

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**FERNANDA VIEIRA BARASUOL**

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOESTRUTURAS DE CARBONO VISANDO APLICAÇÃO COMO GERADORES TRIBOELÉTRICOS**

**Bagé  
2021**

**FERNANDA VIEIRA BARASUOL**

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOESTRUTURAS DE CARBONO VISANDO APLICAÇÃO COMO GERADORES TRIBOELÉTRICOS**

Documento apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carolina Ferreira de Matos Jauris

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

B225n Barasuol, Fernanda Vieira

Nanocompósitos de borracha natural e nanoestruturas  
de carbono visando aplicação como geradores  
triboelétricos / Fernanda Vieira Barasuol.  
113 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do  
Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,  
2021.

"Orientação: Carolina Ferreira de Matos Jauris".

1. Nanocompósito. 2. Látex de borracha natural. 3.  
Nanoestruturas de carbono. 4. Tribogeradores  
nanoestruturados. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**FERNANDA VIEIRA BARASUOL**

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOESTRUTURAS DE CARBONO VISANDO  
APLICAÇÃO COMO GERADORES TRIBOELÉTRICOS**

Documento apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 26 de fevereiro de 2021.

Banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carolina Ferreira de Matos Jauris

Orientadora

UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

UFPR

---

Prof. Dr. Flavio André Pavan

UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/04/2021, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/04/2021, às 18:51, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Aldo José Gorgatti Zarbin, Usuário Externo**, em 12/04/2021, às 18:57, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0501462** e o código CRC **961A4713**.

Dedico este trabalho à minha filha

Manuela

## Agradecimentos

A Deus.

À Prof. Dr.<sup>a</sup> Carolina Jauris pela incansável orientação deste trabalho. Sempre disposta a ajudar, contribuindo com todo conhecimento necessário sem deixar de cobrar nas horas certas o meu empenho e dedicação. Exemplo de orientadora, profissional e pessoa ímpar. Obrigada por fazer parte da minha vida e desta caminhada.

Ao Prof. Dr. Thiago Burgo pela valiosa contribuição no desenvolvimento desta pesquisa, em especial no entendimento e desenvolvimento dos dispositivos tribogeradores, sempre disposto a auxiliar quando necessário.

Aos professores Drs. André Felkl, Gabriela Rosa, André Gündel, Sabrina Neves e Caroline Moraes pela acolhida e conhecimento transmitido durante as aulas no Mestrado. Aos professores Drs. Wladimir Flores, Flavio Pavan, Alexandre Galio e Eduardo Ceretta, que além das aulas ainda possibilitaram e acompanharam o desenvolvimento de amostras, medidas mecânicas e espectroscopia Raman nos laboratórios da UNIPAMPA Campus Bagé, proporcionando todo suporte e orientação necessária.

A todos os colegas de curso do PPCEM que tornaram essa trajetória mais leve e divertida - Alaor, Jean, Ígor, Camilas, Rogério, Carliana, Íris, Luiza, Nilton. Valeska e Dani, obrigada pelo auxílio constante e palavras de amizade nas horas certas.

Ao meu amado grupo de pesquisa – GQMate - UNIPAMPA Caçapava do Sul: Mayara, Paulo, Gabriele, Marcos, Cristiano, Anas. Vocês são pessoas incríveis que eu tenho o prazer de chamar de amigos. O que aprendi com cada um de vocês vou levar para sempre no meu coração.

Aos técnicos de laboratório da UNIPAMPA Caçapava do Sul.

À equipe do laboratório do Prof. Dr. Thiago Burgo – UFSM – em especial a Kelly Moreira, pela valiosa contribuição, auxílio e discussão na construção dos protótipos dos dispositivos. És muito especial.

À URCAMP - Cursos de Arquitetura e Urbanismo, Engenharia Civil e Agronomia - e a todos os colegas por sempre estarem ao meu lado, apoiando e incentivando em todos os momentos desta trajetória.

À Prof. Graciela do curso de Química – URCAMP – pelos ensinamentos em espectroscopia.

À UNIPAMPA Campus Bagé e Caçapava do Sul.

Ao grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (UFPR), especialmente ao professor Dr. Aldo Zarbin, pela disponibilização dos equipamentos para a realização das microscopias de força atômica e de varredura e espectros FTIR das amostras.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos membros da banca de qualificação: Professores Dr<sup>s</sup>. Alexandre Galio e Eduardo Ceretta, e aos membros da banca de defesa: Professores Dr<sup>s</sup>. Aldo Zarbin e Flávio Pavan pela disponibilidade e aceite em contribuir com esta pesquisa.

À minha família, base de tudo: Mãe e Pai. Aos meus irmãos Felipe, Matheus, Isa, Carlinha e demais familiares, obrigada por tanto! Sem vocês nada disso seria possível. Aloisio e Amanda, obrigada pelo amor e apoio integral em todo esse tempo. Manuela, filha: És a luz da minha vida.

## RESUMO

O trabalho apresenta a preparação e caracterização de nanocompósitos através da combinação do látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono: nanotubos de carbono (NTC), óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanografite (Nanog), assim como a produção de geradores triboelétricos nanoestruturados (TENG's) a partir destes nanocompósitos. A dispersão das nanoestruturas foi realizada com o auxílio do surfactante brometo de cetiltrimetilânionio (CTAB), e ainda foi estudado o papel do óxido de grafeno (GO) como surfactante nos nanocompósitos com NTC. Os nanocompósitos foram desenvolvidos utilizando a tecnologia do látex. As caracterizações foram realizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) em diferentes modos: topografia, contraste de fase e eletrostático, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman. As propriedades mecânicas foram analisadas por ensaios de tensão-deformação. As imagens de microscopias (MEV e AFM), indicam boa distribuição e adesão das nanoestruturas no polímero, assim como a constituição de uma rede interconectada das nanoestruturas na matriz. As espectroscopias evidenciaram que a incorporação das nanoestruturas não provoca alterações estruturais significativas na matriz. Em relação às propriedades mecânicas, o GO usado como surfactante desempenha um papel fundamental na melhora dessa propriedade. Foram preparados vários dispositivos tribogeradores através da combinação de pares das diferentes amostras. Quanto às análises triboelétricas, pode-se observar que na maioria das amostras os resultados de carregamento do capacitor foram muito bons comparados aos maiores resultados descritos na literatura. Nos mapeamentos de potencial eletrostático foi possível identificar as cargas negativas predominantes em uma das amostras - 2NRNTC - após atrito com a matriz NRPURA e NRCTAB, ambas carregadas positivamente após atrito, assim como nas microscopias de força eletrostática foi possível observar que o potencial elétrico aumenta na amostra de 2NRNTC em relação à matriz. Foi realizado o teste em um dos dispositivos que possibilitou acender uma linha de LEDs de baixa potência.

Palavras-chave: Nanocompósito. Látex de borracha natural. Nanoestruturas de carbono. Tribogeradores nanoestruturados.

## ABSTRACT

The work presents the preparation and characterization of nanocomposites through the combination of natural rubber latex and carbon nanostructures: carbon nanotubes (NTC), reduced graphene oxide (rGO) and nanographite (Nanog), as well as the production of nanostructured triboelectric generators (TENG's) from these nanocomposites. The nanostructures were dispersed with the aid of cetyltrimethylammonium bromide surfactant (CTAB), and the role of graphene oxide (GO) as a surfactant in nanocomposites with NTC was also studied. Nanocomposites were developed using latex technology. The characterizations were performed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) in different modes: topography, phase and electrostatic contrast, infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The mechanical properties were analyzed by stress-strain tests. The microscopic images (SEM and AFM), indicate good distribution and adhesion of the nanostructures in the polymer, as well as the constitution of an interconnected network of the nanostructures in the matrix. Spectroscopies showed that the incorporation of nanostructures does not cause significant structural changes in the matrix. Regarding the mechanical properties, the GO used as a surfactant plays a fundamental role in improving this property. Various tribogenerator devices were prepared by combining pairs of the different samples. As for the triboelectric analyzes, it can be seen that in most samples the results of the capacitor charging were very good compared to the greater results described in the literature. In the mapping of electrostatic potential it was possible to identify the negative charges predominant in one of the samples - 2NRNTC - after friction with the NRPURA and NRCTAB matrix, both positively charged after friction, as well as in electrostatic force microscopy it was possible to observe that the electrical potential increases in 2NRNTC sample in relation to the matrix. The test was carried out on one of the devices that made it possible to light a line of low-power LEDs.

Keywords: Nanocomposite. Natural rubber latex. Carbon nanostructures. Nanostructured tribogenerators.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alótropos do carbono.....	22
Figura 2 - Estrutura do grafeno .....	23
Figura 3 - Óxido de Grafeno.....	25
Figura 4 - Imagens de microscopia de transmissão em alta resolução mostrando a folha de óxido de grafeno reduzido (rGO). .....	26
Figura 5 - Estrutura do grafite.....	26
Figura 6 - Nanotubo de carbono de parede simples. ....	27
Figura 7 - Estrutura química do polímero que compõe a borracha natural, poli (cis-1,4-isopreno). ....	30
Figura 8 - Esquema de um surfactante catiônico. ....	34
Figura 9 - Esquema do surfactante interagindo com o nanotubo de carbono. ....	34
Figura 10 - Energia cinética através do tráfego das pessoas.....	36
Figura 11 - Série triboelétrica (com inclusão da borracha natural). ....	38
Figura 12 - Contato de polímeros isolantes.....	39
Figura 13 - Funcionamento do TENG.....	41
Figura 14 - Ilustração esquemática da estrutura de um gerador integrado no processo de flexão e liberação e testes elétricos. ....	42
Figura 15 - Nanogerador triboelétrico.....	42
Figura 16 - Esquema do P-TENG. ....	43
Figura 17 - Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono utilizados no trabalho.....	45
Figura 18 - Imagens de Microscopia eletrônica de varredura do nanografite utilizado no trabalho. ....	46
Figura 19 - Processo de preparação dos nanocompósitos entre distintas nanoestruturas de carbono e látex de borracha natural. ....	49
Figura 20 - Esquema de montagem dos tribogeradores. ....	51
Figura 21 - Tribogerador construído com 2NRNTC <sub>x</sub> NRCTAB. ....	52
Figura 22 - Primeiras amostras obtidas.....	58
Figura 23 - Amostra 2NRNTCGO pronta depositada em papel filtro.....	59
Figura 24 - Primeiras amostras dos filmes depositados em papel filtro após otimização do processo.....	60

Figura 25 - Imagens de microscopia óptica dos nanocompósitos depositados em papel filtro.....	61
Figura 26 - Imagens de MEV da superfície da amostra de borracha natural pura fraturada em N2 líquido.....	63
Figura 27 - Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRrGO fraturada em N2 líquido.....	64
Figura 28 - Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 2NRrGO fraturada em N2 líquido.....	65
Figura 29 - Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRNanog fraturada em N2 líquido.....	66
Figura 30 - Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRNTC fraturada em N2 líquido.....	67
Figura 31 - Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRNTCGO fraturada em N2 líquido.....	68
Figura 32 - Imagens de AFM da borracha pura.....	70
Figura 33 - Imagens de AFM do filme de látex de borracha contendo o surfactante CTAB.....	71
Figura 34 - Imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRrGO.....	72
Figura 35 - Imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRNanog.....	73
Figura 36 - Imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRNTC.....	75
Figura 37 - Imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRNTCGO.....	76
Figura 38 - Espectros FTIR da borracha natural e dos nanocompósitos.....	77
Figura 39 - Espectros Raman da borracha natural e dos nanocompósitos.....	79
Figura 40 - Espectros Raman da borracha natural e dos nanocompósitos com rGO. ....	82
Figura 41 - Módulos de elasticidade obtidos nas análises mecânicas da borracha natural com CTAB e dos nanocompósitos. ....	83
Figura 42 - Valores máximos de tensões obtidas em circuito aberto a cada ciclo de pressão-relaxação.....	85
Figura 43 - Tensões obtidas no carregamento do capacitor de 1 $\mu$ F no tempo de 120s.....	87
Figura 44 - Tensões máximas obtidas no carregamento do capacitor de 1 $\mu$ F no tempo de 120s nos tribogeradores 2NRNTC $\times$ NRCTAB, 0,1NRNTC $\times$ NRCTAB e 2NRNTC $\times$ NRPURO .....	88

Figura 45 - Valores de corrente a cada ciclo de pressão-relaxação dos tribogeradores. ....	89
Figura 46 - Imagem fotográfica mostrando Linha de LEDs acesos utilizando o protótipo 2NRNTC×NRCTAB .....	89
Figura 47 - Mapa de potencial eletrostático da amostra de NRPURA em (a) modo não eletrizado e (b) modo eletrizado com a amostra 2NRNTC .....	91
Figura 48 - Mapa de potencial eletrostático da amostra de NRCTAB em (a) modo não eletrizado e (b) modo eletrizado com a amostra 2NRNTC .....	91
Figura 49 - Mapa de potencial eletrostático da amostra de 2NRNTC em (a) modo não eletrizado e (b) modo eletrizado com a matriz NRCTAB .....	92
Figura 50 - Imagem de microscopia de força atômica da amostra NRPURA nos modos de (a) topografia e (b) amplitude elétrica (EFM). ....	93
Figura 51 - Imagem de microscopia de força atômica da amostra: NRCTAB nos modos de (a) topografia e (b) amplitude elétrica. ....	94
Figura 52 - Imagem de microscopia de força atômica da amostra 2NRNTC nos modos de (a) topografia e (b) amplitude elétrica. ....	95
Figura 53 - Proposta de mecanismo para o tribogerador. ....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média de um látex estabilizado com amônia e centrifugado.....	30
Tabela 2 - Quantidades de cada material utilizado na preparação das amostras..	50
Tabela 3 - Bandas encontradas e atribuições das bandas de absorção no FTIR da borracha natural pura. ....	78
Tabela 4 - Bandas encontradas e atribuições das bandas de absorção Raman na amostra de borracha natural pura. ....	80

## LISTA DE SIGLAS

- AFM** - *atomic force microscopy* (microscopia de força atômica)
- CTAB** - *cetyltrimethylammonium bromide* (brometo de cetiltrimetilamônio)
- DMA** - *dynamic mechanical analysis* (análises dinâmico mecânicas)
- E** - módulo de elasticidade
- EFM** - *electrostatic force microscopy* (microscopia de força eletrostática)
- FTIR** - *Fourier-transform infrared spectroscopy* (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (
- GO** - óxido de grafeno
- Gr-O** - óxido de grafite
- MET** - microscopia eletrônica de transmissão
- MEV** - microscopia eletrônica de varredura
- MWCNT** - *multi-wall carbon nanotubes* (nanotubos de carbono com paredes múltiplas)
- NR** – *natural rubber* (borracha natural)
- NRCTAB** - amostra controle com látex de borracha natural e o surfactante CTAB
- NRNanog** - nanocompósitos de borracha natural com nanografite/CTAB
- NRNTC** - nanocompósitos de borracha natural com nanotubos de carbono/CTAB
- NRNTCGO** - nanocompósitos formados por borracha natural e nanotubos de carbono utilizando óxido de grafeno como surfactante
- NRrGO** - nanocompósitos formados por borracha natural e óxido de grafeno reduzido/CTAB
- NTC** - nanotubos de carbono
- rGO** - óxido de grafeno reduzido
- Sa** - rugosidade média
- TGA** - *thermogravimetric analysis* (análises termogravimétricas)
- TENG** - *triboelectric nanogenerator* (geradores triboelétricos nanoestruturados)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 Objetivo geral .....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
2.3 Justificativa.....	21
<b>3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
3.1 Nanomateriais de carbono .....	22
3.2 Nanocompósitos .....	28
3.2.1 Látex de Borracha Natural .....	29
3.2.2 Nanocompósitos desenvolvidos com látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono .....	31
3.3 Surfactantes.....	33
3.4 Energia limpa e fontes sustentáveis .....	35
3.5 Eletricidade Estática: Conceito e Aplicações.....	36
3.6 Geradores Triboelétricos.....	40
<b>4 EXPERIMENTAL</b> .....	<b>45</b>
4.1 Nanomateriais de Carbono.....	45
4.1.1 Nanotubos de carbono (NTC) e nanografite .....	45
4.1.2 Síntese do Óxido de Grafite .....	46
4.1.3 Síntese do Óxido de Grafeno (GO) .....	46
4.1.4 Síntese do Óxido de grafeno reduzido (rGO) .....	47
4.2 Dispersão das nanoestruturas.....	47
4.3 Estudo do efeito do surfactante .....	47
4.4 Desenvolvimento dos nanocompósitos de látex de borracha natural com nanoestruturas de carbono .....	48

4.5 Construção dos dispositivos tribogeradores .....	51
5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	53
5.1 Titulação Potenciométrica do Óxido de Grafeno.....	53
5.2 Microscopia Óptica .....	53
5.3 Microscopia de força atômica .....	53
5.3.1 Imagens de topografia e Contraste de Fase .....	53
5.3.2 Microscopia de força elétrica (EFM) .....	54
5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	54
5.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	54
5.6 Espectroscopia Raman.....	55
5.7 Análises mecânicas .....	55
5.8 Propriedades triboelétricas .....	55
5.8.1 Ciclo de Pressão – Relaxação.....	55
5.8.2 Mapeamento de potencial eletrostático – Método de Kelvin.....	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
6.1 Titulação potenciométrica.....	57
6.2 Caracterização das nanoestruturas .....	57
6.2.1 Preparo dos Nanocompósitos: Otimização de processo .....	57
6.2.2 Morfologia .....	59
6.3 Microscopia Ótica.....	60
6.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	62
6.5 Microscopia de força atômica .....	69
6.5.1 Imagens de topografia e Contraste de Fase .....	69
6.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	77
6.7 Espectroscopia Raman .....	79
6.8 Propriedades Mecânicas .....	82

<b>6.9 Aplicação dos nanomateriais como dispositivos tribogeradores nanoestruturados (TENGs) .....</b>	<b>84</b>
<b>6.10 Mapeamento de potencial eletrostático – Método de Kelvin.....</b>	<b>90</b>
<b>6.11 Microscopia de força eletrostática (EFM) .....</b>	<b>92</b>
<b>CONCLUSÕES PARCIAIS .....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>114</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento do desequilíbrio econômico e ambiental no mundo, é evidente a necessidade da adoção de fontes de energias renováveis como complementação da matriz energética (DE MOURA SILVA *et al.*, 2020), sendo um dos desafios da população mundial a busca por alternativas que visem a autossuficiência na obtenção da energia elétrica (PACHECO, 2006). De acordo com Padhan *et al.* (2020), pela associação do consumo de energia renovável com a globalização, este consumo é impulsionador do crescimento econômico nos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE). Segundo o autor, a participação das energias renováveis na totalidade da matriz energética subiu consideravelmente, sendo de 3,1% nos anos 1990 a 35,7% no ano de 2018, sendo a solar a energia renovável de maior participação.

Os combustíveis fósseis estão esgotando suas reservas acessíveis e as fontes de energia não renováveis não acompanham o aumento da demanda energética. O grande desafio é a obtenção dessa energia sem prejudicar a qualidade de vida das próximas gerações, evitando ao máximo a degradação do meio ambiente (PIQUEIRA; BRUNORO, 2019).

O desenvolvimento de materiais que possibilitem avançar estratégias sustentáveis para a obtenção de energia é de caráter primordial. A área da nanotecnologia oferece inúmeras novidades e capacidades de aplicações (THOMAS; STEPHEN, 2010), sendo evidente a importância do conhecimento das propriedades inerentes aos materiais na escala nanométrica, conceito este a ser aprofundado no decorrer deste trabalho.

Uma das possibilidades é a utilização de nanocompósitos poliméricos. Através da tecnologia do látex (YU, 2007; MATOS *et al.*, 2017) por exemplo, onde as nanoestruturas já previamente dispersas são adicionadas ao látex de borracha natural é possível obter algumas vantagens como baixo custo, escalabilidade e facilidade de produção. A adição de nanoestruturas como reforços em polímeros possibilita a formação de nanocompósitos com propriedades interessantes. Entre as propriedades mais importantes para um bom desempenho de nanocompósitos poliméricos para aplicações em indústrias de eletrônicos, sensores, energia, entre outras, estão as propriedades mecânicas e elétricas (LI *et al.*, 2019).

Atividades humanas são capazes de produzir energia, sendo ela, por muitas vezes desperdiçada. Estudos a respeito têm ganhado destaque nas pesquisas sobre geração de energia limpa. Já há alguns anos, a pesquisa de Starner (1996) mostrou um estudo do aproveitamento da energia gerada pelo movimento humano, analisando diversos aspectos. O movimento de caminhada, por exemplo, apresentou uma quantidade significativa de energia para a alimentação de alguns dispositivos ligados ao corpo, utilizando a piezoelectricidade.

Nesse sentido, uma alternativa para a captação de energia de atividades humanas é a utilização de tribogeradores (ZHU, 2013). Estes dispositivos consistem em produzir energia elétrica a partir da eletricidade estática, através do atrito entre superfícies de diferentes materiais (ASSIS, 2010). Atualmente algumas desvantagens do desenvolvimento de tribogeradores são a utilização de materiais e preparações onerosos. Alternativas já vêm sendo estudadas para a construção destes dispositivos utilizando materiais de baixo custo, sustentáveis e adaptáveis para produção em larga escala (FAN *et al.*, 2012; MOREIRA, 2018). Rocha *et al.* (2009) em sua pesquisa utilizaram materiais piezoelétricos associados a geradores eletrostáticos para a captação da energia humana, utilizando materiais poliméricos pelo custo reduzido, flexibilidade e fácil adaptação, onde o material foi acoplado na sola de sapatos.

Dentro desse contexto e tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de novos materiais que sejam alternativas sustentáveis, esta pesquisa destina-se à síntese e caracterização de nanocompósitos de látex de borracha natural reforçado pelas seguintes nanoestruturas de carbono: nanotubos (NTC), óxido de grafeno reduzido e nanografite, e sua possível aplicação como geradores triboelétricos nanoestruturados, visando ser uma alternativa econômica e de fácil obtenção para serem utilizados em dispositivos de captação e posterior armazenamento de energia limpa, assim contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal preparar e caracterizar nanocompósitos de látex de borracha natural com distintas nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono, óxido de grafeno reduzido e nanografite), utilizando rotas ambientalmente amigáveis, bem como a aplicação desses nanomateriais no desenvolvimento de dispositivos tribogeradores de eletricidade.

### 2.2 Objetivos específicos

- Realizar a otimização da condição experimental de preparo dos nanocompósitos entre o látex de borracha natural e as distintas nanoestruturas de carbono: nanotubos, óxido de grafeno reduzido e nanografite;
- Avaliar o melhor substrato de papel para deposição dos filmes de nanocompósitos;
- Caracterizar as amostras por técnicas de microscopia como Microscopia Ótica, Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Força Eletrostática (EFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e por técnicas espectroscópicas como Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) visando avaliar a homogeneidade dos nanocompósitos e compreender a interação entre os nanomateriais e a matriz de polímero; avaliar as propriedades mecânicas e elétricas dos nanocompósitos;
- Avaliar a aplicabilidade dos materiais desenvolvidos como geradores triboelétricos através da construção de protótipos e análises de medidas elétricas, como medidas de tensão por ciclo de pressão-relaxação;
- Realizar o mapeamento de potencial eletrostático pelo Método de Kelvin.
- Testar o acionamento de lâmpadas LED de baixa potência.

### 2.3 Justificativa

Dispositivos para a captação de energia (do inglês, *Energy harvesting*), são capazes de prover energia de baixa potência, tais como eletrônicos vestíveis, por exemplo. Dentre esses dispositivos destacam-se os tribogeradores, que são dispositivos que usam a eletricidade estática para produzir ou estocar eletricidade. Um dos principais empecilhos no desenvolvimento desses dispositivos é que esses tribogeradores ainda apresentam um custo alto de produção, principalmente associados aos materiais empregados na fabricação e\ou a necessidade de se depositar um filme metálico na sua superfície.

Nesse contexto, a utilização de nanocompósitos poliméricos construídos com nanoestruturas de carbono pode ser uma alternativa, simples e menos onerosa. Dentro dessas circunstâncias essa dissertação envolve, de forma inovadora, o uso desse tipo de nanocompósito, especificamente utilizando uma matriz de látex de borracha natural e distintas nanoestruturas de carbono para a construção desses dispositivos, empregando rotas ambientalmente mais amigáveis, utilizando água como único solvente, com propriedades elétricas e mecânicas interessantes, de maneira que esses materiais possam apresentar eficiência para aplicações em vários sistemas. A principal vantagem do estudo de tribogeradores baseados em nossos materiais encontra-se no fato de apresentar baixo custo e ser totalmente escalonável.

### 3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

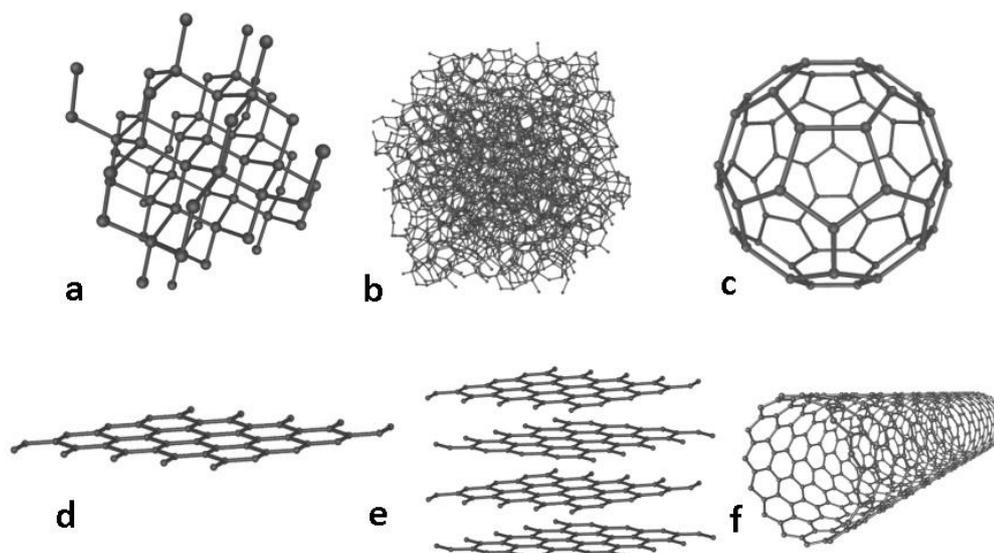
#### 3.1 Nanomateriais de carbono

O carbono é um elemento estratégico para o desenvolvimento do país, apresenta alótropos com características diferenciadas e perspectivas de aplicações interessantes. Particularmente os nanomateriais de carbono são de extrema relevância quando se trata de inovações no campo tecnológico, industrial, geração de energia, entre outros (ZARBIN; ORTH, 2019).

Entre os nanomateriais de carbono que possuem propriedades diferenciadas encontram-se o grafeno, o fulereno e os nanotubos (NTC). As propriedades físicas, químicas ou eletrônicas dos nanomateriais de carbono estão diretamente relacionadas a sua estrutura, bem como ao seu estado de hibridização (MAUTER; ELIMELECH, 2008).

Os átomos de carbono se unem de diversas maneiras, formando estruturas alotrópicas com características diferenciadas (PAUL *et al.*, 2019). A utilização das nanoestruturas de carbono é uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais com diversas possibilidades de aplicação. Na Figura 1 pode-se observar o esquema das diferentes estruturas alotrópicas do carbono.

Figura 1 : Alótropos do carbono. a) diamante; b) carbono amorfo; c) fulereno d) grafeno; e) grafite; f) nanotubo de carbono de parede simples.



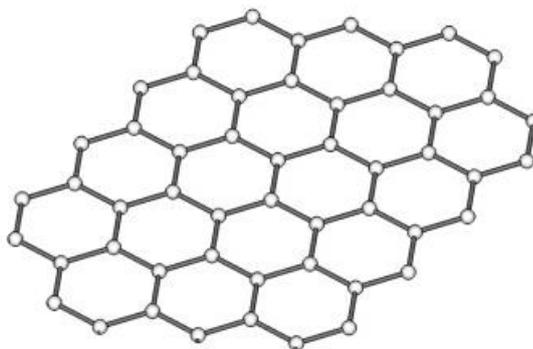
Fonte: Adaptado de Muehlmann (2020).

Uma das estruturas cristalográficas do carbono é o diamante (Figura 1a). Em sua estrutura, o átomo de carbono é ligado a quatro outros átomos, formando um arranjo tetraédrico, através de ligações covalentes entre carbonos com hibridização  $sp^3$  (DRESSELHAUS, 1996). Já o carbono amorfo (Figura 1b) é caracterizado por sua estrutura não ser cristalina, ou seja, não apresenta um ordenamento a longa distância (SHACKELFORD, 2008).

Os fulerenos (Figura 1c) são os alótropos do carbono os quais correspondem a moléculas de dimensões nanométricas, esferoidais e com hibridização do tipo  $sp^2$ . Dentre eles o Buckminsterfulereno  $C_{60}$  é o mais conhecido. A descoberta dos fulerenos rendeu o prêmio Nobel de Química aos Professores Robert F. Curl Jr, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). O fulereno possui uma estrutura de gaiola fechada, a qual consiste em um número de átomos de carbono tri-coordenado a outros carbonos, sem átomos de hidrogênio, formando uma estrutura esférica semelhante a uma bola de futebol (POWEL *et al.*, 2002).

O grafite (Figura 1e), outro alótropo do carbono, consiste em um material em camadas em que folhas infinitas de redes hexagonais de carbono com hibridização  $sp^2$  são empilhadas através de interação de Van der Waals entre as camadas. Cada folha bidimensional (2D) é chamada grafeno (Figura 2) (ENOKI *et al.*, 2019). Sua estrutura é cristalina e hexagonal, com formato de “favo de mel”. De acordo com Novoselov e Geim (2010), podemos nomear o grafeno como sendo uma camada de átomos de carbono plana e bidimensional. É o bloco básico para a formação de fulerenos, nanotubos e grafite.

Figura 2: Estrutura do grafeno.



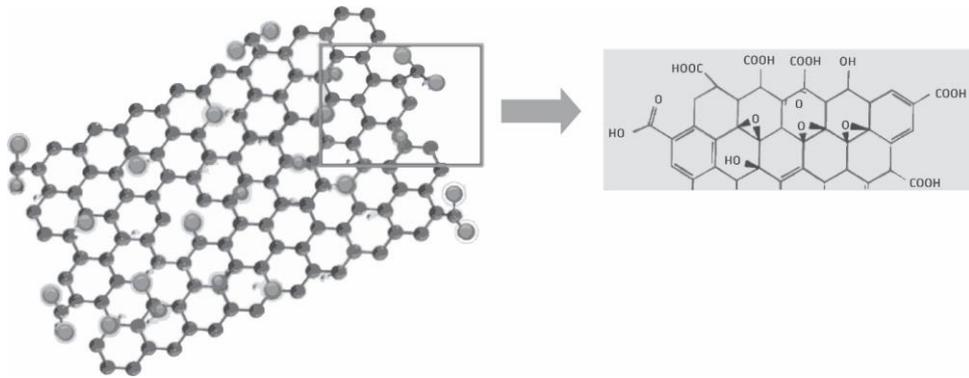
Fonte: Autora (2019)

O grafeno possui hibridização do tipo  $sp^2$ . A estrutura única do grafeno gera propriedades interessantes como alta resistência mecânica (ZICA, 2013) – maior que a do aço, condutividade térmica superior à do cobre (MENDONÇA, 2017), grande área superficial, baixa densidade (SEGUNDO; VILAR, 2016) e ótima condutividade elétrica (ZICA, 2013; MENDONÇA, 2017). Possuindo apenas um átomo de espessura, o grafeno é muito flexível (ANTONIO NETO; GEIM, 2012). Sendo impermeável a gases, com alta transmitância ótica entre outras características (MATOS, 2015), este material desperta interesses nas áreas da tecnologia por essa série de propriedades (COSTA, 2014).

Algumas rotas conhecidas para a aquisição do material são a deposição química de vapor (BROWNSON, 2012), esfoliação e clivagem mecânica do grafite (NOVOSELOV; GEIM, 2010), redução química do óxido de grafeno (MEHL *et al.*, 2014), e mais ultimamente a síntese total de grafeno, partindo de precursores moleculares como o benzeno (LOPES *et al.*, 2018). Rotas sintéticas para a obtenção do grafeno continuam sendo estudadas em muitos trabalhos, visando principalmente a obtenção de rotas cada vez mais eficientes em qualidade da folha e quantidade de material obtido (DIAS, 2020). Zarbin e Oliveira (2013) apontam várias aplicações de nanotubos de carbono e grafeno, destacando-se o emprego em materiais compósitos, como em polímeros. Ainda, nanotubos de carbono e grafeno são utilizados no desenvolvimento de sistema de armazenamento de energia, como compósitos em supercapacitores (XU *et al.*, 2020).

Um derivado do grafeno muito interessante é o óxido de grafeno (Figura 3), que consiste no produto da esfoliação química do grafite (MATOS, 2015). Os grupos funcionais de oxigênio do óxido de grafeno aumentam sua hidrofiliidade. Ele pode ser esfoliado em muitos solventes e dispersa especialmente bem na água (ZHU *et al.*, 2010). É anfifílico, com bordas hidrofílicas e um plano basal predominantemente hidrofóbico. O GO possui grupos hidroxila e epóxi no plano basal e grupos e carboxílicos nas bordas da folha, o que favorece a compatibilidade e melhor adesão interfacial com os mais diferentes polímeros (BOKOBSA, 2017). Sua anfifilicidade pode ser ajustada pelo pH. Também pode ser utilizado como um agente dispersante para processar materiais como grafite e nanotubos de carbono em água, agindo como surfactante (KIM *et al.*, 2010).

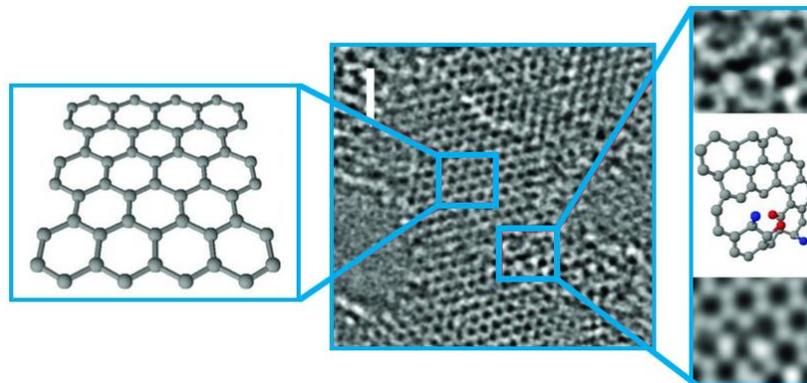
Figura 3: Óxido de Grafeno.



