

O QUE SÃO TERMOPILHAS, COMO FUNCIONAM E COMO OS QUÍMICOS PODEM UTILIZAR ESTES COMPONENTES

Pedro L. O. Volpe

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - UNICAMP - Cx.P. 6154 - Campinas - SP

Recebido em 30/12/91; cópia revisada em 2/9/92

Thermopiles are solid state electronic components constructed of N and P type elements of highest grade bismuth telluride in the form of oriented polycrystalline Ingots ends are soldered to copper bus bars interfaced with ceramic plates. Thermopiles function as solid state heat pumps and with a suitable application of electric current they can cool or heat. If subjected to an externally applied temperature gradient the device will in turn generate electric power. Thermopiles have a wide range of applications and in chemistry can be used as thermal sensors in calorimeters, microcalorimeters, DSC and also in analytical applications.

Keywords: Thermopiles; Solid state heat pump; microcalorimeters.

INTRODUÇÃO

A decisão de escrever este artigo de divulgação sobre as termopilhas é decorrente da experiência adquirida na minha área de pesquisa - microcalorimetria, associada também ao fato percebido de que a grande maioria dos químicos ou mesmo dos pesquisadores de centros de tecnologia inclusive na área eletrônica desconhecem este componente e portanto não podem usufruir do seu uso em várias áreas de pesquisa, principalmente em química ou simplesmente usando a criatividade.

As termopilhas ou módulos termoeletrônicos baseiam-se no fenômeno descoberto por Jean Charles Athanase Peltier em 1834. Tal fenômeno, conhecido também como efeito Peltier, consiste na junção de dois metais diferentes onde uma corrente elétrica produzirá calor ou frio dependendo do seu sentido. Este efeito foi utilizado para produzir os módulos termoeletrônicos ou termopilhas. A tecnologia das termopilhas desenvolveu-se como uma necessidade, principalmente a partir da corrida espacial durante os anos 60, porque esses dispositivos revelaram-se insubstituíveis para sistemas refrigeradores de pequeno porte e peso, sem partes móveis e sem fluidos pressurizados, aliados ao fato de que as características extraordinárias dos materiais semicondutores mostraram um desempenho suficientemente satisfatório para justificar posteriormente o seu emprego comercial.

Portanto, durante anos o uso das termopilhas para a produção eletrônica do frio ou mesmo o seu uso inverso, ou seja como sensores térmicos altamente sensíveis, inclusive utilizados no direcionamento inercial de mísseis e naves espaciais ficou restrita aos laboratórios militares e centros de desenvolvimento espacial nos EUA e na URSS.

Atualmente, quando se fala no meio científico sobre Peltier, as pessoas citam a teoria do efeito Peltier, nas poucas pessoas sabem que podem utilizar um componente eletrônico na forma de uma pastilha quadrada-termopilha, para uma série de experimentos e projetos em laboratórios, sendo esta portanto, entre outras, a motivação desta divulgação.

DISPOSITIVOS TERMoeletrônicos - REFRIGERAÇÃO ELETRÔNICA

Para entender o que são termopilhas é necessário comentar primeiro sobre o dispositivo termoeletrônico e consequentemente sobre a refrigeração eletrônica, pois o desenvolvimento de materiais semicondutores apropriadamente dopados durante

a corrida espacial tais como o telureto de bismuto (Bi_2Te_3) deu a este método de refrigeração relevância comercial. Desde que sistemas de esfriamento termoeletrônico são muitas vezes comparados aos sistemas convencionais, talvez a melhor maneira também de entender a termopilha é descrever os dois sistemas comparando-os.

Um sistema convencional de resfriamento contém três partes fundamentais - o evaporador ou lado frio, o compressor e o condensador ou lado quente conforme esquematizado na figura 1.

