

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

Kelly Schneider Moreira

**GERADORES TRIBOELÉTRICOS DE BAIXO CUSTO PARA A CAPTAÇÃO DE
ENERGIA A PARTIR DE PAVIMENTOS URBANOS**

Santa Maria, RS
2018

Kelly Schneider Moreira

**GERADORES TRIBOELÉTRICOS DE BAIXO CUSTO PARA A CAPTAÇÃO DE
ENERGIA A PARTIR DE PAVIMENTOS URBANOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Bacharelado, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Bacharel em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo

Santa Maria, RS
2018

RESUMO

GERADORES TRIBOELÉTRICOS DE BAIXO CUSTO PARA A CAPTAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE PAVIMENTOS URBANOS

AUTOR: Kelly Schneider Moreira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo

A conversão de energia mecânica em energia elétrica por meio de fenômenos triboelétricos tem sido ativamente pesquisada, tendo em vista a crescente demanda energética a nível mundial e a prova dos conceitos e suas aplicações têm sido feita especialmente com tribogeradores nanoestruturados. Por outro lado, devido ao emprego de técnicas e materiais de alto custo na construção desses dispositivos, estes apresentam um custo elevado, o que inviabiliza aplicações em qualquer escala. Neste trabalho, foram construídos três protótipos de tribogeradores de dimensão 6 x 6 cm utilizando PTFE (politetrafluoretileno), náilon (poliamida), Kapton (poliimida) e BOPP (polipropileno biorientado), ambos materiais de baixo custo, a fim de utilizá-los na colheita de energia a partir de pavimentos urbanos. Os protótipos foram construídos em formato sanduíche, tendo uma de suas faces recobertas totalmente com cobre, para que cargas opostas às geradas nas superfícies após a triboeletrização fossem induzidas no metal e, por conseguinte, induzir um fluxo de corrente até uma fonte externa. O primeiro tribogerador foi construído utilizando PTFE e náilon, onde as tensões de saída foram próximas a 120 V. Um segundo tribogerador foi construído utilizando PTFE e Kapton, o qual apresentou maior eficiência obtendo tensão média de saída foi próxima a 171 V. Por fim, o gerador triboelétrico utilizando BOPP foi construído utilizando uma face de BOPP virgem e outra modificada quimicamente com uma solução de KMnO_4 em meio ácido. As tensões de saída deste último foram próximas a 163,70 V. Além de medidas de tensão, também foram feitas medidas de caracterização da superfície, como ângulo de contato, energia de superfície e caracterização elétrica através do método de Kelvin. Ambos os protótipos desenvolvidos foram capazes de, em alguns segundos, armazenar energia suficiente para acender diversos LED. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os tribogeradores desenvolvidos poderão ser aplicados na colheita de energia a partir de pavimentos urbanos para aplicação em dispositivos que demandem baixa densidade energética, tais como painéis de LED.

Palavras –chave: Colheita de energia. Geradores triboelétricos. Polímeros. Triboeletricidade.

ABSTRACT

LOW-COST TRIBOELECTRIC GENERATOR FOR ENERGY HARVESTING FROM URBAN PAVEMENTS

AUTHOR: Kelly Schneider Moreira

ADVISOR: Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo

The conversion of mechanical energy into electrical energy from triboelectric phenomena has been actively searched due to growing demand for energy worldwide and proof of concept and applications are being made by using nanostructured triboelectric generators. However, such devices are produced using expensive materials and costly techniques, which restricts large-scale productions. In this work, three 6 x 6 cm prototypes were built with PTFE (polytetrafluoroethylene), nylon (polyamide), Kapton (polyimide) and BOPP (biaxially oriented polypropylene), both low cost materials, in order to use them in the energy harvest from urban pavements. The prototypes were built in sandwich format and one of their faces was covered with copper, in order to the opposite charges to those generated on surfaces after triboelectrization were induced in the metal and therefore to induce a flow of current to an external source. The first one was built using PTFE and nylon, getting an output voltage close to 120 V. The second tribogenerator was built using PTFE and Kapton and the voltages obtained are close to 171,60 V. The last tribogenerator was built using one face of BOPP virgin and another chemically modified with KMnO_4 and H_2SO_4 . The voltages obtained were close to 163,70 V. Surface characterizations measurement were made too, like contact angle, surface energy and electric characterization using the Kelvin method. The prototypes were able to, in some seconds, store enough energy to light up many LEDs. The results obtained in this work demonstrate that the tribogenerators developed could be applied in the energy harvesting from urban pavements to application in devices that demand low energy density, such as LED panels.

Keywords: Tribogenerators. Energy Harvesting. Polymers. Triboelectricity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Captação de energia a partir de atividades cotidianas utilizando tribogeradores.....	7
Figura 2 – Mecanismos de triboeletrização.....	13
Figura 3 – Série triboelétrica.....	14
Figura 4 – Representação do eletrodo de Kelvin.	15
Figura 5 – Nanogerador triboelétrico desenvolvido por F. Fan Z. Tian e L. Wang.....	18
Figura 6 – TENG desenvolvida pelo grupo do Professor Wang.....	18
Figura 7 – Tribogerador projetado utilizando pares de fricção.....	19
Figura 8 – Tribogerador baseado na eletrificação por deslizamento.....	20
Figura 9 – Estrutura molecular do PTFE.....	22
Figura 10 – Estrutura molecular do náilon.....	22
Figura 11 – Estrutura molecular do Kapton.....	23
Figura 12 – Estrutura molecular do prolipropileno.....	23
Figura 13 – Esquema utilizado como modelo para construção dos tribogeradores.....	24
Figura 14 – (a) tribogerador de PTFE e náilon e (b) tribogerador de PTFE e Kapton.....	25
Figura 15 – Resultado do processo de oxidação da superfície.....	25
Figura 16 – Tribogerador baseado em BOPP.....	26
Figura 17 – (a) Pressão exercida sobre o protótipo para realizar a (b) medida de tensão por ciclo de pressão-relaxação e (c) carregamento de capacitor.....	27
Figura 18 – Eletrômetro Keithley 6514.....	28
Figura 19 – Mapeamento eletrostático: eletrodo de Kelvin.....	29
Figura 20 – Relação entre ângulo de contato e grau de molhabilidade.....	30
Figura 21 – Medida de tensão superficial.....	31
Figura 22 – (a) Ângulo de contato náilon, (b) PTFE, (c) Kapton, (d) PTFE, (e) BOPP virgem e (f) BOPP oxidado.....	35
Figura 23 – Representação do ciclo de pressão – relaxação de um tribogerador.....	42

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – (a) Tensões obtidas por ciclo de pressão relaxação e (b) curva referente ao carregamento de um capacitor de 10 μF no tribogerador de PTFE e náilon.....	37
Gráfico 2 – (a) Tensões obtidas por ciclo de pressão relaxação e (b) curva referente ao carregamento de um capacitor de 10 μF para o tribogerador de PTFE e Kapton.....	38
Gráfico 3 – (a) Tensões obtidas por ciclo de pressão relaxação e (b) curva referente ao carregamento de um capacitor de 10 μF de BOPP e BOPP (ox).....	39
Gráfico 4 – Comparação de densidade de potencia entre os tribogeradores desenvolvidos.	40
Gráfico 5 – Média e desvio padrão das tensões máximas obtidas referentes aos três protótipos	41
Gráfico 6 – (a) (i) Mapa de potencial da superfície de PTFE e (ii) decaimento do potencial do PTFE em função do tempo. (b) (i) Mapa de potencial da superfície de náilon e (ii) decaimento do potencial da superfície do náilon em função do tempo. (c) (i) Mapa de potencial da superfície de Kapton® e (ii) decaimento do potencial da superfície do Kapton® em função do tempo. (d) (i) Mapa de potencial da superfície de BOPP e (ii) decaimento do potencial da superfície do BOPP em função do tempo. (c) (i) Mapa de potencial da superfície de BOPP oxidado (ii) decaimento do potencial da superfície do BOPP oxidado em função do tempo.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de superfície obtidas para os polímeros.....	36
Tabela 2 – Carga total obtida para as superfícies triboeletrizadas.	46

LISTA DE ABREVIATURAS

TENG	Nanogerador Triboelétrico (do inglês, <i>Triboelectric Nanogenerator</i>)
IoT	Internet das coisas (do inglês, <i>Internet of Things</i>)
PTFE	Politetrafluoretileno
PDMS	Polidimetilsiloxano,
PET	Politereftalato de etileno
BOPP	Polipropileno biorientado (do inglês “ <i>Biaxially oriented polypropylene</i> ”)

SUMÁRIO

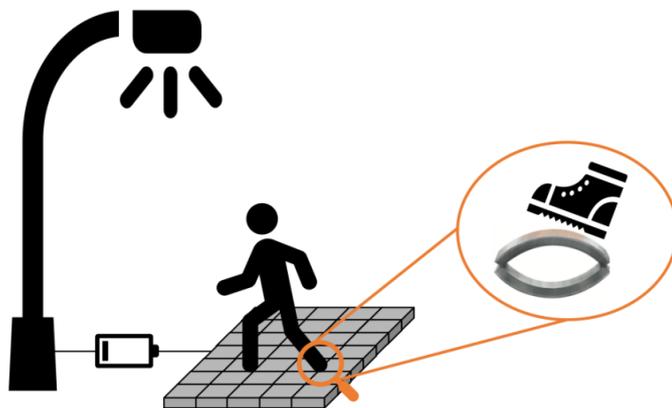
1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 A ELETRICIDADE ESTÁTICA: DO DESCOBRIMENTO AS ATUAIS APLICAÇÕES.....	10
3.2 MECANISMOS DE TRIBOELETRIZAÇÃO	11
3.3 SÉRIE TRIBOELÉTRICA	13
3.4 MÉTODO DE KELVIN	14
3.5 GERADORES TRIBOELÉTRICOS	16
3.6 PTFE, NÁILON, KAPTON E BOPP: CARACTERÍSTICAS GERAIS	21
4 MÉTODOS E TÉCNICAS	24
4.1 CONSTRUÇÃO DOS TRIBOGERADORES	24
4.1.2 Tribogerador baseado em BOPP	25
4.1.2.1 <i>Modificação de superfície</i>	25
4.2 MEDIDAS DE TENSÃO POR CICLO DE PRESSÃO – RELAXAÇÃO.....	26
4.3 ARMAZENAMENTO DE ENERGIA EM CAPACITORES	27
4.4 MAPEAMENTO DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO	28
4.5 MÉTODO DE SIMULAÇÃO	29
4.6 MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA SUPERFICIAL	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA SUPERFICIAL.....	34
5.2 MEDIDAS ELÉTRICAS.....	37
5.2.1 Medidas de tensão por ciclo de pressão–relaxação	37
5.2.2. Mapeamento eletrostático – Método de Kelvin	42
5.2.3 Simulação de densidade de carga	46
6. CONCLUSÃO.....	48
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	49
8. REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente demanda energética a nível mundial somada a limitada disponibilidade de combustíveis fósseis e ao aquecimento global, faz com que a busca por novas fontes de energia, que sejam sustentáveis ou ambientalmente corretas, seja um grande desafio da sociedade atual. Energias renováveis mais comuns como a energia solar e a energia eólica, que visam contribuir para as principais redes de transmissão elétrica e atender necessidades em larga escala, têm requisitos gerais como alta estabilidade e alta eficiência, mas também um custo elevado (WANG; CHEN; LIN, 2015).

O interesse da comunidade científica em coletar energia de ambientes antrópicos ou naturais para aplicações em redes de sensores sem fio, dispositivos médicos implantados, eletrônicos vestíveis e outros sistemas eletrônicos de baixa potência, tem sido amplamente considerada como uma abordagem viável e atraente para a geração de energia verde (MENG et al., 2014). De fato, diversas tecnologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de converter energia mecânica, que seria usualmente desperdiçada, em energia elétrica, tendo em vista a grande abundância deste aparente desperdício principalmente em atividades cotidianas, como em caminhadas ou pelo simples fato de digitar no celular. Quando uma pessoa caminha, a energia de suas passadas é dissipada por ondas mecânicas absorvidas no piso ou por atrito. Por outro lado, se um sistema for capaz de coletar essa energia desperdiçada, pode usá-la posteriormente para acionar dispositivos eletroeletrônicos, sem a necessidade de usar energia elétrica da rede convencional (Figura 1).

Figura 1 – Captação de energia a partir de atividades cotidianas utilizando tribogeradores.



Fonte: Autoria própria.

Este processo é conhecido como **colheita de energia** (do inglês “*energy harvesting*”) onde a energia que estaria sendo desperdiçada é colhida e/ou armazenada para uso em dispositivos que demandem baixa densidade de energia como em sistemas autônomos e/ou sem fio, no caso da Internet das Coisas (IoT, do inglês “*Internet of Things*”) (WANG; CHEN; LIN, 2015). Atualmente, os TENGs (do inglês “*Triboelectric Nanogeneratos*”) têm sido capazes de suprir energia elétrica para uma ampla variedade de aplicações e situações, com alguns operando com densidades de energia próximas a $9,8 \text{ mW/cm}^2$ (BAI et al., 2013). Neste sentido, a demonstração de geradores triboelétricos nanoestruturados têm ganhado atenção da comunidade científica internacional, por ser uma fonte capaz de gerar potência considerável a partir da colheita de energia de atividades cotidianas (WANG; CHEN; LIN, 2015; HOU et al., 2013; WANG S.; LIN; WANG Z., 2012).

Geradores triboelétricos geram energia a partir da triboeletrização. Este fenômeno ocorre quando há formação de cargas elétricas no atrito ou no contato entre superfícies, como resultado da transferência de carga entre essas superfícies. Tribogeradores foram amplamente empregados já no século XIX como parte de importantes tecnologias, por exemplo, fontes de raios X e aceleradores de partículas, primeiramente com dispositivos como o de Wimshurst (PORTER, 1896) e mais tarde com aceleradores do tipo Van de Graaff (GRAAFF, 1931). Por outro lado, ambos tribogeradores apenas acumulam cargas geradas pela triboeletrificação e, eventualmente, descarregam estas cargas quando a constante dielétrica do meio é rompida. De fato, um gerador triboelétrico tradicional é uma fonte de alta tensão, e não há corrente útil para produzir energia. No caso dos TENGs, estes são distintos dos geradores eletrostáticos tradicionais, no sentido de que a indução eletrostática é introduzida para a potência de saída e não acumulada no dispositivo.

O ritmo acelerado nesta área sugere que unidades de escala de demonstração podem aparecer em breve, mas isto não deverá ser possível usando dispositivos nanoestruturados de alto custo, como os empregados até o momento. Na prática, quase todos os geradores triboelétricos descritos na literatura são construídos usando materiais caros e processos custosos como a litografia. Por outro lado, nesse trabalho foi utilizado PTFE (politetrafluoretileno), náilon (poliamida), Kapton (poliimida) e BOPP (polipropileno biorientado) para a construção de 3 tribogeradores, os quais são materiais de baixo custo, sendo o último encontrado em embalagens alimentícias, o que viabilizará a aplicação desses dispositivos em larga escala.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto é o desenvolvimento de um material funcional que gere energia a partir de fenômenos triboelétricos e que seja induzido/movimentado por fontes de energia sustentáveis, como no caso da locomoção de pessoas e/ou outros meios, reaproveitando energia num processo conhecido como “*energy harvesting*”, devendo ser possível gerar energia que será coletada e armazenada em capacitores e/ou baterias para posterior utilização em dispositivos que requeiram baixa densidade de energia, como, por exemplo, em painéis de LED, sinalizadores de saída ou para dispositivos que operem remotamente (IoT). Além disso, estes dispositivos serão construídos utilizando materiais de baixo custo e modificação de superfície simples e escalonáveis, contribuindo para o desenvolvimento de dispositivos inovadores em larga escala.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A ELETRICIDADE ESTÁTICA: DO DESCOBRIMENTO AS ATUAIS APLICAÇÕES

O estudo da eletricidade estática é por muitos considerado o primeiro experimento científico da humanidade e, frequentemente, essa descoberta é creditada a Tales de Mileto. Percebeu-se que ao atritar pedaços de âmbar, este era capaz de atrair corpos de menor massa, como por exemplo, pedaços de palha (BAILEY, 2001). Isto ficou mais tarde conhecido como efeito âmbar (IVERSEN; LACKS, 2012) e, atualmente, conhecido como triboeletricidade. Entretanto, foi somente a partir do século XVII que fenômenos eletrostáticos voltaram a atenção de cientistas, entusiastas e hobbistas. No mesmo século, o físico inglês e médico da família real, William Gilbert, demonstrou que diversos materiais, como ceras, resinas, mica, vidros e gemas, poderiam ser eletrificados por atrito e, por consequência, atrair corpos menores (MAGIE, 1963).

