



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE

JONAS VICENTE PINTO JÚNIOR

**SIMULAÇÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO ELÉTRICO DE
CÉLULAS ORGÂNICAS DE POLÍMERO/NANOTUBOS DE CARBONO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTÁICAS**

São Luís – MA, Brasil

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE

JONAS VICENTE PINTO JÚNIOR

**SIMULAÇÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO ELÉTRICO DE
CÉLULAS ORGÂNICAS DE POLÍMERO/NANOTUBOS DE CARBONO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTÁICAS**

Dissertação submetida ao curso de Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique da Silva Coelho.

São Luís – MA, Brasil

2019

JONAS VICENTE PINTO JÚNIOR

**SIMULAÇÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO ELÉTRICO DE
CÉLULAS ORGÂNICAS DE POLÍMERO/NANOTUBOS DE CARBONO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTÁICAS**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal do Maranhão como requisito
obrigatório para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Elétrica

Aprovada em: / /2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Henrique da Silva Leite Coelho (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr.
Universidade Federal do Maranhão

Prof
Externo

Dedico este trabalho aos meu pais, Jonas Vicente Pinto e Raimunda Célia Araújo Pinto, pelo apoio, carinho e paciência depositados em mim durante toda minha vida.

RESUMO

No âmbito de novas tecnologias para o uso de energias renováveis, os sistemas fotovoltaicos encontram-se em crescente aplicação. Dessa forma, tem-se explorado novos materiais e realizado pesquisas para o avanço da tecnologia fotovoltaica. A representante mais recente desta tecnologia, as células orgânicas, estão em fase de pesquisa e desenvolvimento, testes e produção em pequena escala, porém mostraram potencial semicondutor, resultando na responsabilidade de atuar na absorção de luz, geração, separação e transporte de cargas. Uma parcela destes dispositivos é produzida pela mistura de um polímero condutor e um derivado de fulereno, principalmente em escala nanométrica. Os nanocompósitos poliméricos condutores de nanotubos de carbono apresentam um alto potencial para esta aplicação em que a condutividade e baixo peso específico são requeridas. Porém, o alto custo destas cargas impede uma melhor investigação das condições de processo e no estudo da percolação elétrica, que é uma condição decisiva na transformação do polímero isolante em semicondutor. Neste escopo, a modelagem e simulação deste limiar têm um papel de suma importância no desenvolvimento desta campo de estudo, além de ter impulsionado a idealização deste trabalho, em que foi realizado um estudo da percolação elétrica de nanocompósitos constituído por nanotubos de carbono dispersos em matriz polimérica, simulada através de um programa elaborado pelo método de Monte Carlo e apoiado ao modelo do volume excluído, para sistemas matriciais bidimensionais e tridimensionais. O limiar de percolação foi analisado para diferentes razões de aspecto, frações volumétricas e geometrias das cargas condutoras. Após as simulações, notou-se uma diminuição no limiar de percolação à medida que a razão de aspecto aumentava.

Palavras-chave: células fotovoltaicas, nanotubos de carbono, simulação, percolação elétrica.

ABSTRACT

In the extent of new technologies for the use of renewable energy, photovoltaic systems are in increasing application. Thus, new materials have been explored and research has been done to advance photovoltaic technology. The latest representative of this technology are the organic cells, which are in the research and development, testing and small-scale production phase, yet have shown semiconductor potential, resulting in the responsibility of acting on light absorption, generation, separation and transport of charges. A portion of these devices are produced by mixing a conductive polymer and a fullerene derivative, mainly at the nanometer scale. Carbon nanotube conductive polymer nanocomposites have a high potential for this application where conductivity and low specific weight are required. However, the high cost of these loads impairs a thorough research of the process conditions and the study of electrical percolation, which is a decisive condition in the transformation of insulating polymer into semiconductor. In this scope, the modeling and simulation of this threshold play a very important role in the development of this field of study, besides propelling the idealization of this research, in which a study of the electrical percolation of nanocomposites made up of matrix-dispersed carbon nanotubes was performed. This research was simulated through a Monte Carlo program and supported by the excluded volume model for two - dimensional and three - dimensional matrix systems. The percolation threshold was analyzed for different aspect ratios, volume fractions and conductive load geometries. After the simulations, it was shown that the percolation threshold decreased as the aspect ratio increased.

Keywords: photovoltaic cells, carbon nanotubes, simulation, electric percolation.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Compósitos poliméricos condutores.....	12
2.2 Nanotubos de carbono	13
2.3 Teoria da percolação.....	16
2.4 Modelos de percolação elétrica	17
2.4.1 O Modelo do Volume Excluído.....	18
2.5 Células fotovoltaicas	20
2.5.1 Características das células fotovoltaicas.....	21
2.5.2 Módulo fotovoltaico silício monocristalino (m-Si).....	22
2.5.3 Módulo fotovoltaico silício policristalino (p-Si).....	22
2.5.4 Filmes finos	23
2.5.5 Células orgânicas	23
3 OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo Geral	25
3.2 Objetivos Específicos	25
4 METODOLOGIA.....	25
4.1 Considerações Gerais	25
4.2 Descrição do Algoritmo Computacional	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
5.1 Simulação dos sistemas tridimensionais	32
6 CONCLUSÃO.....	34
REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

As bases conceituais relativas à nanotecnologia foram primeiramente reveladas pelo físico Richard Feynman em 1959. Feynman descobriu a possibilidade de que átomos e moléculas de materiais pudessem ser completamente alterados. O termo nanotecnologia não foi usado até 1974. Norio Taniguchi, acadêmico da Universidade de Tóquio, especifica os recursos de materiais de engenharia com uma variedade de aplicações no nível de nanômetros. Pode-se entender facilmente como o nanômetro de medição é pequeno quando consideramos que o fio de cabelo humano é de aproximadamente 100.000 nanômetros. A nanotecnologia pode ser definida como a aplicação de conhecimento científico para manipular e controlar a matéria predominantemente em nanoescala (faixa de comprimento aproximadamente de 1 nm a 100 nm) para fazer uso de propriedades e fenômenos dependentes de tamanho e estrutura, distintos daqueles associados a átomos ou moléculas individuais, ou extrapolação de tamanhos maiores do mesmo material (CALIPINAR; ULAS, 2019).

De acordo com Calipinar e Ulas (2019), estudos sobre nanotecnologia foram realizados em diversos campos, como agricultura, medicamentos e indústria de defesa, se mostrando uma área multidisciplinar envolvendo Física, Química, Biologia, ciência e Engenharia de Materiais, e Computação. Por meio de agências governamentais, centros de pesquisa públicos e privados, universidades e indústria, uma quantidade considerável de recursos (humanos e financeiros) foi alocada para estudos de nanotecnologia. Devido à contínua pesquisa e aprimoramento na nanotecnologia, os processos e produtos de produção de vários setores são criados constantemente.

Quando são examinadas as despesas totais (P&D) dos países relacionados à nanotecnologia, os EUA assumem um papel de liderança em 2016. Os outros países como Coreia do Sul, Alemanha, Japão, França e Federação Russa seguem também em grande ritmo nesse campo. À medida que os Estados Membros da União Europeia são estudados, a Alemanha e a França diferem de outros membros da UE pelo maior investimento aplicado em P&D. No Extremo Oriente, Coreia do Sul, China e Japão assumem a liderança. Os setores de informática, comunicação e energia para estudos de nanotecnologia vêm ganhando destaque na Coreia do Sul, realizando estudos nos últimos anos. Na China, os estudos de P&D neste campo concentram-se na indústria de defesa. A nanotecnologia é apoiada no escopo da

estratégia nacional no Japão, cuja economia é baseada no setor de eletrônicos. Em termos de pesquisa na área de nanotecnologia, estão liderando em 2018, China, América, Índia, Irã, Coreia do Sul, Alemanha, Japão, Inglaterra, França e Rússia, respectivamente. As universidades dos EUA, Inglaterra, Canadá e Holanda são as primeiras em solicitação de patentes; e instituições públicas de pesquisa no Japão, Alemanha, França e Coreia do Sul estão em segundo lugar (CALIPINAR; ULAS, 2019).

O Brasil iniciou em 2000 suas pesquisas em nanotecnologia e nanomateriais (N&N), se organizando para envolver profissionais de diferentes áreas ocupando cargos tanto em instituições de ensino como em organizações privadas. Desde então se continua a fomentação na área tanto pelo Estado como pela iniciativa privada e hoje já são comercializados no país produtos que envolvem N&N (sistema de liberação de drogas controlado, prótese arterial, produtos cosméticos). Mesmo com a nanotecnologia já implantada em segmentos do mercado nacional, pesquisas de aplicação de N&N continuam sendo realizadas em campos como nanoeletrônica, nanofotônica, nanoambiente e nanoenergia (MARCONE, 2015). Esta última abordada neste trabalho, na aplicação de nanomaterial no setor de energias renováveis.

Na nanotecnologia uma área que chama atenção pelos resultados nas últimas pesquisas e pela sua aplicabilidade são os nanocompositos poliméricos, polímeros que são geralmente reforçados por cargas de vários tamanhos para aliviar algumas das suas limitações. O uso de cargas em nanoescala para melhorar as propriedades mecânicas e físicas dos polímeros resultou em uma alternativa para os compósitos poliméricos convencionais. Nanociência e nanotecnologia oferecem oportunidades únicas para criar combinações revolucionárias de cargas em nanoescala e materiais poliméricos para obter nanocompósitos poliméricos com propriedades significativas (FU *et al.*, 2019).

Um dos materiais estudados com grande potencial é o nanotubo de carbono (NTC), que foi descoberto por Iijima (1991) através de um processo que envolveu a pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio. Segundo Fu *et al.* (2019), devido a sua dimensão nanométrica e sua morfologia tubular, esse material recebeu essa denominação. A resistência específica dos NTCs pode ser de dez a cem vezes maior que a do aço mais forte. Além de sua força e módulo excepcionais, eles também possuem propriedades térmicas e elétricas superiores. Além disso, são termicamente estáveis até 2800 °C no vácuo e têm uma condutividade térmica cerca de duas vezes maior que a do diamante, bem como uma capacidade de carga de corrente elétrica 1000 vezes maior que a dos fios de cobre.

