eletromagnéticos.

Três anos depois da conclusão do projeto que lhes valeu uma menção honrosa e um prémio, ambos consideram ter sido uma experiência muito positiva. Ainda reconhecem os recantos do site no qual contaram o percurso que fizeram, muitas vezes acompanhado de vídeos. Na parte dedicada aos membros que integraram o projeto MEDEA, lia-se (tal como hoje se lê) nas descrições de cada um dos alunos, “futuro aluno do IST”. E é onde estão atualmente, a tirar Engenharia Física.

André Feliciano ainda fez um desvio e tentou medicina, mas o gosto pela Física falou mais alto – e o projeto MEDEA também contribuiu para o consolidar, tal como a sua inclinação pela parte experimentalista.

Já Diogo, considera que serviu “para alimentar o bichi-

nho”. “Foi muito bom, porque ao mesmo tempo que levávamos o projeto a sério, dava para desanuviar um bocado”, nota. “A liberdade que tivemos para explorar várias coisas ajudou a orientar o caminho para o futuro, sem pressão, mas antes com muito mais descontração e diversão”, remata, por seu lado, André Feliciano, enquanto o amigo acena positivamente com a cabeça.

Para saber mais sobre o MEDEA: <https://medea.spf.pt>

Quem é a presidente da União dos Físicos dos Países de Língua Portuguesa o percurso inspirador de Sónia Semedo¹



Docente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Cabo Verde (Uni-CV)

Bolseira do African Research Initiative for Scientific Excellence (ARISE)

Bolseira Início de Carreira Académica no programa Artificial Intelligence for Development Africa (AI4D Africa)

Investigadora Principal no programa de Artificial Intelligence for Agriculture and Food Systems (AI4AFS)

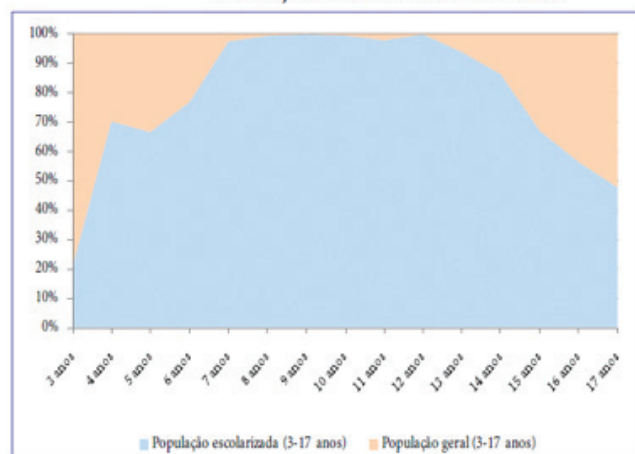
Presidente da União dos Físicos dos Países de Língua Portuguesa (UFPLP)

Sim, hoje podemos dizer que sou docente e investigadora na Uni-CV com várias conquistas. No entanto, isto não aconteceu por acaso, nem de um dia para outro ou sem quedas e desafios.

Sendo uma menina nascida na década de oitenta em Pilão Cão, no Concelho de São Miguel, interior da ilha de Santiago, as oportunidades eram escassas e pouco ambiciosas, as óbvias eram agricultura de subsistência e emigração como os meus pais. Naquela

altura a escolaridade obrigatória era até ao 6.º ano e a partir daí as estatísticas documentam um declínio da população estudantil, conforme se pode verificar no gráfico abaixo, pelo que havia uma elevada probabilidade não chegar aos estudos secundários. Então,

Crianças fora da escola em 2000



Fonte: Ministério da Educação e Desporto, INE

ambicionar mais do que isso para a maioria de nós era apenas um sonho.

Tive a sorte de, desde muito cedo, ter acesso a livros, uns oferecidos pelos meus pais, que apostavam na educação dos seus filhos, outros por empréstimos numa biblioteca móvel que de tempos em tempos passava pela aldeia. Este acesso expandiu os meus conhecimentos e mostrou que existia uma imensidão de oportunidades e que para as aceder devia apostar nos estudos. Para concluir o ensino secundário passei por três liceus em três municípios diferentes (Tarrafal, São Miguel e Santa Catarina), a efetuar viagens diárias de e para Pílhão Cão muitas vezes em situações bastantes precárias. Muitos colegas ficaram pelo caminho. Após o secundário fui para Portugal para frequentar a universidade.

Na universidade escolhi o curso de Física, porque a Física sempre foi uma área que me despertara interesse. Para concluir o curso foi preciso muita tenacidade para vencer os desafios socioeconómicos. Fui mãe 20 dias antes de concluir o curso, mas isso não me impediu de avançar para o mestrado, graças ao apoio do meu marido, dos meus pais e dos meus irmãos.

Após o mestrado, eu já dominava conteúdos da Física, robótica e programação. A aquisição destas competências deu-me uma liberdade de escolha e confiança inimagináveis. De seguida, ganhei um bolsa de investigação para programar microcontroladores para um fluxómetro laser Doppler no Centro de Instrumentação em Coimbra.

Estando neste centro, rodeada de estudantes de doutoramento, fez disparar em mim a vontade de continuar os estudos, mas já não seria assim tão fácil, pois tinha uma criança para cuidar. De uma forma ou de outra lá conseguimos gerir e no 2º ano consegui uma bolsa de doutoramento.