Fonte: Adaptado de Matos (2015)

Com a redução do óxido de grafeno pode-se obter o óxido de grafeno reduzido (rGO). Devido ao processo de redução química, o rGO apresenta defeitos e impurezas, o que não ocorre na estrutura do grafeno de alta cristalinidade. Alguns dos defeitos pontuais encontrados no rGO são: *i)* defeitos do tipo *Stone-Wales* – formando alguns anéis não-hexagonais, como pentágonos e heptágonos; vacâncias, presença de átomos estranhos ou impurezas substitucionais; *ii)* defeitos unidimensionais como deslocamentos e defeitos de borda, assim como a existência de grupos funcionais remanescentes do processo de síntese do óxido de grafeno reduzido. Esses defeitos têm influência em diversas propriedades do material, como as mecânicas e eletrônicas (BANHART; KOTAKOSKI; KRASHENINNIKOV, 2011). Abaixo na Figura 4 alguns desses defeitos na estrutura do óxido de grafeno reduzido são ilustrados. Na imagem pode-se observar a região cristalina (à esquerda) e região com defeitos (à direita).

Figura 4: Imagens de microscopia de transmissão em alta resolução mostrando a folha de óxido de grafeno reduzido (rGO).

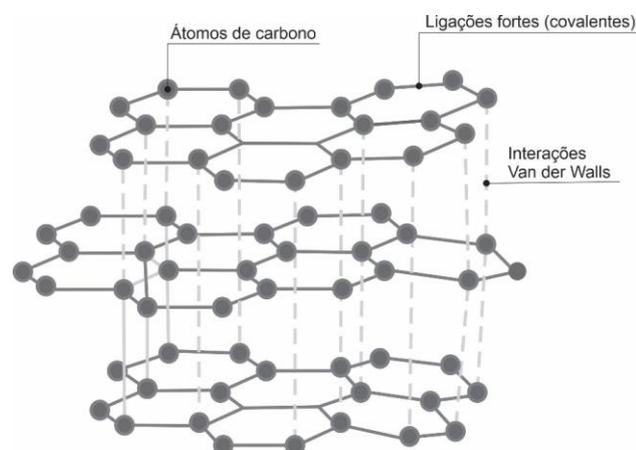


Fonte: Adaptado de Erickson *et al.* (2010)

O grafite (Figura 5) possui uma estrutura lamelar onde em cada camada os átomos se dispõem de maneira hexagonal, ligados covalentemente com hibridização  $sp^2$  (THOMAS; STEPHEN, 2010; LOBO *et al.*, 2008), conforme mencionado. Essas camadas (grafeno) são paralelas e empilhadas, mantidas juntas por forças fracas de Van der Waals, distanciando-se uns dos outros por  $1,42 \text{ \AA}$  e com distância interplanar de  $3,35 \text{ \AA}$  (MATOS, 2011), formando arranjo hexagonal (BOKBOSA, 2017).

As propriedades do grafite vão desde a alta condutividade elétrica e térmica, resistência a corrosão, maciez e aplicação em diversas situações, sendo em algumas delas como aditivos em polímeros, como retardante de chamas ou para aumento da condutividade (ZARBIN; ORTH, 2019).

Figura 5: Estrutura do grafite.



Fonte: Autora (2020)

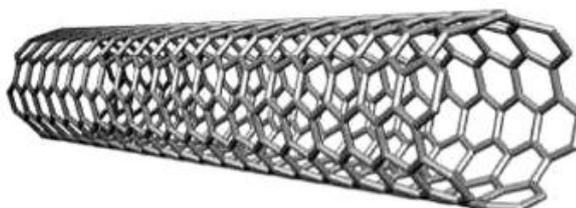
Já o nanografite muitas vezes denominado nanoplacas de grafite; nanofolhas de grafite e nanoflocos de grafite; são materiais de grafite 2D tendo uma espessura e/ou dimensão lateral inferior a 100 nm. Em geral, é um grafite que possui um empilhamento de menos camadas de grafeno, tendo uma distância maior entre as folhas (BIANCO, 2013), sendo muito empregado em nanocompósitos.

Os nanotubos de carbono (NTCs) - Figura 6 - são estruturas tubulares com diâmetro na faixa dos nanômetros e com comprimento de até centímetros, sendo alta a razão comprimento / diâmetro (POPOV, 2004; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Os NTCs são esquematicamente representados pelo enrolamento de uma ou mais folhas do grafeno, o que resulta em sua estrutura cilíndrica. Possuem boas propriedades eletrônicas e mecânicas, muitas decorrentes da sua relação com o grafeno (PASTRANA-MARTÍNEZ, 2013).

Os NTCs foram descobertos por Iijima em 1991 (IJIMA, 1991), e em 1993 foram descobertos os NTCs de parede única. Os nanotubos de parede múltipla são várias dessas folhas enroladas de forma concêntrica (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013), e seus raios sucessivos são aproximadamente de acordo com o espaçamento entre camadas do grafite (GOGOTSI, 2017; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Originadas pela sua estrutura 1D, as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos nanotubos apontam esses materiais como reforços ideais para a utilização em compósitos (KINLOCH, 2018).

Devido a sua cavidade oca, os nanotubos de carbono podem contribuir para a formação de alguns tipos de materiais, formação de nanocompósitos sinérgicos, e ainda possibilitar a introdução de novas propriedades aos nanotubos, utilizando-se destas cavidades (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Figura 6: Nanotubo de carbono de parede simples.



Conforme já mencionado anteriormente, os nanomateriais de carbono tais como os nanotubos são também objetos de estudo para a utilização em sistemas de dispositivos tribogeradores nanoestruturados, apresentando diversas vantagens como escalabilidade e transparência (MATSUNAGA *et al.*, 2020), e também como eletrodos de contato em nanogeradores triboelétricos para coleta de energia mecânica de biomateriais (KIM, 2019), pelas suas características de flexibilidade, transparência, entre outras.

Por fim, salienta-se que devido às notáveis propriedades que apresentam os nanomateriais de carbono, em especial uma boa resistência à tração, estes materiais também são excelentes alternativas para o aperfeiçoamento de propriedades mecânicas em materiais compósitos.

### **3.2 Nanocompósitos**

Um compósito pode ser definido como a combinação de dois ou mais materiais que têm sinergia, os quais formam novas ou melhoram propriedades, em uma região interfacial. Os materiais chamados nanocompósitos são aqueles materiais onde ao menos um componente está na escala nanométrica, produzindo características e propriedades únicas (MATOS *et al.*, 2017). A melhora das propriedades tem relação direta a uma grande área interfacial/ alta razão de aspecto das nanoestruturas. Os materiais nanocompósitos chamados multifuncionais apresentam novas funções, melhoram as funções existentes e executam mais de uma ao mesmo tempo.

Investigados há aproximadamente três décadas, os nanocompósitos poliméricos geralmente contam com cargas de reforços para aliviar algumas das limitações dos polímeros, assim ampliando suas aplicações. As propriedades mecânicas e físicas são superiores em relação ao polímero hospedeiro, em grande parte devido ao tamanho da área interfacial entre polímero e nanomateriais (FU *et al.*, 2019)

Como resultado da necessidade da criação de novos materiais para aplicações diversas, o campo de pesquisa a respeito dos nanocompósitos poliméricos aumentou em função do baixo custo, fácil processamento e possibilidade de propriedades interessantes (mecânicas, térmicas, entre outras) quando combinados aos nanomateriais de carbono (NAIDEK, 2019).

Os nanocompósitos poliméricos utilizam o polímero como matriz, e permitem o desenvolvimento de materiais de custo acessível e bom desempenho, em função da baixa quantidade de cargas em dimensões nanométricas e alta sinergia entre os componentes (ESTEVES, 2004). Um dos materiais que vem sendo explorados para a utilização no preparo de nanocompósitos são os látices poliméricos.

O látex produzido pelas plantas é uma dispersão coloidal, a qual contém partículas de borracha e substâncias não borracha (RIPPEL, 2005), e estão dispersas em meio aquoso.

Livre dos efeitos prejudiciais provenientes dos solventes orgânicos, os látices podem ser naturais ou sintéticos. Quanto a carga elétrica das partículas, os látices aniônicos têm carga negativa e os catiônicos têm carga positiva, nesses dois tipos o modo de ligação das cargas nas superfícies das partículas podem ser por adsorção ou ligação covalente. Existem ainda os látices não- iônicos (VALADARES, 2005). No estado coloidal, algumas características são a forma das partículas, seu tamanho e distribuição, e a fração de massa do polímero. Em se tratando do polímero, suas características incluem grupos funcionais, natureza química, temperatura de transição vítrea, viscoelasticidade, entre outras (VALADARES, 2005).

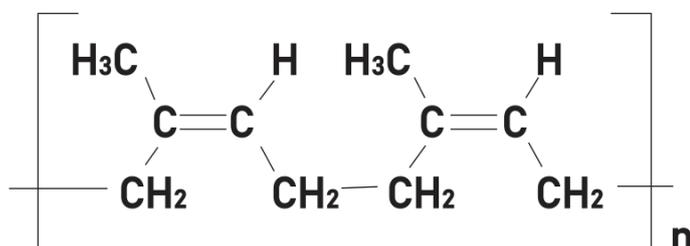
De acordo com Rippel e Bragança (2009) o látex da *Hevea brasiliensis* (seringueira) é um sistema polidisperso - de peso molecular não homogêneo - que possui partículas carregadas negativamente suspensas em um soro. Sem dúvidas o mais atraente desse tipo de nanocompósitos com látices envolve o látex de borracha natural.

### **3.2.1 Látex de Borracha Natural**

Aproximadamente duzentas espécies de plantas produzem látices de borracha natural, sendo a *Hevea brasiliensis* (seringueira) a principal fonte. Conforme mencionado anteriormente, o látex consiste numa dispersão coloidal de partículas de borracha e não borracha, que estão dispersas em uma fase aquosa (RIPPEL, 2005). O látex recém coletado possui uma composição química complexa, onde predominam água e hidrocarbonetos (MATOS; GALEMBECK; ZARBIN, 2017).

A estrutura química do polímero da borracha natural (Figura 7) é a do poli (*cis*-1,4-isopreno) (CANEVAROLO, 2006).

Figura 7: Estrutura química do polímero que compõe a borracha natural, poli (*cis*-1,4-isopreno).



Fonte: Autora (2020)

O látex recém coletado tem sua composição média alterada em função do uso da amônia e centrifugação, na qual é separada a fração que contém as partículas de borracha do soro e lutóides, que são proteínas, lipídeos e sais minerais (RIPPEL, 2005). A Tabela 1 mostra a composição média de um látex estabilizado com amônia e centrifugado.

Tabela 1 - Composição média de um látex estabilizado com amônia e centrifugado.

<b>Constituinte</b>	<b>Proporção (% em massa no látex)</b>
Borracha	59,7
Proteína	1,0
Carboidratos	0,2
Lipídios e sabões	2,0
Inorgânicos	0,4
Amônia	0,7
Água	36,0

Fonte: Adaptado de Rippel (2005)

A borracha natural consiste em um polímero que apresenta características tais como elasticidade e também resistência mecânica (MATOS; GALEMBECK; ZARBIN, 2017). As propriedades da borracha dependem basicamente do alto peso molar do polímero base como também das singularidades químicas (RIPPEL; GALEMBECK,

2009). As principais propriedades de um composto de borracha natural são: a boa resiliência à temperaturas de até 70°C, bom processamento, adesividade, fácil vulcanização e resistência mecânica (HOFFMAN, 2017), além da biodegradabilidade – quando não vulcanizada - causando menor impacto ao meio ambiente.

Sendo muitas vezes utilizados em forma de compósitos, os materiais de borracha servem como matriz para reforços que a agreguem propriedades especiais (CHEN; ZAO, 2010). Um exemplo disto é a melhora das propriedades térmicas de materiais nanocompósitos que contém grafeno em sua composição, as quais foram observadas em algumas matrizes de polímeros (DONG *et al.*, 2020).

### **3.2.2 Nanocompósitos desenvolvidos com látex de borracha natural e distintas nanoestruturas de carbono**

Nanocompósitos poliméricos têm sido alvo de pesquisas recentes devido as descobertas de excelentes propriedades e diversidade de aplicações. As propriedades físicas dos nanocompósitos são superiores em virtude da grande área interfacial entre o polímero (matriz) e as nanopartículas (FU *et al.* 2019).

Em se tratando de condutores como cargas nas matrizes de polímero, as singulares propriedades elétricas e também mecânicas dos nanotubos de carbono receberam atenção de pesquisadores (ZHAN *et al.*,2011). Quando ocorre a constituição de uma rede interconectada tridimensional da fase condutora, onde é medida a condutividade elétrica em compósitos de matrizes isolantes, a quantidade crítica dessa carga (ou material de enchimento) onde o compósito se torna condutor elétrico é chamado de limiar de percolação (AGUILAR-BOLADOS *et al.*, 2019). Os nanotubos de carbono possibilitam deslocar o limiar de percolação para valores de carga mais baixos que as partículas de negro de fumo, por exemplo. O negro de fumo (MONTEIRO JUNIOR *et al.*, 2019), derivado da combustão incompleta do petróleo é considerado um carbono amorfo. Ele confere à borracha algumas propriedades como resistência mecânica e pigmentação.

O interesse também é grande nas demais nanoestruturas derivadas do grafite, tais como grafeno e óxido de grafeno (BOKOBSA, 2017). Alguns parâmetros que determinam a capacidade de reforço das cargas em nanopartículas são a orientação e seu estado de dispersão na matriz, tamanho e razão de aspecto e interação com as cadeias (BOKOBSA, 2017).

Muitos pesquisadores descrevem em seus trabalhos comparativos e melhoras significativas a respeito dos nanocompósitos poliméricos e nanoestruturas de carbono. Em se tratando de materiais de grafeno e suas produções escalonáveis, o conhecimento de boas técnicas de dispersão são imprescindíveis para investigar seu uso para reforço em elastômeros (POTTS, 2012). Young (2012) em seu trabalho sobre as propriedades mecânicas de nanocompósitos com grafeno aponta que, devido a dificuldade na obtenção de boas dispersões, ainda existem desafios no alcance de boas propriedades mecânicas. A partir do uso de pequenas quantidades de carga do nanomaterial obtém-se um bom resultado no reforço mecânico, no entanto quando utilizado uma grande concentração do nanomaterial de reforço, a dispersibilidade diminui, favorecendo a presença de aglomerados que atuam como ponto de fragilidade mecânica no material.

Potts *et al.* (2012) em seu trabalho sobre nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido (rGO) e borracha natural, concluíram que a dispersão do rGO melhora as propriedades quando incorporado a borracha natural, especificamente as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, estando isso fortemente ligado a história do processamento e da morfologia dos nanocompósitos. George *et al.* (2015) trabalharam com compósitos de borracha natural e nanotubos de carbono com paredes múltiplas carboxiladas, onde os grupos polares hidrofílicos ajudaram a obter dispersões aquosas estáveis de nanotubos. Os compósitos resultantes apresentaram flexibilidade, boas propriedades mecânicas e elétricas. George *et al.* (2017) estudaram a preparação e propriedades de filmes finos com grafeno e borracha natural, propondo um método escalável para utilizar um grafeno livre de defeitos, resultando em um aumento da condutividade térmica, melhoria nas propriedades de tração e de coindutividade elétrica do compósito.

Bokobza (2017) descreve em seu artigo métodos de obtenção de nanocompósitos, observando melhorias na rigidez da matriz polimérica através dos reforços de nanomateriais de carbono, em comparação aos reforços utilizados com partículas convencionais de negro de fumo. Foi realizada também uma comparação da eficiência das distintas nanoestruturas de carbono, onde apresentam melhorias semelhantes nas propriedades elétricas. A autora aponta que as propriedades do compósito estão fortemente relacionadas ao estado de dispersão da carga de enchimento, e que os nanomateriais de carbono através da sua alta proporção possibilitam a condução elétrica com cargas de reforço muito menores.

Matos *et al.* (2017) apresentam a associação do látex de borracha natural com quatro tipos de nanoestruturas de carbono: nanografite, nanotubos, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e a avaliação de suas propriedades multifuncionais. Foi empregado 2% em massa de cada uma das nanoestruturas por massa da borracha seca. O trabalho mostrou o efeito causado por cada nanoestrutura na matriz polimérica, e verificou a boa dispersão e aderência das nanoestruturas na matriz através de várias técnicas de caracterização. Observou-se a multifuncionalidade dos compósitos, os quais apresentaram novas propriedades elétricas, químicas e também mecânicas. Os autores provaram que a alteração nas propriedades tem relação direta com a morfologia, e com as características estruturais de cada uma das nanoestruturas.

Em estudos recentes, Meng *et al.* (2019) abordam em seu artigo uma revisão a respeito dos compósitos entre nanomateriais de carbono e polímeros conjugados, onde os mesmos atraíram grande atenção devido às suas estruturas conjugadas apresentarem propriedades interessantes derivadas do processo eletrônico fundamental entre os dois componentes, sendo amplamente utilizados em áreas como a optoeletrônica e biotecnologia.

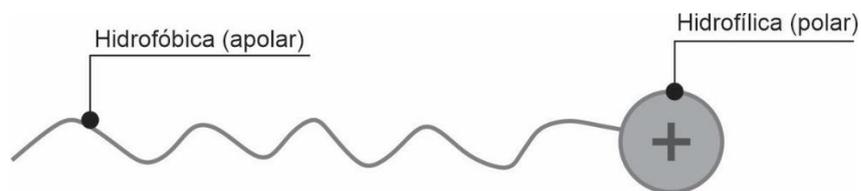
### **3.3 Surfactantes**

A grande maioria das pesquisas envolvendo nanocompósitos descrevem que a adequada dispersão das nanoestruturas na matriz é o fator chave para alcançar as propriedades desejadas no material. Em grande parte dos estudos essa boa dispersão só é alcançada com o uso de moléculas surfactantes.

Os surfactantes são moléculas anfífilas que reduzem a tensão superficial da água. São importantes para garantir a boa dispersão das nanoestruturas, possibilitando assim manter as propriedades em função da alta homogeneidade. São utilizados para estabilidade coloidal de materiais hidrofóbicos na água (AGUILAR-BOLADOS *et al.*, 2019). Nos nanomateriais de carbono são frequentemente utilizados para evitar a sua aglomeração devido as interações de Van der Waals estabelecidas entre si. São utilizados processos de separação em meio aquoso como métodos de dispersão não covalente, os quais recorrem a adsorção de moléculas de surfactantes na superfície desses nanomateriais. Os surfactantes alteram essa energia de superfície, aumentando a estabilidade dessa dispersão em água (SILVA *et al.*, 2013).

O CTAB (Brometo de cetiltrimetilamônio) é um exemplo de surfactante catiônico bastante utilizado na dispersão de nanoestruturas para o preparo de nanocompósitos poliméricos. O CTAB contém cátions como seus grupos hidrofílicos (PEREIRA, 2009). Esse surfactante possibilita a interação com os nanocarbonos uma vez que a sua estrutura possui uma parte hidrofílica (cabeça) a qual interage com a água das dispersões, e a cauda hidrofóbica que interage com as paredes hidrofóbicas das nanoestruturas (Figura 8).

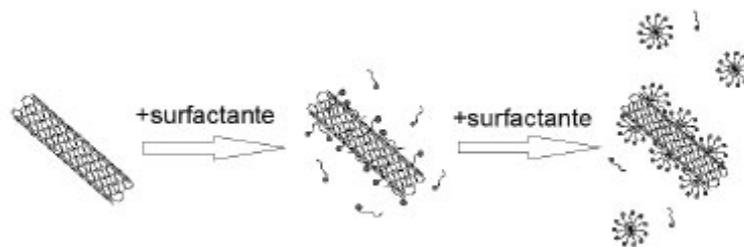
Figura 8: Esquema de um surfactante catiônico.



Fonte: Autora (2019)

A Figura 9 apresenta as moléculas do surfactante incidindo perpendicularmente ao nanotubo de carbono, e a formação de micelas onde é necessária uma maior concentração do surfactante (SILVA, 2013).

Figura 9: Esquema do surfactante interagindo com o nanotubo de carbono.



Fonte: Silva (2013)

Em compostos poliméricos, altas doses de surfactante podem resultar em micro domínios na borracha os quais podem prejudicar os materiais, produzindo falhas ao agir como centro de defeitos no compósito. A presença de um surfactante em torno do grafeno em compósitos poliméricos pode afetar o desempenho ideal da condutividade elétrica do compósito (AGUILAR-BOLADOS *et al.*, 2019). Estudos recentes a respeito de remoção de surfactante de filmes de nanocompósitos à base

de óxido de grafeno termicamente reduzido e borracha natural (AGUILAR-BOLADOS *et al.*, 2019) apontaram que nanocompósitos sem surfactante mostraram propriedades mecânicas e elétricas muito melhores que as observadas para compósitos contendo surfactantes.

Uma alternativa pode ser o uso do óxido de grafeno (GO), que apresenta características majoritariamente hidrofílicas, enquanto seu plano basal predominantemente hidrofóbico. Trabalhos recentes com a utilização do GO como surfactante em polímeros foram realizados (DE MATOS *et al.*, 2019), onde apresentaram os efeitos sobre a estrutura eletrônica, orientação da cadeia e dinâmica de transferência de carga, mostrando que o pH e a e a concentração do polímero influenciam diretamente na morfologia e nas propriedades eletrônicas do compósito.

Dito isto, a utilização de nanocompósitos utilizando surfactantes para uma melhor interação entre os componentes podem ser uma alternativa para o desenvolvimento de dispositivos para a obtenção de energia limpa, por exemplo.

### **3.4 Energia limpa e fontes sustentáveis**

Atender as demandas energéticas e que beneficiem o meio ambiente é atualmente um dos desafios mais importantes, envolvendo governantes e pesquisadores. Sendo a energia um componente vital do desenvolvimento e necessidades humanas, e com o número crescente da população e seus padrões de vida, surge a necessidade de repensar as suas fontes de suprimento (KAMAT, 2007) e buscar alternativas para a geração de energia limpa de forma sustentável é fundamental (DINCER; ACAR, 2015).

Formas de energias como a eólica e a solar são as mais familiares. Aspectos importantes a serem considerados nessas formas de energias são o custo reduzido, alta eficiência e estabilidade (WANG; CHEN; LIN, 2015).

A energia relacionada às atividades humanas resulta do movimento corporal, sendo a forma mais abundante de energia associada ao ser humano. (WANG; CHEN; LIN, 2015). Diversos estudos a respeito do aproveitamento de energia a partir de atividades humanas têm sido publicados, com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento sustentável. Os pesquisadores Laurence Kemball-Cook e Philip Tucker (KEMBALL-COOK; TUCKER, 2014) descreveram em seus trabalhos técnicas

que são utilizadas para a captação da energia cinética a partir do movimento das pessoas. A energia colhida pode ser usada para a geração de energia elétrica, a qual pode ser armazenada para utilização em diversos dispositivos, como esquemas de iluminação pública, por exemplo. A Figura 10 ilustra o tráfego de pessoas, simulando a captação da energia cinética através das pisadas.

Figura 10: Energia cinética através do tráfego das pessoas.



Fonte: Equipe eCycle<sup>1</sup> (2013)

Uma alternativa para o aproveitamento da energia proveniente das atividades humanas são os geradores triboelétricos. Através da triboeletrização, formam-se cargas elétricas no contato entre superfícies, e estes dispositivos geram energia a partir deste fenômeno (MOREIRA, 2018).

### 3.5 Eletricidade Estática: Conceito e Aplicações

Há aproximadamente 25 séculos foi descoberto que quando dois materiais são friccionados juntos, forma-se uma carga elétrica estática. Por muito tempo, estudos mostraram que Tales de Mileto, o filósofo grego, identificou que o âmbar esfregado com pêlos atrai alguns sólidos como palha, linha ou cabelo. Contudo, Iveren e Lacks (2012), em seu trabalho questionam essa afirmação, onde apontam que não há evidências concretas da “possível descoberta” de Mileto (IVERSEN; LACKS, 2012).

---

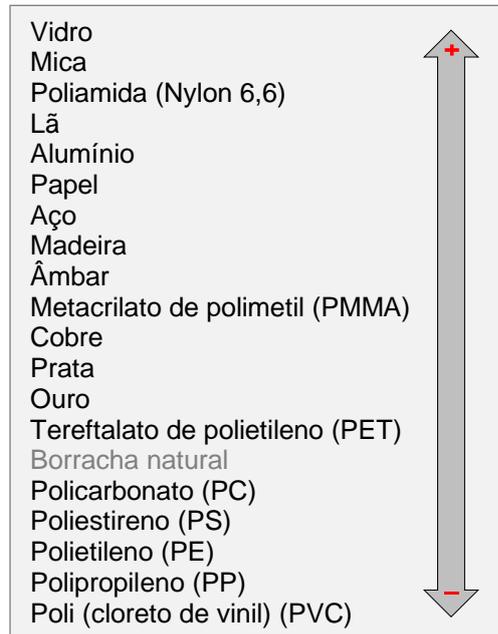
<sup>1</sup> Imagem disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/8-tecnologia-a-favor/1463-britanico-cria-tapete-que-gera-energia-eletrica-com-as-pisadas.html>

Em 1600, William Gilbert classificou outros muitos materiais além do âmbar como "elétricos", Stephen Gray apontou a diferença entre isolantes e condutores, Benjamin Franklin fez a distinção entre cargas negativas e positivas, e ainda muitos outros cientistas e pesquisadores contribuíram e acrescentaram a respeito dos fenômenos eletrostáticos (GALEMBECK *et al.* 2014).

O chamado efeito âmbar, que consiste em uma antiga experiência na qual a eletrização de corpos é obtida através do atrito, deu origem a vários estudos a respeito da triboeletricidade. Essa atração entre os corpos muitas vezes é chamada de atração elétrica ou eletrostática (ASSIS, 2010). O efeito triboelétrico acontece quando duas superfícies de materiais diferentes entram em contato, onde um material fica eletricamente carregado ao entrar em contato com outro (WANG, 2013). Na separação das duas superfícies sólidas, ocorre uma transferência de cargas, caracterizando a eletrificação por contato ou triboeletrificação (MCCARTY; WHITESIDES, 2008).

Os corpos eletrizados são denominados positivos e negativos. Onde dois corpos neutros e diferentes são atritados, um deles é carregado positivamente e o outro negativamente (ASSIS, 2010). A série triboelétrica (Figura 11) contribui para prever a carga após o atrito. Dá informações sobre o sinal de carga positivo ou negativo encontrado em um sólido após o contato com outro, e segundo muitos autores o resultado dessa eletrificação por contato pode ser previsto usando essa série. Contudo, ainda dados quantitativos e base teórica não são suficientes para essa série. (BURGO *et al.*, 2012).

Figura 11: Série triboelétrica (com inclusão da borracha natural).

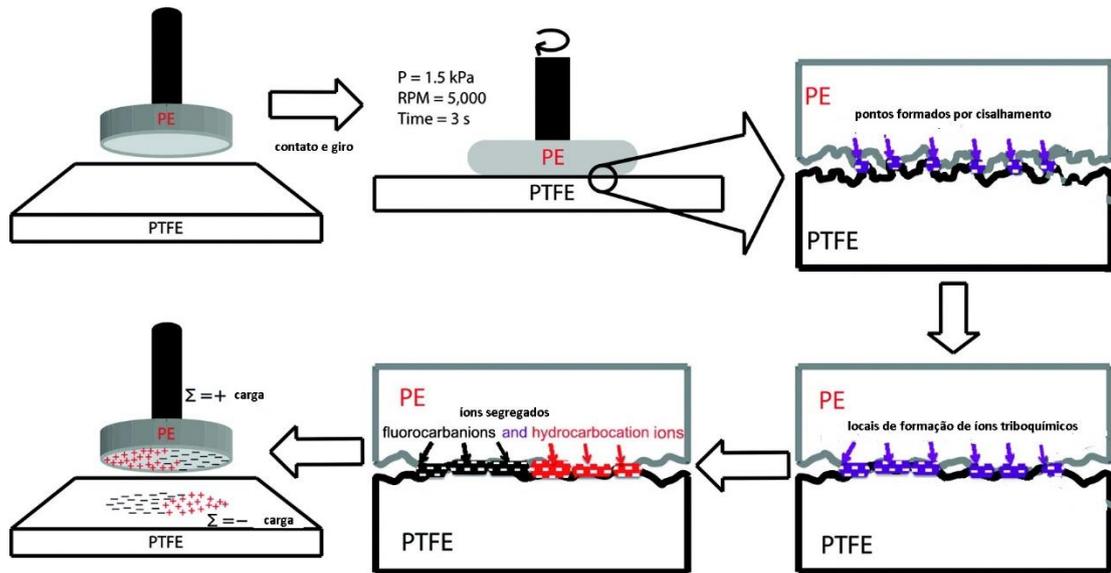


Fonte: Adaptado de Galembeck *et. al* (2014); Mccarty; Whitesides (2008).

Algumas questões como o processamento dos polímeros, assimetria no contato mecânico, superfícies contaminadas entre outros fatores tornam a eletrificação por contato um fenômeno que não se repete. Em se tratando de semicondutores e metais com diferentes funções de trabalho, há uma migração dos elétrons pela interface quando eles estão em contato, e isso cria diferença de potencial entre eles (GALEMBECK *et al.*, 2014). Quanto à triboeletrização das superfícies isolantes, pela diferença da energia que há entre a banda de valência e de condução, a qual é alta, não é possível essa transferência de elétrons entre superfícies (MOREIRA, 2018). Ultimamente foram estudados nos isolantes os mecanismos de partição iônica entre superfícies, transferência de elétrons e, também, transferência de massa (GALEMBECK *et al.*, 2014).

Na Figura 12 observa-se um exemplo do contato de polímeros isolantes onde ocorre a formação de pontos reativos nas interfaces através do cisalhamento devido ao contato.

Figura 12: Contato de polímeros isolantes.



Fonte: Adaptado de Burgo *et. al* (2012)

Propriedades piezoelétricas e triboelétricas são utilizadas para a obtenção de energia mecânica (WANG, 2013). Sendo assim, as cargas eletrostáticas são importantes quando se fala em energia, pois elas constituem um dispositivo de energia capacitiva, quando as superfícies são separadas (WU *et al.*, 2019). Isso levou ao desenvolvimento dos geradores eletrostáticos modernos, como os descritos nesta dissertação.

Nanogeradores são uma opção para a colheita dessa energia do ambiente, onde utilizam nanomateriais para o desenvolvimento de alternativas para alimentar micro ou nano sistemas (WANG, 2013). Nesse sentido, um dos caminhos em crescente pesquisa é a aplicação da nanotecnologia (AHMADI *et al.*, 2019), onde a sua utilização com foco no desenvolvimento sustentável tem sido amplamente estudada.

Vieira, Segundo e Vilar (2016) explicam que as propriedades dos materiais à base de carbono atraem pesquisas para aplicações eletroquímicas, também pela característica de não serem prejudiciais ao meio ambiente. Zarbin e Oliveira (2013) consideram os nanomateriais de carbono os novos materiais estudados pela nanociência e nanotecnologia com maior representatividade, como os nanotubos e o grafeno. Sendo assim, nanocompósitos com propriedades de condutividade elétrica podem ser fabricados utilizando nanomateriais de carbono como carga (AGUIAR-BOLADOS *et al.*, 2019).

Materiais como polímeros já foram estudados para aplicações em TENG's, mas enfrentam problemas relacionados a estabilidade, degradação, entre outros. A incorporação de nanoestruturas como nanotubos de carbono possibilita a melhora das propriedades deste material e foram estudos de trabalhos recentes (MATSUNAGA *et al.*, 2020), apresentando vantagens como escalabilidade, transparência e utilização em aplicações vestíveis.

Os nanogeradores desenvolvidos inicialmente pelo grupo do Prof. Wang em 2006 (ZI; WANG, 2017), coletam a energia mecânica em pequena escala no ambiente. Os TENG's nos últimos anos têm sido estudados para ampliação de seus campos de utilização, como movimento humano, ondas de água e vibração mecânica (WU *et al.*, 2019). Os nanomateriais, caracterizados por manifestar propriedades únicas de aplicação devido ao seu tamanho reduzido podem ser utilizados, entre outras inúmeras possibilidades, como alternativas conjuntas e eficientes no desenvolvimento de sistemas para obtenção de energia elétrica, o que se pode confirmar em diversos estudos recentes, como a utilização de membranas de nanofibras (GARCIA *et al.*, 2018), entre outros.

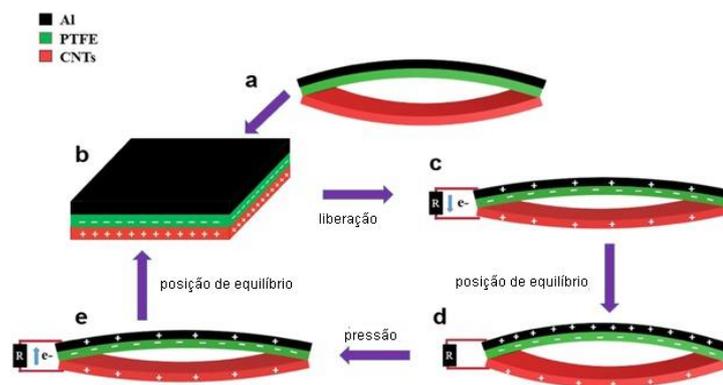
### **3.6 Geradores Triboelétricos**

Conforme já mencionado, desde 2006 o grupo Wang vem desenvolvendo a tecnologia para converter energia mecânica em eletricidade através dos nanogeradores. Estes dispositivos servem como alternativas de energia sustentável para dispositivos eletrônicos (WANG; LIN; WANG, 2015). Uma nova categoria de nanogeradores – os triboelétricos –, que geram eletricidade a partir do movimento do ambiente natural através da eletrificação por contato foi desenvolvida e mostrou vantagens como: alta eficiência, baixo custo, versatilidade e estabilidade (WANG; LIN; WANG, 2015).

Inventado pelo grupo Wang em 2012, os geradores triboelétricos nanoestruturados acoplam o efeito triboelétrico e a indução eletrostática, fazendo o aproveitamento da energia mecânica produzida no ambiente, porém desperdiçada. Nessa eletrificação por contato, são fornecidas cargas estáticas polarizadas na superfície do material em contato. Essa transformação da energia mecânica em energia elétrica é realizada através de indução eletrostática, e isso acontece através da mudança no potencial elétrico (WU *et al.* 2019).

Khan *et al.* (2017) fabricaram um TENG utilizando Alumínio, PTFE e NTCs em seu trabalho onde explicam o seu mecanismo de funcionamento, justificando que a geração de eletricidade é baseada no contato periódico e na separação entre duas camadas triboelétricas. Pode-se observar na Figura 13, na imagem *a* as superfícies sem contato, e na imagem *b* o contato entre NTC e PTFE, onde com o impacto triboelétrico criam-se cargas positivas na camada de NTCs e cargas negativas na camada de PTFE. A imagem *c* mostra a liberação da força – separação das camadas. Os elétrons movem-se do Al para os NTCs ao criar a diferença de potencial. A diferença potencial é equilibrada durante a liberação (imagem *d*). Os elétrons migram dos NTCs para o Al novamente com o contato (imagem *e*) (KHAN *et al.*,2017).