Devido a essas propriedades excepcionais, os NTC foram estudados para possíveis aplicações em telas de emissão de campo, dicas de microscopia de varredura de sonda e dispositivos microeletrônicos. O tamanho, as propriedades mecânicas e elétricas dos nanotubos são altamente dependentes de suas arquiteturas atômicas. Por exemplo, as estruturas que possuem arquitetura de *armchair* mostraram melhor ductilidade e condutividade do que os em *zig-zag* (FU *et al.*, 2019).

O acentuado aumento do consumo energético a nível mundial está relacionado com o aditamento da população mundial. Como a cada semana que passa se somam 200.000 pessoas, é evidente que o consumo energético irá continuar a aumentar (King *et al.*, 2015). Ainda mais, como revelam as estatísticas do Banco Mundial, à medida que cresce o rendimento dos habitantes dos países mais pobres, cresce igualmente o seu consumo de eletricidade por via da alocação de uma parte desse rendimento na aquisição de maiores condições de conforto.

A nanotecnologia traz a possibilidade de mitigar muitas questões preocupantes relacionadas ao consumo de energia, promovendo avanços, como a redução de custos de projeto, a manutenção e o aumento da eficiência energética. Um bom exemplo é a utilização destes materiais para contribuir e alavancar o desenvolvimento necessário para se utilizar de modo mais eficiente a energia solar, como as células solares produzidas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos.

É possível encontrar um vasto acervo literário que corrobora o uso de ferramentas computacionais para auxiliar o estudo de propriedades, comportamentos, interações e aplicações do nanotubo de carbono, que podem ser usados para contribuir no entendimento de resultados experimentais (LIU *et al.*, 2019) (ZRYUMOV; ZRYUMOVA; ZRYUMOV, 2019) (OLENYCH; KARBOVNYK; KLYM, 2018) (MATOS; PINHO; TAGARIELLI, 2019). Neste contexto, este trabalho tem como objetivo do estudo teórico estimar o limiar de percolação usando o método do volume excluído aplicando o modelo matemático de Monte Carlo em um programa computacional desenvolvido na linguagem Fortran.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compósitos poliméricos condutores

Atualmente as tecnologias exigem propriedades que nem sempre podem ser atendidas pelos materiais mais comuns como os metais, as cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Para suprir essa carência, a mistura destes materiais resulta numa classe de nova composição, com propriedades únicas, que ajudam a solucionar uma gama de aplicações. Esta classe é comumente chamada de compósitos, onde há pelo menos a presença de duas fases, uma chamada de matriz e a outra de fase dispersa. Quando a escala estrutural desse material está na faixa de nanômetros ele é considerado um nanocompósito.

Características como a possibilidade em se combinar, alta condutividade elétrica com baixo peso específico e facilidade de processamento, têm colocado os compósitos poliméricos com carga a base de carbono em evidência no direcionamento de pesquisas nos âmbitos acadêmicos e industriais. (HOPPE; SARICIFTCI, 2004)

As propriedades únicas dos compósitos poliméricos condutores como, por exemplo, capacidade de transporte de corrente elétrica com intensidade superior ao cobre, maior resistência à tensão, excelente transmissão de calor e estabilidade estrutural submetido a altas temperaturas, tem sido motivo de aumento do interesse por esses materiais (BALANDRÁN-QUINTANA *et al.*, 2008).

A carga adicionada a matriz polimérica é responsável pela modificação das características e das propriedades do material formado. As principais cargas a base de carbono aplicadas são o grafite (G) (CHEN; CHEN, 2011), fibras de carbono (FC) (RADZUAN *et al.*, 2017), negro de fumo (NF) (PAN *et al.*, 2016) e os nanotubos de carbono (NTC), sendo este último o alvo das pesquisas mais promissoras nos anos mais recentes (FIM *et al.*, 2014)(WINEY; KASHIWAGI; MU, 2007).

A escolha da matriz polimérica, o método de obtenção dos compósitos que serão usados com carga e a dispersão/distribuição do reforço na matriz são fatores determinantes na obtenção de compósitos condutores de eletricidade. As características da matriz polimérica podem influenciar diretamente na quantidade de carga necessária para o compósito conseguir conduzir eletricidade, assim como o modo como essas cargas são distribuídas e dispersas nessa matriz. (RIBEIRO; BOTELHO; COSTA, 2015)

2.2 Nanotubos de carbono

Os NTC são estruturas cilíndricas que possuem diâmetro na ordem de alguns nanômetros e comprimento na ordem de micron. Estas estruturas foram descobertas por Iijima (1991) através de um processo que envolveu a pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio. Devido a sua dimensão nanométrica e sua morfologia tubular, esse material recebeu o nome de nanotubos de carbono.

Estes elementos se caracterizam pelas suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, com uma elevada área superficial e baixa resistência elétrica, que pode chegar a 1000 S/m (SPITALSKY *et al.*, 2010). A preparação de nanocompósitos com NTC que se beneficiam de suas características são aplicadas em vários dispositivos. Assim, os NTC mostram enorme potencial para uma gama de aplicações como, emissão de campo elétrico, plásticos condutores, condutores térmicos, adesivos condutivos, supercapacitores (BALANDRÁN-QUINTANA *et al.*, 2008), aplicações biológicas, (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007), eletrodos para baterias (DURKOP, 2004), filtração de ar e água (FURTADO, 2007), entre outras, como aplicações em células fotovoltaicas. (MA *et al.*, 2010).

Os NTC se dividem em nanotubos de paredes únicas ou simples (SWNT – *single-wall nanotubes*) e nanotubos de paredes múltiplas (MWNT– *multi-walls nanotubes*), o primeiro formado por apenas uma camada cilíndrica de grafite com aproximadamente 1,4 nm de diâmetro. Já o segundo é formado por vários cilíndricos concêntricos de grafite espaçados de 0,34 – 0,36 nm um do outro. (SOUZA FILHO & FAGAN. 2007).

Nanotubos de carbono de camadas múltiplas são constituídos de dois ou mais cilindros concêntricos de grafeno espaçados uns dos outros por $\approx 0,34$ nm, de maneira análoga à separação existente entre os planos do grafite (BELIN & EPRON, 2005). A interação existente entre estes tubos é do tipo Van der Waals (THOSTENSON *et al.*, 2001).

Os nanotubos de carbono apresentam moléculas cilíndricas e ocas, de espessuras nanométricas feitas de camadas simples de átomos de carbono (grafeno) ligados em hexágonos entre si em uma configuração sp^2 . A maneira pela qual as folhas de grafeno são enroladas para formar os nanotubos é o fator determinante na formação estrutural e em suas propriedades.

Os dois parâmetros estruturais relevantes dos nanotubos são: diâmetro (d_t) e ângulo quiral (θ) (também chamado de quiralidade ou helicidade). O vetor quiral corresponde à direção de enrolamento da folha bidimensional de grafeno e é ilustrado na Figura 1.

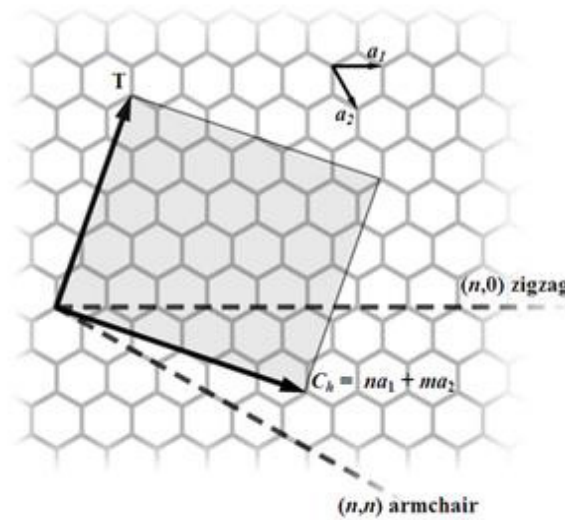


Figura 1 – Definição do vetor quiral (SOUZA FILHO E FAGAN, 2007).

Define-se o vetor quiral C_h como sendo uma combinação dos vetores de base (a_1 e a_2) da rede do grafeno. O vetor quiral C_h conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal sendo definido como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

onde, n e m são inteiros. Os vetores a_1 e a_2 possuem módulos iguais sendo:

$$|a_1| = |a_2| = 3^{1/2} a_{C-C} = 3^{1/2} 1,42 = 2,46 \text{ \AA} , \quad (2)$$

onde a_{C-C} é a distância da ligação carbono-carbono na folha de grafite. (SOUZA FILHO E FAGAN, 2007)

Dependendo dos valores relativos do par (n, m) , um nanotubo pode ser: *armchair* ($n = m$), *zigzag* ($n, m = 0$), ou *quiral* ($n \neq m \neq 0$) e estão definidos pelo ângulo quiral θ . Se θ varia de 0 a 30° podem ser gerados tubos partindo do tipo *zig-zag* até o *armchair* como limites, passando pelos tubos *quiral*. A Figura 2 ilustra as três diferentes estruturas geométricas.

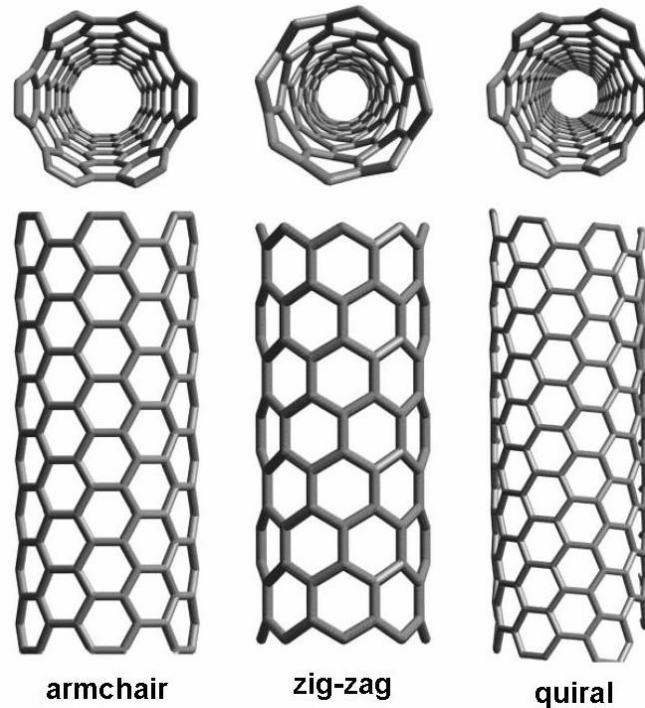


Figura 2 – Estrutura geométrica dos NTCs (SOUZA FILHO E FAGAN, 2007).