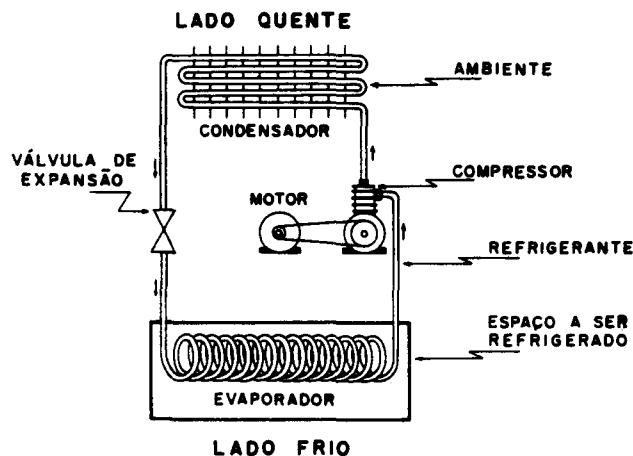


Figura 1. Sistema convencional de resfriamento

A superfície do evaporador (superfície fria) é onde o líquido refrigerante pressurizado (Freon) é permitido expandir e evaporar. Durante a mudança de estado de um líquido para um gás no interior do evaporador, energia, na forma de calor é absorvida. O compressor circula o refrigerante (Freon) atuando como uma bomba, recomprimindo o gás para um líquido, elevando a temperatura do refrigerante acima da temperatura ambiente. A superfície do condensador (superfície quente) expõe para o ambiente o calor absorvido no evaporador mais o excesso de calor adicionado pelo compressor.

Em refrigeração termoeletrônica, essencialmente nada é mudado. O refrigerante em ambas as formas, líquido e vapor, é substituído por dois semicondutores não similares. Os semi-

condutores tem potência termoelétrica relativamente alta e são assim preferíveis do que os metais como o material ativo para muitas aplicações termoelétricas.

Num dispositivo termoeletrônico básico, duas barras de semicondutores (termoelementos) uma do tipo N e outra do tipo P são ligadas por junções metálicas num circuito como mostrado na figura 2. Em um refrigerador eletrônico elementar como este, uma bateria ou fonte d.c. fornece uma corrente de elétrons através do circuito como mostra a figura 2. O resfriamento acontece nas junções J_2 e J_3 e calor aparece nas junções J_1 e J_4 . Se as junções J_1 e J_4 estiverem em contato com um trocador de calor (pequeno circulador de ar, dispositivo com circulação de água, ar ou qualquer sistema que remova o calor) as junções frias J_2 e J_3 ficarão bem abaixo da temperatura ambiente. Com os semicondutores montados num circuito como o da figura 2 e mantendo a junção quente J_1 J_4 a 20°C , as junções J_2 J_3 podem atingir -50°C , uma diferença de 70°C .

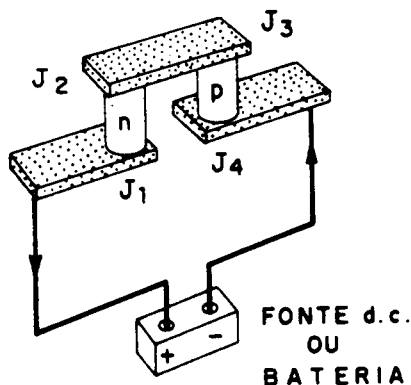


Figura 2. Dispositivo termoeletrônico básico

Comparando o sistema termoeletrônico com um refrigerador convencional, a superfície do evaporador, junção J_2 J_3 torna-se fria através da absorção de energia promovida pelos elétrons quando eles passam de um semicondutor para outro, ao contrário da absorção de energia promovida pelo refrigerante (Freon) quando este passa do estado líquido para o vapor.

O compressor é substituído por uma bateria ou fonte de tensão d.c. que bombeia os elétrons de um semicondutor para outro. Um trocador de calor (superfície quente) substitui o condensador convencional, retirando a energia térmica acumulada pelo sistema, expelindo o excesso de calor para o ambiente.

A diferença entre os dois métodos de refrigeração é que o sistema de resfriamento termoeletrônico refrigera sem o uso de partes mecânicas móveis e sem o fluido refrigerante.