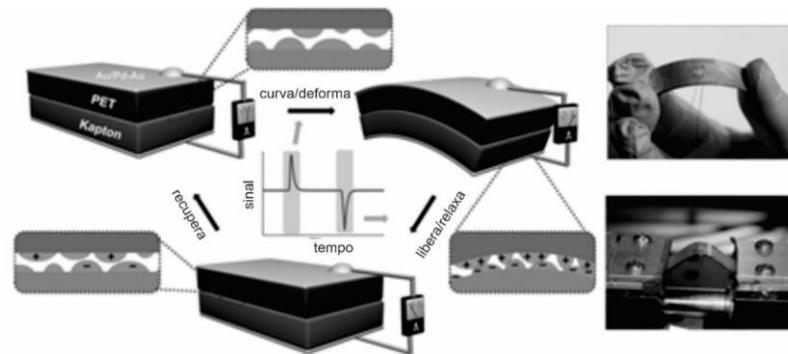
Figura 13: Funcionamento do TENG.



Fonte: Adaptado de Khan *et al.* (2017).

Fan *et al.* (2012) em seu trabalho descreveu uma técnica de carregamento por atrito através da construção de um gerador triboelétrico utilizando duas folhas de polímero com características diferentes e filmes metálicos na sua estrutura, na parte superior e inferior, gerando cargas de sinais opostos dos dois lados. O gerador capta a energia mecânica de atividades do dia a dia. Pode-se observar na Figura 14 a ilustração esquemática da estrutura do dispositivo, as fotos do TEG flexível e dos equipamentos para flexão.

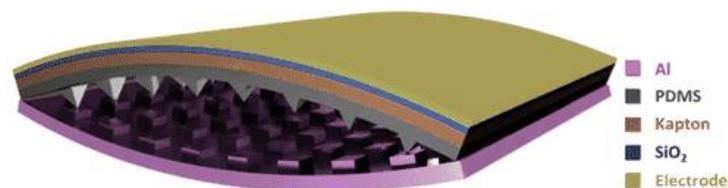
Figura 14: Ilustração esquemática da estrutura de um gerador integrado no processo de flexão e liberação e testes elétricos.



Fonte: Adaptado de Fan *et al.*(2012).

Em 2012 a equipe do Prof. Wang desenvolveu um nanogerador triboelétrico (TENG) em forma de sanduíche onde utilizaram a eletrificação por contato de uma folha de polímero e uma folha fina de metal, e essa tensão chegou a 230V (WANG; LIN; WANG, 2012).

Figura 15: Nanogerador triboelétrico.



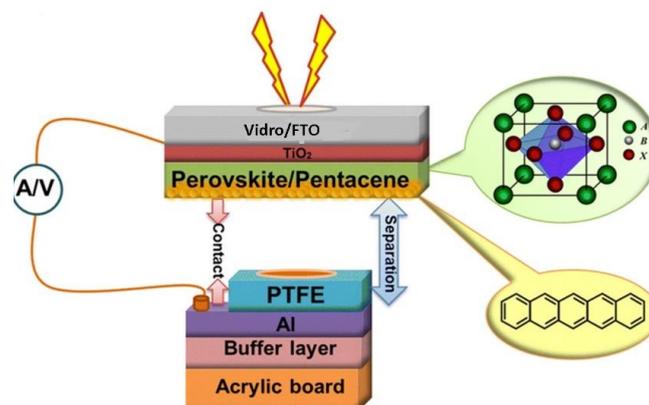
Fonte: Adaptado de Wang; Lin; Wang (2012)

No ano seguinte, o mesmo grupo apresentou em seu trabalho estudos a respeito de TENG's eletrificados por deslizamento com a possibilidade de colher formas de energia mecânica do cotidiano (ZHU *et al.*, 2013).

Diversos estudos ainda foram publicados a respeito da eficiência e preparo nos nanogeradores triboelétricos, e muitos deles apresentando que modificações nas superfícies melhoram a eficiência dos dispositivos (LEE *et al.*, 2013 apud MOREIRA, 2018). Wang, Yang e Wang (2017) apresentam uma revisão dos TENG's e seus progressos como fontes de energia flexíveis, relatando a potencial aplicação destes

em sistemas de iluminação de LED, sensores de alimentação, entre outros. SHI *et al.* (2019) apresentam em seu trabalho sistemas híbridos utilizando nanogeradores piezoelétricos flexíveis e acoplamento elétrico com triboeletricidade, formando um nanogerador híbrido, o qual mescla diferentes técnicas de captação de energia mecânica em um dispositivo. Wang *et al.* (2019) em sua pesquisa mostram que sensores fabricados com baixo custo pode ser construídos usando a diferença de atratividade de carga entre polímeros flexíveis e outros materiais. Eles desenvolveram um sensor baseado na triboeletricidade utilizando suspensão de nanopartículas metálicas e polímero flexível (PFTE), por exemplo, analisam o efeito triboelétrico de uma suspensão de nanopartículas de ferro, e mostram que um sinal de tensão ou carga correspondente é gerado no eletrodo de metal, resultado do efeito triboelétrico. Fan *et al.* (2019) em sua revisão analisam a utilização dos materiais 2D para a captação de energia, células fotovoltaicas, nanogeradores piezo e triboelétricos para energia mecânica, entre outros, ressaltando a utilização dos materiais 2D integrados a outros nanomateriais, com isso possibilitando a criação de dispositivos funcionais. De Yang *et al.* (2019) recentemente apresentaram um estudo onde desenvolveram um TENG híbrido fotoelétrico, baseados em perovskita (P-TENG). Utiliza-se a conversão fotoelétrica-triboeletrica no trabalho, onde são coletadas a energia mecânica e a do sol, para sua posterior conversão em energia elétrica, na Figura 16 pode-se observar o esquema do nanogerador desenvolvido.

Figura 16: Esquema do P-TENG.



Fonte: De Yang *et al.* (2019)

Deste modo, os TENG's podem ser uma alternativa para as novas tecnologias de captação de energia que podem contribuir sustentavelmente para o

desenvolvimento mundial. Alguns problemas no desenvolvimento dos tribogeradores são a utilização de materiais condutores de alto custo ou sistemas de construção complexos (KE; CHUNG, 2020), o que aponta a necessidade de materiais alternativos e de alta eficiência no seu desenvolvimento. Na construção desses dispositivos vale destacar o ótimo desempenho dos materiais desenvolvidos com nanoestruturas de carbono.

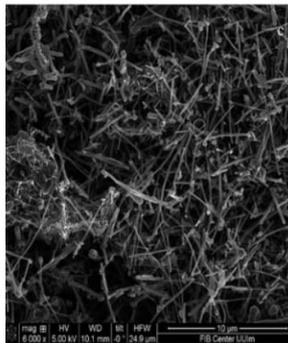
## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 Nanomateriais de Carbono

#### 4.1.1 Nanotubos de carbono (NTC) e nanografite

Os nanotubos utilizados no desenvolvimento dos nanocompósitos deste trabalho são multicamadas e fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich, com >90% de pureza e dimensões entre 110-170 nm de diâmetro e de 5 a 9  $\mu\text{m}$  de comprimento, obtidos pelo método de deposição química de vapor (Figura 17).

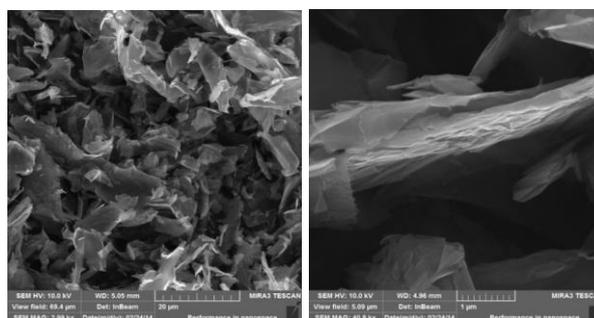
Figura 17. Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono fornecidos pela Sigma-Aldrich e utilizados no trabalho.



Fonte: Adaptado de Ndunda; Mizaikoff (2015)

O nanografite utilizado para a aquisição das espécies de grafeno e para o desenvolvimento dos nanocompósitos, também foi fornecido pela empresa Sigma-Aldrich, em formato de grafite em pó, sintético, com dimensões < 20  $\mu\text{m}$  de tamanho de folha e em média 100 nm de espessura (sendo por isso considerado um nanografite), conforme apresentado na Figura 18 através de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 18: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura do nanografite utilizado no trabalho.



Fonte: Autora (2019)

#### 4.1.2 Síntese do Óxido de Grafite (Gr-O)

O óxido de grafite utilizado nesta pesquisa para a síntese dos nanocompósitos teve sua obtenção através da oxidação química do grafite (MATOS, 2015). Neste procedimento, em um balão volumétrico de 500 mL, aproximadamente 1 g de nanografite (Sigma-Aldrich) foi misturado à 60 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. O balão foi mantido em banho de gelo e agitação branda por 15 minutos. Após esse tempo, foram lentamente adicionados 3,5 g de  $\text{KMnO}_4$ . Em seguida a mistura foi então retirada do banho de gelo, e mantida em agitação magnética por 120 minutos. Após esse tempo, o balão foi recolocado em banho de gelo, e foram adicionados 200 mL de água destilada a temperatura ambiente. Finalmente, após 10 minutos de agitação, adicionou-se 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio) 30%, após cessar a formação de bolhas e o sólido decantar, o sobrenadante foi retirado e descartado. O sólido resultante (óxido de grafite - Gr-O) foi filtrado e lavado inicialmente com 500 mL de água destilada, em seguida 250 mL de HCl 10%, 250 mL de acetona, e finalmente com mais 1000 mL de água destilada. Ao sólido foram adicionados 500 mL de água destilada, a dispersão formada foi acondicionada em um frasco âmbar.

#### 4.1.3 Síntese do Óxido de Grafeno (GO)

O óxido de grafeno (GO) foi adquirido a partir do Gr-O. A dispersão foi submetida a esfoliação em um banho de ultrassom (Cristofoli, frequência 50/60 Hz e

potência 170 Watts) por 90 minutos. A concentração deste óxido de grafeno realmente dispersa foi calculada com base na metodologia descrita por Matos (2015). O valor obtido foi 2,42 mg de GO por mL de dispersão.

#### **4.1.4 Síntese do Óxido de grafeno reduzido (rGO)**

Para a redução do GO a rGO, em um balão de reação de 500 mL, à 250 mL da dispersão de óxido de grafeno foram acrescentados 1,1 g de ácido ascórbico (Synth, 99% de pureza). A mistura foi mantida em refluxo por 3 horas. O sólido preto resultante (óxido de grafeno reduzido) foi filtrado e lavado a vácuo e finalmente seco por 24 horas em estufa a 60 °C.

## **4.2 Dispersão das nanoestruturas**

Foram realizadas as dispersões de todas as nanoestruturas utilizadas para o desenvolvimento desta pesquisa: rGO, NTC e nanografite. Como surfactante foi utilizado o catiônico brometo de cetiltriethylamônio - CTAB (marca ACROS, 99% de pureza). Após pesadas diferentes quantidades dessas nanoestruturas, as mesmas foram dispersas em 10 mL de solução aquosa com o surfactante CTAB de concentração de 0,4% m/m durante uma hora e meia em banho de ultrassom (Cristofoli, frequência 50/60 Hz e potência 170 Watts).

## **4.3 Estudo do efeito do surfactante**

Como discutido na introdução, o óxido de grafeno apresenta características anfifílicas. Para avaliar os efeitos do óxido de grafeno como um surfactante no preparo de nanocompósitos utilizando borracha natural preparamos uma dispersão de nanotubos de carbono utilizando como surfactante o GO. Para isso, 0,006 e 0,11 g em massa dos nanotubos de carbono foram misturadas a 10 e 25 mL de uma dispersão de GO (2,42 mg/mL) e dispersos durante uma hora e meia em banho de ultrassom (Cristofoli, frequência 50/60 Hz e potência 170 Watts). Essas dispersões foram usadas para o preparo dos nanocompósitos 0,1NRNTCGO e 2NRNTCGO.

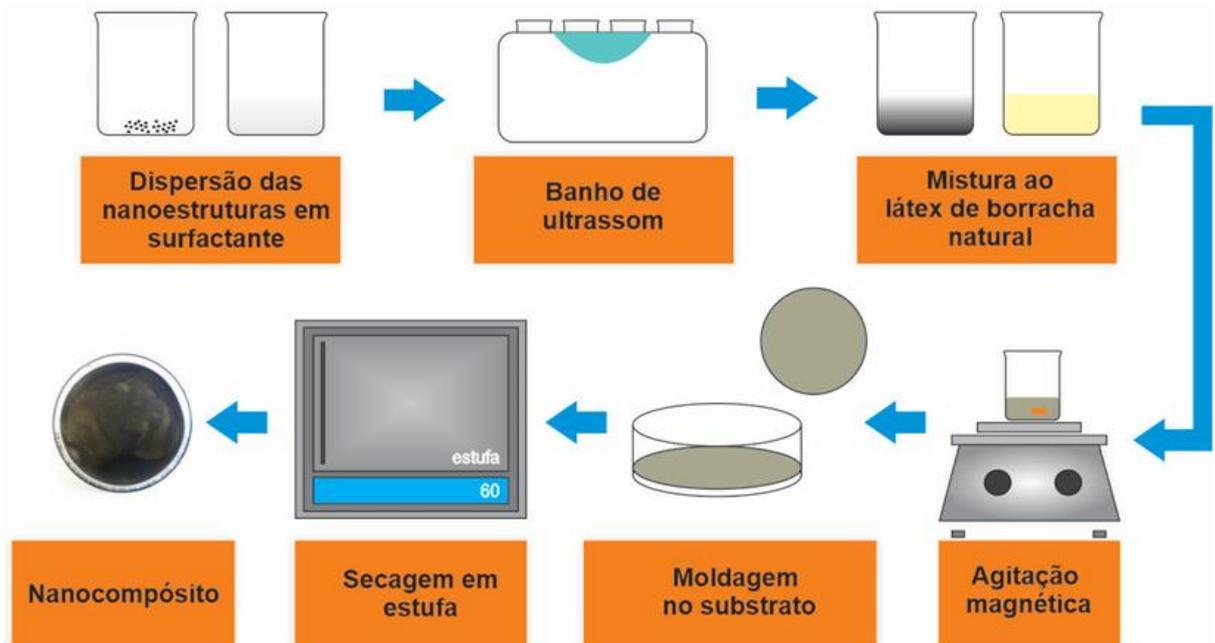
#### **4.4 Desenvolvimento dos nanocompósitos de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono**

O látex de borracha natural utilizado neste trabalho de pesquisa foi o látex pré-vulcanizado, concentrado e com teor alto de amônia (pH 13), fornecido pela empresa Bassan Látex. Ele é beneficiado por centrifugação além de adição de amônia. O teor de sólidos foi determinado experimentalmente por gravimetria e é de 62%.

Os nanocompósitos foram desenvolvidos utilizando a tecnologia do látex (MOHAMED, 2016), a qual consiste no preparo de compósitos por meio da dispersão das nanoestruturas em um meio aquoso com a utilização de surfactantes, através de ultrassom, seguido da mistura direta com a dispersão da matriz polimérica, no caso deste trabalho, do látex de borracha natural.

Para esse preparo as dispersões estáveis das nanoestruturas foram misturadas diretamente ao látex de borracha natural e homogeneizadas utilizando agitação magnética (1200 rpm) por 20 minutos. Após o processo de agitação as misturas foram depositadas em papel pardo e/ou papel filtro, alocados no fundo de placas de Petri de vidro (de 14 cm de diâmetro) e colocadas para secagem em estufa. A utilização do papel como substrato foi necessária devido para garantir a estabilidade dos filmes na montagem dos dispositivos. O processo está esquematizado na Figura 19. Para algumas caracterizações as amostras também foram preparadas sem o substrato de papel.

Figura 19: Processo de preparação dos nanocompósitos entre distintas nanoestruturas de carbono e látex de borracha natural.



Fonte: Autora (2020).

Objetivando um filme com espessura de 400 micrometros, foram utilizados aproximadamente 9,2 g de látex de borracha natural (sendo 5,7 g de massa seca, considerando o percentual de 62,2% de sólidos no látex).

Foram preparadas ainda duas amostras controles: uma somente com o látex de borracha natural e água destilada, e outra com o látex de borracha natural mais a solução 0,4% de CTAB. As condições experimentais utilizadas nas sínteses dos nanocompósitos com látex de borracha natural estão sumarizadas na Tabela 2:

Tabela 2 - Quantidades de cada material utilizado na preparação das amostras

TIPO	PERCENTUAL DAS NANOESTRUTURAS (%)	MASSA PESADA (g)	QUANTIDADE DE CTAB (mL)	QUANTIDADE DE GO (mL)
<b>0,1NRrGO</b>	0,1	0,006	10	
<b>2NRrGO</b>	2,0	0,11	10	
<b>5NRrGO</b>	5,0	0,29	10	
<b>0,1NRNTC</b>	0,1	0,006	10	
<b>2NRNTC</b>	2,0	0,115	10	
<b>0,1NRNTCGO</b>	0,1	0,006	-	10
<b>2NRNTCGO</b>	2,0	0,11	-	25
<b>0,1NRNanog</b>	0,1	0,005	10	
<b>2NRNanog</b>	2,0	0,12	10	
<b>NRCTAB</b>	0	9,2	10	
<b>NR</b>	0	9,2		

Fonte: Autora (2020)

As amostras dos nanocompósitos são citadas no trabalho utilizando as seguintes siglas:

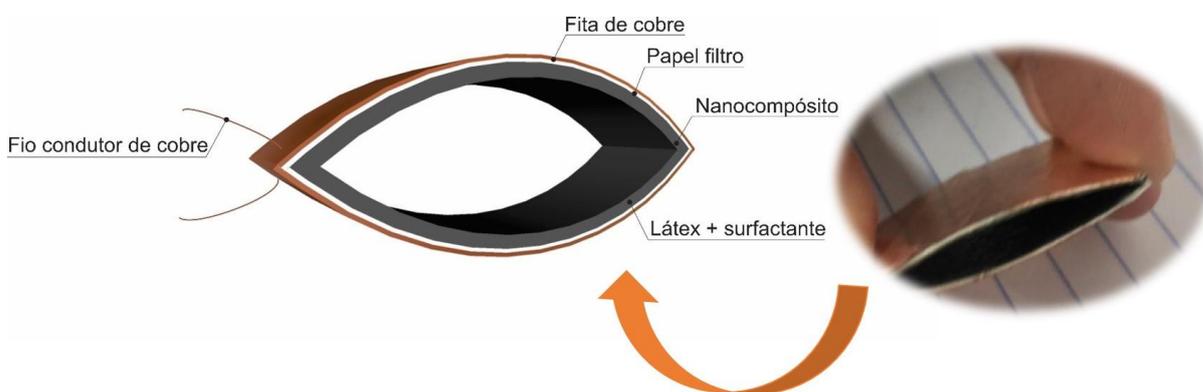
- **NR** de *natural rubber*, é a sigla utilizada para a amostra controle contendo somente o látex de borracha natural puro e seco;
- **NRCTAB** para a amostra controle contendo somente o látex de borracha natural e o surfactante CTAB;
- **NRNTC** para as amostras preparadas com látex de borracha natural, nanotubos e o surfactante CTAB;
- **NRNTCGO** para as amostras preparadas com látex de borracha natural, nanotubos e o óxido de grafeno como surfactante;
- **NRrGO** para as amostras preparadas com o látex de borracha natural, óxido de grafeno reduzido e o surfactante CTAB;
- **NRNanog** para as amostras preparadas com o látex de borracha natural, nanografite e o surfactante CTAB.

O número que antecede as siglas representa as porcentagens das nanoestruturas em massa de borracha seca adicionada ao compósito. Por exemplo, *1NRNanog* consiste no nanocompósito preparado com o látex de borracha natural e 1% em massa da nanoestrutura nanografite previamente disperso em CTAB.

#### 4.5 Construção dos dispositivos tribogeradores

Para a construção de um tribogerador, em geral, utilizam-se materiais para as duas faces que se eletrizam de formas diferentes. No caso deste tribogerador foi utilizada em uma das faces a amostra NRCTAB, e na outra face cada uma das amostras dos nanocompósitos que contém as nanoestruturas de carbono. Foram utilizados cortes das amostras (em papel filtro) de aproximadamente 3x3 cm, onde as faces do papel filtro foram cobertas com fita de cobre. A Figura 20 apresenta o esquema da arquitetura dos dispositivos utilizados na pesquisa:

Figura 20: Esquema de montagem dos tribogeradores.



Fonte: Autora (2020)

Posteriormente as duas faces foram unidas como um sanduíche, e foram acoplados à fita de cobre os fios condutores também de cobre para conduzir as cargas a um dispositivo externo, conforme apresentado na Figura 21.

Resultados preliminares (não apresentados) apontaram as melhores condições dos tribogeradores montados com uma das faces internas utilizando a amostra de NRCTAB e na outra face dos dispositivos as amostras contendo cada um dos nanocompósitos – 0,1NRrGO, 2NRrGO, 5NRrGO, 0,1NRNTC, 2NRNTC, 0,1NRNTCGO, 2NRNTCGO, 0,1NRNanog e 2NRNanog, sendo esses os pares testados.

Figura 21: Tribogerador construído com 2NRNTC x NRCTAB.



Fonte: Autora (2020)

## 5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.1 Titulação Potenciométrica do Óxido de Grafeno

A titulação potenciométrica foi realizada para a determinação da concentração de grupos carboxílicos no óxido de grafeno. Para essa determinação à 25 mL da dispersão aquosa do GO ( $2,42 \text{ mg mL}^{-1}$ ) foram adicionados cerca de 2.2 mg de  $\text{NaNO}_3$ , como eletrólito de suporte, para atingir a concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi deixada em banho de ultrassom por 10 minutos para remoção do  $\text{CO}_2$  atmosférico, que pode interferir na medida.

Em agitação magnética a mistura foi titulada utilizando uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , previamente padronizada com biftalato de potássio. A variação do pH foi acompanhada em pHmetro (Hanna Instruments, modelo HI2221) e os ensaios foram realizados em uma faixa de pH de 2 a 12.

### 5.2 Microscopia Óptica

Para as análises de Microscopia Óptica foi utilizado o equipamento da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé. A lente PI 4-0.10 1.5mm foi utilizada para a realização das microscopias.

### 5.3 Microscopia de força atômica

#### 5.3.1 Imagens de topografia e Contraste de Fase

As imagens de topografia e contraste de fase foram obtidas no modo de não-contato, sob atmosfera de ar e em temperatura ambiente, utilizando-se o microscópio SPM modelo 9700 da Shimadzu. A ponteira de Si (Nanoworld) utilizada tem constante de mola de  $45 \text{ N.m}^{-1}$  e frequência de ressonância nominal de 331 kHz. Foram analisados os polímeros puros e a superfície dos nanocompósitos secas em contato com o ar. As varreduras foram feitas em diferentes áreas a uma velocidade de 1 Hz e digitalizadas em  $512 \times 512$  pixels. Estas imagens foram realizadas no Laboratório do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM – UFPR).

### **5.3.2 Microscopia de força elétrica (EFM)**

Para a realização das medidas topográficas e de amplitude elétrica das amostras das matrizes NRPURA e NRCTAB e do nanocompósito 2NRNTC foi utilizado um microscópio de varredura por sonda PARK NX10 ( Park Systems, Suwon - Korea), juntamente com o software Smart Scan 1.0RTM11a, do departamento de física da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Para cada amostra foram realizadas imagens em 3 pontos distintos, e as imagens foram tratadas no programa XEI\_4.3.4.Build22.RTM1.

As medidas foram realizadas usando uma sonda PPP-EFM (Nanosensors, Neuchâtel, Suíça), revestimento Ptlr de Si, com uma frequência de ressonância nominal de 75 kHz e constante de força de 2,8 N m<sup>-1</sup>. Nas imagens elétricas o potencial aplicado foi de 2 V na base das amostras, sendo -0,5 V na sonda durante o processo de varredura. As amostras recém preparadas foram depositadas diretamente em uma lâmina de vidro, sem o substrato de papel filtro para a realização das medidas diretamente nos filmes das matrizes NRPURA e NRCTAB e do nanocompósito 2NRNTC, após completa secagem em estufa.

### **5.4 Microscopia eletrônica de varredura**

As amostras dos nanocompósitos tiveram as superfícies fraturadas em N<sub>2</sub> líquido e foram analisadas em um microscópio Tescan modelo MIRA3 FEG-SEM, utilizando um detector In Beam, do Grupo de Química de Materiais da UFPR. Os filmes das amostras foram dispostos em fitas dupla-face de cobre, e antes coladas sobre o porta-amostra. Todas as amostras foram metalizadas com cromo, e voltagem utilizada foi de 15 kV na fonte. Nas análises por microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas as amostras sem o papel filtro.

### **5.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

As amostras foram caracterizadas por FTIR-NIR no modo de refletância total atenuada (ATR) em um equipamento Bruker Vertex 80. Foram realizadas varreduras na região de 300 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Cada espectro foi acumulado 64 vezes, com uma resolução de 1 cm<sup>-1</sup>.

## **5.6 Espectroscopia Raman**

Para a análise de espectroscopia Raman foi utilizado o equipamento da marca BWTEK, modelo BWS435-785H-Y - Raman Confocal Voyage, o qual é acoplado a um microscópio ótico, da Universidade Federal do Pampa, campus Bagé. O comprimento de onda utilizado foi de 785 nm em 2 regiões diferentes para cada amostra dos nanocompósitos. Foi utilizado 100% (<15 mW), de potência do laser, a temperatura ambiente e tempo de aquisição de aproximadamente 180 segundos. A resolução espectral é de  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Nas análises por espectroscopia raman foram utilizadas as amostras sem o papel filtro.

## **5.7 Análises mecânicas**

As análises mecânicas foram realizadas na Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, no equipamento DMA – Dynamic Mechanical Analyzer modelo TA Q800, no modo tensão-deformação, equilibrado a uma temperatura de  $35^{\circ}\text{C}$ , isoterma por 5 minutos, força aplicada de 3N/min até 18N. A amostra foi preparada no equipamento com pré-torque a 9 in-lb ( $1\text{N.m}^{-1}$ ). Nas análises mecânicas foram utilizadas as amostras sem o papel filtro.

## **5.8 Propriedades triboelétricas**

### **5.8.1 Ciclo de Pressão – Relaxação**

Os testes para estabelecer a tensão de saída dos protótipos e sua performance como tribogerador de eletricidade foram realizados na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Foram exercidos nos protótipos os ciclos de pressão – relaxação, onde uma pressão foi exercida com o motor de compressão automático de maneira que as superfícies do protótipo entrassem em contato e após, voltassem ao estado de relaxamento inicial. Durante ciclos de pressão-relaxação, o gerador triboelétrico gera uma corrente alternada, mas conectado um circuito montado em uma protobord composto de fios condutores e uma ponte de diodos, é possível converter este sinal de corrente alternada em corrente contínua, o que é mais adequado para carregamento de um capacitor ou bateria. O capacitor foi inserido no circuito para armazenar a energia gerada em cada ciclo, e seu carregamento foi realizado através

dos ciclos de pressão-relaxação nos tribogeradores. Segundo o trabalho de MOREIRA (2020) , utilizando capacitores de capacitancia pequena (até 10  $\mu\text{F}$ ) um rápido carregamento destes é notado, e a medida que a capacitância aumenta é necessário um tempo maior para alcançar a mesma voltagem. Com isso, para a obtenção das medidas de tensão x tempo, conectou-se os eletrodos do eletrômetro nos terminais de um capacitor de 1  $\mu\text{F}$ . Para as medidas de tensão de saída foi utilizado de um cabo triaxial de ruído ultrabaixo que foi conectado a um eletrômetro de precisão (Keithley 6514), e os dados coletados por uma placa de aquisição (KUSB – 488B), e controladas por software LabVIEW, na Universidade Federal de Santa Maria.

### **5.8.2 Mapeamento de potencial eletrostático – Método de Kelvin**

A varredura do potencial eletrostático das amostras foi realizada utilizando um voltímetro (modelo 320, Trek Inc) e um eletrodo de Kelvin. No interior de uma caixa metálica com aterramento, o braço do equipamento, contendo o eletrodo, move-se para a realização da varredura das amostras, preparadas e limpas previamente com Isopropanol. A amostra a ser analisada é colocada em uma placa aterrada. Uma placa de aquisição (KUSB-488B) transfere os dados colhidos para um programa computacional: MESA X-Y.

A varredura do potencial eletrostático foi realizada com as amostras de NRPURA e NRCTAB, e do compósito 2NRNTC. As amostras de NRPURA e NRCTAB foram medidas antes do atrito e após o atrito com o compósito 2NRNTC. Já o compósito foi medido antes do atrito e após atrito com a matriz NRCTAB.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica quantificou os grupamentos funcionais ácidos (-COOH) no GO utilizado. A concentração dos grupos carboxílicos na amostra de Óxido de Grafeno encontrada foi de  $3,28 \text{ mmol g}^{-1} \pm 0,55$ , resultado próximo à valores apresentados na literatura para GOs preparados também por oxidação química do grafite, por ex:  $2,19 \pm 0,30$ ;  $2,53 \pm 0,32$  e  $2,30 \pm 0,11 \text{ mmol g}^{-1}$  (MEHL *et al.*, 2014), e  $3,5 \pm 0,4 \text{ mmol g}^{-1}$  (MATOS, 2015). Esses grupamentos são fundamentais na avaliação do GO como surfactante e na interação desse material com a matriz polimérica e as nanoestruturas, visto a característica anfifílica do GO, como já mencionado anteriormente neste trabalho, e a avaliação da quantidade desses grupos funcionais interfere na hidrofobicidade do material.

### 6.2 Caracterização das nanoestruturas

#### 6.2.1 Preparo dos Nanocompósitos: Otimização de processo

A primeira etapa do trabalho consistiu na otimização do preparo dos nanocompósitos, adaptando a metodologia desenvolvida por Matos e colaboradores, (MATOS, 2015) às condições laboratoriais e aos reagentes disponíveis nos laboratórios de química da Unipampa, e a necessidade de depositar os filmes nanocompósitos sobre substratos de papel para a construção dos dispositivos tribogeradores.

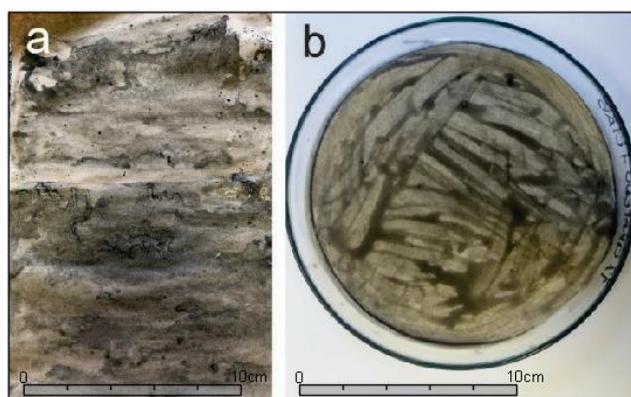
Os primeiros fatores estudados foram a concentração e volume do surfactante utilizado para a dispersão das nanoestruturas (Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTAB). Esses fatores influenciam diretamente na qualidade da dispersão das nanoestruturas e na viscosidade do meio. Outros fatores avaliados foram o substrato de deposição do filme, onde foram testados o papel filtro e o papel pardo e a forma de deposição: *i*) pintando o papel com o nanocompósito auxílio de um pincel e *ii*) deposição por moldagem, onde o papel era alocado no fundo de uma placa de petri na qual o nanocompósito era despejado.

As nanoestruturas no nosso trabalho foram inicialmente dispersas em 10 mL de uma solução do surfactante CTAB 0,2%*m/m* em banho de ultrassom. A espessura

determinada para o nanocompósito era inicialmente de 0,02 cm, o qual era pintado no papel pardo com o auxílio de um pincel. Esta condição resultou em filmes não-homogêneos, e o substrato não apresentou estabilidade, como pode ser observado na imagem fotográfica da Figura 22a. Dessa forma optamos por utilizar o papel filtro, que se mostrou um bom substrato (Figura 22b), mas a forma de deposição ainda não estava adequada.

A Figura 22 apresenta as imagens das primeiras amostras dos nanocompósitos, na Figura 22a utilizando o substrato de papel pardo e na imagem da Figura 22b utilizando o substrato de papel filtro e pincel para a deposição da solução da amostra.

Figura 22: Primeiras amostras obtidas. Na Figura 22a em um substrato de papel pardo de dimensões 11x15cm e na Figura 22b depositada em papel filtro na placa de perti com 14cm de diâmetro.



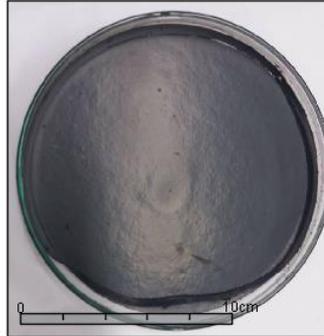
Fonte: Autora (2020).

Após vários estudos da quantidade de surfactante, chegou-se a melhor condição de preparo utilizando 10 mL da solução com concentração de 0,4% m/m, e também foi aumentada a espessura dos filmes, de 0,02 cm, para 0,03 cm, e finalmente 0,04 cm de espessura, em função da estabilidade mecânica das amostras, e utilizando uma deposição por *casting* (moldagem) no substrato de papel filtro.

Os experimentos com menor quantidade de surfactante resultaram em filmes não-homogêneos e visivelmente contendo aglomerados das nanoestruturas, conforme pode-se observar na imagem da Figura 22a, onde além do filme não homogêneo, o substrato não apresentou-se estável, como anteriormente já

mencionado. Na Figura 23 pode-se observar a amostra seca depositada no papel filtro, após a otimização do processo.

Figura 23: Amostra 2NRNTCGO pronta depositada em papel filtro.



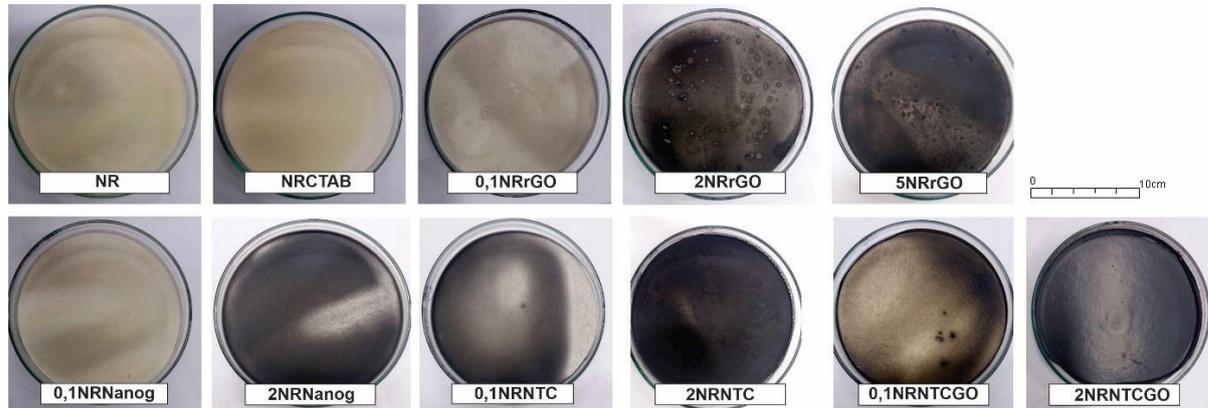
Fonte: Autora (2020).