Estas estruturas, mais fortes que as ligações sp^3 encontradas em diamante, confere ao nanotubo elevadas propriedades mecânicas, superiores à de qualquer material existente (MA *et al.*, 2010). Embora não haja um consenso exato das propriedades mecânicas dos NTC, resultados teóricos e experimentais têm mostrado propriedades incomuns destes materiais, com valores de módulo de Young atingindo 1,2 TPa e com uma resistência máxima de 50-200 GPa (QIAN *et al.*, 2002).

Um fator importante da aplicação de NTC em matrizes poliméricas é o método de preparação dos compósitos. Segundo Sandler *et al.* (2003), características dos NTC como a razão de aspecto (relação entre o diâmetro e o comprimento), a dispersão e o alinhamento, podem influenciar na concentração necessária de carga para a condução. Assim, quanto maior for a razão de aspecto dos nanotubos, menor será a concentração de carga para tornar o material condutor, e atingir a percolação.

Coelho e Morales (2017) desenvolveram um nanocompósito polimérico de polimetacrilato de metila com cargas condutoras de nanotubos de carbono através do processo de polimerização *in situ*. Os autores estudaram a condutividade dos sistemas com objetivo de avaliar as propriedades elétricas do material formado. As análises mostraram que o processamento escolhido levou à um aumento de condutividade de até 12 ordens de grandeza

em relação ao polímero isolante, conseguindo atingir este patamar com uma concentração crítica abaixo de 0,1% em massa da partícula condutora.

Já Pichugov, Malyshkina e Makhaeva (2018), desenvolveram em seu trabalho um nanocompósito polimérico a base de NTC. O processo de preparação deste material envolveu técnicas de ultrassom, centrifugação e *spin coat*. Os resultados do experimento mostraram que para uma concentração de nanotubos entre 0,5 e 0,8% da massa, houve um aumento de 5 ordens de grandeza na sua condutividade elétrica em relação ao material inicial.

A principal questão sobre os compósitos poliméricos condutores com cargas de carbono, como os NTC, está relacionada com a variação da condutividade em função da concentração das partículas condutoras, onde se observa existir uma concentração crítica a partir da qual ocorre um aumento na condutividade do sistema. Este fenômeno pode ser explicado pela teoria da percolação.

2.3 Teoria da percolação

A teoria da percolação foi matematicamente desenvolvida em 1957, Simon Broadbent e John Hammersley, que apresentaram o modelo de propagação em meios aleatórios. Esta situação pode ser idealizada por uma rocha sendo submersa em água, questionando-se então se o líquido pode atravessar os canais abertos comunicantes (poros), e se espalhar de forma generalizada até o interior da rocha. Dependendo da proporção entre os poros e a rocha propriamente dita, a água atinge o centro da rocha, existindo uma concentração de poros a partir do qual a chance do líquido chegar até o centro passa de 0 para 1. Esta concentração crítica é chamada de limiar de percolação (PANDEY; BISWAS, 2014).

Esta teoria pode ser aplicada à percolação elétrica de um compósito formado por cargas condutoras e uma matriz polimérica isolante, que se torna eletricamente condutor, quando a concentração de cargas ultrapassam um valor crítico, chamado de limiar de percolação elétrica (p_c). Abaixo desse valor os caminhos percorridos pelos elétrons não existem e o material da matriz domina as propriedades elétricas do compósito. Mas quando esse valor crítico é ultrapassado, vários caminhos de condução de elétrons são formados e a condutividade do material cresce rapidamente até atingir um valor com ordem de grandeza dependente da propriedade elétrica da partícula condutora (PANDEY; BISWAS, 2014).

2.4 Modelos de percolação elétrica

Modelos de percolação elétrica são desenvolvidos para simular o sistema físico condutor formado pelo polímero e pelas cargas, e consistem basicamente em um conjunto de pontos distribuídos, cargas condutoras, no espaço, configurado como a matriz polimérica. Neste sistema pode haver, de maneira completamente aleatória, algumas ligações que possibilitem a passagem de corrente elétrica. Para isso, há dois tipos principais de mecanismos pelos quais o modelo pode ser desenvolvido: percolação por sítios e percolação por ligações (STRUMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999). No primeiro caso, as ligações são determinadas pela posição dos pontos no espaço que são distribuídos aleatoriamente. Assim, há a probabilidade p de que cada sítio esteja ocupado e $1-p$ de que esteja vazio. No segundo caso, os pontos possuem posição fixa e as ligações são determinadas aleatoriamente de modo que a probabilidade de ocorrer ligação seja p . Quando há um número suficiente de lacunas ocupadas por cargas, para que dois pontos do material se conectem, é dito que houve a formação de um caminho ininterrupto de partículas entre um ponto e outro. Assim a probabilidade p de sítios preenchidos se transforma em p_c que pode ser traduzido como limiar de percolação, ou seja, a concentração de partículas suficientes para que o ocorra a percolação e ocorra a condução elétrica (LUX, 1993).

A equação 1 demonstra um dos métodos mais comuns para se determinar matematicamente o limiar de percolação em compósitos condutores, ela atribui um comportamento exponencial à condutividade em função da concentração de ativo do condutor (PANDEY; BISWAS, 2014).

$$\sigma = c(\varphi - \varphi_p)^t \quad (1)$$

onde:

σ é a condutividade elétrica

φ é a fração volumétrica do aditivo condutor

φ_p é a fração de aditivo condutor no limiar de percolação

c é a constante de proporcionalidade

t é o expoente crítico

Segundo GUBBLES *et al.* 1994, o expoente crítico (t) pode ser definido como a média de contatos em cada partícula de um compósito condutor. O valor desse expoente pode

ser relacionado com a forma de dispersão das partículas, de forma que assumem o valor de aproximadamente 1,3 se elas estiverem dispersas em uma superfície bidimensional ou de 1,9 se a superfície for tridimensional.

A ausência de termos que levem em consideração fatores como a geometria dos aditivos condutores, morfologia de dispersão e outros fatores que afetam os valores do limiar de percolação de compósitos condutores, deixa claro que a mesma não pode ser resolvida sem pares de dados de condutividade em função de concentrações obtidas experimentalmente. Assim pela equação 1 não se pode prever o limiar de percolação antes da fase experimental do desenvolvimento de um novo compósito. (PANDEY; BISWAS, 2014)

2.4.1 O Modelo do Volume Excluído

Com o objetivo de estimar o limiar de percolação de compósitos que contenham cargas dispersas de forma aleatória em sua matriz foi desenvolvido o conceito o volume excluído. Este conceito é definido pelo volume em torno do centro de um objeto, na qual o centro de outro objeto semelhante não se sobrepõe a este objeto (BALBERG *et al.*, 1984). Este conceito tem sido usado para indicar o limiar de percolação de cargas que possuem formas tridimensionais (volume) e formas bidimensionais (área). A aplicação deste método é usada vastamente para sistemas nos quais os objetos possuem grande razão de aspecto, como é o caso dos nanotubos de carbono, não se leva em consideração a relação entre a carga e a matriz polimérica (BALBERG *et al.*, 1984).

Segundo Berhan e Sastry (2007), em um sistema de objetos semelhantes, fração volumétrica crítica necessária para a percolação, φ_c , é inversamente proporcional ao volume excluído. Como mostra a equação 2:

$$\varphi_c \approx \frac{1}{V_{ex}} \quad (2)$$

Como os NTC tem proporções muito altas, uma abordagem comum para prever o limiar de percolação volumétrico em compositos reforçados por este material é usar a expressão analítica:

$$\varphi_c \approx \frac{V}{V_{ex}} \quad (3)$$

onde, V e V_{ex} são o volume e o volume excluído de um elemento esferocilindrico reto, rígido e de núcleo macio, com comprimento e raio de nanotubos médios (Figura 3).

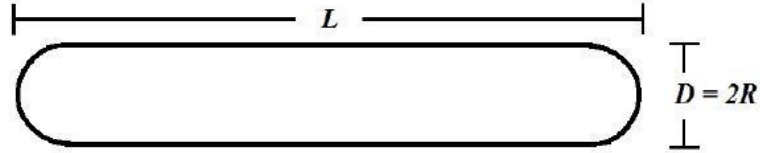


Figura 3- Elemento esferocilindro (FONTE : Coelho *et. al.* 2017)

Partindo desse modelo, para sistemas em 3D a concentração crítica do volume na percolação pode ser definida através do volume total excluído das partículas, V_{ex} , como na equação 4.

$$\varphi_c \approx 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex}V \rangle}{\langle V_e \rangle}\right) = 1 - \exp(-N_c V) \quad (4)$$

onde, N_c é o número total de partículas e V_e é o volume excluído de cada partícula.

Segundo Balberg (1987), a distribuição e orientação aleatória de objetos esferocilindros com alta razão de aspecto, em 3D pode ser dada pela equação:

$$V_{ex} = \frac{32\pi}{3} R^3 \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{L}{R}\right) + \frac{3}{8\pi} \langle \sin \theta \rangle \left(\frac{L}{R}\right)^2 \right] \quad (5)$$

onde, θ é o ângulo entre as partículas e $\langle \sin \theta \rangle$ é a média do $\sin \theta$, que descreve o alinhamento entre elas. Assim quando $\theta = 0$, os nanotubos estão perfeitamente alinhados. Para NTC distribuídos aleatoriamente são considerados em uma angulação de $\theta = \frac{\pi}{4}$.