TERMOPILHAS - O QUE SÃO E COMO FUNCIONAM

A termopilha é feita de elementos semicondutores, principalmente bismuto e telúrio, altamente dopados para criar um excesso ou deficiência de elétrons. Os materiais dos semicondutores são do tipo N e P e são assim denominados porque ou eles têm mais elétrons do que o necessário para completar uma estrutura molecular ou retículo cristalino perfeito (tipo N) ou não têm elétrons suficientes para completar o retículo cristalino (tipo P). Os elétrons a mais no material tipo N e os buracos deixados no material tipo P são chamados carregadores e são eles os agentes que transferem a energia (calor) da superfície fria para a superfície quente. As junções de um resfriador termoeletrônico típico podem ser melhor mostradas através de uma seção transversal de uma unidade como mostrada na figura 3.

O calor absorvido na junção fria é bombeado para a junção

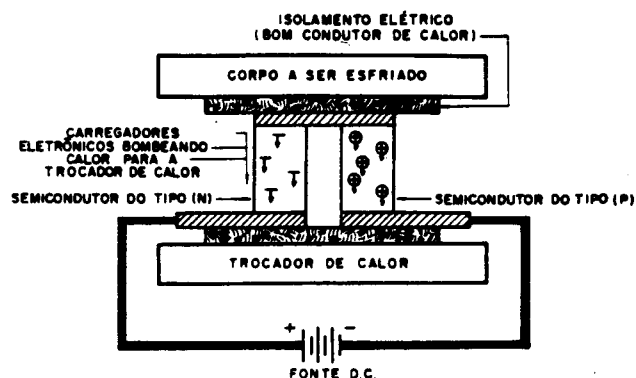


Figura 3. Seção transversal da montagem típica do par NP na termopilha

quente numa taxa proporcional à corrente I que passa através do circuito e ao número N de pares (ou junções) do tipo NP.

Para uso prático, os pares NP são combinados num módulo ou pastilha onde os pares são conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo formando propriamente o componente eletrônico TERMOPILHA, mostrado nas figuras 4 e 5.

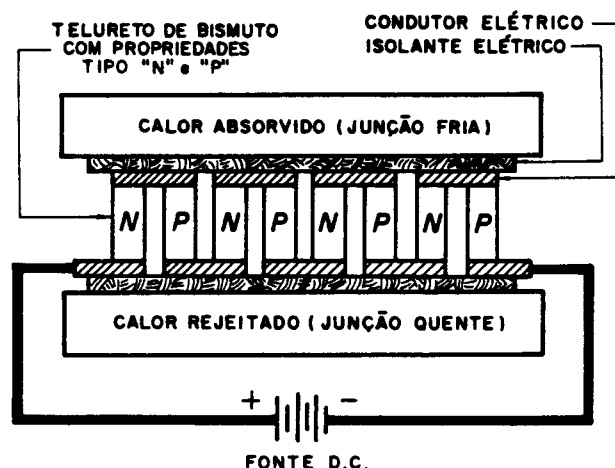


Figura 4. Montagem das junções NP na termopilha

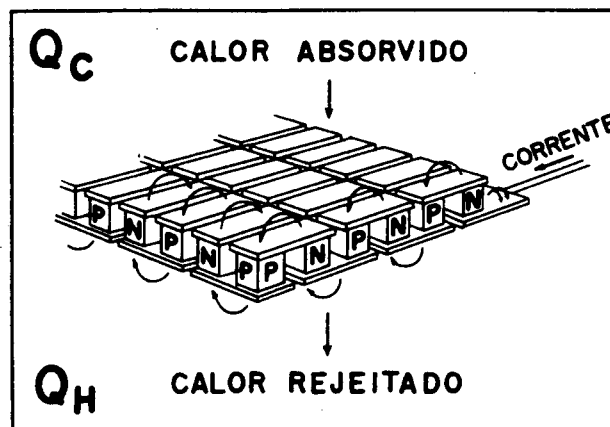


Figura 5. Esquema da montagem dos lingotes de telureto de bismuto N e P na termopilha

Normalmente uma termopilha ou módulo termoeletrônico é o menor componente comercialmente disponível. A fotografia da figura 6 mostra duas termopilhas de tamanhos diferentes.