A melhor condição de preparo observada foi de uma menor viscosidade da mistura na dispersão da nanoestrutura mais látex, obtida com um maior volume do solvente (10 mL), e maior concentração do agente surfactante (0,4% m/m), maior quantidade de látex (9,2g) ocasionando o aumento da espessura (0,04 cm) e estabilidade mecânica dos filmes, e como substrato de deposição mais estável foi o papel filtro (BARASUOL; ZUGE; JAURIS, 2019).

### 6.2.2 Morfologia

Após a otimização do processo de preparo dos nanocompósitos, os filmes foram preparados em substratos de papel filtro depositados na placa de petri e colocados em estufa a 60 °C, até completa secagem. Na Figura 24 pode-se observar as imagens dos filmes recém preparados.

Figura 24: Primeiras amostras dos filmes depositados em papel filtro após otimização do processo.



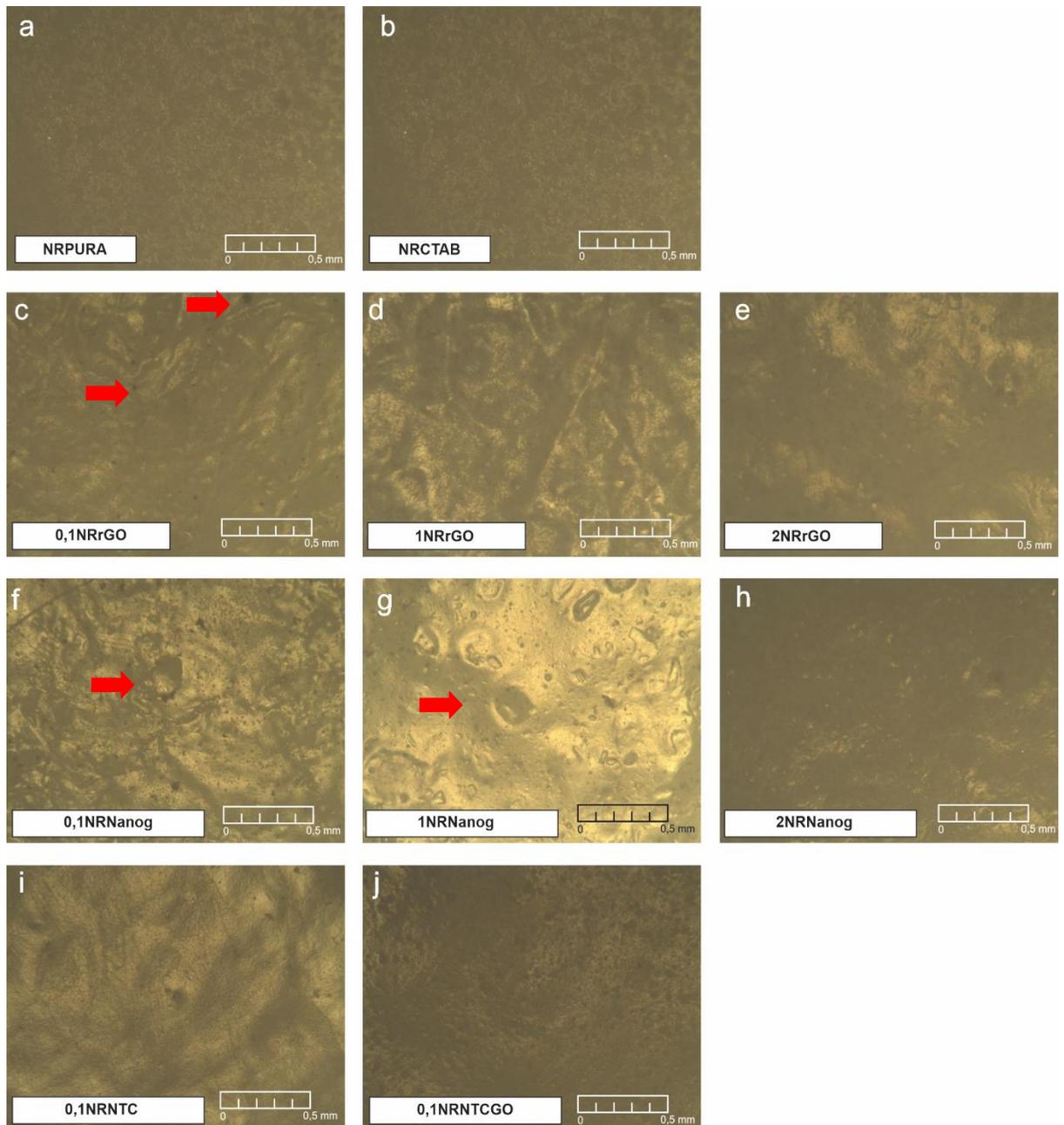
Fonte: Autora (2020).

Algumas amostras apresentam regiões com pequenos aglomerados da nanoestrutura (0,1NRNTCGO), e outras apresentaram algumas bolhas (2NRrGO e 5NRrGO), provenientes da moldagem nos substratos, as quais podem ser retiradas por sonicação após a mistura pronta, antes da deposição no papel filtro ou direto na placa de petri, o que foi realizado nas amostras posteriores. Algumas partes do nanocompósito como na amostra 0,1NRNTC e 2NRNanog aparecem mais finos em função da secagem, na qual o papel filtro pode, ao dobrar pelo calor, formar uma pequena onda interferindo na espessura do filme naquela região. De uma forma geral, as amostras apresentam-se homogêneas e com boa adesão entre os componentes.

### 6.3 Microscopia Ótica

A Figura 25 apresenta as imagens de microscopia ótica da superfície da amostra de NR, da amostra de NRCTAB e de todos os nanocompósitos (0,1NRrGO, 1NRrGO, 2NRrGO, 0,1NRNanog, 1NRNanog, 2NRNanog, 0,1NRNTC e 0,1NRNTCGO) depositados em papel filtro.

Figura 25: Imagens de microscopia óptica dos nanocompósitos depositados em papel filtro.



Fonte: Autora (2020).

As imagens de microscopia óptica em geral evidenciaram uma boa homogeneidade dos nanocompósitos. A incorporação do CTAB no látex de borracha natural não alterou visualmente a morfologia do filme de borracha pura (Figura 25a e b). Para todos os nanocompósitos pode-se perceber que com o aumento do teor de nanoestrutura adicionado ocorre um aumento da opacidade da amostra, diminuindo a

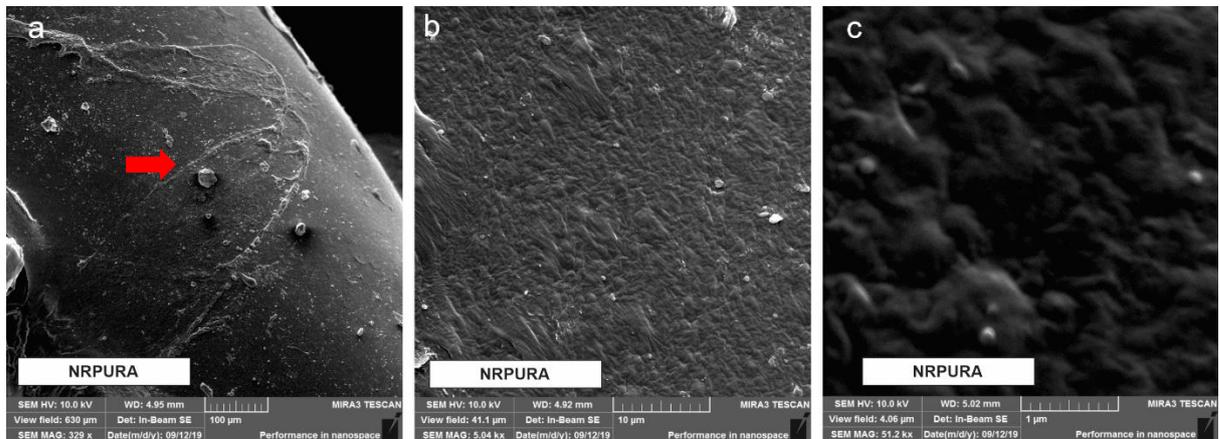
transmitância da luz pelo filmes. Na amostras com 0,1NRrGO (Figura 25c) pode-se observar alguns agregados na matriz polimérica, no entanto esses mesmos agregados não são observados para as amostras mais concentradas. Nas amostras com nanografite como indicado pelas setas a incidência desses agregados é mais comum. Ainda podem-se observar bolhas ou grandes grafites na amostra (Figura 25f e g). Para as amostras NRNTC e NRNTCGO, por enquanto só foi possível caracterizar por microscopia óptica as amostras contendo 0,1% dessas nanoestruturas. Comparando os dois nanocompósitos pode-se claramente notar que a amostra 0,1NRNTCGO é mais escura e mais homogênea que a amostra 0,1NRNTC, a qual ainda visivelmente apresenta alguns aglomerados. Isto indica que, numa primeira análise, o GO dispersa melhor os nanotubos de carbono na matriz que o CTAB.

#### **6.4 Microscopia eletrônica de varredura**

Para uma avaliação da morfologia dos nanocompósitos foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras da borracha natural e dos nanocompósitos com as distintas nanoestruturas sem a utilização do papel filtro. As imagens são das superfícies fraturadas em N<sub>2</sub> líquido.

Nas imagens da borracha natural pura (Figura 26), pode-se verificar a superfície homogênea, com alguns pontos agregados no polímero onde pode-se observar na imagem de menor magnificação (329x - Figura 26a), provavelmente pequenos pedaços de borracha resultantes da quebra em N<sub>2</sub>(liq), ou cristais de sulfato de cálcio ou sódio, comumente encontrados em amostras de borracha natural (RIPPEL, 2005), os quais podem medir até a 0,5 mm de comprimento. As demais imagens (Figuras 26b e c) mostram a superfície homogênea da NR.

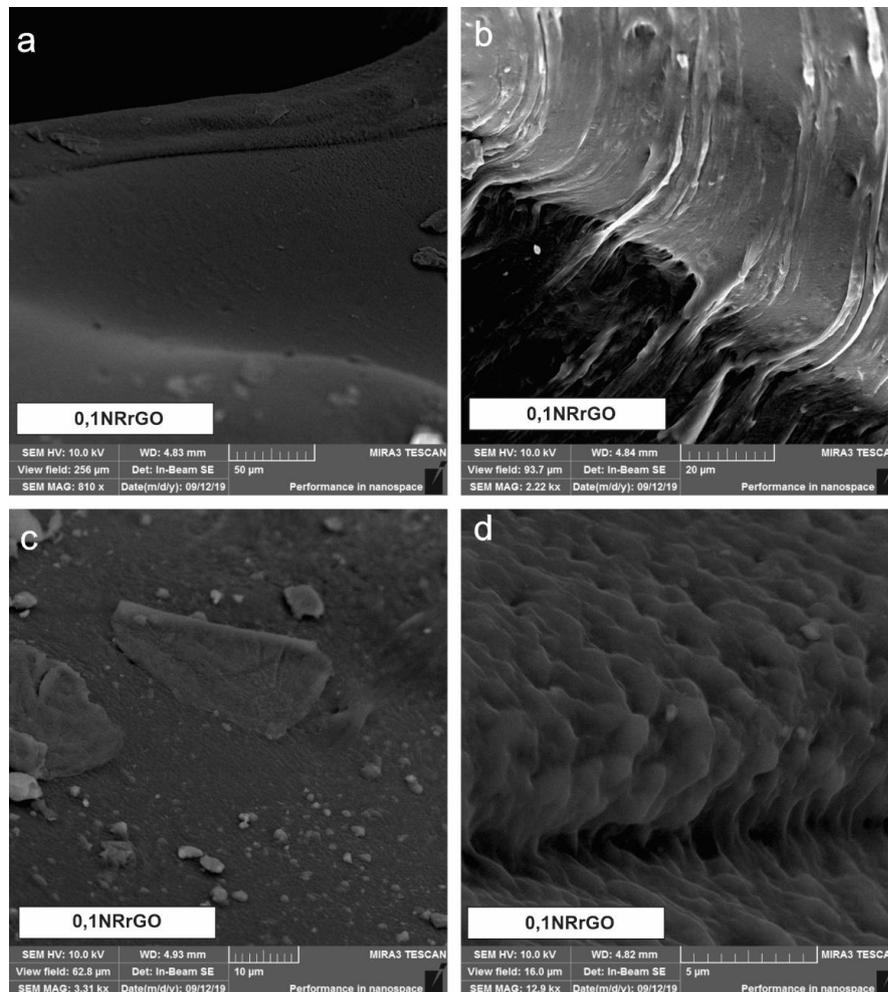
Figura 26: Imagens de MEV da superfície da amostra de borracha natural pura fraturada em N<sub>2</sub> líquido.



Fonte: Autora (2020).

Na Figura 27, o nanocompósito 0,1NRrGO de uma forma geral mostra a boa compatibilidade entre o rGO e a matriz. Nas imagens de menor magnificação (810x e 2,22kx - Figuras 27a e 27b) pode-se perceber a homogeneidade do compósito sem a presença visível de aglomerados. Uma observação interessante é a presença de algumas folhas grandes de rGO (> 30 micrometros de comprimento) -Figura 27c. Uma possibilidade é que essas folhas de grandes podem apresentar uma menor interação com o polímero comparadas às pequenas e por isso são vistas em maior quantidade na superfície fragmentada. Na Figura 27d, novamente pode-se observar a boa compatibilidade entre os materiais.

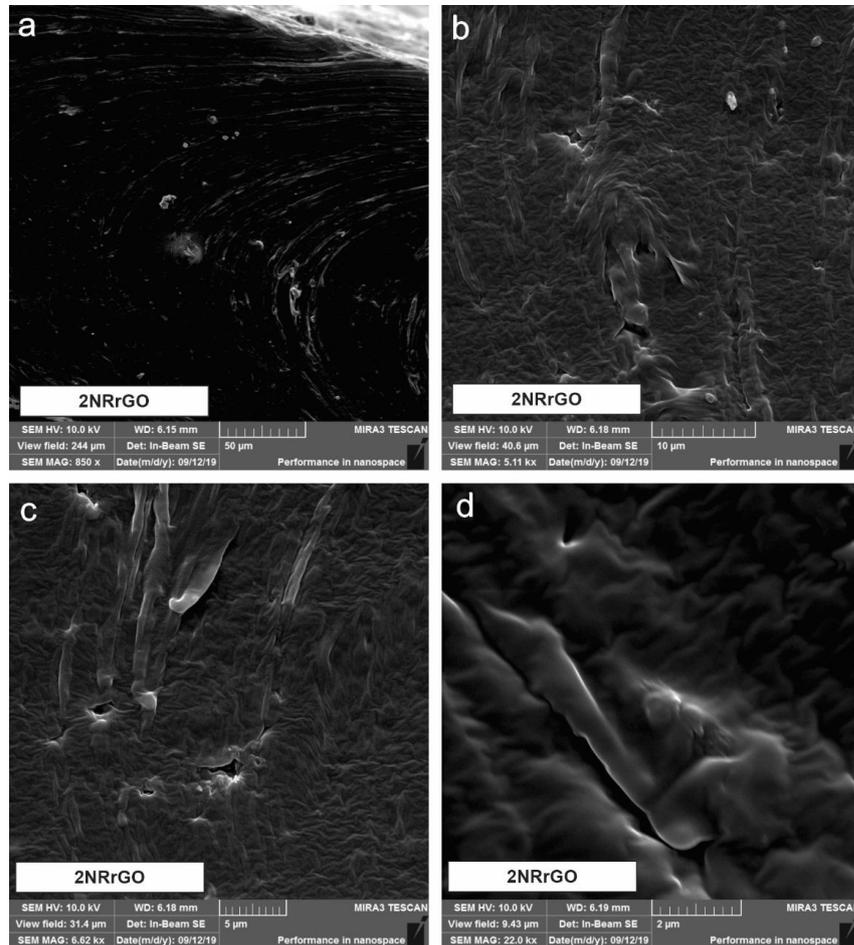
Figura 27: Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRrGO fraturada em  $N_2$  líquido.



Fonte: Autora (2020).

O nanocompósito mais concentrado 2NRrGO (Figura 28) também apresentou uma superfície de fratura bastante homogênea, e diferentemente da amostra 0,1NRrGO, nas 4 imagens de diferentes magnificações (Figura 28a, b, c e d) pode-se observar a ausência de folhas soltas das nanoestruturas, indicando sua boa adesão com a matriz polimérica.

Figura 28: Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 2NRrGO fraturada em N<sub>2</sub> líquido.

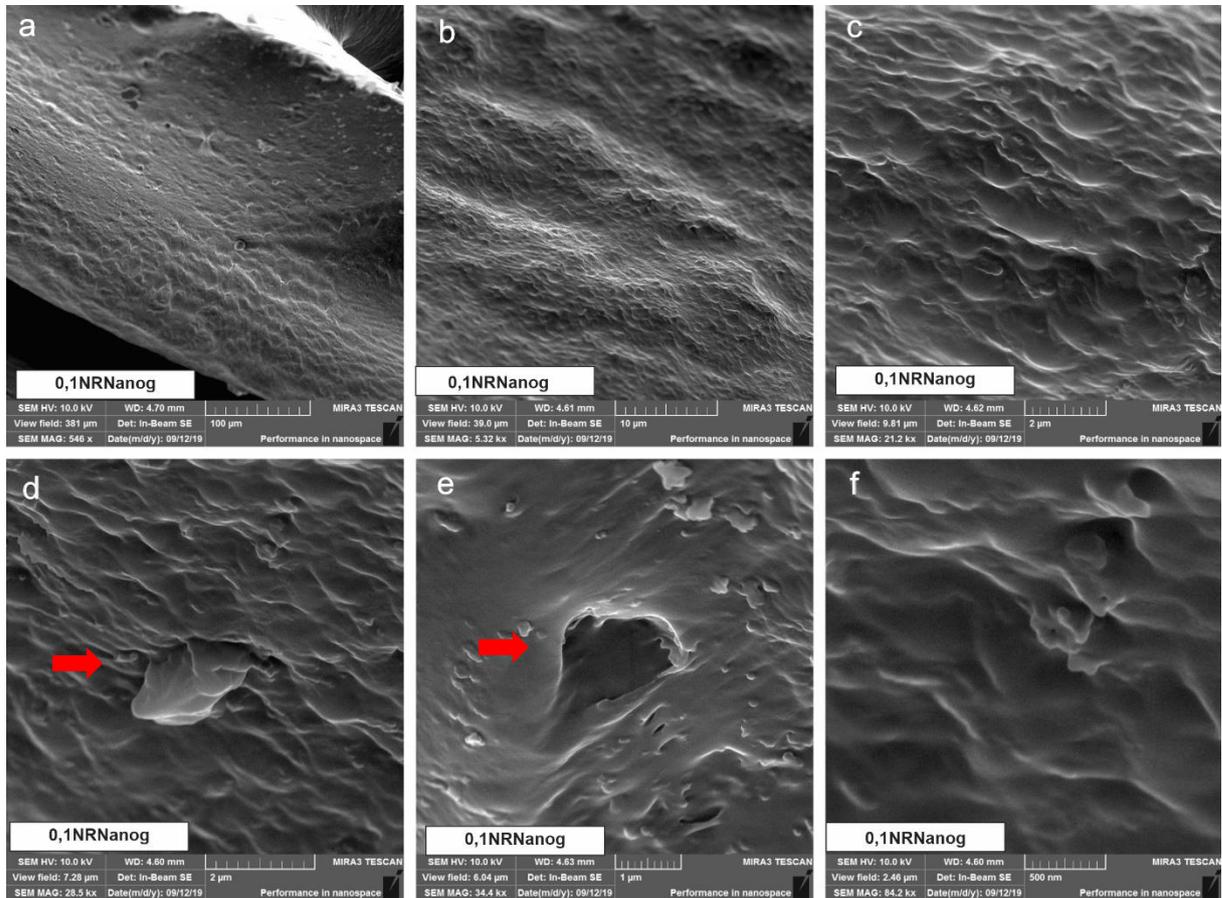


Fonte: Autora (2020).

O trabalho de MATOS et al. (2014), apresentou nas imagens de microscopia eletrônica de varredura para um nanocompósito de borracha natural com 2 % rGO utilizando o surfactante CTAB 0,5%, características semelhantes às obtidas nesse trabalho, afirmando uma boa homogeneidade na superfície, praticamente sem agregados nos compósitos.

Na Figura 29, para o nanocompósito 0,1NRNanog observa-se uma homogeneidade da superfície fraturada sem nanoestruturas isoladas ou soltas, indicando uma boa compatibilidade entre os componentes (Figuras 29a-c). Em algumas regiões (Figuras 29d e 29e), onde indica a seta em vermelho é possível observar alguns nanografites ainda aderidos a matriz após a fratura indicando uma excelente interação entre os componentes.

Figura 29: Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRNanog fraturada em N<sub>2</sub> líquido.



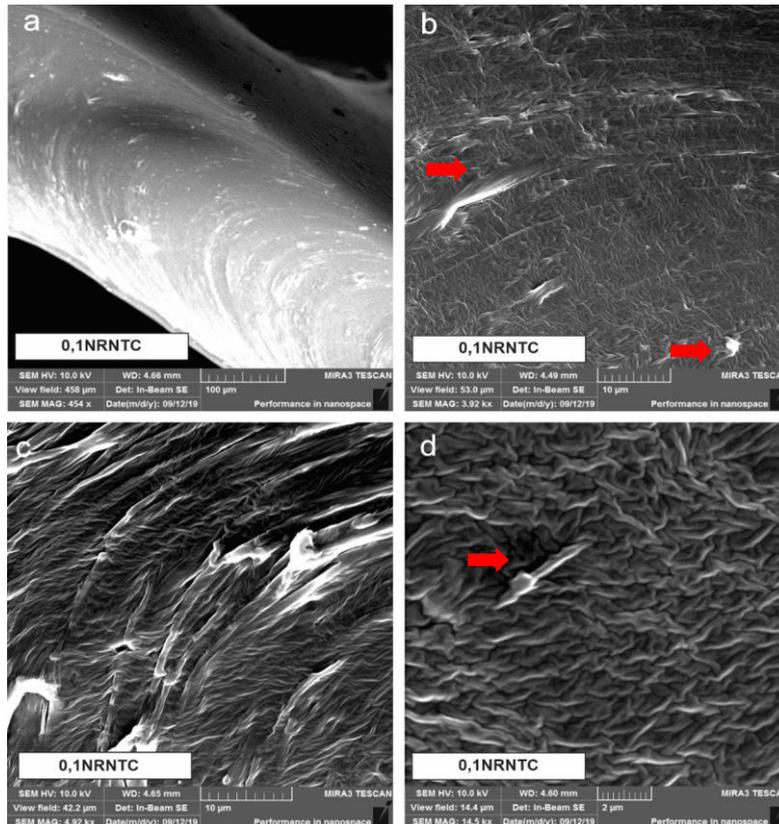
Fonte: Autora (2020).

No nanocompósito 0,1NRNTC apresentado na Figura 30 observa-se uma superfície homogênea ao longo da seção transversal da amostra, mas diferentemente dos demais nanocompósitos, aparentemente mais rugosa. Em algumas regiões (Figura 30b) observam-se pontos mais claros, que de acordo com suas dimensões, provavelmente são nanotubos de carbono “saindo” paralelamente à secção de fratura da matriz polimérica, que podem ter se rompido no momento da fratura. O fato de não terem sido arrancados formando buracos, como ocorreu no trabalho de Matos (2011), indica uma forte adesão à borracha.

Na imagens das Figuras 30b e 30d, é possível observar formas que podem ser associadas a nanotubos de carbono recobertos pela matriz, o que confirmaria uma boa adesão entre os dois componentes, como indicam as setas em vermelho.

Eventualmente, essas formas podem ser até mesmo a borda de uma fratura da matriz.

Figura 30: Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRNTC fraturada em N<sub>2</sub> líquido.



Fonte: Autora (2020).

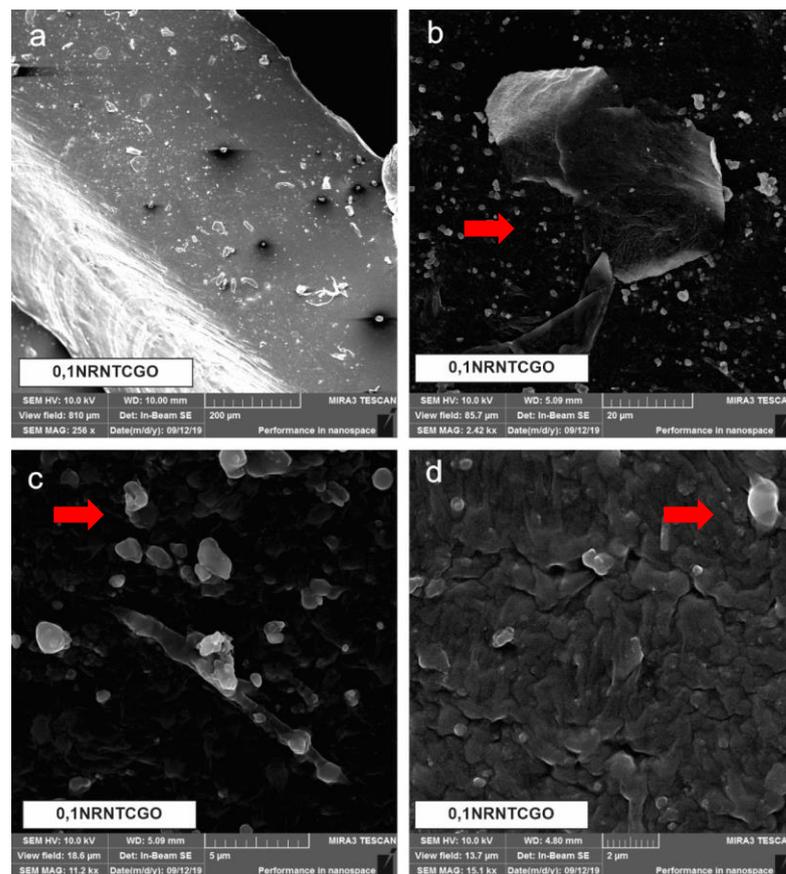
A Figura 31 apresenta as imagens de MEV do nanocompósito preparado com nanotubos de carbono usando o GO como surfactante, a amostra 0,1NRNTCGO. A inserção do GO como surfactante para a dispersão dos nanotubos de carbono provoca mudanças significativas na morfologia dos filmes, quando se compara à amostra 0,1NRNTC preparada com o CTAB. De uma forma geral é uma superfície mais heterogênea e bastante rugosa. Pode-se observar na imagem 31b uma folha, provavelmente do óxido de grafeno pouco aderida na matriz, reforçando a ideia que folhas grandes (de GO ou rGO), não aderem bem à matriz.

Nas demais imagens pode-se observar alguns pontos mais claros, que podem ser partículas de látex recobertas por GO (MATOS, 2015), ou ao contrário, pequenas folhas de GO recobertas pelo polímero e/ou ainda partículas de sulfato de cálcio ou

sódio, conforme já apontado em outros trabalhos (RIPPEL, 2005; MATOS, 2015). Nota-se ainda entre esses pontos algumas estruturas tubulares, provavelmente nanotubos de carbono bem aderidos à matriz.

Comparando o efeito do GO e do CTAB como surfactante, por microscopia eletrônica de varredura aparentemente o CTAB proporciona um material bem mais homogêneo que o GO. Esse tipo de aumento na heterogeneidade e rugosidade de superfície foi observado para nanocompósitos de borracha natural e rGO, quando o surfactante que, assim como o látex, apresentava um caráter mais aniônico (MATOS, 2015) o que é condizente com o observado aqui já que o GO tem carga superficial negativa, comportando-se como um surfactante aniônico.

Figura 31: Imagens de MEV da superfície do nanocompósito 0,1NRNTCGO fraturada em N<sub>2</sub> líquido.



Fonte: Autora (2020).

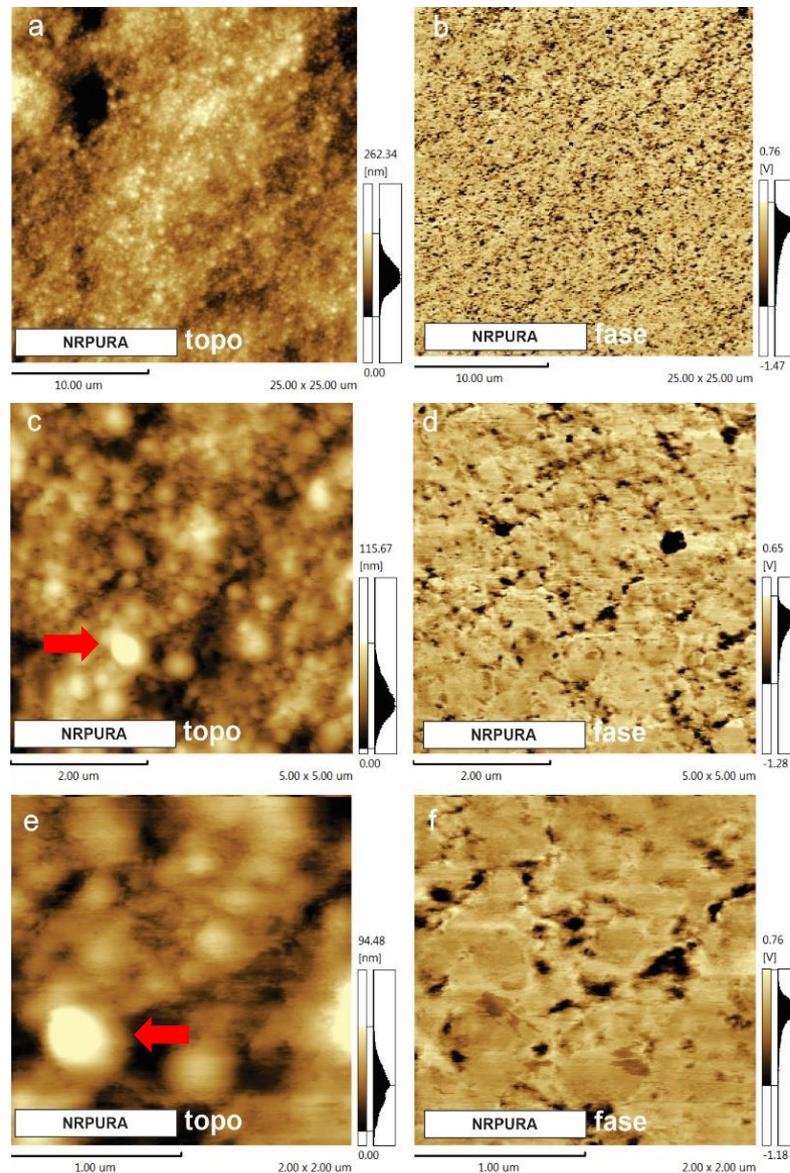
## 6.5 Microscopia de força atômica

### 6.5.1 Imagens de topografia e Contraste de Fase

As Figuras 32-37 mostram as imagens nos modos topografia (a esquerda) e contraste de fase (a direita), da borracha natural e de nanocompósitos preparados com as nanoestruturas. Para o contraste de fase foi utilizado o ângulo de  $-90^\circ$  entre a amplitude aplicada ao porta amostra e a amplitude de saída para o fotodetector. Na escala representada ao lado dessa imagem do contraste de fase apresentam-se o valor da voltagem na saída do sinal para o detector, revelando que leituras com menor voltagem representam regiões da amostra mais duras, enquanto regiões mais claras apontam regiões mais macias da amostra (COSTA; RIPPEL; GALEMBECK, 2002). Na Figura 32, nas imagens topográficas (imagens *a*, *c* e *e*) nota-se a presença das partículas de látex (de até  $0,5 \mu\text{m}$  de diâmetro) em processo de coalescimento, com algumas áreas já bem mais coalescidas.

Na imagem de contraste de fase (imagens *b*, *d* e *f*), nas regiões mais claras são identificados os domínios mais macios. Essas partículas macias são de poliisopreno circundadas por cascas ricas em material iônico (COSTA; RIPPEL; GALEMBECK, 2002), os quais secam e formam esses domínios mais duros, pela diferença de viscoelasticidade (MATOS, 2015).

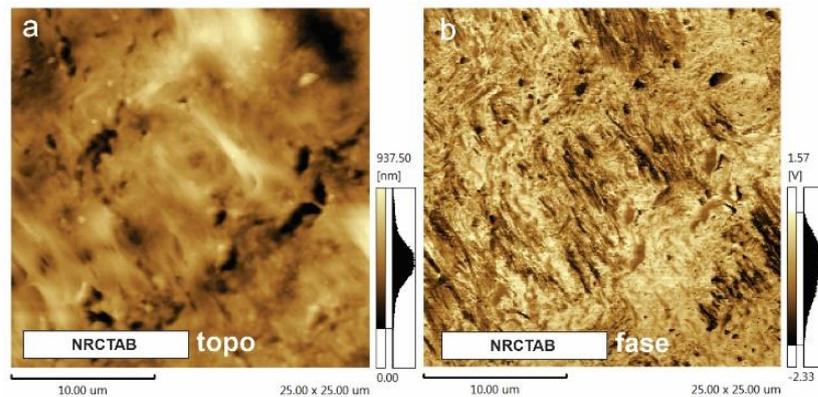
Figura 32: Imagens de AFM da borracha pura. Imagens de topografia à esquerda e de contraste de fase à direita.



Fonte: Autora (2020).

A ausência de contornos das partículas, comparados à amostra sem CTAB indica que a inserção do CTAB à borracha, com a ausência das nanoestruturas claramente altera a distribuição desses domínios, facilitando a coalescência das partículas, muito provavelmente pela diminuição da tensão interfacial entre partículas, conforme observado na Figura 33.