Com a conclusão do meu doutoramento, concluí a minha estadia em Portugal. Foi hora de voltar para Cabo Verde, uma década depois da partida. Concorri ao concurso de Recrutamento de Docentes da Uni-CV e consegui um lugar na instituição onde queria estar. Então, agora era tempo de crescer.

Eu adoro partilhar os meus conhecimentos com os estudantes e contribuir para o crescimento e sucesso deles dentro e fora da sala de aula. Porém, Cabo Verde é um país com poucos recursos. Como forma de driblar a falta de recursos estabeleci colaborações com colegas fora do país, onde sempre podíamos adquirir pequenos equipamentos para aumentar as valências dos estudantes na eletrónica e na instrumentação. Nesta esteira de partilha de conhecimento, criei um curso de instrumentação para o programa *WebLab* para incentivar os alunos do secundário a optarem pelas áreas STEM (*Science, Technology, Engineering and Mathematics*).

Ainda, nesta saga de melhoria de condições dos nossos laboratórios, comecei a apostar em candidaturas

a projetos nacionais e internacionais. Depois de vários “não”, os “sim” começaram a aparecer. Daí ser bolseira e investigadora principal nos três programas supra-mencionados. Neste preciso momento temos quase meio milhão de euros para investigação, possibilitando melhoria das infraestruturas e financiamento para estudantes de mestrado e doutoramento. O meu lema é “crescer, mas crescer juntos”, então esperamos que no final dos projetos possamos ter uma equipa de referência em Internet das Coisas, Rede de Sensores Sem Fios, Inteligência Artificial e suas aplicações.

A par do ensino e da investigação, também dedico a causas sociais que me tocam ao coração. A educação para mim é uma das causas mais nobres que existem, sempre que posso contribuo pontualmente para incentivar meninos e meninas a seguirem carreiras STEM, abro as portas dos laboratórios aos estudantes com clara discriminação positiva para meninas. Atualmente, como Presidente da UFPLP, a nossa missão foca-se na divulgação da Física e reforço do seu ensino na CPLP, pois a Física é fundamental para quem segue as áreas STEM.

Eu sou apologista em apostar na eliminação de barreiras estruturais e divulgação de bons exemplos para mitigar a diferença entre número de meninos e de meninas que optam pelas áreas STEM. Na divulgação acho que nós, as mulheres STEM, devemos ser modelos, juntar esforços e tentar estruturar ações impactantes. É um assunto que deve estar na ordem do dia e a educação é uma das chaves para mitigar esta diferença nas próximas gerações.

Parece que tudo se alinou para estar onde estou, mas na realidade o meu percurso teve muitas quedas, muitos sacrifícios e escolhas difíceis. No entanto, com a resiliência típica de uma cabo-verdiana, soube apreciar os dias bons e aprender com os dias menos bons, transformando as quedas em oportunidades. E isso permite-me deixar um conselho aos que ambicionam seguir uma carreira STEM: sejam persistentes; não se deixem limitar pelas adversidades pois elas sempre existirão; saibam pedir e aceitar ajuda; adquiram competências transversais, pois isto aumenta o vosso leque de opções e partilhem o que sabem com os outros que o retorno é espantoso.

¹ Este texto foi publicado no Jornal Expresso das Ilhas de Cabo Verde em que o título era “Ciência sem barreiras sociais: o percurso inspirador de Sónia Semedo

O desafio do plutônio

Carlos Herdeiro

Departamento de Matemática, Universidade de Aveiro

Quem aprecia cinema e física terá interesse na cinebiografia “Oppenheimer”, sobre Robert J. Oppenheimer e em particular sobre a sua direção do projeto Manhattan, que criou as bombas atômicas usadas em Hiroshima e Nagasaki, em Agosto de 1945.

Goste-se mais ou menos da cadência e ênfase narrativas do realizador Christopher Nolan, a parada de lendas da física que surgem na película - muitas, infelizmente, demasiado em passantes para os aficionados do seu trabalho - e a imersão na extraordinária história do desenvolvimento da física nuclear e da corrida a uma bomba atômica, justificam (para este cronista) as três horas do filme.

O desenvolvimento das armas nucleares e, essencialmente, a sua utilização no final da segunda guerra mundial, continuam a gerar importantes discussões éticas e morais sobre o papel da ciência e dos seus executantes. Mas focando nos aspetos técnicos e científicos, a jornada épica para transformar um conjunto de ideias teóricas sobre reações nucleares numa arma - e, no pós-guerra, em fontes utilizáveis de energia, o tema deste volume da Gazeta - é uma notável demonstração do engenho humano e do poder da ciência. Escolhi nesta crónica elaborar sobre uma das fascinantes histórias do desenvolvimento da bomba, brevemente retratada no filme: o inovador sistema de implosão da bomba de plutônio, elaborado pela equipa liderada por Seth Neddermeyer (co-descobridor do muão).

As bombas desenvolvidas no projeto Manhattan usaram como combustível nuclear os isótopos urânio-235 e plutônio-239, facilmente fissionados quando atingidos por um neutrão, fragmentando o núcleo e libertando uma enorme energia. Para uma bomba, é necessária uma reação auto-sustentada, em que os neutrões resultantes de uma fissão produzem a fissão dos núcleos vizinhos. Uma tal reação, dita “em cadeia”, é apenas possível se a massa (e concentração) de U-235 ou Pu-239 estiverem acima de certos valores críticos. Portanto o primeiro desafio é obter estes isótopos em quantidade e concentração suficientes.