Posteriormente, em 1663, Otto von Guericke, físico alemão responsável pela invenção da esfera de enxofre – uma máquina geradora de cargas – demonstrou que os fenômenos eletrostáticos tanto de repulsão quanto de atração eram encontrados em materiais após atritados (IVERSEN; LACKS, 2012; MAGIE, 1963). Mais tarde, Stephen Gray demonstrou a diferença entre materiais condutores e isolantes. Já no século XVIII, o químico francês Charles Dufay definiu dois tipos de eletricidade, a vítrea que era produzida sobre vidros, rochas e lãs e a eletricidade resinosa, produzida sobre materiais como borracha e papel. Porém, esta classificação foi abandonada em função da distinção entre cargas negativas e positivas proposta por Benjamin Franklin (OLENICK; APOSTOL; GOODSTEIN, 1986). Nos anos seguintes, muitos cientistas como Michael Faraday, Lorde Kelvin, Andre-Marie Ampère Ampère, Charles de Coulomb, Alessandro Volta, Nikola Tesla e James Clerk Maxwell contribuíram para o estudo de fenômenos eletrostáticos.

De fato, diversos geradores e motores eletrostáticos têm sido descritos na literatura, sendo um dos primeiros a jarra de Leyden, a qual é atribuída a Pieter van Musschenbroek no século XVIII. Este dispositivo era capaz de armazenar energia de forma similar a um capacitor. A jarra de Leyden foi desenvolvida para armazenar eletricidade estática e contribuiu no desenvolvimento do primeiro telégrafo elétrico. Outro dispositivo baseado no estudo da eletrostática foi a máquina de Wimshurst, construída no século XIX, com extensa aplicação em geradores de raios X (PORTER, 1986). Em 1931, o físico Van de Graaff

desenvolveu um gerador eletrostático que era capaz de fornecer altas tensões adequadas para pesquisas nucleares (GRAAFF, 1931).

Os geradores de Wimshurst e Van de Graaff estão entre os geradores de maior importância desenvolvidos com base nos fenômenos eletrostáticos. Atualmente, diversos processos e tecnologias são baseados no estudo de eletricidade estática, estando entre eles impressoras a laser (SCHEIN, 1992), fotocopiadoras (SCHEIN, 1999; DESSAUER; CLARK, 1965), separadores de partículas (KAWAMOTO; UMEZO, 2007) e reciclagem de polímeros (LUNGU, 2004). A vasta aplicação de fenômenos eletrostáticos em processos e tecnologias vem despertando nos últimos anos o interesse da comunidade científica em estudar os mecanismos envolvidos no processo de eletrização de superfícies, principalmente triboeletrização, de tal forma que diversos artigos vêm sendo reportados na literatura a fim de estudar os fenômenos envolvidos na transferência de carga entre materiais isolantes.

3.2 MECANISMOS DE TRIBOELETRIZAÇÃO

O mecanismo de eletrização por contato envolvendo condutores e semicondutores é bem conhecido entre os cientistas e envolve a banda de condução do metal, a qual é infinitamente maior em energia quando comparada ao estado de valência preenchido. Desta forma, quando duas superfícies condutoras/semicondutoras entram em contato, ocorre a transferência de elétrons de uma superfície a outra. Essa transferência é facilmente explicada através do conceito de níveis de Fermi, o qual é o nível de energia do orbital mais alto ocupado em um material condutor ou semicondutor no zero absoluto (0 K). Assim, quando dois materiais entram em contato, os elétrons são transferidos do material com maior energia de Fermi para o material com menor energia de Fermi, até que os níveis sejam equilibrados (GALEMBECK, et al., 2014; LACKS; SANKARAN, 2011; HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

Em contrapartida, o mecanismo de triboeletrização dos isolantes ainda é controverso. Há na literatura pelo menos três mecanismos que explicam o fenômeno de formação de cargas elétricas no atrito ou no contato de superfícies não condutoras, os quais se baseiam na transferência de elétrons (LIU; BARD, 2008), íons (MCCARTY; WHINTESIDES, 2008) ou fragmentos de massa (BURGO et al., 2012). O primeiro mecanismo foi estudado por Liu e Bard, que demonstraram que reações de oxirreduções podem ser identificadas em superfícies carregadas, como PTFE e acrílico. Para demonstrar esse mecanismo, os autores atritaram diversos pedaços de PTFE em acrílico que em seguida foram imersos em algumas soluções,

como por exemplo uma solução ácida de HCl. Com esse experimento, foi observado o aumento do pH do meio, além de ser detectado a formação de gás hidrogênio, o que comprovou a redução do íon H^+ através das cargas negativas encontradas na superfície do PTFE recém atritado. Esses pedaços de PTFE também foram imersos em uma solução de $[Fe(CN)_6]^{3-}$, e através da técnica de voltametria cíclica foi possível identificar a espécie reduzida, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, após o experimento.

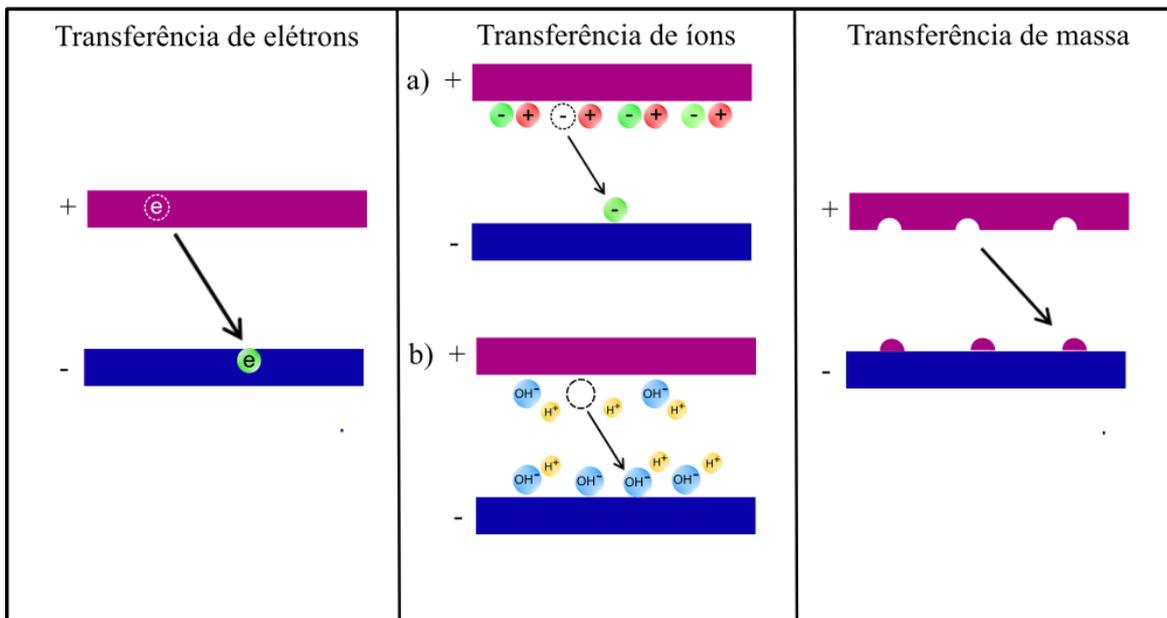
Para a triboeletrização de superfícies isolantes, os conceitos de transferência de elétrons explicados através da energia de Fermi, banda de valência e banda de condução não são aplicados, tendo em vista que, em isolantes, a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é consideravelmente alta, o que impossibilita a transferência de elétrons entre as superfícies. Lowell e Truscott descreveram a existência de um estado “armadilha” em isolantes, os quais seriam parcialmente ocupados por elétrons em um estado de não equilíbrio, ou seja, elétrons que não estão em seu estado de menor energia. Algumas evidências desse estado de não equilíbrio dos elétrons podem ser identificadas em medidas de luminescência e fosforescência de isolantes, onde elétrons presos em altos estados de energia permanecem durante longos períodos.

Mizes, Conwell e Salamida, em 1990, já apresentaram evidências de transferência de íons entre polímeros iônicos e metais após a triboeletrização (MIZES; CONWELL; SALAMIDA, 1990). O experimento principal baseou-se em atritar poliestireno dopado com brometo de cetilpiridínio em uma placa de índio, de tal forma que a placa metálica fosse examinada antes e após o contato com o polímero utilizando a técnica de espectrometria de massas, podendo ser detectado íons brometo provenientes do polímero. Em um artigo mais recente, Mccarty e Whintesides (2008) retomaram este conceito e inseriram a hipótese para a transferência de íons entre superfícies poliméricas não iônicas baseada na transferência de íons presentes na atmosfera.

A transferência de massa entre duas superfícies triboeletrizadas tem sido bastante discutida nos últimos anos como possível mecanismo de triboeletrização. Em 2011, Baytekin e colaboradores (BAYTEKIN et al., 2011) utilizaram técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia fotoelétrica por raios X para sustentar evidências de transferência de matéria após a triboeletrização. O mecanismo apresentado é de que um padrão “mosaico” surge devido à transferência de massa, a qual é dirigida pelas propriedades química e micromecânica da superfície do material que não são homogêneas em escala atômica.

Os mecanismos de triboeletrização de superfícies isolantes descritos acima são ilustrados na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismos de triboeletrização.



Fonte: Autoria própria.

3.3 SÉRIE TRIBOELÉTRICA

A tendência de um dado material em adquirir cargas positivas ou negativas quando em contato com outro é resumida na série triboelétrica, cuja é apresentada na Figura 3. Uma série triboelétrica é uma lista de materiais ordenados empiricamente de acordo com a tendência em adquirir cargas positivas ou negativas quando são colocados em contatos e então separados. Foi primeiramente descrita por Shaw (SHAW, 1917), embora no século XVII o físico Willian Gilbert já houvesse investigado a atração eletrostática entre diferentes materiais (MAGIE, 1963). O resultado ao analisar a série triboelétrica (como descrito na Figura 3) é bastante simples: um material listado em determinado ponto da lista adquire carga positiva quando colocado em contato com materiais listados abaixo dele ou carga negativa quando em contato com materiais acima do mesmo. Por exemplo, quando um fluoropolímero como o politetrafluoretileno (PTFE) é atritado com uma poliamida (náilon), o resultado é o PTFE com uma carga líquida negativa e o náilon com uma carga líquida positiva.

Figura 3 – Série triboelétrica



Fonte: Adaptado de Galembeck, F. et al. (2014).

A partir da série triboelétrica, é possível notar que materiais listados próximos uns aos outros apresentam propriedades físico-químicas similares. Ao analisar a acidez e basicidade de Lewis, a série triboelétrica revela que os materiais com maior caráter de ácido de Lewis (aceptor de elétron) tendem a ficar carregados negativamente, enquanto que os materiais dispostos no topo da série apresentam um caráter de base de Lewis (doador de elétrons), tendendo a adquirir cargas positivas (GOODING; KAUFMAN, 2014).

A disposição dos materiais na série triboelétrica também aponta um padrão em termos de hidrofiliicidade e energia de superfície. De fato, materiais com maior tendência hidrofóbica e conseqüentemente menor energia de superfície, como PTFE, estão dispostos próximos à base da série triboelétrica, enquanto que materiais hidrofílicos e de maior energia de superfície se encontram próximos do topo da lista (OWENS; WENDT, 1969).

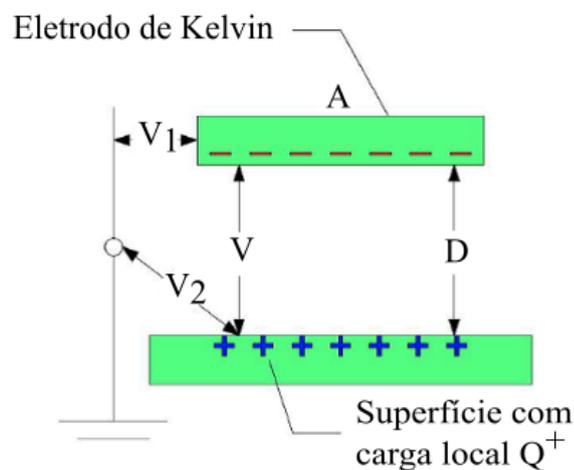
3.4 MÉTODO DE KELVIN

O método de Kelvin permite medir o potencial eletrostático de forma não destrutiva e sem entrar em contato com a superfície analisada. A superfície a ser examinada pode ser condutora, semicondutora ou até mesmo isolante. Essa técnica é baseada na formação de um capacitor de placas paralelas entre o eletrodo e a superfície, sendo que o seu funcionamento tem como base a equação:

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Equação (1)}$$

onde Q é a carga elétrica acumulada no capacitor, V é a diferença de potencial entre as placas e C é a capacitância criada entre o eletrodo e a superfície abaixo dela a ser testada (NORAS, 2002).

Figura 4 – Representação do eletrodo de Kelvin.



A capacitância do capacitor depende da área das placas paralelas, da distância e da natureza do meio entre elas. Assumindo que o campo elétrico entre os eletrodos do capacitor é homogêneo e uniforme, ao se aplicar uma tensão (V) sobre o dispositivo, a quantidade de carga (Q) armazenada será diretamente proporcional à tensão. Desta forma, podemos expressar a capacitância através da equação:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{D} \quad \text{Equação (2)}$$

onde ϵ é definido como a permissividade elétrica do material entre os eletrodos, sendo que para o ar seu valor é próximo a 1. O ϵ_0 por sua vez é a permissividade elétrica do vácuo, cujo valor é de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

A Figura 4 esquematiza o capacitor, onde V_1 é a diferença de potencial entre o eletrodo e o referênci (terra) e V_2 é a diferença de potencial entre a superfície examinada e o referênci (terra). Desta forma, V é a diferença de potencial entre as duas placas paralelas ($|V_1$

– V_2). Assumindo que o eletrodo esteja aterrado, V_2 será zero e $V = V_1$. Assim, unindo-se as equações (1) e (2) é possível determinar a carga na superfície testada através da equação:

$$Q = V \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{D} \quad \text{Equação (3)}$$

Uma mudança na distância entre os eletrodos em um intervalo de tempo demanda que certa quantidade de carga seja retirada ou entregue ao eletrodo, tendo em vista que o potencial V é constante. Desta forma, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{dQ}{dt} = V \epsilon \epsilon_0 A \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{D(t)} \right) \quad \text{Equação (4)}$$

A função $\frac{dQ}{dt}$ é definida como a corrente que flui do eletrodo ou para ele quando a distância é variada em um intervalo de tempo $D(t)$. Sendo assim, para determinar o potencial elétrico de uma superfície, um potencial deve ser aplicado ao eletrodo de Kelvin (Figura 4) e a corrente elétrica resultante deve ser monitorada. Quando a corrente se igualar a zero, a diferença de potencial ($|V_1 - V_2|$) será igual a zero, sendo $V_1 = V_2$. Assim, o potencial da superfície analisada terá o mesmo potencial aplicado ao eletrodo de Kelvin (BURGO, 2013).