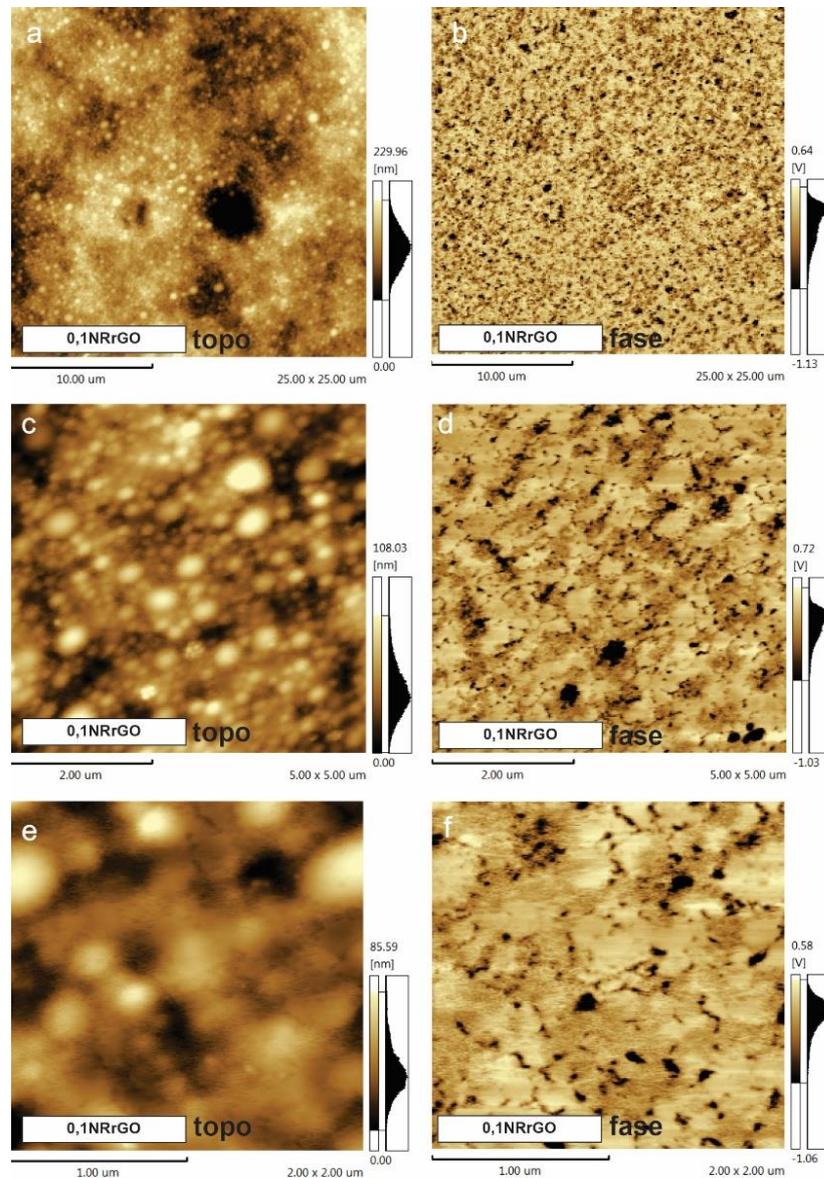
Figura 33: Imagens de AFM do filme de látex de borracha contendo o surfactante CTAB. Imagens de topografia à esquerda e de contraste de fase à direita



Fonte: Autora (2020)

As microscopias de força atômica para o nanocompósito 0,1NRrGO são apresentadas na Figura 34, nas imagens de topografia notam-se a existência de partículas de látex mais coalescidas que a NR, mas menos coalescidas que a amostra NRCTAB. Nas imagens de contraste de fase (*b*, *d* e *f*), notam-se contornos escuros (duros) mais definidos nas regiões de bordas das partículas de látex, que muito provavelmente são as folhas do rGO (o qual é um material de alta dureza) e as partículas de sulfato de cálcio ou sódio, anteriormente descritas. O CTAB provavelmente fica vinculado as nanoestruturas, deixando as partículas de borracha menos coalescidas. Essas nanoestruturas estão distribuídas de forma bem homogênea e com poucos e pequenos agregados, em comparação às demais amostras.

Figura 34: Imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRrGO. Imagens de topografia à esquerda e de contraste de fase à direita

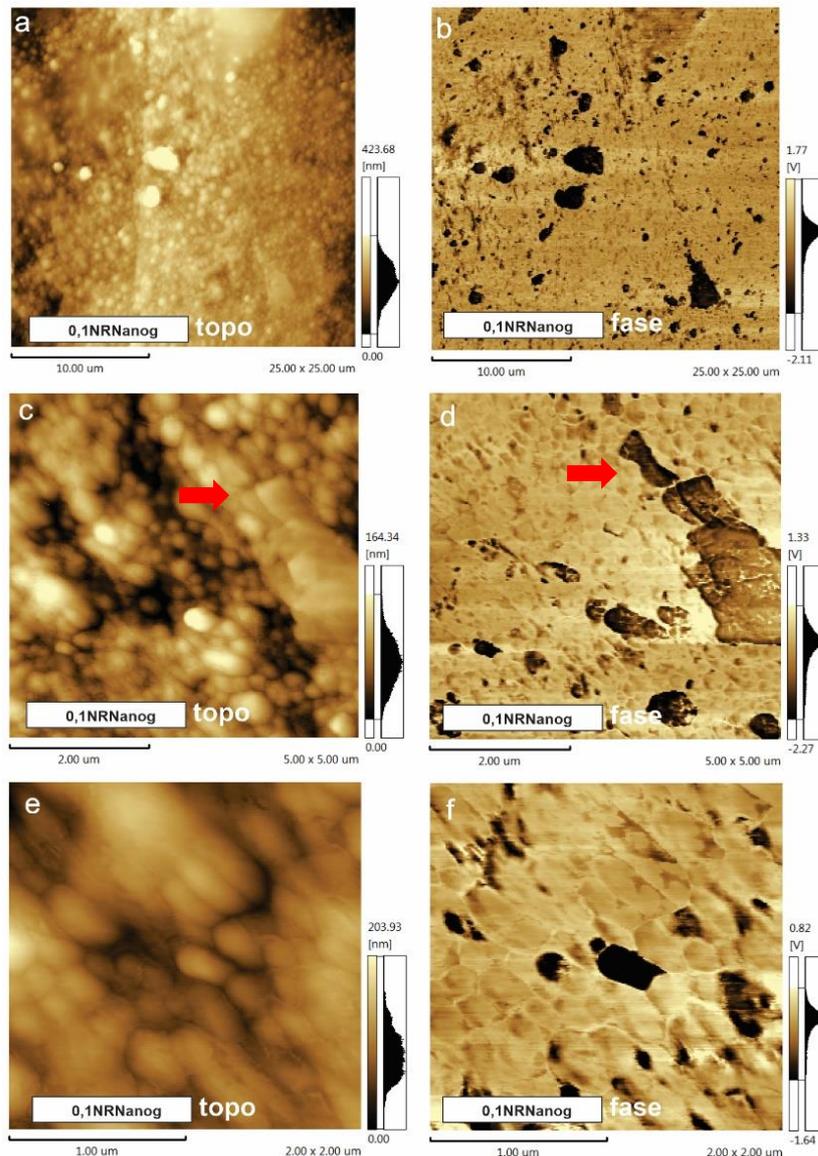


Fonte: Autora (2020)

Para o nanocompósito 0,1NRNanog apresentado na Figura 35, as imagens de topografia, além das partículas de látex em coalescimento, mostram a presença de algumas estruturas mais definidas (Imagem 35c) que quando observadas nas imagens de fase (Imagem 35d), mostram-se ser bem mais duras que a matriz. Essas estruturas são os nanografites. Nota-se que nesse compósito os contornos das partículas de látex já não são evidentes quanto na amostra com rGO, indicando um

processo mais avançado de coalescimento, semelhante ao observado pra a borracha com o CTAB.

Figura 35: Imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRNanog. Imagens de topografia à esquerda e de contraste de fase à direita.



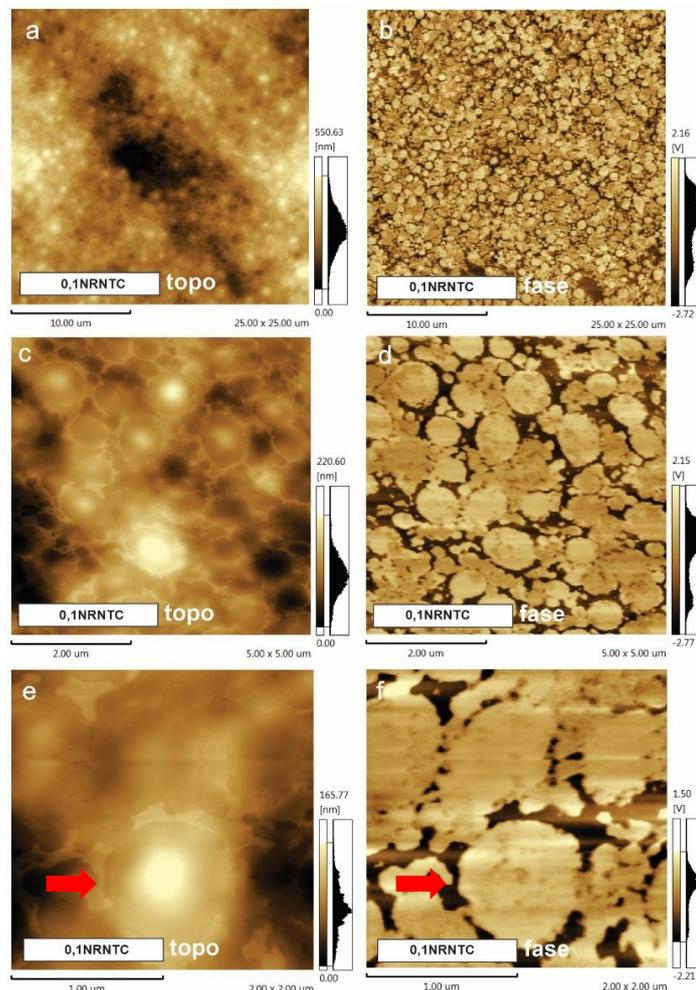
Fonte: Autora (2020).

Na Figura 36 são apresentadas as imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRNTC, na topografia apresenta uma variação bastante interessante (imagem 36e), onde observa-se que as partículas de látex parecem estar circundadas (regiões brilhantes e mais altas na imagem indicadas pela seta). Quando olhamos as mesmas regiões no modo de fase (imagem 36f), observa-se a diferença da dureza entre os

componentes, as partículas (regiões mais claras) estão bem definidas e estão circundadas por um material de maior dureza (regiões mais escuras), muito provavelmente pelos nanotubos, indicando que esta presença das nanoestruturas evita o coalescimento do látex, e cria um caminho de percolação, fato este já observado em trabalhos anteriores com amostras de NTC.

Artigos publicados utilizando NTC de paredes múltiplas funcionalizados para fabricação de nanocompósitos em matriz polimérica (GEORGE *et al.*, 2015) apontam a formação de uma rede segregada de nanotubos aderidos ao redor das esferas de látex, confirmada por TEM e apoiada por estudos de varredura de deformação, mesmo em baixas concentrações, percebidas através do baixo limiar de percolação (GEORGE *et al.*, 2015).

Figura 36: Imagens de AFM do nanocompósito 0,1NRNTC. Imagens de topografia à esquerda e de contraste de fase à direita.



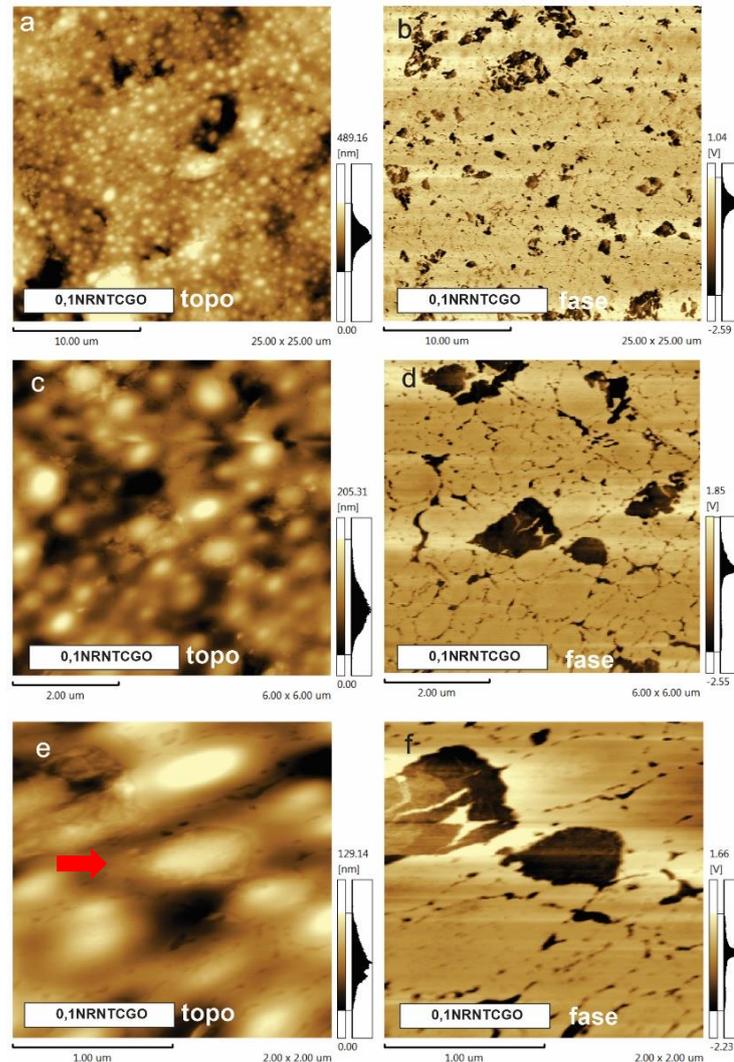
Fonte: Autora (2020)

A formação desse tipo rede de nanotubos de carbono, mesmo em baixas concentrações, percolando por entre partículas de látex já foi descrito em diversos trabalhos (GEORGE, 2017), também de formas híbridas (NAKARAMONTRI, 2017). Esse comportamento geralmente leva ao aumento da condutividade elétrica do material.

Nas amostras com nanotubos de carbono utilizando o GO como surfactante (0,1NRNTCGO) as imagens topográficas também apresentam nanopartículas “circundadas” como na amostra anterior, e também é possível observar a presença de algumas estruturas recobrimo essas partículas (como indicado pela seta na Figura 37e). Quando observamos a mesma região no modo de contraste de fase, vemos

que essas estruturas representam domínios mais duros de dimensões e formatos condizentes com os de folhas de GO.

Figura 37: AFM do nanocompósito 0,1NRNTCGO. Imagens de topografia à esquerda e de contraste de fase à direita



Fonte: Autora (2020)

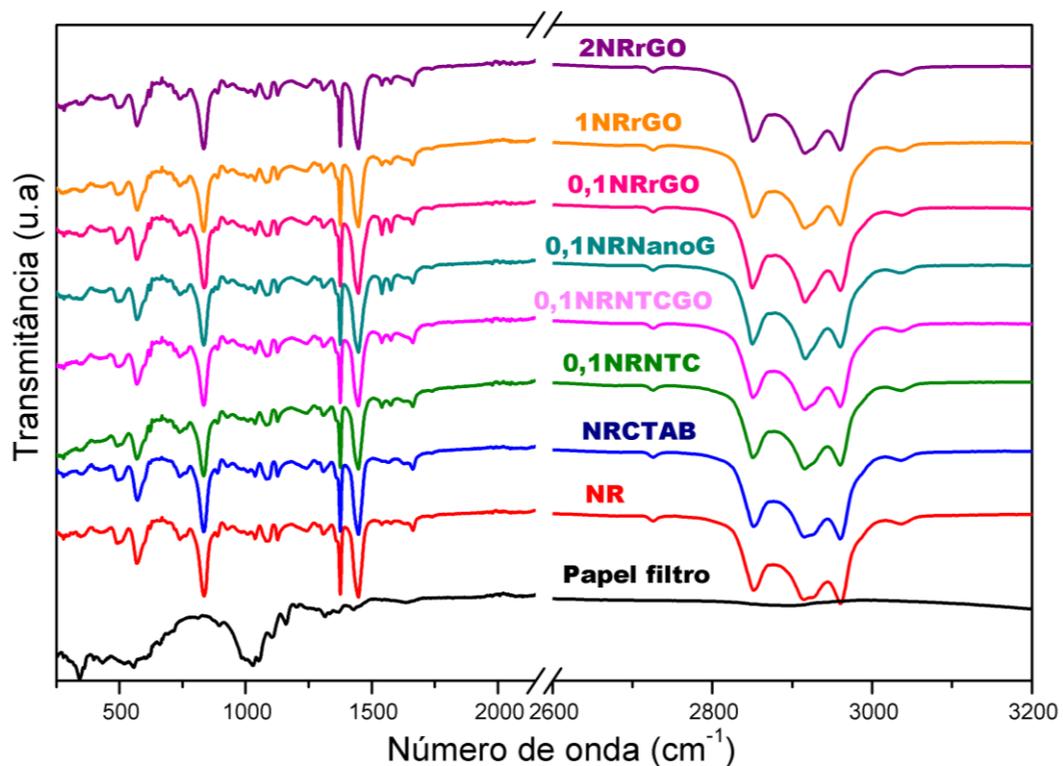
A imagem de fase de menor magnificação mostra que essas estruturas estão homogeneamente distribuídas ao longo da matriz. Ainda nas imagens de fase, de uma forma mais discreta, é possível observar o contorno das nanopartículas indicando que, assim como na amostra 0,1NRNTC, na amostra com GO um material mais duro percola por entre as partículas de látex, diminuindo o coalescimento das mesmas.

## 6.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Esta técnica de caracterização é considerada de grande importância para a caracterização estrutural de polímeros, para identificação de grupos funcionais e ligações da amostra.

Na Figura 38 são apresentados os espectros de infravermelho da borracha natural, com e sem CTAB, e dos nanocompósitos contendo as nanoestruturas.

Figura 38: Espectro FTIR da borracha natural e dos nanocompósitos.



Fonte: Autora (2020)

Os espectros de FTIR da amostra de borracha natural apresentam todas as bandas de absorção características do poli (*cis*-1,4-isopreno). As bandas encontradas nos espectros são condizentes com espectros FTIR de materiais de borracha natural descritos previamente na literatura (NALLASAMY; MOHAN 2004), RIPPEL (2005) e SILVA (2017). A Tabela 3 apresenta as principais bandas da borracha natural e suas respectivas atribuições:

Tabela 3. Bandas encontradas e atribuições das bandas de absorção no FTIR da NR.

Frequência experimental observada	Nallasamy e Mohan, 2004	SILVA, 2017	RIPPEL, 2005	Atribuição tentativa
			3114	$\nu_{\text{assim}}$ (C=C)
<b>3036</b>	3040M		3038	$\nu_{\text{s}}$ (=C-H)
<b>2960</b>	2964VS	2960	2961	$\nu_{\text{assim}}$ C-H no CH <sub>3</sub>
			2926	$\nu_{\text{assim}}$ C-H no CH <sub>2</sub>
			2912	$\nu_{\text{s}}$ C-H no CH <sub>3</sub>
<b>2916</b>	2926VS	2916		$\nu_{\text{assim}}$ C-H no CH <sub>2</sub>
<b>2852</b>	2855VS	2851	2854	$\nu_{\text{s}}$ C-H no CH <sub>2</sub>
<b>2725</b>			2725	$\nu$ -CH <sub>2</sub> -C=(CH <sub>3</sub> )
<b>1660</b>	1667M	1657	1663	$\nu_{\text{s}}$ C=C
<b>*1575</b>			1565-1585	$\nu_{\text{assim}}$ C=O de COO <sup>-</sup> proteínas
<b>*1541</b>			1548	Amida II $\nu$ (CN)+ $\delta$ (NH)
<b>1447</b>	1451S	1448	1448	$\delta$ CH <sub>2</sub>
			1432	$\delta_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub>
<b>1375</b>	1379S	1375	1375	$\delta_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub>
			1358	-CH <sub>2</sub> dobra
			1324	$\delta$ (= CH) no plano
<b>1308</b>			1310	-CH <sub>2</sub> -torção
<b>1285</b>	1290VW		1288	C-H dobra
<b>1243</b>	1250M		1241	-CH <sub>2</sub> -torção
<b>1128</b>	1131M		1127	C-H dobra no plano ou $\nu$ (C-C) cis ou CH <sub>2</sub> wag (abano)
<b>1086</b>	1095M		1092	Estiramento C-CH <sub>2</sub>
<b>1036</b>			1038	-CH <sub>3</sub> balanço
<b>1009</b>	1007VW		1010	Estiramento C-CH <sub>2</sub>
<b>984</b>	980VW		984	Estiramento C-CH <sub>3</sub>
<b>927</b>	930VW			
<b>887</b>	893W		888	CH <sub>3</sub> wag (abano)
<b>834</b>	833S	836	835	$\delta$ C=C-H
<b>762</b>			764	-CH <sub>2</sub> balanço
<b>742</b>	740W		739	-CH <sub>2</sub> balanço
<b>570</b>	570M		574	( R ) <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub> torção
<b>505</b>			507	cis-RCH=CH-R torção
<b>498</b>	500M		490	=CC <sub>2</sub> balanço
<b>433</b>	427VW			

VS - Muito forte / S – Forte / M – Médio / W – Fraco / VW - Muito fraco

Fonte: Adaptado de Cavalcante (2013) apud Silva( 2017); Nallasamy; Mohan (2004); Rippel (2005).

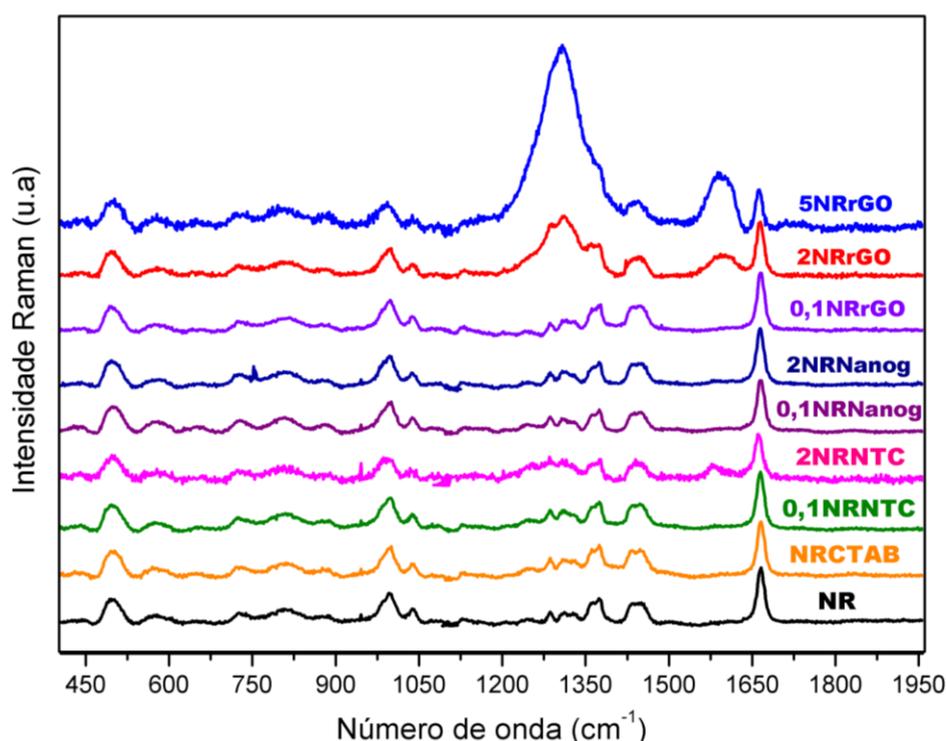
Observam-se ainda a presença de algumas bandas relacionadas aos componentes minoritários do látex, como as de proteínas em 1541 e 1575 cm<sup>-1</sup>. As bandas características do CTAB não foram observadas. De uma forma geral pode-se observar que ao incorporar as nanoestruturas não ocorrem alterações estruturais significativas na matriz polimérica, visto que nos espectros de infravermelho não foram observadas bandas características das nanoestruturas, provavelmente pela baixa concentração.

## 6.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite-nos observar as transições vibracionais, sendo complementar à espectroscopia no infravermelho.

Na Figura 39 são apresentados os espectros Raman da borracha natural e dos nanocompósitos. Os espectros Raman deste trabalho foram normalizados em função da intensidade da banda centrada em  $1665\text{ cm}^{-1}$ , presente em todas as amostras poliméricas.

Figura 39: Espectroscopia Raman da borracha natural e dos nanocompósitos.



Fonte: Autora (2020)

A borracha natural pura apresenta as bandas características do polímero e dos componentes minoritários do látex. Conforme apresentado na Figura 39, pode-se observar que amostra de NR pura e a amostra de NRCTAB apresentam as mesmas bandas, configurando assim que a inserção do CTAB não altera significativamente a estrutura da matriz. As bandas características do CTAB em  $455$ ,  $763$ ,  $1061$ ,  $1127$ ,  $1295$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  conforme a literatura (YU; VARGHESE; IRUDAYARAJ; 2007) não aparecem nos espectros, pois provavelmente são suprimidas pelas bandas da borracha natural.

Os espectros dos nanocompósitos apresentam em sua maioria as bandas características da borracha natural, em alguns momentos mescladas com as bandas próprias dos materiais de carbono.

Na Tabela 4 a seguir estão apresentadas as frequências experimentais em espectroscopia Raman encontradas neste trabalho e suas respectivas atribuições, descritas na literatura.

Tabela 4. Bandas encontradas e atribuições das bandas de absorção Raman da NR

<b>Frequência experimental Raman</b>	<b>Atribuição Tentativa (Nallasamy e Mohan, 2004)</b>
1663	C=C alongamento
1442	CH <sub>2</sub> deformação
1375	CH <sub>3</sub> asy. deformação
1313	CH <sub>2</sub> wagging (abano)
1285	=CH flexão no plano
1247	CH <sub>2</sub> torção
1126	C-C alongamento
1080	CH <sub>2</sub> torção
1038	CH <sub>3</sub> balanço
996	C=C torção
944	C-C alongamento
885	CH <sub>3</sub> wagging (abano)
730	CH <sub>2</sub> balanço
575	C-C-C deformação
497	C-C-C deformação
437	C-C-C deformação

Fonte: Autora (2020)

Algumas bandas relativas ao polímero podem estar suprimidas em função da intensidade das bandas dos materiais de carbono ser maior, já que o carbono é um excelente espalhador Raman.

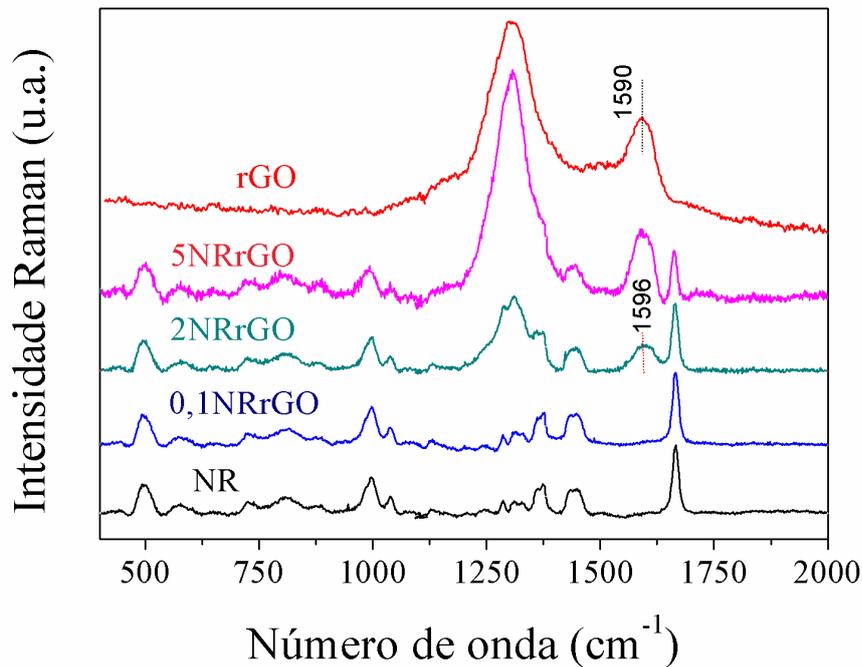
A adição de pequenas quantidades das nanoestruturas praticamente mantém o espectro do polímero. Já a partir de 2% em massa das nanoestruturas observa-se o aparecimento das bandas características das nanoestruturas de carbono (bandas D e G). A banda D ( $\sim 1305 \text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída a desordem (DRESSELHAUS, *et al.* 2002) (KHALILI, 2016) ou defeito na estrutura gráfica - ligações  $\text{sp}^2$  (MATOS, 2015), por inserção de grupos oxigenados no plano de carbono, e também na estrutura desordenada de suas bordas. Quanto maior a intensidade dessa banda D, maior o número de defeitos da estrutura. Na banda G ( $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) pode-se avaliar a

qualidade da rede gráfrica do material, pois é atribuída às ligações de estiramento dos pares de átomos  $sp^2$ , sendo em anéis ou em cadeias (LOBO *et al.*, 2008).

Na Figura 39 nota-se que o nanocompósito 0,1NRNTC não apresentou diferenças significativas na intensidade das bandas em relação ao espectro Raman da borracha natural pura. O nanocompósito 2NRNTC apresenta uma diferença na intensidade, onde pode-se observar a banda em  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  provavelmente a banda G. Os nanocompósitos 0,1NRNanog, 2NRNanog e 0,1NRrGO, da mesma maneira que a amostra 0,1NRNTC não apresentaram mudança de intensidade significativa nas bandas.

Na Figura 40 tem-se um comparativo do rGO, da borracha pura e dos nanocompósitos, nesses espectros pode-se observar que as bandas D e G, aparecem de forma mais intensa nos nanocompósitos 5NRrGO e 2NRrGO. Pelo alargamento que a banda G apresenta, provavelmente caracteriza uma estrutura do óxido de grafeno reduzido desordenada/heterogênea. Os espectros apresentam uma banda próxima a  $1306\text{ cm}^{-1}$  muito intensa nos compósitos 5NRrGO e um pouco menos intensa no compósito 2NRrGO, possivelmente a banda D, que na amostra 2NRrGO se mescla à bandas do polímero. Esse aumento de intensidade provavelmente está relacionado a interação do polímero ou do surfactante com a superfície do grafeno, que pode interferir na polarizabilidade das ligações da folha de rGO, fazendo com que essa interação atue como um defeito na vibração do anel. Pode-se ainda observar que a banda G desloca-se nos nanocompósitos em relação ao rGO para maiores números de onda comparada a posição da banda no espectro do rGO puro ( $1590$  para  $1596\text{ cm}^{-1}$ ), assim como há mudança de intensidade das bandas D e G, o que pode estar associado a transferência de carga do polímero para o rGO (MATOS, 2015).

Figura 40: Espectros Raman da borracha natural e dos nanocompósitos com rGO.



Fonte: Autora (2020).

## 6.8 Propriedades Mecânicas

Algumas características estruturais do polímero influenciam diretamente no seu desempenho às solicitações mecânicas, como por exemplo, a presença de reforços (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). O comportamento mecânico da borracha natural e seus nanocompósitos, foi avaliado por análises dinâmico-mecânicas (DMA) utilizando ensaios de tensão/deformação.

O módulo de Young ou módulo de elasticidade consiste na propriedade mecânica que estabelece a relação entre a tensão e a deformação em um material e que mede a rigidez de um material sólido.

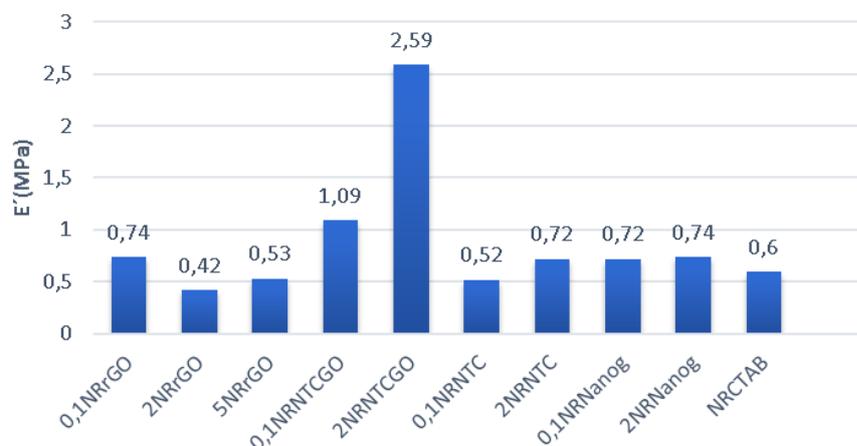
Nas condições experimentais utilizada a borracha com o CTAB, nossa matriz controle, apresentou um módulo de elasticidade ( $E$ ) de 0,60 MPa, valor condizente com diversos trabalhos descritos na literatura. Comparativamente, a adição das diferentes nanoestruturas resultaram em efeitos diferentes nas propriedades mecânicas do material (Figura 41). A adição de 0,1% em massa de rGO, comparada a matriz NRCTAB proporcionou um aumento de 24% nesse módulo, no entanto quando quantidades maiores foram adicionadas houve um decréscimo nesse módulo,

talvez pela maior probabilidade da presença de aglomerados que podem atuar como pontos de fragilidade no material (SILVA, 2013).

Para as amostras preparadas com o Nanografite, 0,1NRNanog e 2NRNanog, os aumentos no módulo foram de 21% e 24%, respectivamente. Essa boa resposta mecânica do nanocompósito utilizando nanografite pode ter relação à esfoliação de parte deste nanografite (como observado por MEV), gerando um grafeno com qualidade estrutural comparável ao rGO utilizado, e portanto capaz de otimizar uma propriedade mecânica. Esse comportamento foi observado por Matos, Galembeck e Zarkin (2017).

O maior aumento no módulo de elasticidade (em MPa) foi identificado no nanocompósito 2NRNTCGO, seguido do nanocompósito 0,1NRNTCGO, com incrementos de 4,3 e 1,8 vezes o módulo da amostra NRCTAB, respectivamente. A adição de nanotubos de carbono utilizando o CTAB como surfactante só proporcionou um aumento no módulo de elasticidade de 1,2 vezes quando adicionado 2% desse nanomaterial. Esse resultado evidencia que, além de atuar como surfactante, o GO atua diretamente no reforço mecânico da amostra, e tem um papel bastante significativo na interação com o polímero e conseqüentemente na transferência de stress entre os componentes.

Figura 41: Módulos de elasticidade obtidos nas análises mecânicas da borracha natural com CTAB, e dos nanocompósitos.



. Fonte: Autora (2020)

Matos (2011) em utilizando nanocompósitos de borracha natural e NTC preenchidos com espécies de ferro dispersos com surfactante aniônico SDS (dodecil sulfato de sódio), encontrou valores de módulo de elasticidade cerca de 2,5 vezes maior (1,7MPa) utilizando 3,5% em massa de NTC quando comparado ao módulo da borracha natural pura. Peng (2010) em seu trabalho mostra que a adição de 1% de NTC parede múltipla funcionalizados no látex de borracha natural aumenta em 58% na resistência a tração (de 19 a 30,1MPa). George *et al.* (2019), utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxiladas decorados com partículas de nanossílica e látex de borracha natural, também apontaram melhoras nas propriedades mecânicas da NR pura com a incorporação das cargas híbridas. Kang (2017) em seu trabalho a respeito de nanocompósitos de grafeno / borracha natural fabricados por mistura mecânica direta mostraram que ocorreu um aumento gradual na resistência a tração e no alongamento na ruptura dos nanocompósitos, e após, uma lenta diminuição, provavelmente causada por uma possível formação de aglomerados de grafeno com a adição de carga maior. O alongamento na ruptura dos nanocompósitos diminui à medida que a carga de reforço aumenta, uma vez que a alta carga de grafeno restringiu o movimento das cadeias poliméricas, fato que pode ser observado neste trabalho, conforme mencionado anteriormente.