No urânio natural (dióxido de urânio), apenas cerca de 0.7% do urânio é U-235, sendo o restante U-238,

que não é cindível. O urânio para uso militar tem de ser enriquecido; é obtido por separação isotópica, necessitando-se de concentrações de U-235 da ordem de 80%. A bomba lançada em Hiroshima (Little Boy), usou 64 kg deste urânio altamente enriquecido, todo aquele que havia sido produzido no complexo de Oak Ridge, no Tennessee, até à altura. Não havia excedente deste combustível nuclear para fazer outra bomba, ou testes. Mas não eram necessários testes, dado que o desenho desta bomba era fiável. Consistia num mecanismo “tipo pistola”. Uma massa sub-crítica de urânio é disparada como uma bala, por explosivos convencionais, a partir de uma extremidade da bomba para um alvo oco na outra extremidade, também ele uma massa sub-crítica do mesmo elemento, onde a bala se encaixa; a consequente compressão pelo impacto e aumento de massa leva à criticalidade, iniciando o processo nuclear.

O plutônio, por outro lado, é praticamente inexistente na natureza, mas pode ser fabricado. No projeto Manhattan, a fábrica foi o reator nuclear em Hanford, no deserto do estado de Washington (local que agora alberga um dos detetores de ondas gravitacionais do LIGO), transmutando urânio (U-238) em plutônio. O plutônio de Hanford, contudo, apresentava, para além do desejado Pu-239, traços de Pu-240, que tem uma taxa superior de fissão espontânea. Este convidado indesejado afetava o mecanismo tipo pistola do *Little Boy*, dado que causaria uma fissão espontânea antes que o mecanismo conseguisse juntar as duas massas: uma pré-detonação que tornaria a bomba ineficiente.

Esta dificuldade levou a propor um mecanismo alternativo, mas arriscado, de detonação. Em vez de juntar duas massas sub-críticas, compactar-se-ia rapidamente uma única massa sub-crítica para atingir a criticalidade, através de uma implosão. Colocar-se-ia uma massa esférica de plutônio sub-crítico no centro de um dispositivo que implodisse (por meios convencionais) de uma maneira extremamente simétrica e sincronizada; caso assim não fosse, o combustível nuclear escaparia à tentativa de compactação, como um pouco de água apertada por uma mão esguicha por entre os dedos.

O problema de conseguir que as ondas (esféricas) das várias detonações convencionais aplicassem na massa

de plutônio uma pressão isotrópica foi resolvido pelo grande matemático John Von Neumann, de uma maneira original. Inspirando-se no desenho de lentes ópticas, concatenou uma estrutura esférica, tipo “bola de futebol”, envolvendo o plutônio por combinações de explosivos rápidos e lentos, de modo a que de um ponto de explosão os caminhos mais/menos diretos para a esfera central fossem percorridos mais devagar/depressa, criando sincronia e isotropia na pressão aplicada ao combustível nuclear.



Figura 1 - Montando a bomba de plutônio - imagem do filme “Oppenheimer”.

Implementar o desenho de Von Neumann foi, no entanto, um enorme desafio de engenharia. Mesmo a teoria tinha lacunas, porque o entendimento teórico da (hidro) dinâmica das ondas de detonação era limitado pela natureza não-linear da equação que as governa, e pela ausência de soluções analíticas. Von Neumann propôs uma resolução numérica iterativa do problema, modelando os módulos (contínuos) da bomba como conjuntos (discretos) de massas pontuais, ligadas por molas. O procedimento numérico, contudo, requeria imenso tempo. Foi inicialmente levado a cabo em Los Alamos (o quartel general do projeto Manhattan) por um grupo de “computadores” humanos, usando calculadoras mecânicas de secretária, liderado por Richard Feynman. Mais tarde, usou-se um computador IBM de cartões perfurados. Seguiu-se um penoso processo de tentativa-erro para melhorar o desenho dos módulos explosivos de modo a garantir uma implosão suficientemente simétrica e sincronizada para que a bomba de plutônio funcionasse. Mas apesar de todo o progresso e testes, havia dúvidas. Foi decidido, por isso, fazer um teste da bomba de plutônio completa.

O teste foi agendado para a madrugada de 16 de Julho de 1945, no deserto do Novo México, a tempo da conferência de Potsdam, onde o presidente dos EUA (Harry Truman), o primeiro ministro britânico (Winston Churchill) e o secretário-geral da URSS (Joseph Stalin), planeavam a ordem mundial do pós-guerra. Um teste bem sucedido daria ao Presidente Truman um trunfo político para a conferência. Este teste, com nome de código Trinity, foi um sucesso. A equipa do projeto Manhattan, militares e políticos, observaram e sentiram a mais poderosa explosão alguma vez produzida pela humanidade, equivalente a cerca de 20000 toneladas de TNT. A reconstitu-

ição desta explosão é um momento alto da película de Nolan.