3.5 GERADORES TRIBOELÉTRICOS

Nos últimos anos, a busca por novas fontes energéticas têm sido alvo de inúmeras pesquisas, principalmente devido à crescente demanda de energia a nível mundial (HOU et al., 2013). Diversas tecnologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de converter energia mecânica em elétrica através de ações humanas, como correr e dirigir. Desta forma, nanogeradores vêm sendo apresentados na literatura como fonte capaz de converter energia mecânica através de dois efeitos: piezoelétrico (HOWELLS, 2009) e triboelétrico (FAN; TIAN; LIN, 2012).

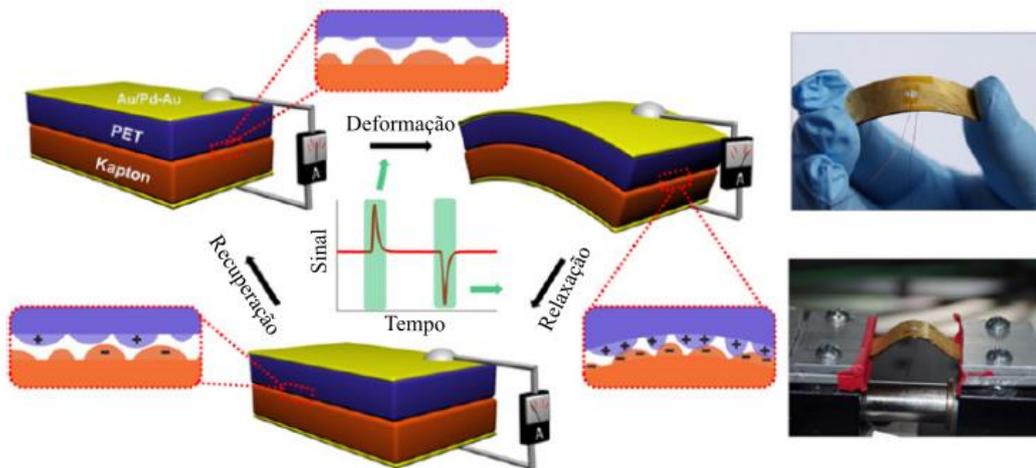
A piezoeletricidade é um efeito produzido por alguns materiais onde a deformação mecânica de cristais produzida por uma força externa induz no cristal piezoelétrico uma diferença de potencial que pode ser induzir um fluxo de corrente até uma fonte externa. Nos últimos 10 anos, foram reportados na literatura diversos sistemas piezoelétricos, tendo o grupo do Professor Wang da Georgia Tech como líder nesta pesquisa, sendo responsável pelo

desenvolvimento de um sistema piezoelétrico a partir de nanofios de ZnO, cuja tensão e densidade de corrente máxima chegaram a valores próximos a 58 V e 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente (WANG, 2006).

Alternativamente, fenômenos eletrostáticos associados ao contato ou atrito entre superfícies (triboeletricidade) levaram a construção de nanogeradores triboelétricos. Os nanogeradores triboelétricos podem ser aplicados para coletar todo tipo de energia mecânica que está disponível e é frequentemente desperdiçada através de atividade diária. Desta forma, inúmeros tribogeradores vêm sendo descritos na literatura a fim de melhorar o desempenho e eficiência, através da vasta escolha de materiais, como polímeros e metais bem como técnicas para modificação superficial, cujas são geralmente baseadas em micro ou nanopadrões, o que leva ao aumento da área de contato e conseqüentemente melhor triboeletrização.

O primeiro tribogerador descrito na literatura foi construído em formato “sanduíche” utilizando Kapton e PET (Politereftalato de Etileno) como polímeros a serem triboeletrizados com dimensões de 4,5 cm x 1,2 cm. Ambas as superfícies desses materiais foram cobertas por um fino filme de ouro utilizando a técnica *sputter coating*. Tendo em vista que após a triboeletrização cargas estáticas são geradas, a deposição de um filme condutor se faz necessária para cargas opostas às geradas no polímero sejam induzidas e então atuem como eletrodos direcionando as cargas a um circuito externo, podendo carregar uma bateria ou capacitor. A diferença de potencial (ou tensão) gerada entre as duas superfícies recém atritadas bem como a corrente obtida a cada ciclo de deformação do tribogerador chegaram a valores próximos a 3,3 V e 0.6 mA, respectivamente (FAN; TIAN; LIN, 2012). O tribogerador é apresentado na Figura 5.

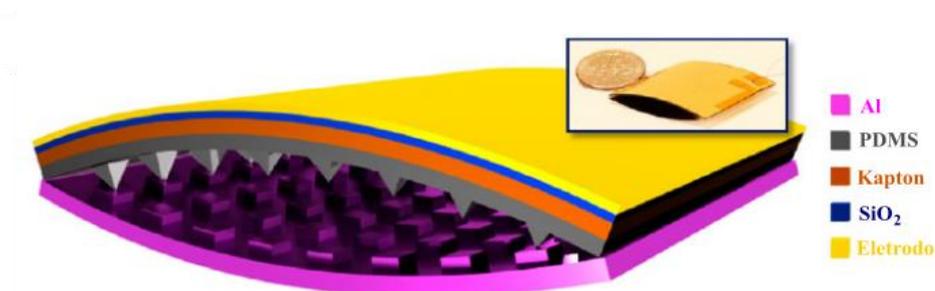
Figura 5 – Nanogerador triboelétrico desenvolvido por F. Fan Z. Tian e L. Wang.



Fonte: Adaptado de Fan, F. R.; Tian, Z. Q.; Lian, W. Z. (2012).

Ainda em 2012, o grupo do Professor Wang reportou um dispositivo com dimensões de 3 cm x 2,8 cm baseado no conceito de triboeletrização, cuja tensão chegou a 230 V. O TENG desenvolvido é fundamentado na eletrificação por contato entre o PDMS (polidimetilsiloxano) e o alumínio, como apresentado na Figura 6. De acordo com a série triboelétrica (DIAZ; NAVARRO, 2004) o PDMS se encontra na base da lista, tendendo a adquirir cargas negativas quando em contato com o alumínio que, por sua vez, está disposto no topo da série (WANG, S; LIN; WANG, Z, 2012).

Figura 6 – TENG desenvolvida pelo grupo do Professor Wang.



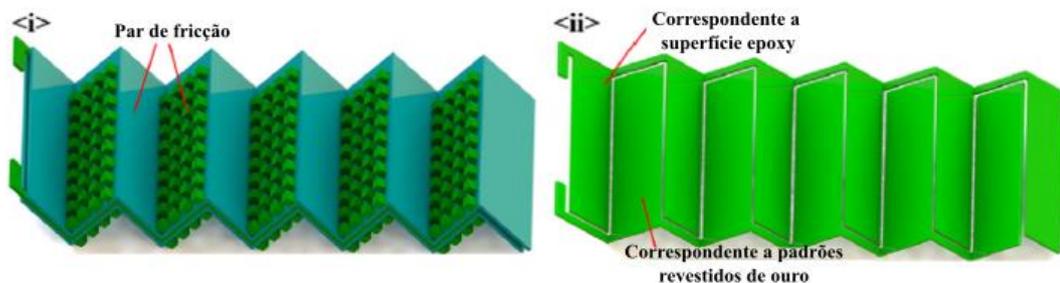
Fonte: Adaptado de Wang, S; Lin, L.; Wang, Z. (2012).

O tribogerador apresentado acima foi construído em formato de sanduíche. Para isso, um filme de Kapton foi posto sobre o PDMS, seguido pela deposição de uma fina camada de 500 nm de SiO₂ utilizando a técnica PECVD (do inglês, *Plasma-enhanced chemical vapor*

deposition). Após o arrefecimento até a temperatura ambiente, o Kapton é retraído em maior extensão que o filme de SiO₂, de forma que a placa dobre naturalmente em direção ao filme de SiO₂. Por fim, o eletrodo foi depositado sobre o SiO₂. As superfícies internas do PDMS e do alumínio foram modificadas, com o objetivo de aumentar a eficiência do tribogerador. Uma película pré-fabricada com padrões em forma de pirâmide (Figura 6) foi colada sobre a superfície interna do PDMS, para a modificação superficial do alumínio realizou-se um processo designado fotolitografia (DIAZ; NAVARRO, 2004).

Em 2013, Meng e colaboradores (MENG et al., 2013) se embasaram em uma tecnologia existente de produção de circuitos impressos flexíveis para a construção em massa de TENGs. O tribogerador foi projetado em zigue-zague de forma que possuísse 2, 6 ou 10 pares de fricção. Cada par é composto por duas superfícies distintas a serem triboeletrizadas, onde uma é recoberta com uma matriz micro cúbica de ouro, enquanto que a outra superfície é composta por uma fina camada de adesivo epóxi em um filme de poliimida. A Figura 7 ilustra o protótipo desenvolvido.

Figura 7 – Tribogerador projetado utilizando pares de fricção.

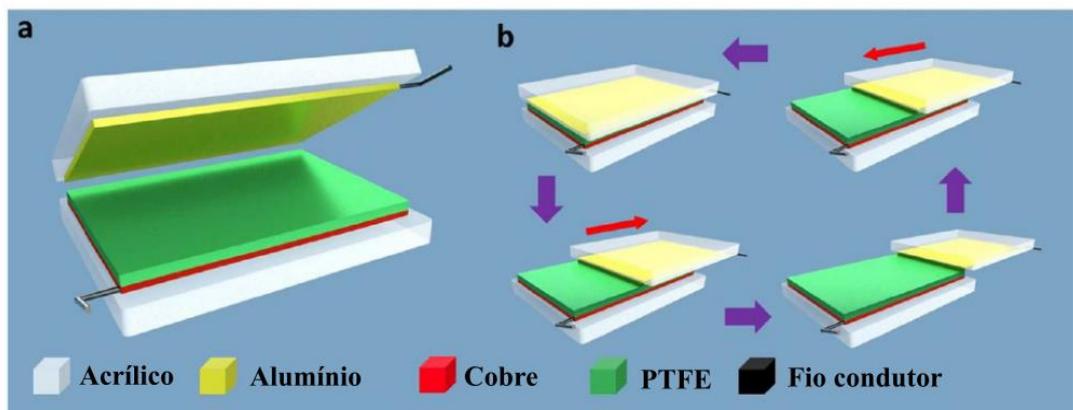


Fonte: Adaptado de Meng, B. et al. (2013)

Foram medidas tensão e corrente máxima por ciclo de deformação (uma pressão é exercida sobre o tribogerador que em seguida é relaxado, voltando ao estado inicial) para os tribogeradores com 2, 6 e 10 pares de fricção cuja as dimensões de cada estrutura em zigue-zague são de 1,5 x 3,0 cm, obtendo tensões de 216,6 V, 329,6 V e 617,9 V, respectivamente, enquanto que as correntes obtidas se encontram próximas de 34,9 μ A, 115,7 μ A e 203 μ A, respectivamente. A eficiência do dispositivo foi demonstrada utilizando o TENG como fonte de energia para 100 LEDs, onde os mesmos eram acesos após exercer pressão sobre o dispositivo.

Ainda no ano de 2013, o grupo do professor Wang reportou um novo modelo de tribogerador baseado na eletrificação por deslizamento entre duas superfícies, expandindo amplamente a aplicabilidade dos TENG para diversas formas de movimentos mecânicos. A estrutura básica do tribogerador desenvolvido pode ser visualizada na Figura 8. O TENG apresentado é constituído de duas placas de acrílico, um filme fino de alumínio, que atua como eletrodo e superfície deslizante a ser triboeletrizada juntamente com o filme de PTFE, sobre o qual foi uma fina camada de cobre para atuar como eletrodo (ZHU et al., 2013).

Figura 8 – Tribogerador baseado na eletrificação por deslizamento



Fonte: Adaptado de ZHU, G. et al. (2013)

Diversos métodos para armazenamento de energia têm sido demonstrados, tais como movimentos corporais, vibrações, pressões exercidas por alguém ou algo e até mesmo ondas marítimas. Uma revisão publicada pelo Professor Wang (WANG, 2014), em 2014, apresenta quatro modos fundamentais de trabalho de geradores triboelétricos que levam a uma gama de aplicações, sendo eles: modo de contato-separação vertical (WANG, S; LIN; WANG, Z, 2012), deslizamento lateral (ZHU et al., 2013), modo de eletrodo único (WANG et al., 2014) e modo de camada triboelétrica independente (YANG et al., 2013). Além dos modos de trabalho de tribogeradores descritos acima, encontram-se também relatados na literatura outros modos, como geradores triboelétricos cujo mecanismo de ação opera em modo rotacional (LIN et al., 2013).

O desempenho dos TENGs está diretamente associado com propriedades e características das superfícies. Portanto, as modificações nas propriedades das superfícies podem levar a um melhoramento na eficiência do gerador triboelétrico (LEE et al., 2013). Em um artigo recente reportado em 2015 (YUN et al., 2015), foi estudado o aumento na eficiência

de um tribogerador constituído de PDMS, PET, acrílico e óxido de iodeto de estanho, ao realizar modificação de superfície no PDMS, aumentando a sua carga superficial triboelétrica gerada. Tal modificação consistia em submeter à superfície do polímero a radiação UV-O₃, seguido pela aspensão de NaOH. Com a modificação na superfície, ocorreu um aumento de 15 vezes na carga triboelétrica gerada no PDMS em comparação ao PDMS virgem apresentando potenciais relevantes para aplicação em larga escala.

De fato, muitas tentativas têm sido feitas para maximizar o potencial de saída de TENGs para a construção de dispositivos eletrônicos auto-alimentáveis (SHIN et al., 2015). O desenvolvimento de diferentes métodos para modificação de superfície tem ganhado grande atenção (LI et al., 2015; FAN et al., 2012; WANG et al., 2016). Em 2017, Ryu e colaboradores (RYU et al., 2017) mostraram pela primeira vez que a adição de íons pode melhorar significativamente as propriedades triboelétricas de polímeros, obtendo um aumento significativo no potencial de saída do tribogerador após a modificação superficial.

Estes trabalhos foram seguidos por extensas publicações descrevendo diversos TENGs. Somente entre o ano de 2017 e 2018, 580 publicações foram feitas envolvendo o desenvolvimento de TENGs, sendo 166 publicações do grupo do Professor Wang (SCIFINDER, 2018). Assim, a busca por aprimoramento da densidade de energia segue incessante, tendo em vista que tribogeradores também poderão atuar como uma nova tecnologia para contribuir com a energia mundial em um futuro próximo.

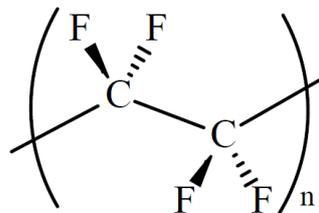
3.6 PTFE, NÁILON, KAPTON E BOPP: CARACTERÍSTICAS GERAIS

Polímeros são macromoléculas compostas por subunidades que se repetem ao longo da cadeia (monômeros). Essas macromoléculas estão presentes no cotidiano, tendo como exemplo principal as proteínas e os polissacarídeos que são moléculas poliméricas indispensáveis para a vida. Porém, também é possível encontrar polímeros em tapetes, roupas, TVs, utensílios de cozinha e embalagens de alimentos (CARRAHER, 2017). Desta forma, a seguir serão apresentadas algumas características principais de quatro polímeros as quais foram utilizados na construção dos tribogeradores que serão apresentados neste trabalho.

