

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

FERNANDA RODRIGUES DE CAMARGO

**OBTENÇÃO DE TECIDO REVESTIDO COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE  
CARBONO PARA OBTENÇÃO DE TECIDO CONDUTOR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LONDRINA

2019

FERNANDA RODRIGUES DE CAMARGO

**OBTENÇÃO DE TECIDO REVESTIDO COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE  
CARBONO PARA OBTENÇÃO DE TECIDO CONDUTOR**

Dissertação de mestrado apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro

LONDRINA  
2019

## TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

C172o Camargo, Fernanda Rodrigues de

Obtenção de tecido revestido com polipirrol e nanotubos de carbono para obtenção de tecido condutor / Fernanda Rodrigues de Camargo. - Londrina : [s.n.], 2019.

64 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Londrina, 2019.

Bibliografia: f. 61-64.

1. Tecidos de algodão. 2. Polímeros condutores. 3. Nanotubos. 4. Pirrol. 5. Polimerização. I. Monteiro, Johny Paulo, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911



**Ministério da Educação**

**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais (PPGCEM) - Campus Londrina



**TERMO DE APROVAÇÃO**

**OBTENÇÃO DE TECIDO REVESTIDO COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE  
CARBONO PARA OBTENÇÃO DE TECIDO CONDUTOR**

por

**FERNANDA RODRIGUES DE CAMARGO**

Dissertação de mestrado apresentada no dia 17 de abril de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS** pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Londrina. A Candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos Professores, conforme listado abaixo. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO**.

---

Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro - Orientador  
(UTFPR – Campus Apucarana)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava - Membro titular  
(UTFPR – Campus Londrina)

---

Prof. Dr. Eduardo Radovanovic - Membro titular  
(UEM – Campus Maringá)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais  
(UTFPR – Campus Londrina)

**“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de  
Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais”**

“Se não for hoje, um dia será. Algumas coisas, por mais impossíveis e malucas que pareçam, a gente sabe, bem no fundo, que foram feitas para um dia dar certo.”

Caio Fernando Abreu

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por sempre me guiar conforme os seus propósitos, por todas as pessoas queridas que colocou em meu caminho, experiências vividas e compartilhadas e também por todas as conquistas que me proporcionou até hoje.

Aos meus pais, Edson e Sueli, que através do dom mais sagrado me deram a vida, e também aos meus irmãos, Evelaine e Edson, as minhas tias e segunda mãe, Cida e Cleuza, por sempre torcerem por mim, rezar e apoiar nos momentos bons e ruins.

Em especial agradeço ao meu orientador professor Dr. Johny Paulo Monteiro, pela paciência, orientações, partilha de conhecimentos, direcionamento, ensaios, ética e pela prestatividade em sempre adquirir os materiais necessários para a pesquisa. Um profissional a quem eu admiro pela didática e humildade em ensinar, a quem serei sempre grata.

Aos professores membros da banca da dissertação pelo aceite e disponibilidade, e também aos professores membros da banca de qualificação, Carlos Cava e Alessandro Martins, pelas contribuições para o decorrer deste projeto.

A todos os professores que lecionaram no decorrer do mestrado e principalmente aos que colaboraram com a realização, interpretação de análises ou mesmo empréstimos de equipamentos, em especial os professores Alessandro Martins, Elton Bonafé, Sarah Honorato, Rodolfo Tessari, Leonardo Dias, Sandro Venter, Bruno Vilsinski, e Patrícia Salomão.

Também agradeço aos colegas do laboratório La2MAC, em especial a Débora, Luana Coutinho, Jéssica, Charise, Mayara, Ariel, Bruno, Ewerton e Joziel pela união, amizade, companheirismo e apoio.

Ao professor Carlos Cava, por disponibilizar Laboratório de Nanomateriais Aplicados UTFPR-Londrina, e aos colegas Camille, Eduardo, Erika e Thiago por todo auxílio e troca de informações.

A Universidade Federal de Minas Gerais pela doação dos nanotubos de carbono.

Aos técnicos do laboratório em especial Luana Dumas e Luana Bonafé pela disponibilidade dos equipamentos, Rachel por todo auxílio no início deste projeto. Filipe Carvalho, Felipe, Talita Kato e Marcos Roberto pelo auxílio nas caracterizações, e todos os demais colaboradores da UTFPR que auxiliam na abertura, limpeza e integridade dos laboratórios.

Ao laboratório COMCAP/UEM pela realização das caracterizações MEV, EDS e FTIR.

Agradeço aos amigos do COENT, pelo apoio moral, conselhos e amizade, em especial a Caroline Cionek, Fabricio Maestá e Fabia Ribeiro.

Ao Luiz Fabiano, por mesmo longe me ajudar nos programas de informática, testes de aplicações do tecido, e sempre estar à disposição, e também a Karla Lingerfelt e Thales pela colaboração nos testes de aplicações.

## RESUMO

CAMARGO, Fernanda Rodrigues de. **OBTENÇÃO DE TECIDO REVESTIDO COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE CARBONO PARA OBTENÇÃO DE TECIDO CONDUTOR.** Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Acredita-se que os têxteis inteligentes testemunhem um crescimento surpreendente nos próximos anos. O resultado desse renovado interesse se deve a expansão de produtos comerciais e ao desenvolvimento de novas técnicas para incorporar funcionalidades aos em têxteis, tal como a condutividade. A produção de uma superfície condutora pode ser alcançada através da utilização de materiais poliméricos condutores intrínsecos tais como o polipirrol, poli(anilina), PDOT, entre outros. Estes polímeros exibem alta condutividade elétrica e moderada estabilidade, sendo adequados para aplicações multifuncionais. Existe ainda a possibilidade da aplicação de nanomateriais de carbono tais como nanotubos de carbono e grafeno, cujo o uso vem sendo muito explorado nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades condutoras e de resistência mecânica. Nesse sentido, este projeto de pesquisa visa a obtenção de tecido de algodão condutor por meio do revestimento com polipirrol com incorporação de nanotubos de carbono. Para isso, foi realizada a polimerização oxidativa de pirrol, utilizando cloreto de ferro (III), na presença do tecido de algodão. Proporções de pirrol e  $\text{FeCl}_3$  foram avaliadas. Foi testada ainda a influência incorporação de nanotubos de carbono, a qual foi introduzido durante a síntese. Os materiais foram caracterizados por meio por Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia na Região de Infravermelho no Modo Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Energia Dispersiva de raios X (EDS), Difração de Raios X (DRX), por medidas de ângulo de contato e ensaios mecânicos de tração. Ainda foi testada a compactação do revestimento usando equipamento Foulard. As caracterizações demonstraram a obtenção de polipirrol sobre o tecido, a qual esteve distribuído homogêneamente. Foi verificado ainda que a presença do recobrimento deixa a superfície hidrofílica e diminui a sua resistência a tração. A avaliação da resistência elétrica de folha, a qual foi realizada através do método quatro pontas, mostrou que o menor valor alcançado foi  $17 \pm 5 \Omega/\square$  para amostra com a razão molar ótima de 2,25 (pirrol/ $\text{FeCl}_3$ ). A diminuição ou aumento dessa razão fez com que a resistência de folha aumentasse. Foi verificado ainda que a compressão do revestimento diminuiu a resistência de folha em torno de 44%, quando foram aplicados 1 bar de pressão e 10 passagens pelo Foulard. A aplicação da pressão compacta o revestimento e contribui para uma distribuição mais homogênea do material, a qual criou mais caminhos de corrente elétrica. Aplicação de pressões superiores ou mais passagens removem o recobrimento por aderência no rolo pressurizador. A incorporação de nanotubos de carbono não se mostrou efetiva da redução da resistência, considerando o formato de incorporação testada. No geral foram obtidos recobrimentos com baixa resistência de folha, comparável com ITO por exemplo, e que poderia ser útil para aplicações nas áreas eletrônica, computacional, e têxtil.

**Palavras-chave:** Tecido condutor, Polipirrol, Nanotubos de carbono, Polímero condutor.

CAMARGO, Fernanda Rodrigues. **OBTAINING FABRIC COATED WITH POLY (PYRROLE) AND CARBON NANOTUBES FOR OBTAINING CONDUCTIVE FABRIC**. Master's Dissertation Project - Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering (PPGCEM). Federal University of Technology (UTFPR). Londrina, 2019.

## ABSTRACT

Believed that the Smart textiles witness a surprising growth in the coming years. The result of this renewed interest is due to the expansion of commercial products and the development of new techniques to incorporate functionalities in textiles, such as conductivity. The production of a conductive surface can be achieved through the use of intrinsically conductive polymeric materials such as polypyrrole, polyaniline, PDOT, among others. These exhibit high electrical conductivity and moderate stability and are suitable for multifunctional applications; there is also the possibility of using carbon nanomaterials such as graphene, whose use has been very exploited in recent years due to the excellent conductive properties and mechanical strength.

In this sense, this research project aims at obtaining a conductive fabric coated with polypyrrole and incorporating carbonic materials. For this, the oxidative polymerization of pyrrole with the oxidizing agent iron chloride (III) was carried out in the presence of cotton fabric. Weight ratios of pyrrole and  $\text{FeCl}_3$  were evaluated. The influence of carbon nanotube incorporation was also tested, which was introduced during the synthesis. The materials were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Region Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X Ray Diffraction (XRD), and by contact angle measurements and mechanical tensile tests. And yet the compaction of the coating was also tested using foulard equipment. The characterizations demonstrated the obtaining of polypyrrole on the fabric, which was distributed homogeneously. It was further verified that the presence of the coating leaves the surface hydrophilic and decreases its tensile strength. The evaluation of the electric resistance of the sheet, which was performed using the four-point method, showed that the lowest value was  $17 \pm 5 \ \Omega/\square$  for the sample with the optimum molar ratio of 2.25 (pyrrole /  $\text{FeCl}_3$ ). The decrease or increase of this ratio caused the sheet resistance to increase. It was further verified that the compression of the coating decreased the sheet resistance by about 44% when 1 bar of pressure and 10 passes were applied by the foulard. The application of pressure compacts the coating and contributes to a more homogeneous distribution of the material, which has created more paths of electric current. Applying higher pressures or more passes remove the recoating by grip on the pressurizing roller. The incorporation of carbon nanotubes was not effective in reducing the resistance, considering the incorporation format tested. In general, sheets with low sheet strength, comparable to ITO for example, were obtained and could be useful for applications in the electronic, computational, and textile.

**Key words:** Conductive fabric, Polypyrrole, Carbonics materials, Conductive polymer.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de classificação das fibras têxteis e seus exemplos.....	4
Figura 2: Estrutura química do polímero de celulose. ....	5
Figura 3: Estrutura semicristalina da fibra de algodão, constituída de regiões cristalinas e amorfas.....	6
Figura 4: Exemplos de nanotecnologia e suas funcionalidades aplicadas em tecidos, denominados como têxteis inteligentes. ....	8
Figura 5: Modelo de bandas para um polímero condutor: (a) polarons e (b) bipolaron. ....	12
Figura 6: Estrutura de polímeros: A) isolantes, B) conjugados e C) intrinsecamente condutores.....	13
Figura 7: Estrutura do Polipirrol.....	15
Figura 8: Nanotubos de Carbono de parede simples. ....	18
Figura 9: Esquema do processo de síntese do polipirrol com o substrato têxtil. ....	22
Figura 10: Esquema do processo de síntese de polipirrol com nanotubo de carbono com o substrato têxtil.....	23
Figura 11: Equipamento utilizado para medição da resistência dos materiais através do método de quatro pontas. Em A) aparece uma imagem digital do multímetro e em B) da sonda quatro pontas. ....	24
Figura 12: Posição padronizada para as medidas de resistência de folha das amostras de tecido pelo Método de Sonda Quatro Pontas. ....	25
Figura 13: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. ....	27
Figura 14: Arco de circunferência para medição do ângulo de contato.....	30
<i>Figura 15: Mini-foulard de impregnação têxtil.....</i>	<i>31</i>
Figura 16: Tecido posicionado nas garras do equipamento utilizado para o teste de tração. ....	32
Figura 17: Síntese de polipirrol, via oxidação química do pirrol utilizando cloreto de ferro(III) hexahidratado, na presença de tecido de algodão. As imagens fotográficas mostram as mudanças de coloração sofridas pela solução durante a reação .....	33
Figura 18: Curvas de TGA e DTG para as amostras A) TC, B) TR1.20, C) TR2.25 e D) TR2.40.....	39

Figura 19: Curvas de TGA e DTG, do tecido produzido com a concentração da melhor condição (TR2.25 razão 2,25) e do tecido revestido com polipirrol sintetizado juntamente com nanotubo de carbono. ....	42
Figura 20: Espectros de Infravermelho no modo ATR na região de 4500 a 500 $\text{cm}^{-1}$ , do substrato têxtil revestido com polipirrol.....	44
Figura 21: Imagens obtidas por MEV do tecido cru, com ampliação de (a) 1000x...	46
Figura 22: Imagens obtidas por MEV dos tecidos com revestimento PPI: A) TR1.20, B) TR2.25 e C) TR2.40 com magnificação de 1000x. ....	47
Figura 23: Imagens obtidas por MEV dos tecido com revestimento de polipirrol: A) Nanotubo de carbono B) Tecido revestido com polipirrol e nanotubo de carbono, com ampliação de 5000x. ....	48
Figura 24: Imagens obtidas por análise de energia dispersiva (EDS) do tecido de algodão cru.....	49
Figura 25: Imagens obtidas por EDS dos tecidos recobertos com PPI, sendo as amostras A) TR1.20, B) TR2.25 e C) TR2.40.....	50
Figura 26: Imagens obtidas por análise dispersiva (EDS) (A) Nanotubo de carbono, (B) tecido recoberto com o compósito PPI-MWCNT (amostra TRCNT). ....	51
Figura 27: Perfis de DRX para o tecido de algodão cru. ....	52
Figura 28: Perfis de DRX para os compósitos (TR1.20) razão 1,20, (TR2.25) razão 2,25, (TR2.40) razão 2,40.....	53
Figura 29: Perfis de DRX para os compósitos na melhor razão (TR2.25) razão 2,25 recoberto juntamente com nanotubo de carbono. ....	54
Figura 30: Resistência à tração dos compósitos TR1,20, TR2.25 e TR2.40. ....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características, aplicações e outras informações acerca dos principais polímeros condutores. ....	14
Tabela 2: Especificações do tecido de algodão utilizado para o processo de revestimento do tecido com polipirrol e nanotubos de carbono.....	19
Tabela 3: Concentrações de PI e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizadas nas sínteses de PPI sobre tecido de algodão por oxidação química de PI e suas respectivas codificações.....	21
Tabela 4: Valores de resistências média de folha obtidas através do método de sonda quatro pontas para o tecido de algodão cru e revestido com PPI sob diversas razões de PPI/ $\text{Fe}^{3+}$ empregadas na síntese por oxidação química. Média obtida de 4 amostras.....	34
Tabela 5: Valores comparativos de resistência média da folha e condições de síntese para substrato têxtil revestido com PPI na melhor razão molar de síntese (2,25) e com MWCNT.....	38
Tabela 6: Valores de resistência da folha e condutividade dos substratos têxteis recoberto com PPI, obtidos através do método de sonda quatro pontas e posterior cálculo de condutividade. ....	38
Tabela 7: Perdas de massa dos tecidos de algodão revestidos com polipirrol a partir de diferentes concentrações de solução de monômero na síntese.....	41
Tabela 8: Perdas de massa dos tecidos de algodão revestidos com polipirrol a partir de diferentes concentrações de solução de monômero na síntese.....	42
Tabela 9: Valores do espectro de infravermelho para o pirrol (puro), tecidos revestidos com pirrol e tecido de algodão cru.....	45
Tabela 10: Ângulo de contato e absorção da gota pelos tecidos revestidos. ....	54
Tabela 11: Resistência de folha e número de passagens pelo rolo compressor para amostras TR2.25 antes e após aplicação de pressão através do mini-foulard.....	56
Tabela 12: Valores obtidos através do teste de tração realizado nos tecidos Cru, TR1.20, TR2.25 e TR2.40 e no tecido recoberto juntamente com o nanotubo de carbono.....	57
Tabela 13: Resistência de folha para amostras de TR2.25 antes e após lavagem. .	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Valência.
BV	Banda de Condução.
CNT	Nanotubos de carbono (CNT, <i>carbon nanotubes</i> ).
DRX	Difração de raio-X.
DTG	Derivada primeira das curvas de análise termogravimétrica
EDS	Análise de Energia Dispersiva de raios X (energy dispersive X-Ray spectroscopy).
<i>e-textiles</i>	Tecidos eletrônicos.
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cloreto de ferro (III) hexahidratado.
FTIR-ATR	Espectroscopia na região do infravermelho no modo reflexão total atenuada (Fourier-transform infrared spectroscopy).
IC	Índice de cristalinidade.
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas ( <i>multiwalled carbon nanotubes</i> ).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
PCs	Polímeros intrinsecamente condutores.
PDOT	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)
PI	Pirrol.
PPI	Polipirrol.
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede única ( <i>single-wall carbon nanotubes</i> ).
TC	Tecido cru.
TGA	Análise termogravimétrica.
TR	Tecido revestido.
TRCNT	Tecido revestido com o compósito PPI-MWCNT.
OLED	Diodo orgânico emissor de luz.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivo Geral .....	2
2.2 Objetivos Específicos .....	2
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	3
3.1 Fibras Têxteis.....	3
3.1.1. Algodão .....	5
3.2. Têxteis Condutores .....	7
3.2.1 Polímeros Intrinsecamente Condutores e Mecanismo de Condução .....	10
3.3 Polipirrol .....	15
3.3.1 Polimerização do Pirrol em Substrato Têxtil .....	16
3.4 Nanotubo de Carbono .....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
4.1 Materiais.....	19
4.1.1 Polimerização do PI (pirrol) no substrato têxtil .....	19
4.1.2 Polimerização do PI com CNT no substrato têxtil .....	19
4.1.3 Obtenção da Dispersão de CNT .....	20
4.2 Metodologia.....	20
4.2.1. Síntese de PI no substrato têxtil.....	20
4.2.2 Obtenção de revestimento de PI com MWCNT sobre o substrato têxtil ...	22
4.2.2.1 Dispersão do nanotubo de carbono .....	22
4.2.2.2 Síntese do compósito PPI-MWCNT sobre tecido de algodão.....	23
4.2.3. Medida de Resistência Elétrica de Folha Pelo Método de Sonda 4 Pontas .....	23
4.2.4. Caracterizações das amostras de tecido .....	27
4.2.4.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	27

4.2.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho no modo reflexão total atenuada (FTIR-ATR) .....	28
4.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva (EDS).....	28
4.2.4.4. Difração de raios X (DRX) .....	28
4.2.5. Propriedades do Material .....	29
4.2.5.1. Ângulo de Contato .....	29
4.2.5.2. Ensaio de Compressão do Revestimento em Mini-foulard .....	30
4.2.5.3. Resistência à Tração .....	31
4.2.5.4. Lavagem do Material .....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1. síntese de ppi sobre tecido de algodão.....	33
5.2. avaliação da razão ótima de pi/ferro(III) e medidas de Resistência de folha para tecidos revestidos com pi.....	34
5.3. Síntese do revestimento ppi/mwcnt sobre tecido de algodão .....	36
5.4. Resistência de folha para tecido revestido com ppi-mwcnt.....	37
5.5. Caracterizações do Tecido.....	38
5.5.1. Análise Termogravimétrica .....	39
5.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho no modo reflexão total atenuada (FTIR).....	43
5.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva (EDS) .....	45
5.5.4. Difração de raio X (DRX) .....	51
5.6. Propriedades do Material .....	54
5.6.1. Ângulo de Contato .....	54
5.6.2. Teste de Compressão.....	55
5.6.3. Resistência a Tração .....	56
5.6.4. Lavagem do Material.....	58

6. Conclusões .....	59
7. Referências Bibliográficas.....	61

## 1. INTRODUÇÃO

Em um cenário social onde a busca pela melhor qualidade de vida e a crescente exigência com relação a tudo que se utiliza no cotidiano, tornou-se indispensável encontrar novos materiais que desempenham funções que facilitam a vida humana. Nesse sentido, aos materiais têxteis têm sido incorporado cada vez mais funções diferenciadoras que complementam as suas propriedades usuais (FERREIRA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2013).