A arriscada aposta de Oppenheimer no sistema de implosão tinha resultado. A bomba de plutônio foi lançada em Nagasaki (Fat Man) em 9 de Agosto de 1945, usando cerca de 6,2 kg de plutônio.

Como curiosidade final, no filme de Nolan é brevemente mencionado o trabalho de Oppenheimer com um seu aluno, Hartland Snyder, sobre a implosão de uma estrela (uma razão para Oppenheimer gostar da ideia do sistema de implosão?). Esse artigo, considerado o início da compreensão moderna de buracos negros, foi publicado no dia em que a 2.^a Guerra Mundial iniciou (1 de Setembro de 1939). No filme, a publicação do artigo é mencionada (juntamente com a invasão da Polónia pela Alemanha nazi) como o “black hole paper”. Mas isto não poderia ter acontecido. A terminologia “black hole” para as estrelas colapsadas é bem posterior, como documentado na Gazeta de Física [Vol. 41, Fascículo 2, 2018]. Christopher Nolan poderia ter evitado esta incorreção histórica. Bastaria que lesse a Gazeta de Física.

Um balão a jato: o que o faz voar?

Constança Providência¹, Rita Wolters²

¹ CFisUC, Departamento de Física, Universidade de Coimbra

² Ilustradora

Material

- balões de tamanhos e formas variadas
- fio de pesca ou linha de algodão
- palhinhas ou rolinhos de papel
- fita-cola

Como te sentes quando dizes “Estou cheio de energia!”? Possivelmente com vontade de correr, andar de bicicleta, subir a uma árvore, ou de praticar o teu desporto favorito. A energia pode observar-se em inúmeras situações (imagens na página seguinte): o movimento da bola que atiras, o calor que se liberta quando na lareira a madeira arde, a bicicleta a rolar porque empurras os pedais, a luz emitida por uma lâmpada, a água em movimento que coloca a turbina duma barragem a rodar, a onda do mar que te atira ao chão, o satélite em movimento em torno da Terra, o vento que desloca as lâminas da eólica ou as velas de um moinho em movimento. Como vês, a energia pode manifestar-se de diversos modos. Identificamo-la facilmente quando ela se transfere de um objeto para outro, por exemplo, quando colocas uma bola em movimento. Quando andas de bicicleta transferes a tua energia, a energia que obtiveste porque comeste, para o movimento das rodas. Uma lâmpada ilumina-te porque a energia elétrica se transformou em luz. A energia que o Sol liberta e que nos aquece e ilumina durante o dia resulta das reações que ocorrem entre as partículas que estão no seu interior. Consegues lembrar-te de outras situações em que observas transferências de energia?

Proponho que faças esta experiência com os teus/tuas colegas e descubras como um balão pode armazenar energia e transformá-la.

Enche um balão e, sem dares um nó, larga-o (fig. 1). O que acontece? Consegues identificar que transferências de energia ocorreram? Porque se moveu o balão quando o largaste?

Quando encheste o balão precisaste de usar a tua energia para conseguir deformar a borracha do balão. A borracha ficou esticada com o ar que empurraste para dentro e as paredes do balão ficaram mais finas. O balão só mantém a forma que adquiriu se não deixares sair o ar dando um

nó ao pescoço do balão. A energia que transferiste para o balão está armazenada na borracha esticada. Se não deres o nó, o ar sai pelo buraco do balão e este voa no sentido oposto ao da saída do ar. Verifica que é isto que acontece. Enche o balão, coloca-o na mesa e larga o pescoço do balão sem lhe dares um nó: o balão fica quieto na mesa? Consegues explicar o que se passa?

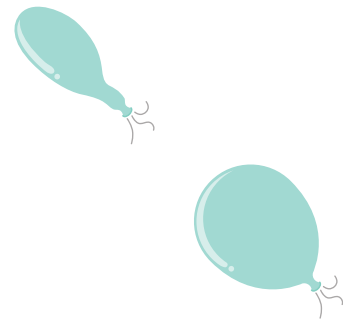


Figura - 1 - Balão a esvaziar.

O balão empurra o ar para fora: se aproximares a mão do pescoço do balão sentes o ar a sair. Mas o ar também empurra o balão, que passa a mover-se no sentido oposto ao do ar que sai do balão. É este o princípio de funcionamento dos aviões a jato, como o da figura. Nos aviões, o gás ejetado é produzido dentro dos motores queimando combustível.

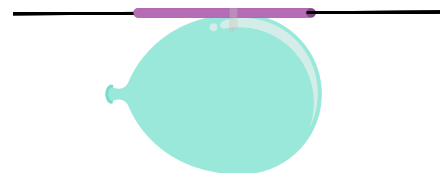


Figura - 2 - Montagem de balão no fio e palhinha.

Podes usar este efeito para fazeres uma corrida de balões (figuras 2 e 3). Precisas de uma palhinha que podes preparar fazendo um rolinho de papel. Corta um fio de pesca suficientemente comprido para ligar duas cadeiras afastadas uma da outra. Enfia o fio atra-

vés da palhinha e prende ambas as pontas às duas cadeiras. Prepara mais um ou dois fios e prende-os a outras cadeiras para poderes fazer corridas com os teus amigos e amigas. Enche o balão, prende-o à palhinha com dois pedaços de fita-cola tendo o cuidado de não deixar sair o ar. Espera que os teus colegas preparem os seus balões e larguem-nos todos ao mesmo tempo. Qual percorreu a distância maior?