Atualmente, devido as suas propriedades, politetrafluoretileno é utilizado em diversas aplicações, tais como em materiais biomédicos e escudo térmico para tanques de combustível em veículos espaciais (CARRAHER, 2017). Sua estrutura se baseia em ligações de alta

energia entre carbono e fluor, conforme ilustrado na Figura 9. O PTFE se encontra na base da série triboelétrica, sendo um dos materiais com maior tendência a adquirir cargas negativas quando em contato com outros.

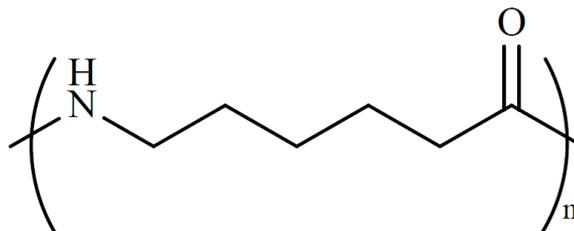
Figura 9 – Estrutura molecular do PTFE.



Fonte: Autoria própria.

O náilon, por sua vez, pertence à classe das poliamidas e é comumente encontrado em produtos mecânicos por apresentar boa resistência e usinabilidade. Além da vasta aplicação mecânica deste polímero, o náilon também é usualmente utilizado na confecção de roupas, como blusas, meias e casacos (CARRAHER, 2017). Sua estrutura é derivada de uma reação de polimerização e abertura de anel, onde a estrutura obtida é apresentada na Figura 10.

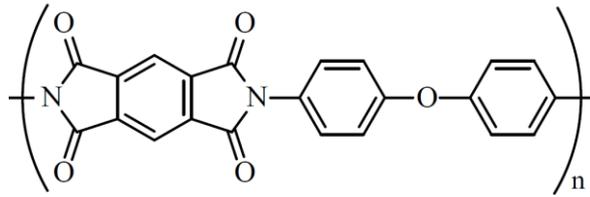
Figura 10 – Estrutura molecular do náilon.



Fonte: Autoria própria.

Kapton é um polímero pertencente à família das poliimididas desenvolvido pela empresa DuPont, tendo como uma das principais características a vasta faixa de temperatura (entre -269 e 400 °C) de trabalho e a alta flexibilidade, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 11. Assim como os polímeros descritos anteriormente, o Kapton possui vasto campo de aplicação, sendo utilizado em impressoras 3D, fabricação de circuitos eletrônicos e isolante térmico em aeronaves (DUPONT, 2017).

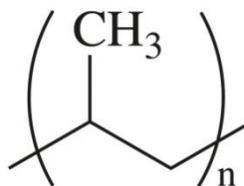
Figura 11 – Estrutura molecular do Kapton.



Fonte: Autoria própria.

Assim como outros polímeros, o PP (polipropileno, Figura 12) pode ter suas propriedades mecânicas melhoradas, como por exemplo, força e transparência, ao alinhar suas cadeias macromoleculares em uma direção ou plano determinado através de um processo de extrusão. BOPP (do inglês “*Biaxially oriented polypropylene*”) é um filme de polipropileno biorientado em dois eixos e comumente encontrado em embalagens alimentícias, como a de biscoitos, cereais e salgadinhos. Atualmente, diversas embalagens utilizam o BOPP com uma camada de alumínio (BOPP metalizado) em sua constituição, o que aumenta a conservação dos alimentos contidos no interior da embalagem. Desta forma, a utilização de BOPP metalizado na construção de um tribogerador viabiliza sua aplicação em larga escala, tendo em vista que o mesmo é composto por um polímero de fácil eletrização bem como um metal condutor, o que elimina a necessidade de depositar um filme condutor no material, conforme foi feito nos demais protótipos descritos anteriormente.

Figura 12 – Estrutura molecular do polipropileno.



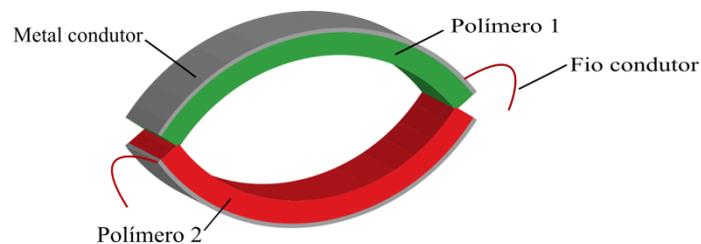
Fonte: Autoria própria.

4 MÉTODOS E TÉCNICAS

4.1 CONSTRUÇÃO DOS TRIBOGERADORES

Os tribogeradores que serão apresentados neste trabalho foram construídos em formato sanduíche a partir de dois polímeros de dimensão 6 X 6 cm. A Figura 13 ilustra o esquema geral utilizado para a construção dos tribogeradores.

Figura 13 – Esquema utilizado como modelo para construção dos tribogeradores

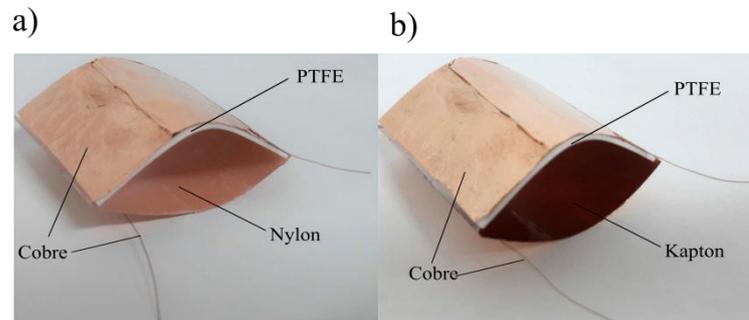


Fonte: Autoria própria.

4.1.1 Tribogeradores baseados em PTFE, náilon e Kapton

Os tribogeradores de PTFE/náilon e PTFE/Kapton foram construídos segundo o seguinte protocolo: pedaços dos polímeros foram deixados imersos em etanol, para eliminação das cargas estáticas que pudessem ser geradas durante a manipulação (BURGO et al., 2012). Após secos, esses tiveram uma de suas faces recobertas totalmente com fita de cobre. Em seguida, os polímeros foram unidos (PTFE com náilon e PTFE com Kapton), adquirindo o formato sanduíche. Sobre as superfícies recobertas com cobre, fios do mesmo metal foram postos em contato de forma que as cargas induzidas após a triboeletrização fossem direcionadas a uma fonte externa. A Figura 14 apresenta os tribogeradores obtidos.

Figura 14 – (a) tribogerador de PTFE e náilon e (b) tribogerador de PTFE e Kapton.

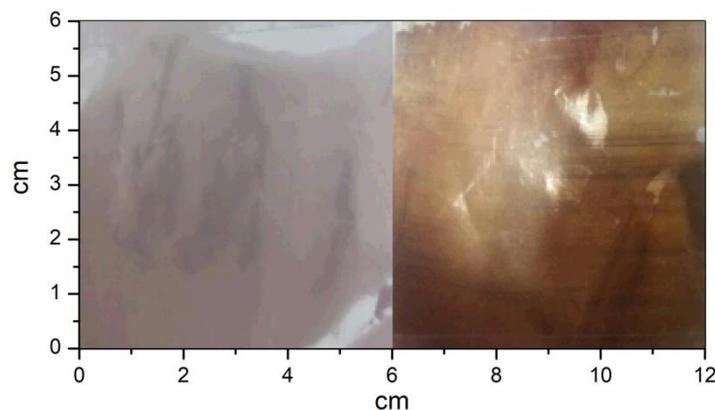


4.1.2 Tribogerador baseado em BOPP

4.1.2.1 Modificação de superfície

O tribogerador descrito nessa seção foi construído utilizando uma face virgem de BOPP e outra modificada. A modificação de superfície do BOPP seguiu o seguinte procedimento: uma solução com KMnO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi depositada sobre o BOPP; uma placa de vidro foi posta sobre a superfície para espalhar a solução que ficou em repouso por aproximadamente 24 horas. Após este período, o polímero foi limpo utilizando água e etanol (BURGO, T. A. L.; BALESTRIN, L. B. S.; GALEMBECK, F., 2014). O resultado da oxidação é demonstrado na Figura 15.

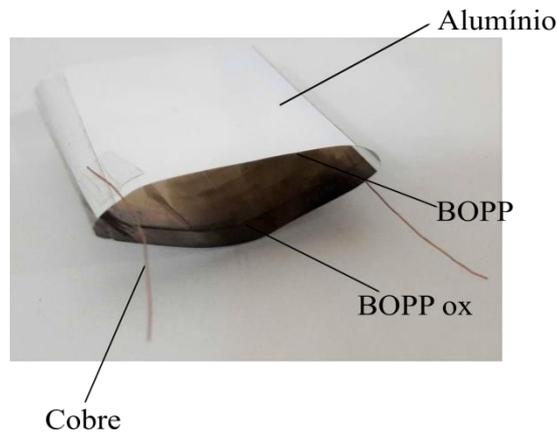
Figura 15 – Resultado do processo de oxidação da superfície.



À esquerda é apresentada a superfície virgem do BOPP enquanto que à direita a face oxidada.

A face virgem de BOPP foi unida a face oxidada, de forma que o protótipo adquirisse formato sanduíche. Assim como para os tribogeradores descritos anteriormente, sobre a superfície condutora de alumínio, foram postos fios de cobre em contato. A Figura 16 apresenta o tribogerador obtido.

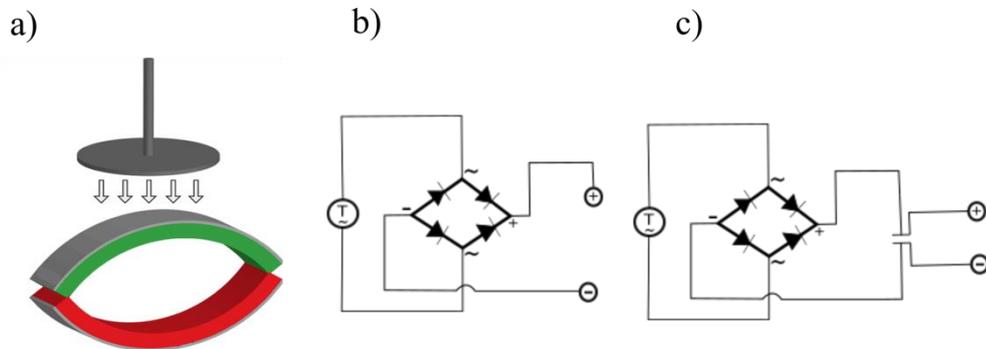
Figura 16 – Tribogerador baseado em BOPP.



4.2 MEDIDAS DE TENSÃO POR CICLO DE PRESSÃO – RELAXAÇÃO

Para determinar a tensão de saída dos tribogeradores apresentados nesse projeto, foram exercidos ciclos de pressão-relaxação sobre o protótipo, esquematicamente descrito na Figura 17(a). Para realizar os ciclos de pressão-relaxação, uma pressão era exercida manualmente sobre o protótipo de tal forma que as superfícies poliméricas do tribogerador entrassem em contato e, posteriormente, voltassem ao estado inicial relaxado. Para verificar a tensão gerada a cada ciclo, foi montado um circuito em uma protoboard utilizando fios condutores e uma ponte de diodos responsável pela separação das cargas negativas das cargas positiva proveniente da corrente alternada. A conversão de corrente alternada em corrente contínua se faz necessária tendo em vista que componentes eletrônicos e baterias necessitam de corrente contínua. A Figura 17(b) ilustra o circuito montado.

Figura 17 – (a) Pressão exercida sobre o protótipo para realizar a (b) medida de tensão por ciclo de pressão-relaxação e (c) carregamento de capacitor.



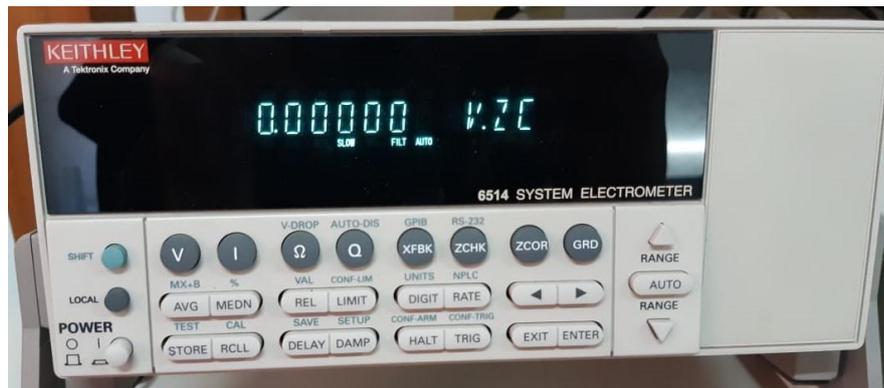
Os resultados foram registrados de acordo com o seguinte protocolo experimental: potencial do tribogerador em repouso é registrado durante 60 segundos e ciclos de pressão-relaxação são empregados no tribogerador durante 600 segundos. Todos os testes nos protótipos montados foram feitos em quintuplicata.

4.3 ARMAZENAMENTO DE ENERGIA EM CAPACITORES

Para armazenar a energia gerada a cada ciclo de pressão-relaxação sobre o tribogerador, foi inserido um capacitor no circuito apresentado na Figura 17(c), de forma que a corrente foi convertida de alternada para contínua. Os eletrodos do eletrômetro foram conectados nos terminais do capacitor de $10 \mu\text{F}$, para assim obter as medidas de tensão vs. tempo. O carregamento do capacitor foi feito realizando ciclos de pressão-relaxação sobre o tribogerador, conforme ilustrado na Figura 17(a).

Todas as medidas de tensão de saída foram feitas com um cabo triaxial de ultrabaixo ruído conectado a um eletrômetro de precisão (Keithley 6514), apresentado na Figura 18. Os dados foram coletados através de uma placa de aquisição (KUSB – 488B) controlada por computador por meio do software LabVIEW.

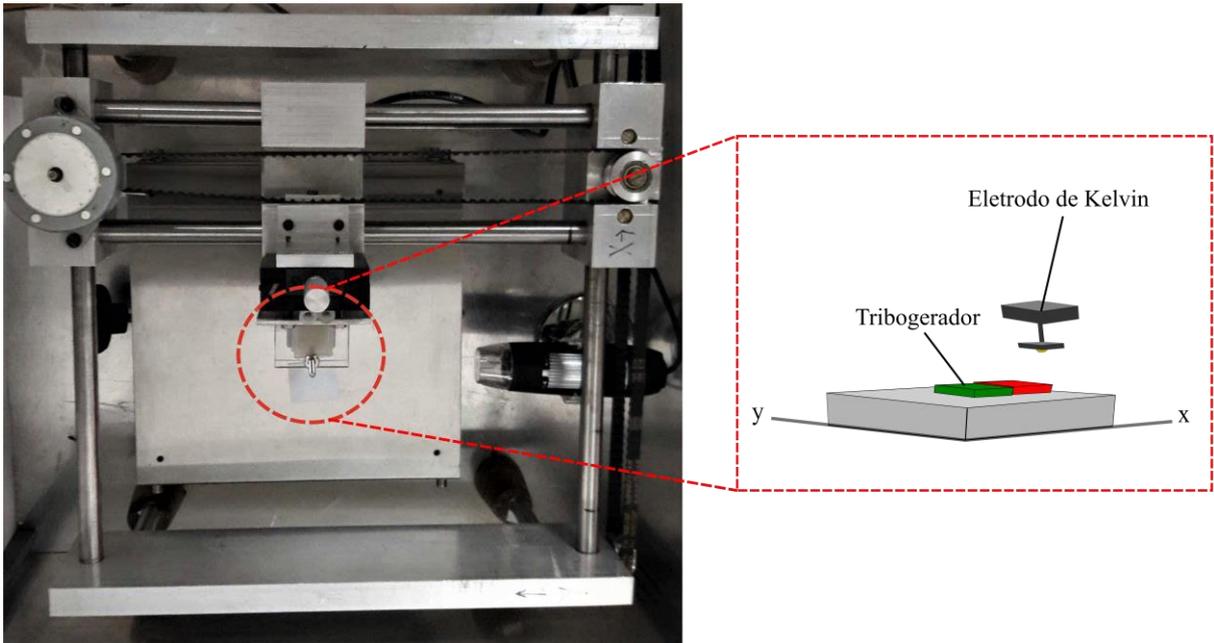
Figura 18 – Eletrômetro Keithley 6514.