A procura por inovações tem gerado possibilidades que agregam características novas aos substratos têxteis tradicionais, seja pela utilização de novas fibras, pelo desenvolvimento de novas estruturas, pela aplicação de novos acabamentos ou mesmo pela integração com sistemas eletrônicos (FERREIRA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2013).

Nesse sentido e acompanhando o avanço nas pesquisas dos polímeros condutores, os pesquisadores desenvolveram materiais que conduzem eletricidade sem a incorporação de cargas condutoras, os chamados polímeros intrinsecamente condutores (PCs). Esses polímeros, os quais são materiais normalmente isolantes, podem ser dopados ao reagir com fortes agentes oxidantes/redutores ou por tratamento com ácidos fortes e se tornarem condutores (TEIXEIRA et al., 2014). Os PCs têm sido muito pesquisados por serem materiais que exibem altas condutividades (quando comparada aos metais), boa atividade eletroquímica (diretamente ligada ao tipo de ânion dopante utilizado), propriedades ópticas únicas e biocompatibilidade (HUANG et al., 2016). Devido a estas interessantes propriedades, os PCs têm recebido atenção especial como candidatos promissores em muitas áreas da nanociência e nanotecnologia, tais como dispositivos eletrocromáticos, supercapacitores, sensores eletroquímicos, OLEDs, células solares, membranas biomédicas, janelas inteligentes, entre outras (NGUYEN; YOON, 2016). A condução de fibras e fios promete tornar-se uma parte essencial da próxima geração de eletrônicos vestíveis que integram perfeitamente a função eletrônica em uma das formas mais versáteis e mais amplamente utilizadas de materiais têxteis (LUND et al., 2018). A combinação de tecido e PPI (polipirrol), por exemplo, tem oferecido uma solução eficiente para produzir tecidos condutores de baixo custo que pode ser



aplicado em eletrônicos vestíveis multifuncionais (HAO; XU; CAI, 2018).

Há ainda a possibilidade de conceber fibras associadas com nanotubos de carbono. Esse material empregado como uma nova fibra carbonácea gerou grandes expectativas em termos de desempenho mecânico e funcional. O nanotubo de carbono (CNT) possui propriedades mecânicas importantes, incluindo altas resistência à tração (~63 GPA para o SWCNT e 100 GPA para o MWCNT ) e módulo de elasticidade (1000 GPa) e notável flexibilidade, além de excelentes propriedades elétricas tais como condutividade teórica (~ $10^5$ - $10^6$  S/cm para o SWCNT e ~ $20$ – $2 \times 10^7$  S/cm para o MWCNT) (FERREIRA, 2015). A incorporação de CNT pode também ser uma boa alternativa para produzir tecidos condutores.

Há vários métodos para produzir têxteis eletricamente condutores, tal como a funcionalização têxtil já existente através de revestimento ou tingimento, ou pelo processo de fiação com material intrinsecamente condutor e ainda a junção de fibras com materiais orgânicos como polímeros conjugados, nanotubos de carbono, grafeno (LUND et al., 2018).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Obtenção de tecido de algodão com superfície condutora por meio do recobrimento com polipirrol e nanotubos de carbono.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar o polipirrol sobre tecido de algodão;
- Avaliar o efeito da variação da razão  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e monômero pirrol na síntese;

- Produzir nanocompósito de polipirrol e nanotubos de carbono sobre o tecido de algodão;
- Avaliar a resistência de folha do tecido recoberto com os diferentes revestimentos;
- Caracterizar os tecidos recobertos por Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia na Região de Infravermelho no Modo Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Energia Dispersiva de raios X (EDS) e Difração de Raios X (DRX);
- Caracterizar hidrofiliabilidade da superfície por medidas de ângulo de contato;
- Testar o efeito da compactação do revestimento sobre a resistência de folha;
- Avaliar resistência à tração dos tecidos revestidos;
- Testar a durabilidade da incorporação dos revestimentos após teste de lavagem.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 FIBRAS TÊXTEIS**

A fibra é a matéria prima principal para a produção de diversos produtos do segmento têxtil, como fios, tecidos e não tecidos (SENAI, 2014). As fibras são definidas como “elementos filiformes caracterizados pela flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo aptas para aplicações têxteis” (ARAÚJO, 1986). As fibras têxteis podem ser classificadas em dois grandes grupos, de acordo com a sua origem, podendo ser dividida em fibras naturais ou químicas (SINCLAIR, 2015). A Figura 1 apresenta a classificação geral das fibras.

As fibras naturais são aquelas produzidas através de matéria prima obtidas da natureza e podem se apresentar em forma de fibras curtas e longas, agregados de fibras e filamentos. Elas ainda apresentam três subclassificações quanto a fonte de obtenção, podendo ser celulósicas, proteicas e minerais. As fibras celulósicas, usualmente bastante empregadas na produção têxtil, são obtidas de várias partes das plantas tais como caules, folhas e sementes. Já as fibras proteicas podem ser obtidas através da lã, cabelo ou seda. A única fibra mineral conhecida é o amianto, mas seu

uso é proibido em muitos países por causa de sua toxicidade (MATHER; WARDMAN, 2015).

Por outro lado, as fibras químicas são obtidas através de processo industrial e apresentam três subclassificações principais conhecidas como fibras artificiais, sintéticas ou inorgânicas. As artificiais são produzidas a partir de fibras naturais (celulósicas ou proteicas) que são submetidas a um processo químico conferindo novas características as fibras resultantes. As sintéticas são obtidas integralmente por processos industriais, sendo que, normalmente, são empregadas matérias primas derivadas do petróleo. As fibras inorgânicas também chamadas de fibras de alto desempenho, são as fibras produzidas por compostos orgânicos, com base em elementos naturais, como por exemplo o boro, carbono e silício que após receberem tratamento e temperaturas elevadas se transformam em fibras (MATHER; WARDMAN, 2015).

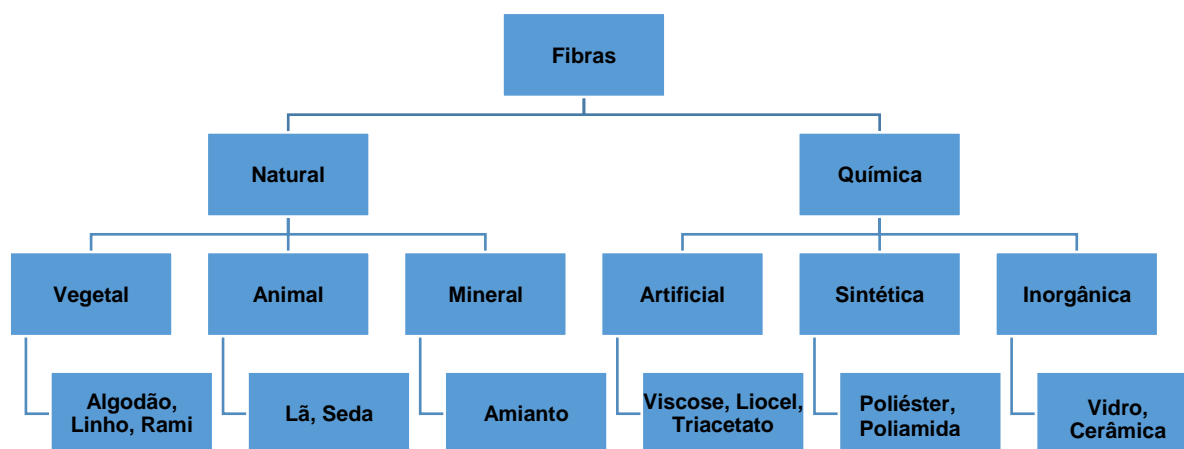


Figura 1: Fluxograma de classificação das fibras têxteis e seus exemplos.  
Fonte: Autoria Própria, 2019.

O ponto de partida para a fabricação de um tecido consiste na escolha adequada das fibras. O algodão é a fibra natural mais abundante e também a mais consumida no mundo, sendo utilizado desde vestuário, roupas de cama, telas de pinturas, encadernação de livros, dentre diversas outras aplicações (Chantaingnier, 2006). Este fato se deve as suas propriedades físicas interessantes tais como boa

resistência a abrasão e hidrofiliçidade, além do conforto proporcionado pela sua maciez e respirabilidade (YETISEN et al., 2016).

### 3.1.1. Algodão

A celulose é o polissacarídeo mais importante na constituição das plantas e, conseqüentemente, das fibras derivadas dela. Os outros componentes que constituem o algodão, além da celulose, podem ser resinas, gomas, gorduras, pectinas e ceras, as quais são consideradas impurezas (SALEM, 2010).

A estrutura química da celulose é arranjada em uma estrutura sólida semicristalina. Trata-se de um polissacarídeo constituído por uma cadeia linear formada por polimerização via condensação hemiacetal do tipo  $\beta$  nas posições 1,4 de moléculas de glicose ( $C_6H_{10}O_5$ ), contendo mais de 3 mil unidades de  $\beta$ -glicose (FECHINE, 2013). A configuração da  $\beta$  nas áreas cristalinas são organizadas em posições trans (J.W.S; PETERS, 2013), conforme apresentada na Figura 2.

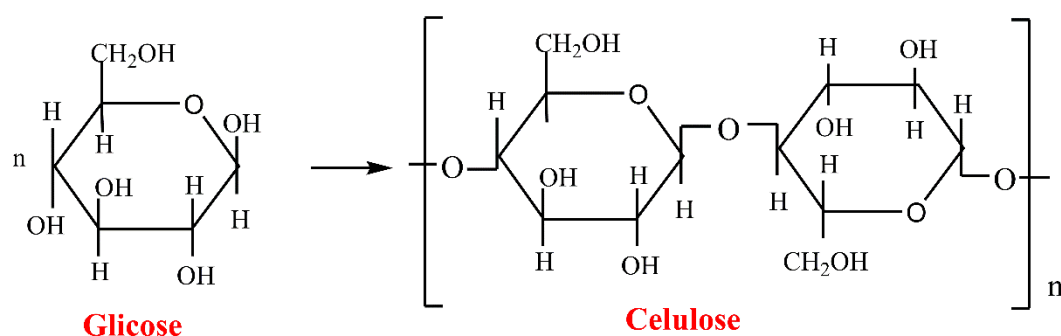


Figura 2: Estrutura química do polímero de celulose.

Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa ChemBioDraw Ultra 14.0, 2019.

A Figura 2 mostra que a celulose contém em cada unidade glicosídica três grupos hidroxilas, sendo elas responsáveis pela ocorrência de interação intramolecular (ocorrem na mesma molécula) e interações intermoleculares (ocorrem entre as moléculas adjacentes). Os grupos hidroxilas são responsáveis pela grande

quantidade de ligações de hidrogênio presentes na celulose, as quais mantêm a coesão de toda estrutura molecular (J.W.S; PETERS, 2013).

As cadeias celulósicas apresentam-se aleatoriamente com regiões organizadas, as chamadas regiões cristalinas, e regiões desorganizadas, chamadas regiões amorfas (J.W.S; PETERS, 2013), conforme apresentado na Figura 3. Estes diferentes arranjos moleculares produzem comportamentos físicos distintos entre as diferentes fibras do mesmo material. Além disso, eles são responsáveis pela presença de propriedades não homogêneas ao longo de uma mesma fibra (J.W.S; PETERS, 2013).

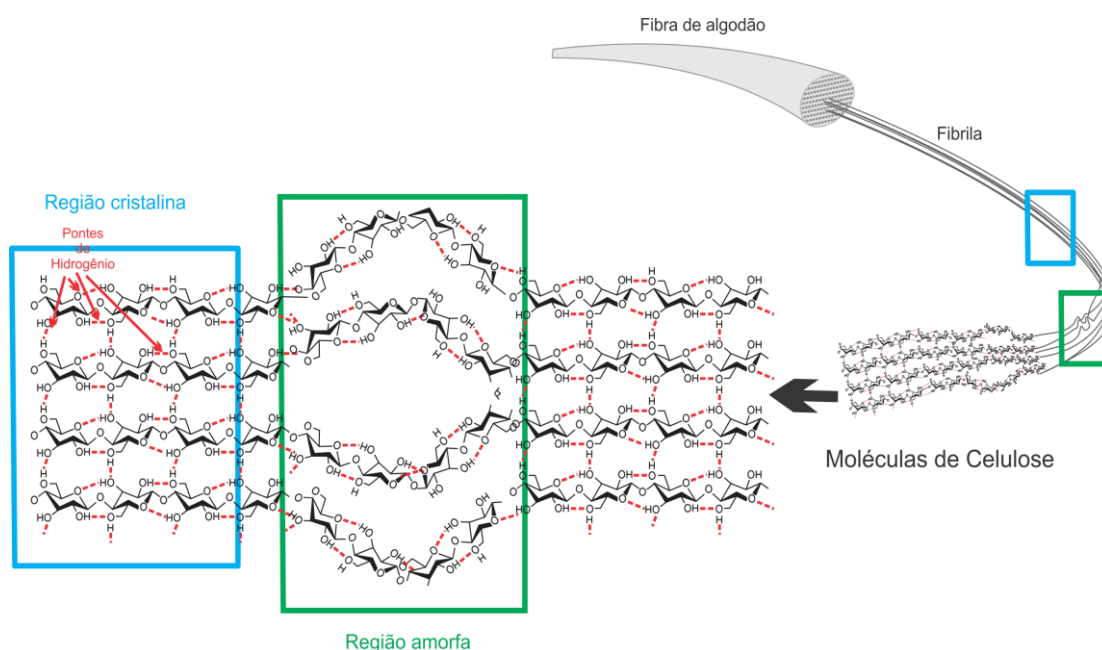


Figura 3: Estrutura semicristalina da fibra de algodão, constituída de regiões cristalinas e amorfas.  
**Fonte: Coutinho (2018).**

Ainda por conta de uma estrutura semicristalina da celulose, tem-se um reflexo quanto a propriedades mecânicas e características hidrofílicas. Quanto maior for a região cristalina do material, maior será a resistência da fibra decorrente do maior número de macromoléculas aptas a suportar o esforço de tração devido ao alinhamento longitudinal do grupo de fibras. Por outro lado, as regiões amorfas são responsáveis pela absorção de água, já que dificilmente as moléculas de água conseguem romper interações intercadeias das regiões cristalinas para penetrá-las.

Somente nas regiões amorfas, onde existem menos interação macromolecular e maiores interstícios moleculares, é que a água consegue penetrar e se manter retida devido ao estabelecimento de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da celulose (PITA, 1996).

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias com alto percentual de organização, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%. Por outro lado, a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (RAFAEL SILVA, SHIRANI K. HARAGUCHI, 2009). A proporção entre as regiões cristalina e amorfas determina o índice de cristalinidade da celulose (IC) (D'ALMEIDA, 1981). A técnica padrão utilizada para mensuração do IC é a difração de raios-X, contudo outras técnicas também podem ser empregadas tais como espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e espectroscopia Raman (LENGOWSKI et al., 2013).

O algodão, devido a sua estrutura química baseada em celulose, não é um material condutor e tem sido fracamente aplicado em inovações tecnológicas. Normalmente esse material é aplicado como proteção UV, retardante a chama, material bactericida ou antimicrobiana, etc., contudo é uma fibra natural muito abundante e a incorporação de características condutoras nesse tipo de material pode ampliar a gama de aplicações de têxteis baseados em algodão.

### 3.2. TÊXTEIS CONDUTORES

O termo "têxteis inteligentes" é derivado do conceito de "materiais inteligentes" ou "*smart materials*". O conceito foi pela primeira vez apresentado no Japão, em 1989. De acordo com Sánchez (2006), os têxteis inteligentes são capazes de "sentir" e interpretar mudanças no ambiente respondendo apropriadamente a atividade funcional (sentir, reagir, adaptar) torna-os sensores e atuadores. Eles podem ser divididos em três classes: tecidos inteligentes passivos, ativos e muito ativos.

Têxteis inteligentes passivos têm a capacidade de alterar as suas propriedades de acordo com um estímulo ambiental. Esses materiais podem funcionar como sensores, materiais com memória de forma, tecidos hidrofóbicos ou hidrofílicos, entre

outros (KONCAR, 2016). Como exemplo um tecido isolante que mantém suas características mas não exerce influência na temperatura exterior (SÁNCHEZ, 2006).

Os têxteis inteligentes ativos, além de conseguir detectar os estímulos ou condições ambientais, eles podem decidir ou indicar como agir. Assim, a partir de variações em parâmetros tais como temperatura, intensidade de luz e poluição, eles podem agir como atuadores baseados em têxteis. Eles ainda podem ser encontrados como materiais flexíveis e/ou miniaturizados (displays têxteis, dispositivos de microvibragem, diodo emissor de luz). A "decisão" pode ser visualizada localmente, no caso de dispositivos eletrônicos (*e-textiles*) ou remotamente, no caso em que o têxtil inteligente é conectado sem fio a nuvens que contêm banco de dados, servidores com software de inteligência artificial, etc (KONCAR, 2016). Por exemplo, um tecido transpirável permite a passagem do suor, mas impede a passagem das gotas de chuva (SÁNCHEZ, 2006).

Já os muito ativos são os tecidos que adaptam automaticamente sua funcionalidade às alterações do ambiente. São aqueles que modificarão suas propriedades em relação ao estímulo exterior (KONCAR, 2016). A Figura 4 apresenta algumas aplicações de têxteis inteligentes.

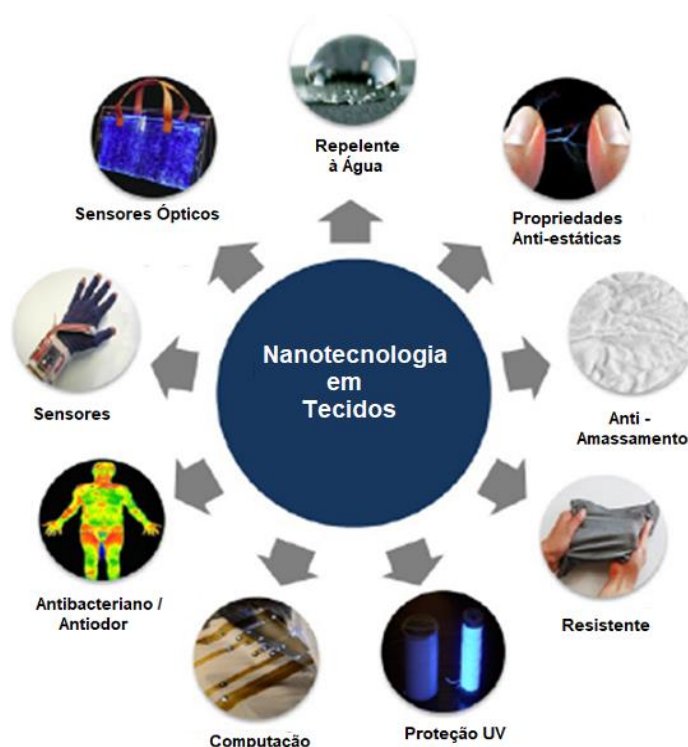


Figura 4: Exemplos de nanotecnologia e suas funcionalidades aplicadas em tecidos, denominados como têxteis inteligentes.

Fonte: Yetisen, 2016

O desenvolvimento de *e-textiles* (eletrônica+têxteis) iniciou-se na década de 80 quando foi verificado o potencial da inclusão dos materiais inteligentes em substratos têxteis. No fim da década de 90, surgiram relatos de várias experiências com materiais fibrosos como o que ocorreram com a utilização de bordados para interação entre o homem e o computador (POST; ORTH, 1997), uniformes com fibra óptica integrada para monitoração de soldados (LIND et al., 1998), uso de eletrodos têxteis para monitorar a atividade cardiopulmonar (ISHIJIMA, 1997) e uso de tecidos termo e piezo resistivos para medição de variações térmicas e parâmetros biomecânicos. A maioria dos trabalhos desenvolvidos nesta área ainda apresentam um caráter laboratorial. Uma exceção são os denominados eletrodos têxteis, que já se encontram bastante desenvolvidos em algumas aplicações comerciais, principalmente na monitoração de funções vitais (ROSSI; PARADISO, 2011). A maior parte desses materiais aplicados necessitam da utilização de tecidos ou fibras condutoras.