Novas replicadas serão realizadas para uma melhor análise estatística das propriedades mecânicas e ainda serão incluídos os dados da amostra de borracha natural pura para comparação. As curvas de tensão-deformação estão apresentadas no Anexo A.

### **6.9 Aplicação dos nanomateriais como dispositivos tribogeradores nanoestruturados (TENGS)**

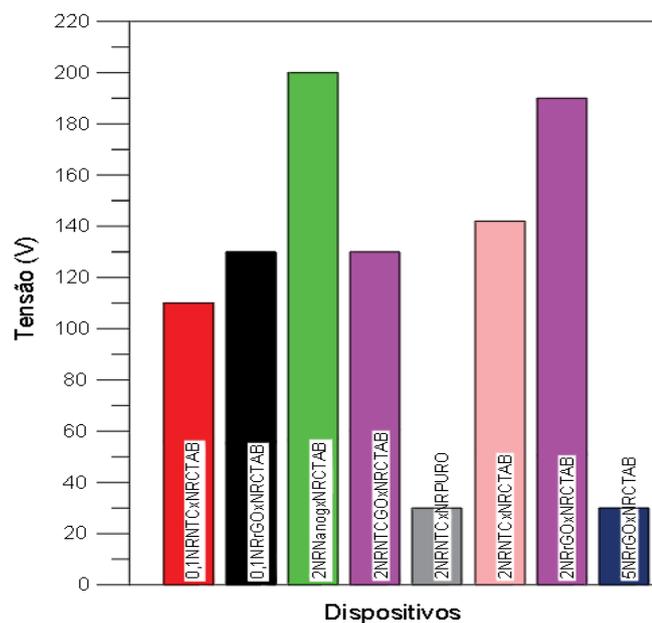
Para os primeiros dispositivos foram avaliadas as 09 combinações dos compósitos, sendo as amostras: 0,1NRrGO, 2NRrGO, 5NRrGO, 0,1NRNanog, 2NRNanog, 0,1NRNTC, 0,1NRNTCGO, 2NRNTC e 2NRNTCGO combinadas com o polímero puro e com o polímero contendo o surfactante CTAB, em testes preliminares para uma primeira avaliação de desempenho. A que se mostrou mais promissora foi a segunda opção, utilizando a combinação com a matriz NRCTAB, apresentando os melhores resultados e sendo portanto a escolhida no desenvolvimento dos dispositivos. Ainda, por apresentar o melhor resultado nos testes preliminares, para a

amostra do nanocompósito 2NRNTC além da combinação com NRCTAB foi desenvolvido o dispositivo com a matriz NRPURA. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Para investigar a tensão que o protótipo pode entregar ao ser pressionado, os terminais elétricos do dispositivo foram conectados a uma ponte de diodos (para converter um sinal AC em sinal DC) e medidas de tensão em circuito aberto foram registradas como descrito previamente na Seção 5.8.1. Em alguns protótipos – como o 0,1NRNanog×NRCTAB e o 0,1NRNTCGO×NRCTAB as medidas de tensão foram superiores a 200V, não sendo possível a leitura pelo equipamento, pois 200V é o limite do nosso equipamento (eletrômetro). Em materiais isolantes, a carga eletrostática apresenta valores altos e não dissipa com facilidade. Por isso em materiais mais resistivos são geralmente apresentados potenciais mais altos. Contudo, esses valores não são suficientes para definir se o material é o melhor para carregar um capacitor. Como a corrente de materiais muito isolantes tende a ser baixa, destaca-se a importância da tensão e corrente obtida nas medidas para que os dispositivos funcionem com eficiência no carregamento de cargas.

As demais medidas estão apresentadas na Figura 42. O intervalo de tempo foi de 120 segundos.

Figura 42: Valores máximos de tensões obtidas em circuito aberto a cada ciclo de pressão-relaxação, em um intervalo de tempo de 120s.



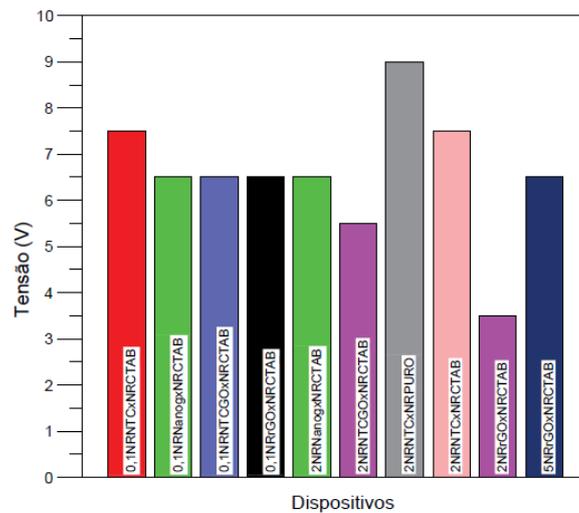
Fonte: Autora (2020)

Para os tribogeradores construídos a partir da combinação 0,1NRNTC×NRCTAB, as tensões obtidas chegaram a valores de 110V. Já os tribogeradores desenvolvidos a partir dos nanocompósitos 0,1NRrGO×NRCTAB e 2NRNTCGO×NRCTAB alcançaram valores de tensão próximos a 130V. Nos tribogeradores construídos com 2NRNTC×NRCTAB os valores de tensão chegaram a 150V e no dispositivo 2NRNTC×NRPURA e 5NRrGO×NRCTAB, somente a 30V. O tribogerador utilizando 2NRrGO×NRCTAB alcançou 190V. O que foi construído com 2NRNanog×NRCTAB alcançou 200V e nos dispositivos desenvolvidos com 0,1NRNanog×NRCTAB e o 0,1NRNTCGO×NRCTAB as medidas de tensão em corrente aberta foram superiores a 200V, não sendo possível a conclusão das medidas pelo equipamento utilizado. Esses valores altos de tensão confirmam a eficiência dos tribogeradores nanoestruturados, como já apontado em trabalhos anteriores (WANG; LIN; WANG, 2012). Ainda, trabalhos recentes utilizando tribogeradores construídos com materiais custo reduzido como PTFE e Kapton apresentaram tensões de saída na faixa de 171V (MOREIRA,2018). Os gráficos com os valores de tensão deste trabalho estão apresentados no Anexo B.

Os resultados aqui apresentados estão na mesma ordem de grandeza, ou melhor do que recentes trabalhos reportados na literatura, mas custando apenas uma fração deles. Trabalhos desenvolvidos por KHAN et al. (2017) produziram um nanogerador triboelétrico flexível em forma de arco utilizando nanotubos de carbono como camada de eletrodo inferior, além da poliimida (PI) e do o poli-dimetilsiloxano (PDMS), e como camada superior utilizaram o alumínio, politetrafluoretileno (PTFE) e PI, os quais forneceram uma tensão de saída de até 25V, e um capacitor comercial de 10  $\mu$ F foi carregado a 5 V pelo TENG dentro de 500 segundos. Nos protótipos realizados em nossa pesquisa, o capacitor de 1  $\mu$ F foi carregado a aproximadamente 9 V, comprovando novamente a eficiência do tribogerador, conforme resultados apresentados abaixo nos gráficos de carregamento de capacitor. O capacitor é um componente eletrônico capaz de armazenar a carga elétrica, quando conectado a uma fonte de tensão.

No gráfico da Figura 43 pode-se observar as tensões obtidas em um capacitor de 1  $\mu$ F, que foi carregado por aproximadamente 2 minutos com todos os protótipos dos dispositivos.

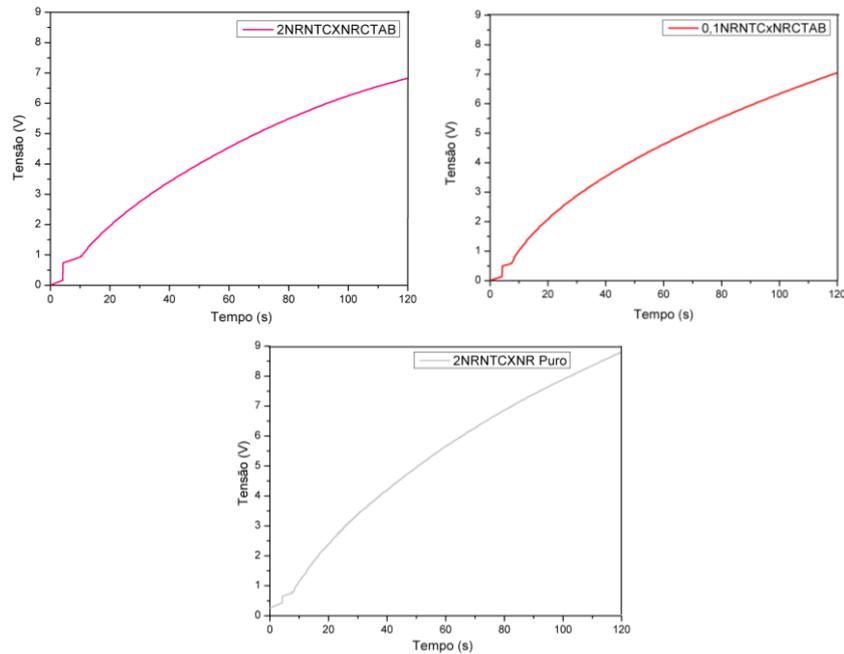
Figura 43: Tensões obtidas no carregamento do capacitor de  $1\mu\text{F}$  no tempo de 120s.



Fonte: Autora (2020).

Nos gráficos da Figura 44 abaixo são apresentadas as curvas de carregamento do capacitor para os dispositivos que apresentaram melhor resultado, sendo os tribogeneradores 2NRNTC×NRCTAB, 0,1NRNTC×NRCTAB e 2NRNTC×NRPURO, que atingiram as tensões de 7,5V, 7,5V e 9V, respectivamente. As curvas de carregamento do capacitor dos demais dispositivos estão apresentadas no Anexo C deste trabalho.

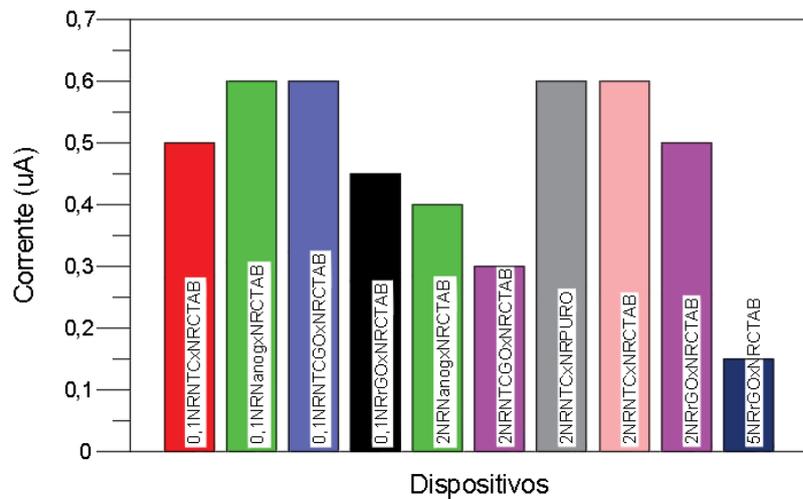
Figura 44: Tensões máximas obtidas no carregamento do capacitor de  $1\mu\text{F}$  no tempo de 120s nos tribogeneradores 2NRNTC×NRCTAB, 0,1NRNTC×NRCTAB e 2NRNTC×NRPURO.



Fonte: Autora (2020).

As medidas de corrente de todos os protótipos também foram realizadas com ponte de diodo, para a separação das cargas positivas e negativas que provém da corrente alternada. Abaixo na Figura 45 estão relacionadas as correntes máximas obtidas para cada dispositivo no tempo de 120 segundos. Nota-se que os melhores valores de corrente são apresentados nos dispositivos 0,1NRNanog×NRCTAB, 0,1NRNTCGO×NRCTAB, 2NRNTC×NRPURO e 2NRNTC×NRCTAB, chegando a valores de  $0,6\mu\text{A}$ . Os gráficos com os valores de corrente estão apresentados no Anexo D deste trabalho.

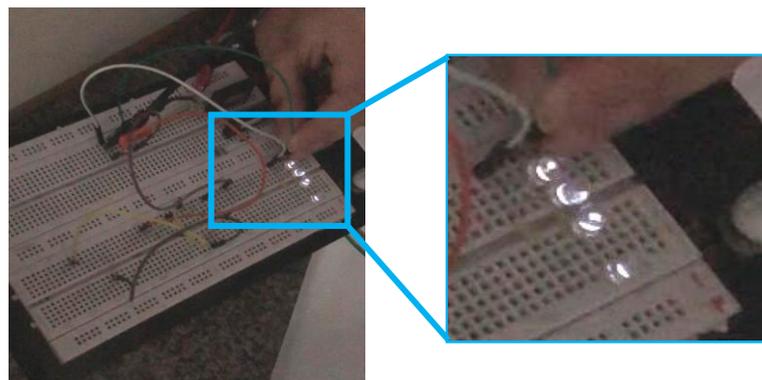
Figura 45: Valores de corrente a cada ciclo de pressão-relaxação.



Fonte: Autora (2020)

Abaixo na Figura 46 pode-se observar o acendimento dos LEDs após carregamento do capacitor, comprovando a eficiência de um dos protótipos testados (2NRNTC×NRCTAB). A energia que foi armazenada possibilitou acender uma linha de LEDs de baixa potência.

Figura 46: Imagem fotográfica mostrando Linha de LEDs acesos utilizando o protótipo 2NRNTC×NRCTAB.



Fonte: Autora (2020)

Para ilustrar diferentes materiais aqui são apresentados alguns trabalhos realizados por diversos autores que utilizaram tribogeradores nanoestruturados que destacam-se na literatura, apesar de comparações com outros materiais serem difíceis, pelo fato de cada autor apresentar as medidas de uma maneira, como por

unidade de área, ou volume. Nosso trabalho destaca-se pelo fato de ser construído com materiais baratos e pela facilidade de preparação.

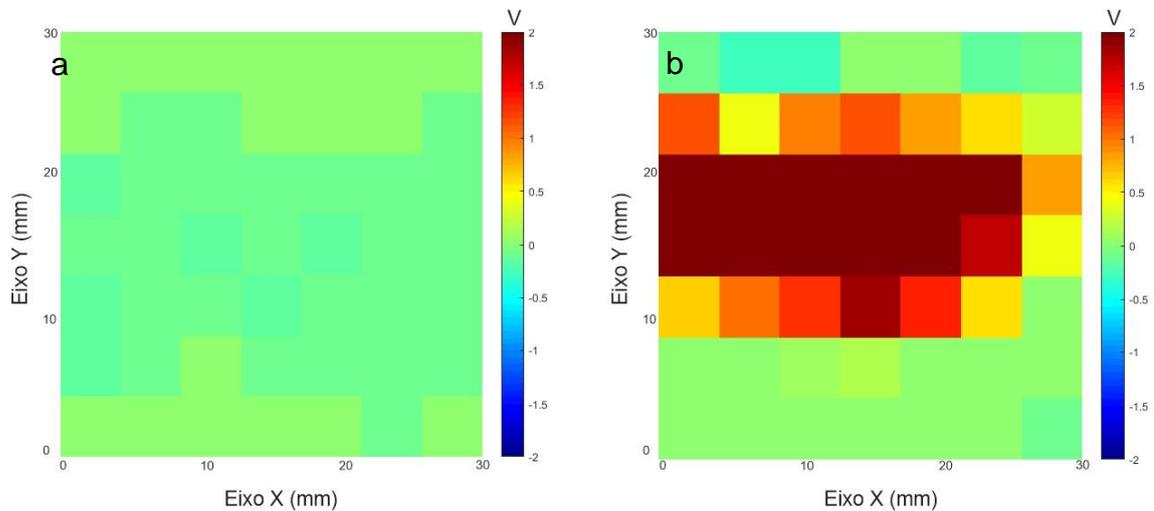
Recentemente Matsunaga *et al.* (2020) desenvolveram um nanogerador triboelétrico elástico transparente, de alto rendimento, fabricado usando revestimento por spray baseado em filme fino de nanotubo de carbono como fontes de energia vestíveis, a fim de acompanhar os movimentos dinâmicos do corpo humano. O S-TENG fabricado neste estudo foi composto por três camadas, com um filme fino de CNT inserido entre duas camadas de PDMS, onde a energia gerada com o S-TENG de 4 cm foi suficiente para acionar 100 LEDs azuis. Este estudo comprova a utilização potencial dos NTC como material de confecção de tribogeradores nanoestruturados. Neste trabalho de pesquisa, o polímero de borracha natural utilizado para a confecção dos tribogeradores nanoestruturados mostra-se mais vantajoso pela sustentabilidade e menor custo.

Os resultados até aqui apresentados demonstram uma boa eficiência do protótipo, com um ótimo custo-benefício justificado pelos valores de tensão em circuito aberto superiores a 200 V, assim como os valores de carregamento do capacitor de até 9V e valores de corrente observados nos testes do ciclo de pressão-relaxação apresentados anteriormente.

#### **6.10 Mapeamento de potencial eletrostático – Método de Kelvin**

A varredura do potencial eletrostático das amostras foi realizada com as amostras de NRPURA e NRCTAB, e do compósito 2NRNTC, o qual nas primeiras análises apresentou a melhor resposta triboelétrica. As amostras de NRPURA e NRCTAB foram medidas antes do atrito e após o atrito com o compósito 2NRNTC. Já o compósito foi medido antes do atrito e após atrito com a matriz NRCTAB. Abaixo na Figura 47 são apresentados os mapas de potencial eletrostático, onde pode-se observar a amostra de NRPURA antes do atrito (imagem à esquerda) com valores de cargas estáticas bem próximos a neutralidade, e após o atrito (imagem à direita) com o compósito 2NRNTC, predominando a aquisição de cargas de sinais positivos, indicando possivelmente que ao atritar estas amostras (NRPURA×2NRNTC), as cargas negativas do látex puro (que é predominantemente aniônico) migram para o nanocompósito, deixando a amostra da NR carregada positivamente.

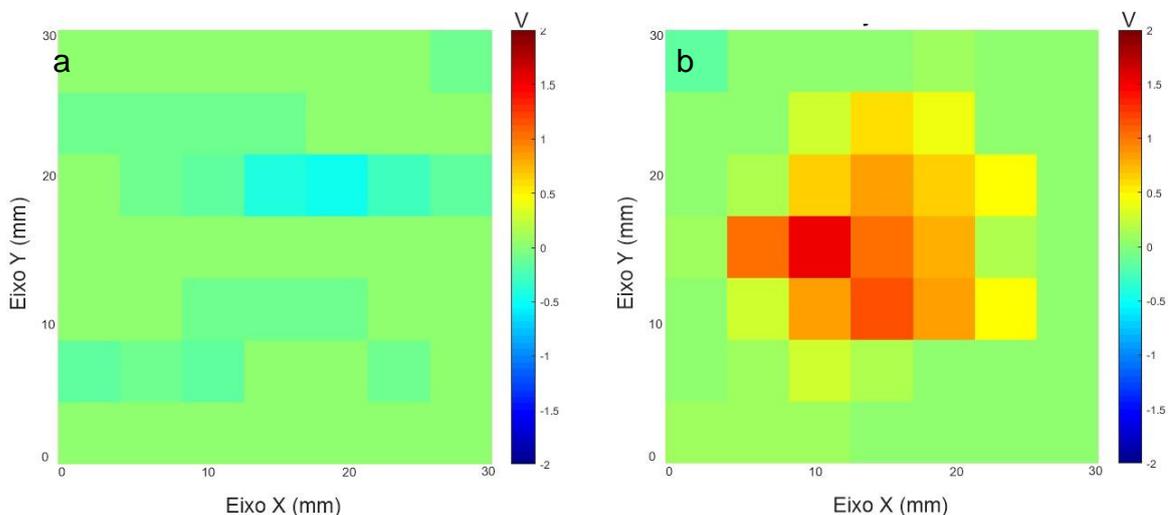
Figura 47 – Mapa de potencial eletrostrático da amostra de NRPURA em (a) modo não eletrizado e (b) modo eletrizado com a amostra 2NRNTC.



Fonte: Autora (2020)

No mapa de potencial eletrostático exibido na Figura 48 a seguir, pode-se observar a amostra NRCTAB antes do atrito (imagem à esquerda) e após ser atritada com a amostra 2NRNTC (imagem à direita), onde nesta situação as cargas predominantes adquiridas também foram de sinais positivos, porém menos intensos que na amostra de NRPURA quando atritada com o compósito, o que pode ser explicado pela diferença entre uma superfície e outra ser menor, pois há a presença do CTAB em ambas as superfícies de atrito.

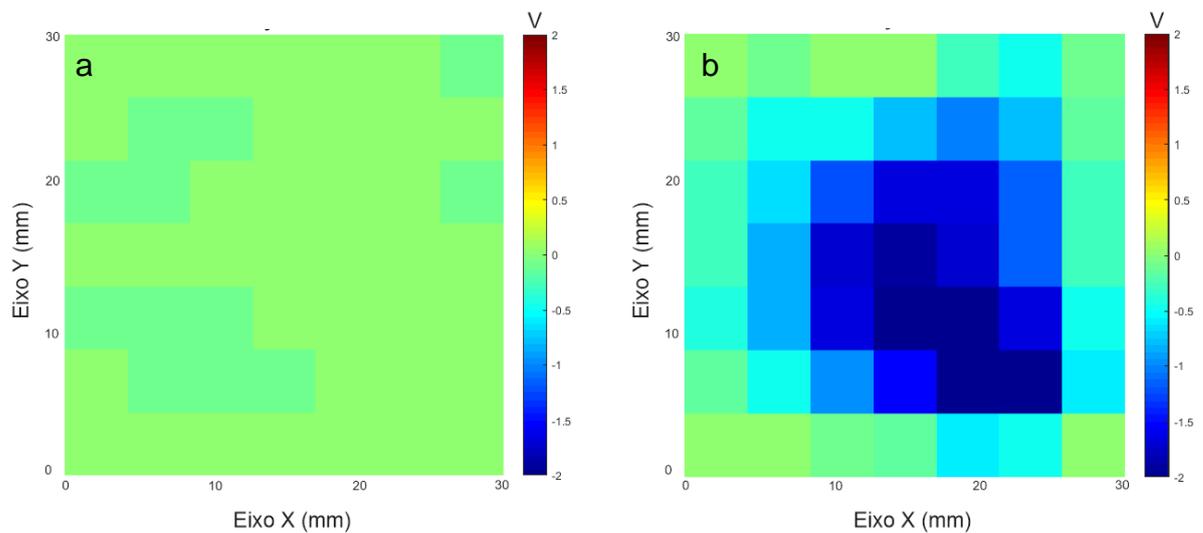
Figura 48 – Mapa de potencial eletrostrático da amostra de NRCTAB em (a) modo não eletrizado e (b) modo eletrizado com a amostra 2NRNTC.



Fonte: Autora (2020)

Por fim, no mapa de potencial eletrostático apresentado na Figura 49 pode-se observar que após o atrito com a matriz NRCTAB o compósito 2NRNTC adquire cargas predominantemente negativas. Isto se deve, possivelmente, à predominância de cargas negativas existentes nas nanoestruturas, as quais após o atrito com a matriz NRCTAB resulta na carga apresentada no mapa de potencial, provavelmente também em função da carga negativa do latex aniônico.

Figura 49 – Mapa de potencial eletrostático da amostra de 2NRNTC em (a) modo não eletrizado e (b) modo eletrizado com a matriz NRCTAB.



Fonte: Autora (2020)

### 6.11 Microscopia de força eletrostática (EFM)

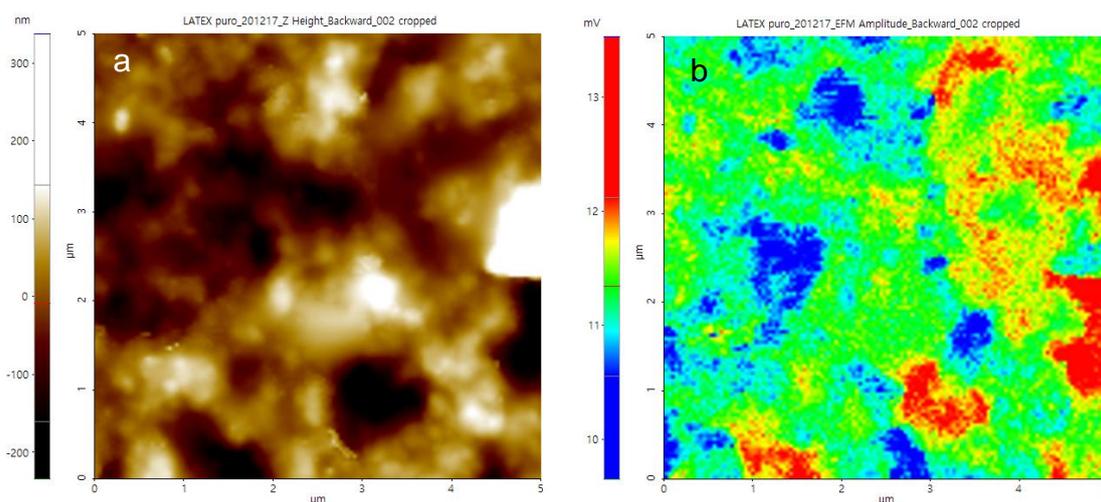
Na microscopia de força eletrostática (EFM) é possível obter os mapas qualitativos das amostras em relação às suas propriedades elétricas. É realizada a medida da força eletrostática entre a superfície de uma amostra e uma ponteira, na qual tem uma tensão aplicada (MOREIRA, 2018).

Foram analisadas as superfícies das amostras matrizes NRPURA e NRCTAB e do nanocompósito 2NRNTC. Para todas as amostras foram realizadas imagens topográficas e de amplitude elétrica, no modo EFM (*Electrostatic Force Microscopy*). As imagens apresentadas estão nas dimensões de 5x5  $\mu\text{m}$ .

A Figura 50a (esquerda) apresenta a imagem topográfica para a amostra NRPURA, onde pode-se observar os pontos mais claros, ou seja, mais altos na

superfície da borracha pura, e os pontos mais escuros, que seriam as áreas de depressão. Rippel (2005) menciona em seu trabalho as áreas de depressão observadas mais nas áreas de borda dos filmes de FBA (Látex com partículas de borracha estabilizada com amônia, separadas por centrifugação), sendo nas regiões centrais dos filmes as partículas menos coalescidas que nas regiões das bordas. Ainda é possível observar levemente os contornos das partículas do látex, já que estes encontram-se em processo de coalescimento, corroborando o que já foi identificado nas imagens de AFM anteriormente descritas nesta dissertação. A Figura 50b (direita) apresenta a imagem com as medidas da amplitude elétrica da amostra NRPURA, onde possivelmente ao centro das partículas de látex é apresentado um potencial elétrico menor (região de cores frias), o qual apresenta-se levemente mais alto nas partes das bordas das partículas (mais positiva). Conforme trabalhos já apontaram, as superfícies de borracha em meio amoniacal possuem, em sua maioria, carboxilatos de ácidos graxos e carboxilados de proteínas, que são negativos, mas ainda contem cátions metálicos que junto com o íon amônio conferem um caráter mais positivo nas regiões de interface (HO, 1989 *apud* MATOS, 2015) .

Figura 50: Imagem de microscopia de força atômica da amostra NRPURA nos modos de (a) topografia e (b) amplitude elétrica (EFM).

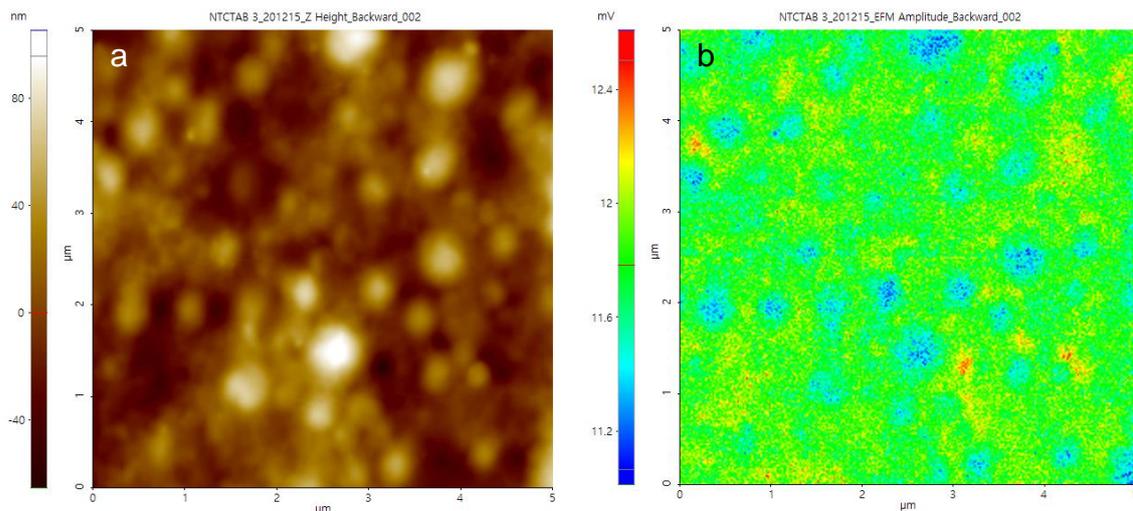


Fonte: Autora (2020)

Na Figura 51a é apresentada a imagem topográfica da amostra NRCTAB, evidenciando menores regiões de depressão comparada à amostra contendo

NRPURA, o que pode ser observado na barra lateral. Além disso é possível evidenciar que a adição do CTAB altera os domínios da borracha pura, mas neste caso, diferentemente do observado nas AFMs anteriormente apresentadas neste trabalho (no capítulo 6.5.1), pode-se visualizar mais claramente o contorno de algumas partículas menores de látex, principalmente mais acima da superfície analisada, sendo os pontos mais claros. As demais partículas abaixo encontram-se, da mesma forma, possivelmente em estado de coalescimento. Nas medidas de amplitude elétrica, na Figura 51b pode-se observar a amostra com NRCTAB, onde o potencial máximo decai um pouco em relação a NRPURA, que mostra com clareza o potencial menor no centro das partículas de latex e levemente maior em seu contorno, assim como evidenciado na imagem anterior, da NRPURA.

Figura 51: Imagem de microscopia de força atômica da amostra NRCTAB nos modos de (a) topografia e (b) amplitude elétrica.

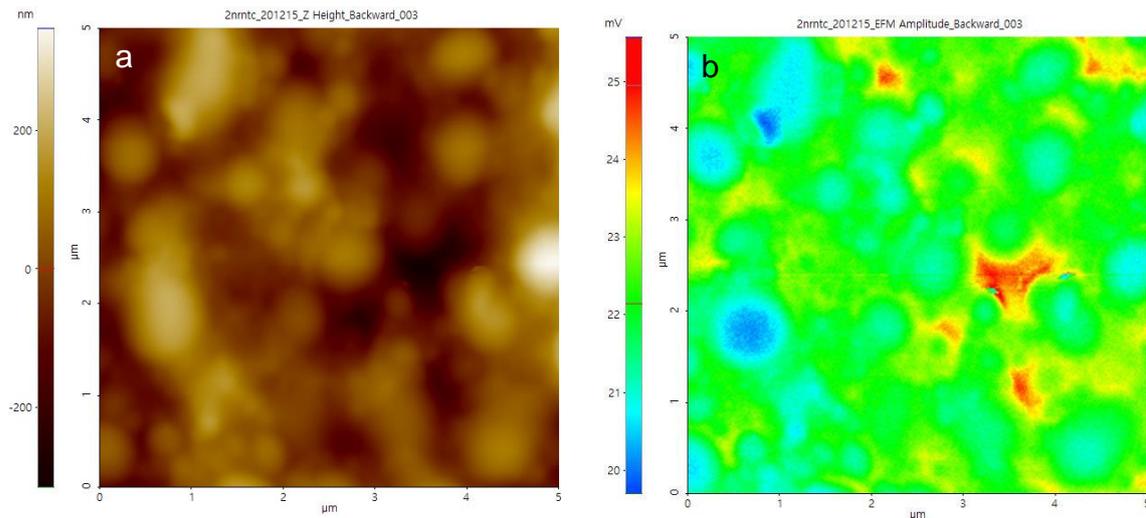


Fonte: Autora (2020)

A topografia da amostra contendo 2NRNTC está apresentada na Figura 52a abaixo e também apresenta claramente as partículas de látex mais claras, unindo-se umas às outras, e uma região mais escura, possivelmente sendo o caminho de percolação com NTCs criado ao redor das partículas do látex, o qual foi da mesma forma observado nas imagens de topografia e evidenciado no contraste de fase para uma amostra com menor quantidade de nanotubos, apenas 0,1NRNTC, anteriormente descrita na seção 6.5.1. Nas medidas de amplitude elétrica, em contrapartida na Figura 52b da amostra 2NRNTC, o potencial eletrostático é bem

maior em comparação às amostras matriz NRPURA e NRCTAB. É possível observar o potencial eletrostático menor nas partículas mais altas, provavelmente da borracha natural, aumentando o potencial nas áreas de depressão, em torno das partículas de látex, onde os NTC formam o carminho de percolação.

Figura 52: Imagem de microscopia de força atômica da amostra 2NRNTC nos modos de (a) topografia e (b) amplitude elétrica.



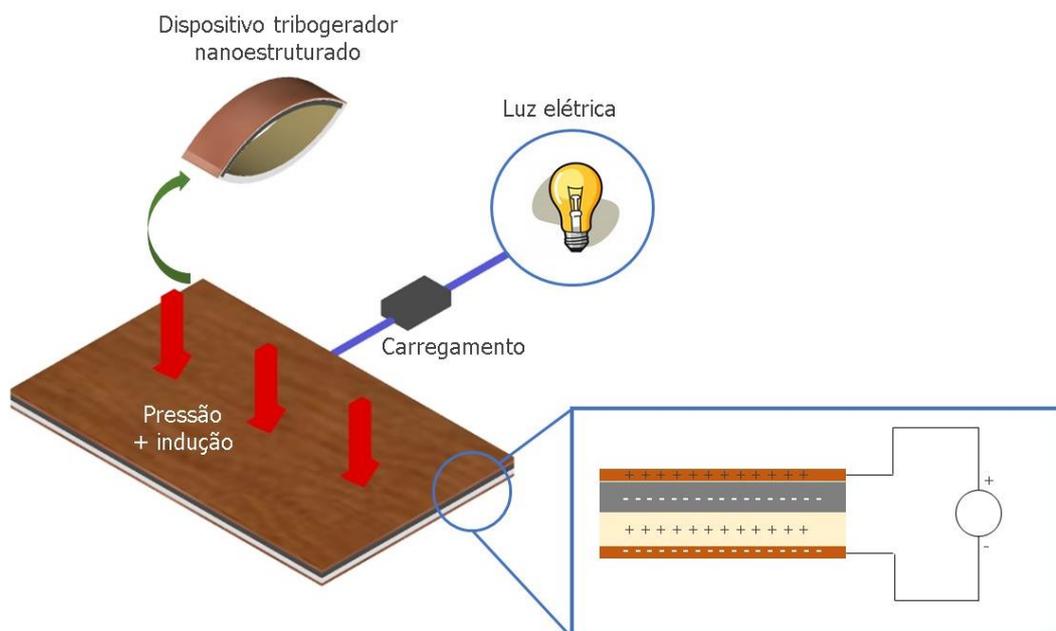
Fonte: Autora (2020)

Outra informação interessante é encontrada nos parâmetros de rugosidade ( $Sa^2$ ), onde a amostra de NRPURA apresenta valores médios de  $Sa$  de  $0.0558 \mu\text{m}$ , a amostra de NRCTAB apresenta valores de  $Sa$  de  $0.0303$  e a amostra de 2NRNTC mostra valores de  $Sa$  de  $0.087$ , sendo, portanto, valores maiores que os da amostra matriz, mostrando que o aumento da rugosidade pode ter um efeito adicional na variação do potencial elétrico, conforme apresentado nas figuras de amplitude elétricas.