4.4 MAPEAMENTO DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO

Utilizando o eletrodo de Kelvin (modelo 347, Trek Inc.), foi realizada a varredura de potencial eletrostático da superfície dos tribogeradores após a triboeletrização. Dentro de uma caixa de alumínio aterrada, o eletrodo se encontra montado em um braço mecânico que se move no plano X-Y, conforme ilustrado na Figura 19. Abaixo do eletrodo, foi colocado o tribogerador aberto sobre uma superfície não condutora, de forma que as faces poliméricas a serem medidas ficassem abaixo do eletrodo. Em seguida, as superfícies foram atritadas e rapidamente as mesmas assumiram a posição inicial (aberta), dando início a varredura de potencial eletrostático. As superfícies foram varridas individualmente, obtendo o potencial eletrostático de cada superfície separadamente. O eletrodo se encontrava conectado a um voltímetro (Trek, 320), e os dados eram transferidos através de uma placa de aquisição (KUSB-488B) para o programa Mesa X-Y, onde eram computados.

Figura 19 – Mapeamento eletrostático: eletrodo de Kelvin



4.5 MÉTODO DE SIMULAÇÃO

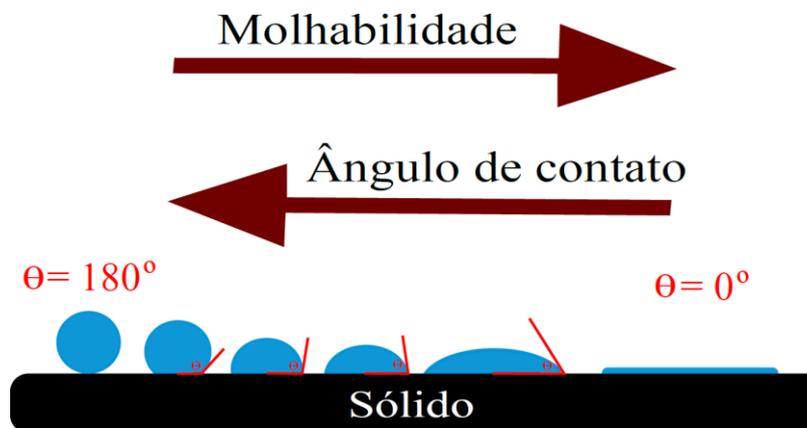
A densidade de carga proveniente de um polímero após triboeletrizado pode ser estimada utilizando o princípio de superposição (SOARES, et al. 2008). Para isso, foi criada uma matriz no excel de 256 X 256 pixels, na qual cargas virtuais foram inseridas (-10.000, -1.000, -100, 100, 1.000 e 10.000). Após a inserção das cargas, o arquivo foi exportado como txt. Através da equação do princípio de superposição apresentada abaixo (Equação 5) e utilizando um código escrito em C++, foi estimado o potencial eletrostático (V_T) gerado por todas as cargas (q_i) divididas pela distancia de cada carga ao ponto de medida. Para calcular o potencial eletrostático considera-se a distancia entre a sonda e a amostra como sendo 2 mm, onde o diâmetro da sonda de 5 mm.

$$V_T = \sum_{i=1}^n V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{r_i} \quad \text{Equação (5)}$$

4.6 MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA SUPERFICIAL

A hidrofiliçidade dos materiais pode ser determinada através de medidas de ângulo de contato. O ângulo de contato indica o grau de molhabilidade de um sólido em contato com um líquido, ou seja, o quão forte ou fraca é a interação entre eles. Considerando a água como líquido utilizado para a medida, o grau de molhabilidade é alto (maior caráter hidrofílico) enquanto que ângulos maiores que 90° correspondem a uma baixa molhabilidade (maior caráter hidrofóbico). A medida é feita a partir do ângulo formado pela intersecção da interface líquido – sólido, como apresentado na Figura 20, ou líquido – vapor (YUAN; LEE, 2013).

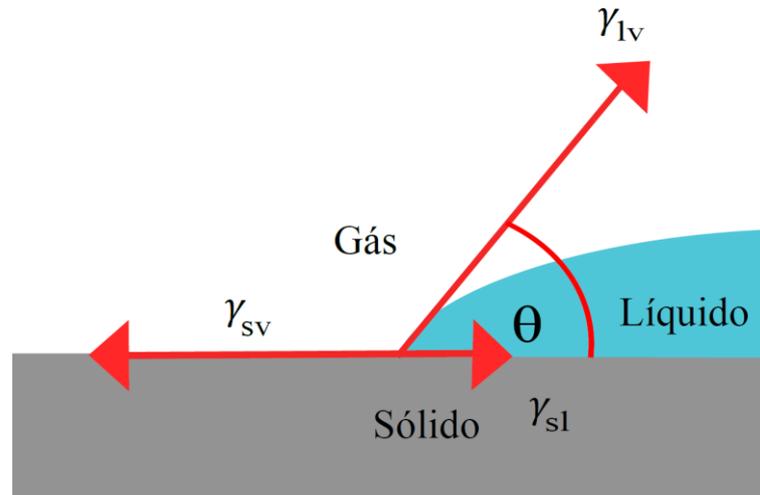
Figura 20 – Relação entre ângulo de contato e grau de molhabilidade.



Para realizar as medidas de ângulo de contato, uma gota de $100 \mu\text{L}$ de água foi posicionada sobre a superfície a ser estudada. Utilizando um microscópio com conexão USB, foi capturada uma imagem utilizando o software AMCAP (versão 9.016, Genesys Logic. Inc.). Com o auxílio do programa ImageJ, foi determinado o ângulo de contato θ da gota de água sobre a superfície sólida.

De forma geral, é possível definir energia de superfície como a energia em excesso associada a uma dada superfície, podendo ser designada em termos de energia livre de Gibbs (G) ou de Helmholtz (F) (PACKHAM, 2003). A energia de superfície é geralmente medida indiretamente com a ajuda do ângulo de contato. O ângulo de contato θ de uma gota líquida sobre uma superfície sólida é definida por um equilíbrio mecânico da gota sobre ação de três tensões interfaciais (Figura 21): sólido – vapor, (γ_{sv}), sólido – líquido (γ_{sl}) e líquido – vapor (γ_{lv}). Esta relação de equilíbrio é conhecida através da equação de Young (Equação 6).

Figura 21 – Medida de tensão superficial.



$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad \text{Equação (6)}$$

A equação de Young contém somente duas variáveis conhecidas, o ângulo de contato θ e a tensão superficial líquido - vapor (γ_{lv}). Desta forma, não é possível determinar pela Equação 1 a energia superficial do sólido (γ_{sv}), tendo em vista que não conhecemos a tensão interfacial sólido – líquido (γ_{sl}). A fim de possibilitar o cálculo de energia livre de superfície a partir da medida de ângulo de contato, Neumann (KWOK; NEUMANN, 1999) propôs uma nova equação, apresentada abaixo (Equação 7).

$$\cos\theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} (1 - \beta (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2) \quad \text{Equação (7)}$$

Reorganizando a equação, temos:

$$(\cos\theta + 1)\sqrt{\gamma_{lv}} = 2\sqrt{\gamma_{sv}}(1 - \beta (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2) \quad \text{Equação (8)}$$

$$(\cos\theta + 1)\sqrt{\gamma_{lv}} = 2\sqrt{\gamma_{sv}} - 2\beta\sqrt{\gamma_{sv}} (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2 \quad \text{Equação (9)}$$

$$(\cos\theta + 1)\sqrt{\gamma_{lv}} = 2\sqrt{\gamma_{sv}} - 2\beta\sqrt{\gamma_{sv}} (\gamma_{lv}^2 - 2\gamma_{sv}\gamma_{lv} + \gamma_{sv}^2) \quad \text{Equação (10)}$$

$$(\cos\theta + 1)\sqrt{\gamma_{lv}} = 2\sqrt{\gamma_{sv}} - (2\beta\sqrt{\gamma_{sv}} \gamma_{lv}^2 - 4\beta\sqrt{\gamma_{sv}}\gamma_{sv}\gamma_{lv} + 2\beta\sqrt{\gamma_{sv}}\gamma_{sv}^2) \quad \text{Equação (11)}$$

Desta forma, substituindo as raízes por expoentes fracionários e realizando a soma das potencias das variáveis comuns, obtemos no fim a Equação 12:

$$(\cos\theta + 1)\gamma_{lv}^{1/2} = 2\gamma_{sv}^{1/2} - 2\gamma_{sv}^{1/2}\beta\gamma_{lv}^2 + 4\beta\gamma_{lv}\gamma_{sv}^{3/2} - 2\beta\gamma_{sv}^{5/2} \quad \text{Equação (12)}$$

$$-2\beta\gamma_{sv}^{5/2} + 4\beta\gamma_{lv}\gamma_{sv}^{3/2} + 2\gamma_{sv}^{1/2}(1 - \beta\gamma_{lv}^2) - (\cos\theta + 1)\gamma_{lv}^{1/2} = 0 \quad \text{Equação (13)}$$

Assim, é obtido uma equação polinomial onde somente uma variável é desconhecida, sendo ela a energia livre de superfície do sólido. Utilizando o Método de Newton–Raphson, desenvolvido por Isaac Newton e Joseph Raphson (YPMA, 1995), é possível encontrar as melhores aproximações das raízes de uma função. O método se baseia na utilização da seguinte equação geral:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad \text{Equação (14)}$$

Assim, assumindo a variável x como sendo a energia livre de superfície γ_{sv} e utilizando a Equação 8, obtemos:

$$f(x) = -2\beta\gamma_{sv}^{5/2} + 4\beta\gamma_{lv}\gamma_{sv}^{3/2} + 2\gamma_{sv}^{1/2}(1 - \beta\gamma_{lv}^2) - (\cos\theta + 1)\gamma_{lv}^{1/2} \quad \text{Equação (15)}$$

Sendo que, ao derivar-se essa função, temos:

$$f'(x) = -5\beta\gamma_{sv}^{3/2} + 6\beta\gamma_{lv}\gamma_{sv}^{1/2} + \gamma_{sv}^{-1/2}(1 - \beta\gamma_{lv}^2) \quad \text{Equação (16)}$$

Onde $\beta = 0,0001247$, γ_{lv} é a tensão superficial do líquido e θ é ângulo de contato entre a superfície do sólido e o líquido. Desta forma, utilizando a Equação (14), a função

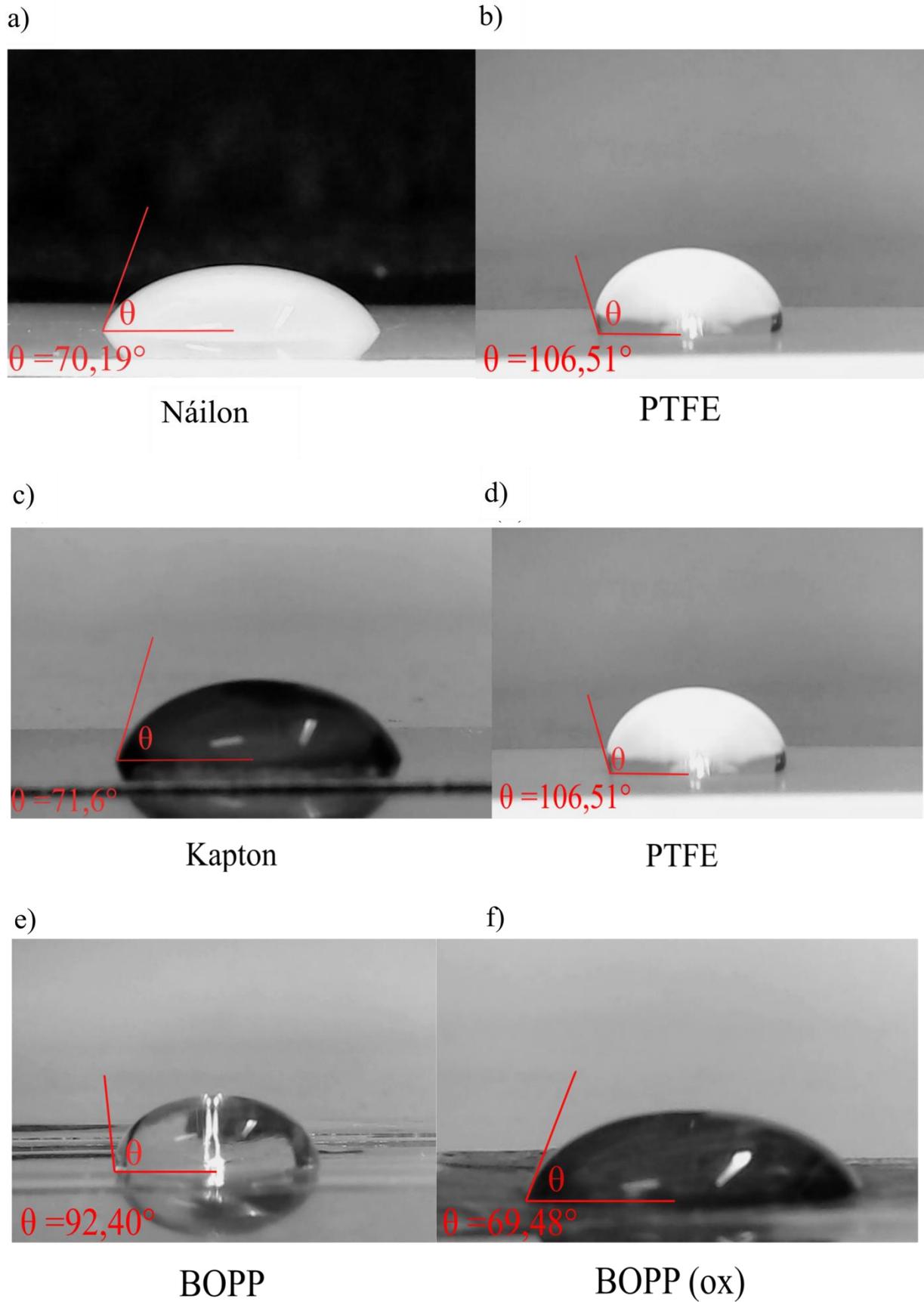
apresentada na Equação (15) e sua derivada (Equação (16)) em um algoritmo é possível encontrar a raiz da função, ou seja, a energia livre de superfície do sólido em questão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA SUPERFICIAL

Seguindo o protocolo descrito na seção 3.6, foram feitas medidas de ângulo de contato dos polímeros utilizados para construção dos tribogeradores apresentados neste trabalho. Tal medida se faz necessária para corroborar com a explicação dos resultados obtidos bem como o estudo e aperfeiçoamento dos protótipos. Na Figura 22 é apresentado os ângulos de contato obtidos entre água e as superfícies de PTFE, náilon, Kapton, BOPP e BOPP (ox).

Figura 22 – (a) Ângulo de contato náilon, (b) PTFE, (c) Kapton, (d) PTFE, (e) BOPP virgem e (f) BOPP oxidado.