Uma alternativa para obtenção de materiais fibrosos condutores elétricos é a utilização das nanofibras, as quais têm sido obtidas por *electrospinning*. Essa técnica tem despertado a atenção da comunidade científica devido ao seu potencial para produção de fibras que possuem altas porosidade, flexibilidade e razão de área para volume de superfície. Além disso, trata-se um método relativamente simples, direto e econômico para criar fibras com um diâmetro na faixa de 3 nm a 10  $\mu$ m (ASMATULU; KHAN, 2018).

Existem outros métodos variados para produzir fibras e fios condutores de eletricidade. A incorporação de condutividade pode ser alcançada através da funcionalização de uma fibra já existente por meio de revestimento ou tingimento e também pela fiação e estiramento de uma fibra junto com um material intrinsecamente condutor. Além disso, os fios condutores podem ser produzidos a partir de misturas poliméricas não condutoras com cargas carbônicas, tais como grafite, nanotubos de carbono ou grafeno. Nesse sentido, também é possível utilizar partículas metálicas (tais como lurex, cobre, titânio, prata e ouro) ou fio de aço. No entanto, a utilização de metais nos fios é uma desvantagem, pois o metal danifica facilmente a estrutura dos fios. Além desse fato, a incompatibilidade com ambientes úmidos e a pouca flexibilidade destes materiais podem refletir na redução da usabilidade, mobilidade, desconforto para o usuário e tempo de vida útil do artigo (FERREIRA, 2015).



Polímeros intrinsecamente condutores surgem como uma alternativa aos fios metálicos. Esses materiais conseguem manter propriedades elétricas semelhantes à dos metais e as propriedades mecânicas e processabilidade dos têxteis. Diversos trabalhos científicos foram realizados no desenvolvimento de polímeros intrinsecamente condutores ou no revestimento de materiais têxteis com eles. Nesse sentido, tem sido mostrada a utilização de diversos tipos de polímeros tais como poliacetileno, polianilina, politiofeno, poli(p-fenileno), polipirrol, entre outros. Dentre esses, a aplicação de polipirrol mostrou ser uma boa alternativa (FERREIRA, 2015).

### 3.2.1 Polímeros Intrinsecamente Condutores e Mecanismo de Condução

Por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhante a de metais e semicondutores, os polímeros condutores geralmente são chamados de “metais sintéticos” (FAEZ et al., 2000).

Conforme descrito por Medeiros (2012), os polímeros condutores são normalmente formados por cadeia principal contendo ligações simples e duplas alternadas ou, como também são chamadas, duplas conjugadas. Nessa estrutura os átomos de carbono estão hibridizados em  $sp^2$ . Os orbitais  $p$  puros desses átomos ficam orientados na direção  $z$  (perpendicular ao plano de átomos  $sp^2$ ) e são paralelos entre si. Por conta disso tem-se uma estrutura na qual a ligação  $\sigma$  (sobreposição de orbitais  $sp^2$ ) é mais forte e mostra elétrons mais localizados, enquanto que a ligação  $\pi$  (orbitais  $p$ ) é mais fraca e deixa os elétrons com menor compromisso com os átomos. Desta forma, os elétrons  $\pi$  exibem maior mobilidade quando comparados com elétrons  $\sigma$ . Além disso, a combinação dos orbitais  $p$  vizinhos (ligações  $\pi$ ) resulta na formação de um orbital estendido por todo o polímero.

De acordo com Medeiros (2012) em consequência dessa estrutura de polímeros conjugados permite-se a criação de um fluxo de elétrons em condições específicas. Os orbitais  $\pi$  das duplas ligações podem ser ter elétrons removidos ou adicionados para formar um íon, neste caso um íon polimérico (FAEZ et al., 2000). A condutividade elétrica é resultado da existência dos portadores de carga que são criados durante o processo de oxidação ou redução e a sua habilidade de se mover

(MEDEIROS et al., 2012). Por isso, para que a condução possa existir, os polímeros conjugados devem ser parcialmente oxidados ou reduzidos por receptores ou doadores de elétrons, respectivamente (DAI, 2004). O processo de oxidação ou redução consegue converter o polímero conjugado inicialmente isolante em um semicondutor ou até condutor (DAI, 2004).

Esse processo é denominado de dopagem, termo derivado da dopagem realizada em semicondutores para torná-los condutores. A dopagem é necessária pois, apesar da deslocalização e a relativa maior mobilidade em relação aos elétrons  $\sigma$ , os elétrons  $\pi$  permanecem apreciavelmente presos aos núcleos atômicos (FAEZ et al., 2000).

A teoria das bandas pode ser aplicada para entendimento da condução de polímeros. Geralmente, a teoria de bandas é usada para descrever a estrutura eletrônica de semicondutores inorgânicos (BREDAS; STREET, 1985). Em estruturas poliméricas ela ajuda a explicar a mudança da estrutura eletrônica durante o processo de dopagem.

Em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos conduz a formação de bandas eletrônicas (FAEZ et al., 2000). A faixa de níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia são denominados como banda de condução (BC) e a banda que contém os elétrons de valência de mais alta energia é chamada de banda de valência (BV) (MEDEIROS et al., 2012). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada *band-gap* ou hiato e a largura desta faixa determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

Em sólidos unidimensionais dos quais os polímeros condutores fazem parte, conforme o Teorema de Peierl, pode ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece na cadeia (criando um defeito) e ter em torno da carga uma distorção local (relaxação) do retículo. Esse processo resulta no surgimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap* (FAEZ et al., 2000).

Considerando-se o caso da oxidação, ou seja, a remoção de um elétron da cadeia, tem-se a formação de um cátion radical (também chamado de polaron em química de sólidos). Podendo ser interpretada como a redistribuição de elétrons  $\pi$ , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. Na terminologia química, um polaron consiste em um íon radical com carga unitária e  $\text{spin} = 1/2$ , associado a uma

distorção do retículo e à presença de estados eletrônicos localizados no *band-gap*, conforme pode ser verificado na Figura 5. No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, e não há o surgimento do caráter metálico, visto que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap* (FAEZ et al., 2000).

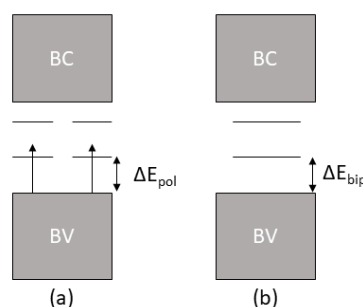


Figura 5: Modelo de bandas para um polímero condutor: (a) polarons e (b) bipolaron.  
**Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa ChemBioDraw Ultra 14.0, 2019.**

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, pode-se ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica gerando mais um estado polaron, ou é removido do estado polaron já existente. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais (dicátion com spin = 0, associado a uma forte distorção do retículo). A formação de um bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal (FAEZ et al., 2000).

Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero (FAEZ et al., 2000).

Na maioria dos polímeros intrinsecamente condutores, como polipirrol e politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de

contraíons (dopantes) para balancear a carga. São exemplos de aceptores e doadores de elétrons:  $AsF_5$ ,  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $BF_3$ ,  $HF$ ,  $Li$ ,  $Na$  e  $K$  (FAEZ et al., 2000). A Figura 6 apresenta a estrutura de alguns exemplos de polímeros isolantes, conjugados e intrinsecamente condutores.

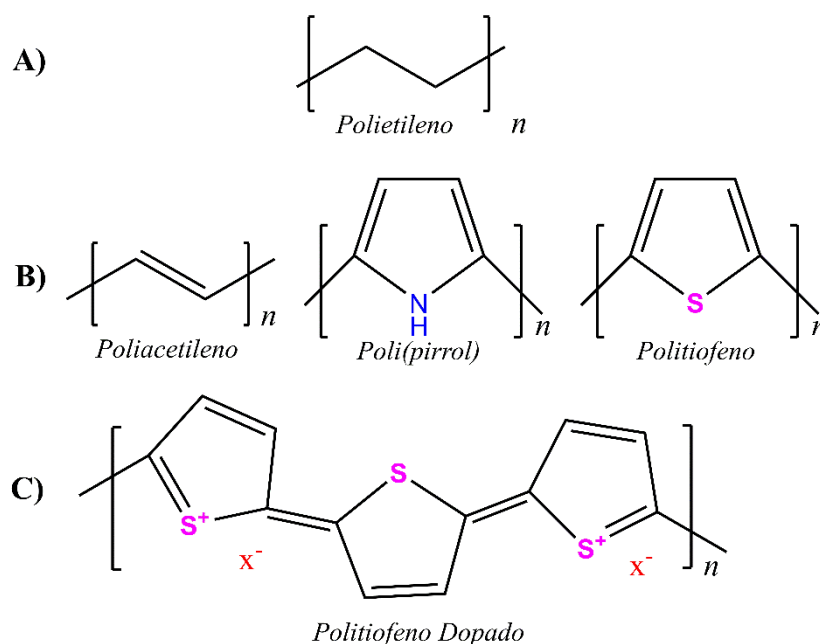
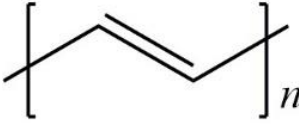
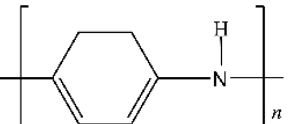
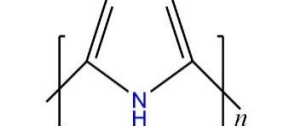
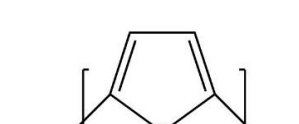


Figura 6: Estrutura de polímeros: A) isolantes, B) conjugados e C) intrinsecamente condutores.  
**Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa ChemBioDraw Ultra 14.0, 2019.**

Os polímeros condutores mais utilizados e suas estruturas estão apresentados na tabela 1, nota-se que todos possuem ligações duplas conjugadas  $C=C$  que facilitam o fluxo de elétrons e também a remoção da ligação para posterior adição de íons (TEIXEIRA et al., 2014).

Tabela 1: Características, aplicações e outras informações acerca dos principais polímeros condutores.

	<b>Estrutura</b>	<b>Condutividade S/cm</b>	<b>Características</b>
Poliacetileno (PA)		$10^3$ a $10^5$	- Difícil síntese (insolubilidade e infusibilidade).
Polianilina (Pani)		$10$ a $10^3$	- Facilidade de síntese. - Facilidade de obtenção.
Polipirrol (PPI)		600	- Insolúvel e infusível. - Facilidade de obtenção do pirrol. - Simplicidade da síntese.
Politiofeno (PT)		200	- Possibilidade de ser reciclado várias vezes entre um estado oxidado condutor e um estado neutro isolante. - Facilidade de polimerização.

**Fonte:** Autoria própria, elaborado através do programa ChemBioDraw Ultra 14.0, 2019.

Dentre os polímeros apresentados o poli(acetileno) é que apresenta a maior condutividade. Porém, devido a sua instabilidade térmica e a dificuldade de processabilidade (insolúvel em solventes comuns e infusível) não é o mais utilizado. Embora com menor condutividade, os outros polímeros apresentam vantagens referentes a estabilidade e facilidade de síntese (TEIXEIRA et al., 2014).

O polipirrol (PPI), por exemplo, mostra custo baixo, boa estabilidade e condutividade elétrica satisfatória em estados oxidados. Um polímero condutor como esse, aplicado na superfície de um substrato têxtil isolante, pode incorporar condutividade. Esse material ainda pode exibir flexibilidade e leveza, ao contrário dos metais e semicondutores (MAITY; CHATTERJEE, 2015). Por estes motivos é de grande interesse obter tecido revestido com PPI afim de incorporar propriedades condutoras na superfície do substrato têxtil.

### 3.3 POLIPIRROL

O monômero pirrol (PI) possui uma estrutura planar ( $C_4H_5N$ ), pentagonal e aromática. A formação do PPI a partir desse monômero produz um polímero em que os elétrons  $\pi$  movem-se dentro do anel, comportando-se como um híbrido de ressonância. Esta estrutura ainda possui uma elevada acidez que deve melhorar a aromaticidade da estrutura (NOGUEIRA, 2010). A Figura 7 retrata a estrutura química do PPI.

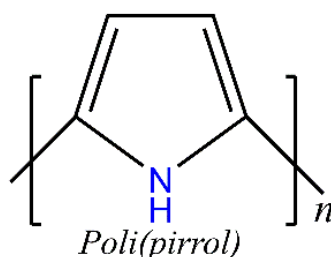


Figura 7: Estrutura do Polipirrol.

Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa ChemBioDraw Ultra 14.0, 2019.

O PPI não tem cor, é higroscópico, solúvel em álcool, benzeno e em éter etílico, pouco solúvel em água e em compostos alcalinos aquosos e torna-se escuro ao entrar em contato com o ar e por vezes chega até a formar uma resina escura (TEIXEIRA et al., 2014). Ele pode ser obtido por meio da síntese química de PI. Nesta rota a polimerização ocorre por oxidação de PI através de oxidantes químicos e exibe-se na forma de um pó preto. A polimerização oxidativa do PPI se inicia através da oxidação de um monômero PI, o qual leva à formação de um intermediário cátion-radical pirrol. Na sequência há o acoplamento de dois cátions-radicais e, através de uma transferência de carga, ocorre a eliminação de 2 prótons com a formação de um dímero neutro. O dímero oxida-se mais facilmente que o monômero e assim é imediatamente convertido a um novo cátion radical. Dessa forma, sucessivamente, vão sendo formadas cadeias de oligômeros que por sua vez levam à formação do PPI. Os acoplamentos principais ocorrem nas posições 2,5, contudo há a possibilidade da formação de defeitos devido à acoplamentos nas posições 1,5 (EFIMOV, 1997).

O cloreto de ferro(III) ( $\text{FeCl}_3$ ) hidratado ou anidro, assim como outros sais de ferro(III) e cobre(II) são amplamente utilizados como oxidantes. Também são relatados o uso de halogênios e receptores de elétrons como oxidantes para a síntese de PPI. O rendimento e a condutividade do PPI produzido são afetados por uma variedade de fatores, entre os quais a escolha do solvente e do oxidante, a relação pirrol/oxidante inicial, a duração e a temperatura da reação. Na proporção ótima de Fe(III)/monômero o rendimento do PPI se aproxima de 100%. Tempos mais curtos de polimerização e temperaturas mais baixas (0 a 5°C) resultam em melhor condutividade do PPI produzido (EFIMOV, 1997).

Outro método de síntese consiste na polimerização eletroquímica que constitui um modo versátil para a formação de películas de polímeros condutores (TEIXEIRA et al., 2014). Esse caminho tem várias vantagens sobre os métodos químicos pois o produto de reação é um filme eletroativo preso à superfície do eletrodo e tendo alta condutividade. O rendimento está próximo de 100% e é uma técnica que fornece uma possibilidade de controlar a massa e espessura do filme produzido. Contudo o emprego dessa técnica exige uma superfície condutora para funcionar como eletrodo de trabalho (EFIMOV, 1997). Os materiais têxteis baseados em algodão não possuem essa característica e por isso não podem ser empregados na síntese eletroquímica de PI na sua forma natural.

### 3.3.1 Polimerização do Pirrol em Substrato Têxtil

Segundo Maity, (2015) o revestimento de substrato têxtil com PPI pode ser realizado de duas maneiras:

(a) através da polimerização do PI com as presenças de agente oxidante e substrato têxtil.

(b) através da intercalação do PI ou agente oxidante em algodão, seguido pela adição de um segundo agente químico.

Em ambos casos o polímero condutor torna-se fisicamente adsorvido em vez de ligado quimicamente ao substrato, mas a sua aderência é forte. Substratos têxteis de várias composições foram utilizados na literatura para o revestimento com polipirrol tais como algodão, linho, poliamida, poliéster, poli(tereftalato de etileno), polipropileno, seda, viscose, ou lã. Em alguns casos, os substratos foram alvejados antes da polimerização para remover impurezas (Maity, et al., 2015).

As possíveis aplicações de tecidos recobertos com polímero de PPI são diversas, destacando-se os sensores de gás e biomecânicos, dispositivos de aquecimento-estáticos, dentre outros. Há possibilidade de obtenção de nanofilamentos têxteis com incorporação do PPI na técnica de eletrofiação por meio da qual é possível obter tecidos mais flexíveis de forma mais simples (Ferreira, et al., 2015).

### 3.4 NANOTUBO DE CARBONO

Outra forma para obtenção de materiais condutores, como já mencionado, consiste na incorporação de nanomateriais condutores intrínsecos nos substratos têxteis. Nessa perspectiva, a adição de nanomateriais de carbono a têxteis revestidos com o polímero condutor pode ser atraente. Isso porque, um acoplamento sinérgico dos materiais pode ocorrer e um tecido com melhor condutividade elétrica pode ser obtida. Nesse sentido, nanomateriais de carbono tais como grafeno e nanotubo de carbono podem ser boas escolhas.

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono (CNT, *carbon nanotubes*) de paredes múltiplas e de parede simples atraíram enorme interesse devido a sua estrutura e suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Essas propriedades incluem alta estabilidade química e térmica, alta elasticidade, alta resistência à tração e alguns tipos de nanotubos exibem condutividade metálica (GOODING, 2005).

Conceitualmente, os nanotubos de carbono podem ser vistos como uma rede de átomos de carbono  $sp^2$  em uma estrutura cilíndrica oca e sem costura. Os tubos podem ser cobertos nas extremidades por um hemisfério tipo fullereno e podem ter comprimentos que variam de dezenas de nanômetros a vários microns. Eles podem ser subdivididos em duas classes: os nanotubos de carbono de parede única



(SWCNT, *single-wall carbon nanotubes*) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, *multiwalled carbon nanotubes*) (GOODING, 2005). A Figura 8 ilustra a semelhança estrutural entre SWCNT com grafeno. Um SWCNT pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada, apesar de que na prática ele não seja obtido por esse caminho.

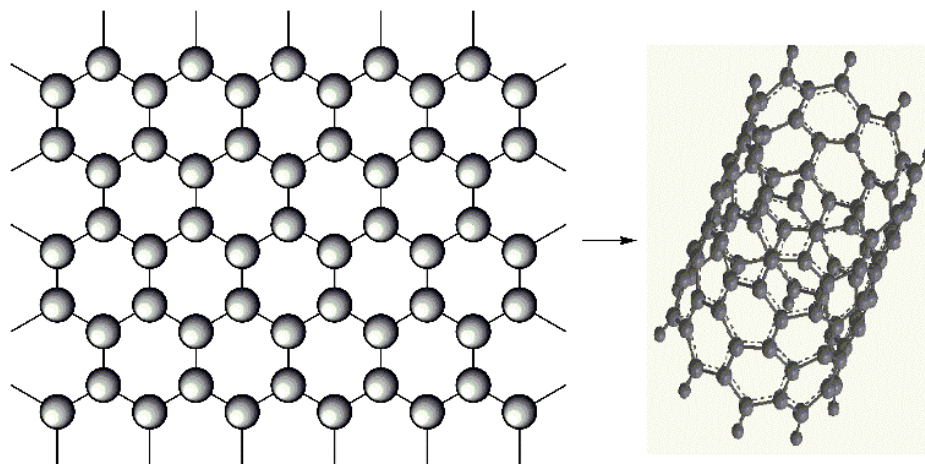


Figura 8: Nanotubos de Carbono de parede simples.

Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa ChemBioDraw Ultra 14.0, 2019.

Os nanotubos de carbono de parede simples, consistem em um único tubo oco com diâmetros entre 0,4 e 2 nm, enquanto os nanotubos de carbono de parede múltiplas são compostos de nanotubos múltiplos concêntricos de 0,34 nm, onde o nanotubo final tem diâmetros de 2–100 nm (GOODING, 2005).