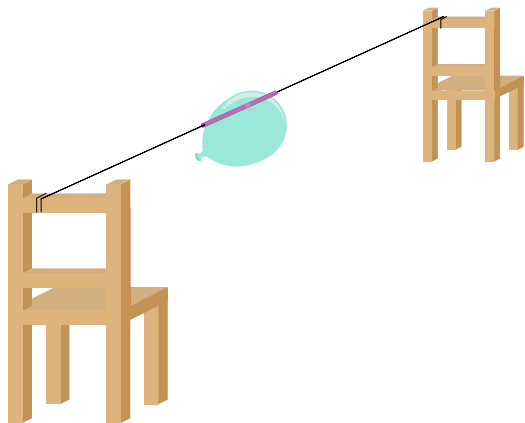


Figura - 3 a) - Corrida de balões: balão enfiado no fio entre duas cadeiras.

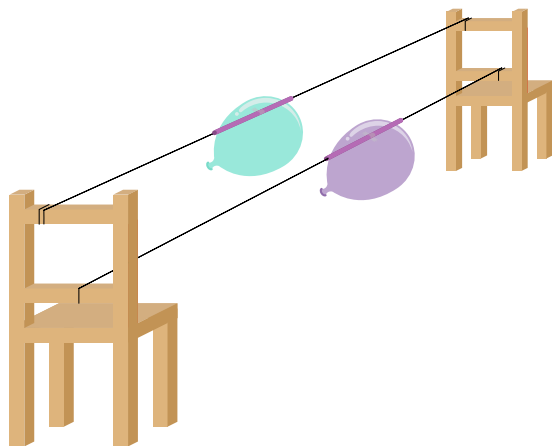


Figura - 3 b) - corrida de dois balões.

De que modo podes melhorar o teu balão a jato? Será que a forma do balão faz diferença? E o tamanho? E o modo como foi preso à palhinha?

Agradecimentos: Agradeço à Lucília Brito os comentários sempre tão pertinentes.



Figura 4 - Parque eólico (crédito Richard Bartz e Kim Hansen, https://pt.wikipedia.org/wiki/Energia_e%C3%B3lica#/media/Ficheiro:Middelgrunden_wind_farm_2009-07-01_edit_filtered.jpg).



Figura 5 - Avião a jato (créditos Shrey Lalakiya, <https://unsplash.com/pt-br/fotografias/k4Kcw31KhQs>)



Figura 6 - Fogueira

notícias

Obituário



Maria Isabel Fialho Cabaço

28 de Fevereiro de 1945

10 de Junho de 2023

A Isabel, nasceu em Évora tendo ingressado no IST em 1962 onde se licenciou em Engenharia Química em 1968. Foi sempre uma excelente aluna e na sequência da conclusão da licenciatura foi contratada para Assistente do Departamento de Física do IST pelo Professor António da Silveira. O Professor Silveira tinha uma enorme confiança nas capacidades intelectuais e preparação académica e atribuiu à jovem Isabel logo no início da carreira docente responsabilidade de ministrar aulas de Mecânica Quântica assistindo frequentemente às suas claras e rigorosas exposições. A Isabel fez toda a sua carreira docente no IST onde se Doutorou e obteve a Agregação.

Ao longo da sua carreira a Isabel leccionou no Departamento de Física do IST um espectro larguíssimo de matérias das mais básicas às mais avançadas tanto no campo teórico como experimental. Foi uma docente rigorosa e excepcionalmente dedicada aos alunos e colegas.

Desde os finais dos anos 80 a Isabel iniciou uma colaboração com o *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire* da Universidade de Bordéus que se estendeu até ao fim da vida. A Isabel gozou várias sabáticas no referido Laboratório como *Professeur Invité* ou *Directeur de Recherche Associée* do CNRS.

A Isabel era uma experimentalista por excelência tendo ao longo da sua carreira usado nos seus trabalhos de investigação técnicas de difracção dos Raios X, XAFS, espectroscopia de Raman, espectroscopia de infra vermelhos, difracção de neutrões e RMN.

A sua excelente preparação teórica era uma mais valia na análise e interpretação dos resultados obtidos.

Os seus trabalhos estiveram sempre orientados para o estudo das propriedades e compreensão estrutural de líquidos e soluções aquosas com interesse científico. Publicou inúmeros artigos em revistas científicas de referência.

Foi desde 2001 em Saclay membro da comissão que avaliava as propostas de realização de experiências de neutrões no reactor *Orphée LLB*, na secção sistemas desordenados e materiais,

Desde 2003 presidiu à referida comissão por vários anos.

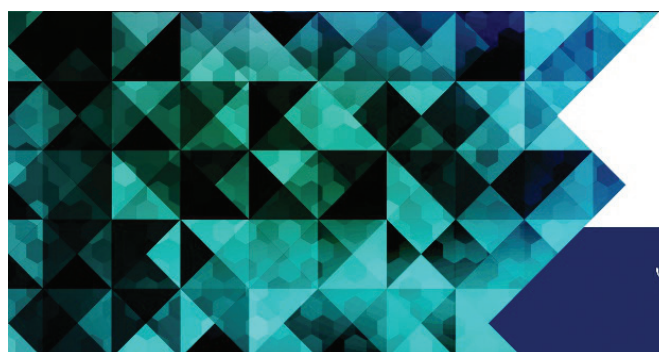
O nível do seu trabalho científico, associado à sua sempre disponibilidade para ajudar e tentar ir mais longe granjeou a admiração e intensificou muitas amizades e colaborações com muitos colegas em Bordéus,

Depois de se ter aposentado em 2011 continuou a trabalhar cientificamente tendo o seu último artigo sido publicado em 2022. Aliás continuou até ao fim a trabalhar cientificamente e esperava em 2023 vir a submeter mais um trabalho que estava concluído.