O náilon apresenta um ângulo de contato de $70,19^\circ$, enquanto que o PTFE forma um ângulo de $106,51^\circ$ com a gota de água posta sobre ele. Esse resultado demonstra a propriedade hidrofóbica intrínseca do PTFE, enquanto que o náilon apresenta maior caráter hidrofílico. Desta forma, é possível analisar novamente a disposição de alguns materiais na série triboelétrica onde, de fato, o náilon se posiciona próximo ao topo da série, onde padrões de hidrofiliabilidade são encontrados. O PTFE, por sua vez, encontra-se próximo aos materiais de alta hidrofobicidade, situados na base. Assim, temos que o PTFE, ao ser atritado com o náilon, adquirirá cargas negativas enquanto que o náilon ficará carregado positivamente. O Kapton, por sua vez, apresenta um ângulo de contato de $71,6^\circ$. De fato, a hidrofiliabilidade da poliimida se assemelha ao náilon. O BOPP apresenta ângulo de contato de $92,40^\circ$, enquanto que o BOPP (ox) forma um ângulo de $69,48^\circ$ com a gota de água posta sobre ele, o que demonstra o aumento da hidrofiliabilidade da superfície após a oxidação.

Outra propriedade estudada desses polímeros, cujo método de determinação foi descrito na seção 3.6, é a energia de superfície. A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para o cálculo de energia de superfície bem como os resultados obtidos para os dois polímeros. A Equação 15, utilizada para calcular a energia de superfície dos sólidos, apresenta como variável o ângulo de contato entre o sólido e o líquido, sendo β e a tensão superficial do líquido constante, tendo em vista que para realizar as medidas de ângulo de contato foi utilizado água como líquido. Desta forma, a energia de superfície passa a ser dependente do ângulo de contato da interface sólido líquido, analisando a equação temos a expressão $(\cos \theta + 1)$, de fato ao substituímos o θ do Náilon e do PTFE, obtemos uma maior contribuição do Náilon e uma menor do PTFE para a energia de superfície, fato confirmado pelos valores apresentados na Tabela abaixo.

Tabela 1 – Energias de superfície obtidas para os polímeros.

Polímero	β	θ	γ_{lv} (mJ/m ²)	γ_{sv} (mJ/m ²)
PTFE	0,00012	$106,51^\circ$	72,8	21,03
Náilon	0,00012	$70,19^\circ$	72,8	41,98
Kapton	0,00012	$70,19^\circ$	72,8	41,14
BOPP	0,00012	$92,40^\circ$	72,8	28,93
BOPP (ox)	0,00012	$69,48^\circ$	72,8	42,41

Ao analisarmos a superfície do Kapton, devido ao menor ângulo de contato do Kapton, o mesmo apresenta maior energia de superfície, ou seja, maior é a interação entre as

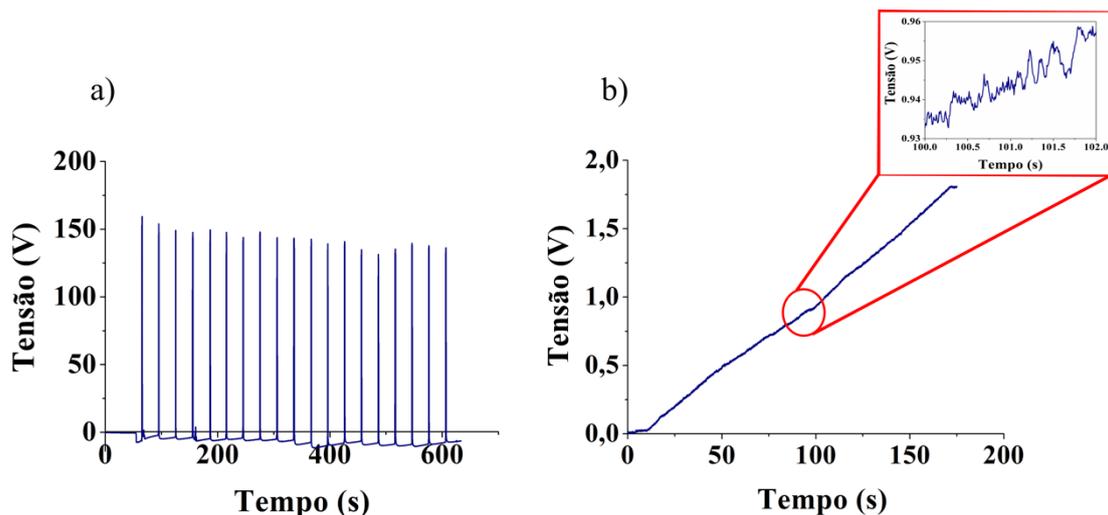
moléculas da poliimida e as moléculas de água. A energia de superfície calculada para a superfície de BOPP e BOPP (ox) apresentou valor maior para a superfície modificada, fato esperado devido ao aumento da hidrofiliicidade da superfície após a oxidação.

5.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

5.2.1 Medidas de tensão por ciclo de pressão-relaxação

As tensões geradas a cada ciclo de pressão-relaxação dos tribogeradores são apresentadas nos Gráficos 1(a), 2(a) e 3(a). Para o tribogerador de PTFE e náilon, representado no Gráfico 1, as tensões obtidas chegaram a valores próximos de 120 V a cada ciclo de pressão-relaxação. Já o tribogerador construído a partir de PTFE e Kapton, apresentado no Gráfico 2(a) apresentou um aumento na tensão máxima próxima a 171,60 V. Por último, para o tribogerador desenvolvido a partir de BOPP e BOPP (ox), a média das tensões máximas obtidas se encontra próxima a 163,70 V, conforme visualizado no Gráfico 3(a).

Gráfico 1 – (a) Tensões obtidas por ciclo de pressão relaxação e (b) curva referente ao carregamento de um capacitor de 10 μF no tribogerador de PTFE e náilon.



Os Gráficos 1(b), 2(b) e 3(b) apresentam as curvas de carregamento obtidas ao carregar um capacitor de 10 μF durante, aproximadamente, 3 minutos para os tribogeradores de PTFE e náilon, PTFE e Kapton e BOPP e BOPP (ox), respectivamente. O protótipo

desenvolvido a partir de PTFE e náilon carregou o capacitor até 1,8 V, exercendo ciclos de pressão-relaxação durante 180 segundos. Em contrapartida, utilizando o tribogerador de PTFE e Kapton foi possível carregar o capacitor até 2,7 V, no mesmo período de tempo. Por fim, o protótipo construído a partir de BOPP carregou um capacitor de 10 μF até 3 V em 3 minutos. Ao ampliar os gráficos de carregamento de capacitor é possível visualizar os padrões “degraus” referentes a cada ciclo de pressão relaxação. A energia armazenada no capacitor com os protótipos foi suficiente para acender LEDs vermelhos e azuis.

Gráfico 2 – (a) Tensões obtidas por ciclo de pressão relaxação e (b) curva referente ao carregamento de um capacitor de 10 μF para o tribogerador de PTFE e Kapton.

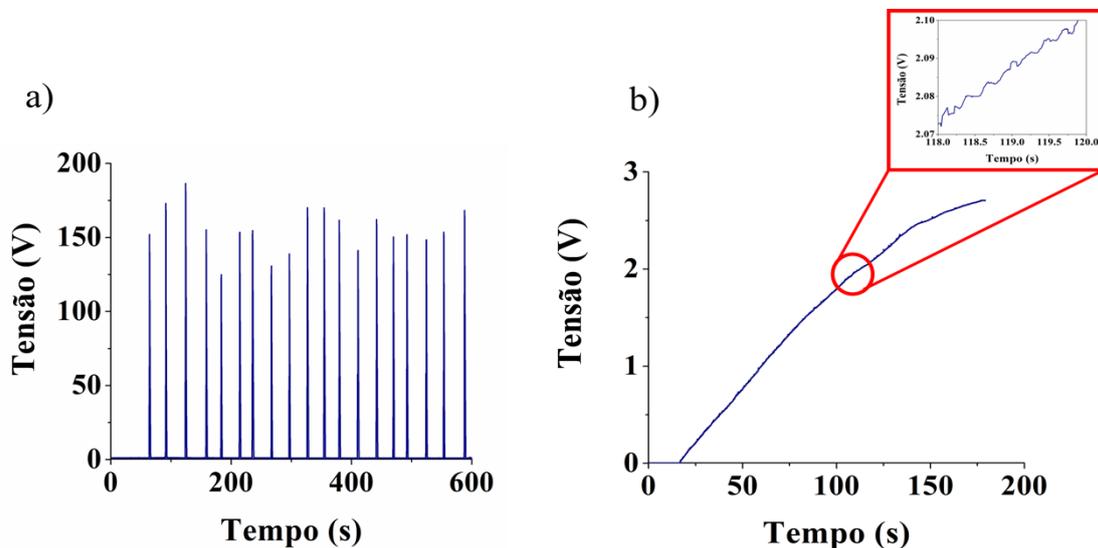
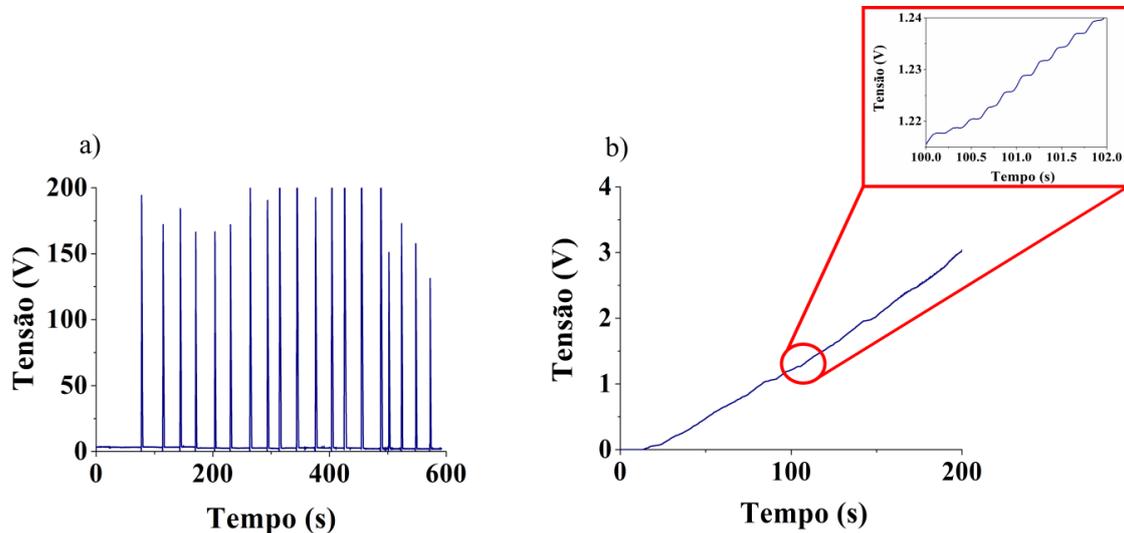


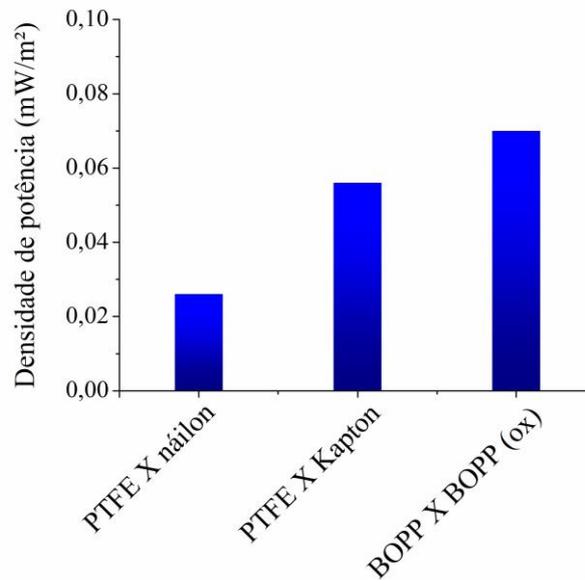
Gráfico 3 – (a) Tensões obtidas por ciclo de pressão relaxação e (b) curva referente ao carregamento de um capacitor de 10 μF de BOPP e BOPP (ox).



A partir dos dados obtidos nos Gráficos 1(b), 2(b), 3(b) é possível determinar a densidade de carga. Através da fórmula $C = Q/V$, onde C é a capacitância do capacitor utilizado e V é a tensão máxima obtida, é possível determinar a carga gerada. Desta forma, utilizando os dados extraídos do Gráfico 1(b), tem-se que a carga armazenada no capacitor (Q) é de 0,018 mC. Da mesma forma, para o tribogerador de PTFE e Kapton, a carga armazenada no capacitor é de 0,027 mC, enquanto que para o gerador triboelétrico baseado em BOPP a carga armazenada é de 0,03 mC.

Ao dividir a carga pela área do protótipo, a densidade de carga é obtida. Para o tribogerador de PTFE e náilon, PTFE e Kapton® e BOPP e BOPP (ox), a densidade de carga calculada foi de 5 mC/m², 7,5 mC/m² e 8,33 mC/m², respectivamente. Analisando os Gráficos 1(b), 2(b) e 3(b), também é possível calcular a energia armazenada no capacitor utilizando a equação $E = CV^2/2$, onde C é a capacitância do capacitor e V é a tensão máxima obtida durante o carregamento. Desta forma, a energia armazenada no capacitor durante 180 s foi de 0,0162 mJ para o tribogerador de PTFE e náilon, 0,0365 mJ para o protótipo de PTFE e Kapton® e, por fim, 0,045 mJ de energia armazenada no capacitor utilizando o tribogerador baseado em BOPP. Sabendo que watt é equivalente a J/s e que a área dos protótipos é de 36 cm², é possível calcular a densidade de potência dos tribogeradores em mW/m².

Gráfico 4 – Comparação de densidade de potência entre os tribogeradores desenvolvidos.



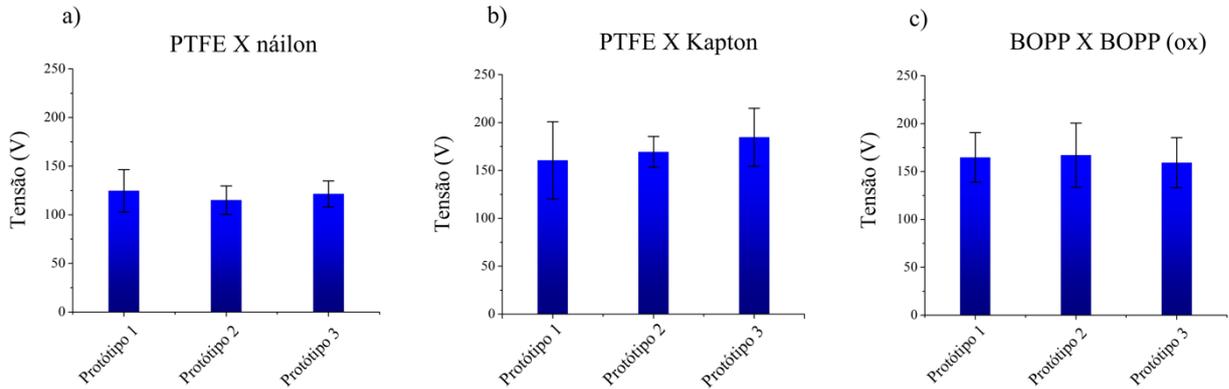
O tribogerador baseado em BOPP apresentou a maior densidade de potência entre os três protótipos desenvolvidos, sendo o valor próximo a 0,07 mW/m². Os protótipos de PTFE e náilon e PTFE e Kapton apresentaram densidade de potência de 0,026 mW/m² e 0,056 mW/m², respectivamente. A maior eficiência do protótipo de BOPP e BOPP (ox) evidencia um ponto positivo no desenvolvimento de tribogeradores a partir de embalagens recicláveis. Embora todos os protótipos tenham sido desenvolvidos utilizando materiais de baixo custo visando a implementação em larga escala, o polipropileno biorientado metalizado se destaca por estar entre os polímeros de menor valor presentes no mercado, além de ser muito utilizado pela indústria como embalagens de bolachas e rótulos de garrafa PET.