Os MWCNT são considerados como condutores metálicos, enquanto que os SWCNT podem ser considerados semicondutores metálicos, dependendo do seu diâmetro e qualidade. Essas características têm forte impacto nas propriedades condutoras do nanotubo de carbono e relaciona-se com o ângulo no qual as folhas estão enroladas e, conseqüentemente, com o alinhamento dos orbitais  $\pi$ . Por esse motivo os MWCNT podem ser melhores escolhas para aplicação no desenvolvimento de têxteis condutores (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Polimerização do PI (pirrol) no substrato têxtil

Para a polimerização do PI no tecido de algodão cru (alvejado) foram utilizadas:

- Quatro amostras de tecidos para cada condição de síntese testada (dimensões 3 cm x 8 cm), totalizando ao todo 52 amostras de tecido. As especificações do tecido estão contidas na Tabela 2;

Tabela 2: Especificações do tecido de algodão utilizado para o processo de revestimento do tecido com polipirrol e nanotubos de carbono.

<b>Especificações</b>	<b>Substrato Têxtil</b>
Composição	100% Algodão cru
Gramatura	120 g/m <sup>2</sup>
Nº de fios no urdume	51,2 n/cm
Nº de fios na trama	28,0 n/cm
Título do fio de urdume	7,4 / 2 Tex
Título do fio de trama	14,5 Tex

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

- PI (pureza  $\geq 98$  %, Sigma-Aldrich);
- FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ( $\geq 97$  %, Exôdo Científica);
- Etanol com pureza absoluta (P.A. Synth).

#### 4.1.2 Polimerização do PI com CNT no substrato têxtil

Para a polimerização do PI na presença de CNT sobre tecido de algodão alvejado foram utilizadas:

- Duas amostras de tecido, sendo uma com dimensões 3 cm x 8 cm, e outra com dimensões 3 x 4 cm. As especificações do tecido estão descritas na Tabela 2 (tópico anterior).
- MWCNT (pureza > 95%, contendo 5% de contaminantes MgO-Co-Fe), gentilmente doado pela Universidade Federal de Minas Gerais;
- PPI e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com as especificações já descritas no tópico anterior.

#### 4.1.3 Obtenção da Dispersão de CNT

Para o processo de dispersão do CNT foi utilizado:

- Banho ultrassônico, marca Sanders Medical, modelo SoniClean 2PS;
- Dispersante Triton X-100 marca Sigma-Aldrich com <2 ppm de teor de peróxido (como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), <200  $\mu\text{M}$  carbonilas, <100  $\mu\text{S}$  de condutividade.

## 4.2 METODOLOGIA

### 4.2.1. Síntese de PI no substrato têxtil

O monômero pirrol foi oxidado quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  baseando-se no método descrito por (MARÁKOVÁ et al., 2017).

Soluções de PI e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas em água destilada. As concentrações utilizadas são apresentadas na Tabela 3. As soluções foram armazenadas em geladeira sob temperatura entre 2 a 8°C.

Os tecidos foram identificados em sua estrutura com codificações em TC (tecido cru) ou TR (tecido revestido) nas diferentes concentrações de sal oxidante e PI testadas na síntese.

Tabela 3: Concentrações de PI e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizadas nas sínteses de PPI sobre tecido de algodão por oxidação química de PI e suas respectivas codificações.

<b>Código</b>	<b>[Pirrol]</b>	<b>[<math>\text{FeCl}_3</math>]</b>
TC (tecido cru)	N/A	N/A
TR1.20	0,30	0,25
TR1.66	0,45	0,27
TR2.00	0,30	0,15
TR2.25	0,45	0,20
TR2.40	0,60	0,25
TR3.30	0,66	0,20
TR3.46	0,45	0,13
TR4.00	0,60	0,15

Fonte: Autoria própria, 2019.

Para a realização da polimerização do PI no tecido, inicialmente adicionou-se, em um béquer de 500 mL, 125 mL das respectivas concentrações estabelecidas de PI, e quatro amostras do substrato têxtil para cada condição. Após a imersão dos substratos, a solução permaneceu em repouso a temperatura ambiente, durante 4 h para penetração do monômero. Em seguida, adicionou-se 125 mL da solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e manteve-se agitação magnética suave por 2 h (também em temperatura ambiente). Posteriormente a amostra foi retirada da solução e mantida em repouso em uma placa de petri em temperatura ambiente durante 24 h. Após esse período lavou-se as amostras com etanol P.A. e secou-se ao ar durante 24 h. Na Figura 9 é apresentado o roteiro da síntese.

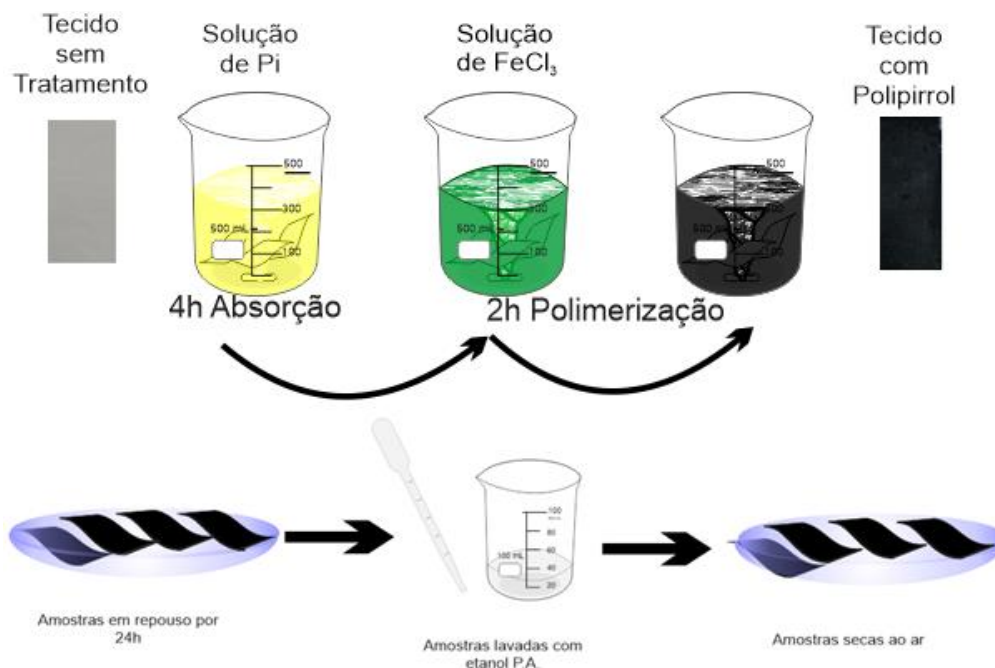


Figura 9: Esquema do processo de síntese do polipirrol com o substrato têxtil.  
**Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa CoreIDRAW X5, 2019.**

#### 4.2.2 Obtenção de revestimento de PI com MWCNT sobre o substrato têxtil

##### 4.2.2.1 Dispersão do nanotubo de carbono

Os MWCNT são empacotados com interações de dispersões de London, possuindo uma energia de interação de contato tubo-tubo, sendo assim antes da sua utilização precisam ser dispersos.

Para o processo de dispersão foi preparada uma solução contendo 0,5 mg de nanotubo de carbono, 120 mL de água destilada, 1,3% (m/v) de Triton X-100 em um balão volumétrico de fundo redondo. O balão foi disposto, com o auxílio de um suporte universal, dentro de um banho ultrassônico. O banho utilizado gera vibrações de alta frequência (de 20 a 40 kHz) em água. Essa vibração gera um efeito de cavitação que gera microbolhas, cujo atrito faz a separação das partículas do CNT. A solução permaneceu durante duas horas no banho ultrassônico com gelo.

#### 4.2.2.2 Síntese do compósito PPI-MWCNT sobre tecido de algodão

Para a realização da polimerização do PPI na presença de MWCNT no tecido foi adicionada 125 mL de uma solução de PI 0,45 mol/L em um béquer de 500 mL, a qual ainda continha 2 amostras do tecido com dimensão de 3 x 8 cm. Após a imersão, a solução permaneceu em repouso durante 4 h para penetração do monômero. Em seguida, adicionou-se lentamente 120 mL da dispersão de nanotubos de carbono e 0,96 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em 5 mL de água destilada. Uma agitação suave foi mantida por 2 h. Posteriormente a amostra foi retirada da solução e mantida em repouso em uma placa de petri em temperatura ambiente durante 24 h, após esse período lavou-se as amostras com etanol P.A. e secou-se ao ar durante 24 h. Na Figura 10 é apresentado o roteiro da síntese. O tecido revestido com o compósito PPI-MWCNT foi codificado como TRCNT.

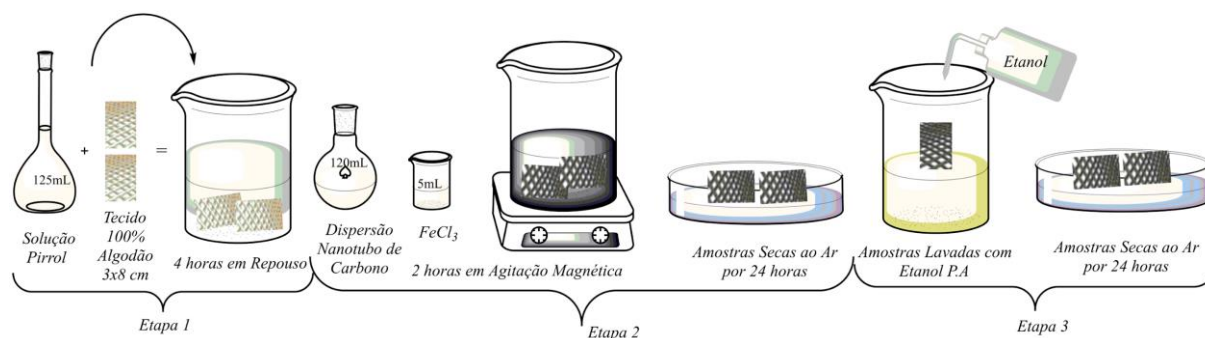


Figura 10: Esquema do processo de síntese de polipirrol com nanotubo de carbono com o substrato têxtil.

Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa ChemBioDraw Ultra 14.0, 2019.

#### 4.2.3. Medida de Resistência Elétrica de Folha Pelo Método de Sonda 4 Pontas

A Resistência elétrica ( $R$ ) consiste em uma grandeza física que expressa o “impedimento” suportado pelos portadores de carga, quando submetidos à ação de um campo elétrico ao percorrer de um ponto a outro em um determinado “corpo”. Pode ser visto como uma medida do quanto um material se opõe a uma corrente elétrica,

porém sendo esta oposição dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído (GIROTTTO; SANTOS, 2002).

Em contrapartida, resistividade elétrica ( $\rho$ ) é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento suportado pelos portadores de carga e é uma propriedade intrínseca do material, sendo independente das dimensões do corpo estudado. Portanto, diz-se que resistividade é uma propriedade característica do material (GIROTTTO; SANTOS, 2002).

A medida de resistência de folha do tecido revestido foi realizada conforme o método de sonda quatro pontas que consiste em uma técnica de caracterização elétrica. Para esta medida utilizou-se um multímetro digital da marca Tektronix DMM 4020 5-1/2, 220 Volts, utilizando um software similar ao Labview 2016 que foi desenvolvido conforme as necessidades de pesquisas dos alunos. O arranjo contou com um sistema de pontas distanciadas de 1,45 mm. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais Aplicados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina.

As medidas foram realizadas com os seguintes parâmetros: modo slow, com 50 ciclos de medidas, sendo utilizado uma pressão das pontas sobre as amostras de tecido igual em todos os testes. A Figura 11 retrata o equipamento utilizado e o sistema de 4 pontas.



Figura 11: Equipamento utilizado para medição da resistência dos materiais através do método de quatro pontas. Em A) aparece uma imagem digital do multímetro e em B) da sonda quatro pontas.

Fonte: Autoria própria, 2019

As medidas de resistência da folha foram retiradas em 5 pontos distintos do tecido (conforme Figura 12) e em seguida realizou-se a média das cinco medidas.



Figura 12: Posição padronizada para as medidas de resistência de folha das amostras de tecido pelo Método de Sonda Quatro Pontas.  
**Fonte: Autoria própria, 2019**

A resistência entre dois pontos quaisquer de um material isotrópico pode-ser definida, aplicando-se uma diferença de potencial  $V$  (tensão elétrica) entre estes pontos e medindo a corrente elétrica  $i$  que flui entre eles. Desta forma, a resistência do material será dada pela Equação 1,

$$R = \frac{V}{i} \text{ [}\Omega\text{]} \quad (1)$$

onde  $R$  = resistência do material,  $V$ = tensão elétrica e  $l$  = comprimento.

A resistividade  $\rho$  independe da geometria da amostra, mas está relacionada a  $R$  através da Equação 2,

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2)$$

em que  $\rho$  = resistividade elétrica,  $R$  = resistência do material,  $A$  = área e  $l$  = comprimento.

A partir do cálculo de uma tensão  $V$ , com um eletrodo transportando uma corrente  $i$ , num material com resistividade elétrica  $\rho$ , tem-se a Equação 3,

$$V = \frac{\rho i}{2\pi s} \quad (3)$$

sendo  $V$  = tensão elétrica,  $\rho$  = resistividade elétrica,  $i$  = corrente elétrica e  $s$  = distância entre as pontas da sonda.

No método de quatro pontas há 4 sondas, como o próprio nome sugere, sendo a corrente entrando na primeira sonda e saindo pela última. Nesse caso, a quantidade



$s$  da equação anterior é a distância entre a primeira e a última sonda, como pode ser visto na Figura 13. Pode-se então, para um material com dimensões semi-infinitas, propor a Equação 4.

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_4} \right) \quad (4)$$

Os estudos teóricos se baseiam em materiais de dimensões semi-infinitas, no entanto na prática é necessário levar em conta efeitos devido às geometrias finitas, como os efeitos de bordas, espessura e localização das pontas da amostra. Assim é necessário um fator de correção ( $F$ ) que depende da geometria da amostra e do espaçamento entre as pontas de prova ( $s$ ). Desta forma, a resistividade pode ser dada pela Equação 5,

$$\rho = \frac{V}{i} w F \quad (5)$$

em que  $\rho$  = resistividade elétrica,  $V$  = tensão,  $i$  = corrente,  $w$  = espessura e  $F$  = fator de correção.

A espessura da amostra ( $w$ ) foi verificada após o revestimento através de um micrômetro digital marca Eletronic Digital. O fator de correção  $F$  associa vários fatores de correções interdependentes desde que a espessura da amostra seja menor que o distanciamento ( $s$ ) das pontas da sonda. No presente estudo, as amostras foram depositadas sobre substratos inicialmente não condutores com espessura média ( $w$ ) de 0,30 mm e o espaçamento entre cada uma das pontas de prova é de 1,45 mm, respeitando a relação dada pela Equação 6,

$$w < \frac{4}{10} s \quad (6)$$

Desta forma, para amostras retangulares de comprimento finito  $a$ , largura finita  $d$  e espessura  $w$ , o fator de correção do local é dado pela Equação 7,

$$F = \frac{\pi}{\left\{ \left( \pi \frac{s}{d} \right) + \ln \left( 1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right) + \left[ e^{-2\pi \left( \frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{d}} \left( \frac{\left( 1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right)}{1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}} \right) \right] \right\}} \quad (7)$$

A condutividade elétrica das amostras foi então calculada a partir de dados experimentais de corrente elétrica e a resistência de folha ( $R_s$ ), dadas através da Equação 8,

$$R_s = F \cdot \frac{V}{i} = \frac{\rho}{w} \quad (8)$$

em que  $R_s$  = resistência de folha,  $F$  = fator de correção,  $V$  = tensão,  $i$  = corrente,  $\rho$  = resistividade elétrica e  $w$  = espessura.

Sendo que a condutividade elétrica foi expressa conforme a equação 9.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

Na Figura 13 pode ser visualizado o esquema do método de sonda quatro pontas e suas grandezas.

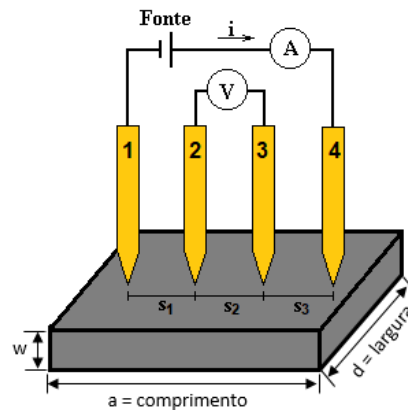


Figura 13: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas.  
**Fonte: Autoria Própria, 2019.**

#### 4.2.4. Caracterizações das amostras de tecido

##### 4.2.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica do substrato têxtil cru e revestimento de PPI foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo TG-50. As massas de tecido utilizadas foram entre 6 e 7 mg. Os parâmetros de aquisição foram: taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera inerte de gás argônio com fluxo de

50 mL.min<sup>-1</sup> e faixa de temperatura avaliada foi de 20 a 600°C. Esta análise foi realizada no equipamento situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus de Apucarana.

#### *4.2.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho no modo reflexão total atenuada (FTIR-ATR)*

Os tecidos foram caracterizados por meio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo Refletância Total Atenuada utilizando um espectrofotômetro (Bruker, Vertex 70v, equipado com um Platinum ATR, módulo ATR em diamante para reflexão simples). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 scans. Esta análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

#### *4.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva (EDS)*

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de verificar a morfologia do substrato têxtil antes e após revestido com o PPI. Foram feitas utilizando um equipamento FEI, modelo QUANTA-250. As amostras foram metalizadas com ouro antes da observação em um equipamento de sputtering de ouro com corrente de trabalho de 60 A, Baltec, Canonsburg, modelo Sputter coater SCD 050, e foram alocadas em uma superfície de cobre antes do processo. O equipamento encontra-se instalado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM.

Análise de Energia Dispersiva foi realizada usando o equipamento MEV acoplado com EDS (MEV-EDS), com as especificações descritas anteriormente.

#### *4.2.4.4. Difração de raios X (DRX)*

Os perfis de difração de raio-x foram gravados por um difratômetro da marca Bruker modelo D2 Phaser, equipado com filtro de níquel (ânodo de cobre), espessura da lâmina do filtro de 2,5 mm, e slit de 0,2 mm. Os perfis de DRX foram coletados em uma faixa de espalhamento ( $2\theta$ ) de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , a uma velocidade de varredura de 0,01666 graus/s. As análises foram realizadas aplicando uma potência de 1,1kVA.

A caracterização foi realizada no equipamento situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina.

#### 4.2.5. Propriedades do Material

##### 4.2.5.1. *Ângulo de Contato*

O ângulo de contato é uma técnica bastante utilizada para determinar a molhabilidade das superfícies e classificá-las em hidrofílicas e hidrofóbicas através do gotejamento de água sobre a superfície. O teste baseou-se na NBR 130000 e, para este ensaio, utilizou-se um conta gotas e uma câmera fotográfica fixada com ângulo de  $180^\circ$  ao tecido, a fim de padronizar o foco da câmera. Foi estipulado um tempo de 10 segundos para que a gota se estabilizasse sobre o tecido antes de realizar o registro da imagem para medida de ângulo.

Foi realizado o teste nas amostras separadas. Desta forma, colocou-se a primeira amostra sobre um suporte, aplicou-se a gota sobre o tecido e, após 10 segundos cronometrados, realizou-se a captura da imagem das amostras que formaram a gota. E marcou-se o tempo de absorção total da gota nas que não formaram ângulo de contato. Para medir o ângulo de contato da gota foi utilizado o software AutoCAD. Para isso, foi demarcado os seguintes traços: uma linha horizontal na base, sobre o plano do tecido, uma linha paralela acima da linha da base com distância fixa para todas as imagens, arco de circunferência dos dois lados do perfil da gota acompanhando os contornos e uma reta tangente a base da área conforme

apresentada na Figura 14. Por fim, com um auxílio de uma ferramenta do próprio software mediu-se o ângulo de contato de gota. Esse procedimento foi realizado em apenas uma imagem da gota de cada amostra.