A Isabel apesar da doença que a atingiu de forma inesperada continuou a tentar fazer tudo o que fazia antes como ir à hidro ginástica, caminhar, apoiar os adorados netos e filhos, os amigos e tentar dar uma força àquelles que ela achava que de algum modo podia ajudar. Era também uma cozinheira de excepção. Era uma mulher de muitos talentos. Aliás tudo onde ela punha o dedo saía sempre bem. Era um ser generoso, extremamente afável extremamente competente amiga leal do seu amigo. Era um ser único.

António Carlos C. N. Ribeiro
Professor Aposentado do IST

XX Encontro Nacional de Educação em Ciências



XX ENEC
Encontro Nacional de Educação em Ciência
VI ISSE
International Seminar of Science Education

“Educar em ciência com e para a cidadania”
18, 19 e 20 de janeiro de 2024

O XX Encontro Nacional de Educação em Ciências realiza-se na Universidade da Beira Interior (UBI) de 18 a 20 de janeiro de 2024.

Este encontro, organizado pela Faculdade de Ciências da UBI e pela Associação Portuguesa de Educação em Ciências (APEduC), pretende reunir toda a comunidade nacional de especialistas na área da Educação, abrangendo os docentes do Ensino Básico ao Superior, investigadores e es-

tudantes das diversas áreas das Ciências, numa partilha interdisciplinar de ideias. O tema do encontro é «Educar em ciência com e para a cidadania».

Os interessados em participar (com comunicações orais ou pósteres) podem-no fazer em qualquer área no âmbito da Educação em Ciências.

Para mais informações consultar o endereço https://www.ubi.pt/Entidade/xx_enec

Katharina Lorenz eleita para o Comité Executivo da European Physical Society, que decorreu no Porto em 27 de maio



Katharina Lorenz, investigadora coordenadora do IST e atual Presidente do Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares do IST, foi eleita para o Comité Executivo da European Physical Society (EPS), tendo a sua candidatura sido proposta pela Sociedade Portuguesa de Física (SPF) no contingente de representação das Sociedades de Física com menos de 10 000 membros.

A eleição, de entre 10 candidatas, decorreu na reunião do Council da EPS que teve lugar na cidade do Porto, a 27/5/2023, onde também foi eleita Mairi Sakellariadou (Professora de Física Teórica no King's College, Londres) para Presidente da EPS, que sucederá ao atual presidente, Luc Bergé, no final do seu mandato.

A SPF felicita Katharina Lorenz, desejando-lhe o maior sucesso nas suas novas funções, e agradece a Teresa Peña (IST), que terminou as funções neste órgão da EPS, o excelente trabalho aí realizado.

Prémios MEDEA, 14.^a edição, da Sociedade Portuguesa de Física e Redes Energéticas Nacionais

Com o apoio da REN, Redes Energéticas Nacionais SA, a SPF, Sociedade Portuguesa de Física, implementou, no ano letivo 2022/23 a 14.^a edição do projeto MEDEA junto dos alunos de várias escolas secundárias e profissionais do país desafiando-os a medir e a compreender o campo eletromagnético no meio ambiente. O objetivo do projeto MEDEA é perceber e medir os campos eletromagnéticos de muito baixa frequência, 0 a 300 Hz, que são produzidos por qualquer equipamento ou circuito elétrico. Os alunos participantes, com o apoio dos respetivos professores, são encorajados a efetuar medições destes campos na escola, no seu ambiente doméstico e na vizinhança de linhas de transporte de energia elétrica; e após implementação de metodologia científica de análise e interpretação dos resultados obtidos, concluir, com a informação cientificamente credível, sobre os eventuais efeitos destes campos na saúde humana.

O final do Projeto MEDEA14 - O Eletromagnetismo em teu redor, ocorreu com a cerimónia de entrega dos prémios, realizada na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. A equipa vencedora foi a equipa "Faraday" da Escola Secundária Garcia de Orta, do Porto. Foi também atribuída uma menção honrosa à equipa "Rádio Infante" da Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Infante D. Henrique, do Porto. A equipa Faraday foi constituída pelos alunos Afonso Sousa, Chantal Fal-

cón, Daniel Neuforge e Rodrigo Marques, coordenados pelo Professor Carlos Carvalho. O tema do seu trabalho foi "Experiências de Eletromagnetismo: Divulgação na Escola". A equipa Rádio Infante era constituída pelos alunos Gabriel Barbosa, Maria Ferreira e Pedro Silva, coordenados pelos Professores Catarina Silva e Osvaldo Ribeiro. O tema do seu projeto foi "Construção de medidor de campo magnético com Arduino". A eles, os nossos parabéns.