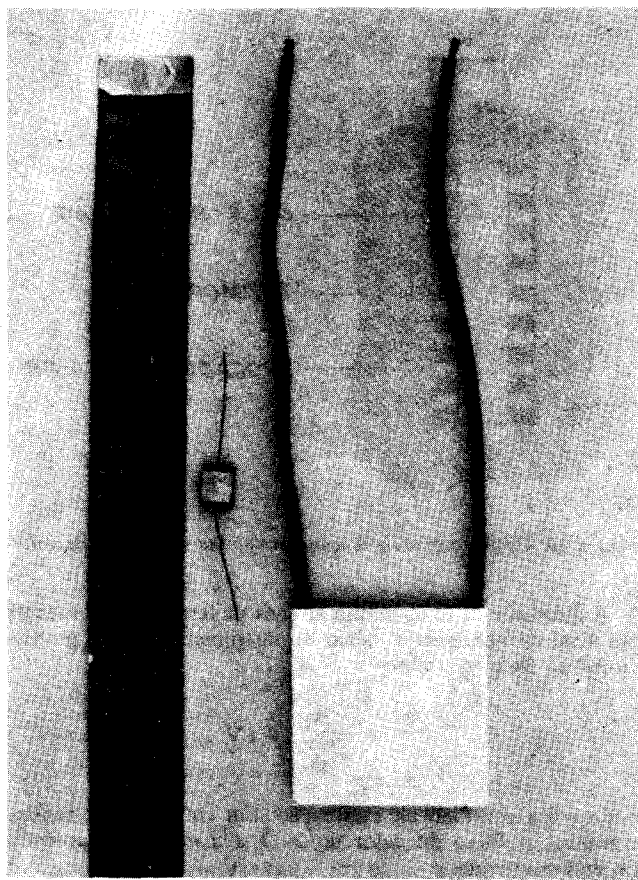


Figura 6. Fotografia de duas termopilhas de tamanhos diferentes

APLICAÇÕES DAS TERMOPILHAS - COMO OS QUÍMICOS PODEM UTILIZAR ESTES COMPONENTES

Seria certamente exagero dizer que o uso das termopilhas é tão ilimitado como o da imaginação humana, mas é exatamente este o slogan utilizado pelos seus fabricantes¹. As termopilhas são utilizadas em várias áreas científicas, desde a aeroespacial, militar, médica, etc. Os químicos podem utilizar as termopilhas dependendo da necessidade e criatividade. Por exemplo, as termopilhas podem ser utilizadas na construção de microbanhos termostatizados de capacidade desde alguns mL até 1 litro, pequenas geladeiras para resfriamento de compostos sólidos, líquidos ou gasosos, resfriamento localizado em linhas de vácuo, condensadores etc. Para utilizar as termopilhas nestes exemplos citados é necessário se construir um arranjo chamado termobomba.

Uma termobomba é uma unidade integrada projetada e construída para aplicações específicas e constituída de uma ou mais termopilhas, trocadores de calor e elemento de fluxo (se necessário). A termobomba é a forma mais completa de arranjo de uma termopilha e se a forma é prática para a aplicação ela é também a forma mais conveniente para ser usada desde que sua instalação é simples. A figura 7 mostra uma termobomba típica que consiste de uma placa plana em contato com a superfície fria da termopilha ou termopilhas, uma placa plana em contato com a superfície quente da termopilha e com o trocador de calor e um circulador de ar para remover (por convecção forçada) o calor do lado quente da termobomba para o ambiente.

Como alternativas, em vez do circulador de ar pode-se também utilizar trocador de calor por convecção livre do ar ou trocador de calor por circulação de líquidos. Termobombas são geralmente utilizadas para resfriar sólidos, líquidos ou gases que exigem potência na faixa de 10 a 200 Watts.