A reciclagem das embalagens BOPP demanda processos complexos, de tal forma que pouquíssimas recicladoras demonstram interesse no reaproveitamento desse material. Desta forma, com base na eficiência obtida para os tribogeradores de BOPP e a vasta aplicação deste polímero, a aplicação de um tribogerador utilizando embalagens de BOPP recicláveis se torna possível, agregando valor a um material abundante na indústria e descartado diariamente. .

Três protótipos para cada tribogerador foram construídos e submetidos a 5 testes de 10 minutos e 30 segundos cada um. Os Gráfico 4a, 4b e 4c trazem uma análise estatística das médias das tensões máximas obtidas bem como os desvios padrões. Para fazer a média das tensões obtidas em cada protótipo, foram selecionadas as maiores tensões em cada um dos cinco testes e feito a média entre eles. O desvio padrão foi feito utilizando a fórmula $DP =$

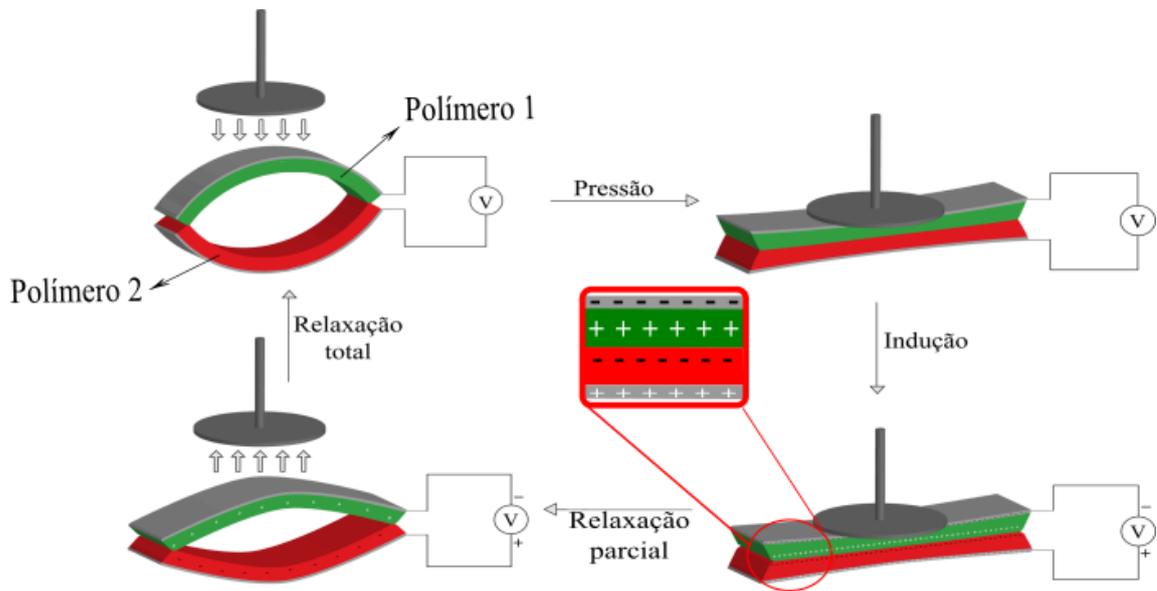
$\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - M_A)^2}{n}}$, onde x é o valor inicial do conjunto de dados, M_A a média aritmética e n a quantidade de dados.

Gráfico 5 – Média e desvio padrão das tensões máximas obtidas referentes aos três protótipos



A Figura 23 ilustra o mecanismo proposto de geração de energia nos tribogeradores do tipo sanduíche, o qual clarifica os resultados apresentados acima. Inicialmente, ao exercer pressão sobre o tribogerador, o contato/atrito entre as superfícies leva a triboeletrização das mesmas, de tal forma que o polímero 1 fica carregado positivamente, enquanto que o polímero 2 adquire majoritariamente cargas negativas. Na face oposta destes polímeros, a qual possui um metal condutor, cargas opostas são induzidas e um fluxo de elétrons é impulsionado para uma fonte externa, como os eletrodos de um eletrômetro ou os terminais de um capacitor, como nos resultados apresentados acima.

Figura 23 – Representação do ciclo de pressão – relaxação de um tribogerador



5.2.2. Mapeamento eletrostático – Método de Kelvin

A formação de cargas estáticas após a triboeletrização de superfícies isolantes pode ser analisada através do método descrito na seção 3.4. Utilizando um eletrodo de Kelvin, foi possível determinar a tensão obtida após o atrito entre as superfícies dos tribogeradores, bem como a estabilidade, o sinal e a densidade das cargas estáticas geradas sobre a superfície isolante. Tais resultados obtidos após a varredura de potencial das superfícies recém triboeletrizadas corroboram para o aperfeiçoamento dos tribogeradores, de tal forma que é possível aumentar a eficiência dos protótipos analisando a tensão gerada em diferentes pontos na superfície, tendo em vista o padrão heterogêneo de distribuição de cargas.

O Gráfico 6(a)(i) ilustra o mapa de potencial obtido após o PTFE ser triboeletrizado, onde o potencial superficial atinge -1000 V, bem como o decaimento de potencial em função do tempo, que pode ser visualizado no Gráfico 6(a)(ii). O contato entre PTFE e náilon e PTFE e Kapton® acarreta em reações mecanoquímicas, onde o PTFE adquirirá majoritariamente cargas negativas, enquanto que náilon e Kapton® tenderão a ficar carregados positivamente.

A varredura de potencial da superfície de náilon apresentada no Gráfico 6(b)(i) e 6(b)(ii) mostra que os potenciais da superfície se encontram em zero, fato atribuído à alta taxa de dissipação de cargas em polímeros com maior caráter hidrofílico. A hidroflicidade acentuada é característica dos materiais que tendem a adquirir carga positiva ao serem

atritados com materiais com maior tendência a adquirir cargas negativas. De fato, cargas negativas são dissipadas mais rapidamente do que as cargas positivas em umidades próximas a 1%, enquanto que as cargas positivas são facilmente dissipadas sobre umidade relativa próxima a 60% (umidade comumente ambiente), fato que está de acordo com resultados apresentados na literatura (BURGO; BALESTRIN; GALEMBECK, 2014; REZENDE et al., 2009).

O Gráfico 6(c)(i) apresenta o potencial eletrostático da superfície do Kapton® após ser triboeletrizado com o PTFE, onde a mesma tende a adquirir cargas positivas. Ao analisar dados apresentados na seção 4.1, encontramos que a energia de superfície para Kapton e náilon é ligeiramente maior que o PTFE, que em contrapartida apresenta baixa energia de superfície. De fato, materiais com menor energia de superfície e consequente maior hidrofobicidade tendem a adquirir cargas negativas quando em contato/atritados com materiais que apresentam maior energia de superfície, como Kapton e náilon.

Embora a série triboelétrica forneça diversos padrões entre as propriedades físico químicas dos materiais e sua posição na lista, distinções são frequentemente encontradas, tendo em vista que a mesma foi construída empiricamente. Ao analisarmos os resultados obtidos com o tribogerador de náilon/PTFE e de Kapton/PTFE, nota-se um aumento na eficiência para o segundo tribogerador, fato discordante ao esperado, tendo em vista a posição do Kapton na série triboelétrica.

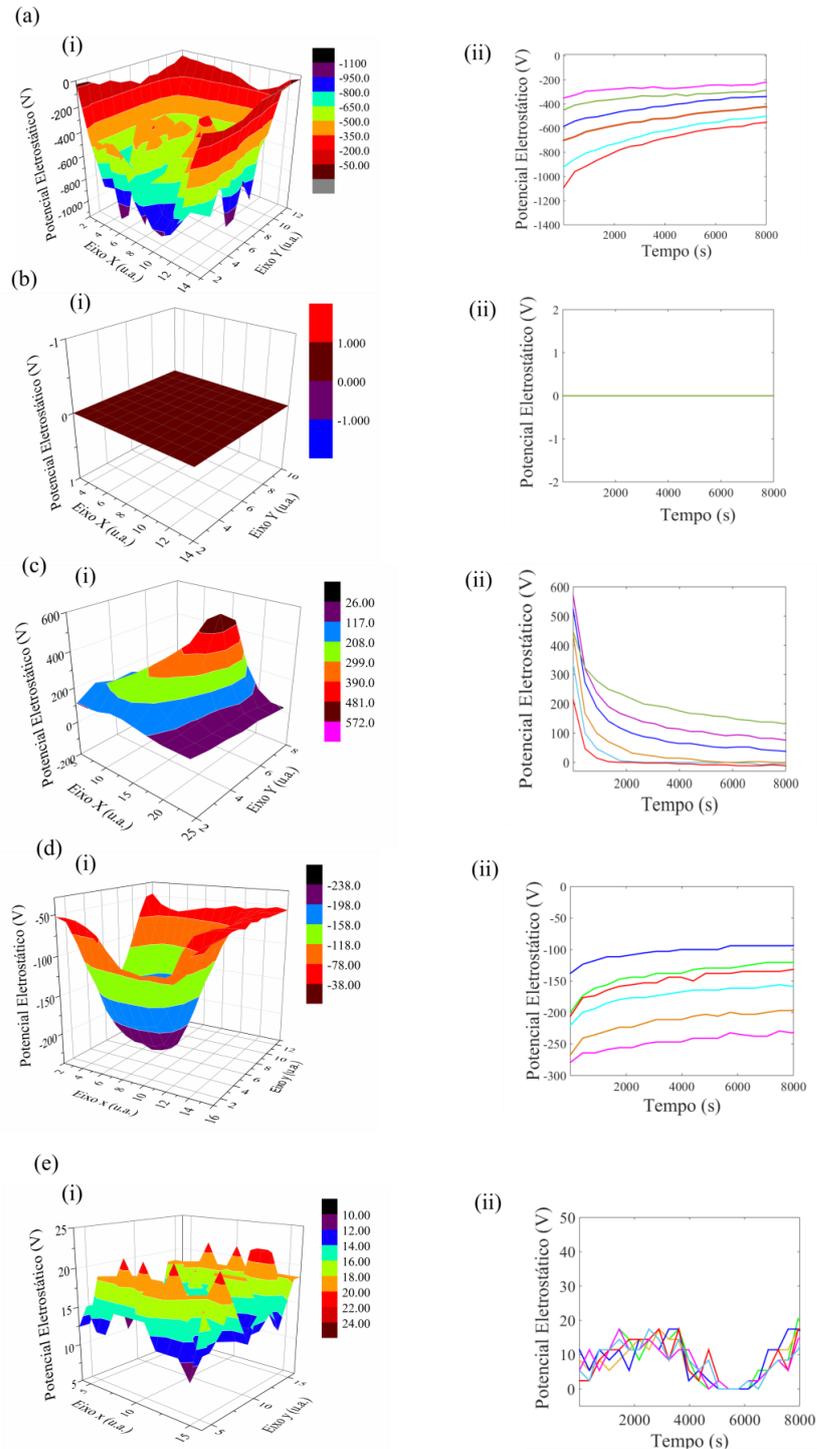
Os Gráficos 6(b)(ii) e 6(c)(ii) apresentam a dissipação de cargas em função do tempo em diferentes pontos referente a superfície de náilon e Kapton, respectivamente. As cargas positivas da superfície do Kapton são vagarosamente dissipadas, enquanto que a superfície na superfície náilon não foi medido potencial eletrostático, fato devido a rápida dissipação das cargas em sua superfície. Desta forma, é especulado que a baixa taxa de dissipação das cargas eletrostáticas da superfície do Kapton provenientes da triboeletrização confere maior eficiência a esse tribogerador quando comparado ao desenvolvido a partir de PTFE e náilon.

O Gráfico 6(a) e 6(b) ilustra os gráficos obtidos após a triboeletrização do BOPP e BOPP oxidado, respectivamente. O primeiro gráfico é referente a superfície de polipropileno biorientado virgem, onde, após atritado ao BOPP oxidado, gera majoritariamente domínios de carga negativa, cujas chegam próximas a -200 V. Assim como para o Kapton, o BOPP apresenta maior concentração de cargas, neste caso negativas, no centro da superfície. O Gráfico 6(b) apresenta o BOPP oxidado após triboeletrizado ao BOPP virgem. Para essa superfície, a distribuição de cargas ocorre de forma heterogênea, sendo observado no gráfico alguns domínios com tensões próximas a 20 V e outros onde a tensão se aproxima de 5 V. Tal

fato é devido a dois fatores principais. Primeiramente, ao triboeletrizar as superfícies, o atrito entre elas não ocorre de forma homogênea, o que leva a um maior acúmulo de carga em determinados pontos em detrimento a outros. Este fato pode ser aplicado nos gráficos de varredura de potencial da superfície de Kapton e BOPP virgem, onde grande parte das cargas são formadas próximas ao centro das superfícies, onde o contato entre as áreas é mais eficiente. Além disso, a oxidação da superfície do BOPP contribui para os padrões heterogêneos da distribuição de cargas, tendo em vista que a modificação superficial não ocorre de forma homogênea.

Os gráficos 6d(ii) e 6e(ii) apresenta o decaimento de potencial em função do tempo de em seis pontos diferentes. O gráfico referente ao decaimento do potencial negativo do BOPP ilustra a vagarosa dissipação das cargas negativas. Em contrapartida, o perfil de decaimento de potencial para a superfície de BOPP oxidado apresenta um comportamento variável. A oxidação da superfície do polipropileno biorientado leva ao aumento do caráter hidrofílico da superfície, como já descrito anteriormente. Desta forma, a variação da umidade afeta diretamente os potenciais na superfície, tendo em vista que a mesma é capaz de adsorver ou desorver íons hidróxidos e íons hidrônio.

Gráfico 6 – (a) (i) Mapa de potencial da superfície de PTFE e (ii) decaimento do potencial do PTFE em função do tempo. (b) (i) Mapa de potencial da superfície de náilon e (ii) decaimento do potencial da superfície do náilon em função do tempo. (c) (i) Mapa de potencial da superfície de Kapton® e (ii) decaimento do potencial da superfície do Kapton® em função do tempo. (d) (i) Mapa de potencial da superfície de BOPP e (ii) decaimento do potencial da superfície do BOPP em função do tempo. (e) (i) Mapa de potencial da superfície de BOPP oxidado (ii) decaimento do potencial da superfície do BOPP oxidado em função do tempo.



5.2.3 Simulação de densidade de carga

A carga líquida de cada superfície triboeletrizada foi calculada somando as contribuições de todos os pixels dos respectivos mapas potenciais através do princípio de superposição descrito na seção 3.6. O cálculo de simulação de carga permite quantificar o número de espécies carregadas que são formadas após o processo de triboeletrização, sendo de grande importância para analisar a eficiência dos tribogeradores no processo de eletrização por contato bem como estabelecer comparações com as demais análises desenvolvidas a fim de aprimorar a eficiência dos protótipos. A Tabela 2 apresenta a carga total em termos de portadores de carga, carga líquida em Coulomb, carga líquida em mol e carga líquida em mol/L.

Tabela 2 – Carga total obtida para as superfícies triboeletrizadas.