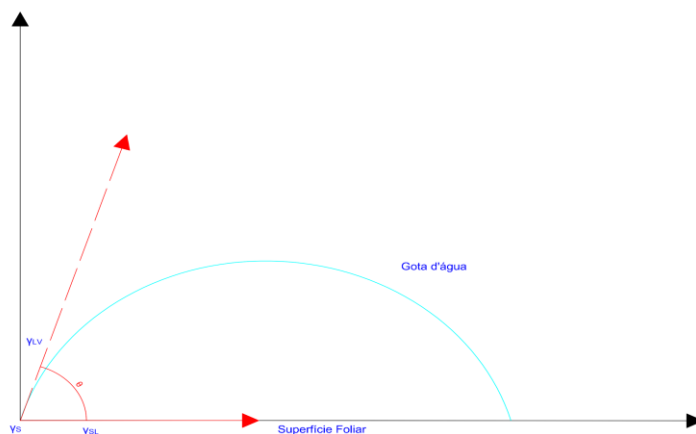
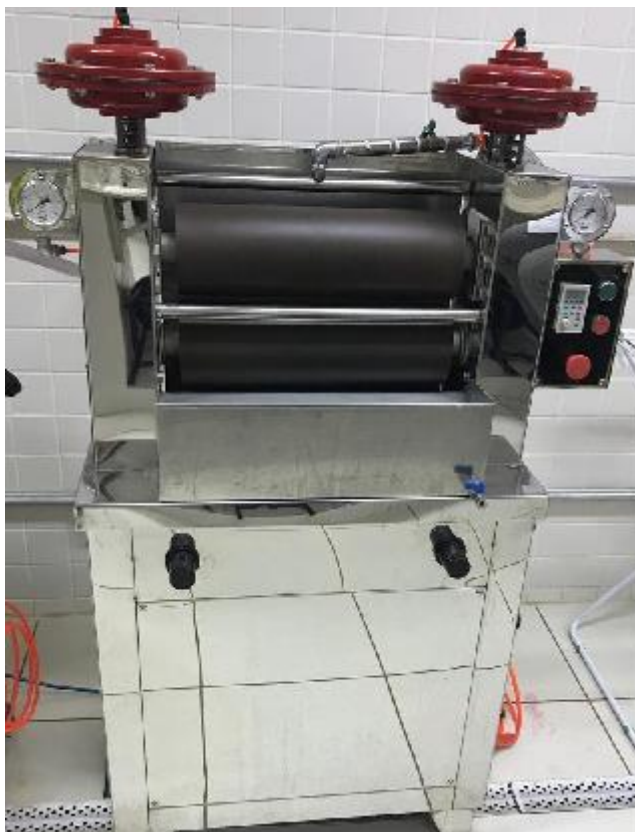


Figura 14: Arco de circunferência para medição do ângulo de contato.  
**Fonte: Autoria própria, elaborado através do programa autoCAD, 2019.**

#### 4.2.5.2. Ensaio de Compressão do Revestimento em Mini-foulard

O teste foi realizado em um mini-foulard horizontal de laboratório da marca Texcontrol com rolos revestidos de borracha nitrílica com dureza 65-70 Shore e diâmetro 110 mm. O equipamento conta com regulagem de pressão por sistema pneumático e as pressões exercidas foram reguladas em 1, 2 e 3 bar. A velocidade dos rolos utilizada foi de 1,0 m/min para todos os testes.

O foulard utilizado para os testes está situado no Laboratório Têxtil V, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Apucarana. A Figura 15 demonstra o mini-foulard de impregnação.



*Figura 15: Mini-foulard de impregnação têxtil.*  
**Fonte: Autoria própria, 2019**

#### *4.2.5.3. Resistência à Tração*

Realizou-se os ensaios de resistência à tração no tecido cru e revestido a fim de verificar a força máxima que o material pode suportar sem se romper.

Para a realização do ensaio utilizou-se o equipamento WDW-300E da marca Time-Shijin Group, a qual é conhecido como máquina de ensaio universais. O teste de resistência à tração foi realizado no Laboratório de Estruturas, situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Apucarana. A Figura 16 mostra a amostra posicionada no porta amostras do equipamento para a realização do teste.

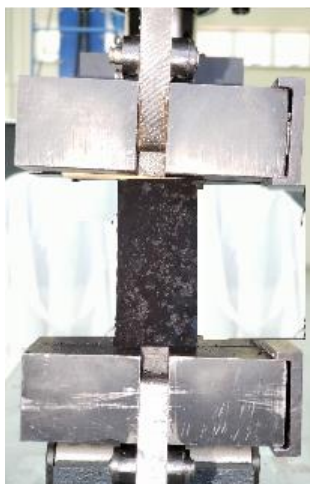


Figura 16: Tecido posicionado nas garras do equipamento utilizado para o teste de tração.  
**Fonte: A autoria própria, 2019.**

Para os testes utilizou-se amostras com dimensões de 3 x 8 cm que foram alocadas nas duas garras fixas da máquina, onde foram posicionadas amostras com altura superior a 5 cm. O teste foi realizado com a aplicação de um deslocamento contínuo e constante a velocidade de 20 mm/min, até a ruptura da amostra.

Os testes são controlados por um programa computacional que produz diagramas e permite exportar os dados numéricos do ensaio para a posterior análise dos resultados.

#### *4.2.5.4. Lavagem do Material*

Com intuito de verificar a adesão dos revestimentos sobre o tecido foi realizado um teste de lavagem. Para isso, uma amostra de tecido foi posicionada dentro de um béquer de 500 mL e foram adicionados 250 mL de água destilada junto à amostra. A mistura foi agitada suavemente com um bastão de vidro durante 20 minutos. A resistência de folha foi avaliada antes e depois da lavagem.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. SÍNTESE DE PPI SOBRE TECIDO DE ALGODÃO

A escolha das concentrações de solução de PI e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  baseou-se em dados da literatura em que os pesquisadores obtiveram resultados satisfatórios.

Com respeito à síntese, para todas as condições testadas, ao adicionar a solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à solução de PI contendo amostras de tecido, a solução inicialmente transparente varia para coloração amarelo (característico da presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  iniciais) e em seguida para tom esverdeado (presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  que indica oxidação sofrida pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$ ). No final da síntese a solução se torna preta e com partículas pretas suspensas evidentes. As mudanças de coloração obtidas na síntese estão apresentadas na Figura 17. A formação do material com essas características está condizente com resultados descritos na literatura para obtenção de PPI (LEKPITTAYA et al., 2003). As partículas pretas obtidas tratam-se do PPI obtido que sofre precipitação no meio reacional aquoso e também se deposita na superfície da fibra presente durante a síntese (MAITY; CHATTERJEE, 2015).



Figura 17: Síntese de polipirrol, via oxidação química do pirrol utilizando cloreto de ferro(III) hexahidratado, na presença de tecido de algodão. As imagens fotográficas mostram as mudanças de coloração sofridas pela solução durante a reação

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

Ao mesmo tempo que o polímero é produzido através da oxidação com  $\text{Fe}^{3+}$ , ele sofre ainda um processo de dopagem por meio da oxidação das cadeias e consequente adição de contra íons  $\text{Cl}^-$ . Assim, o emprego de uma concentração baixa de íons de ferro(III) fará com que a reação seja mais lenta, produzindo um PPI neutro.



Por outro lado, usando uma concentração relativamente muito elevada, haverá o crescimento descontrolado e/ou a oxidação excessiva do PPI que ocasionará propriedades condutivas e mecânicas pobres para o polímero (MAITY; CHATTERJEE, 2015). A relação  $\text{PI}/\text{Fe}^{3+}$  deve ser otimizada para obtenção de máxima condutividade de superfície nas amostras de tecido.

## 5.2. AVALIAÇÃO DA RAZÃO ÓTIMA DE $\text{PI}/\text{FERRO(III)}$ E MEDIDAS DE RESISTÊNCIA DE FOLHA PARA TECIDOS REVESTIDOS COM PI

O método quatro pontas é amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores nas suas mais diversas formas. Ele é um método analítico não destrutivo útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. As sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, à uma distância equivalente umas das outras (GIROTTO; SANTOS, 2002). As resistências da folha para a superfície das amostras obtidas em cada condição de síntese testadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de resistências média de folha obtidas através do método de sonda quatro pontas para o tecido de algodão cru e revestido com PPI sob diversas razões de  $\text{PPI}/\text{Fe}^{3+}$  empregadas na síntese por oxidação química. Média obtida de 4 amostras.

<b>Código</b>	<b>[Pirrol]</b>	<b>[FeCl<sub>3</sub>]</b>	<b>PI/Fe<sup>3+</sup> (mol/mol)</b>	<b>Resistência Média de Folha (kΩ/□)</b>
TC	N/A	N/A	N/A	∞
TR1.20	0,30	0,25	1,20	2364,93
TR1.66	0,45	0,27	1,66	3380,00
TR2.00	0,30	0,15	2,00	2124,92
TR2.25	0,45	0,20	2,25	0,017
TR2.40	0,60	0,25	2,40	0,097
TR3.30	0,66	0,20	3,30	569,63
TR3.46	0,45	0,13	3,46	0,059
TR4.00	0,60	0,15	4,00	0,13

Fonte: Autoria própria, 2019

A eficácia da polimerização de PPI no tecido pode ser afirmada através dos resultados obtidos no teste de resistência de folha das amostras. Foi claramente observado que a resistência de folha diminuiu para todas as amostras com os revestimentos em todas condições avaliadas se comparado com tecido cru. A redução da resistência de folha deve ser ocasionada principalmente pela presença de PPI em uma camada superficial sobre o tecido. Sendo assim, pressupõe-se que o tecido foi exposto ao monômero que se localizaram tanto na superfície da fibra, quanto no seu interior. Devido a esse efeito combinado, notou-se um aumento na massa do tecido após a reação.

O revestimento mais condutor foi alcançado quando uma razão molar de 2,25 foi empregada na síntese (concentrações molares de 0,45 e 0,2 mol/L de PI e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente). Uma resistência média de  $17 \pm 5 \Omega/\square$  foi observada para a amostra TR2.25. Nessa condição possivelmente tem-se um balanço ótimo entre polimerização e dopagem (oxidação da cadeia polimérica). Todas razões abaixo desse valor ótimo resultaram em amostras com resistência de folha entre 198 e 125 mil vezes maior, isto é, amostras altamente resistivas. Isto deve ocorrer devido ao excesso de agente oxidante na polimerização do PI, a qual deve resultar em polímero intensamente oxidado a qual resulta em propriedades pobres em termos de condutividade.

A amostra TR3.46 teve condutividade próxima da amostra TR2.25, a menos resistiva, sendo  $59 \pm 15 \Omega/\square$ . A resistência foi cerca de 3 vezes maior apenas, apesar da razão  $\text{PI}/\text{Fe}^{3+}$  ter aumentado cerca de 65%. Por outro lado, a resistência de folha aumentou cerca de 6 vezes da melhor condição, quando foi empregada razão molar de 2,40 (apenas 7% maior do que a melhor razão). Seria esperado que o emprego dessa razão próxima a condição ótima resultaria em resistência também próxima da resistência de menor valor, a qual não ocorreu. Isso sugere que, além de uma razão ótima, há também uma concentração ideal de PI para ser utilizada durante a síntese. As amostras TR2.25 e TR3.46 tem razões molares bem distintas, contudo a concentração de solução de PI utilizada nas suas sínteses foi igual (0,45 mol/L). Isso manteve próximas as resistências de folha dessas amostras. Essa análise é ainda suportada pela avaliação da amostra TR3.30 (razão molar aplicada próxima àquela da amostra TR3.46), onde foi observada uma resistência de folha de aproximadamente 4 vezes maior em relação à melhor. Nessa amostra a concentração

de solução de PI foi bem maior (0,66 mol/L) daquela que foi considerada a ideal. Finalmente, foi observado para a amostra TR4.00 uma resistência média de folha de  $126 \Omega/\square$ . Nesse caso a razão está longe da ideal, mas a concentração de solução de PI (0,60 mol/L) não esteve tão distante da ótima quanto aquela aplicada na amostra TR3.30. Isso garantiu que a resistência de folha não fosse tão distinta da melhor condição (aproximadamente 8 vezes maior).

O fato de existir uma quantidade ótima de PI na síntese pode ser justificada com base em fatores físico-químicos tais como o aumento do volume de estruturas químicas nos grupos laterais nitrogênio (N). Isso deve causar rigidez da cadeia principal (formação de ligações cruzadas) que dificultaram de forma gradativa e evolutiva o crescimento polimérico (CANEVAROLO JR., 2006). Assim o relativo aumento da disponibilidade do monômero, mesmo mantendo a razão ótima (ou próxima a ela), deve resultar em polímeros altamente ramificados (ou reticulados) e com cadeias curtas. Isso dificulta a criação de caminhos de condução dos portadores de carga.

### 5.3. SÍNTESE DO REVESTIMENTO PPI/MWCNT SOBRE TECIDO DE ALGODÃO

O processo de obtenção de tecido revestido com PPI e MWCNT frequentemente é realizado através do processo de eletropolimerização (BO et al., 2018). Um processo de síntese *in situ* que utiliza a água como solvente representa um desafio a ser explorado tendo em vista a insolubilidade de nanotubos em meio aquoso.

De acordo com a literatura (BO et al., 2018), para o sucesso do processo de síntese de PPI-MWCNT, um dos aspectos chave é justamente obter uma dispersão homogênea de MWCNT no meio reacional aquoso para revestimento uniforme do compósito na superfície de tecido de algodão. Por conta de sua natureza hidrofóbica e forte interações do tipo dispersões de London, o MWCNT precipita facilmente em fios ou feixes em soluções aquosas. Para atacar esse inconveniente, nesse trabalho foi empregado o surfactante Triton X-100 que possui forte adsorção sobre a superfície MWCNT devido às interações  $\pi$ - $\pi$  e proporciona dispersão eletrostática.

Com respeito à síntese, o comportamento observado foi bastante similar àquela já discutido na obtenção de PPI/tecido. Mudança de coloração de amarelo à preta foi também observado para o meio reacional durante a obtenção de PPI-MWCNT/tecido.

#### 5.4. RESISTÊNCIA DE FOLHA PARA TECIDO REVESTIDO COM PPI-MWCNT

Como já discutido, a menor resistência da folha para tecido revestido com PPI ( $17 \pm 5 \Omega/\square$ ) foi obtida na razão molar de  $\text{PI}/\text{Fe}^{3+}$  igual a 2,25 e aplicando concentração de solução de PI de 0,45 mol/L. Essas condições foram mantidas para produção do compósito PPI-MWCNT no tecido. O intuito foi avaliar se a incorporação do nanomaterial de carbono iria contribuir para uma redução ainda maior da resistência do tecido. Contudo, a resistência média de folha para as amostras TRCNT foi de  $29,3 \pm 0,1 \Omega/\square$ . A Tabela 5 apresenta comparativamente as resistências média de folha e as condições de síntese para amostras TR2.25 e TRCNT. O resultado sugere que, na condição como foi feita a incorporação de MWCNT, a redução esperada de resistência de folha não foi observada.

Uma das possíveis causas para esse resultado é que pode ter ocorrido a oxidação de parte dos MWCNT durante a síntese, dado que o nanomaterial esteve presente durante a polimerização oxidativa de PI. Isso deve comprometer parcialmente as propriedades condutoras do MWCNT. Outra causa pode estar associada com a baixa proporção mássica de MWCNT aplicada na síntese, podendo não ter sido suficiente para haver um efeito macroscópico de condutividade. Foi observado ainda a redução da aderência entre o tecido e o polímero, com a adição de MWCNT durante a síntese. Isso contribui para a redução da quantidade de PPI disponível no tecido e explica o pequeno aumento de resistência de folha para o tecido recoberto com o compósito. A sugestão é que o surfactante adicionado no processo CNT estejam impedindo a melhor adesão do PPI sobre o tecido.

Tabela 5: Valores comparativos de resistência média da folha e condições de síntese para substrato têxtil revestido com PPI na melhor razão molar de síntese (2,25) e com MWCNT.

Amostra	[Pirrol]	[FeCl <sub>3</sub> ]	Resistência da Folha (Ω/□)
TR2.25	0,45	0,20	17
TRCNT	0,45	0,20	29

Fonte: Autoria própria, 2019.

## 5.5. CARACTERIZAÇÕES DO TECIDO

Para as caracterizações e análises das propriedades físicas dos tecidos revestidos foram escolhidos três grupos de amostras de tecido revestidas com PPI. O grupo 1 representa os tecidos que apresentaram elevada resistência de folha (se comparada a mais baixa obtida), razão molar PI/Fe<sup>3+</sup> e concentração de solução de PI bem abaixo das ótimas, sendo 1,20 e 0,30 mol/L. O grupo 2 representa tecidos na razão molar e concentração de solução de PI ideais (2,25 e 0,45 mol/L). Por último, o grupo 3 contou com as amostras que apresentaram resistência de folha mais alta que a ótima, razão molar semelhante a ideal (2,40) e concentração de PI acima da ótima (0,60 mol/L). Ainda foram avaliadas amostras TRCNT em alguns casos. Os valores médios de resistência de folha e condutividade, assim como as condições de síntese das amostras escolhidas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de resistência da folha e condutividade dos substratos têxteis recoberto com PPI, obtidos através do método de sonda quatro pontas e posterior cálculo de condutividade.

Tecido Revestido	[Pirrol]	[FeCl <sub>3</sub> ]	Resistência da Folha (kΩ/□)	Condutividade σ (mS.cm <sup>-1</sup> )
TR1.20	0,30	0,25	2364,93	0,0020
TR2.25	0,45	0,20	0,017	298,53
TR2.40	0,60	0,25	0,097	48,68
TRCNT	0,45	0,20	0,029	147.50

Fonte: Autoria própria, 2019.

### 5.5.1. Análise Termogravimétrica

A análise térmica (TGA/DTG) foi utilizada para determinar e comparar a estabilidade térmica do tecido cru e revestidos nas diferentes condições estudadas neste trabalho. Os dados estão apresentados na Figura 18.

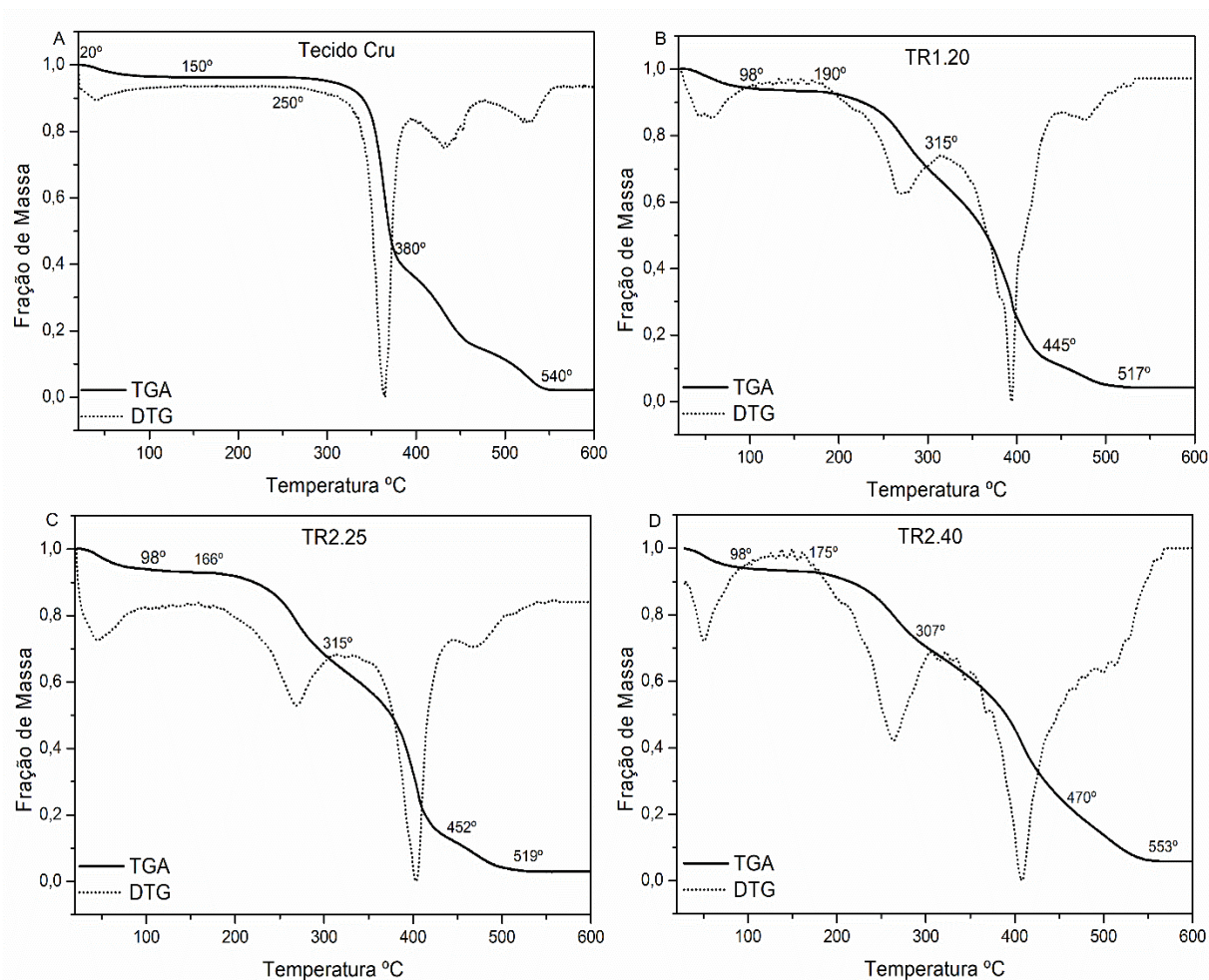


Figura 18: Curvas de TGA e DTG para as amostras A) TC, B) TR1.20, C) TR2.25 e D) TR2.40.

Fonte: Autoria própria, 2019

Para o tecido de algodão cru (massa inicial de 7,410 mg), a perda de massa ocorreu em quatro eventos térmicos (Figura 18 A). O primeiro evento ocorreu entre 20

à 150°C, correspondente à perda 4% de material. Ele é decorrente da evaporação da água e/ou compostos voláteis existentes no tecido. O segundo evento é respectivo a perda de maior massa, situou-se entre 250 à 380°C, correspondente à perda de 55% do material. Esse evento é devido à decomposição causada pelo rompimento da ligação éter da cadeia glicosídica e consequente degradação dos oligômeros ou monômeros. E o terceiro evento ocorreu entre 400 à 470°C correspondente à perda de 20,9% de massa de material, a qual é decorrente da descarboxilação de subprodutos do carbono. O último evento corresponde a carbonização total do material e ocorreu entre 480 e 560°C e a perda foi de 11,4%. Os valores obtidos estão de acordo com os dados indicados na literatura (LU et al., 2016).

Em relação aos tecidos revestidos com PPI (massas iniciais foram de 7,3170, 6,0873 mg e 7,2342 mg para TR1.20, TR2.25 e TR2.40, respectivamente), observou-se que a curva termogravimétrica apresentou quatro eventos (Figuras 18 B, C e D) não sendo observadas diferenças significativas entre as diferentes condições de síntese. A primeira perda de massa significativa ocorreu entre 20 à 98°C, correspondente a perda de 6,5% em média, de material para todas as amostras. Esse primeiro evento é devido a perda de água e compostos voláteis contidos na estrutura do PPI e matriz celulósica. Isso sugere uma superfície mais hidrofílica após recobrimento com PPI. No segundo, as impurezas eutéticas produzem um segundo pico antes do pico principal e isso não é observado no tecido cru. Este pico está localizado entre se apresenta entre 190 à 315°C com perda de 26% para o TR1.20, entre 166 à 315°C com perda de 28% para TR2.25 e entre 175 à 307°C com perda de 23% para TR2.40. (BABU et al., 2009). Já, o terceiro evento se apresenta entre 315 à 445°C com perda de 55% para amostra TR1.20, entre 316 à 452°C com perda de 54% no TR2.25 e entre 307 à 470°C com perda de 50% para TR2.40. Esta perda é referente ao início da degradação da cadeia polimérica do PPI e do rompimento/degradação das cadeias glicosídicas da celulose. O quarto evento térmico, a qual corresponde a degradação total da cadeia polimérica e carbonização do material, situou-se em torno 445 à 517°C com perda de 5,9% para TR1.20, na amostra TR2.25 situou-se de 452 à 519°C com perda de 7,5%, e no tecido TR2.40 situou-se entre 470 à 553°C com perda de 13%. Esses dados estão detalhados na Tabela 7.

A estrutura celulósica do tecido de algodão teve um incremento de estabilidade térmica devido a presença do revestimento. Isso pode ser sugerido pois o evento de

maior perda de massa (degradação da cadeia glicosídica) deslocou-se para maiores temperaturas se comparado com o tecido cru. O revestimento atua protegendo a estrutura química do tecido.

Os resíduos finais dos tecidos de algodão revestidos com PPI nas diferentes amostras variaram, conforme pode ser observado na Tabela 7, sendo de 4,2%, 2,8% e 5,7% para TR1.20, TR2.25 e TR 2.40, respectivamente. O resíduo para o tecido cru foi de 2,4%. Os resíduos devem ser decorrentes do material inorgânico presente no material. Uma maior quantidade de carga inorgânica está presente nas amostras TR1.20 e TR2.40, se comparado com TR2.25. Isso pode ser um indicativo de que o PPI deva ter sido dopado em menor proporção para TR2.25. Isso pode ser a justificativa para que, nessa amostra, tenha sido obtida a melhor condutividade. A manutenção da estrutura do polímero com um balanço ideal entre polimerização e oxidação da cadeia deve ter sido alcançado para TR2.25.

Tabela 7: Perdas de massa dos tecidos de algodão revestidos com polipirrol a partir de diferentes concentrações de solução de monômero na síntese.

<b>Amostra</b>	<b>Evento 1 (%)</b>	<b>Evento 2 (%)</b>	<b>Evento 3 (%)</b>	<b>Evento 4 (%)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
TC	3,6	55,1	20,9	11,4	2,4
TR1.20	6,0	26,0	55,0	5,9	4,2
TR2.25	6,0	28,0	54,0	7,5	2,8
TR2.40	7,0	23,0	50,0	13,0	5,7

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

Em relação ao TRCNT, observou-se que a curva termogravimétrica também apresentou quatro eventos, conforme pode ser visualizado comparativamente com a amostra TR2.25 na Figura 19. Os mesmos eventos já discutidos para TR2.25 podem ser considerados para TRCNT pois os nanomateriais carbonáceos exibem estabilidade térmica relativa mais alta e mostra degradação em temperaturas normalmente superiores a 600°C (MERKULOVA et al., 2016). Além disso a proporção mássica de MWCNT na amostra é muito baixa e não deve resultar em nenhuma mudança do perfil da curva termogravimétrica. O deslocamento dos picos de degradação para TRCNT para maiores valores pode ser derivado da presença do nanomaterial de carbono no revestimento que deu maior estabilidade térmica para o material. O material exibiu



uma hidrofiliçidade um pouco inferior se comparado com os outros revestimentos, sendo de 5%. A Tabela 8 exibe as perdas de massas, resíduo e faixas de temperaturas para cada evento térmico obtidos para TRCNT.

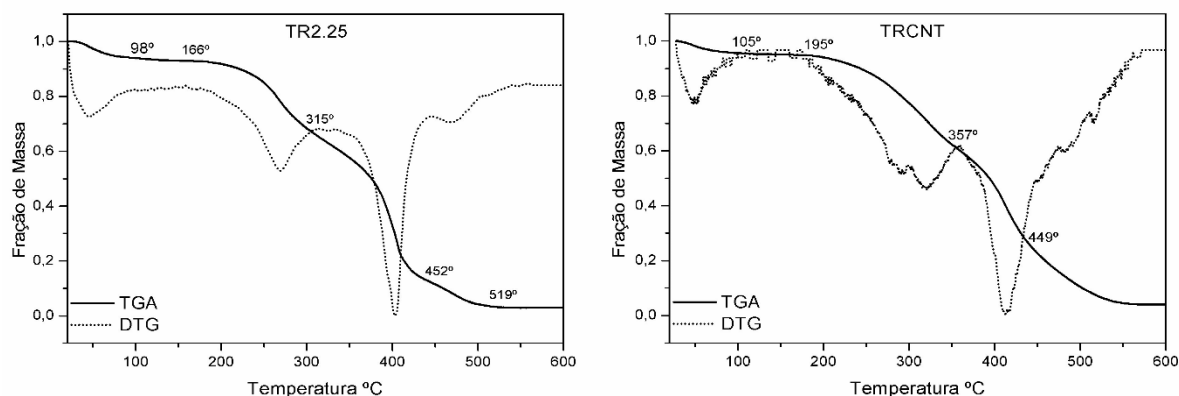


Figura 19: Curvas de TGA e DTG, do tecido produzido com a concentração da melhor condição (TR2.25 razão 2,25) e do tecido revestido com polipirrol sintetizado juntamente com nanotubo de carbono.

Fonte: Autoria própria, 2019

Tabela 8: Perdas de massa dos tecidos de algodão revestidos com polipirrol a partir de diferentes concentrações de solução de monômero na síntese.

Amostra	Faixa de 20 à 105°C (%)	Faixa de 195 à 357°C (%)	Faixa de 357 à 449°C (%)	Faixa de 449 a 566°C (%)	Resíduo (%)
TRCNT	5	33	38	18,6	4,0

Fonte: Autoria própria, 2019.

Em relação aos resíduos, o tecido revestido com o composto apresentou um valor inferior aos tecidos TR1.20 e TR.2.40, porém, maior do que o observado para TR2.25. Vale ressaltar que esse também foi o perfil de resistência, isto é, TRCNT tem resistência inferior à TR1.20 e TR2.40, mas, superior à TR2.25 (menor valor de resistência). Isso valida o que foi sugerido anteriormente, isto é, há uma relação proporcional entre o nível de resíduos inorgânicos e o nível de dopagem da cadeia polimérica. Sendo assim pode ser sugerido que a presença de nanotubos tenha

potencializado o nível de oxidação da cadeia polimérica que justifica sua maior resistência relativa.

#### 5.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho no modo reflexão total atenuada (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada com o intuito de identificar os grupamentos químicos presentes na superfície antes e após tecido ser revestido.

Os espectros de infravermelho no modo reflexão total atenuada, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para o tecido de algodão cru, pirrol e tecido de algodão revestido com PPI são mostrados na Figura 20. Os espectros dos tecidos revestidos são correspondentes às amostras TR1.20, TR2.25 e TR2.40.

A banda na região de 935  $\text{cm}^{-1}$  representa à ligação de deformação C-H fora do plano, presentes nos materiais orgânicos. Além disso, uma banda em 2900  $\text{cm}^{-1}$  também é característica do estiramento assimétrico da ligação C-H. A ligação C-N tem sua banda característica em torno de 1472  $\text{cm}^{-1}$  e refere-se a estrutura do pirrol. A banda na região 1580  $\text{cm}^{-1}$  representa a ligação C=C também presente no anel da estrutura do pirrol (PORTELLA et al., 2016). Essas duas últimas bandas inclusive não ocorrem no espectro do tecido cru e estão associados incorporação do revestimento (MAITY; CHATTERJEE, 2015). Sinais em 1370  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a ligação característica das cadeias glicosídicas do anel do algodão C-O, as bandas em 1743  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a ligação C-H do algodão e em 3550  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a ligação O-H das hidroxilas do algodão. Nessa mesma região ainda pode ocorrer sinais sobrepostos da ligação N-H, referente a estrutura do PPI.

No espectro de PI (puro), Figura 20, é possível verificar as bandas na região de 3400  $\text{cm}^{-1}$  característico da ligação N-H, a banda em 3100  $\text{cm}^{-1}$  referente a ligação de C-H, a banda em torno de 1560  $\text{cm}^{-1}$  é referente às vibrações de alongamento do anel C=C, sinal de banda em 1490  $\text{cm}^{-1}$  é referente a ligação C-N, as bandas 1080  $\text{cm}^{-1}$  e 1020  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a C-H no plano, Além disso, a região de 800  $\text{cm}^{-1}$  tem se o estiramento simétrico fora do plano C-H, do grupo  $\text{CH}_2$ . Os sinais ocorridos, coincidem com os valores encontrados em literatura para o PI (BHAT et al., 2006).

A Tabela 9 apresenta os sinais FTIR e as suas respectivas atribuições para as diferentes ligações presentes nas macromoléculas que compõem o material.

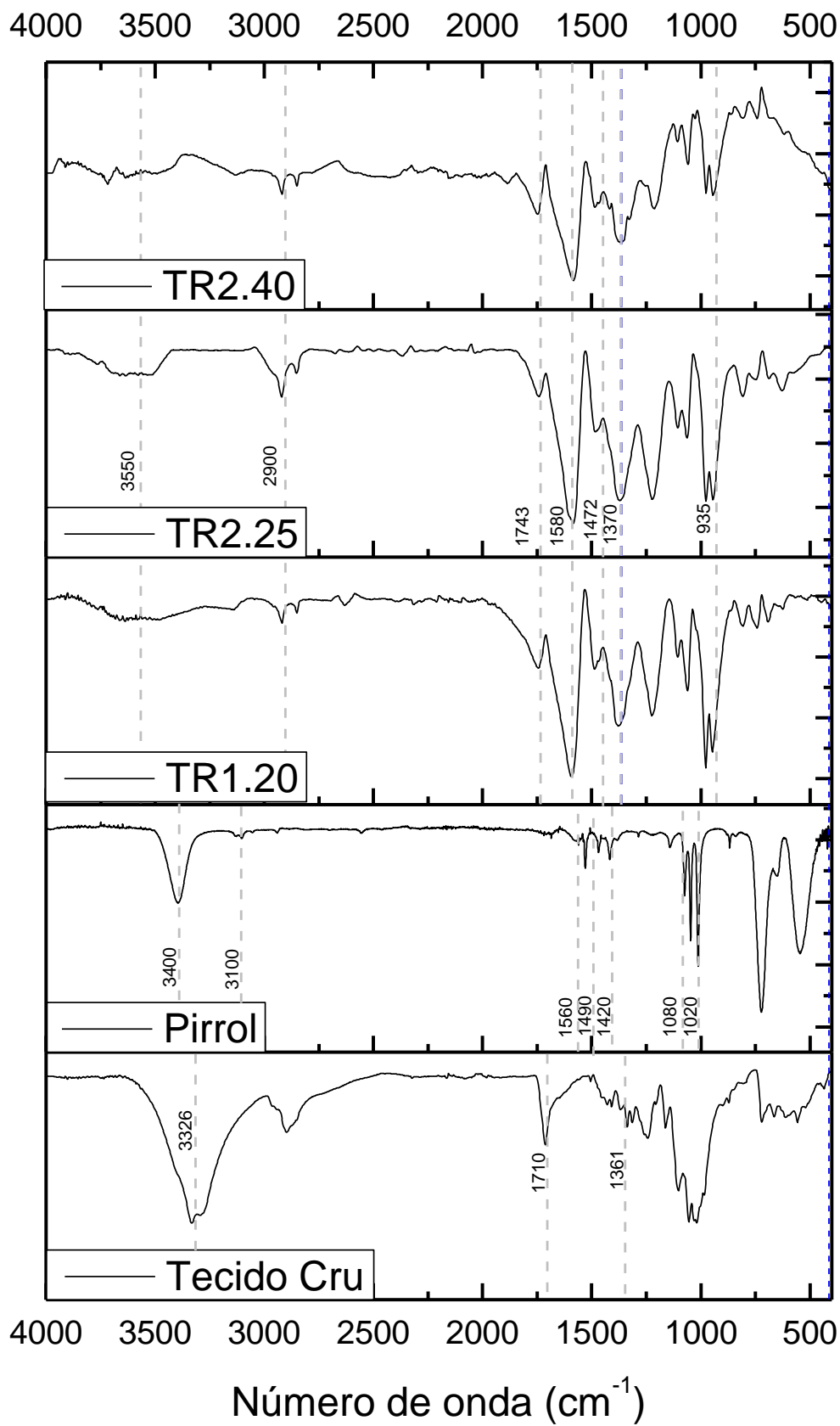


Figura 20: Espectros de Infravermelho no modo ATR na região de 4500 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , do substrato têxtil revestido com polipirrol.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 9: Valores do espectro de infravermelho para o pirrol (puro), tecidos revestidos com pirrol e tecido de algodão cru.

<b>Comprimento de Onda <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Banda Atribuída</b>
<b>Pirrol (Puro)</b>	
3400 $\text{cm}^{-1}$	Característico da ligação N-H
3100 $\text{cm}^{-1}$	Referente à ligação C-H
1560 $\text{cm}^{-1}$	Referente às vibrações de alongamento do anel C=C
1490 $\text{cm}^{-1}$	Referente a ligação C-N
1080 $\text{cm}^{-1}$ e 1020 $\text{cm}^{-1}$	Referentes à ligação C-H no plano
800 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento fora do plano C-H
<b>Tecidos Revestidos</b>	
2900 $\text{cm}^{-1}$	Ligações C-H
1580 $\text{cm}^{-1}$	Ligação C=C do anel da estrutura do pirrol
1472 $\text{cm}^{-1}$	Ligação C-N também característica do pirrol
935 $\text{cm}^{-1}$	Deve-se à ligação C-H
<b>Tecido de Algodão</b>	
3550 $\text{cm}^{-1}$	São referentes a ligação O-H das hidroxilas do TC podendo ainda a banda referente a ligação N-H do PPI estar sobreposta nesta mesma região
1743 $\text{cm}^{-1}$	Ligação C-H do tecido de algodão
1370 $\text{cm}^{-1}$	Ligação característica das cadeias $\beta$ -glicosídica C-O do tecido de algodão

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

### 5.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva (EDS)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar as morfologias do tecido cru e tecido revestido com PPI, a fim de observar possíveis mudanças na morfologia da superfície do substrato após o revestimento polimérico.

A Figura 21 mostra as imagens de MEV obtidas para o tecido de algodão cru. Observa-se uma morfologia fibrilar característica do algodão orientados na mesma direção, com aparência lisa e com espessuras aproximadamente uniformes.

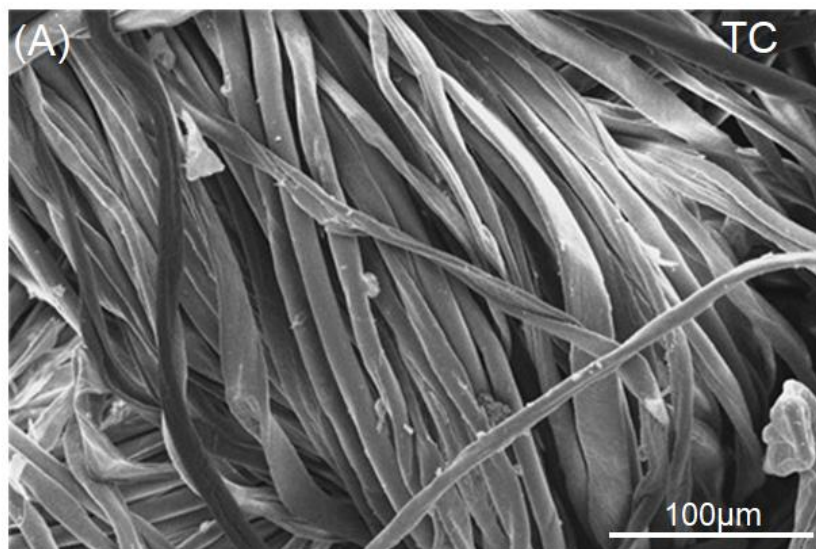


Figura 21: Imagens obtidas por MEV do tecido cru, com ampliação de (a) 1000x.

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

A Figura 22 mostram imagens de MEVs para os tecidos revestidos com PPI TR1.20, TR2.25, TR2.40.

Fica evidente a deposição de partículas globulares, mostrando uma superfície áspera coberta por polímero condutor fibrilar. Isso demonstra que a polimerização de PI foi alcançada na superfície da fibra tal como já reportado na literatura (LEKPITTAYA et al., 2003). Não há diferenças significativas na morfologia dos glóbulos obtidas nas diferentes condições de síntese. No geral, para a amostra TR2.25 tem-se uma distribuição mais homogênea e contínuo do recobrimento. Isso também é compatível com a menor resistência de folha observada nessa amostra.

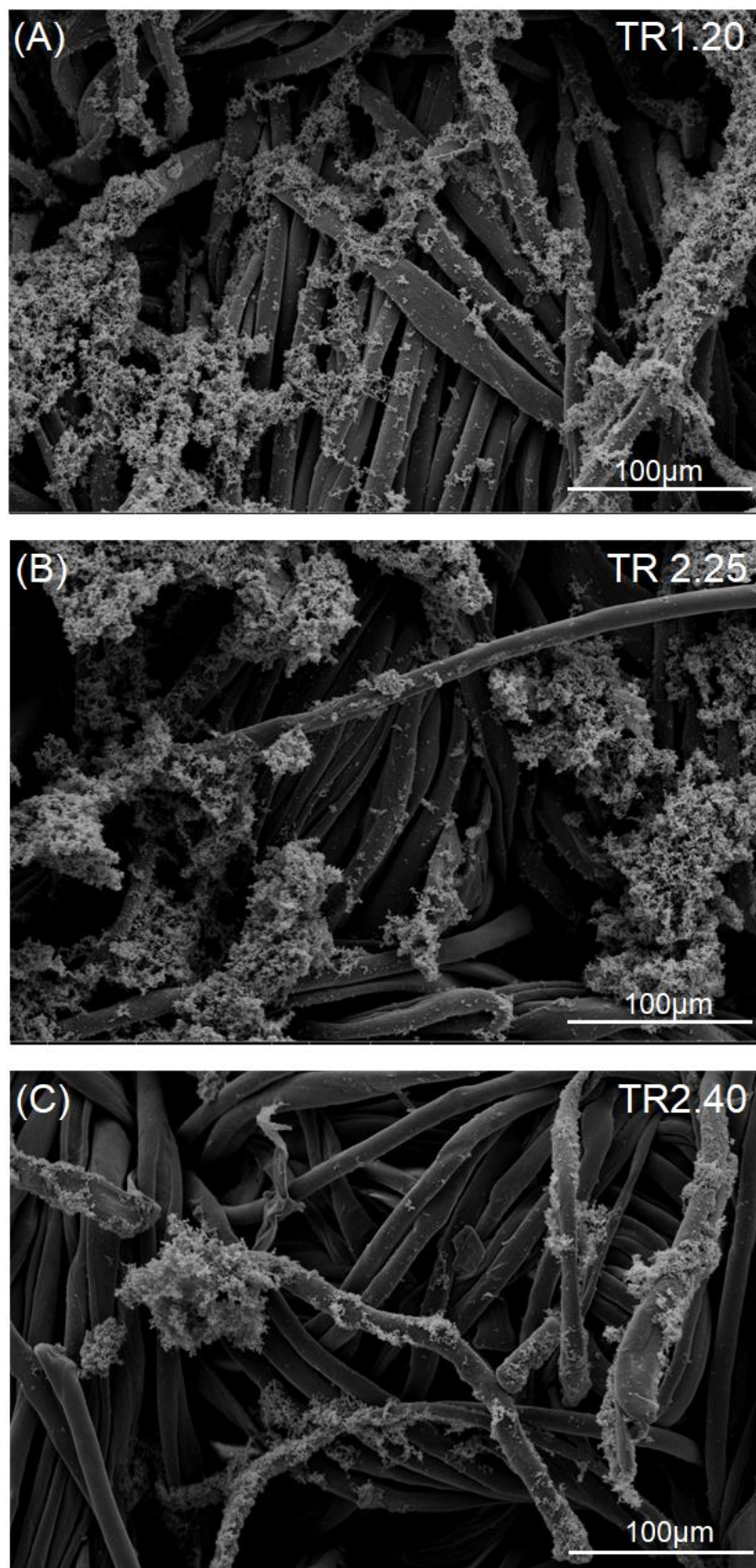


Figura 22: Imagens obtidas por MEV dos tecidos com revestimento PPI: A) TR1.20, B) TR2.25 e C) TR2.40 com magnificação de 1000x.

Fonte: Autoria própria, 2019.

A Figura 23 A mostra imagens morfológicas dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas obtidas por MEV. Emaranhados de MWCNT são observados na forma de uma estrutura filamentosa. A Figura 23 B mostra as imagens MEV da amostra TRCNT. Nota-se a deposição das partículas globulares e uma superfície áspera coberta novamente por polímero na forma globular, a qual demonstra que a obtenção de pirrol na superfície da fibra têxtil, é possível notar também que a deposição das partículas foram maiores quando comparadas as imagens 22 A, B e C, porém a estrutura dos nanotubos de carbono não são evidenciadas claramente no MEV.

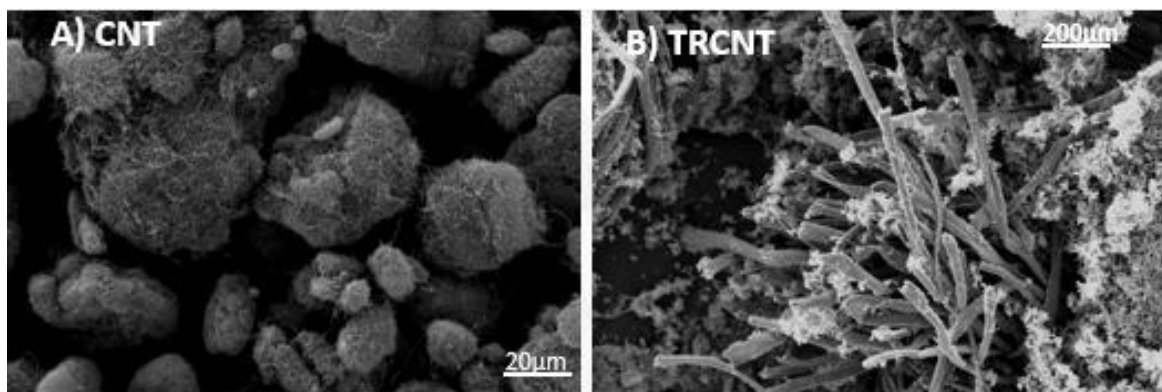


Figura 23: Imagens obtidas por MEV dos tecido com revestimento de polipirrol: A) Nanotubo de carbono B) Tecido revestido com polipirrol e nanotubo de carbono, com ampliação de 5000x.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Em relação a Análise dispersiva, os raios-X característicos obtidos por análise EDS permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não-homogênea (OREFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012). A Figura 24 mostra a análise de energia dispersiva da amostra TC. No espectro constatou-se picos intensos relativo a presença de oxigênio e carbono provenientes da cadeia celulósica do algodão. Os sinais de ouro são derivados do processo de metalização durante o preparo da amostra.

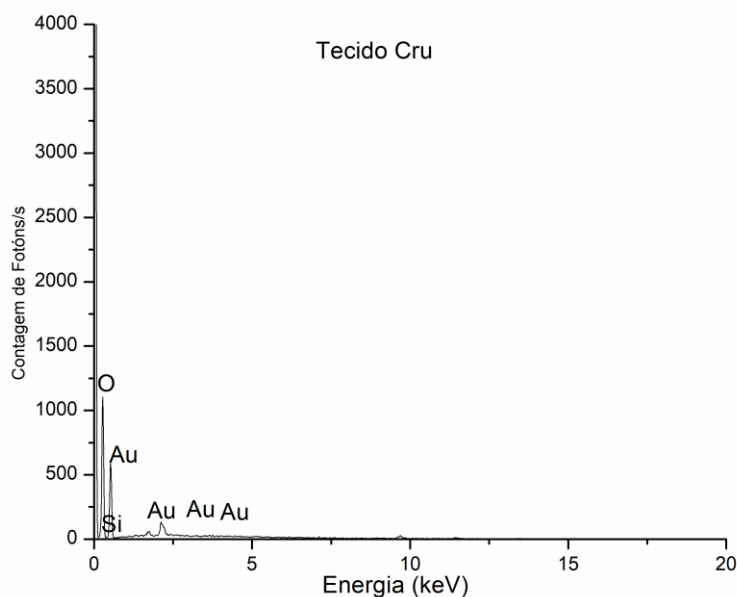


Figura 24: Imagens obtidas por análise de energia dispersiva (EDS) do tecido de algodão cru.  
**Fonte: Autoria própria, 2019.**

Nas Figuras 25 são mostrados espectros EDS para as amostras de tecido recobertos com PPI nas diferentes condições de síntese. Os sinais mais fortes de C e O são esperados devido às cadeias poliméricas do algodão e PPI. Ainda são observados picos associados ao Cl, a qual é devido ao contra-íon presente no polímero oxidado (dopagem) e o pico associado ao ferro, devido a resíduos do processo de síntese. O sinal de N não fica evidente pois a quantidade relativa de átomos de nitrogênio é pequena e seu sinal ocorre em torno de 0,4 keV ficando encoberto pelos sinais de C e O.



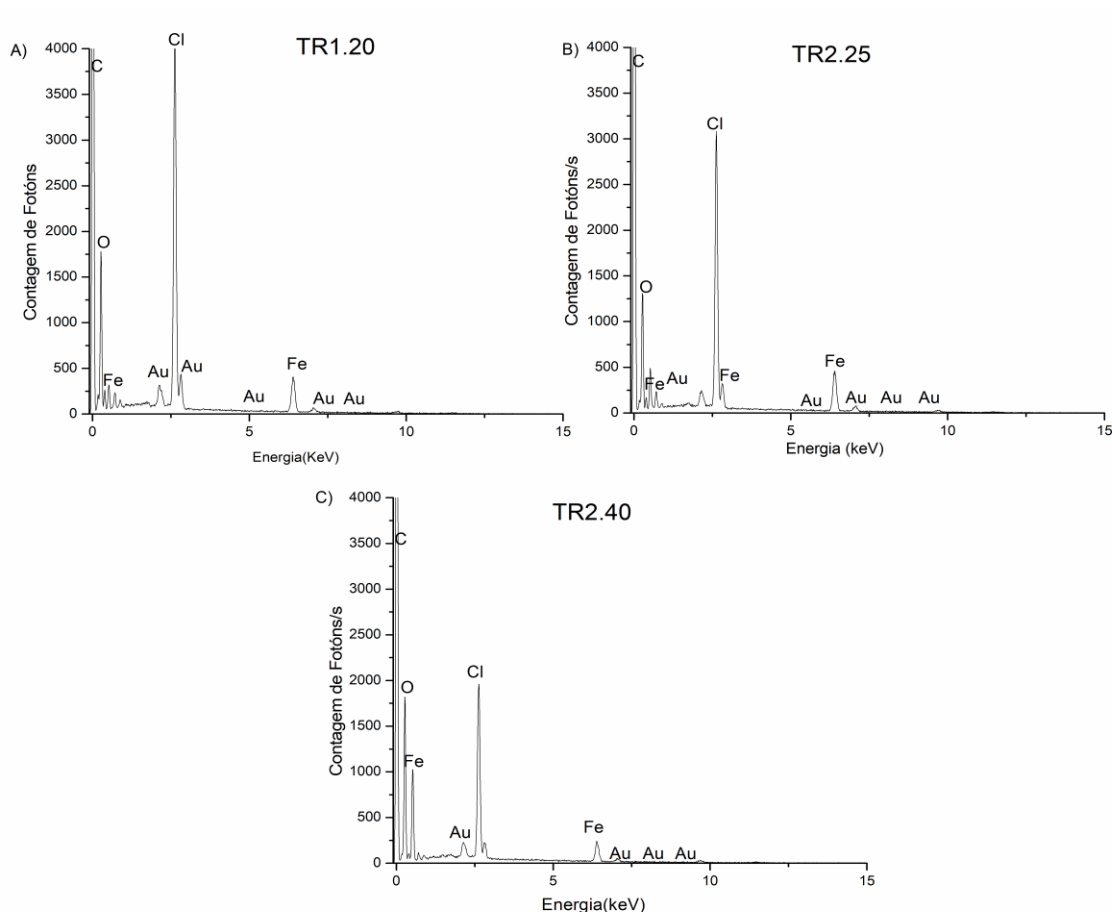


Figura 25: Imagens obtidas por EDS dos tecidos recobertos com PPI, sendo as amostras A) TR1.20, B) TR2.25 e C) TR2.40.

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

Na Figura 26 A tem-se espectro EDS para MWCNT puro, onde são verificados os picos referentes aos elementos C, Zn, Cu e Ni. Os picos para elementos metálicos são derivados de impurezas de síntese. No espectro EDS para TRCNT ficam evidentes, além dos picos já observados para MWCNT, picos de O, Cl e Fe. Os elementos C e O são esperados devido a cadeia polimérica do tecido de algodão. Os sinais referentes a cloro e ferro são referentes ao processo de oxidação de PI na produção de PPI, como já discutido.

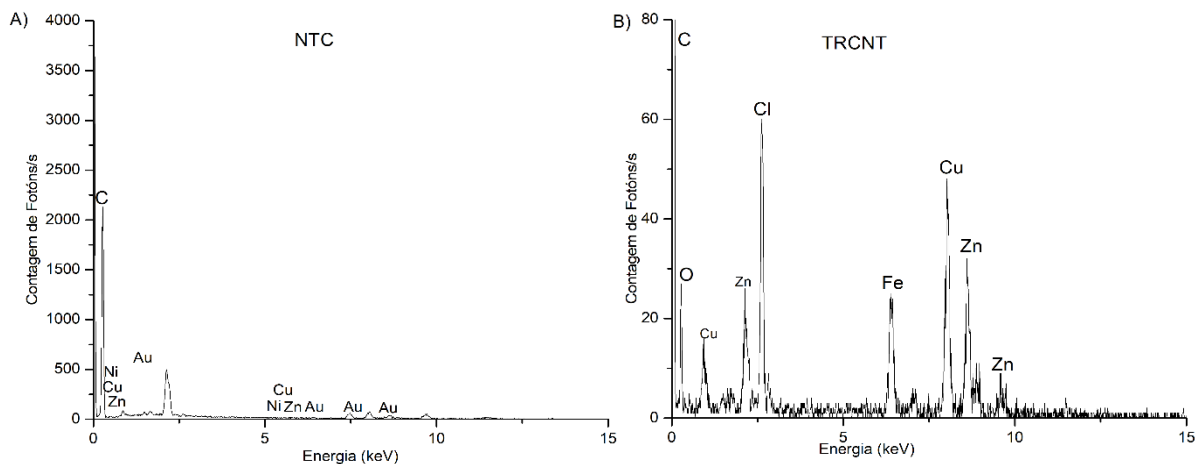


Figura 26: Imagens obtidas por análise dispersiva (EDS) (A) Nanotubo de carbono, (B) tecido recoberto com o compósito PPI-MWCNT (amostra TRCNT).

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

#### 5.5.4. Difração de raio X (DRX)

Na Figura 27 é apresentado o difratograma obtido para o tecido de algodão cru. Três picos de difração com valores  $2\theta$  ocorrem em  $6^\circ$ ,  $12,63^\circ$  e  $16^\circ$ , as quais são características para estrutura celulósica (BHAT et al., 2006).

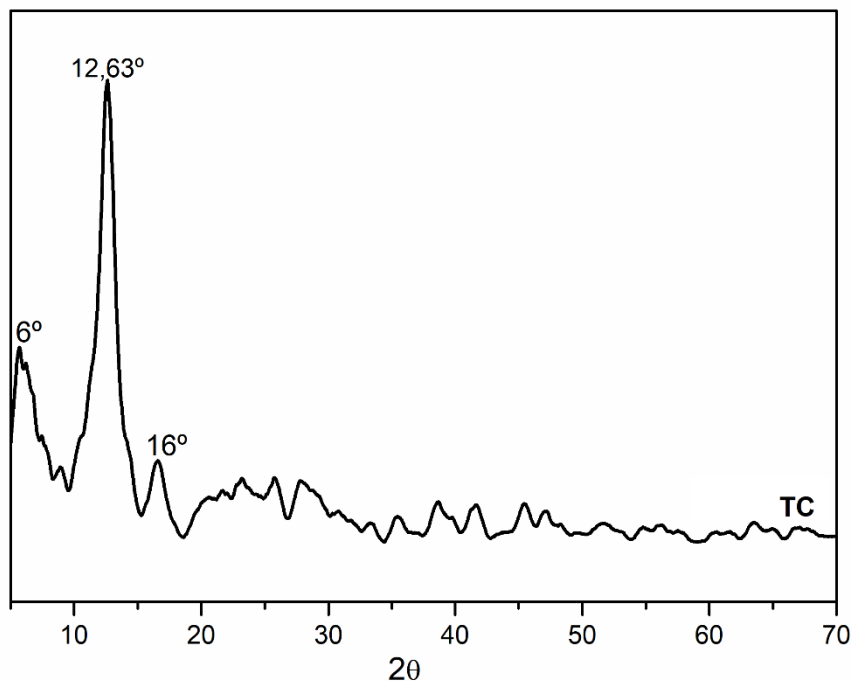


Figura 27: Perfis de DRX para o tecido de algodão cru.  
**Fonte: Autoria própria, 2019.**

Quando o tecido de algodão foi recoberto com PPI, verificou-se uma mudança no perfil do difratograma (Figura 28). Picos mais definidos em ângulos  $2\theta$  iguais a  $9,50^\circ$ ,  $12,63^\circ$ ,  $22,90^\circ$  foram observados. Isto é devida a mudança estrutural de superfície ocorrida com a adição de PPI no tecido de algodão. O pico  $12,63^\circ$  é característico da estrutura celulósica, enquanto que o pico em  $22,90^\circ$  é devido às regiões cristalinas de PPI. Também é verificado a formação de mais um pico, porém não muito definido na região  $2\theta = 34,48^\circ$ . Este pico, inclusive, se torna mais aparente nas amostras TR2.25 e TR2.40, as quais são as que exibiram menores resistência de folha. Esse pico também é resultado da presença de PPI cristalino (BHAT et al., 2006). A intensidade mais alta desse pico para amostra TR2.25 confirma que nessa condição há uma maior quantidade de polímero. Além disso, no geral, os picos obtidos nessa amostra são mais estreitos e mais definidos, indicando maior cristalinidade. Isso deve estar associado com o fato desta amostra apresentar menor resistência de folha.

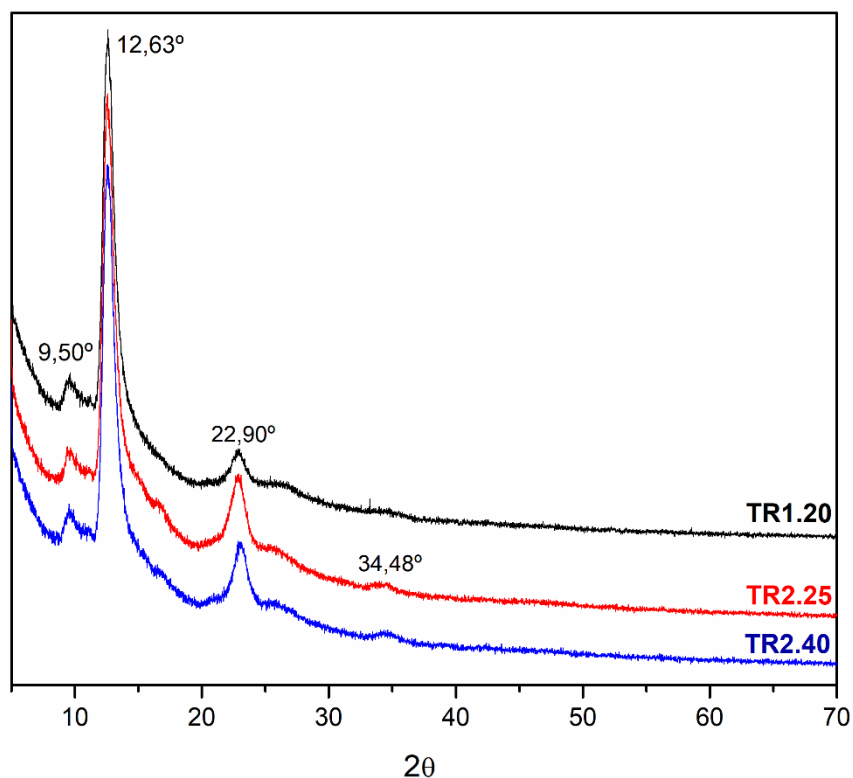


Figura 28: Perfis de DRX para os compostos (TR1.20) razão 1,20, (TR2.25) razão 2,25, (TR2.40) razão 2,40.

Fonte: Autoria Própria, 2019

Comparando os difratogramas de TR2.25 e TRCNT, observa-se na figura 29, picos coincidentes em ângulos  $2\theta$  iguais  $12^\circ$  e  $23^\circ$  as quais são características do tecido recoberto com PPI. O pico na região de  $2\theta = 28^\circ$  é característico para MWCNT. Fica evidente um caráter mais amorfo do PPI devido ao alargamento de seus picos característicos e perda do sinal cristalino em  $9,5^\circ$ .

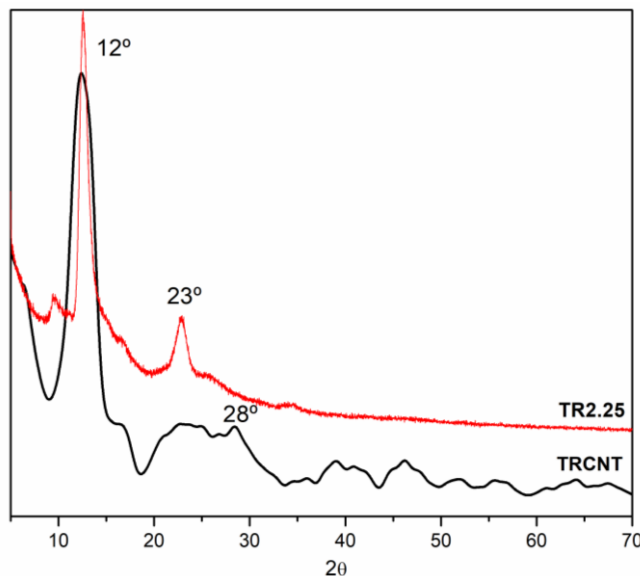


Figura 29: Perfis de DRX para os compósitos na melhor razão (TR2.25) razão 2,25 recoberto juntamente com nanotubo de carbono.

Fonte: Autoria Própria, 2019

## 5.6. PROPRIEDADES DO MATERIAL

### 5.6.1. Ângulo de Contato

O ângulo de contato sob exposição das amostras em água foram avaliados até 10 segundos após adição da gota (tempo máximo de absorção obtido). Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Ângulo de contato e absorção da gota pelos tecidos revestidos.

Tecido Revestido	Ângulo Médio de Contato	Tempo médio de absorção (s)
TC	--- (Hidrofílico)	2
TR1.20	80° (Hidrofílico)	10
TR2.25	--- (Hidrofílico)	2
TR2.40	70° (Hidrofílico)	10

Fonte: Autoria própria, 2019.

Todas amostras de tecido revestidos testados apresentaram uma superfície totalmente hidrofílica e tiveram a gota absorvida após dois segundos. Para a amostra TR1.20 foi observado o mesmo comportamento, porém após 10 minutos a gota foi totalmente absorvida. Para as amostras TR1.20 e TR2.40, um ângulo mensurável foi visualizado, sendo de 80 e 70°, respectivamente. Contudo, para ângulos de contato menores do que 90° considera-se uma superfície é hidrofílica. Para a amostra TR2.25, a gota espalha imediatamente após o gotejamento e o ângulo é não mensurável. Isso indica uma superfície altamente hidrofílica assim como ocorre com o tecido cru. Desta forma verificou-se que há uma manutenção nas características superficiais do tecido, mesmo após recobrimento.

#### 5.6.2. Teste de Compressão

A compactação do revestimento foi realizada com intuito de verificar se haveria redução extra da resistência de folha para amostras de tecido, na condição ótima de síntese (amostra TR2.25), devido a criação de um revestimento mais homogêneo e contínuo na superfície. Foi ainda avaliado número de passagens das amostras sob o rolo compressor. As resistências de folha avaliadas antes e após a compressão, assim como o percentual de variação da resistência estão descritos na Tabela 11. O percentual de variação obtidos foram de -44,5% (pressão de 1 bar e 10 passagens, ensaio A2) a 512,7% (pressão 1 bar e 15 passagens, ensaio A3). Pode-se constatar que a aplicação de pressões mais altas do que 1 bar, com exceção do ensaio B1, sempre pioraram a resistência da folha (ensaios B2, C1 e C2). Isso ocorreu, pois, parte do recobrimento é removido por aderência no rolo compressor quando a pressão é alta. Nesse mesmo sentido, durante várias passagens pela prensa esse mesmo comportamento também foi observado. Isso comprova que a condutividade dos tecidos é derivada de um recobrimento superficial e que não houve formação de PPI internamente nas fibras têxteis.

A amostra compactada segundo ensaio B1, onde uma pressão de 2 bar foi aplicada, foi observada uma redução de (ca. 24%) na resistência de folha. Contudo, para obtenção desse resultado, apenas 5 passagens pelo rolo tiveram que ser realizadas. Para pressões maiores que 1 bar, um menor número de passagens devem

ser realizadas para obtenção de resistência de folha otimizada. A amostra de maior destaque foi aquela obtida na condição ótima de compactação, a qual foram aplicados 1 bar de pressão e 10 passagens pela prensa. Um incremento de 5 passagens na amostra ótima, isto é, 15 passagens removeu muito o material e a resistência de folha aumentou muito (ca. 512%). O empacotamento conseguido, sem remoção do recobrimento, com a aplicação de 1 bar e 10 passagens resultou em um material com resistência de folha,  $7,6 \Omega/\square$  menor do que para o vidro-ITO (ca.  $10 \Omega/\square$ ).

Tabela 11: Resistência de folha e número de passagens pelo rolo compressor para amostras TR2.25 antes e após aplicação de pressão através do mini-foulard.

Ensaio	Pressão	Nºde Passagens	Resistência de folha s/ compressão ( $\Omega/\square$ )	Resistência de folha c/ compressão ( $\Omega/\square$ )	Varição da Resistência de folha (%)
A1	1	5	16,2	15,8	-2,5
A2	1	10	13,7	7,6	-44,5
A3	1	15	13,7	84,2	512,7
B1	2	5	17,8	13,6	-23,6
B2	2	10	17,3	22,6	30,6
C1	3	5	30,2	45,5	50,7
C2	3	10	22,0	30,1	36,8

Fonte: Autoria própria, 2019.

### 5.6.3. Resistência a Tração

A resistência a tração dos tecidos de algodão cru e recoberto com PPI com as diferentes razões PPI/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram realizados afim de verificar a ductibilidade dos materiais. Para cada grupo foi realizado três medidas. Os dados obtidos para tensão de ruptura estão descritos na Tabela 12. A aplicação do revestimento em todas as condições reduz a resistência a tração dos materiais, tornando-os mais frágeis do

que o tecido cru. A resistência à tração dos tecidos revestidos reduziu, de 150 N para cerca de 120 N (redução de 20%) para o tecido revestido mais resistente obtido (amostra TR2.25). De fato, as amostras obtidas na condição de razão molar ótima (2.25) além de resultar em tecidos mais condutores, ainda são aquelas que conseguem manter as propriedades mecânicas semelhantes à do tecido cru. A maior cristalinidade dessa amostra deve contribuir para maior resistência observada nela.

Os tecidos mais frágeis foram aqueles revestidos com PPI na condição de síntese com razão molar de 2.40. A aplicação de uma quantidade elevada de PI na síntese resultou em materiais mais frágeis provavelmente por conta da formação de polímeros ramificados e de cadeias mais curtas. Finalmente, as boas propriedades mecânicas do MWCNT não foram incorporadas no material revestido com o compósito. Isso é aceitável já que a proporção mássica de MWCNT na amostra é muito baixa e não deve resultar em nenhuma mudança do perfil mecânico do material.

Tabela 12: Valores obtidos através do teste de tração realizado nos tecidos Cru, TR1.20, TR2.25 e TR2.40 e no tecido recoberto juntamente com o nanotubo de carbono.

<b>Tecidos</b>	<b>Tensão de ruptura (N)</b>
TC	150
TR1.20	110
TR2.25	120
TR2.40	95
TRCNT	120

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

A Figura 30 mostra as curvas de tensão (N) x deformação (mm) das três amostras de tecido revestido testadas. A medida que o grau de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo elástico, a resistência ao escoamento e a dureza também aumentam (CANEVAROLO JR., 2006). A inclinação da curva é proporcional ao módulo elástico. Uma suave maior inclinação para a amostra TR2.25 foi visualizada, a qual indica maior cristalinidade. Esse resultado corrobora com os dados de DRX já discutidos.



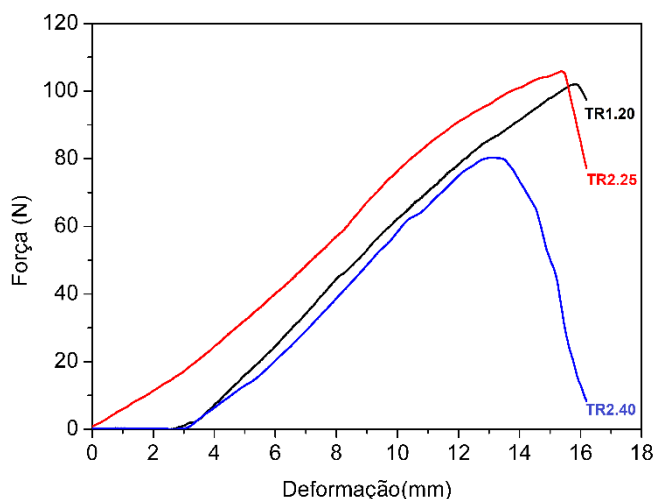


Figura 30: Resistência à tração dos compósitos TR1,20, TR2,25 e TR2,40.  
**Fonte: Autoria própria, 2019.**

#### 5.6.4. Lavagem do Material

A lavagem do tecido foi realizada a fim de verificar a durabilidade dos revestimentos. Para isso a resistência de folha foi monitorada para amostras TR2.25 antes e após a lavagem e os resultados estão apresentados na Tabela 13. A resistência da folha aumentou demasiadamente, ficando entre 0,1 e 19 M $\Omega$ /□. Isso indica que o revestimento é quase totalmente removido após a lavagem.

Tabela 13: Resistência de folha para amostras de TR2.25 antes e após lavagem.

<b>Ensaio</b>	<b>Média Resistência da Folha <math>\Omega/\square</math> Antes da Lavagem</b>	<b>Média Resistência da Folha M<math>\Omega/\square</math> Após Lavagem</b>
A	13,7	19,0
B	11,9	0,7
C	11,4	0,1

**Fonte: Autoria própria, 2019.**

## 6. CONCLUSÕES

Amostras de tecido recobertos com PPI a partir da sintetizados com sucesso via polimerização química do monômero com  $\text{FeCl}_3$ . O revestimento com PPI produziu superfícies condutoras e a razão molar PPI/ $\text{FeCl}_3$  durante a síntese teve efeito importante no valor da resistência da folha obtida para os materiais produzidos. A razão molar ótima obtida foi a 2,25, onde uma resistência média de folha de  $17 \Omega/\square$  foi obtida. Razões acima ou abaixo dessa produzem PPI muito oxidado ou muito ramificado, respectivamente, a qual contribui para obtenção de material mais resistivo. A obtenção de revestimento baseado em nanomaterial de PPI-MWCNT não gerou abaixamento extra na resistência de folha da amostra otimizada. Isso se deveu ao fato de que a quantidade de MWCNT aplicada tenha sido muito baixa ou que o nanomaterial possa ter sido oxidado no meio reacional. Na realidade, a aplicação de MWCNT contribuiu para um pequeno aumento na resistência de folha, principalmente porque o revestimento pareceu um pouco menos aderente ao tecido. Talvez uma aplicação de proporção mássica maior de MWCNT e/ou mudança no procedimento experimental de incorporação do nanomaterial possa resultar em um material com melhores propriedades condutoras.

A compactação do revestimento em *foulard* contribuiu para uma sensível redução na resistência de folha. A aplicação de 1 bar e 10 passagens pelos rolos compressores em amostra produzida na razão ótima sem MWCNT, produziu uma superfície com resistência de folha de  $7 \Omega/\square$  (resistência de folha de vidro-ITO é de ca.  $10 \Omega/\square$ ). Isso representou uma redução de ca. 44% em relação ao tecido com revestimento não comprimido.

Espectros de FTIR mostraram bandas características relacionadas com ligações químicas e grupos funcionais presentes na estrutura química do PPI, a qual permitiu a sua caracterização química sobre o tecido. Além disso, estudos de MEV e EDS confirmaram a presença de PPI nos tecidos de algodão já que foi verificado recobrimento das fibras com sólido globulares característicos do polímero. Picos de Cl (contra-íon do polímero dopado) e Fe (resíduo da síntese foram identificados no EDS. Através da caracterização por TGA/DTG verificou-se que o revestimento deixa o material mais instável termicamente se comparado com o tecido cru, mas proteja a

estrutura química celulósica do algodão. Contudo, o revestimento na proporção ótima mantém resíduos semelhantes ao do tecido cru. A técnica de DRX mostrou padrão semicristalino característico do tecido revestido com PPI, sendo que a amostra com revestimento produzido com síntese na razão molar de 2.25 mostrou picos mais bem definidos e estreitos que caracterizam maior cristalinidade. Isso contribuiu para a melhor resistência de tração entre as amostras revestidas.

As medidas de ângulo de contato ainda demonstraram que, mesmo após o revestimento, o tecido permanece hidrofílico, principalmente na razão ótima. Os testes de lavagem indicaram que as propriedades condutoras dos tecidos revestidos tornam-se pobres após a lavagem, uma vez que o material é praticamente todo lixiviado.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Fundação Calouste Gulbenkian, Volume 2 ed. Lisboa, 1986.

ASMATULU, R.; KHAN, W. S. Historical background of the electrospinning process. **Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers**, p. 17–39, 2018.

BABU, K. F. et al. Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 13, p. 1353–1358, 2009.

BHAT, N. V. et al. Development of conductive cotton fabrics for heating devices. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 5, p. 4690–4695, 2006.

BO, Y. et al. Facile synthesis of flexible electrode based on cotton/polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for supercapacitors. **Cellulose**, v. 25, n. 7, p. 4079–4091, 2018.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, p. 139–168, 2006.

Chantaingnier Gilda **Fio a fio: tecidos, moda e linguagem**. São Paulo: Estação das letras, 2006.

COUTINHO, Luana Dumas. Tecido de algodão funcionalizado com nanopartículas de prata visando produção de material bactericida. 2018. 50. Trabalho de Conclusão de Curso do curso Bacharelado em Engenharia Têxtil -Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2018.

D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2. ed. v. 1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.

DAI, L. Conducting polymers. In: **Intelligent Macromolecules for Smart Devices**. p.

48–80, 2004.

EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, n. 5, p. 443, 1997.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, n.11, 2000.

FECHINE G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo : Mackenzie, 2013.

FERREIRA, A. J. S. Produtos têxteis inteligentes incorporando filamentos compósitos com nanotubos de carbono. 2015.

FERREIRA, A. J. S.; FERREIRA, F. B. N.; OLIVEIRA, F. R. Têxteis Inteligentes – Uma breve revisão da literatura Smart Textile – A Review of Literature (State of the Art). **Revista de Design, Inovação e Gestão Estratégica**, v. 5, n. 4, p. 22, 2013.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GOODING, J. J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3049–3060, 2005.

HAO, D.; XU, B.; CAI, Z. Polypyrrole coated knitted fabric for robust wearable sensor and heater. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 0, n. 0, p. 0, 2018.

HUANG, Y. et al. Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. **Nano Energy**, v. 22, p. 422–438, 2016.

ISHIJIMA, M. Cardiopulmonary monitoring by textile electrodes without subject awareness of being monitored. *Medical and Biological Engineering and Computing*. v. 35, 1997.

J.W.S, H.; PETERS, R. H. **Fibre Structure**. Butterwort, 1963.

KONCAR, V. **Introduction to smart textiles and their applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016.

LEKPITAYA, P. et al. Resistivity of Conductive Polymer – Coated Fabric. **Polymer**,

p. 2–9, 2003.

LENGOWSKI, E. C. et al. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 41, n. 98, p. 185–194, 2013.

LIND, E. J. et al. A sensate liner for personnel monitoring applications. **Acta Astronautica**, v. 42, n. 1–8, p. 3–9, 1998.

LU, M. et al. Enhancement in electrical conductive property of polypyrrole-coated cotton fabrics using cationic surfactant. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 32, p. 1–7, 2016.

LUND, A. et al. Electrically conducting fibres for e-textiles: An open playground for conjugated polymers and carbon nanomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 126, n. January, p. 1–29, 2018.

MAITY, S.; CHATTERJEE, A. Textile / Polypyrrole Composites for Sensory Applications. **J. Compos.**, v. 2015, n. October, p. 1–6, 2015.

MARÁKOVÁ, N. et al. Antimicrobial activity and cytotoxicity of cotton fabric coated with conducting polymers, polyaniline or polypyrrole, and with deposited silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 169–176, 2017.

MATHER, R. R.; WARDMAN, R. H. **The Chemistry of Textile Fibres**, 2015.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 62–77, 2012.

MERKULOVA, Y. I. et al. Effect of carbon nanotubes dispersed in binder on properties of epoxy nanocomposite. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 88, n. 11, p. 1848–1854, 2016.

NGUYEN, D. N.; YOON, H. Recent advances in nanostructured conducting polymers: From synthesis to practical applications. **Polymers**, v. 8, n. 4, 2016.

NOGUEIRA, F. A. R. Síntese e Caracterização de Derivados de Polipirrol para Aplicação em Dispositivos Eletrônicos. 2010.

OREFICE, R. L.; PEREIRA, M. DE M.; MANSUR, H. S. Capítulo 7. Técnicas de

Caracterização de Materiais Autor: Herman Sander Mansur 7.1. **Biomateriais - Fundamentos e Aplicações**, p. 538, 2012.

PITA, P. **Fibras Têxteis**. Senai, Rio de Janeiro, 1996.

PORTELLA, E. H. et al. Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton/Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 542–547, 2016.

POST, E. R.; ORTH, M. Smart fabric, or “wearable clothing”. **Digest of Papers. First International Symposium on Wearable Computers**, p. 167–168, 1997.

RAFAEL SILVA, SHIRANI K. HARAGUCHI, E. C. M. E A. F. R. Quim. Nova,. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

ROSSI, D.; PARADISO, R. **Wearable Monitoring Systems**. New York: Springer: Future direction: e-textiles, 2011.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: Fibras Conceitos e Tecnologias**. São Paulo/SP, 2010.

SÁNCHEZ, J. C. Têxteis Inteligentes. **Quimica têxtil**, p. 14, 2006.

SENAI. Manual Técnico Têxtil e Vestuário- Fibras Têxteis. v. 1, 2014.

SINCLAIR, R. **PROPERTIES : WHAT IS A**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015.

TEIXEIRA, A. O. et al. Polímeros Condutores : Polipirrole. p. 28, 2014.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.

YETISEN, A. K. et al. Nanotechnology in Textiles. **ACS Nano**, v. 10, n. 3, p. 3042–3068, 2016.