<sup>2</sup>  $Sa$ - extensão de  $Ra$  - Altura média aritmética de uma linha para uma superfície. Diferença da altura de cada ponto em relação a média aritmética da superfície. Parâmetro de avaliação de rugosidade das superfícies.

Por fim, apresentamos uma proposta do mecanismo de funcionamento do tribogerador nanoestruturado desenvolvido neste trabalho. Para a geração de energia, inicialmente é exercida a pressão no dispositivo, onde o mesmo fica carregado positivamente em uma das faces internas (NRCTAB) e negativamente na outra face (2NRNTC), conforme resultados apresentados no mapa de potencial eletrostático, depois do atrito entre as superfícies. Na face superior onde está localizada a fita de cobre, há a indução de cargas opostas, que são direcionadas a um capacitor para o armazenamento da energia gerada.

Figura 53 : Proposta de mecanismo para o tribogerador



. Fonte: Autora (2020).

## CONCLUSÕES PARCIAIS

O atual trabalho atingiu os objetivos propostos, onde utilizando rotas ambientalmente amigáveis foi possível desenvolver nanocompósitos de látex de borracha natural e distintas nanoestruturas de carbono, como nanotubos, óxido de grafeno reduzido e nanografite, que puderam ser aplicados no desenvolvimento de dispositivos tribogeradores de eletricidade. Os resultados apresentados mostram que o material desenvolvido, de baixo custo, facilmente reproduzível e escalonável apresenta propriedades interessantes para a aplicação proposta. O CTAB mostrou-se um bom surfactante para a realização das dispersões destas nanoestruturas em um meio aquoso, proporcionando um material mais homogêneo que o GO, conforme pode-se observar nas imagens de MEV. Em contrapartida, o GO mostrou potencial para aumento do reforço mecânico do material, que é interessante ao aplicar os dispositivos em revestimentos. As microscopias evidenciaram a boa homogeneidade do material, e nas imagens de AFM dos nanocompósitos com NTC pode-se observar a criação de uma rede de percolação, o que provavelmente possibilita o aumento da condutividade elétrica do material. As espectroscopias FTIR e Raman mostraram que incorporação das nanoestruturas não provoca alterações estruturais significativas na matriz polimérica. Nas propriedades mecânicas a incorporação das diferentes nanoestruturas resultou em efeitos diferentes, sendo o maior aumento no módulo de elasticidade identificado no nanocompósito 2NRNTCGO, mostrando que o GO utilizado como surfactante teve um efeito sinérgico com o NTC e com o polímero, atuando diretamente no reforço mecânico do material. Nos ciclos de pressão-relaxação foram testados vários protótipos, onde o que apresentou um dos melhores resultados foi o dispositivo construído a partir da combinação da amostra 2NRNTC juntamente à amostra controle NRCTAB, sendo por isso escolhido para o carregamento do capacitor, onde este carregamento foi suficiente para acender uma linha de LEDs de baixa potência.

A eficiência dos dispositivos desenvolvidos nesse trabalho é comparável, e muitas vezes melhor que a de muitos trabalhos apresentados em pesquisas recentes utilizando nanomateriais, caracterizando um material de baixo custo, escalonável, facilmente reproduzível e ambientalmente sustentável, mostrando assim a possibilidade da utilização deste tipo de nanocompósito na construção de dispositivos

geradores triboelétricos nanoestruturados, evidenciando a importância e validade da realização desta pesquisa e a possibilidade de geração de energia limpa evitando a degradação do meio ambiente e contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

### **ETAPAS FUTURAS**

- Medidas do ângulo de contato
- Testes de biodegradabilidade, que já estão em andamento.
- Testes de intumescimento para avaliar a resistência química a solventes.

## REFERÊNCIAS

AGUILAR-BOLADOS, H. *et al.* Removal of Surfactant from Nanocomposites Films Based on Thermally Reduced Graphene Oxide and Natural Rubber. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 2, p. 31, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2504-477X/3/2/31/htm>. Acesso em: 20 ago. 2020

AHMADI, M. H. *et al.* Renewable energy harvesting with the application of nanotechnology: A review. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 4, p. 1387-1410, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/er.4282>. Acesso em: 10 ago. 2020

ASSIS, A. K. Torres. **Os fundamentos experimentais e históricos da eletricidade**. Montreal: Apeiron, 2010.

BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural defects in graphene. **ACS nano**, v. 5, n. 1, p. 26-41, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nn102598m>. Acesso em: 5 ago. 2020

BARASUOL, F.; ZÜGE, G.; JAURIS, C. F. M. Otimização experimental de preparo de nanocompósitos de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono. *In*: SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UNIPAMPA. v. 11, n. 2, 2019, Santana do Livramento. **Anais eletrônicos** [...]. Santana do Livramento: Unipampa. 2019. Disponível em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/101562>. Acesso em: 1 abr. 2020

BIANCO, A. *et al.* All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, n. 1. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622313008002>. Acesso em: 1 abr. 2020

BOKOBZA, L. Mechanical and electrical properties of elastomer nanocomposites based on different carbon nanomaterials. **C—Journal of Carbon Research**, v. 3, n. 2, p. 10, 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-5629/3/2/10/htm>. Acesso em: 10 ago.2020

BROWNSON, D. A. C; BANKS, C. E. The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 23, p. 8264-8281, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/--/content/articlelanding/2012/cp/c2cp40225d/unauth#!divAbstract>. Acesso em:11 jul. 2020

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.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/la301228j>. Acesso em: 04 dez. 2019

CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos Polímeros-2<sup>a</sup> edição**. São Paulo. Editora Artliber, 2006.

CHEN, G.; ZHAO, W. Rubber/graphite nanocomposites. **Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications**, p. 527-550, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470823477.ch19>. Acesso em: 10 jan. 2020

COSTA, C. B.; SILVA, D. P. da; SENNA, L. F.; CESAR, D. V. Síntese e caracterização do óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno. *In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ 2014* [= Blucher Chemical Engineering Proceedings] v.1, n.2., 2015, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Blucher, 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1667-18143-177899.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2020

COSTA, C. A. R.; RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F. Heterogeneidade da capacidade dissipativa e do módulo de Young em superfícies poliméricas: contraste de fase em AFM com contato periódico. **Polímeros**, v. 12, n. 3, p. 188-192, 2002. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282002000300011&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282002000300011&script=sci_arttext). Acesso em: 10 jan. 2020

CUI, K.; MARUYAMA, S. Multifunctional graphene and carbon nanotube films for planar heterojunction solar cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 70, p. 1-21, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128518300352>. Acesso em: 10 ago. 2020

DE JESUS, K. A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M.J.O.C. Grafeno: aplicações e tendências tecnológicas. **Dep. Process. orgânicos**, v. 737, p. 14-19, 2012. Disponível em: [https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/55125259/grafeno\\_1.pdf?1511800199=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DGráfico\\_Aplicacoes\\_e\\_Tendencias\\_Tecnolog.pdf&Expires=1617503305&Signature=Y8lgxdtYA-1A768XwtlN1J1SzsdVsqsGXV3j4v61BC3lUfg7U6PtJ3mh254kKkn8iCjll5bHhxrh~pOXLyzTAOu7FYKc4TcPmAB1bpoAybQrF8ogj2~gNkYzf2jj2fZtUhUPjb2hlqtlIUjJk~XcbbfCWW~JhfBMe7FQsYLqoJ9~85drnAe0h4XsewxjxewlqCPOm0AIBh~xVSI1ooPgGT1kCcYqF0oRBjnnyQiUnSrXj6s8sVBskieQa1kbtfgDnKjs~NqlcUL5aXbm4J8lwzDE8JrD9e64Urd~xNWJJSsk7RrZFSoisostP40MR5copq5uhZIR57zt4iwiaQ1g\\_\\_&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA](https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/55125259/grafeno_1.pdf?1511800199=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DGráfico_Aplicacoes_e_Tendencias_Tecnolog.pdf&Expires=1617503305&Signature=Y8lgxdtYA-1A768XwtlN1J1SzsdVsqsGXV3j4v61BC3lUfg7U6PtJ3mh254kKkn8iCjll5bHhxrh~pOXLyzTAOu7FYKc4TcPmAB1bpoAybQrF8ogj2~gNkYzf2jj2fZtUhUPjb2hlqtlIUjJk~XcbbfCWW~JhfBMe7FQsYLqoJ9~85drnAe0h4XsewxjxewlqCPOm0AIBh~xVSI1ooPgGT1kCcYqF0oRBjnnyQiUnSrXj6s8sVBskieQa1kbtfgDnKjs~NqlcUL5aXbm4J8lwzDE8JrD9e64Urd~xNWJJSsk7RrZFSoisostP40MR5copq5uhZIR57zt4iwiaQ1g__&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA). Acesso em: 10 dez. 2019

DE MATOS, C. F. *et al.* Graphene oxide as a surfactant in the nanostructuring of a conduction polymer: Effect on the electronic structure, chain orientation, and charge transfer dynamics. **Organic Electronics**, v. 75, p. 105440, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1566119919304598>. Acesso em: 05 mar. 2020

DE MOURA SILVA, K. J. *et al.* Agenda 2030 e os desafios para a garantia de acesso à energia limpa e renovável. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 1, n. 3, 2020. Disponível em: <http://meioambientebrasil.com.br/index.php/MABRA/article/view/44/39>. Acesso em: 30 ago. 2020

DE YANG, X. *et al.* Robust perovskite-based triboelectric nanogenerator enhanced by broadband light and interface engineering. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 12, p. 9004-9016, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-019-03351-9>. Acesso em: 15 ago. 2020

DIAS, G. C. *et al.* A Caracterização morfológica de óxido de grafeno preparados pelo método de Hummers modificado. **Revista Tecnológica**, v. 29, n. 1, p. 199-216, 2020. Disponível em: <https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/RevTecnol/article/view/51286/751375149262>. Acesso em 10 ago. 2020

DINCER, I.; ACAR, C. A review on clean energy solutions for better sustainability. **International Journal of Energy Research**, v. 39, p. 585-606, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/er.3329>. Acesso em: 8 out. 2019

DONG, Z. *et al.* Thermal Property Studies of In Situ Blended Graphene/Nature Rubber Nanocomposites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2020, 2020. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2020/4694213/>. Acesso em: 15 ago. 2020

DOS SANTOS, J. C. S. **Transporte eletrônico em alótropos de carbono análogo ao grafeno**. Dissertação de Mestrado. UFPA/ITEC/PPGEE - Campus Universitário do Guamá. Belém, Pará. 2018. Disponível em: [http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/10037/1/Dissertacao\\_TransporteEletronicoAlotropos.pdf](http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/10037/1/Dissertacao_TransporteEletronicoAlotropos.pdf). Acesso em: 15 set. 2020

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C. **Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications**. Elsevier, 1996.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2043-2061, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622302000660>. Acesso em: 10 set. 2019

ECYCLE, E. **Britânico cria tapete que gera energia elétrica com a força de pisadas.** Ecycle [S.L]. 2013. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/37-tecnologia-a-favor/1463-britanico-cria-tapete-que-gera-energia-eletrica-com-as-pisadas.html>. Acesso em: 11 jul. 2020

ENOKI, T.; ANDO, T. (ED.). **Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene.** New York. CRC Press. 2019.

ERICKSON, K. *et al.* Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4467-4472, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201000732>. Acesso em: 10 set. 2019

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000500020&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000500020&script=sci_arttext). Acesso em: 10 set. 2019

FAN, F. R., WU, W. Emerging Devices Based on Two-Dimensional Monolayer Materials for Energy Harvesting. **Research**, 2019. Disponível em: <https://downloads.spj.sciencemag.org/research/2019/7367828.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2020

FAN, F. R.; TIAN, Z. Q.; WANG, Z. L. Flexible triboelectric generator. **Nano energy**, v. 1, n. 2, p. 328-334, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285512000481>. Acesso em: 08 ago. 2020

FU, S. *et al.* Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 2-30, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300066>. Acesso em: 10 jul. 2020

GALEMBECK, F. *et al.* Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives. **Rsc Advances**, v. 4, n. 109, p. 64280-64298, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c4ra09604e>. Acesso em: 10 set. 2019

GARCIA, C. *et al.* Triboelectric nanogenerator as self-powered impact sensor. In: **MATEC Web of Conferences**. 2018. Disponível em: <https://strathprints.strath.ac.uk/63234/>. Acesso em: 20 ago. 2020

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: (ED). **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**: World Scientific, 2010. p.11-19. Disponível em: [https://www.worldscientific.com/doi/epdf/10.1142/9789814287005\\_0002](https://www.worldscientific.com/doi/epdf/10.1142/9789814287005_0002). Acesso em: 20 ago. 2020

GEORGE, G. *et al.* Thermally conductive thin films derived from defect free graphene-natural rubber latex nanocomposite: Preparation and properties. **Carbon**, v. 119, p. 527-534, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317304359>. Acesso em: 10 jul. 2020

GEORGE, N. *et al.* High performance natural rubber composites with conductive segregated network of multiwalled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 116, p. 33-40, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353815001955>. Acesso em: 10 ago. 2020

GEORGE, N. *et al.* Nanosilica decorated multiwalled carbon nanotubes (CS hybrids) in natural rubber latex. **Polymer**, v. 161, p. 170-180, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386118311194>. Acesso em: 10 ago. 2020

GOGOTSI, Y. (ED.). (2017). **Nanomaterials Handbook** (2nd ed.). Boca Raton, CRC Press. 2017

HAN, C.B. *et al.* Harvesting energy from automobile brake in contact and non-contact mode by conjunction of triboelectrication and electrostatic-induction processes. **Nano Energy**, v. 6, p. 59-65, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221128551400038X>. Acesso em: 12 jun. 2020

HOFFMANN, A.P.P.B. Efeito da Adição de MCM-41 nas Propriedades de um Composto de Borracha Natural. *In*: SALÃO UFRGS 2017: FEIRA DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UFRGS – FINOVA. 2017. Campus do Vale – UFRGS, 2017. Disponível em: [https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/177537/Finova2017\\_Resumo\\_57343.pdf?sequence=1](https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/177537/Finova2017_Resumo_57343.pdf?sequence=1) . Acesso em: 20 ago. 2020

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/354056a0> . Acesso em: 10 jan. 2020

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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304388612000216>. Acesso em: 30 ago. 2020

KAMAT, P.V. Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 2834-2860, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp066952u>. Acesso em: 10 mar. 2020

KANG, H. *et al.* Fabrication of graphene/natural rubber nanocomposites with high dynamic properties through convenient mechanical mixing. **Composites Part B: Engineering**, v. 112, p. 1-7, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836816331407>. Acesso em: 10 jun. 2020

KE, K.H. CHUNG, C.K. High-Performance Al/PDMS TENG with Novel Complex Morphology of Two-Height Microneedles Array for High-Sensitivity Force-Sensor and Self-Powered Application. **Small**, p. 2001209, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/sml.202001209>. Acesso em: 30 ago. 2020

KEMBALL-COOK, L.; TUCKER, P. **Energy harvesting**. U.S. Patent n. 8,736,088, 27 maio 2014. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US8736088B2/en>. Acesso em: 10 fev. 2020

KHALILI, D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 2547-2553, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/c5nj02314a>. Acesso em: 15 jan. 2020

KHAN, S.A. *et al.* Flexible Triboelectric Nanogenerator Based on Carbon Nanotubes for Self-Powered Weighing. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 3, p. 1600710, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.201600710>. Acesso em: 20 ago. 2020

KIM, H.S. *et al.* Microwave-welded single-walled carbon nanotubes as suitable electrodes for triboelectric energy harvesting from biomaterials and bioproducts. **Nano energy**, v. 56, p. 338-346, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285518308711>. Acesso em: 10 ago. 2020

KIM, J. *et al.* Graphene oxide sheets at interfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 23, p. 8180-8186, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja102777p>. Acesso em: 12 jun. 2020

KINLOCH, I.A. *et al.* Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. **Science**, v. 362, n. 6414, p. 547-553, 2018. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/362/6414/547.abstract>. Acesso em: 10 mar. 2020

LI, Y. *et al.* A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 2, p. 1036-1076, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-018-3006-9>. Acesso em: 10 mar. 2020

LOBO, A. O. *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2008. Disponível em: <http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99>. Acesso em: 15 ago. 2020

LOPES, L.C. *et al.* Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. **Chemical science**, v. 9, n. 37, p. 7297-7303, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/sc/c8sc02818d>. Acesso em: 12 jun. 2020

MARTÍN, N.. Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. **Arbor**, v. 187, n. Extra\_1, p. 115-131, 2011. Acesso em: 10 jan. 2020

MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 73-96, 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Carolina-Ferreira-De-Matos-Jauris/publication/313810205\\_Multifunctional\\_Nanocomposites\\_of\\_Natural\\_Rubber\\_Latex\\_and\\_Carbon\\_Nanostructures/links/58e81ea3a6fdccb4a83031b6/Multifunctional-Nanocomposites-of-Natural-Rubber-Latex-and-Carbon-Nanostructures.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Carolina-Ferreira-De-Matos-Jauris/publication/313810205_Multifunctional_Nanocomposites_of_Natural_Rubber_Latex_and_Carbon_Nanostructures/links/58e81ea3a6fdccb4a83031b6/Multifunctional-Nanocomposites-of-Natural-Rubber-Latex-and-Carbon-Nanostructures.pdf). Acesso em: 20 out. 2019

MATOS, C.F. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2015. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/41326> Acesso em: 20 out. 2019

MATOS, C.F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A.J.G. Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. **Carbon**, v. 78, p. 469-479, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622314006666>. Acesso em: 20 out. 2019

MATOS, C.F. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2011. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/26324>. Acesso em: 20 out. 2019

MATSUNAGA, M. *et al.* High-output, transparent, stretchable triboelectric nanogenerator based on carbon nanotube thin film toward wearable energy harvesters. **Nano Energy**, v. 67, p. 104297, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285519310043>. Acesso em: 01 set. 2020

MAUTER, M. S.; ELIMELECH, M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 16, p. 5843-5859, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es8006904>. Acesso em: 10 mar. 2020

MCCARTY, L.S.; WHITESIDES, G. M. Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: contact electrification of ionic electrets. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 12, p. 2188-2207, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200701812>. Acesso em: 20 ago. 2020

MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422014001000012&script=sci\\_arttext&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422014001000012&script=sci_arttext&tlng=pt). Acesso em: 20 mar. 2020

MENDONÇA, L. S. Grafeno: Um Minério Revolucionário Na Nanotecnologia Mundial. **Revista Interdisciplinar de Tecnologias e Educação**, v. 3, n. 1, 2017. ISSN 2447-5955 Disponível em: <http://200.206.26.163/index.php/RInTE/article/view/357>. Acesso em: 10 fev. 2020

MENG, D. *et al.* The preparation and functional applications of carbon nanomaterial/conjugated polymer composites. **Composites Communications**, v. 12, p. 64-73, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2452213918302298>. Acesso em: 15 jul. 2020

MOHAMED, A. *et al.* Graphene-philic surfactants for nanocomposites in latex technology. **Advances in colloid and interface science**, v. 230, p. 54-69, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001868616300148>. Acesso em: 15 jul. 2020

MONTEIRO JUNIOR, R.O. *et al.* A VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE LASCAS DE BORRACHA NA PRODUÇÃO DE CONCRETO PERMEÁVEL PARA PAVIMENTAÇÃO URBANA–ESTUDO DE CASO. **ITEGAM-JETIA: Journal of Engineering and Technology for Industrial Applications**, v. 5, n. 19, p. 184-191, 2019. Disponível em: <http://itegam-jetia.org/journal/index.php/jetia/article/view/515/381>. Acesso em: 20 ago. 2020

MOREIRA, K.S. **Geradores triboelétricos de baixo custo para a captação de energia a partir de pavimentos urbanos**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2018. Disponível em: <https://paimon.cpd.ufsm.br/handle/1/15316>. Acesso em: 15 jul. 2020

MOREIRA, K.S. **Geradores higroelétricos para a captação de energia construídos a partir de nanoestruturas de carbono e celulose**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2020. Acesso em: 10 ago. 2020

MUEHLMANN, L.A. Sobre os alótropos de carbono. **Nanotecnologia hoje**. 18 de abril de 2011. Disponível em: <http://nanohoje.blogspot.com/2011/04/caros-navegantes-hoje-vamos-conhecer.html>. Acesso em: 11 jul. 2020

NAIDEK, N. **Desenvolvimento de nanocompósitos entre derivados de grafeno/nanotubos de carbono e polímeros condutores: funcionalização direcionada**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2019. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/58376>. Acesso em: 10 mar. 2020

NAKARAMONTRI, Y. *et al.* Hybrid carbon nanotubes and conductive carbon black in natural rubber composites to enhance electrical conductivity by reducing gaps separating carbon nanotube encapsulates. **European Polymer Journal**, v. 90, p. 467-484, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305717300186>. Acesso em: 20 ago. 2020

NALLASAMY, P.; MOHAN, S. Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 29, n. 1; PART A, p. 17-26, 2004. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Sriramulu-Mohan/publication/229050232\\_Vibrational\\_Spectra\\_of\\_Cis-1\\_4-Polyisoprene/links/56166f6e08ae0f21400718fc/Vibrational-Spectra-of-Cis-1-4-Polyisoprene.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Sriramulu-Mohan/publication/229050232_Vibrational_Spectra_of_Cis-1_4-Polyisoprene/links/56166f6e08ae0f21400718fc/Vibrational-Spectra-of-Cis-1-4-Polyisoprene.pdf). Acesso em: 18 maio 2020

NDUNDA, E.N.; MIZAIKOFF, Boris. Multi-walled carbon nanotubes: innovative sorbents for pre-concentration of polychlorinated biphenyls in aqueous environments. **Analytical Methods**, v. 7, n. 19, p. 8034-8040, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ay/c5ay01496d>. Acesso em: 08 jan. 2020

NETO, A.C.; GEIM, A. Graphene: graphene's properties. **New Scientist**, v. 214, n. 2863, p. iv-v, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0262407912611166>. Acesso em: 10 jan. 2020

PACHECO, F. Energias Renováveis: breves conceitos. **Conjuntura e Planejamento**, v. 149, p. 4-11, 2006. Disponível em: [http://files.pet-quimica.webnode.com/200000109-5ab055bae2/Conceitos\\_Energias\\_renov%C3%A1veis.pdf](http://files.pet-quimica.webnode.com/200000109-5ab055bae2/Conceitos_Energias_renov%C3%A1veis.pdf). Acesso em: 12 jan. 2020

PADHAN, H. *et al.* Renewable energy consumption and robust globalization (s) in OECD countries: Do oil, carbon emissions and economic activity matter?. **Energy Strategy Reviews**, v. 32, p. 100535, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211467X20300882>. Acesso em: 10 out. 2020

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. *et al.* Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono. **Química**, v. 128, p. 21-27, 2013. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/8300>. Acesso em: 10 jan. 2020

PAUL, R. *et al.* 3D heteroatom-doped carbon nanomaterials as multifunctional metal-free catalysts for integrated energy devices. **Advanced Materials**, v. 31, n. 13, p. 1805598, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201805598>. Acesso em: 20 fev. 2020

PENG, Z. *et al.* Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques. **Carbon**, v. 48, n. 15, p. 4497-4503, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622310005889>. Acesso em: 20 fev. 2020

PEREIRA, P. H. F.; PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio em diferentes matrizes inorgânicas preparadas via nióbio metálico. **Cerâmica**, v. 55, n. 336, p. 365-370, 2009. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132009000400005&script=sci\\_arttext&tIng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132009000400005&script=sci_arttext&tIng=pt). Acesso em: 20 fev. 2020

PIQUEIRA, J.R.C.; BRUNORO, Claudio Marcelo. ENERGIA: uso, geração e impactos ambientais. **CEP**, v. 1525, p. 000, 2019. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Jrc-Piqueira/publication/266247679\\_ENERGIA\\_uso\\_geracao\\_e\\_impactos\\_ambientais/links/542d4d660cf277d58e8cbde0/ENERGIA-uso-geracao-e-impactos-ambientais.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Jrc-Piqueira/publication/266247679_ENERGIA_uso_geracao_e_impactos_ambientais/links/542d4d660cf277d58e8cbde0/ENERGIA-uso-geracao-e-impactos-ambientais.pdf). Acesso em: 30 ago. 2020

POPOV, V.N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927796X03001268>. Acesso em: 12 jan. 2020

POTTS, J.R. *et al.* Processing–morphology–property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposites. **Macromolecules**, v. 45, n. 15, p. 6045-6055, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma300706k>. Acesso em: 15 maio 2020

POWELL, W. H. *et al.* Nomenclature for the C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub> and C<sub>70</sub>-D<sub>5h</sub> (6) fullerenes (IUPAC Recommendations 2002). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 4, p. 629-695, 2002. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac200274040629/html> Acesso em: 10 fev. 2020

RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1024-1030, 2009. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532009000600004&script=sci\\_abstract&lng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532009000600004&script=sci_abstract&lng=pt). Acesso em: 20 jan. 2020

RIPPEL, M.M. *et al.* **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas. 2005. Acesso em: 20 jan. 2020

RIPPEL, M.M.; BRAGANÇA, Fábio do Carmo. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química nova**, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300024&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300024&script=sci_arttext). Acesso em: 20 fev. 2020

ROCHA, J.G. *et al.* Energy harvesting from piezoelectric materials fully integrated in footwear. **IEEE transactions on industrial electronics**, v. 57, n. 3, p. 813-819, 2009. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5196774>. Acesso em: 10 maio 2020

SHACKELFORD, J.F. Ciência dos materiais. 6ª edição. **Pearson. São Paulo**, 2008.

SHI, K. *et al.* Cellulose/BaTiO<sub>3</sub> aerogel paper based flexible piezoelectric nanogenerators and the electric coupling with triboelectricity. **Nano Energy**, v. 57, p. 450-458, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285518309893>. Acesso em: 20 ago. 2020

SILVA, D. D.; SANTOS, W.F.; PEZZIN, S.H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 18, n. 2, p. 1216-1272, 2013. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762013000200002&script=sci\\_abstract&tlng=es](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762013000200002&script=sci_abstract&tlng=es). Acesso em: 10 fev. 2020

SILVA, I.R.; BARRETO, P.L.M; BELLETTINI, I.C. Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 5-9, 2013. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000100002&script=sci\\_arttext&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000100002&script=sci_arttext&tlng=pt) . Acesso em: 10 out. 2019

SILVA, T.F. **Nanocompósitos de borracha natural e nanocarbons**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. Brasília. 2017. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/31714>. Acesso em: 20 maio 2020

STARNER, T. Human-powered wearable computing. **IBM systems Journal**, v. 35, n. 3.4, p. 618-629, 1996. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5387209>. Acesso em: 20 jan. 2020

THOMAS, S.; STEPHEN, R. (Ed.). **Rubber nanocomposites: preparation, properties, and applications**. John Wiley & Sons, 2010. Acesso em: 10 out. 2019

VALADARES, L.F. *et al.* **Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex.** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005. Disponível em: [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/250293/1/Valadares\\_LeonardoFonseca\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/250293/1/Valadares_LeonardoFonseca_M.pdf). Acesso em: 10 out. 2019

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 11, n. 2, 2016. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewArticle/493>. Acesso em: 10 out. 2019

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. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl303573d>. Acesso em: 10 mar. 2020

WANG, S.; LIN, L.; WANG, Z.L. Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors. **Nano Energy**, v. 11, p. 436-462, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285514002171>. Acesso em: 10 jul. 2020

WANG, Y.; YANG, Y.; WANG, Z.L. Triboelectric nanogenerators as flexible power sources. **Nature Partner Journals Flexible Electronics**, v. 1, n. 1, p. 1-10, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41528-017-0007-8>. Acesso em: 10 jul. 2020

WANG, Z. *et al.* A Motion-Balanced Sensor Based on the Triboelectricity of Nano-Iron Suspension and Flexible Polymer. **Nanomaterials**, v. 9, n. 5, p. 690, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/5/690>. Acesso em: 20 ago. 2020

WANG, Z.L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors. **ACS nano**, v. 7, n. 11, p. 9533-9557, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn404614z>. Acesso em: 10 jul. 2020

WANG, Z.L.; CHEN, J.; LIN, L. Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 8, p. 2250-2282, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/lv/content/articlelanding/2015/ee/c5ee01532d/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 10 jul. 2020

WEISZ, P.B. Basic choices and constraints on long-term energy supplies. **PHYSICS TODAY.**, v. 57, n. 7, p. 47-52, 2004. Disponível em: <http://xray.rutgers.edu/~croft/PhysicsTodayJul04.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2020

WU, C. *et al.* Triboelectric nanogenerator: a foundation of the energy for the new era. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 1, p. 1802906, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201802906>. Acesso em: 20 ago. 2020

XU, D. *et al.* Novel helical carbon nanotubes-embedded reduced graphene oxide in three-dimensional architecture for high-performance flexible supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 339, p. 135912, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468620303042>. Acesso em: 12 jul. 2020

YARAGALLA, S. *et al.* Chemistry associated with natural rubber-graphene nanocomposites and its effect on physical and structural properties. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 792-802, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669015301631>. Acesso em: 12 ago. 2020

YOUNG, R.J. *et al.* The mechanics of graphene nanocomposites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 12, p. 1459-1476, 2012. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353812001789>.  
Acesso em: 20 maio 2020

YU, C.; VARGHESE, L.; IRUDAYARAJ, J. Surface modification of cetyltrimethylammonium bromide-capped gold nanorods to make molecular probes. **Langmuir**, v. 23, n. 17, p. 9114-9119, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la701111e>. Acesso em: 15 fev. 2020

YU, J. *et al.* Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology. **Carbon**, v. 45, n. 15, p. 2897-2903, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000862230700526X>. Acesso em: 20 mar. 2020

ZARBIN, A.J.G; OLIVEIRA, M.M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013001000009&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013001000009&script=sci_arttext). Acesso em: 08 nov. 2019

ZARBIN, A.J.G; ORTH, E.S. Algumas estruturas do carbono elementar e sua importância para o desenvolvimento e soberania do Brasil. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1225-1231, 2019. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422019005001225&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422019005001225&script=sci_arttext). Acesso em: 10 mar. 2020

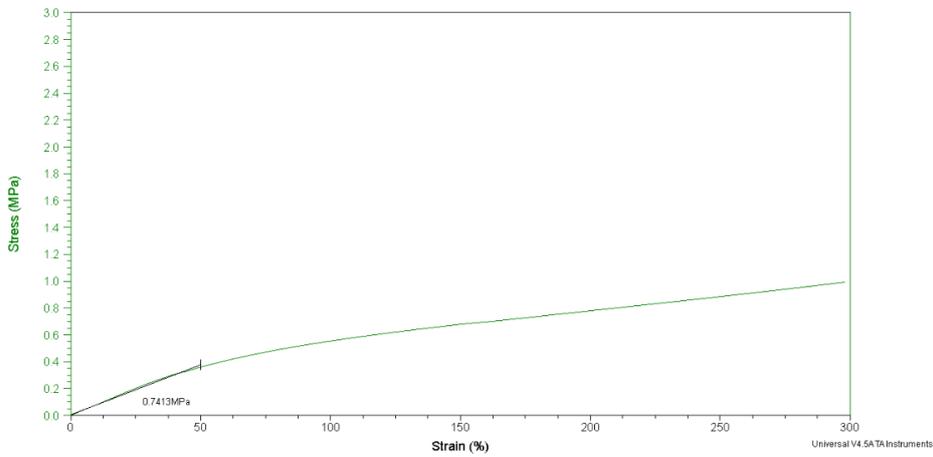
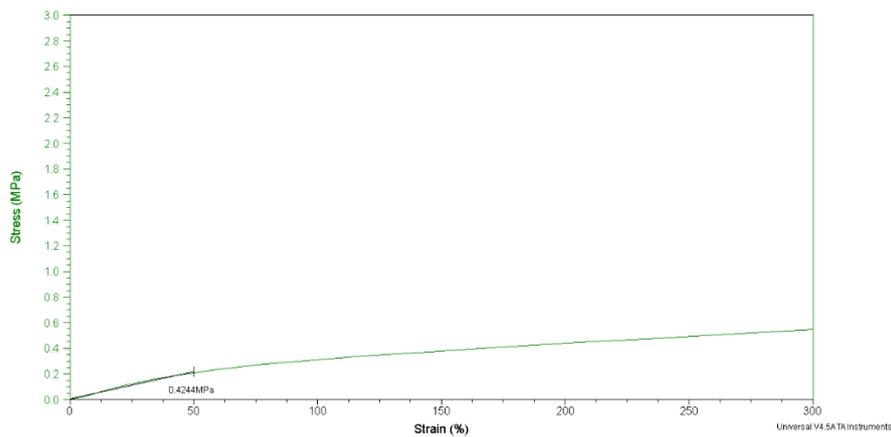
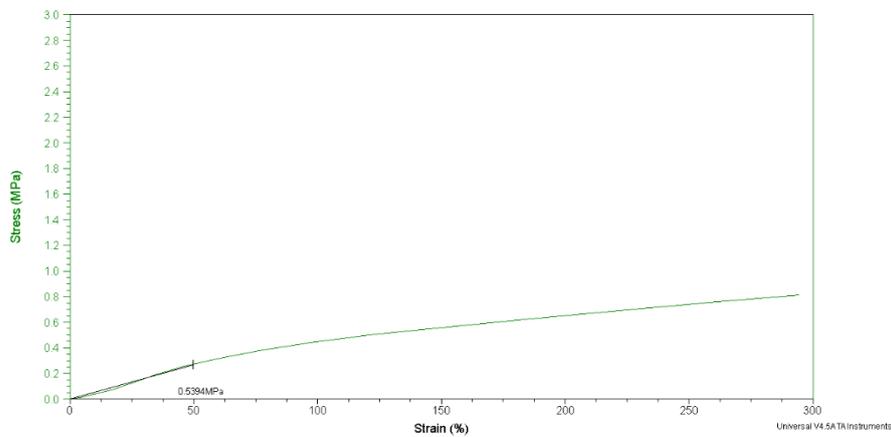
ZHAN, Y. H. *et al.* Natural rubber/carbon black/carbon nanotubes composites prepared through ultrasonic assisted latex mixing process. **Plastics, rubber and composites**, v. 40, n. 1, p. 32-39, 2011. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174328911X12940139029284>. Acesso em: 20 mar. 2020