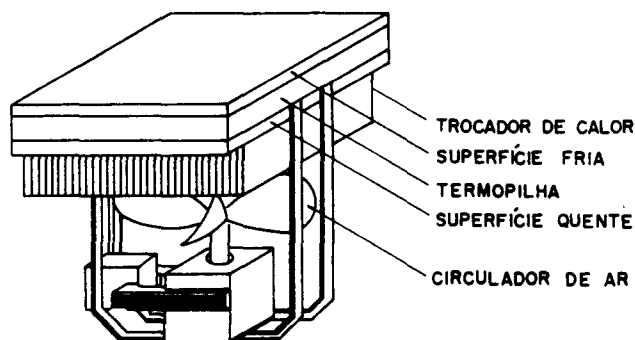


Figura 7. Termobomba típica

A figura 8 mostra o esquema de uma aplicação da termopilha (utilizando o arranjo conhecido como termobomba) na construção de um microbanho termostatizado ou uma pequena caixa para refrigerar um composto ou uma reação. Num projeto como o da figura 8 quatro parâmetros específicos do sistema têm que ser conhecidos:

T_c = Temperatura da superfície fria.

T_h = Temperatura da superfície quente.

Q_c = Quantidade de calor a ser removida ou absorvida pela superfície fria da termopilha.

Q_h = Quantidade de calor rejeitado pelo trocador de calor da superfície quente para o ambiente.

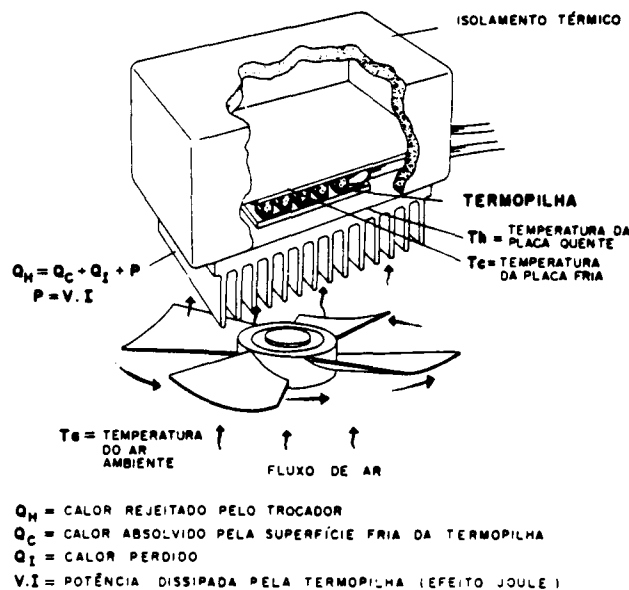


Figura 8. Refrigerador termoeletrônico típico e grandezas envolvidas

Em muitos casos, a temperatura da superfície fria é geralmente fornecida como uma parte do problema - digamos que uma substância deve ser esfriada à uma dada temperatura. Ge-

almente, se a substância a ser esfriada está em contato íntimo com a superfície fria da termopilha, a temperatura que a substância deve atingir pode ser considerada a temperatura da superfície fria da termopilha para as finalidades do projeto.

Entretanto, existem situações onde a substância a ser esfriada não está em contato íntimo com a superfície fria da termopilha, como o resfriamento, por exemplo, de um gás onde é necessário um trocador de calor no lado frio do sistema para aumentar a área de contato do gás com a superfície fria.

A temperatura da superfície quente da termopilha T_h é definida por 3 parâmetros importantes:

- 1 - A temperatura do ambiente para o qual o calor é dissipado T_a .
- 2 - A eficiência do trocador de calor que está entre a superfície quente da termopilha e o ambiente.

Essas duas temperaturas T_h e T_a e a diferença entre elas (ΔT) são parâmetros muito importantes e por isso devem ser precisamente verificadas e conhecidas para que o projeto funcione como se deseja. A figura 9 representa um perfil típico da temperatura através do sistema termoeletrônico.