A 15.ª edição do MEDEA vai abrir inscrições a 17 de outubro de 2023. As equipas podem inscrever-se em <https://registo-medea.spf.pt>



Figura 1 - Equipa "Faraday" da Escola Secundária Garcia de Orta, do Porto.



Figura 2 - Equipa "Rádio Infante", Menção Honrosa MEDEA 2023, Escola Secundária com 3º Ciclo do Ensino Básico Infante D. Henrique, Porto



Concurso para os Prémios de Incentivo da Excelência no Ensino da Física no 3.º ciclo e Ensino Secundário

Com o apoio da Fundação "la Caixa" e do Banco BPI

Encontra-se aberto até final de 2023 o período de candidatura aos Prémios de Incentivo da Excelência no ensino da Física no 3.º Ciclo e Secundário, atribuídos pela Sociedade Portuguesa de Física. Os prémios destinam-se a professores dos ensinos básico ou secundário (grupo 510), que desenvolvam a sua atividade docente em Portugal, cuja atividade e especial dedicação ao ensino evidenciem um trabalho significativo para o ensino-aprendizagem da Física.

Os prémios distribuem-se pelas categorias: carreira (Prémio Rómulo de Carvalho), boas práticas pedagógicas (Prémio André Freitas) e melhor artigo na Gazeta de Física (Prémio Lídia Salgueiro), contando com o patrocínio exclusivo da Fundação "la Caixa" e do Banco BPI. A cada prémio corresponde um valor pecuniário e um diploma.

Os candidatos devem ser propostos por iniciativa da escola em que lecionam, por iniciativa de pelo menos três sócios da Sociedade Portuguesa de Física, ou por proposta da Direção da Sociedade Portuguesa de Física. As candidaturas devem ser acompanhadas de duas cartas de recomendação, e ainda do Curriculum Vitae, no caso do prémio carreira Rómulo de Carvalho, e do Curriculum Vitae e de um portefólio que documente as boas práticas pedagógicas, no caso do prémio André Freitas. As candidaturas aos prémios de carreira e de boas práticas pedagógicas encontram-se abertas até 31 de dezembro de 2023.

O prémio para o melhor artigo na Gazeta de Física contempla os artigos publicados nos dois anos civis anteriores ao da abertura do concurso. A apreciação desses artigos é efetuada independentemente de qualquer candidatura.

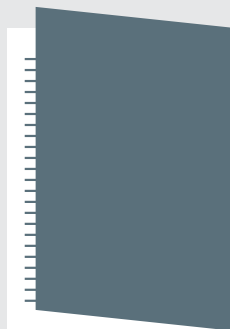
A entrega dos prémios decorrerá na FISICA 2024 - 24.ª Conferência Nacional de Física/34.º Encontro Ibérico para o Ensino da Física a decorrer em 2024, em Coimbra.

Para mais informações consultar <https://www.spf.pt/PREMIOSLACAIXA2024>

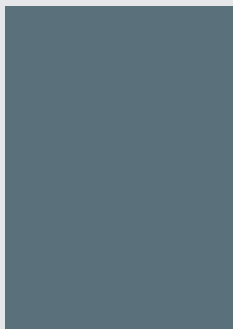
TABELA PUBLICIDADE GAZETA DE FÍSICA



1 - Verso Capa



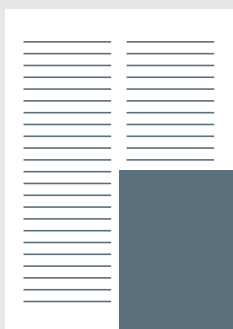
2 - Contracapa



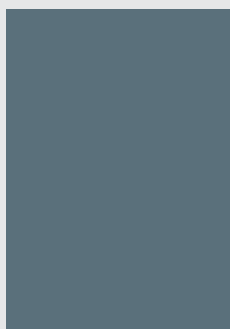
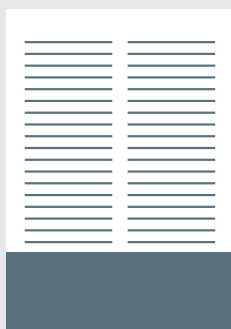
3 - Página