ZHU, G. *et al.* Linear-grating triboelectric generator based on sliding electrification. **Nano Letters**, v. 13, n. 5, p. 2282-2289, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl4008985>. Acesso em: 10 ago. 2020

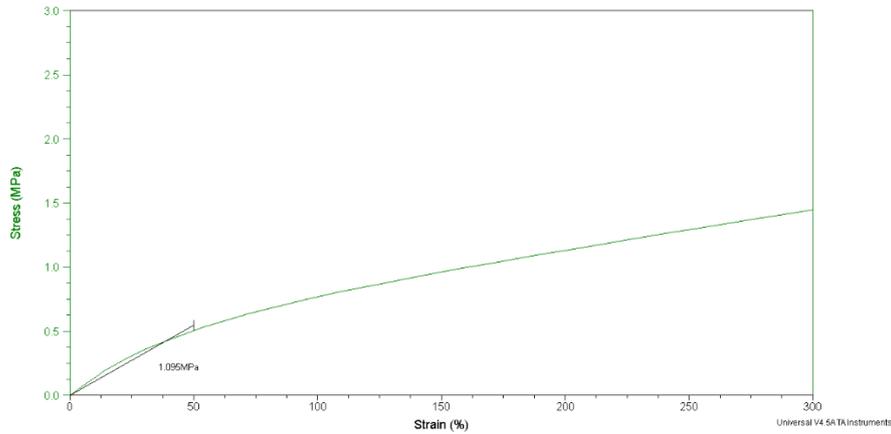
ZHU, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201001068>. Acesso em: 16 fev. 2020

ZI, Y.; WANG, Z.L. Nanogenerators: An emerging technology towards nanoenergy. **APL Materials**, v. 5, n. 7, p. 074103, 2017. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4977208>. Acesso em: 20 ago. 2020

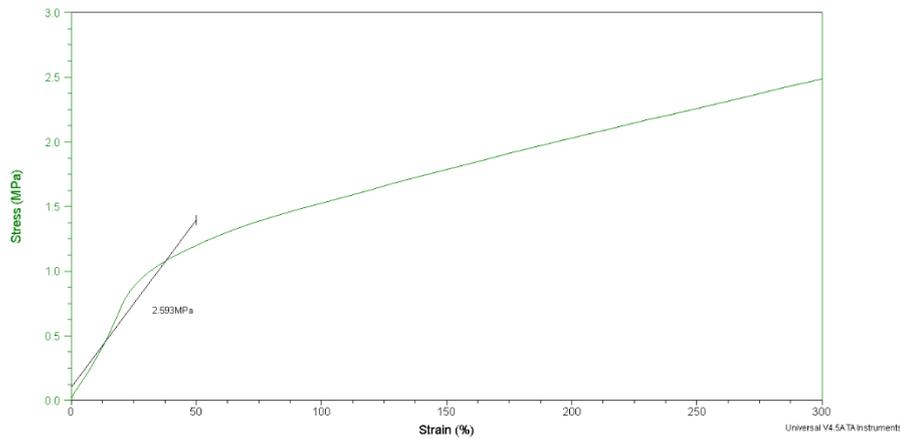
ZICA, A. **Esfoliação Eletroquímica, Deposição Eletroforética e Caracterização de Nanofolhas de Óxido de Grafite.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, Brasil. 2013. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/handle/123456789/4265>. Acesso em: 16 fev. 2020

**ANEXO A****AA 1 – Curva tensão-deformação da amostra 0,1NRrGO e módulo de elasticidade****AA 2 – Curva tensão-deformação da amostra 2NRrGO e módulo de elasticidade****AA 3 – Curva tensão-deformação da amostra 5NRrGO e módulo de elasticidade**

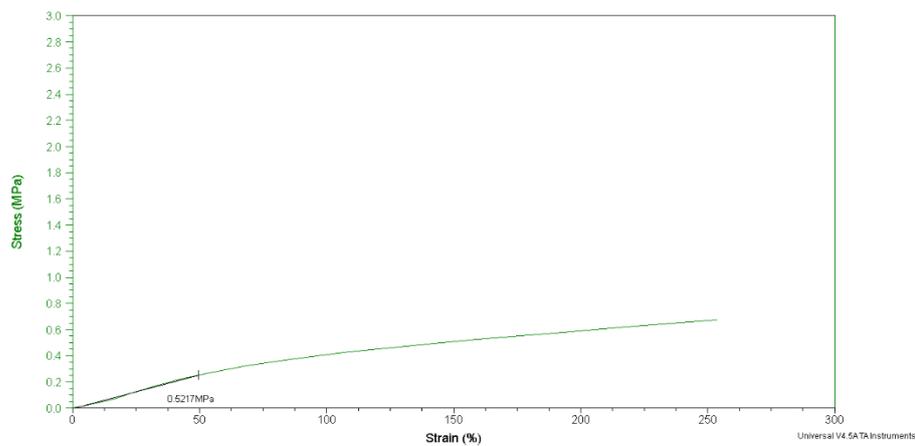
**AA 4 – Curva tensão-deformação da amostra 0,1NRNTCGO e módulo de elasticidade**

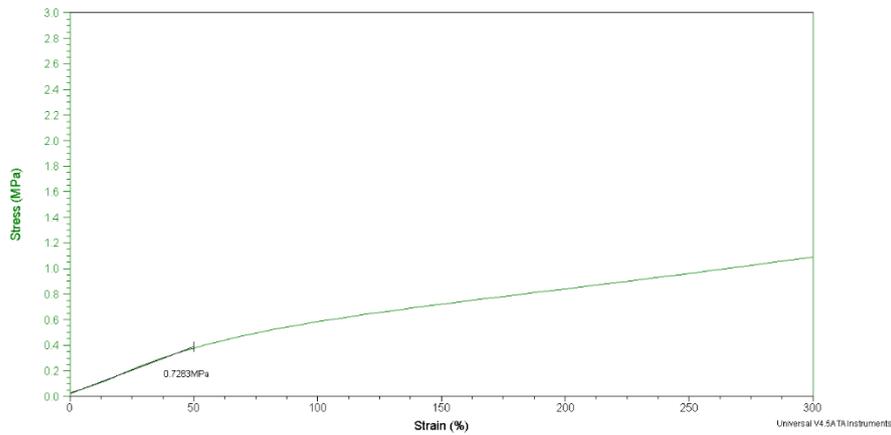
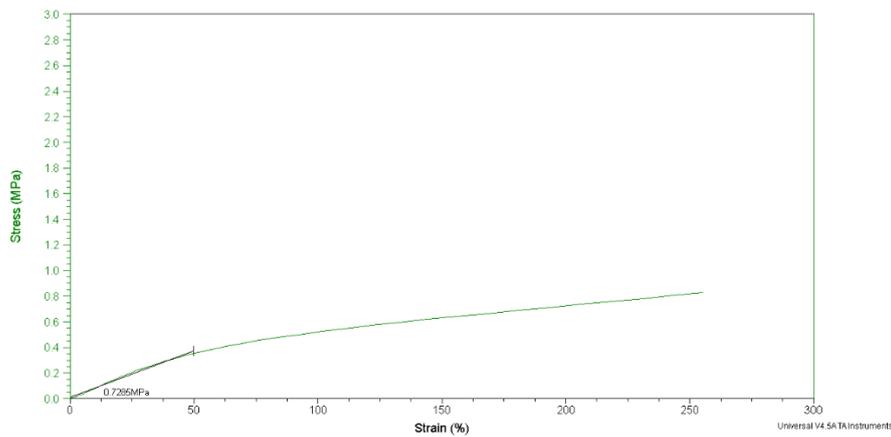
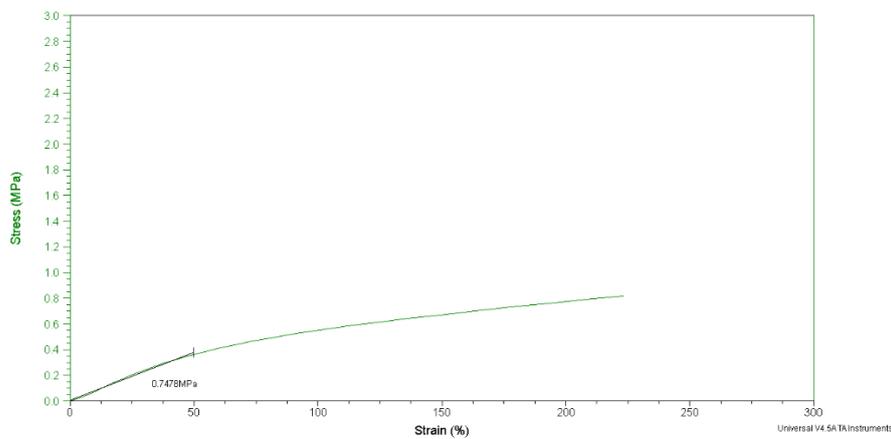


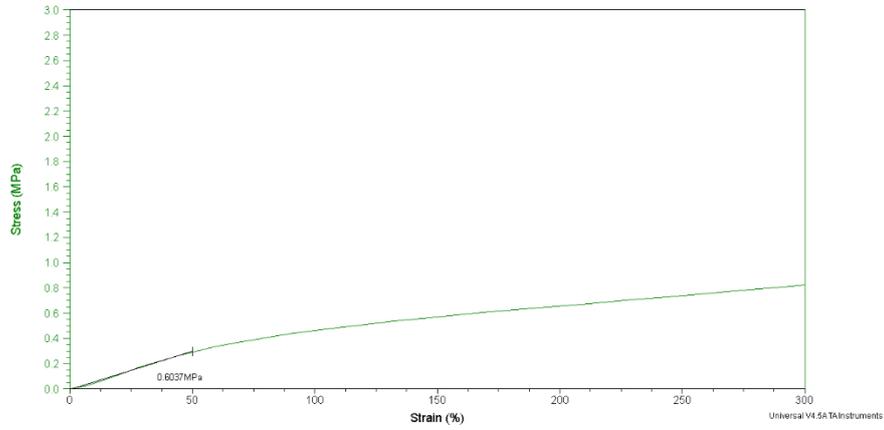
**AA 5 – Curva tensão-deformação da amostra 2NRNTCGO e módulo de elasticidade**



**AA 6 – Curva tensão-deformação da amostra 0,1NRNTC e módulo de elasticidade**

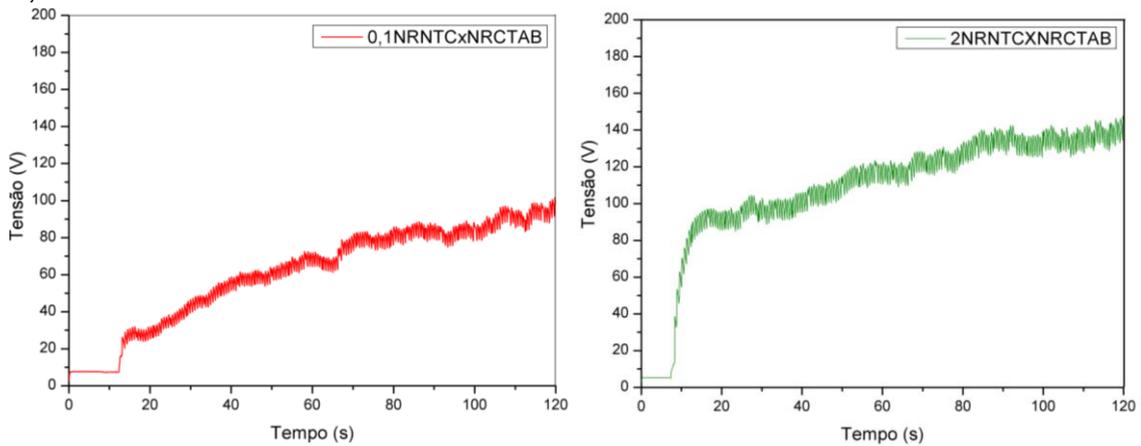


**AA 7 – Curva tensão-deformação da amostra 2NRNTC e módulo de elasticidade****AA 8 – Curva tensão-deformação da amostra 0,1NRNanog e módulo de elasticidade****AA 9 – Curva tensão-deformação da amostra 2NRNanog e módulo de elasticidade**

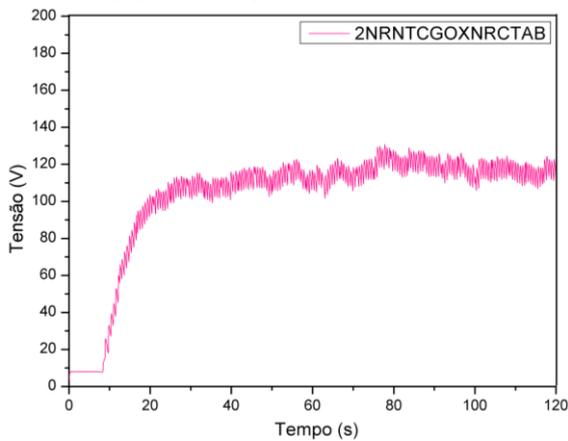
**AA 10** – Curva tensão-deformação da amostra matriz NRCTAB e módulo de elasticidade

## ANEXO B

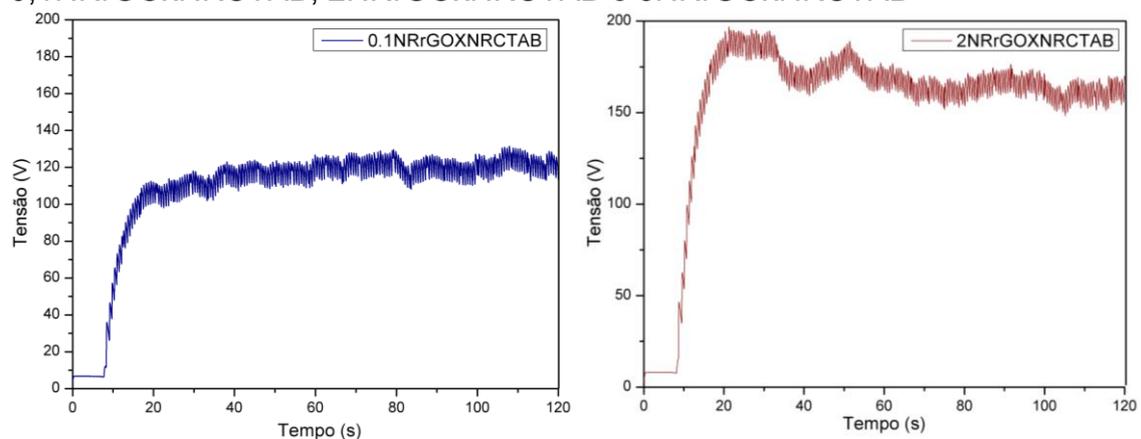
**AB 1** – Tensão em circuito aberto obtida no período de 120s para os protótipos 0,1NRNTC $\times$ NRCTAB e 2NRNTC $\times$ NRCTAB

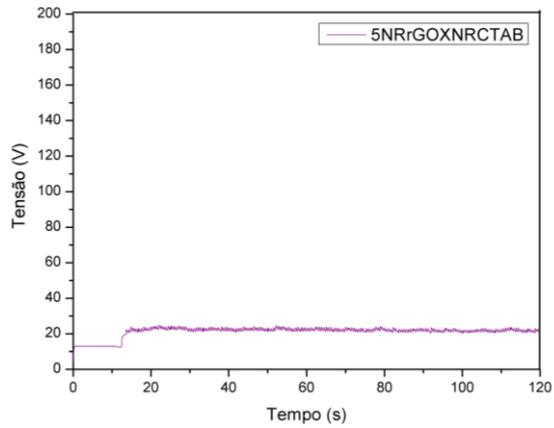


**AB 2** – Tensão em circuito aberto obtida no período de 120s para o protótipo 2NRNTCGO $\times$ NRCTAB

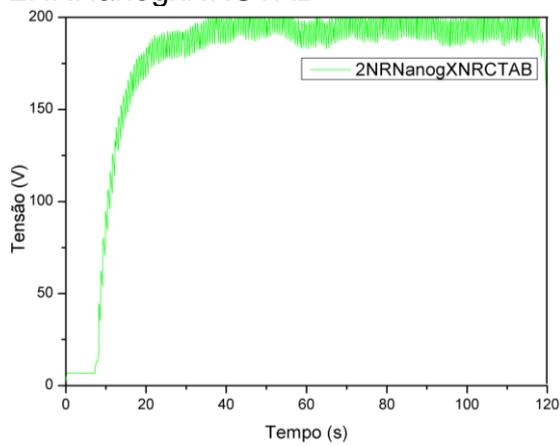


**AB 3** – Tensão em circuito aberto obtida no período de 120s para os protótipos 0,1NRrGO $\times$ NRCTAB, 2NRrGO $\times$ NRCTAB e 5NRrGO $\times$ NRCTAB

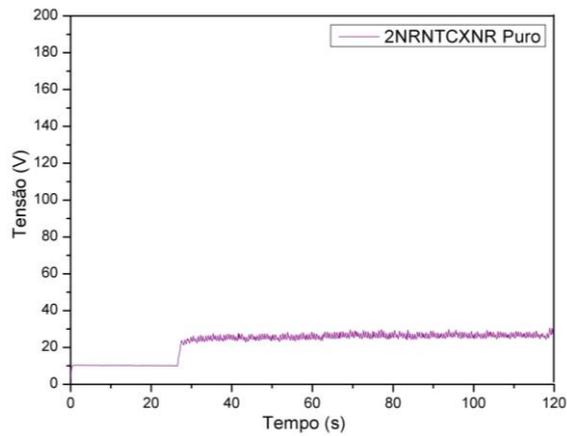




**AB 4** – Tensão em circuito aberto obtida no período de 120s para o protótipo 2NRNanogxNRCTAB

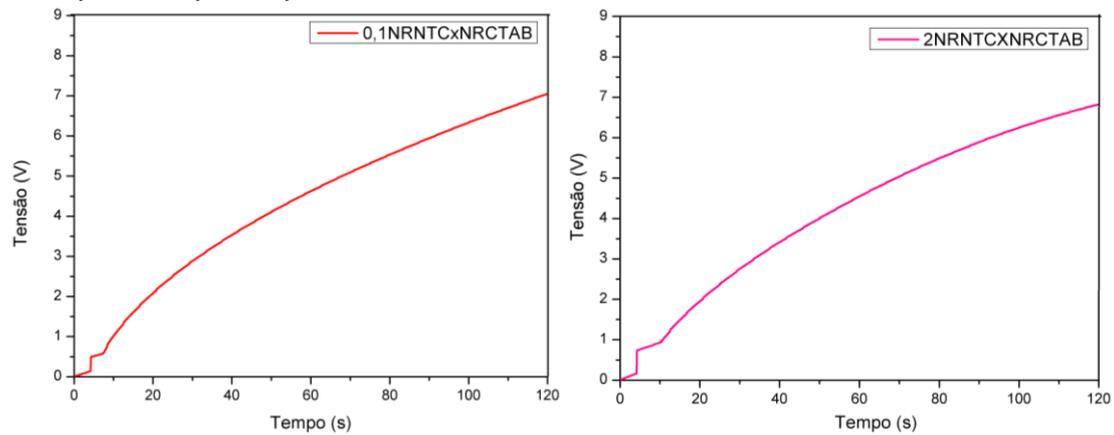


**AB 5** – Tensão em circuito aberto obtida no período de 120s para o protótipo 2NRNTCxNRPURO

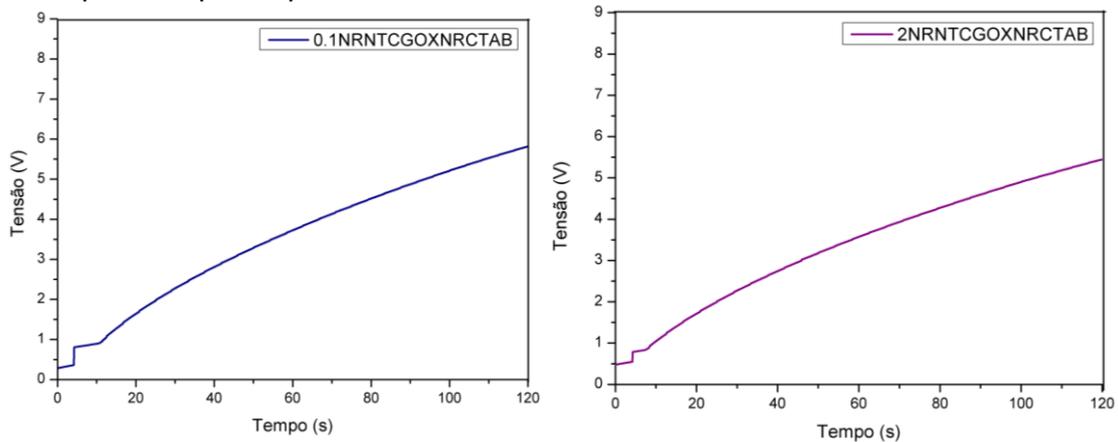


## ANEXO C

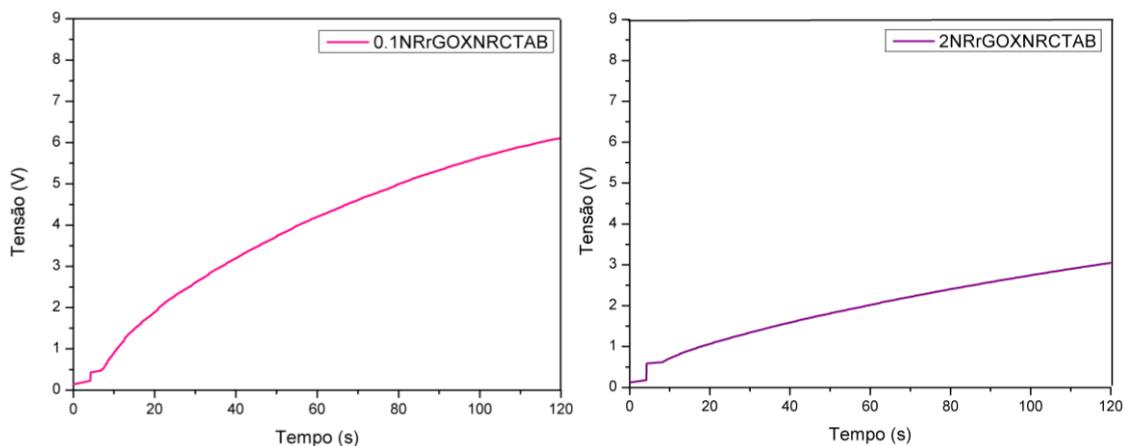
**AC 1** – Curvas de tensão obtidas no carregamento do capacitor de  $1\mu\text{F}$  no período de 120s para os protótipos 0,1NRNTC $\times$ NRCTAB e 2NRNTC $\times$ NRCTAB

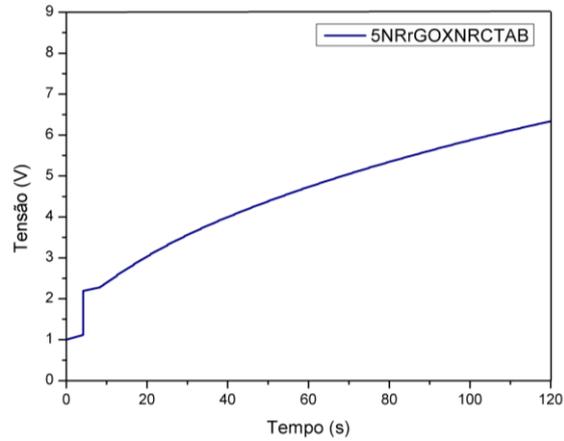


**AC 2** – Curvas de tensão obtidas no carregamento do capacitor de  $1\mu\text{F}$  no período de 120s para os protótipos 0,1NRNTCGO $\times$ NRCTAB e 2NRNTCGO $\times$ NRCTAB

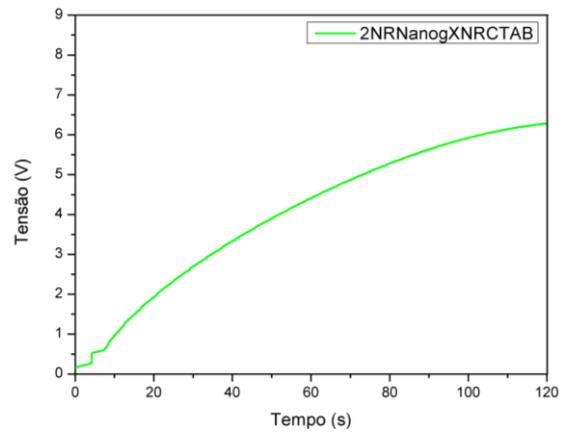
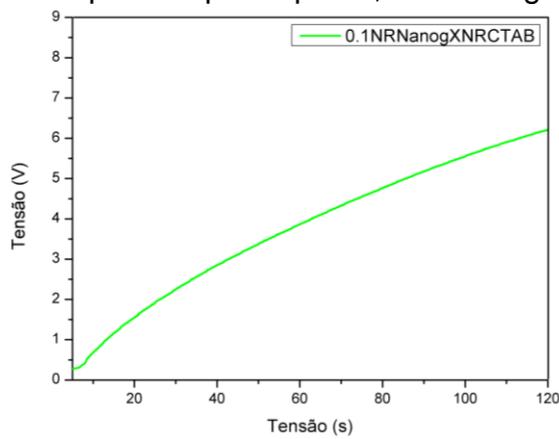


**AC 3** – Curvas de tensão obtidas no carregamento do capacitor de  $1\mu\text{F}$  no período de 120s para os protótipos 0,1NRrGO $\times$ NRCTAB e 2NRrGO $\times$ NRCTAB e 5NRrGO $\times$ NRCTAB

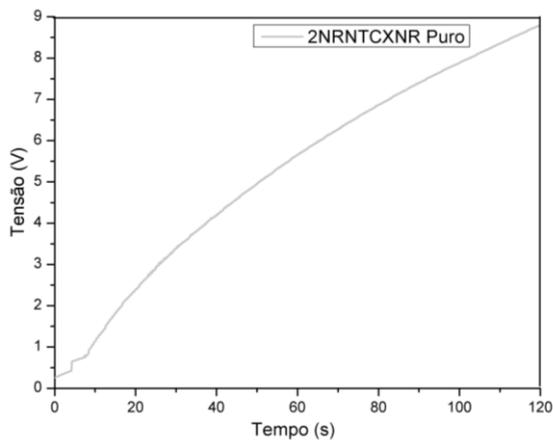




**AC 4** – Curvas de tensão obtidas no carregamento do capacitor de  $1\mu\text{F}$  no período de 120s para os protótipos 0,1NRNanogXNRCTAB e 2NRNanogXNRCTAB

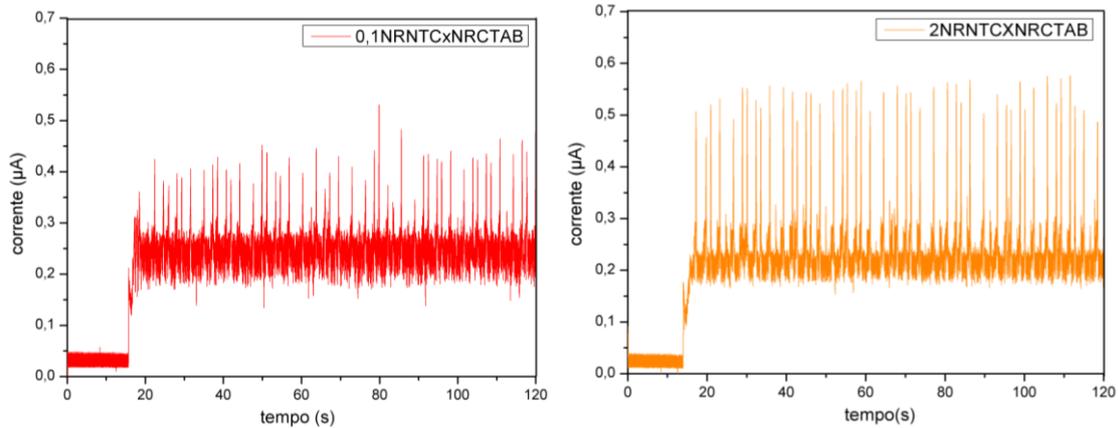


**AC 5** – Curvas de tensão obtidas no carregamento do capacitor de  $1\mu\text{F}$  no período de 120s para o protótipo 2NRNTCxNRPURO

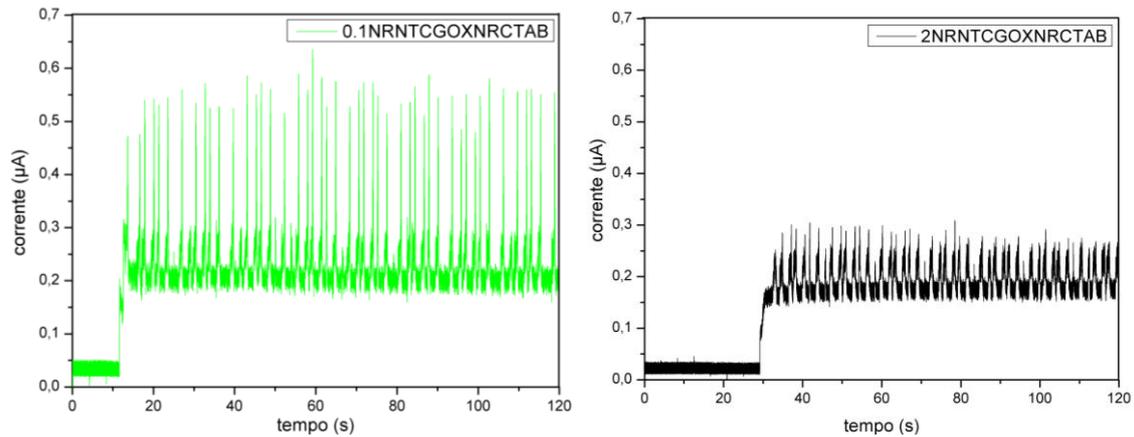


## ANEXO D

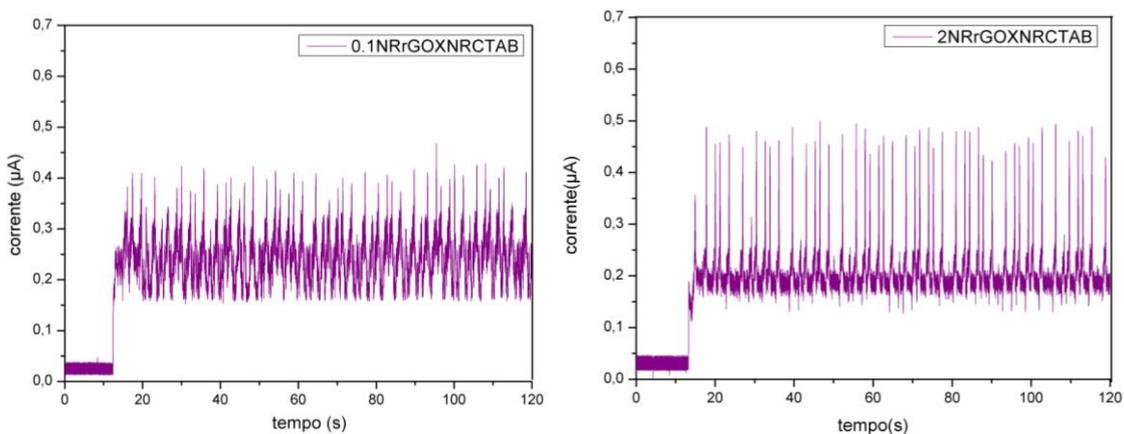
**AD 1** – Corrente máxima obtida no período de 120s para os protótipos 0,1NRNTC<sub>x</sub>NRCTAB e 2NRNTC<sub>x</sub>NRCTAB

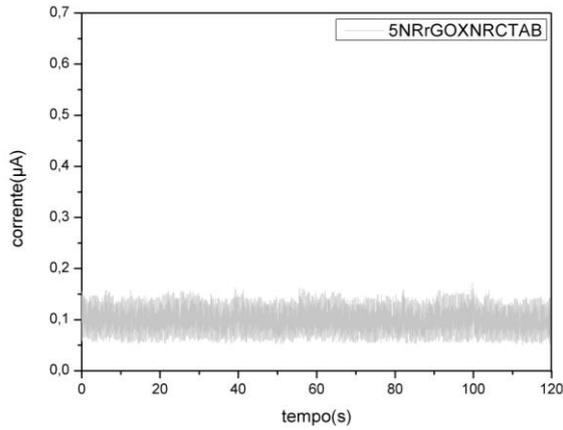


**AD 2** – Corrente máxima obtida no período de 120s para os protótipos 0,1NRNTCGO<sub>x</sub>NRCTAB e 2NRNTCGO<sub>x</sub>NRCTAB

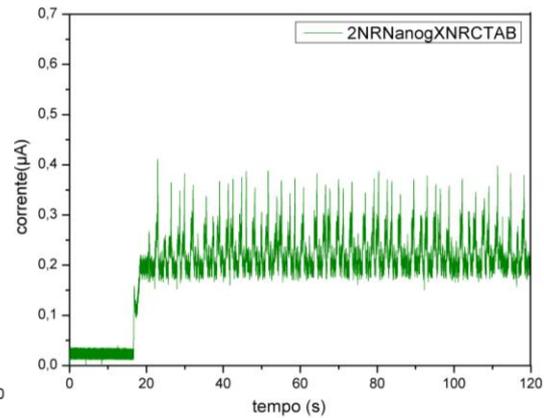
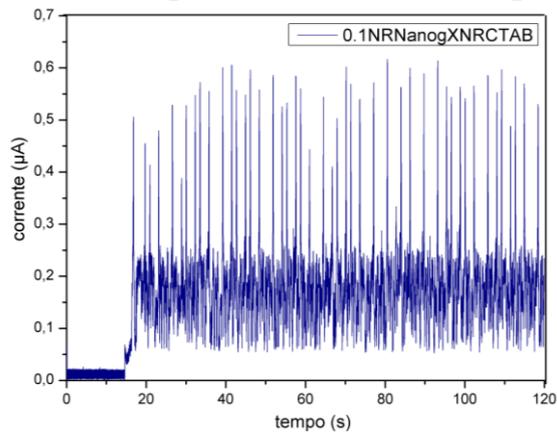


**AD 3** – Corrente máxima obtida no período de 120s para os protótipos 0,1NRrGO<sub>x</sub>NRCTAB e 2NRrGO<sub>x</sub>NRCTAB e 5NRrGO<sub>x</sub>NRCTAB





**AD 4** – Corrente máxima obtida no período de 120s para os protótipos 0,1NRNanogxNRCTAB e 2NRNanogxNRCTAB



**AD 5** – Corrente máxima obtida no período de 120s para o protótipo 2NRNTCxNRPURO