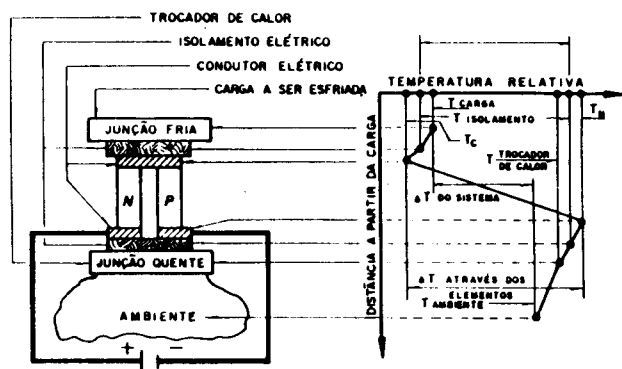


Figura 9. Perfil da temperatura através do sistema termoeletrônico

3 - O terceiro e muitas vezes o parâmetro mais difícil para se determinar com precisão é a quantidade de calor a ser removida do objeto a ser esfriado ou absorvida pela superfície fria da termopilha, Q_c . Toda a carga térmica da termopilha deve ser considerada. Estas cargas térmicas incluem mas não são limitadas a carga de calor $V.I$ (V = Tensão aplicada a termopilha) devido ao efeito Joule e dissipada pela própria termopilha e perda ou condução de calor Q_i através de qualquer objeto em contato com ambas as superfícies frias a qualquer temperatura mais alta (fios elétricos, isolamentos, objetos da vizinhança, ar ou gás, dispositivos mecânicos, etc). Em alguns casos, efeitos do calor radiante Q_r deve também ser considerado.

Os físico-químicos podem utilizar as termopilhas numa das suas mais importantes aplicações, isto é, na construção de calorímetros e microcalorímetros. Neste caso, não é exagero afirmar que a termopilha é o componente responsável pelo aparecimento da área de microcalorimetria biológica, sendo portanto a parte fundamental dos calorímetros modernos, os chamados calorímetros de condução de calor cujos usos podem ser revistos em²⁻⁸. Nesses instrumentos, a termopilha é utilizada no sentido inverso, isto é, como sensor térmico. O efeito térmico decorrente da reação química é quantitativamente transferido da célula de reação (fluxo de calor) para

um trocador de calor (normalmente um bloco de metal). O fluxo de calor dq/dt é registrado posicionando uma ou mais termopilhas como parede e termicamente em contato com a célula de reação e o trocador de calor, figura 10⁶.

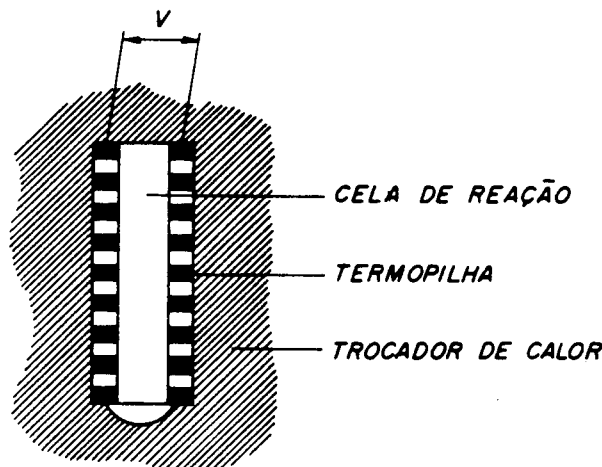


Figura 10. Conjunto-cela de reação, termopilha e trocador de calor

A diferença de temperatura através da termopilha fornecerá um sinal de voltagem V (sinal do instrumento) que é proporcional ao fluxo de calor:

$$\frac{dq}{dt} = \epsilon V$$

onde ϵ é a constante de calibração. Em condições de regime contínuo, o fluxo de calor dq/dt ($J s^{-1}$) é igual à potência (Watts) envolvida.