Polímero	Carga total	Carga total (C)	Carga total (mol)
PTFE	$-1,22 \times 10^{11}$	$-1,96 \times 10^{-8}$	$-2,03 \times 10^{-13}$
Náilon	0	0	0
Kapton	$2,13 \times 10^{10}$	$3,42 \times 10^{-9}$	$3,54 \times 10^{-14}$
BOPP	$-3,02 \times 10^{10}$	$-4,8 \times 10^{-9}$	$-5,01 \times 10^{-14}$
BOPP(ox)	$2,91 \times 10^9$	$4,67 \times 10^{-10}$	$4,94 \times 10^{-15}$

Analisando o Gráfico 3(a)(i) juntamente aos dados apresentados na tabela acima, tem-se que as reações mecanoquímicas provenientes do contato/atrito entre as superfícies de PTFE e náilon ou PTFE e Kapton levam a formação de 10^{11} espécies carregadas negativamente sobre a superfície do PTFE, valor que equivale a $-1,96 \times 10^8$ C, cuja densidade de carga em mol por área do protótipo se encontra próxima a -2×10^{-13} mol. Em contrapartida, a triboeletrização da superfície do Kapton gera em torno de 10^{10} espécies positivamente carregadas, o que equivale a $3,42 \times 10^{-9}$ C, $3,54 \times 10^{-14}$ mol de espécies em 6 cm^2 de superfície. A densidade de carga gerada na superfície do náilon não foi medida devido a rápida dissipação das mesmas.

Ao triboeletrizar a superfície de BOPP a superfície de BOPP oxidado, reações mecanoquímicas levam a formação de aproximadamente uma média de 10^{10} espécies carregadas negativamente sobre uma área de 36 cm^2 sobre a superfície de BOPP. Em contrapartida, 10^9 espécies positivas são medidas na superfície do BOPP oxidado em média.

Temos, em coulomb, $-4,8 \times 10^{-9}$ C para a superfície de BOPP e $4,67 \times 10^{-10}$ C para a superfície oxidada, o que equivale a $-5,01 \times 10^{-14}$ e $4,94 \times 10^{-15}$ mol de espécies carregadas sobre a área de 36 cm^2 das respectivas superfícies. Embora o número de espécies carregadas sobre a superfície de BOPP e BOPP oxidado seja numericamente menor quando comparada a superfície de Kapton e de PTFE, a eficiência do primeiro tribogerador se mostrou maior. A dissipação das cargas positivas sobre a superfície oxidada do BOPP contribui para a diminuição da densidade de carga. Desta forma, o resultado obtido reforça a necessidade de aumentar a área de contato das superfícies de BOPP virgem e oxidado, através de modificações físicas, bem como controlar a condutividade da superfície de tal forma que, após a triboeletrização, a densidade de carga estática melhore significativamente e, por consequência, um acréscimo na eficiência do protótipo seja obtido.

6 CONCLUSÃO

A crescente demanda de novas fontes de energia a nível mundial impulsionou o desenvolvimento de tribogeradores como forma alternativa para alimentar sistemas que demandem baixa densidade de energia. Porém, os tribogeradores descritos na literatura demandam processos e materiais de alto custo, o que torna a sua aplicação em larga escala inviável. Neste trabalho, apresentamos três protótipos de tamanho 6x6 cm construído a partir de PTFE e náilon, PTFE e Kapton e BOPP e BOPP (ox). O primeiro protótipo apresentado gerou tensões próximas a 120 V. Após substituir náilon por Kapton, a tensão de saída do tribogerador aumentou em aproximadamente 50 V. Por fim, o tribogerador desenvolvido a partir de embalagens BOPP apresentou tensões próximas a 160 V. Em contrapartida, o tribogerador de BOPP e BOPP oxidado apresentou maior eficiência energética, obtendo uma densidade de potência próxima a 0,07 mW/m², sendo entre os três, o protótipo de maior custo-benefício, tendo em vista a possível utilização de embalagens recicláveis como fonte de BOPP. Os protótipos de PTFE e náilon e PTFE e Kapton apresentaram densidade de potência de ,026 mW/m² e 0,056 mW/m².

Os resultados apresentados neste trabalho mostram a viabilidade de construção de tribogeradores em larga escala a partir de materiais e processos de baixo custo, onde a eficiência dos dispositivos desenvolvidos é comparável aos descritos na literatura. Além disso, os resultados também apresentam a viabilidade de aplicação dos tribogeradores como captadores de energia a partir da conversão de energia mecânica em energia elétrica para futuro armazenamento, sendo aplicável em dispositivos que demandem baixa densidade energética, como painéis de LED, como apresentado a partir dos gráficos de carregamento de capacitor. Assim, os tribogeradores apresentados neste trabalho estão engajados no desenvolvimento de novas tecnologias que contribuam para o avanço de novas fontes de energia.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

A fim de aperfeiçoar o tribogerador desenvolvido a partir de PTFE e náilon, protótipos estão sendo desenvolvidos utilizando tecido de náilon e filme de PTFE com espessura próxima a 1 mm. A utilização de tecido de náilon e filme de PTFE como faces de um tribogerador aumenta a facilidade em aplicação desse dispositivo como eletrônicos vestíveis, tendo em vista a grande abundância da poliamida em diferentes peças de roupas, tais como jaquetas, meias e tênis. Além disso, a utilização de filme de PTFE aumenta a flexibilidade e diminui o gasto de material para a montagem de um tribogerador. Além de aperfeiçoar os tribogeradores através dos polímeros, a deposição de um metal condutor sobre as superfícies destes materiais substituindo a fita de cobre está sendo feita, de tal forma que ocorra uma melhora na condutividade das cargas induzidas bem como a facilitação do processo de manufatura dos tribogeradores.

Os tribogeradores de BOPP deverão ser aperfeiçoados de tal forma que os mesmo sejam construídos a partir embalagens de BOPP já utilizadas, tais como salgadinhos e bala, a fim de diminuir os custos e contribuir para a reciclagem de embalagens que hoje possuem pouco valor agregado. Tendo em vista a modificação da superfície de BOPP, outros tipos e modificação estão sendo estudados, tais como modificação elétrica por descarga corona e modificação física através do aumento da área de contato da superfície de polipropileno biorientado. Além de embalagens de BOPP, tribogeradores utilizando embalagens de café e embalagem longa vida estão sendo desenvolvidos, cujos resultados prévios obtidos se encontram na mesma faixa dos apresentados neste trabalho.

8 REFERÊNCIAS

- AJJI, A.; DUMOULIN, M. M. Biaxially Oriented Polypropylene (BOPP) processes. In: **Polypropylene**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 1999. p. 60-67.
- BAI, P. et al. Integrated multilayered triboelectric nanogenerator for harvesting biomechanical energy from human motions. **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 3713–3719, 2013.
- BAILEY, A. G. The charging of insulator surfaces. **Journal of Electrostatics**, v. 51–52, n. 1–4, p. 82–90, 2001.
- BURGO, T. A. L. et al. Triboelectricity: Macroscopic charge patterns formed by self-arraying ions on polymer surfaces. **Langmuir**, v. 28, n. 19, p. 7407–7416, 2012.
- BURGO, T. A. L.; BALESTRIN, L. B. S.; GALEMBECK, F. Corona charging and potential decay on oxidized polyethylene surfaces. **Polymer Degradation and Stability**, v. 104, n. 1, p. 11–17, 2014.
- BURGO, T. A. L.; GALEMBECK, F.; POLLACK, G. H. Where is water in the triboelectric series? **Journal of Electrostatics**, v. 80, p. 30–33, 2016.
- BURGO, T.A.L. **Triboeletrização de polímeros dielétricos**: mosaicos macroscópicos de carga e seus efeitos sobre as forças de atrito em interfaces. 2013. 123 p. Tese (Doutorado em Ciências) –Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.
- BURKARTER, E. et al. Superhydrophobic electrosprayed PTFE. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 1, p. 194–198, 2007.
- CARRAHER Jr, C. E. **Introduction to Polymer Chemistry**. 4. ed. New York: Taylor e Francis Group, 2017. p. 560.
- HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Materiais inorgânicos e nanotecnologia. In: **Química Inorgânica**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. p. 500.
- CLINT, J. H.; DUNSTAN, T. S. Acid-base components of solid surfaces and the triboelectric series. **Europhysics Letters**, v. 54, n. 3, p. 320–322, 2001.
- COEHN, A. Ueber ein Gesetz der Electricitätserregung. **Ann. Phys**, v. 300, n. 2, p. 217–232, 1898.
- DESSAUER J. H.; CLARK, A. E. Xerography and Related Processes. 1. ed. New York: Focal Press, 1965. p. 520.
- DIAZ, A. F.; FELIX-NAVARRO, R. M. A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: The influence of chemical structure and properties. **Journal of Electrostatics**, v. 62, n. 4, p. 277–290, 2004.

DUPONT. **Kapton**. Santa Maria, 2018. Disponível em <http://www2.dupont.com/Electrical_Solutions/pt_BR/segments_industry/needs_applications/it/kapton.html>. Acesso em: 12 nov. 2018.

FAN, F. R. et al. Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films. **Nano Letters**, v. 12, n. 6, p. 3109–3114, 2012.

FAN, F. R.; TIAN, Z. Q.; LIN WANG, Z. Flexible triboelectric generator. **Nano Energy**, v. 1, n. 2, p. 328–334, 2012.

GALEMBECK, F. et al. Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives. **RSC Adv.**, v. 4, n. 109, p. 64280–64298, 2014.

GALEMBECK, F.; BURGO, T. A. L. Tribogenerators. In: **Chemical Electrostatics**. 1. ed. Springer, 2017. cap. 11, p. 157-168.

GOODING, D. M.; KAUFMAN, G. K. Tribocharging and the Triboelectric Series. In: SCOTT, R. A. (ED). **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2014.

GRAAFF, R. J. VAN DE. A 15 000 000 Volt Electrostatic Generator. **Physical Review Journal**, v. 38, p.1-2, 1931.

HARB, A. Energy harvesting: State-of-the-art. **Renewable Energy**, v. 36, n. 10, p. 2641–2654, 2011.

HOU, T. C. et al. Triboelectric nanogenerator built inside shoe insole for harvesting walking energy. **Nano Energy**, v. 2, n. 5, p. 856–862, 2013.

HOWELLS, C. A. Piezoelectric energy harvesting. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 7, p. 1847–1850, 2009.

IVERSEN, P.; LACKS, D. J. A life of its own: The tenuous connection between Thales of Miletus and the study of electrostatic charging. **Journal of Electrostatics**, v. 70, n. 3, p. 309–311, 2012.

JOST, H. P. Tribology - Origin and future. **Wear**, v. 136, n. 1, p. 1–17, 1990.

JOST, H. Tribology: How a word was coined 40 years ago. **Tribology & lubrication technology**, n. March, p. 24–28, 2006. [45] L. B. Schein, J. Electrostat., 1999, 46, 29.

KAWAMOTO, H.; UMEZU, S. Development of electrostatic paper separation and feed mechanism. **Journal of Electrostatics**, v. 65, n. 7, p. 438–444, 2007.

KWOK, D. Y. Y.; NEUMANN, A. W. W. **Contact angle measurement and contact angle interpretation**. v. 81, p. 167-249, 1999.

LACKS, D. J.; MOHAN SANKARAN, R. Contact electrification of insulating materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 45, p. 1-15, 2011.

LEE, S. et al. Triboelectric nanogenerator for harvesting pendulum oscillation energy. **Nano Energy**, v. 2, n. 6, p. 1113–1120, 2013.

LI, H. Y. et al. Significant Enhancement of Triboelectric Charge Density by Fluorinated Surface Modification in Nanoscale for Converting Mechanical Energy. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 35, p. 5691–5697, 2015.

LIN, L. et al. Segmentally structured disk triboelectric nanogenerator for harvesting rotational mechanical energy. **Nano Letters**, v. 13, n. 6, p. 2916–2923, 2013.

LOWELL, J.; TRUSCOTT, W. S. Triboelectrification of identical insulators: II. Theory and further experiments. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 19, p. 1281–1298, 1986.

LUNGU, M. Electrical separation of plastic materials using the triboelectric effect. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 1, p. 69–75, 2004.

MAGIE, W.F Magnetism and electricity. In: *A Source Book in Physics*. 1. ed. Cambridge: Harvard University Press, 1963. p. 387.

MATERIAL, S. O.; YORK, N.; NW, A. The Mosaic of Surface Charge in in Contact Electrification. v. 308, n. 2011, 2012.

MENG, B. et al. A high performance triboelectric generator for harvesting low frequency ambient vibration energy. **Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)**, p. 346–349, 2014.

MENG, B. et al. Self-powered flexible printed circuit board with integrated triboelectric generator. **Nano Energy**, v. 2, n. 6, p. 1101–1106, 2013.

MIZES, H. A. et al. Direct observation of ion transfer in contact charging between a metal and a polymer Direct observation of ion transfer in contact charging between a metal and a polymer. v. 1597, n. 1990, 2012.

NORAS, M. A. Non-Contact Surface Charges/Voltage Measurements. **Trek Application Note**, n. 3001, p. 1-8, 2002.

OLENICK, R.P.; APOSTOL, T. M.; GOODSTEINS, D.L. **Beyond the Mechanical Universe: from Electricity to Modern Physics**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1986. p. 588.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741–1747, 1969.

PACKHAM, D. E. Surface energy, surface topography and adhesion. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 23, n. 6, p. 437–448, 2003.

PORTER, T. C. The X-rays produced by a Winshurt machine. **Nature**, v. 55, n. 1411, p. 30-32, 1896.

REZENDE, C. A. et al. Detection of charge distributions in insulator surfaces. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, n. 26, 2009.

RYU, H. et al. High-Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Solid Polymer Electrolytes with Asymmetric Pairing of Ions. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 17, p. 1–6, 2017.

SCHEIN, L. B. *Electrophotography and Development Physics*. 2. ed. Berlin: Springer, 1992. p. 384.

SCIFINDER. **References**. Santa Maria, 2018. Disponível em: <<https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

SHAW, P. E. Experiments on Tribo-Electricity. I. The Tribo-Electric Series. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 94, n. 656, p. 16–33, 1917.

SHIN, S. H. et al. Triboelectric charging sequence induced by surface functionalization as a method to fabricate high performance triboelectric generators. **ACS Nano**, v. 9, n. 4, p. 4621–4627, 2015.

SOARES, L. C. et al. A new mechanism for the electrostatic charge build-up and dissipation in dielectrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 2, p. 277–286, 2008.

TJALLING, J. Historical development of the newton-raphson. **SIAM Review**, v. 37, n. 4, p. 531–551, 1995.

WANG, H. et al. High performance triboelectric with aligned carbon nanotubes. p. 18489–18494, 2016.

WANG, S. et al. Freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators for harvesting energy from a moving object or human motion in contact and non-contact modes. **Advanced Materials**, v. 26, n. 18, p. 2818–2824, 2014.

WANG, S.; LIN, L.; WANG, Z. L. Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics. **Nano Letters**, v. 12, n. 12, p. 6339–6346, 2012.

WANG, Z. L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors – Principles, problems and perspectives. **Faraday Discuss.**, v. 176, p. 447–458, 2014.

WANG, Z. L.; CHEN, J.; LIN, L. Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, n. 8, p. 2250–2282, 2015.

WANG, Z. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. **Science**, v. 312, n. April, p. 242, 2006.

YANG, Y. et al. Single-electrode-based sliding triboelectric nanogenerator for self-powered displacement vector sensor system. **ACS Nano**, v. 7, n. 8, p. 7342–7351, 2013.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (EDS). *Surface Sciences*. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. cap 10, p. 3-34.

YUN, B. K. et al. Base-treated polydimethylsiloxane surfaces as enhanced triboelectric nanogenerators. **Nano Energy**, v. 15, p. 523–529, 2015.

ZHU, G. et al. Linear-grating triboelectric generator based on sliding electrification. **Nano Letters**, v. 13, n. 5, p. 2282–2289, 2013.