A maioria dos trabalhos acadêmicos descrevem modelos onde cargas condutoras são consideradas como retas ou bastões rígidos. No entanto, esta não é a realidade da estrutura dos NTC. A flexibilidade existente nestas cargas formam um emaranhado de partículas na matriz polimérica, dificultando a modelagem da estrutura na orientação das partículas. Dalmas *et al.* (2006) mostraram que o limiar de percolação não é influenciado significativamente quando a razão de aspecto da fibra é superior a 100. Já Berhan & Sastry (2017) apresentam uma discussão mais ampla para sistemas com fibras de alta razão de aspecto (da ordem de centenas ou milhares). Enquanto muitos trabalhos de modelagem consideram os NTC como cilindros permeáveis ou “núcleo macio” (*soft-core*) onde se assume

que o limiar de percolação elétrica e geométrica ocorre simultaneamente, estes autores comparam esta situação com uma mais realista: a de que os NTC não têm superposição direta uns com os outros, sendo chamados de “núcleo duro” (*hard-core*), e que são ondulados e não bastões rígidos. Utilizando simulações de Monte Carlo foi demonstrado haver uma proporcionalidade inversa entre o limiar de percolação e o volume excluído para os dois modelos, “núcleo macio” e “núcleo duro”, demonstrando também que a constante de proporcionalidade é governada pela razão de aspecto e que o modelo “núcleo duro” é mais apropriado para a modelagem de compósitos onde o mecanismo da condução elétrica é por tunelamento (Berhan & Sastry, 2007). Se as fibras são altamente curvas ou mesmo enroladas existe uma diferença significativa na modelagem em relação às fibras rígidas e retas, sendo que para fibras mais curtas o efeito da intensidade das curvas é muito mais pronunciado do que para fibras longas na predição do limiar de percolação. Portanto, modelos de percolação que incluem a chamada tortuosidade, ou a ondulação das cargas, são necessários para melhor representação destes sistemas. Estudos já realizados tanto em duas quanto em três dimensões revelaram que o limiar de percolação diminui quando a tortuosidade das cargas é aumentada (Berhan & Sastry, 2007; Mutiso & Winey, 2015).

2.5 Células fotovoltaicas

A aquisição da eletricidade a partir da radiação solar estabelece uma atividade em franca expansão, dada as atuais conjunturas onde a necessidade do emprego de outras configurações de energias renováveis se confirma em nossa sociedade. Tal obtenção advém por meio das células fotovoltaicas, as quais são compostas essencialmente por materiais semicondutores.

A produção de eletricidade alternativa por meio da energia solar não é exatamente uma novidade. No ano de 1839, o físico francês Edmond Becquerel observou que duas placas metálicas, de platina ou prata imersas em um eletrólito líquido produziam uma diferença de potencial quando expostas à luz solar. Fenômeno, que segundo Komp (2001), foi nomeado de efeito fotovoltaico.

O desenvolvimento da tecnologia para a energia fotovoltaica teve de esperar os grandes acréscimos científicos da primeira metade do século XX, principalmente a explicação do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905, o advento da mecânica quântica e, em particular, a teoria de bandas e a física dos semicondutores, assim como as técnicas de

purificação e dopagem associadas ao desenvolvimento do transistor de silício. Sem a ciência moderna, seria impensável o nascimento da energia solar elétrica.

Somente em 1953, a primeira célula solar preparada a base de silício foi desenvolvida por cientistas da Bell Labs. Desde então, as pesquisas no ramo não pararam mais. Em 1954 o jornal *The New York Times* anunciou que as células fotovoltaicas de silício poderiam ser a possibilidade do futuro de aproveitamento de uma fonte de energia ilimitada, a radiação solar.

Em uma célula fotovoltaica, encontra-se com duas camadas de materiais semicondutores que foram dopados com elementos distintos, de modo a proporcionar uma diferença de potencial quando a luz incide na área de contato entre elas. Em função dessa alteração de potencial, os portadores que possuem cargas antagônicas passam a se mover na direção um do outro atravessando a área de contato e transferindo suas cargas. Com isso, cria-se um campo elétrico permitindo o estabelecimento do fluxo eletrônico (LOPEZ, 2012).

2.5.1 Características das células fotovoltaicas

Em busca de novas tecnologias para o uso de energias renováveis, os sistemas fotovoltaicos encontram-se em crescente utilização. Com isso, tem-se explorado novos materiais e realizado pesquisas para o avanço da tecnologia fotovoltaica.

Principal material para a produção de células fotovoltaicas, o silício (Si) se constitui como o segundo elemento químico mais abundante na terra. O mesmo tem sido explorado sob diversas formas e para objetivos distintos: cristalino, policristalino e amorfo (CEMIG, 2012).

A partir destas formas de silício, formam-se três tecnologias aplicadas para a produção de células fotovoltaicas, e conseqüentemente uma classificação em três gerações de acordo com seu material e suas características. A primeira geração é composta por silício cristalino (c-Si), que se subdivide em silício monocristalino (m-Si) e silício policristalino (p-Si), representando 85% do mercado, por ser uma tecnologia de melhor eficiência, consolidação e confiança (CEPEL & CRESESB, 2014).

A segunda geração, também reconhecida pelo termo filmes finos, é dividida em três cadeias: silício amorfo (a-Si), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe). E, por fim, a terceira geração, é definida pelo IEEE - Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos como:

“Células que permitem uma utilização mais eficiente da luz solar que as células baseadas em um único band-gap eletrônico. De forma geral, a terceira geração deve ser altamente eficiente, possuir baixo custo/watt e utilizar materiais abundantes e de baixa toxicidade”. (IEEE, 2014)

Cepel & Cresesb (2014) consideram, ainda que em fase de pesquisa em desenvolvimento, as células orgânicas ou poliméricas.

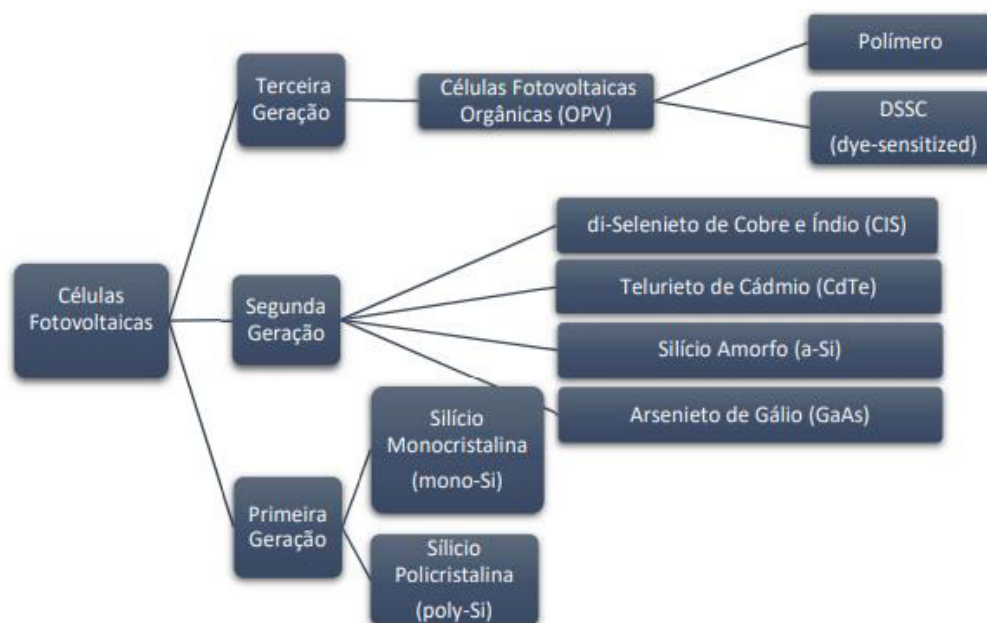


Figura 4 – Tipos de Tecnologias usadas em células fotovoltaicas (Fonte: VIEIRA, 2018).

2.5.2 Módulo fotovoltaico silício monocristalino (m-Si)

A maioria dos módulos fotovoltaicos de silício monocristalino, também designados de células, são adquiridos por meio de fatias de um único grande cristal, mergulhados em silício fundido (MIRANDA, 2014).

Neste procedimento, o cristal é recompensado com pequenos ajuntamentos de boro desenvolvendo um semicondutor dopado do tipo “p”. A esse semicondutor, após seu corte, são embutidas impurezas do tipo “n”, expostas a vapor de fósforo em fornos com altas temperaturas, garantindo credibilidade e eficácia aos produtos (CEPEL & CRESESB, 2004; CEMIG, 2012).

2.5.3 Módulo fotovoltaico silício policristalino (p-Si)

De acordo com os estudos de Ruther (2004), a eficácia do módulo fotovoltaico p-Si é menor que a do silício monocristalino (m-Si), apesar de serem produzidos através do mesmo material. Isto se deve ao fato de que, ao invés de ser formado por um único cristal, este é fundido e solidificado, resultando em um bloco com grandes quantidades de grãos ou cristais,

concentrando maior número de defeitos. Em função destes elementos e características, a sua cotação é mais baixa quando comparados às células monocristalinas.

2.5.4 Filmes finos

Diferentes pesquisas já elaboradas na área de células fotovoltaicas têm demonstrado uma tendência por diferentes materiais semicondutores e técnicas diversas na fabricação de filmes finos, como por exemplo, a utilização de camadas finas de materiais silício ou afins, sob uma base que pode ser rígida ou flexível. Villalva & Gazolli (2012) afirmam que o silício amorfo (a-Si) está entre os mais populares entre os estudos.

Quando comparados às diversas tecnologias fotovoltaicas, os filmes finos apresentam o grande benefício de consumir menos matéria prima e menos energia em sua fabricação, tornando muito baixo o seu custo. Além disso, a reduzida complexidade na fabricação torna mais simples os processos automatizados, favorecendo sua produção em grande escala (VILLALVA & GAZOLI, 2012). Gore (2010) afirma que apesar de possuir esta vantagem, os filmes finos convertem fótons em elétrons de forma menos eficiente do que as células de cristais únicos de silício, o que pode comprometer seu desempenho em algumas atividades.

2.5.5 Células orgânicas

Por fim cita-se a representante mais recente da tecnologia fotovoltaica, as células orgânicas, que ainda estão em fase de pesquisa e desenvolvimento, teste e produção em pequena escala. Este procedimento tecnológico é baseado no emprego de um semicondutor orgânico, sendo este o responsável pela absorção de luz, geração, separação e transporte de cargas. Alguns destes dispositivos são produzidos pela mistura de um polímero condutor e um derivado de fulereno (ALVES, 2011).

Ainda de acordo com os estudos de Alves (2011), as células orgânicas podem ser consideradas uma alternativa promissora para a conversão de energia solar a baixo custo.

Estas células também são chamadas de terceira geração e, de acordo com Pfeiffer, *et al.* (2003) podem ser divididas em três grupos: o primeiro é o de heterojunção *bulk*, ou distribuída, que utiliza compostos orgânicos através de ligações de carbono e fulerenos ou TiO₂; o segundo grupo é formado por camadas sensibilizadas por corante, e o terceiro grupo é formado por camadas de multijunção.

De acordo com os estudos, tais células apresentam vantagens como, transparência, flexibilidade, matéria-prima barata, baixo custo de produção devido à tecnologia utilizada e grandes áreas de camada fina, entre outros. Porém, como já comentado, ainda apresentam baixa eficiência de conversão e tempo de vida curto.

Em relação a conservação das cargas nas células fotovoltaicas, se faz necessária a obtenção da equação característica de corrente e voltagem deste tipo de células, devendo ser levados em consideração todos os processos de geração e recombinação de pares elétron-buraco ($e - h$), tanto quanto a sua remoção em forma de corrente elétrica.

2.5.6 Células fotovoltaicas, polímeros e nanotubos de carbono

O carbono é bem conhecido pela capacidade de formação de compostos alotrópicos, o que permite que materiais de carbono possuem diferentes propriedades. Recentemente, os nanotubos de carbono têm sido integrados em diversas aplicações fotovoltaicas, justamente devido a estas propriedades, que incluem alta condutividade que se compara a condutividade do cobre que excede a de muitos polímeros condutores por várias ordens de grandeza e também suas notáveis propriedades mecânicas, térmicas e resistência ambiental. As diferenças na quiralidade, citadas anteriormente na seção 2.2, promovem as diferentes propriedades para estes produtos.

Os compósitos que utilizam uma mistura do poli(3-hexiltiofeno), um polímero cuja mobilidade de buracos é alta e o NTC como carga tornam-se alternativas promissoras como filme ativo em células solares orgânicas. Isso se deve, principalmente, a formação de filmes com baixo limiar de percolação, uma vez que os NTC apresentam uma elevada razão de aspecto, que facilitar o contato entre os tubos para a passagem da corrente elétrica. Além disso, a elevada condutividade elétrica atingida por esses materiais promove um aumento significativo do transporte eletrônico a baixas concentrações ($< 1\%$) (KYAMAKIS, 2006).

Dessa forma, a utilização de compósitos baseados em NTC aplicados a dispositivos fotovoltaicos apresenta-se como uma área de pesquisa bastante interessante, porém ainda muito pouco explorada.

Os polímeros empregados normalmente nas indústrias de plásticos possuem preferencialmente ligações σ entre os átomos de carbono de sua estrutura. A partir deste sistema de ligações σ , a alta barreira de energia faz com que esses polímeros sejam isolantes e transparentes a luz visível (SHARMA, 2011), fator fundamental para a aplicação em células fotovoltaicas.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi determinar, em duas dimensões (2D) e três dimensões (3D), o limiar de percolação elétrico de partículas tortuosas de NTC em matriz polimérica, simulando o efeito de diferentes valores de razões de aspecto e seus respectivos efeitos através de um algoritmo na linguagem FORTRAN.

3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver o método numérico de Monte Carlo em linguagem FORTRAN apoiado ao modelo do volume excluído, que gere alocações aleatórias das cargas com diferentes geometrias para matrizes em 2D e 3D.
- Criar em 3D diferentes tamanhos de matrizes cúbicas, e avaliar qual apresenta melhor eficiência na determinação do limiar.
- Incluir a tortuosidade das cargas de NTC para os sistemas 2D e 3D.
- Comparar os resultados simulados nas diferentes dimensões, bem como suas adequações à dados experimentais e modelos atuais descritos na literatura.

4 METODOLOGIA

4.1 Considerações Gerais

Os algoritmos utilizados para a montagem das matrizes e a realização das simulações foram desenvolvidos em linguagem FORTRAN 95 (Force 2.0.9). O material simulado é um nanocompósito formado por uma matriz isolante e preenchido com cargas de nanotubos de carbono.

O programa usa como parâmetros iniciais a razão de aspecto e a fração volumétrica da partícula na matriz desejada para a simulação, a partir deste ponto é usado o método matemático de Monte Carlo para o preenchimento dessa matriz. Este método é um procedimento computacional que determina a que um evento específico que resulta de uma série de eventos estocásticos tem de acontecer. Uma das primeiras aplicações desse método

foi a pesquisa de Stanislaw Ulam e John Von Neumann que simulava o comportamento da difusão de nêutrons, tempos depois estes dados foram usados no desenvolvimento das primeiras bombas atômicas quando aplicados no projeto Manhattan (CARVALHO *et al.*, 2016). Já neste trabalho a aplicação do método de Monte Carlo foi buscando simular a presença de cargas de NTC em posições aleatórias em uma matriz polimérica.

Partindo da teoria de percolação por sítio, o algoritmo aplicado nesta pesquisa simula matrizes bidimensionais e tridimensionais que representam o material polimérico e seus espaços que podem ou não serem preenchidos pelo material condutor a ser estudado. No início da simulação é gerada uma matriz totalmente isolante. Após essa etapa uma fração dessa matriz é preenchida com aditivo condutor, sendo representadas de segmentos com um ângulo de 45° com um comportamento ondular semelhante aos das fibras, como pode ser visto nas Figura 5a e Figura 5b, para duas e três dimensões respectivamente. Essa fração é previamente fornecida ao programa pelo usuário representando o volume fracionário do condutor no compósito. Como na teoria que a simulação é baseada, todos os sítios (ou posições na matriz) são afastados pela mesma distância ente si, assim apenas quando dois pontos preenchidos com carga condutora estiverem a uma distância mínima um do outro haverá uma ligação. Da mesma forma, apenas quando houver uma sequência de ligações entre os sítios preenchidos, formando um ou mais “caminhos” pelo material haverá percolação do material. Com isso o valor da fração necessária para haver a percolação do material, será chamado de limiar de percolação (p_c).

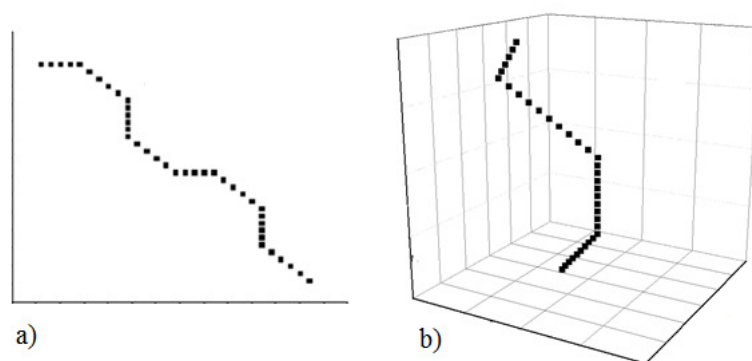
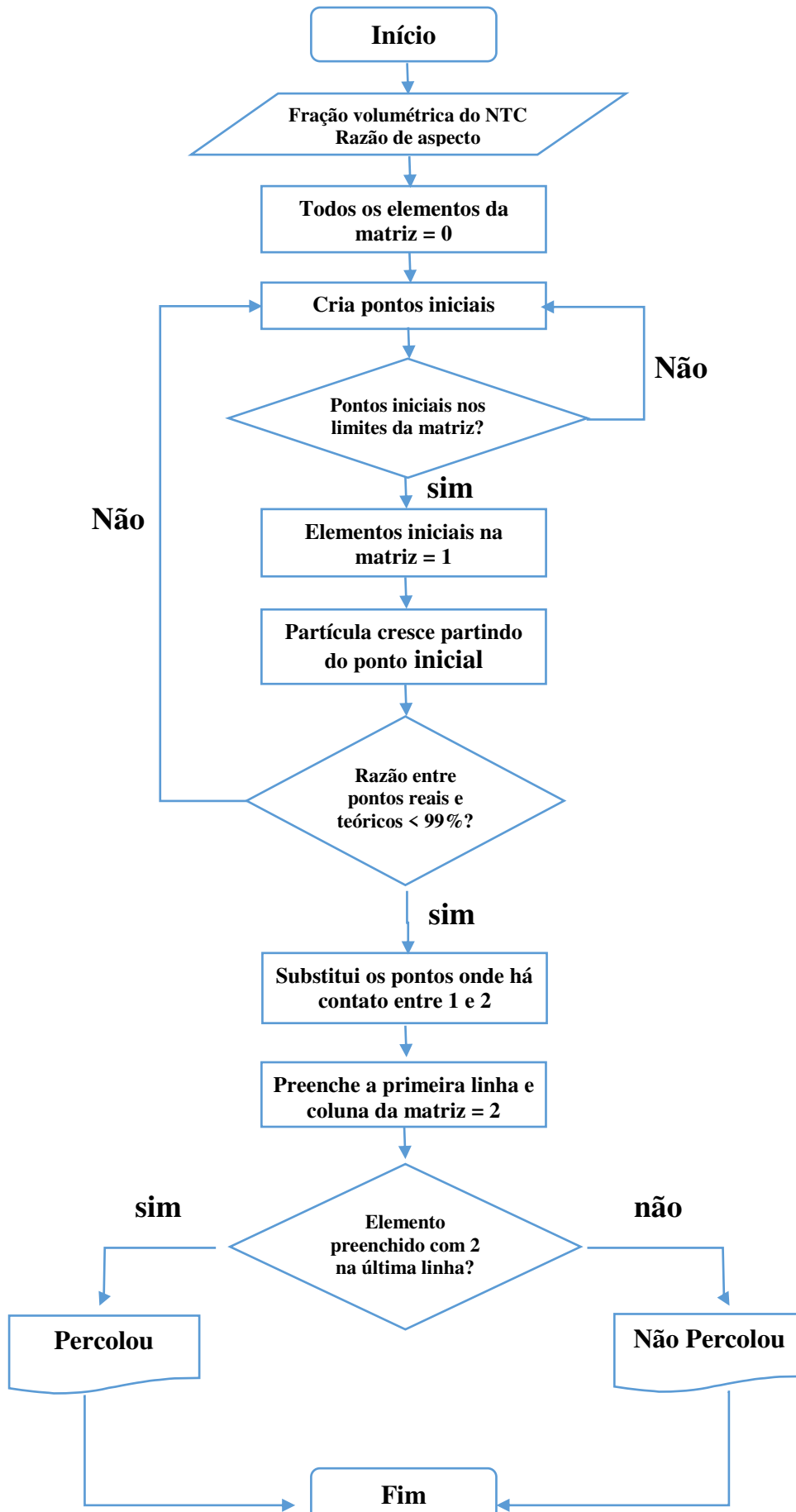


Figura 5 - Simulação do crescimento de uma fibra de NTC: a) 2D e b) 3D.

4.2 Descrição do Algoritmo Computacional



- Inicialmente o usuário digita os dados de entrada do programa: número de simulações, fração volumétrica e a razão de aspecto dos nanotubos de carbono. Partindo destes dados e do tamanho dos lados da matriz, já inclusos no programa, é dada como resposta o número de partículas que serão criadas na simulação.
- O segundo momento é feito uma varredura por toda a matriz e os elementos recebem o valor “0”, que representa um material isolante.
- Após o preenchimento da matriz, são gerados os pontos ou coordenadas iniciais das partículas (2 coordenadas para o sistema bidimensional e 3 coordenadas para o sistema tridimensional). Nesta etapa é aplicado o método de Monte Carlo para a geração aleatória dos números (2 ou 3) que definirão a posição inicial da partícula na matriz.
- Há uma verificação das coordenadas geradas, para que esses números aleatórios não ultrapassem os limites da matriz. Caso algum ponto esteja fora dos limites da matriz será criado um novo ponto para substituição.
- Caso o ponto gerado esteja dentro dos limites da matriz, será atribuído o valor “1” correspondente a representação de um elemento condutor.
- De forma aleatória, partindo do ponto inicial, a partícula irá crescer de acordo com a razão de aspecto definida na entrada do programa e a direção aleatória. Existem 4 possíveis direções para os sistemas bidimensionais, e 8 posições para os sistemas tridimensionais, sempre em 45°, todas com a mesma possibilidade de ocorrer. À medida que são construídos, os elementos da matriz ocupado pelas partículas recebem o valor de “1”, assim como receberam os pontos iniciais, identificando-os como capazes de conduzir corrente elétrica. Os elementos que não forem ocupados pelas partículas continuam com o valor 0, identificando a ausência de material condutor.
- Após o preenchimento da matriz com as partículas condutoras é feita uma varredura para verificar a quantidade de pontos que foi efetivamente preenchida pelas partículas de NTC. Então é feita a razão entre o número de partículas realmente criadas e as que deveriam ser criadas teoricamente, se esse valor for inferior a 99% o programa irá gerar novas partícula em busca de diminuir este erro. Isso ocorre devido a uma favorável implementação e a diminuição do esforço computacional, foi adotado o modelo de núcleo macio (*soft-core*) para a representação das partículas, assim é possível que ocorra sobreposição de cargas (um mesmo elemento da matriz pode pertencer a duas ou mais partículas geradas). Da mesma forma pode haver a

interrupção do crescimento do nanotubo caso o limite da matriz seja alcançado, gerando partículas menores que o previsto. Somando essas situações o valor de partículas geradas pode ser menor que o valor teórico calculado no início do programa. Para solucionar esta situação o programa repete esse procedimento até que o número de partículas realmente criadas apresente um erro inferior a 1% em relação ao valor calculado inicialmente.

- Já com as partículas condutoras geradas e a confirmação da fração volumétrica ocupada pelo condutor, uma nova varredura é realizada atribuindo o valor “2” para toda a face superior da matriz.
- Outra varredura é realizada para verificar se há caminhos formados entre os pontos, que permitam a condução da corrente elétrica ao longo de toda a matriz. A varredura é realizada da seguinte maneira: os elementos que estão nas proximidades dos elementos que receberam valor “2” são examinados (respeitando o efeito de tunelamento, são considerados elementos próximos um do outro, elementos que estão a uma distância igual ou inferior a dois elementos da matriz). Caso os elementos avaliados possuam valor “1”, é atribuído a ele o valor “2”, mostrando que até aquele elemento houve a passagem de uma corrente.
- Mais uma varredura é feita em todas as camadas da matriz, de cima para baixo, até que chegue na face inferior. Se existir um elemento de valor “2” nesta face, significa que houve a passagem de corrente por toda a extensão da matriz e, portanto, o material é condutor e o programa gera uma resposta “Percolou”. Caso a varredura não encontre o valor “2” nesta face, significa que não houve passagem de corrente na matriz, logo o material é não condutor e o programa gera uma saída “Não percolou”.

A Figura 6 e 7 mostram os gráficos respostas construídos no programa computacional OriginPro8 usando os dados gerados pelo algoritmo descrito acima, onde os comandos de entrada foram uma matriz bidimensional (10000x10000) e tridimensional (1000x1000x10).

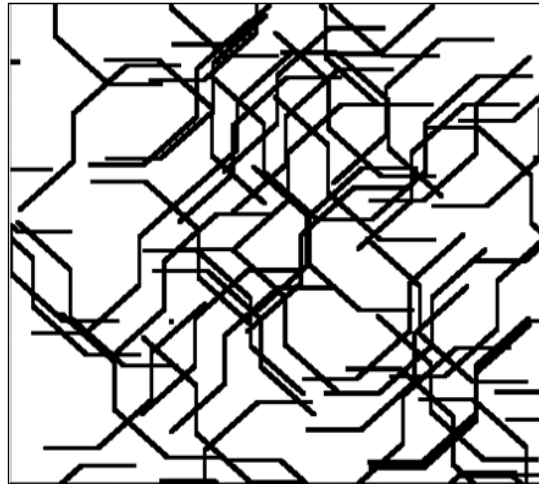


Figura 6 – Matriz bidimensional com fração volumétrica igual a 0,2 e $ra = 2000$.

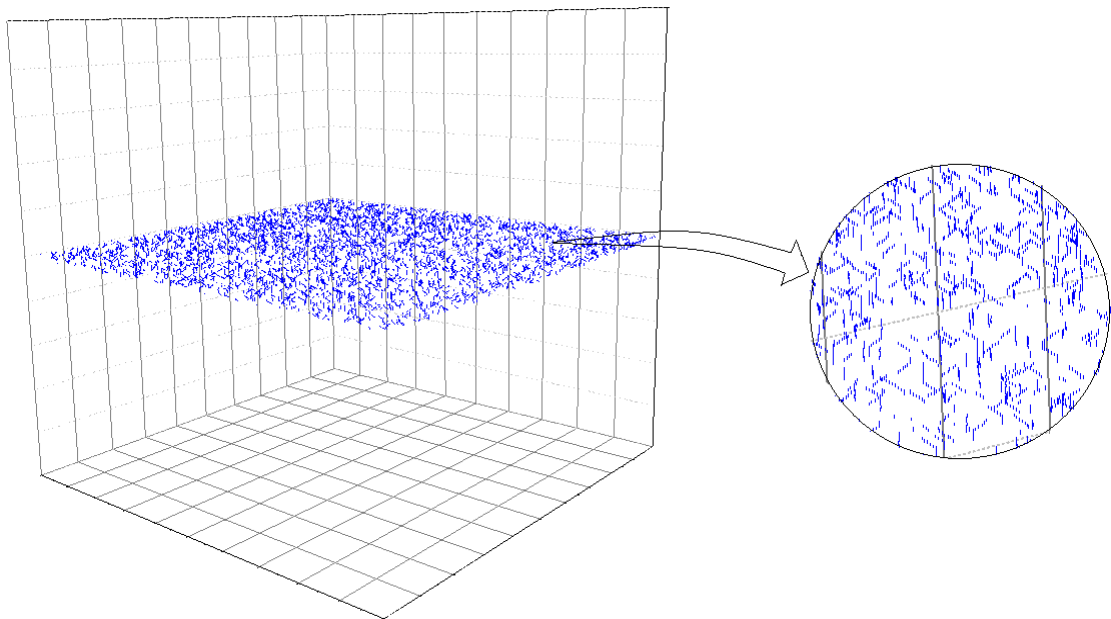


Figura 7 – Matriz tridimensional com fração volumétrica igual a 0,2 e $ra = 25$.

Para a determinação da fração volumétrica e conseqüentemente da geometria, o simulador adotou como diâmetro da fibra de NTC o valor unitário de uma posição na matriz, assim, com os valores de entrada (razão de aspecto e fração volumétrica da carga) as cargas crescem apenas no sentido de seu comprimento em ordens aleatórias. A matriz quadrada bidimensional teve um lado 10000 elementos e a matriz cúbica tridimensional teve arestas 2150, 2150 e 100, elementos para a representação de um filme fino. Partindo desses dados iniciais da programação foi possível definir o número total de nanotubos gerados (N_{NTC}), para as diferentes dimensões, como pode ser visto nas Equação 6 e 7:

$$N_{NTC,2D} = \frac{(10^8) \frac{V_{NTC}}{100}}{ra} \quad (6)$$

$$N_{NTC,3D} = \frac{(4,6225 \cdot 10^8) \frac{V_{NTC}}{100} + 1}{ra} \quad (7)$$

onde, V_{NTC} é a fração volumétrica da carga gerada e ra é a razão de aspecto.

Os valores de aresta e razões de aspecto adotados para a matriz 3D não apresentaram uma proporcionalidade coerente com as simulações 2D e com as espessuras proveniente da literatura para o filme real, devido às limitações de *hardware* e ao tempo de simulação elevado.

Os valores de razão de aspecto foram de 250, 500, 1000 e 2000, para os sistemas bidimensionais e 25, 37, 50 e 75 para os sistemas 3D. Esta diferença na razão de aspecto dos tubos para as diferentes dimensões foi um dado interessante de comparação com a literatura que citam trabalhos experimentais, pois foi visto que na preparação dos filmes de nanocompósitos é possível encontrar razão de aspecto que dependem da dispersão de cargas condutoras, fator essencial para a percolação elétrica do sistema. Neste contexto, as cargas de alta razão de aspecto, como os NTC, dificultam o processo, pois tendem a permanecer juntos devido às forças de Van der Waals, formando grandes aglomerados ou feixes de até 50 unidades (THESS *et al.*, 1996). Esta dispersão pode ser feita de forma mecânica com misturador de bolas de alto impacto, processo de extrusão e ultrassonificação (MA *et al.*, 2010). A ultrassonificação tem se mostrado um método eficiente na dispersão de nanocargas em solução (MA *et al.*, 2010). O choque das ondas promove a desarticulação dos aglomerados e a separação das partículas. Porém, uma dispersão ótima é encontrada fornecendo-se energia externa apropriada ao sistema (CHAUHAN & CHAWLA, 2016), assim o tratamento de pré-dispersão por ultrassom pode ser muito agressivo, e influenciar o limiar de percolação, razão de aspecto e a condutividade do nanocompósito. Por este motivo diferentes razões de aspecto podem ser encontradas. Em seu trabalho, Bai e Allaoui (2003) mostraram que dependendo da forma como os nanotubos de carbono são tratados/sintetizados, como a filtração por agitação, podem ocorrer “quebras” nas cargas que implicam nas dimensões do seu comprimento e com isso também atingem o valor da razão de aspecto média do compósito. Algumas vantagens em aplicações experimentais são encontradas para compósitos que possuem uma razão de aspecto menor, uma delas é a melhor dispersão das cargas, já que com menores valores para o comprimento da carga o efeito de aglomeração é reduzido. Outros autores como Cui *et al.* (2003), Curran *et al.* (1998), Sluzarenko *et al.* (2006), Pécastaings *et al.* (2004), Du, Fischer e Winey (2005) e Bauhofer e Kovacs (2009),

também mostraram em seus trabalhos a aplicação de experimentos práticos e na literatura de NTC com razões de aspecto com valores menores que 100.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Simulação dos sistemas tridimensionais

Para a simulação tridimensional dos filmes finos orgânicos foram escolhidos 4 valores para a razão de aspecto (25,37,50 e 75) e variou-se a fração volumétrica de cargas para obter o sucesso de percolação para 100 simulações executadas pelo programa. A possibilidade de formação de um caminho que conduza eletricidade para uma determinada quantidade de simulações realizadas constitui a variável identificada como possibilidade de conexão (PC), que de acordo com Chen *et al.* (2014), pode ser determinada quando 50% das simulações levem ao sucesso da percolação, determinando o valor de p_c do sistema.

Na tabela 1 estão os valores encontrados pela simulação, onde S é o número sucessos ou vezes em que a resposta do programa foi “percolou” e V_{NTC} é a fração volumétrica em porcentagem da carga de NTC na matriz polimérica.

Tabela 1 – Resultado das 100 simulação tridimensionais para cada fração volumétrica e razões de aspecto.

Razão de aspecto (ra)							
25		37		50		75	
$V_{NTC}(\%)$	S (%)	$V_{NTC}(\%)$	S (%)	$V_{NTC}(\%)$	S (%)	$V_{NTC}(\%)$	S (%)
0,16	0	0,06	1	0,017	0	0,00313	4
0,3	4	0,09	6	0,028	4	0,00469	14
0,38	29	0,12	28	0,05	30	0,00625	26
0,43	49	0,165	56	0,058	52	0,00938	53
0,46	65	0,172	66	0,065	70	0,0125	74
0,5	91	0,18	81	0,09	95	0,025	100
0,58	100	0,21	96	0,12	100	0,05	100

Partindo dos dados da tabela 1, foi gerada a Figura 7 usando o programa computacional gráfico de análise estatística Originpro 8 desenvolvido pela empresa OriginLab.

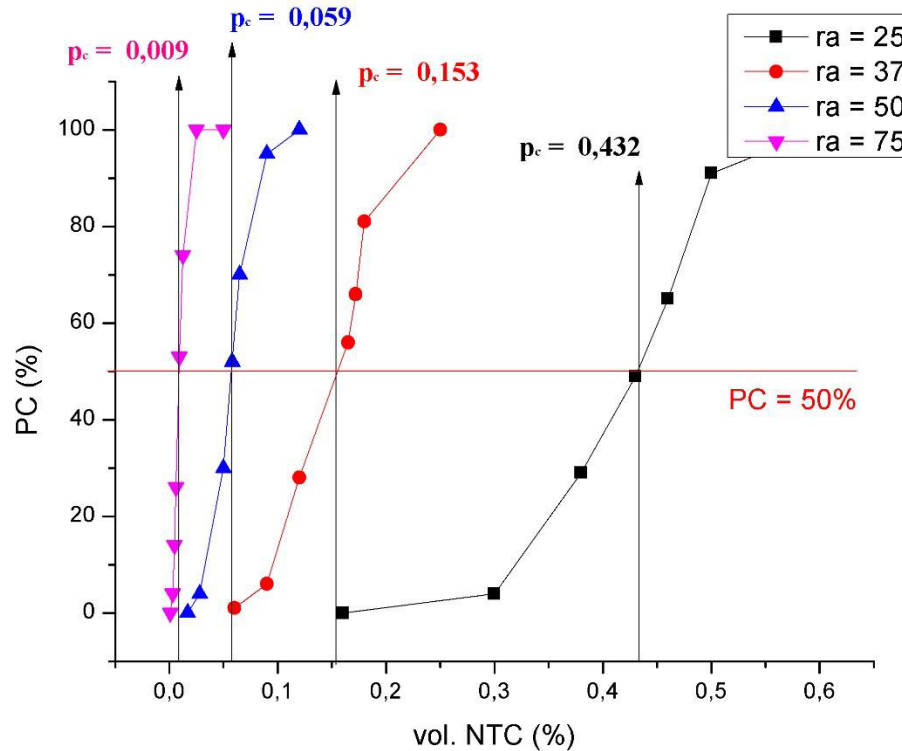


Figura 8 – Análise da simulação do limiar de percolação

A Figura 8 mostra a simulação do valor do limiar de percolação pela análise da curva da fração volumétrica de nanotubos em função da possibilidade de conexão (PC), onde traçado da cor vermelha mostra o valor de 50% de percolação para 100 matrizes simuladas.

Pode-se observar pela análise do gráfico na figura 8 que ao aumentar os valores da razão de aspecto das partículas, o limiar de percolação acontece com uma pequena fração volumétrica de NTC chegando a 0,009% para partículas com $ra = 75$. Já em compostos onde são aplicados cargas com uma menor razão de aspecto, será necessária uma quantidade maior para atingir o limiar de percolação chegando a 0,437% para partículas com $ra = 25$.

O resultado se confirma com outros trabalhos publicados, como Sluzarenko *et al.* (2006) que encontraram em seu experimento um valor de limiar de percolação a 0,16% do volume do compósito preenchido com cargas de razão de aspecto entre 50 e 20.

Já Curran *et al.* (1998) chegou a uma concentração crítica de aproximadamente 0,40% em um compósito de *polyphenylenevinylene*/MWNT (PPV/NTC), onde a razão de aspecto médio dos nanotubos ficava entre 37 e 25.

Em seu experimento, Cui *et al.* (2003) encontrou valores inferiores aos valores encontrados neste trabalho. Para razões de aspecto iguais a 20 o autor registrou uma

concentração de 0,04% do volume da solução (resida *epoxy*/nanotubo), enquanto este trabalho apresentou uma concentração de 0,4% do volume para uma ra igual a 25.

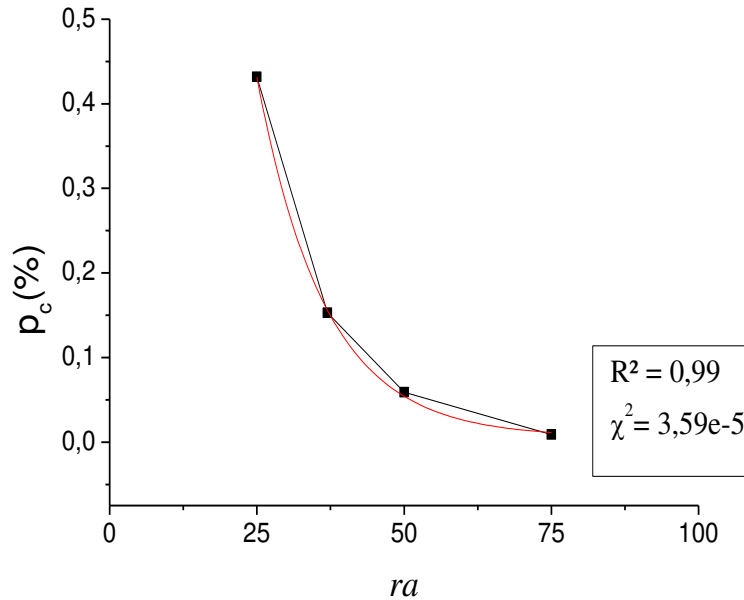


Figura 9 - Análise da regressão não linear exponencial ($R^2 = 0,99$) do limiar de percolação de diferentes razões de aspecto e frações volumétricas para o sistemas tridimensional.

Por meio da análise do gráfico da ra em função do p_c , Figura 9, foi realizada uma regressão não linear exponencial, modelo descrito pela Equação 7. que fornece um modelo matemático para o cálculo do limiar de percolação para os sistemas tridimensionais, com um ajuste de 99%.

$$p_c = 0,0059 + 3,7425e^{-0,0869 ra} \quad (7)$$

6 CONCLUSÃO

No aguardo dos demais resultados.

7. REFERÊNCIAS

ALVES, J. Estudos foto físicos e fotovoltaicos de sistemas polímero-fulereno e nanopartículas de CdSe. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2011. 48 f.

ARCONE, Glauciene Paula de Souza. NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA: ASPECTOS GERAIS, APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS NO CONTEXTO DO BRASIL. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 2, p.1-24, 2015. Disponível em: <<https://revistascientificas.ifrj.edu.br/revista/index.php/revistapct/article/view/588>>. Acesso em: 20 nov. 2019.

BAI, J.b.; ALLAOUI, A.. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites—experimental investigation. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 34, n. 8, p.689-694, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x\(03\)00140-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-835x(03)00140-4).

BALANDRÁN-QUINTANA, René R. et al. Nanotubos de Carbono y Bionanotecnología. **Interciencia**, Santiago, Chile, v. 33, n. 5, p.331-336, maio 2008. Disponível em: <1 www.electronics.ca/presscenter/articles/743/1/>. Acesso em: 04 nov. 2019.

BALBERG, I. et al. Excluded volume and its relation to the onset of percolation. **Physical Review B**, [s.l.], v. 30, n. 7, p.3933-3943, 1 out. 1984. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.30.3933>.

BALBERG, I.. Recent developments in continuum percolation. **Philosophical Magazine B**, [s.l.], v. 56, n. 6, p.991-1003, dez. 1987. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/13642818708215336>.

BAUHOFER, Wolfgang; KOVACS, Josef Z.. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 69, n. 10, p.1486-1498, ago. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>.

BELIN, T.; EPRON, F.. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science And Engineering: B**, [s.l.], v. 119, n. 2, p.105-118, maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>.

BERHAN, L.; SASTRY, A. M.. Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. II. The effect of waviness on the percolation onset. **Physical Review e**, [s.l.], v. 75,

n. 4, p.1-7, 30 abr. 2007. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physreve.75.041121>.

CALIPINAR, Hatice; ULAS, Dilber. Development of Nanotechnology in the World and Nanotechnology Standards in Turkey. **Procedia Computer Science**, [s.l.], v. 158, p.1011-1018, 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procs.2019.09.142>.

CARVALHO, Henrique P. et al. Análise probabilística de colisões veiculares pelo método de Monte Carlo. **Revista Brasileira de Criminalística**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.46-50, 22 abr. 2016. Associação Brasileira de Criminalística - ABC. <http://dx.doi.org/10.15260/rbc.v5i1.111>.

CEMIG - COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS. Alternativas Energéticas: uma visão Cemig. Belo Horizonte: CEMIG, 2012.

CEPEL – CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA; CRESESB – CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO BRITO. Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos. Rio de Janeiro, RJ: Especial 2014.

CHEN, Danqing; CHEN, Guohua. The conductive property of polyurethane/expanded graphite powder composite foams. **Journal Of Reinforced Plastics And Composites**, [s.l.], v. 30, n. 9, p.757-761, maio 2011. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684411407101>.

CHEN, Yuli et al. A Numerical Study on Electrical Percolation of Polymer-Matrix Composites with Hybrid Fillers of Carb. **Journal Of Nanomaterials**, [s.l.], v. 2014, p.1-9, 2014. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/614797>

CHAUHAN, Alok P.s.; CHAWLA, Komal. Comparative studies on Graphite and Carbon Black powders, and their dispersions. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 221, p.292-297, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.043>.

COELHO, Paulo Henrique da Silva Leite; MORALES, Ana Rita. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, [s.l.], v. 27, n. , p.1-13, 13 mar. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2016>.

CUI, S et al. Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing. **Carbon**, [s.l.], v. 41, n. 4, p.797-809, 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00405-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00405-0).

CURRAN, Seamus A. et al. A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular

Optoelectronics. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 10, n. 14, p.1091-1093, out. 1998. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4095\(199810\)10:143.0.co;2-l](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1521-4095(199810)10:143.0.co;2-l).

DALMAS, Florent et al. Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 54, n. 11, p.2923-2931, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.028>.

DU, Fangming; FISCHER, John E.; WINEY, Karen I.. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. **Physical Review B**, [s.l.], v. 72, n. 12, p.1-4, 19 set. 2005. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.72.121404>.

DURKOP, T. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes, **Nano Letters**, v. 4, n.1, p. 35-39, 2004.

FIM, Fabiana de Carvalho et al. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Gra. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.373-380, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.020>.

FU, Shaoyun et al. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. **Nano Materials Science**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.2-30, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>.

FURTADO, C. A. Manipulação Química Pós-Síntese de Nanotubos de Carbono (Purificação, Dispersão, Funcionalização). Minicurso apresentado na **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, maio 2007.

GORE, A. Nossa escolha: um plano para solucionar a crise climática. Our choice: a plan to solve the climate crisis. Barueri, SP: Manole, 2010.

GUBBELS, Frédéric et al. Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites. **Macromolecules**, SI, v. 27, n. 7, p.1972-1974, jan. 1994.

HOPPE, Harald; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Organic solar cells: An overview. **Journal Of Materials Research**, [s.l.], v. 19, n. 7, p.1924-1945, jul. 2004. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2004.0252>.

IEEE - INSTITUTO DE ENGENHEIROS ELETRICISTAS E ELETRÔNICOS. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. 2014. Disponível em :<<http://www.ieee.org.br/wpcontent/uploads/2014/05/energia-solar-fotovoltaica-terceira-geracao.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2019.

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, Sl, v. 354, n. 6348, p.56-58, nov. 1991.

KING, David et al. A global Apollo programme to combat climate change. **Centre For Economic Performance**, S.l, p.1-40, 2015. Disponível em: <https://cep.lse.ac.uk/pubs/download/special/Global_Apollo_Programme_Report.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2019.

KOMP, R. J. Practical photovoltaics: eletricity from solar cells, 3a. ed., aatec publications: Ann Arbor, 2001

KYAMAKIS E., KOUDOUMAS E., IFRANGHIADAKIS; G A J AMARATUNGA G. A. J. Phys. D: Appl. Phys. p. 39. 2006.

LI. Z. L.; P. DHARAP;; S. NAGARAJAIAH; E. V. BARRERA e J. D. KIM. *Advanced Materials*, v. 16,p. 640, (2004).

LIU, Zeng et al. Molecular dynamics simulation of thermal excitation-induced dispersion of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 722, p.104-109, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.048>.

LOPEZ, R. A., Energia solar para produção de eletricidade. São Paulo: Artliber Editora, p.27-190, 2012.

LUX, F.. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.285-301, 1993. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00357799>.

MA, Peng-cheng et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 41, n. 10, p.1345-1367, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>.

MACHADO, C.; MIRANDA, F. Energia Solar Fotovoltaica: Uma breve revisão. *Revista virtual de química. Niterói, RJ*, vol. 7, n. 1, p. 126-143, 14, out. 2014.

MATOS, M.a.s.; PINHO, S.t.; TAGARIELLI, V.l.. Predictions of the electrical conductivity of composites of polymers and carbon nanotubes by an artificial neural network. **Scripta Materialia**, [s.l.], v. 166, p.117-121, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.003>.

MUTISO, Rose M.; WINEY, Karen I. Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 40, p.63-84, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.06.002>.

OLENYCH, Yuri; KARBOVNYK, Ivan; KLYM, Halyna. Computer simulation of field-controlled percolation in 3D system of straight nanotubes. **2018 Xiv-th International Conference On Perspective Technologies And Methods In MemS Design (memstech)**, [s.l.], p.48-51, abr. 2018. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/memstech.2018.8365699>.

PAN, Yamin et al. Enhancing the electrical conductivity of carbon black-filled immiscible polymer blends by tuning the morphology. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 78, p.106-115, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.019>.

PANDEY, Gaurav; BISWAS, Anupam. Estimating electrical conductivity of multi-scale composites with conductive nanoparticles using bidirectional time marching percolation network mapping. **Computational Materials Science**, [s.l.], v. 89, p.80-88, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.03.032>. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.03.032>>. Acesso em: 18 nov. 2019.

PÉCASTAINGS, G. et al. Role of Interfacial Effects in Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposite Behavior. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, [s.l.], v. 4, n. 7, p.838-843, 1 set. 2004. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2004.114>.

PFEIFFER, M.; Leo, K.; Zhou, X.; Huang, J. S.; Hofmann, M.; Werner, A.; BlochwitzNimoth, J.. "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes." *J. Org. Elec.*, v. 4, p. 89-103, 2003.

PICHUGOV, Roman D.; MALYSHKINA, Inna A.; MAKHAEVA, Elena E.. Electrochromic behavior and electrical percolation threshold of carbon nanotube/poly(pyridinium triflate) composites. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 823, p.601-609, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.012>.

QIAN, Dong et al. Mechanics of carbon nanotubes. **Applied Mechanics Reviews**, [s.l.], v. 55, n. 6, p.495-533, 16 out. 2002. ASME International. <http://dx.doi.org/10.1115/1.1490129>.

RADZUAN, Nabilah Afiqah Mohd et al. The effect of milled carbon fibre filler on electrical conductivity in highly conductive polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 110, p.153-160, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.021>.

RIBEIRO, Bruno; BOTELHO, Edson Cocchieri; COSTA, Michelle Leali. Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno)

reforçados com nanotubos de carbono. **Polímeros**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.94-100, fev. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1728>.

RUTHER, R. – Edifícios solares fotovoltaicos: o potencial de geração solar fotovoltaica integrada a edificações urbanas e interligadas a rede elétrica pública no Brasil. Florianópolis, SC: Labsolar, 2004.

SANDLER, J.k.w. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, [s.l.], v. 44, n. 19, p.5893-5899, set. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00539-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00539-1).

SHARMA, S.S., G.D. SHARMA, e J.A. MIKROYANNIDIS. “Improved power conversion efficiency of bulk heterojunction poly(3-hexylthiophene): PCBM photovoltaic devices using small molecule additive.” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 1219-1223, 2011.

SILVA, Cylon Gonçalves da. **O que é nanotecnologia?** 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/>>. Acesso em: 26 nov. 2019.

SLUZARENKO, Nicolas et al. Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites. **Carbon**, [s.l.], v. 44, n. 15, p.3207-3212, dez. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.034>.

SOUZA FILHO, Antônio Gomes de; FAGAN, Solange Binotto. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO. **Química Nova**, S;l, v. 30, n. 7, p.1695-1703, 2007.

SPITALSKY, Zdenko et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.357-401, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>.

STRUMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J.. Conducting Polymer Composites. **Journal Of Electroceramics**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.329-346, 1999. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1009909812823>.

THESS, A. et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. **Science**, [s.l.], v. 273, n. 5274, p.483-487, 26 jul. 1996. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.273.5274.483>.

THOSTENSON, Erik T; REN, Zhifeng; CHOU, Tsu-wei. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 61, n. 13, p.1899-1912, out. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538\(01\)00094-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538(01)00094-x).

VIEIRA, Emanuel. Aumento de rendimento de módulos fotovoltaicos com aproveitamento da energia térmica para geração termoelétrica de estado sólido. Dissertação. Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologias, Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, RS. 2018.

VILLALVA, M.; GAZOLI, J. Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações. São Paulo: Erica, 2012.

WINEY, Karen I.; KASHIWAGI, Takashi; MU, Mifang. Improving Electrical Conductivity and Thermal Properties of Polymers by the Addition of Carbon Nanotubes. **Mrs Bulletin**, SI, v. 32, n. 4, p.348-353, abr. 2007.

ZRYUMOV, E.a.; ZRYUMOVA, A.g.; ZRYUMOV, P.a.. Simulator of Carbon Nanotubes Manufacturing. **2019 International Science And Technology Conference**, [s.l.], p.1-3, mar. 2019. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/eastconf.2019.8725327>.