$$P = \epsilon V$$

Os químicos podem utilizar calorímetros de condução que utilizam termopilhas para estudos de entalpias muito pequenas de reações, e para processos de longa duração como, por exemplo, o monitoramento de um processo fermentativo em tempo real, etc. Os calorímetros de varredura diferencial (DSC) modernos, os micro-DSC especialmente projetados para determinações de pequenas entalpias de transição de fase, como entalpia de desenrolamento do DNA, desnaturação de proteínas, transições de fase de cristais líquidos, polímeros, polieletrólitos, micelas, lipossomas, etc utilizam como sensores as termopilhas⁹.

Os químicos analíticos têm descrito o uso de termopilhas em instrumentos especialmente projetados para determinações analíticas¹⁰⁻¹⁶, mas as aplicações analíticas têm sido retardadas pelo fato que devido à alta sensibilidade destes sensores estes instrumentos exigem um longo tempo para atingir o equilíbrio. Para resolver este problema, microcalorímetros projetados especialmente para determinações analíticas rápidas têm surgido da literatura e um exemplo deste tipo de aplicação da termopilha em química pode ser visto no criativo trabalho de Pennington¹⁷ onde a própria tensão superficial da amostra mantém a solução na forma de uma gota (100 μl) na superfície da termopilha e esta gota funciona como a própria célula de reação química, mostrando neste trabalho um exemplo de determinação analítica de Cl^- e também de H_2O_2 utilizando neste caso a enzima catalase. Para finalidades analíticas não é necessário a calibração em Joules, o que chama a atenção da vantagem adicional de se utilizar a termopilha como ferramenta em química analítica.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à FAPESP e ao CNPq. A Lázaro dos Santos, Flávio Borin, Marcos Bísaro, Felipe Rudge e Luiz Giffoni, do CPqD - Telebrás, pela ajuda técnica nos processos de usinagem, soldagem e eletrodeposição necessários para os experimentos com termopilhas em seu nosso laboratório.

REFERÊNCIAS

1. Catálogo do fabricante de termopilhas Melcor Solid State Cooling with Thermoelectrics, USA, (1985).
2. Beezer, A.E., Biological Microcalorimetry, Academic Press, London (1980).
3. Beezer, A.E.; Volpe, P.L.O.; Miles R.J. e Hunter, W.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* (1986), **82**, 2929.
4. Beezer, A.E.; Volpe, P.L.O.; Gooch, C.A. e Miles R.J., *International Journal of Pharmaceutics* (1986) **29**, 237.
5. Beezer, A.E.; Volpe, P.L.O.; Gooch, C.A. e Hunter W.H., *Analytical Proceedings*, (1986), **23**, 399.
6. Volpe, P.L.O., *Química Nova* (1987), **10** 122.
7. Volpe, P.L.O., *Química Nova* (1988), **11** 435.
8. Wadso I. in Thermal and Energetic Studies of Cellular Biological Systems, Ed. by A.M. James (1987) p. 34, Wright, Bristol.
9. Catálogo da Setaram Scientific Instruments - Micro DSC (1989).
10. Martin, C.J. e Marini, M.A., *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* (1979), **8**, 220.
11. Evans, W.J. e Carney, W.B., *Anal. Biochem.* (1965), **11**, 449.
12. Pennington, S.N. e Brown, H.D., *Chem. Instr.* (1969), **2**, 167.
13. Pennington, S.N.; Brown, H.D. e Berger, R.L., *Anal. Letters*, (1969), **2**, 247.
14. Pennington, S.N., *Enzyme Tech. Digest* (1974), **3**, 105.
15. Pennington, S.N., *Reviews of Anal. Chem.* (1972), **2**, 113.
16. Wilson, R.; Huffman, L.; Brown, H. e Pennington, S.N., *Mikrochimica Acta* (1968), **25**, 368.
17. Pennington, S.N., *Anal. Biochem.* (1976), **72**, 230.

Publicação financiada pela FAPESP