4 - 1/2 Página



5 - 1/4 Página



6 - Destacável/folha



7 - Rodapé



Para os físicos e amigos da física.
WWW.GAZETADEFISICA.SPF.PT

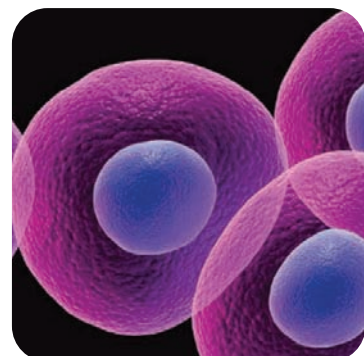
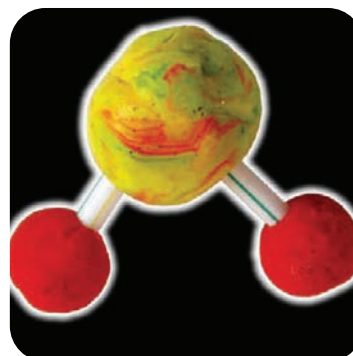
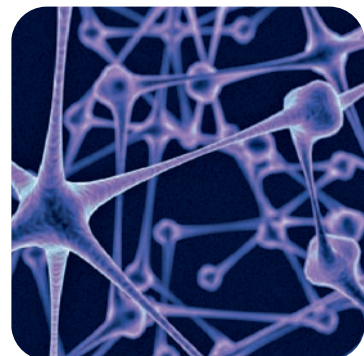
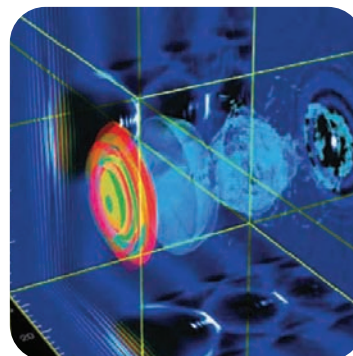
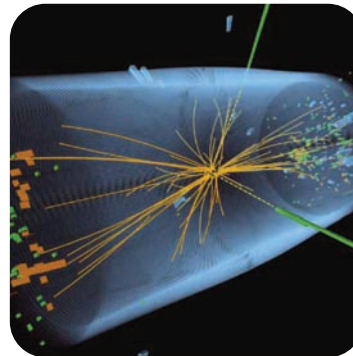


Tabela (acresce IVA)

1 - 1.500,00 €	Descontos
2 - 2.000,00 €	Sócios coletivos - 20%
3 - 800,00 €	Quantidade
4 - 600,00 €	2 x 20% 3 x 30% 4 x 40%
5 - 400,00 €	Tiragem: 3000 exemplares
6 - 1.500,00 €	Consulta online 15000 (C/CPLP)
7 - 100,00 €	Facebook ~40000 (C/CPLP)

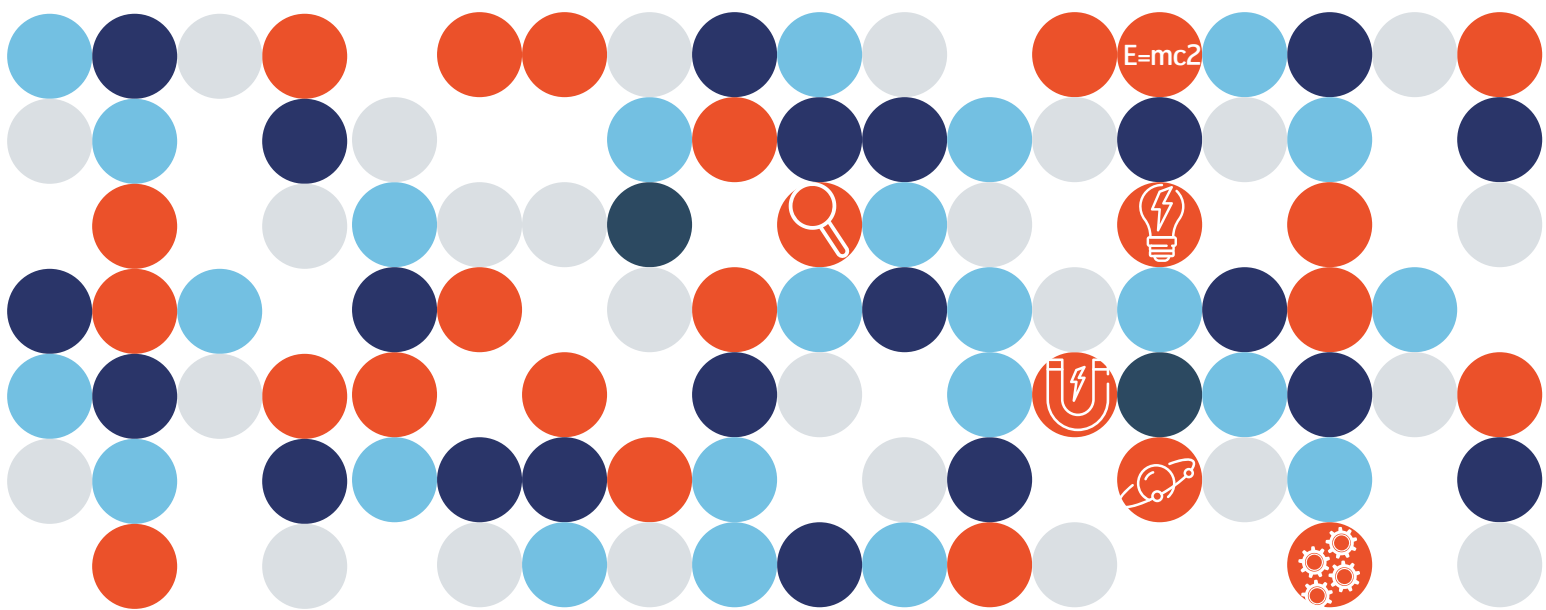
CONTACTOS:

Sociedade Portuguesa de Física
Av. da República, 45 - 3º Esq. | 1050-187 Lisboa
Telef.: 217 993 665 | spf@spf.pt

PRÉMIOS DE INCENTIVO DA EXCELÊNCIA

no ensino da física no 3.º ciclo
e secundário

- PRÉMIO RÓMULO DE CARVALHO
- PRÉMIO ANDRÉ FREITAS
- PRÉMIO LÍDIA SALGUEIRO



www.spf.pt/premios

com o apoio:

