



Frederico Ferreira Rodrigues

Licenciatura em Engenharia de Materiais

**Desenvolvimento de fios condutores para aplicações em têxteis
inteligentes utilizando a técnica de Electrofiação**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Doutora Ana Baptista, Investigadora doutorada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Coorientadores: Doutor João Paulo Canejo, Investigador doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor Alexandre Velhinho, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Arguentes: Doutora Joana Dória Vaz Pinto, Professora Auxiliar Convidada, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Vogais: Doutora Ana Catarina Bernardino Baptista, Investigadora, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

outubro, 2021



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Desenvolvimento de fios condutores para aplicações em têxteis inteligentes utilizando a técnica de Electrofiação

Copyright © Frederico Ferreira Rodrigues, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“However difficult life may seem, there is always something you can do and succeed at.”

Stephen Hawking

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer a esta instituição, a Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me acompanharam neste projeto, em especial aos meus dois orientadores, a professora Ana Baptista e professor João Canejo que estiveram sempre disponíveis para me ajudar.

Um enorme agradecimento para os amigos que fiz na faculdade, com quem partilhei vários momentos ao longo destes anos, Beja, Gui, Dias, Além, Magda, JP, Moura, Moniz e Carrêlo.

Aos meus pais e irmãos, que sempre deram grande parte de si para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje, muito obrigado.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto “All-Fibre Integrated Photovoltaic Storage Device for e-Textiles” de referência PTDC/CTM-CTM/1571/2020, financiado por fundos nacionais via FCT-MEC.

Resumo

Nas últimas duas décadas, a investigação sobre a aplicação de nanofibras poliméricas nas áreas dos têxteis inteligentes tem ganhado cada vez mais interesse nomeadamente em sensores, engenharia de tecidos, comunicação e medicina. As nanofibras possuem características notáveis e com grande potencial, como a sua elevada área superficial, baixa porosidade, e excelentes propriedades mecânicas.

A Electrofiação é um método simples, versátil e de baixo custo de produção, que tem sido amplamente utilizado por vários investigadores no fabrico de nanofibras para têxteis inteligentes.

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de fibras condutoras à base de Acetato de Celulose e Policaprolactona produzidas por Electrofiação, dispostas sob a forma de membranas e fios. O Polipirrole foi o polímero condutor utilizado para conferir condutividade elétrica às fibras. Foi utilizada a polimerização *in situ* do pirrol de modo a revestir as membranas e fios produzidos e estes adquiriram propriedades condutoras. Assim, foi realizado um estudo detalhado dos melhores parâmetros de polimerização (vários tempos de imersão de agente oxidante (FeCl_3) e de tempo de polimerização) de modo a maximizar a condutividade das membranas/fios sem afetar as suas propriedades mecânicas.

Foram realizados ensaios de tração, para comparar as propriedades mecânicas (módulo de Young, resistência à fratura e percentagem de alongação) das membranas e fios com e sem revestimento.

As membranas atingiram condutividades elétricas planares e transversais, de $2,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ e $7,9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, respetivamente, enquanto os fios exibiram condutividades planares de $4,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

Palavras-chave: Electrofiação, Polipirrole, Acetato de Celulose, Policaprolactona, têxteis inteligentes

Abstract

In the last two decades, research on the application of polymeric nanofibers in the areas of smart textiles has gained increasing interest, namely in sensors, tissue engineering, communication and medicine. Nanofibers have remarkable characteristics and great potential, such as their high surface area, low porosity, and excellent mechanical properties.

Electrospinning is a simple, versatile and low-cost production method that has been widely used by several researchers in the manufacture of nanofibers for smart textiles.

This dissertation aims to develop conductive fibers based on Cellulose Acetate and Polycaprolactone produced by Electrospinning, arranged in the form of membranes and wires. Polypyrrole was the conductive polymer used to impart electrical conductivity to the fibers. In situ polymerization of pyrrole was used to coat the membranes and wires produced and these acquire conductive properties. Thus, a detailed study of the best polymerization parameters (various immersion times of oxidizing agent (FeCl_3) and polymerization time) was carried out to maximize the conductivity of the membranes/wires without affecting their mechanical properties.

Tensile tests were carried out to compare the mechanical properties (Young's modulus, fracture resistance and elongation percentage) of membranes and wires with and without coating.

The membranes achieved planar and transverse electrical conductivities of $2,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ and $7.9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, respectively, while the wires exhibited planar conductivities of $4.0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

Keywords: Electrospinning, Polypyrrole, Cellulose Acetate, Polycaprolactone, Smart Textiles

Lista de abreviaturas

PCL	Policaprolactona
AC	Acetato de celulose
PPy	Polipirrole
PEO	Óxido de polietileno
PANI	Polianilina
Pth	Politiofeno
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PU	Poliuretano
DBSA	Ácido dodecilbenzenossulfónico
DMAc	Dimetilacetamida
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
SEM	Scanning Electron Microscopy

Símbolos

R	Resistência
I	Corrente
V	Tensão
d	Comprimento do eletrodo
L	Distância entre eletrodos
A	Área
e	Espessura
ρ	Resistividade
σ	Condutividade

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 PROCESSO DE ELECTROFIAÇÃO	1
1.2 TÊXTEIS FUNCIONAIS: PRODUÇÃO DE FIOS E FIBRAS CONDUTORAS.....	2
1.3 POLÍMEROS CONDUTORES.....	4
2 . MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
2.1 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS DE AC E PCL	7
2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA <i>IN SITU</i>	8
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	9
3 . RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO PCL E AC	10
3.2 POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i> DO PY	11
3.2.1 <i>Membranas de PCL/PPy</i>	14
3.2.2 <i>Membranas de AC/PPy</i>	17
3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	19
3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	21
3.5 PRODUÇÃO DE FIOS CONDUTORES DE AC/PPY e PCL/PPY.....	22
3.5.1 <i>Condutividade elétrica</i>	23
3.5.2 <i>Caracterização mecânica dos fios</i>	24
4 . CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	25

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Esquematização de um dispositivo de electrofiação	2
Figura 1.2 - Ilustração de estruturas teciduais	3
Figura 1.3 - Estrutura química do PPy	6
Figura 2.1 - Estrutura química do a) Acetato de Celulose e b) Policaprolactona	7
Figura 2.2 - Dispositivo de electrofiação utilizado neste estudo	8
Figura 3.1 - Imagens SEM das fibras de PCL e correspondente histograma. As imagens SEM situadas á esquerda e direita, correspondem a uma ampliação de x2000 e x5000, respetivamente	10
Figura 3.2 - Imagens SEM das fibras de AC e correspondente histograma. As imagens SEM situadas á esquerda e direita, correspondem a uma ampliação de x2000 e x5000, respetivamente	11
Figura 3.3 - Imagem Macroscópica das membranas antes da polimerização (0 min) e sujeitas a tempos de polimerização de 20, 40 60 e 120 min.....	12
Figura 3.4 - Representação visual da configuração transversal, utilizada para a medição da condutividade eléctrica das membranas	13
Figura 3.5 - Representação visual dos contactos de tinta de carbono projetados nas membranas, e respetivas dimensões	14
Figura 3.6 - Influência do tempo de imersão e a condutividade eléctrica das fibras de PCL/PPy. As imagens A e B correspondem às configurações planar e transversal, respetivamente	15
Figura 3.7 - Imagens SEM de fibras de PCL/PPy polimerizadas in situ submetidas a tempos de imersão em FeCl ₃ (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 1440 min, (d) 7200 min com tempo de polimerização de 45 min	16
Figura 3.8 - Influência do tempo de polimerização e a condutividade eléctrica das fibras de PCL/PPy. As imagens A e B correspondem às configurações planar e transversal, respetivamente	17
Figura 3.9 - Imagem SEM relativa à amostra submetida a um tempo de reação de polimerização de 120 min	17

Figura 3.10 - Influência do tempo de polimerização e a condutividade elétrica das fibras de AC/PPy. As imagens A e B correspondem às configurações planar e transversal, respectivamente	18
Figura 3.11 - Imagem SEM correspondente à amostra sujeita a um tempo de polimerização de 45 min.....	19
Figura 3.12 - Imagem SEM relativa à amostra submetida a um tempo de reação de polimerização de 90 min.....	19
Figura 3.13 - Curva típica tensão-extensão das membranas de AC e AC/PPy (imagem A e B, respectivamente), PCL e PCL/PPy (imagem C e D, respectivamente) obtidas por tensão uniaxial .	20
Figura 3.14 - Espectroscopia Raman de amostras de AC e PCL polimerizadas com PPy.....	22
Figura 3.15 - Imagem macroscópica de um fio de AC/PPy (em baixo) e PCL/PPy (em cima)	23
Figura 3.16 - Imagens SEM de um fio de AC/PPy (esquerda); de PCL/PPy (direita)	24

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Lista das condições mais adequadas para a obtenção de fibras de AC revestidas com PPy através de polimerização oxidativa in situ.....	12
Tabela 3.2 - Lista de condições para o estudo da influência do a) tempo de imersão em FeCl ₃ e a condutividade elétrica das membranas de PCL/PPy; b) tempo de reação de polimerização e a condutividade elétrica das membranas de PCL/PPy; c) tempo de reação e a condutividade elétrica das membranas de AC/PPy.....	12
Tabela 3.3 - Condições de polimerização ótimas e respectivos valores de condutividade elétrica da membrana de PCL/PPy.....	18
Tabela 3.4 - Condições de polimerização ótimas e respectivos valores de condutividade elétrica da membrana de AC/PPy.....	20
Tabela 3.5 - Comparação das propriedades mecânicas das membranas de AC e PCL com e sem revestimento de PPy.....	21
Tabela 3.6 - Atribuições de banda para o espectro Raman do PPy a $\lambda=532$ nm.....	22
Tabela 3.7 - Condições utilizadas no revestimento dos fios de AC/PPy e PCL/PPy e respectivas condutividades elétricas planares.....	24
Tabela 3.8 - Comparação das propriedades mecânicas das membranas de AC e PCL com e sem revestimento de PPy.....	25

Motivação e Objetivos

Os têxteis estão há muito tempo presentes no nosso quotidiano, quer para nos proteger do frio, quer para cobrir as superfícies das nossas casas ou até nos estofos dos assentos dos carros. Têm sido um componente fundamental e transformador ao longo de centenas de anos, sendo considerada uma área interessante para a integração eletrónica.

Os recentes desenvolvimentos nos diversos campos que estão associados aos têxteis, tais como novos processos tecnológicos, tecnologias de informação, materiais e polímeros avançados, têm conduzido a um melhor desenvolvimento dos *Smart Textiles* e suas aplicações. Novas funcionalidades, conforto, aspetos estéticos e aplicações com vista a outras necessidades mais críticas relacionadas com a saúde humana, são alguns dos propósitos que conduziram ao seu estudo e desenvolvimento. [1]

Fibras multifuncionais (com melhores propriedades elétricas, mecânicas e/ou térmicas) já encontraram o seu espaço em várias aplicações como transmissores de energia em sensores de tensão, dispositivos de captura de movimentos, sensores de pressão, e dispositivos fotovoltaicos. [2]

O principal objetivo desta dissertação consistiu na produção de membranas e fios produzidos por eletrofiação de PCL e AC e comparar as suas propriedades elétricas, morfológicas e mecânicas.. Irei estudar o PPy (Polipirrole) como um polímero condutor para revestir as membranas e fibras, devido à sua elevada condutividade, estabilidade e facilidade de preparação, e qual a sua influência nas propriedades elétricas e mecânicas.

1.Introdução

1.1 Processo de Electrofiação

A primeira patente que descreve o funcionamento do processo de electrofiação surgiu em 1934, quando Formalas divulgou um aparelho para a produção de filamentos poliméricos aproveitando as repulsões eletrostáticas entre cargas superficiais. [3]

Em 1964, Taylor desenvolveu estudos fundamentais sobre o processo de formação do jato. A forma cônica observada no processo de electrofiação é atualmente referida por vários investigadores como *Taylor cone*. Mais tarde, com o desenvolvimento científico, nomeadamente ao nível da microscopia, foi possível ter uma melhor percepção da morfologia estrutural das nanofibras. Como tal, o objeto de estudo seria compreender a relação entre as características estruturais das fibras e os parâmetros implementados no processo. [4]

É um processo simples, económico e versátil capaz de produzir nanofibras de forma contínua com diâmetros e áreas superficiais menores que a maioria dos processos convencionais de fiação. [5]

O sistema (ver Fig.1.1.) é constituído por 3 componentes básicos: uma fonte de alta tensão, uma seringa (com uma agulha metálica), e por um coletor metálico. É possível controlar a taxa de solução que é ejetada através da agulha utilizando uma bomba infusora. [6]

Durante o processo, é criado um campo elétrico, por aplicação de uma diferença de potencial entre a agulha metálica e o coletor metálico, induzindo a formação de cargas electroestáticas numa gota de solução proveniente da agulha unida à seringa. A gota irá experienciar dois principais tipos de forças electroestáticas: as repulsões electroestáticas entre as cargas à superfície; e as forças de coulomb exercidas pelo campo elétrico externo. À medida que a intensidade do campo elétrico aumenta, a gota sofre um alongamento formando um cone (*Taylor Cone*) devido à repulsão electroestática entre as cargas induzidas pelo campo elétrico aplicado. Quando as forças elétricas repulsivas superam a tensão superficial da gota de solução, o jato carregado é ejetado a partir do *Taylor Cone*. A fibra formada é acelerada pelo campo elétrico até ao coletor, sofrendo um processo de instabilidade e alongação, isto é, devido à interação das fibras carregadas eletricamente com o campo elétrico, o que resulta numa trajetória aleatória das fibras, depositando-se com orientações aleatórias. Com a alongação e à medida que o solvente evapora, devido à grande área superficial das fibras, o seu diâmetro é significativamente reduzido, desde centenas de micrómetros, a valores tão pequenos como dezenas de nanómetros. As fibras carregadas são atraídas pelo coletor (mantido a potencial zero), onde se depositam com orientação aleatória, criando uma rede de fibras. [7]

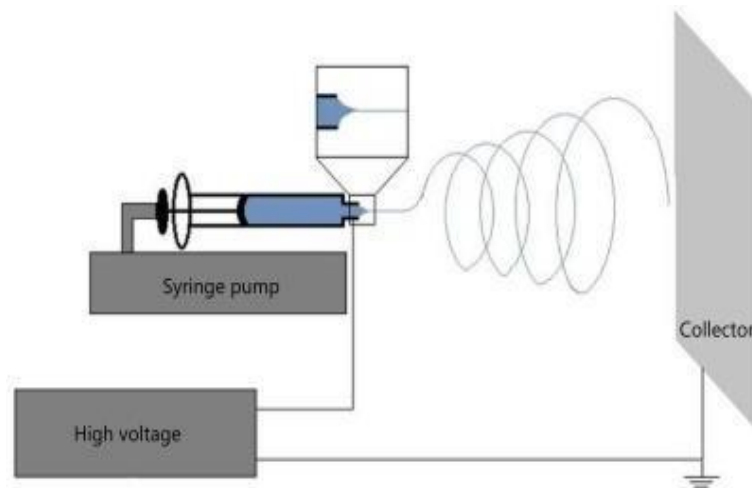


Figura 1.1 - Esquemática de um dispositivo de electrofiiação. [8]

Os parâmetros que controlam o processo de deposição e que influenciam a morfologia das fibras e o processo de electrofiiação de forma geral, podem ser divididos em três tipos: Propriedades da solução (concentração, viscosidade, condutividade e tensão superficial), parâmetros ambientais (temperatura e humidade), parâmetros do processo (taxa de fluxo, voltagem aplicada, distância entre a agulha e coletor, e o diâmetro da agulha). Entre as propriedades da solução, a concentração de polímero é o fator com maior preponderância na estabilização da produção de microfios porque também afeta outras propriedades da solução, como a viscosidade da solução, a tensão superficial e condutividade. O solvente também tem um papel bastante importante porque determina maioritariamente a tensão superficial e a taxa de evaporação. A volatilidade do solvente afeta a morfologia da fibra e a estrutura da membrana. [9][6]

1.2 Têxteis funcionais: produção de fios e fibras condutoras

Em 1850, começaram a ser desenvolvidos estudos científicos acerca de aplicações médicas envolvendo roupa eletrônica como por exemplo em cintos, no entanto só mais tarde, a comunidade científica começou a interessar-se por aplicações em eletrônica vestível. O primeiro computador vestível foi desenvolvido em 1955 por Edward Thorpe e Claude Shannon, não havendo nessa altura qualquer integração entre os sistemas eletrônicos e a roupa do portador. Em 1990, o computador vestível sofreu uma evolução, e as funções eletrônicas começaram a ser integradas mais intimamente em relação ao têxtil. Neste período, as suas aplicações abrangiam desde componentes médicos a transporte de energia, e até mesmo na área militar, segurança, comunicação e eletrônica. [10]

Um têxtil é de forma geral um material suficientemente resistente a tensões de forma a não rasgar com facilidade, com capacidade em recuperar a sua forma original após serem aplicadas tensões de flexão ou compressão. As fibras descontínuas ou sob a forma de filamentos podem

ser torcidas formando um fio, e posteriormente, após serem entrelaçadas ou tecidas, resultam num têxtil, como é demonstrado pela figura 1.2. [11]

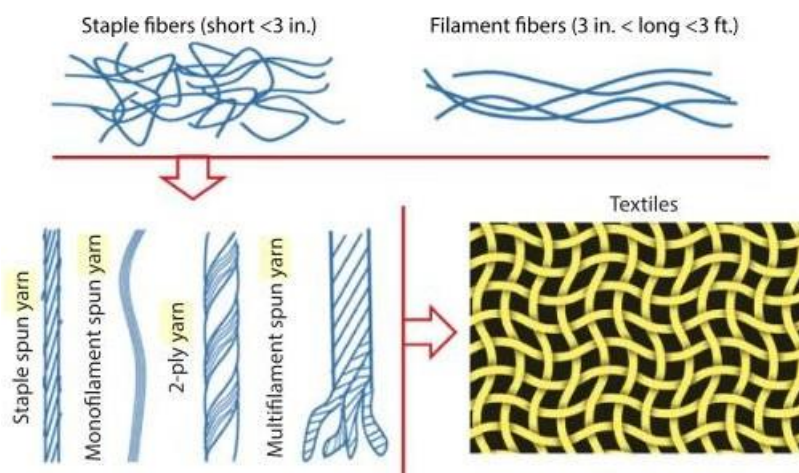


Figura 1.2 - Ilustração de estruturas teciduais. [11]

Os têxteis inteligentes têm a capacidade de sentir, reagir e adaptar-se a estímulos externos integrando funcionalidades na estrutura têxtil. Tanto o estímulo quanto a resposta podem ter origem elétrica, térmica, química, magnética, entre outras. As nanofibras condutoras, nanofibras poliméricas com memória de forma e ainda nanofibras de carbono são alguns dos exemplos de fibras que têm um potencial enorme na indústria têxtil. [12]

Os têxteis inteligentes podem ser obtidos pela combinação de componentes funcionais condutores com têxteis convencionais. Devido à diferença dos componentes condutores, estes podem ser divididos em quatro tipos: têxteis condutores poliméricos, metálicos, à base de carbono e de materiais compósitos. Existem vários métodos de preparação de têxteis condutores, tais como revestimento, impressão, modificação por inserção, polimerização química *in situ*, filtração a vácuo e revestimento por imersão. [13]

O método mais comum para a produção de nanofibras é a electrofiação, tendo sido utilizado por vários investigadores para a aplicação em Smart Textiles. Diversos polímeros como polianilina/óxido de polietileno (PEO), Polipirrole/polietileno, polianilina (PANI) e Polipirrole (PPy), poli(3-hexiltiofeno)/PEO, e nanotubos de PANI/PEO/carbono têm sido utilizados no fabrico de micro e nano fibras para uso em Smart Textiles[11]. Além disso, a técnica de electrofiação também tem sido utilizada para a produção de fibras para aplicação em sensores químicos [14] e transístores de efeito de campo. [15]

Para a funcionalização de fios ou membranas por polimerização química *in situ*, é misturada uma solução contendo o monómero e um oxidante adequado (por exemplo, FeCl_3) enquanto submetidos a agitação constante por determinado período de tempo, dando-se a polimerização oxidativa [16]. O revestimento de diferentes materiais com polímeros condutores, ou seja, PANI, PPy, PTh (Politiofeno) e os seus derivados, é possível por intermédio de uma polimerização química *in situ*. Quando a polimerização começa, certos polímeros depositam-se sob o substrato

têxtil, devido à adsorção das partículas à sua superfície. Por exemplo, no caso do PPy, ocorre uma mudança de cor para preto esverdeado, no substrato e na solução [10]. É um processo apropriado para produção tanto em laboratório como em quantidade mais elevadas. De modo que o têxtil possua maior durabilidade com as sucessivas lavagens, é importante que o PPy tenha alguma afinidade com o substrato têxtil utilizado. [13]

Bashir et al. realizaram um estudo, no qual revestiram um tecido de poliéster (constituído por fibras com 150 mm de comprimento) com PEDOT (Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) através de uma polimerização por fase vapor, utilizando o FeCl_3 como agente oxidante, tendo sido alcançada uma resistência elétrica de aproximadamente 2000 Ω . Os mesmos autores, produziram um fio condutor composto por fibras artificiais de celulose (com 150 mm de comprimento), com resistência elétrica de 6 k Ω , mediante um processo de deposição química oxidativa por fase vapor, removendo as impurezas com acetona e acetato de etilo, antes do enriquecimento com o agente oxidante (FeCl_3). [17]

Haiqing Liu desenvolveu um sensor químico, baseando-se num nanofio constituído por nanofibras orientadas de PANI por electrofiação. Os nanofios de PANI/PEO exibiram individualmente condutividades de 0,5 S/cm quando expostos a NH_3 com uma concentração de 0,5 ppm. [18]

Recentemente, Baptista juntamente com os seus colegas desenvolveram fibras flexíveis, leves, não tóxicas e condutoras à base de celulose utilizando os métodos de electrofiação para a produção das fibras, e polimerização oxidativa *in situ* para a sua funcionalização, utilizando o FeCl_3 como agente oxidante. Neste estudo, foi realizada uma análise detalhada relativamente às concentrações de monómero, tempos de reação de polimerização e concentrações do agente oxidante. Os valores de condutividade verificados para uma membrana revestida com PPy atingiram os 10^{-2} S/cm. [19]

Ebadi et al. produziram nanofibras de Poliuretano (PU) por electrofiação, funcionalizadas com PPy, utilizando FeCl_3 como agente oxidante [20]. O mesmo grupo científico revestiu nanofibras de PU com uma camada de PPy, dopada com p-toluenesulfonato, tendo sido verificada uma condutividade elétrica de, aproximadamente, 276 S/cm. Este conjunto de nanofibras apresentam potencial para serem aplicados em atuadores predestinados para aplicações inteligentes. [21]

1.3 Polímeros Condutores

Nos últimos 30 anos, os polímeros intrinsecamente condutores (ICPs), têm atraído elevado interesse, isto porque têm a vantagem de possuir tanto as propriedades dos metais como as propriedades dos polímeros convencionais como por exemplo, a capacidade de conduzir carga, ótimas propriedades elétricas e ópticas, e ainda apresentarem flexibilidade no processamento e facilidade na sua síntese. [22][23]

Um dos estudos com maior relevância sobre polímeros condutores foi efetuado em 1977, pela observação do significativo aumento da condutividade elétrica quando o poliacetileno foi

oxidado por vapor de iodo, apresentando uma condutividade elétrica 10 milhões de vezes superior.

A descoberta consistiu na conjugação de hidrocarbonetos combinados com halogénios através de um processo de dopagem. Esta pesquisa rendeu a Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa e Alan G. MacDiarmid o prêmio Nobel em 2000. [22][1]

Como o poliacetileno é difícil de sintetizar e instável no ar, iniciou-se a busca por um polímero melhor condutor elétrico. Poli-heterociclicos, desde então, surgiram como uma família de polímeros condutores com boa estabilidade e alta condutância. Esta família contém todos os polímeros condutores geralmente pesquisados: polipirrole, polianilina e politiofenos. [24][22]

Nos polímeros saturados como o polietileno, são formadas 4 ligações covalentes σ . Enquanto o átomo de carbono em polímeros conjugados possui orbitais sp^2p_z (π) que formam 3 ligações σ e as orbitais p_z restantes, ocupam o sistema π . A característica mais comum nos polímeros condutores é a sua conjugação, isto é, a alternância de ligações simples e duplas e, portanto, a síntese de cadeias conjugadas π é fundamental para a ciência e tecnologia dos polímeros condutores. Os portadores de carga são deslocalizados em sistemas conjugados e fornecem o caminho para a mobilidade de carga ao longo da espinha dorsal da cadeia polimérica [25]. As condutividades dos polímeros podem ser aumentadas por dopagem, em que basicamente ocorrem processos de redução ou oxidação. A condutividade do poliacetileno dopado pode chegar aos 10^5 S/cm, que é comparável à condutividade elétrica do cobre ($5,65 \times 10^5$ S/cm). No entanto, o poliacetileno é difícil de sintetizar e é instável ao ar, o que impediu a sua comercialização. Surgiram outros candidatos, e atualmente mais importantes, como o PPy, PANI e PTh's. [26]

Os polímeros condutores podem ser preparados principalmente por dois métodos: síntese química e electropolimerização. O primeiro é realizado pela conexão das ligações C-C dos monómeros, submetendo os polímeros a determinadas condições, como ao aumento da temperatura, prensagem, exposição à luz e catalisadores. A sua principal vantagem é o alto rendimento, no entanto este método produz bastantes impurezas. O último método geralmente envolve a utilização de três elétrodos (elétrodo de referência, contra-elétrodo e de trabalho) numa solução que contém espécies reativas ou monómeros. As vantagens da eletropolimerização são a elevada pureza dos elétrodos, embora o seu rendimento seja mais baixo que pelo método de síntese química. Nesta dissertação, foi escolhida a polimerização oxidativa química *in situ* para a preparação do Polipirrole. [27]

Um dos polímeros condutores mais atraentes e estudados é o PPy (ver Fig.1.3.), tendo em consideração a elevada quantidade de publicações em torno das suas propriedades e aplicações [28][29]. Possui alta condutividade depois de oxidado, é estável ao meio ambiente, e ainda exibe propriedades que respondem a estímulos externos, o que o torna num biomaterial inteligente com um potencial extraordinário. Acima de tudo, e uma vez que este trabalho assenta na utilização de têxteis, é necessário que o material seja biocompatível, tornando o PPy uma excelente opção, já que apresenta boa compatibilidade *in vitro* e *in vivo*, boa estabilidade química, e alta condutividade em condições fisiológicas. A sua síntese é bastante versátil, sendo possível sintetizar grandes quantidades numa ampla variedade de solventes, incluindo água. [22][23]

A condutividade elétrica dos polímeros intrinsecamente condutores pode ser aumentada pela adição de dopantes. Num estudo realizado em 2019, foram produzidas fibras de PPy por electrofiação, efetuando-se em primeiro lugar uma polimerização química usando persulfato de amónio como agente oxidante e ácido dodecilbenzenossulfónico (DBSA) como dopante. As fibras de PPy apresentaram uma secção transversal circular, com um diâmetro de aproximadamente 3 μm e a sua membrana exibiu uma condutividade elétrica com cerca de 0,5 S/cm. [23]

Hoje em dia o PPy é utilizado em inúmeras aplicações, incluindo células de combustível, proteção anti-corrosão, ferramentas microcirúrgicas, biossensores, sistemas de transporte de medicamentos, e como biomaterial em tecidos e sondas neurais e canais de orientação nervosa. [28]

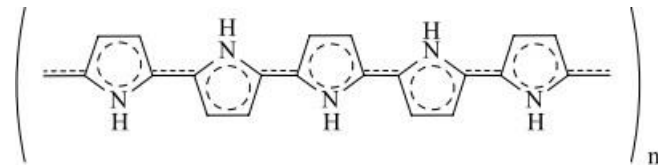


Figura 1.3 - Estrutura química do PPy.

2. Materiais e Métodos

2.1 Produção das membranas de AC e PCL

As membranas de AC e PCL foram produzidas utilizando um sistema convencional de electrofiação com alvo estático.

- **Materiais**

Atualmente, o AC (Fig.2.1 a.) tornou-se num dos polímeros mais produzidos por electrofiação, com uma ampla quantidade de aplicações tais como filtração, curativos e/ou pensos médicos e embalagens de alimentos. Sendo um dos mais importantes ésteres orgânicos derivados da celulose, o principal biopolímero do planeta, o AC resulta da substituição de grupos hidroxilo de cada unidade de glicose por grupos acetila [30].

O PCL é um poliéster alifático, frequentemente utilizado em aplicações biomédicas devido à sua biocompatibilidade, lenta biodegradabilidade, baixo custo, não tóxico e boas propriedades mecânicas [32]. A produção de fibras de PCL por electrofiação é bastante simples, sendo compatível com várias configurações do processo [33].

As nanofibras de AC e PCL apresentam como principais vantagens a sua elevada área de superfície, alta porosidade e baixo peso, o que os torna bastante interessantes para uso em têxteis funcionais. [34]

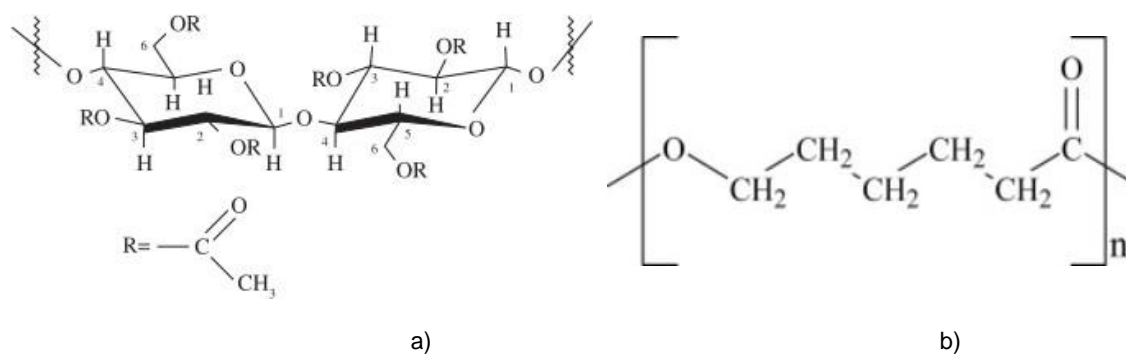


Figura 2.1 - Estrutura química do a) Acetato de Celulose [31] e b) Policaprolactona. [46]

- **Preparação das soluções poliméricas e produção de nanofibras**

Estudos científicos relatam a influência que os sistemas solventes podem ter na morfologia e/ou no tamanho das fibras de acetato de celulose produzidas por electrofiação [35][36]. Concluiu-se que um sistema de solvente misto de acetona e DMAc (Dimetilacetamida) pode tornar mais simples a electrofiação da solução, proporcionando a produção de fibras de AC sem a ocorrência do defeito denominado por pérolas.

Desta forma, para a produção da membrana de AC foi preparada uma solução com concentração de 12% (m/m) solução de AC (Mn ~ 61,000, 40% grupos acetil, Sigma-Aldrich) com

uma mistura de solventes com proporção volúmica 2:1 (Acetona:DMAc). Depois de a solução estar em agitação e completamente homogeneizada, foi carregada uma seringa (B.Braun) de 5 ml de capacidade com um diâmetro interno de 12,2 mm, e agulha de calibre 21" (ITEC, Iberian Technical, Lda., 21G). Para ejetar a solução polimérica a uma taxa controlada (0,2 ml/h) foi utilizada uma bomba infusora (KDS100). De forma a criar um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor utilizou-se uma fonte de alta tensão (Glassman High Voltage Power Supply) com cerca de 20 kV.

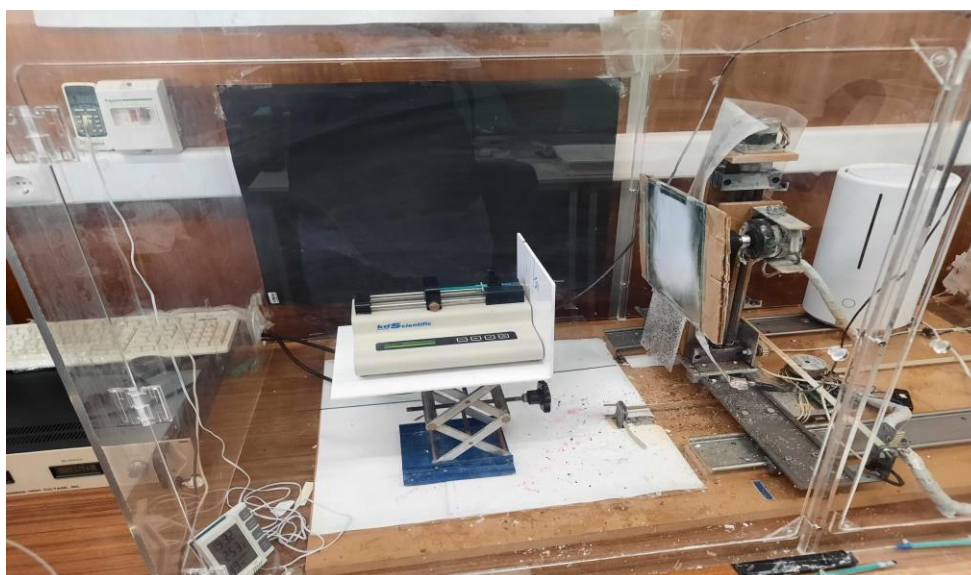


Figura 2.2 – Dispositivo de electrofiação utilizado neste estudo.

Relativamente à membrana de PCL, esta foi preparada com uma concentração de 13% (w/w) solução de PCL ($M_n \sim 80,000$, Sigma-Aldrich) com uma mistura de solvente com proporção volúmica 3:1 (DCM (diclorometano):DMF (Dimetilformamida)). Tal como na produção da membrana de AC, foi usada uma seringa com 5 ml de capacidade com um diâmetro interno de 12,2 mm, e uma agulha de calibre 21". Para a ejeção da solução foi empregue uma taxa controlada de 0,8 ml/h. Neste caso a tensão imposta foi de 15 kV.

Em ambas as produções, a distância entre a ponta da agulha e o coletor foi de 15 cm. A humidade e a temperatura mantiveram-se aproximadamente a 50% e 22°C, respetivamente.

2.2 Funcionalização das membranas: polimerização oxidativa *in situ*

As membranas de forma rectângular (3,0x2,0 cm) foram imersas durante determinado tempo, a 100 rotações por minuto (rpm) numa solução impregnante de oxidante de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, grau de reagente $\geq 98\%$) - 0,135 g em 10 ml de água. Em seguida, a solução de monómero foi adicionada lentamente à solução anterior - 69 μL de pirrole em 10 ml de água (Sigma Aldrich, grau de reagente $\geq 98\%$). A razão molar considerada de oxidante/monómero foi de 2:1. Foram estudadas diferentes espessuras de amostra, tempos de reação de polimerização (0, 20, 40, 60, 120 min) para o PCL e (0, 20, 45, 60, 75, 90 min) para o AC e tempos de impregnação da membrana em $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (10, 30, 1440, 7200 min) para o PCL, sendo que para as membranas de AC foi utilizado

um tempo de imersão de 10 min para todas as amostras. Após a polimerização, as membranas foram lavadas com água e etanol, a fim de remover quaisquer subprodutos ou resíduos que não reagiram durante a polimerização. As amostras foram deixadas a secar á temperatura ambiente.

2.3 Métodos de Caracterização

As membranas produzidas no decorrer deste estudo foram analisadas antes e depois de funcionalizadas através de SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Foi utilizado um equipamento Zeiss, modelo DSM963. Uma vez que as membranas observadas não eram condutoras de corrente elétrica, foi necessário proceder-se à deposição de uma camada fina de ouro sobre as mesmas durante um período de 30 segundos, com uma taxa de deposição de $\text{\AA}/\text{s}$. Durante a observação das amostras, foi aplicada uma tensão para acelerar o feixe de elétrões de 5 kV.

Para cada lote de amostras, a espessura foi medida 5 vezes, utilizando um micrómetro.

A caracterização mecânica das membranas foi realizada usando um sistema de testes mecânicos comercial (Rheometric Scientific, Minimat Firmware 3.1). Para cada lote de amostras foram testadas pelo menos 10 réplicas (12% (m/m)) de forma a obter valores médios de resistência à tração, módulo de Young e alongação. A taxa de deformação aplicada foi de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, á temperatura ambiente.

Foi utilizado o Espectrofotómetro Confocal Raman (Witec Alpha 300 RAS), com um laser com comprimento de onda (λ) de 532 nm e 4,15 mW de potência para analisar a composição química da superfície da membrana com e sem revestimento. As condutividades elétricas das membranas funcionalizadas foram determinadas a partir das curvas corrente-tensão obtidas utilizando diferentes configurações: transversal e planar. Todas as medições elétricas foram repetidas três vezes para cada amostra. Para as medições planares, utilizaram-se máscaras de acetato para projetar contactos de tinta de carbono na amostra (3 mm de distância entre si).

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização morfológica do PCL e AC

Para a produção das fibras de AC e PCL, foram utilizadas as condições ótimas encontradas na literatura, mencionadas no capítulo anterior [37]. A análise SEM foi realizada de modo a caracterizar morfológicamente as membranas produzidas por electrofiação. As figuras 3.1 e 3.2 mostram as imagens SEM e os correspondentes histogramas para análise da distribuição dos diâmetros e determinação do diâmetro médio das fibras de PCL e AC, respetivamente.

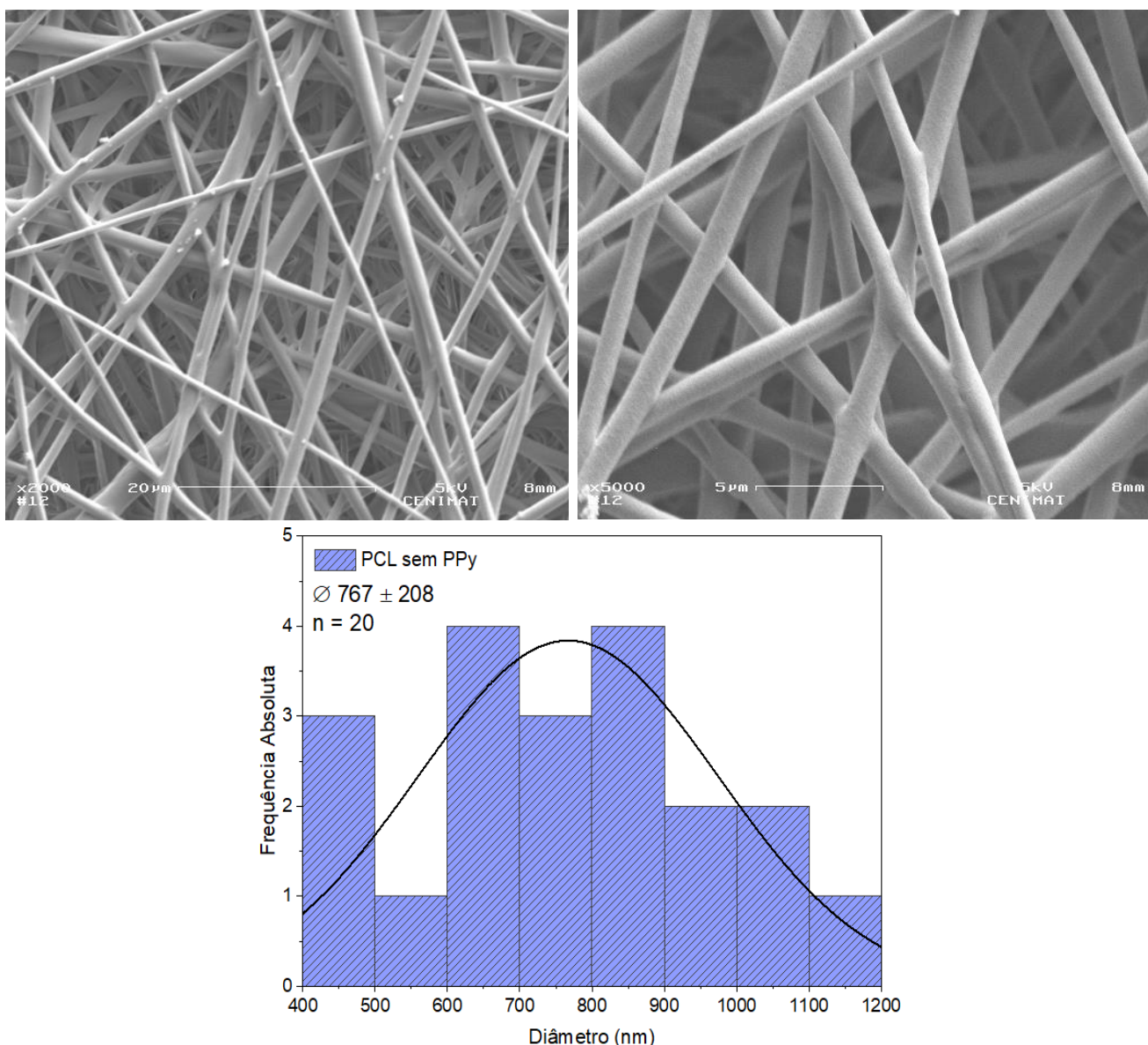


Figura 3.1 - Imagens SEM das fibras de PCL e correspondente histograma. As imagens SEM situadas á esquerda e direita, correspondem a uma ampliação de x2000 e x5000, respetivamente.

É possível visualizar pelas imagens SEM, uma orientação aleatória das fibras, com uma distribuição de diâmetros das fibras relativamente elevada, em ambos os polímeros. Os diâmetros das

fibras foram medidos a partir de imagens SEM usando um software de processamento de imagem (ImageJ, versão 1.53k, National Institutes of Health).

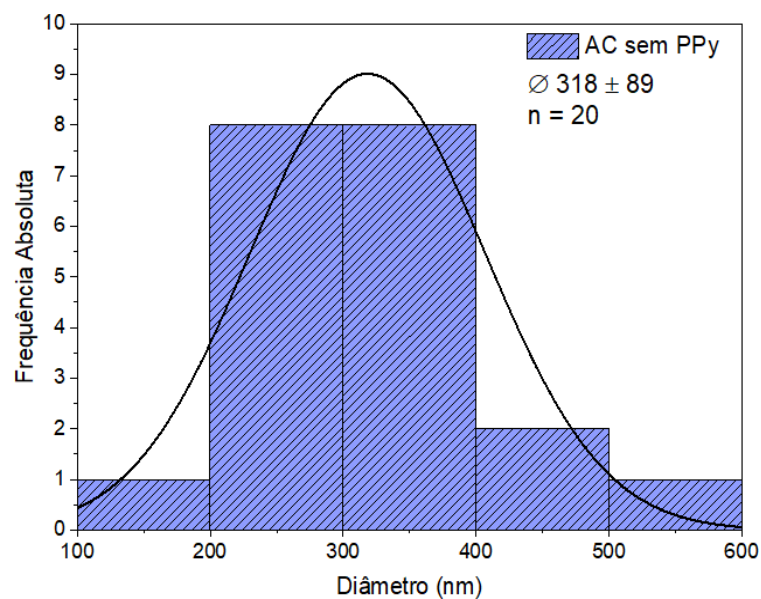
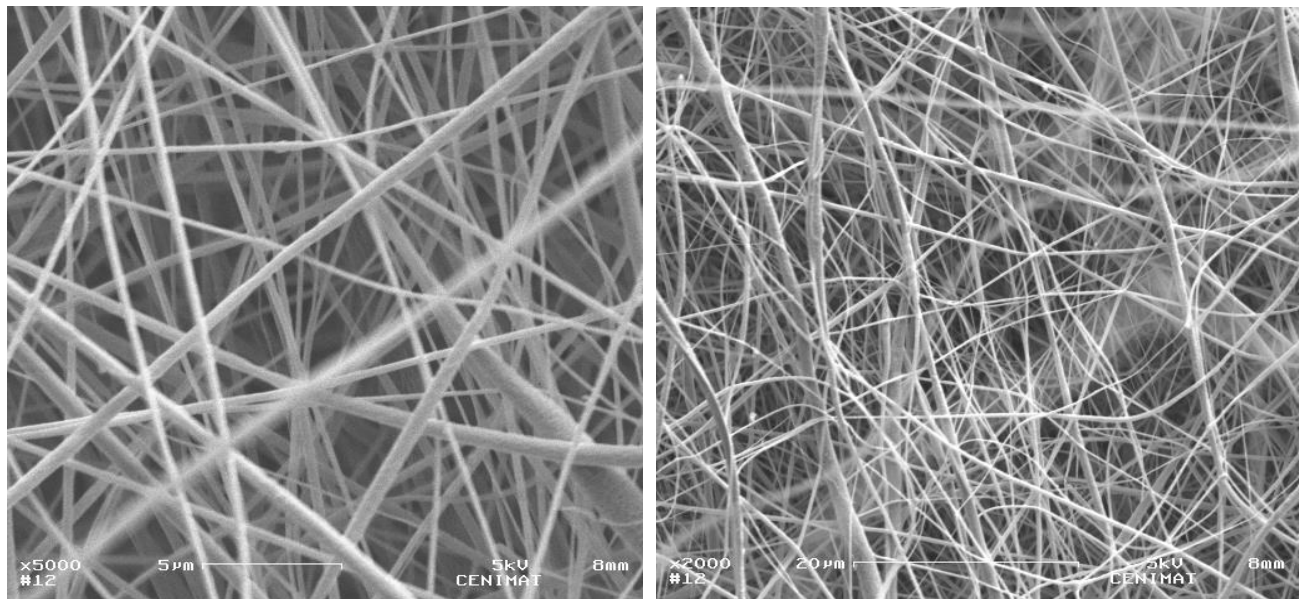


Figura 3.2 - Imagens SEM das fibras de AC e correspondente histograma. As imagens SEM situadas à esquerda e direita, correspondem a uma ampliação de x2000 e x5000, respectivamente.

As fibras de PCL e AC apresentaram um diâmetro médio de 767 ± 208 nm e 318 ± 89 nm, respectivamente.

3.2 Polimerização *in situ* do Py

A funcionalização das fibras de AC e PCL com PPy pode ser realizada através de dois métodos diferentes: polimerização *in situ* por fase vapor, ou por polimerização *in situ* em fase líquida [38]. Baptista et al estudaram a funcionalização das fibras de acetato de celulose com PPy usando ambos os métodos [37][19]. Para este trabalho foi selecionado o método de polimerização *in situ* em fase líquida para o revestimento das membranas. Durante a polimerização oxidativa do

pirrol, a cor das membranas de AC e PCL transitou de branco para preto em minutos, o que assegurou a formação do PPy, como é possível observar pela figura 3.3.

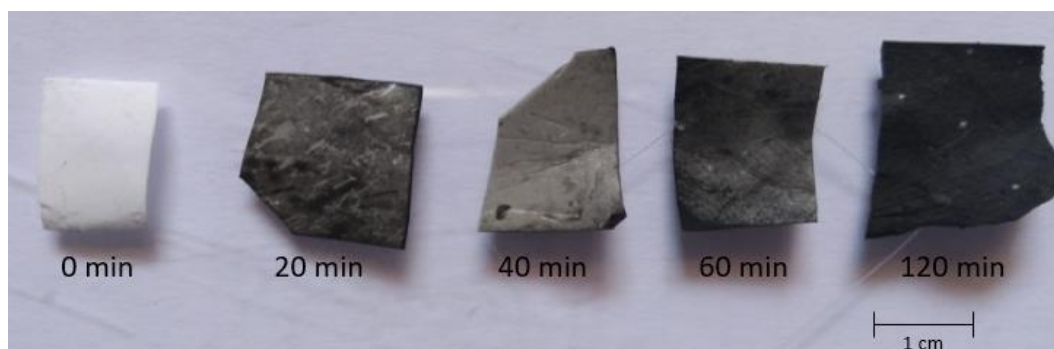


Figura 3.3 - Imagem Macroscópica das membranas antes da polimerização (0 min) e sujeitas a tempos de polimerização de 20, 40 60 e 120 min.

Assim, foi realizado um estudo mais detalhado acerca deste método e as condições mais adequadas para a obtenção de fibras de AC e PCL revestidas com PPy.

Na tabela 3.1, estão listadas as condições testadas. Posteriormente, as amostras de AC e de PCL foram caracterizadas elétrica e morfologicamente de modo a identificar e selecionar as condições ótimas para a obtenção de fibras condutoras com um revestimento uniforme.

Tabela 3.1. - Lista de condições para o estudo da influência do a) tempo de imersão em FeCl_3 e a condutividade elétrica das membranas de PCL/PPy; b) tempo de reação de polimerização e a condutividade elétrica das membranas de PCL/PPy; c) tempo de reação e a condutividade elétrica das membranas de AC/PPy

a)		b)	
PCL/PPy		PCL/PPy	
Tempo de imersão em FeCl_3 (min)	Tempo de reação (min)	Tempo de imersão em FeCl_3 (min)	Tempo de reação (min)
10	45	30	20
30	45	30	40
1440	45	30	60
7200	45	30	120

c)	
AC/PPy	
Tempo de imersão em FeCl_3 (min)	Tempo de reação (min)
10	20
10	45
10	60
10	75
10	90

Para este estudo, foram mantidos os valores de concentração de Py e a razão oxidante/monómero constantes de 0,05 M e 2, respetivamente, presentes na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Lista das condições mais adequadas para a obtenção de fibras de AC revestidas com PPy através de polimerização oxidativa in situ. [17]

Concentração de Py [M]	Razão Oxidante/Monómero	Tempo de reação [min]
0,05	2	30

Após o revestimento das membranas com PPy, procedeu-se à medição da condutividade elétrica das amostras. Para compreender e quantificar a variação da resistência elétrica numa amostra, a seguinte fórmula (1) é apresentada:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

Onde R exprime a resistência elétrica (Ω), ρ a resistividade ($\Omega.cm$), l o comprimento da amostra (cm), e A representa a área da amostra em cm^2 .

Foram empregues duas configurações para a medição das condutividades: transversal e planar. Na configuração transversal, a condutividade é medida ao longo da espessura da amostra, enquanto que pela configuração planar, a condutividade é determinada à superfície. De forma a compreender melhor como a condutividade é calculada, é preciso ter em conta fórmula (2). A curva característica de corrente-tensão (curva I-V), indica-nos a relação entre a corrente que flui por um dispositivo eletrónico e a tensão aplicada aos terminais. A partir desta é possível obter a resistência, através do cálculo do declive da reta. A condutividade elétrica (σ) é descrita como o inverso da resistividade elétrica, dada em $S.cm^{-1}$, portanto:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R.A} \quad (2)$$

O cálculo de L/A não se efectua da mesma maneira nas duas configurações. No estudo da condutividade com configuração transversal, L representa a espessura do têxtil, e A a área da secção medida à superfície (em que d representa o comprimento do elétrodo e l a sua largura).

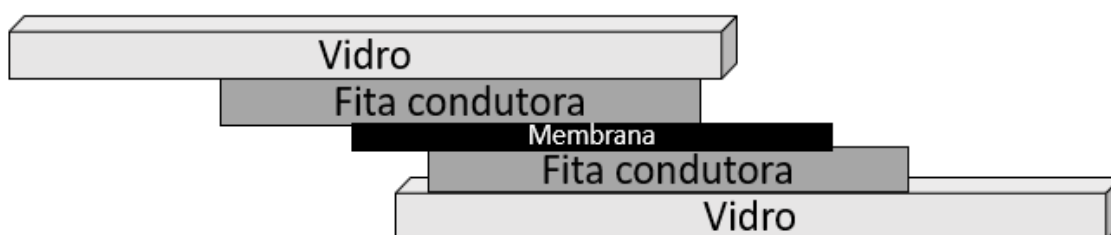


Figura 3.4 – Representação visual da configuração transversal, utilizada para a medição da condutividade elétrica das membranas.

Na configuração planar, L representa a distância utilizada entre elétrodos (3 mm), sendo a área (A) dada pela multiplicação da espessura (e) com o comprimento do elétrodo (d).

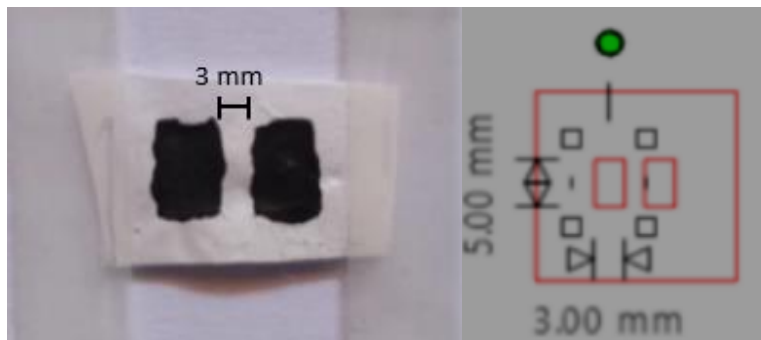


Figura 3.5 – Representação visual dos contactos de tinta de carbono projetados nas membranas, e respetivas dimensões.

As condutividades transversais e planares são dadas pelas equações (2.1) e (2.2), respetivamente.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R.A} = \frac{L}{R(L.d)} \quad (2.1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R.A} = \frac{L}{R(e.d)} \quad (2.2)$$

3.2.1 Membranas de PCL/PPy

Primeiro estudou-se a influência do tempo de imersão da membrana em agente oxidante (FeCl_3) na sua condutividade. Mantendo constante o tempo de polimerização (45 min), é possível observar pela figura 3.6, que um aumento do tempo de imersão da membrana, resulta num aumento da condutividade elétrica.

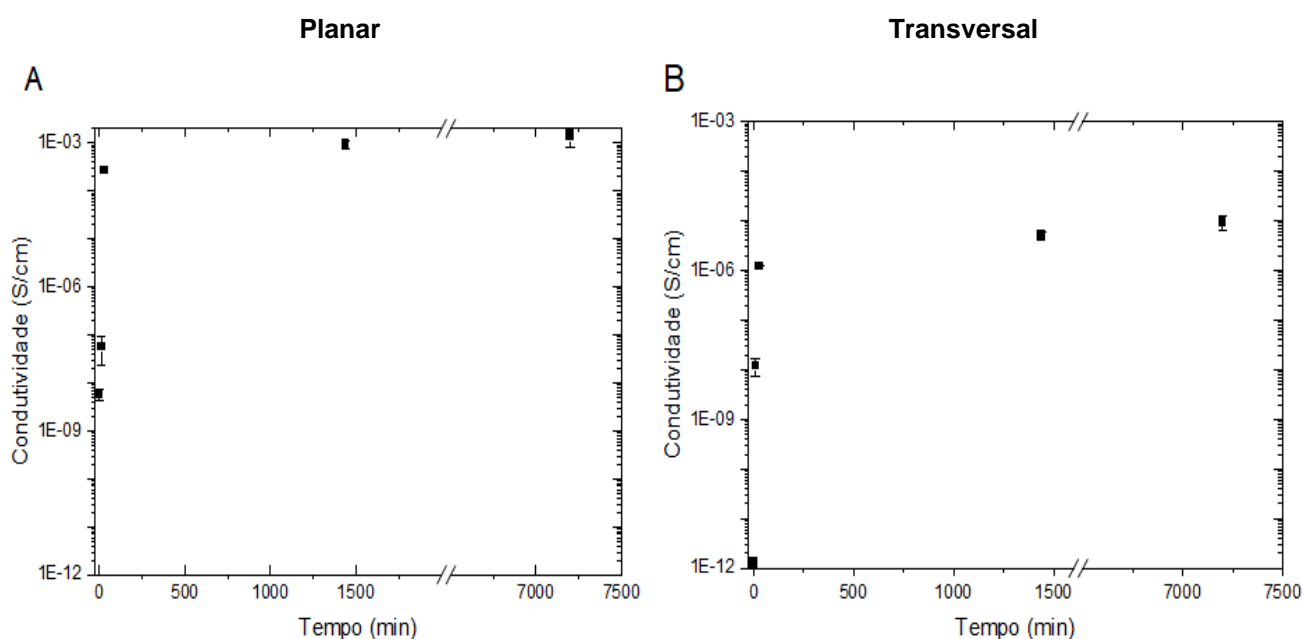


Figura 3.6 - Influência do tempo de imersão e a condutividade elétrica das fibras de PCL/PPy. As imagens A e B correspondem às configurações planar e transversal, respetivamente.

Os valores de condutividade planar, mostraram ser superiores relativamente à transversal (ao longo da espessura). Isto acontece porque o revestimento à superfície acontece muito mais rapidamente do que através da espessura da membrana, pois neste último caso é necessário que tanto o FeCl_3 como o PPy penetrem ao longo da espessura da amostra, o que leva a uma menor existência de pontos de contacto entre as fibras revestidas de PPy. Quanto maior o tempo de imersão em FeCl_3 , maior será a quantidade de agente oxidante ao longo da espessura da amostra, no qual a polimerização ocorrerá mais facilmente, aumentando a condutividade transversal. Consequentemente, a espessura da membrana influencia de forma bastante significativa a impregnação do agente oxidante.

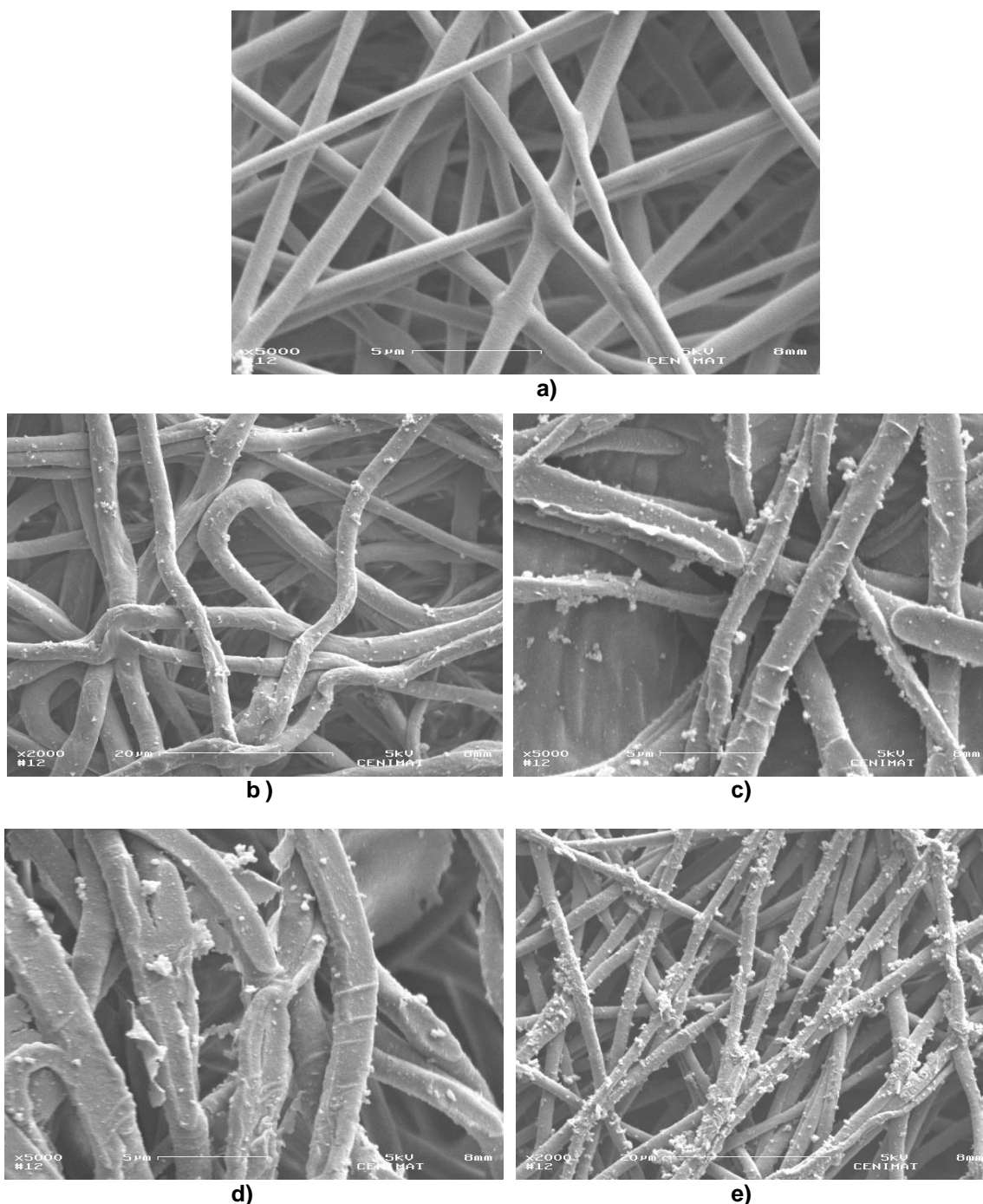


Figura 3.7 – Imagens SEM de fibras de PCL/PPy polimerizadas in situ submetidas a tempos de imersão em FeCl_3 (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 1440 min, (e) 7200 min com tempo de polimerização de 45 min.

A morfologia das fibras de PCL/PPy para os diferentes tempos de impregnação foi avaliada através de imagens SEM, que estão apresentadas na figura 3.7.

Um tempo de imersão de 10 min mostrou ser insuficiente, visto que as fibras não exibem um revestimento uniforme de PPy, o que pode explicar a sua baixa condutividade elétrica, na ordem dos 10^{-8} S/cm. Com um tempo de imersão de 30 min, a condutividade da membrana aumentou consideravelmente, sendo possível verificar pela imagem (b) que as fibras demonstram um revestimento mais contínuo.

Foi ainda analisada a influência do tempo de reação de polimerização e a condutividade da membrana de PCL, mantendo constante um tempo de imersão de 30 min. Os gráficos condutividade VS tempo em ambas as configurações estão presentes na figura 3.8.

No gráfico pertencente à configuração planar, é possível constatar que a condutividade elétrica aumenta ao longo do tempo de polimerização, com exceção da amostra submetida a 40 minutos de reação de polimerização, verificando-se uma diminuição da sua condutividade relativamente à amostra sujeita a um tempo de 20 minutos.

Este resultado levou a uma análise macroscópica da membrana sujeita a um tempo de polimerização de 20 min, tendo sido verificada pouca homogeneidade em relação à cor (zonas mais escuras que outras), e estando esta relacionada com a condutividade, pode-se inferir que a superfície da membrana exibe uma condutividade pouco uniforme. As dimensões dos contactos projetados com tinta de carbono também podem ter influenciado os valores elevados de condutividade elétrica.

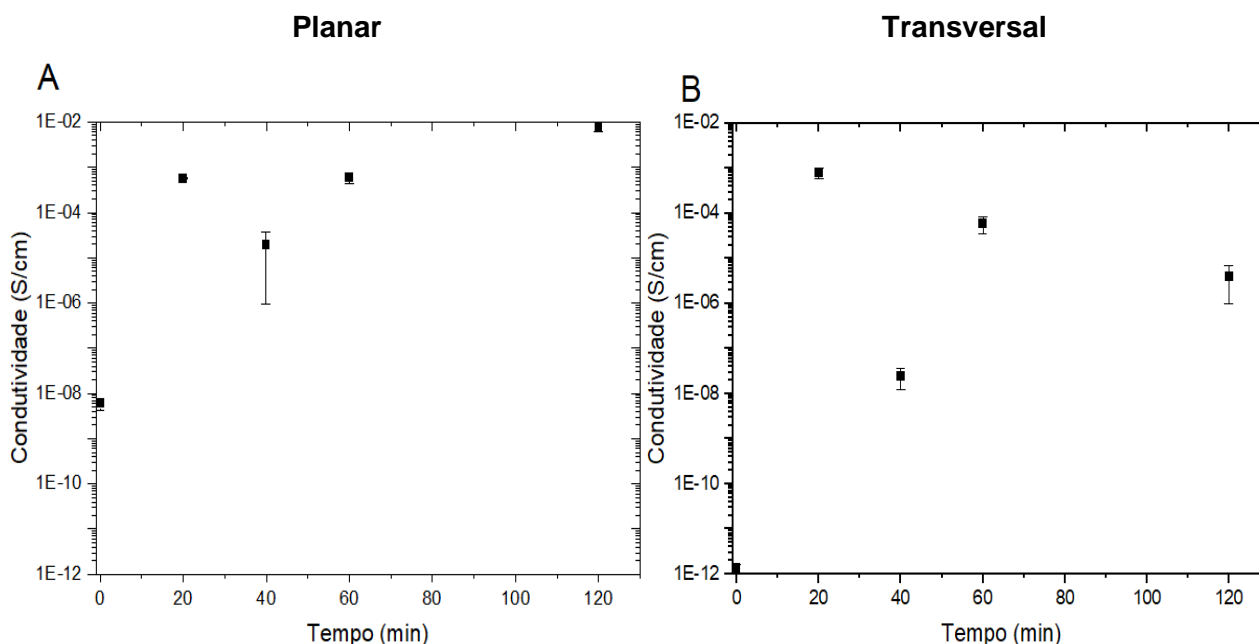


Figura 3.8 – Influência do tempo de polimerização e a condutividade elétrica das fibras de PCL/PPy. As imagens A e B correspondem às configurações planar e transversal, respetivamente.

A membrana submetida a um tempo de reação de 120 min exibiu uma baixa condutividade elétrica na direção transversal da amostra, diminuindo cerca de 3 ordens de grandeza em relação à condutividade à superfície, que atingiu um valor assinalável de $8,0 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹. Isto pode dever-se à

maior densidade de fibras, que dificultou a impregnação do agente oxidante e a sua polimerização na direção da espessura da membrana, o que explica a quantidade significativa de aglomerados à superfície como se pode visualizar pela imagem SEM da figura 3.6.

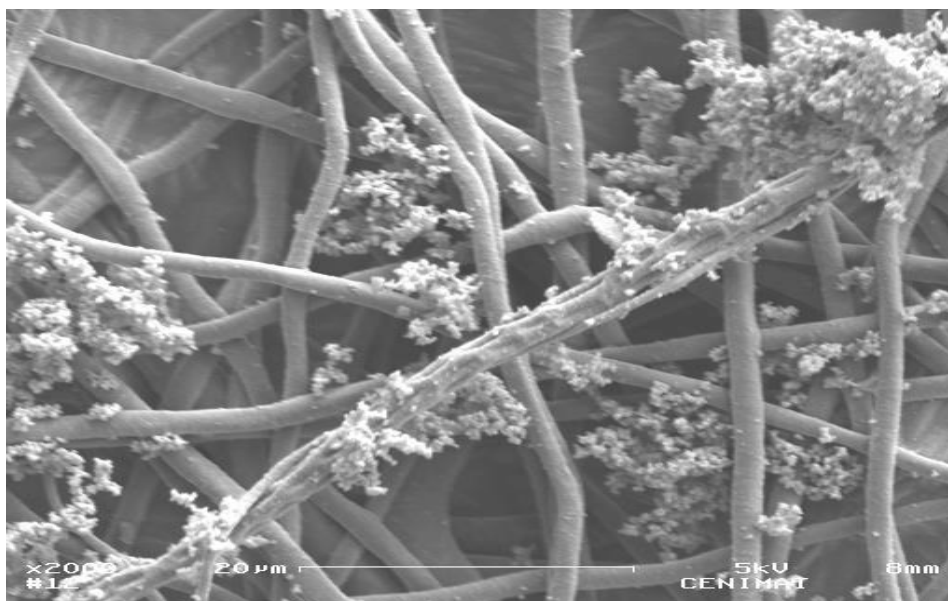


Figura 3.9 – Imagem SEM correspondente à amostra submetida a um tempo de reação de 120 min.

Na tabela 3.3 são apresentadas as condições de polimerização ótimas tendo em conta a condutividade elétrica e a economia em termos de tempo. A membrana sujeita a um tempo de polimerização de 60 min foi a que apresentou resultados mais consistentes de condutividade elétrica em ambas as configurações, sendo que também foi a que exibiu um revestimento mais uniforme.

Tabela 3.3 – Condições de polimerização ótimas e respetivos valores de condutividade elétrica da membrana de PCL/PPy

Amostra	Tempo de polimerização (min)	Tempo de imersão (min)	Condutividade Planar (S.cm ⁻¹)	Condutividade Transversal (S.cm ⁻¹)
PCL/PPy	60	30	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(5,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
PCL	-	-	$(5,9 \pm 1,7) \times 10^{-9}$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-12}$

É possível verificar que o valor de condutividade planar é superior em relação ao valor de condutividade transversal, que é explicado pela ocorrência de um revestimento mais rápido e fácil à superfície da membrana..

3.2.2 Membranas de AC/PPy

Foi testada a influência do tempo de reação de polimerização na condutividade elétrica das membranas de AC/PPy. As amostras foram imersas na solução de FeCl₃ durante 10 min.

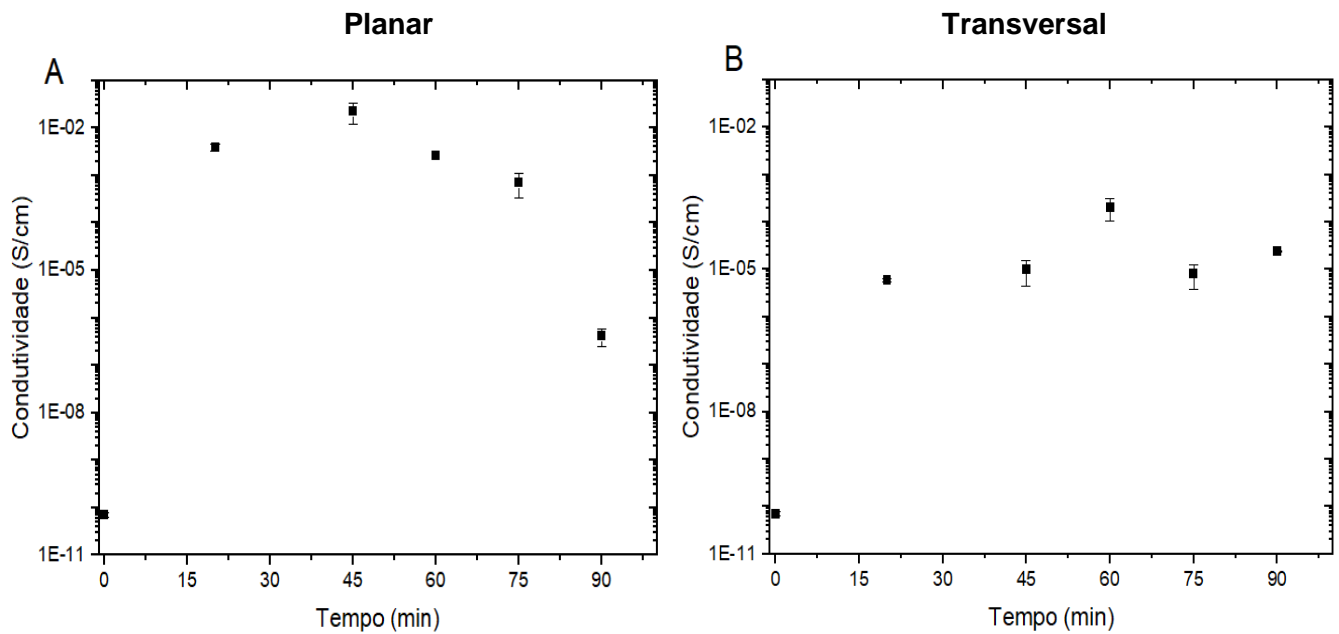


Figura 3.10 - Influência do tempo de polimerização e a condutividade elétrica das fibras de AC/PPy. As imagens A e B correspondem às configurações planar e transversal, respetivamente.

Pelos gráficos da figura 3.10, é possível observar que os valores de condutividade à superfície são maioritariamente superiores relativamente aos valores de condutividade medidos através da espessura da membrana, com exceção da amostra sujeita a um tempo de polimerização de 90 min, que exibiu uma condutividade planar na ordem de grandeza dos 10^{-7} S/cm. A amostra submetida a um tempo de polimerização de 45 min foi a que exibiu uma condutividade elétrica mais elevada, cerca de $2,3 \times 10^{-2}$ S/cm. Os valores de condutividade ao longo da espessura da amostra não apresentaram muitas diferenças entre si.

A imagem apresentada na figura 3.11, mostra um revestimento sólido e contínuo das fibras com a presença de alguns aglomerados de PPy, tendo exibido valor mais alto de condutividade deste estudo, $2,3 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹.

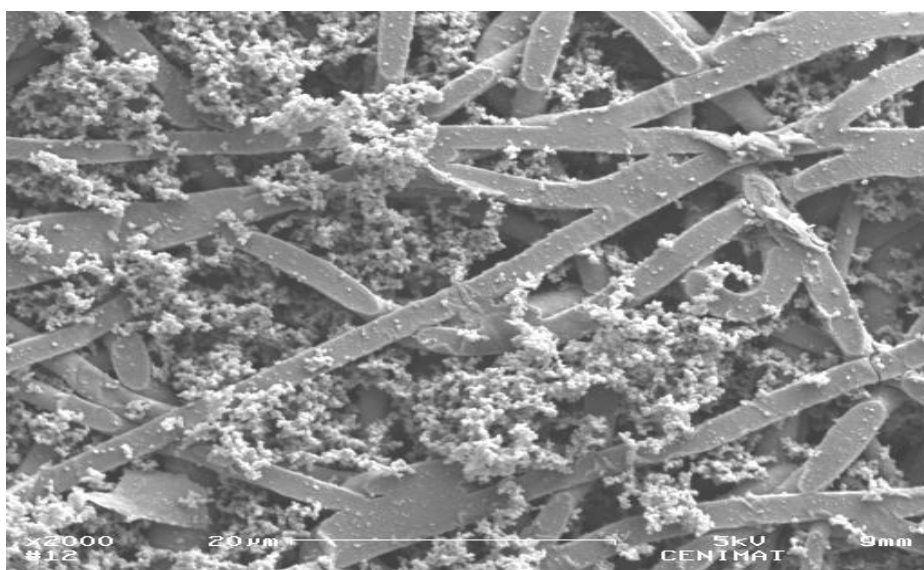


Figura 3.11 – Imagem SEM correspondente à amostra sujeita a um tempo de polimerização de 45 min.

Na imagem SEM presente na figura 3.12, que corresponde a amostra exposta a um tempo de reação de 90 min, é possível observar que a estrutura fibrosa original das fibras não é preservada devido à agregação de partículas de PPy, o que pode explicar a baixa condutividade elétrica. [19]

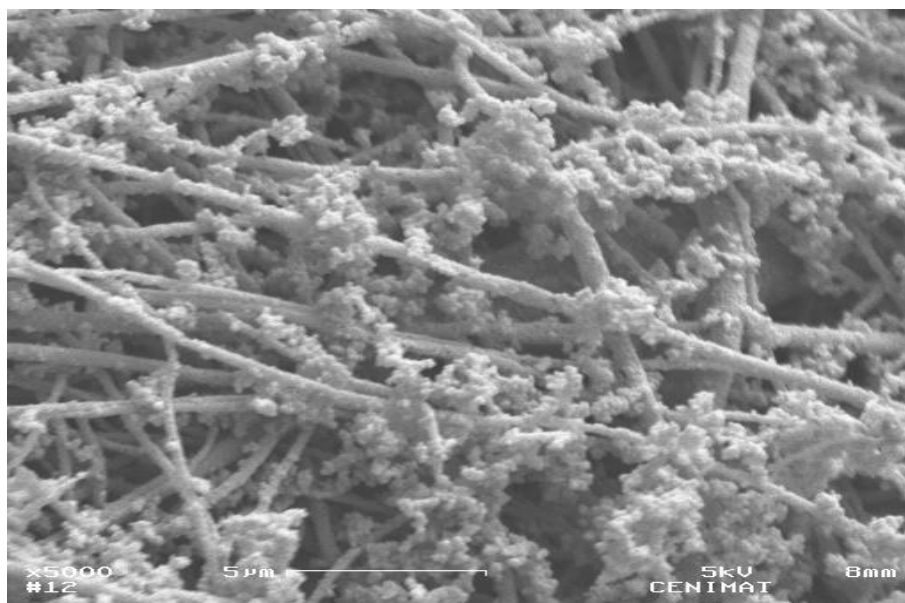


Figura 3.12 – Imagem SEM relativa à amostra submetida a um tempo de reação de polimerização de 90 min.

As condições de polimerização ótimas estão listadas na tabela 3.4 para a membrana de AC/PPy. Considerando o tempo de reação de polimerização e de imersão (contabilizando um total de 30 min) apresentou um valor de condutividade elétrica planar significativo.

Tabela 3.4 – Condições de polimerização ótimas e respectivos valores de condutividade elétrica da membrana de AC/PPy

Amostra	Tempo de polimerização (min)	Tempo de imersão (min)	Condutividade Planar (S.cm ⁻¹)	Condutividade Transversal (S.cm ⁻¹)
AC/PPy	20	10	$(3,9 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	$(5,9 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
AC	-	-	$(7,1 \pm 0,8) \times 10^{-11}$	-

3.3 Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas das fibras não-tecidas, são de forma geral piores quando comparadas com as fibras têxteis e filmes feitos do mesmo polímero. Isto é devido ao facto de as moléculas do polímero não estarem totalmente alinhadas durante o alongamento causado no processo de electrofiação, bem como às reduzidas interações entre as moléculas do polímero presentes nas nanofibras. [40]

Desta forma foram efetuados ensaios de tração para avaliar as propriedades mecânicas das fibras produzidas, como o módulo de Young, a resistência à tração e alongação à fratura. Na figura

3.13 são apresentadas curvas típicas de tensão-extensão de membranas de AC e PCL sem e com revestimento de PPy (foram testadas apenas as amostras sujeitas às condições presentes nas tabelas 3.4 e 3.3).

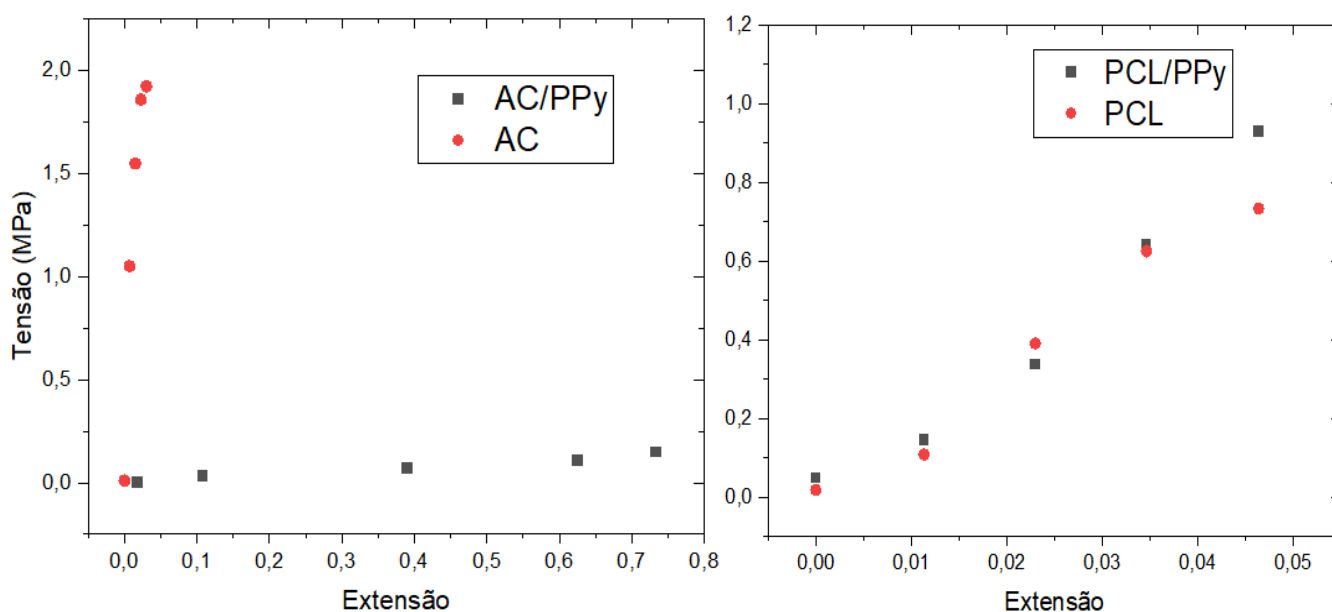


Figura 3.13 – Curva típica tensão-extensão das membranas de AC e PCL antes e após o revestimento com PPy, obtidas por tensão uniaxial.

As propriedades mecânicas das membranas de AC/PPy e PCL/PPy são apresentadas na tabela 3.5, juntamente com as membranas sem revestimento.

Tabela 3.5 – Comparação das propriedades mecânicas das membranas de AC e PCL com e sem revestimento de PPy

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Elongação à fratura (%)
Membrana de AC/PPy	55,7 ± 28,5	3,5 ± 1,6	8,5 ± 3,1
Membrana não tecida de AC	45,3 ± 14,4	1,5 ± 0,2	4,2 ± 1,3
Membrana de PCL/PPy	14,1 ± 5,9	3,0 ± 1,4	414,3 ± 72,6
Membrana não tecida de PCL	7,16 ± 3,4	5,9 ± 2,2	1603,0 ± 539,8

O aumento do módulo de Young, bem como da resistência à tração e alongação da membrana de AC/PPy comparativamente à membrana original pode ser atribuído a um maior emaranhamento das fibras. [38]

Relativamente à membrana de PCL, o elevado valor de alongação à fratura de 1603% confirmou a sua natureza elástica. Notou-se um aumento do módulo de Young, no entanto a resistência à tração e a sua alongação sofreram uma diminuição. Estas diferenças poderão estar associadas à natureza rígida das nanopartículas de PPy. [16]

3.4 Espectroscopia Raman

Foram efetuadas análises Raman, de forma a determinar a composição química das membranas. Os picos presentes na figura 3.11, representam ligações químicas. Foi utilizado um laser com comprimento de onda de 532 nm e potência de 4,15 mW para a identificação de ligações específicas presentes na estrutura química das membranas.

A figura 3.14 descreve as espécies químicas presentes nas membranas revestidas com PPy. Estão representados 5 espectros diferentes: o do PPy, e 2 de cada membrana sem e com revestimento. É possível observar picos nas membranas revestidas que pertencem tanto à membrana antes da polimerização como ao polímero, confirmando a presença do mesmo na membrana.

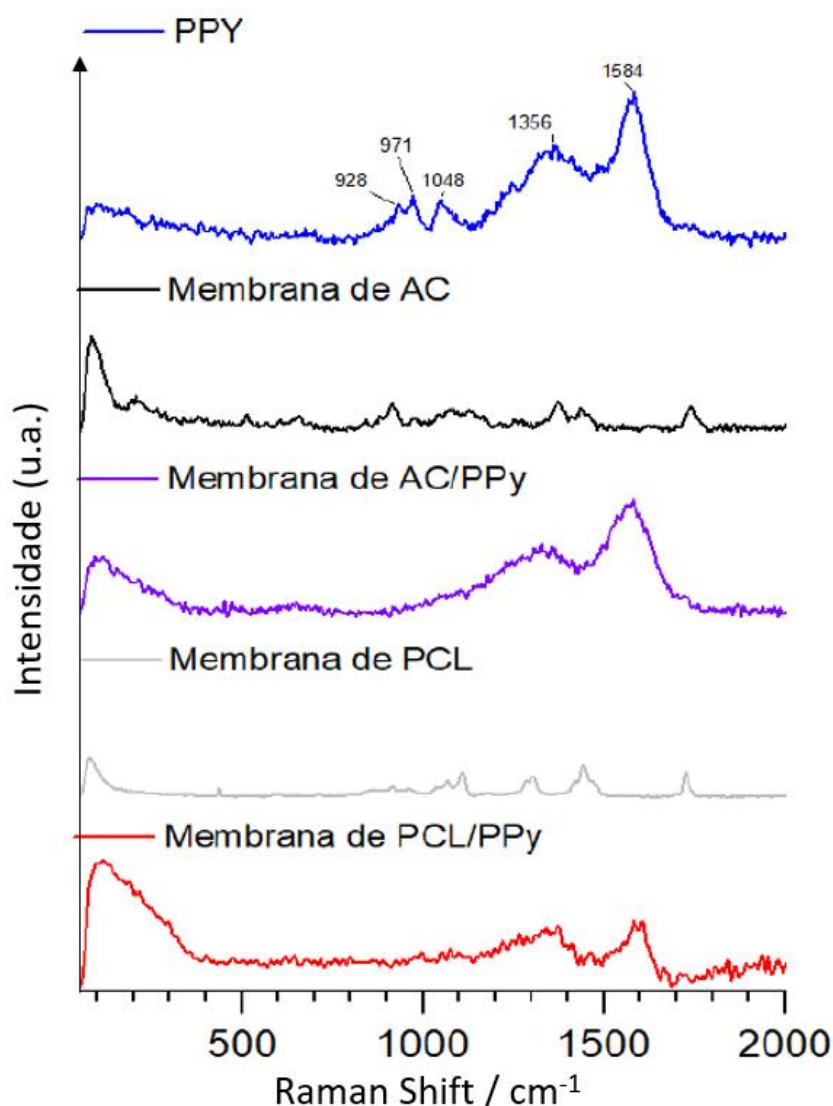


Figura 3.14 – Espectroscopia Raman de amostras de AC e PCL polimerizadas com PPy.

Os picos destacados no gráfico estão identificados e descritos na tabela 3.6. A altura e a largura dos picos, representam respetivamente, a concentração relativa presente e a desordem estrutural cristalina. A largura dos picos é maior nas membranas que possuem o revestimento com PPy, devido ao facto de ser um material amorfo.

Tabela 3.6 – Atribuições de banda para o espectro Raman do PPy a $\lambda=532$ nm

RAMAN SHIFT (CM ⁻¹)	DESCRIÇÃO
928	Espécies bipolares
971	Espécies polares
1048	Deformação no plano C-H
1356	Alongamento do anel
1584	Alongamento da ligação C=C

Embora não se consiga visualizar todos os picos, tais como, a deformação das ligações C- H, a deformação do anel ou da ligação N-H, que normalmente aparece a 1260-1270 cm⁻¹, é possível identificar os picos principais, nomeadamente o alongamento da ligação C=C, juntamente com toda a sua cadeia, representativa do estado de oxidação-redução do PPy, e a inclinação presente a 1600-1700 cm⁻¹ que está associada à oxidação do PPy. [41]

3.5 Produção de fios condutores de AC/PPy e PCL/PPy

Os fios foram preparados a partir das membranas antes destas serem polimerizadas, com dimensões 2x5 cm aproximadamente, aplicando primeiro uma torção a partir dos vértices da membrana para proporcionar uma certa coesão entre as fibras, tendo sido contabilizadas 5 voltas, e posteriormente enroladas a partir das duas pontas em sentidos opostos até a obtenção de um fio. De forma a tornar os fios de AC e PCL condutores, tal como para o revestimento das membranas, procedeu-se a uma polimerização oxidativa *in situ*. Foram aplicadas as condições apresentadas nas tabelas 3.4.e 3.3. A concentração de Py (0,5 M) e razão oxidante/monómero (2) mantiveram-se constantes.

Algumas zonas do fio não se encontram completamente revestidas. Podendo concluir-se que um tempo de polimerização de 20 min será insuficiente para o revestimento dos fios de AC/PPy.



Figura 3.15 – Imagem macroscópica de um fio de AC/PPy (em baixo) e PCL/PPy (em cima)

Na figura 3.15, é possível observar uma cor mais escura no fio de PCL/PPy em relação ao fio de AC/PPy, estando em concordância com o valor superior de condutividade elétrica do fio de PCL/PPy.

3.5.1 Condutividade elétrica

Após a polimerização, procedeu-se à medição da condutividade elétrica planar dos fios. Utilizando a equação 2, apresentada no subcapítulo 3.2, na qual L representa a distância entre os dois elétrodos e a área da secção transversal é calculada por πr^2 , em que o raio é determinado pela metade da espessura do fio. A condutividade planar é calculada pela equação 2.3. Foram realizadas três medições de condutividade elétrica em três zonas distintas dos fios.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R.A} = \frac{L}{R(\pi r^2)} \quad (2.3)$$

O fio de AC/PPy exibiu uma condutividade elétrica planar duas ordens de grandeza inferior relativamente à membrana de AC/PPy. Por outro lado, o fio de PCL/PPy apresentou uma condutividade elétrica planar duas ordens de grandeza superior em relação à membrana de PCL/PPy. A condutividade elétrica dos fios compósitos de AC/PPy e PCL/PPy estão apresentadas na tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Condições utilizadas no revestimento dos fios de AC/PPy e PCL/PPy e respetivas condutividades elétricas planares

Amostra	Tempo de polimerização (min)	Tempo de imersão (min)	Condutividade Planar (S.cm ⁻¹)
AC/PPy	20	10	(6,5 x 10 ⁻⁵) ± 0,2
PCL/PPy	60	30	(2,1 x 10 ⁻²) ± 0,9

À medida que o fio revestido com PPy é submetido a uma torção, a condutividade elétrica aumenta. Ou seja, existe uma correlação entre a torção do fio e a condutividade elétrica.

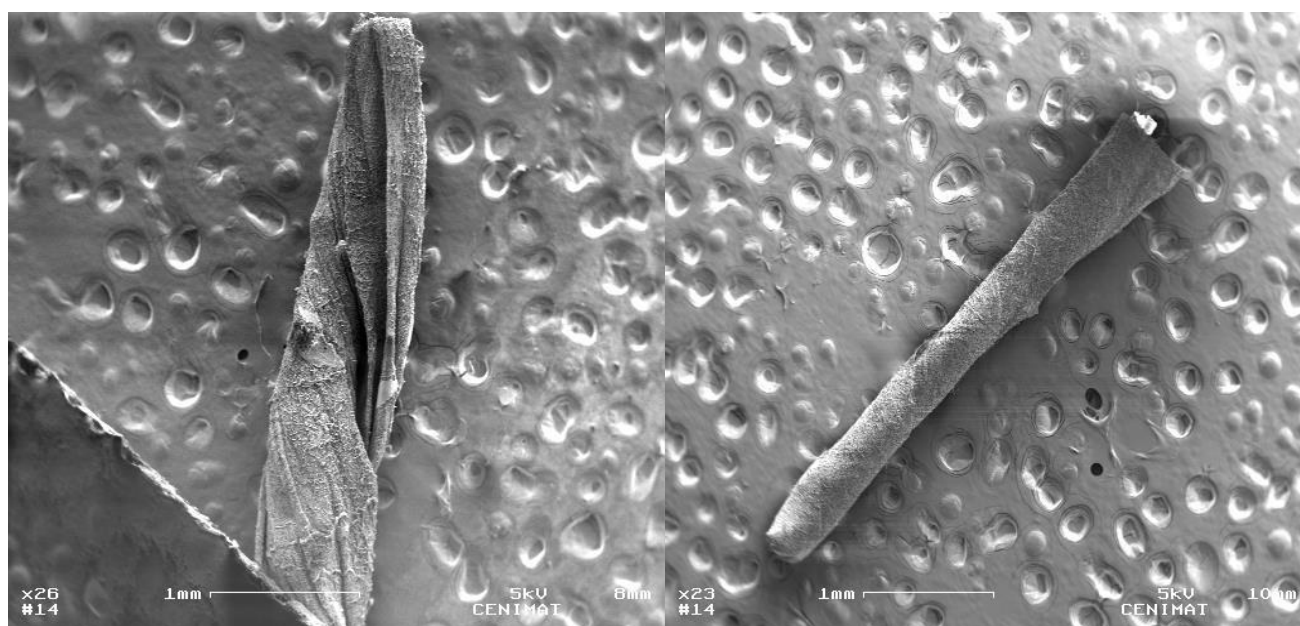


Figura 3.16 – Imagens SEM de um fio de AC/PPy (esquerda); de PCL/PPy (direita)

Como é possível verificar pelas imagens SEM presentes na figura 3.16, os fios de PCL apresentaram uma maior compactação e coesão das suas fibras, por outro lado, os fios de AC exibiram um grau de torção inferior, que resultou numa menor coesão e alinhamento das fibras, o que pode explicar os valores de condutividade elétrica obtidos. Este comportamento dos fios pode ser adequado em aplicações como sensores. [42]

3.5.2 Caracterização mecânica dos fios

Para que os fios condutores possam ser transformados num têxtil, seja por tecelagem, tricotagem, ou outro método, é necessário que possuam boas propriedades mecânicas. [43]

O grau de torção do fio influencia as propriedades mecânicas do têxtil, como a elasticidade, resistência à abrasão, compressibilidade, e está associado a um maior aparecimento de vincos e rugas no têxtil. [44]

Deste modo, foram realizados ensaios de tração para avaliar as propriedades mecânicas dos fios produzidos. O módulo de Young, resistência à tração e alongação à fratura de cada uns dos fios estão apresentados na tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Comparação das propriedades mecânicas das membranas de AC e PCL com e sem revestimento de PPy

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Elongação à fratura (%)
AC/PPy	43,8 ± 16,4	8,1 ± 3,0	20,7 ± 6,4
AC	104,9 ± 16,5	13,6 ± 2,5	12,5 ± 3,4
PCL/PPy	16,5 ± 5,4	12,0 ± 3,4	494,9 ± 122,3
PCL	21,7 ± 9,8	20,8 ± 8,4	721,5 ± 134,9

Ambos os fios compósitos apresentaram propriedades mecânicas mais fracas em relação aos fios não revestidos. Isto pode ser explicado pela degradação das fibras durante a polimerização do PPy, mais concretamente quando expostas ao FeCl₃, que possuindo um pH ligeiramente ácido, leva à quebra das fibras, tornando-as mais curtas, e conseqüentemente a uma menor propensão para suporte de tensões. [45]

4. Conclusões e Perspetivas Futuras

Esta dissertação teve como objetivo a produção de nanofibras condutoras por electrofiação com vista em aplicações em têxteis inteligentes. Para tal, foi utilizado o PPy como polímero intrinsecamente condutor para conferir condutividade elétrica às membranas e fios de AC e PCL, por intermédio do método de polimerização *in situ* em fase líquida, utilizando como agente oxidante o FeCl_3 .

Foram estudados vários tempos de polimerização e de imersão. As condições de polimerização ótimas das membranas compósitas de AC/PPy e PCL/PPy foram determinadas, tendo sido obtidas condutividades elétricas de $3,9 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e $6,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, respetivamente. Para atribuir condutividade elétrica aos fios compósitos, foram utilizadas as condições ótimas de polimerização obtidas nas membranas, tendo sido registados valores de condutividade superiores nos fios de PCL/PPy ($2,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) relativamente aos fios de AC/PPy ($6,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$), devido ao superior grau de torção dos fios de PCL/PPy, que levou a uma maior coesão, e consequentemente a um maior número de pontos de contacto entre as fibras.

Os valores de condutividade elétrica das membranas foram medidos em ambas as configurações (planar e transversal) e foram obtidos através das correspondentes curvas I-V. Na configuração planar, as condutividades foram medidas entre dois contactos, colocados no mesmo plano (superfície da membrana), enquanto que na configuração transversal, a condutividade é medida na direção da espessura da membrana. As fibras à superfície da membrana exibiram um revestimento uniforme de PPy, registando o valor mais elevado de condutividade elétrica neste estudo ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Na configuração transversal, a existência de menos pontos de contacto entre as fibras, pode explicar os menores valores de condutividade observados ($\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).

A caracterização morfológica das membranas e fios foi realizada através de SEM, onde foi possível observar uma orientação aleatória das nanofibras, registando um revestimento homogéneo em algumas amostras. Verificou-se a presença de aglomerados de PPy nas membranas de AC e PCL sujeitas a tempos de polimerização superiores, não tendo sido possível verificar uma correlação directa com a condutividade elétrica. A análise química foi realizada através de Espectroscopia Raman, de modo a provar a existência de PPy nas amostras, concluindo que os picos mais importantes estão presentes nas membranas e fios após polimerização.

Por último, foram realizados ensaios de tração para avaliar as propriedades mecânicas das membranas e fios, sem e com revestimento de PPy. Os valores do módulo de Young, resistência à tração, e alongação à fratura, foram retirados a partir das curvas tensão-extensão. Os fios sem revestimento de PPy exibiram melhores propriedades mecânicas relativamente às membranas sem revestimento de PPy, visto que no caso de um fio, as fibras encontram-se maioritariamente orientadas segundo uma direção, havendo uma maior contribuição mecânica, o que não sucede nas membranas, em que as fibras se apresentam orientadas aleatoriamente. Os fios depois de

polimerizados exibiram propriedades mecânicas mais fracas em relação aos fios antes da polimerização, podendo dever-se à degradação das fibras depois de imersas em FeCl_3 . O revestimento da membrana com PPy melhorou a sua resistência mecânica e aproximou os valores de módulo de Young da membrana e do fio.

Em suma, podemos concluir que o processo de melhoramento das propriedades elétricas foi executado com sucesso, tendo sido atingidas condutividades elétricas com uma ordem de grandeza de 10^{-2} S/cm nos fios e membranas. Um tempo de polimerização de 20 minutos, mostrou ser insuficiente para a obtenção de um revestimento uniforme dos fios de AC/PPy. Por último, o revestimento dos fios com PPy, prejudicou as propriedades mecânicas dos fios de PCL/PPy e AC/PPy.

Relativamente a perspectivas futuras, considero importante: otimizar o processo de revestimento dos fios, com vista no melhoramento das propriedades elétricas e mecânicas, que depois de otimizados, estes fios podem vir a ser interessantes para serem utilizados como elétrodos em dispositivos como sensores, supercondensadores ou baterias; estudar a relação entre a orientação preferencial das nanofibras e as propriedades elétricas e mecânicas do têxtil; realizar ensaios de abrasão, flexão e resistência à lavagem, para estudar o seu impacto nas propriedades elétricas do têxtil.

Referências Bibliográficas

- [1] G. B. Tseghai, D. A. Mengistie, B. Malengier, K. A. Fante, and L. Van Langenhove, "PEDOT:PSS-based conductive textiles and their applications," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 7. MDPI AG, Apr. 01, 2020, doi: 10.3390/s20071881.
- [2] T. Bashir, M. Skrifvars, and N. K. Persson, "High-strength electrically conductive fibers: Functionalization of polyamide, aramid, and polyester fibers with PEDOT polymer," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 310–318, Jan. 2018, doi: 10.1002/pat.4116.
- [3] T. Patent, "European Patent Application," *EP Pat. 0879946A2*, vol. 1, no. 19, pp. 1–14, 1998.
- [4] A. Martins, R. L. Reis, and N. M. Neves, "Electrospinning: Processing technique for tissue engineering scaffolding," *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, no. 5, pp. 257–274, 2008, doi: 10.1179/174328008X353547.
- [5] Q. Z. Yu, M. M. Shi, M. Deng, M. Wang, and H. Z. Chen, "Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 150, no. 1, pp. 70–76, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.mseb.2008.02.008.
- [6] M. Kurečič and M. S. Smole, "Elektropredenje: Postopek izdelave nanovlaken," *Tekstilec*, vol. 56, no. 1. University of Ljubljana, pp. 4–12, 2013, doi: 10.14502/Tekstilec2013.56.4-12.
- [7] D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 14, pp. 1151–1170, Jul. 19, 2004, doi: 10.1002/adma.200400719.
- [8] D. Ana Catarina Bernardino Baptista, "Patrícia Filipa Vieira Pereira da Rocha Perdigão Development of Conductive Electrospun Fabric Systems for Smart Textiles," 2018.
- [9] B. Bera, "Literature Review on Electrospinning Process (A Fascinating Fiber Fabrication Technique)," *Imp. J. Interdiscip. Res. (IJIR)*, vol. 2, no. 8, 2016.
- [10] K. Cherenack and L. Van Pieteron, "Smart textiles: Challenges and opportunities," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 9, 2012, doi: 10.1063/1.4742728.
- [11] A. A. Merati, *Smart Textiles*. 2014.
- [12] V. Koncar, *Introduction to smart textiles and their applications*. Elsevier Ltd, 2016.
- [13] Y. Yin, Y. Xu, and C. Wang, "Functionalization of Fiber Materials for Washable Smart Wearable Textiles," 2020.
- [14] H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, "Polymeric nanowire chemical sensor," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 671–675, 2004, doi: 10.1021/nl049826f.
- [15] H. Liu, C. H. Reccius, and H. G. Craighead, "Single electrospun regioregular poly(3-hexylthiophene) nanofiber field-effect transistor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 25, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.2149980.
- [16] B. Maharjan *et al.*, "In-situ polymerized polypyrrole nanoparticles immobilized poly(ϵ -caprolactone) electrospun conductive scaffolds for bone tissue engineering," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 114, no. September 2019, p. 111056, 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111056.
- [17] T. Bashir, M. Ali, S. Cho, and N. Persson, "OCVD polymerization of PEDOT: effect of pre-treatment

steps on PEDOT-coated conductive fibers and a morphological study of PEDOT distribution on textile yarns,” no. August, 2012, doi: 10.1002/pat.3073.

- [18] B. Miguel, M. Faustino, J. Faria, I. Ferreira, and A. C. Baptista, “Electrical and Morphological Characterization of New Yarns for Electronic Textiles,” vol. 3, 2020.
- [19] A. C. Baptista *et al.*, “Cellulose-based electrospun fibers functionalized with polypyrrole and polyaniline for fully organic batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 1, pp. 256–265, 2018, doi: 10.1039/c7ta06457h.
- [20] T. Blachowicz and A. Ehrmann, “Conductive electrospun nanofiber mats,” *Materials*, vol. 13, no. 1. MDPI AG, Jan. 01, 2020, doi: 10.3390/ma13010152.
- [21] S. V. Ebadi, D. Semnani, H. Fashandi, and B. Rezaei, “Synthesis and characterization of a novel polyurethane/polypyrrole-p-toluenesulfonate (PU/PPy-pTS) electroactive nanofibrous bending actuator,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 30, no. 9, pp. 2261–2274, 2019, doi: 10.1002/pat.4655.
- [22] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, “Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering,” *Acta Biomaterialia*, vol. 10, no. 6. Elsevier Ltd, pp. 2341– 2353, 2014, doi: 10.1016/j.actbio.2014.02.015.
- [23] I. S. Chronakis, S. Grapenson, and A. Jakob, “Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 5, pp. 1597–1603, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.01.032.
- [24] M. A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, “Conductive composites from poly(Vinyl chloride) and polypyrrole,” *J. Chem. Soc. - Ser. Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1015–1016, 1984, doi: 10.1039/C39840001015.
- [25] T. Amaya and T. Hirao, “Synthesis and application of redox-active hybrid catalytic systems consisting of polyanilines and transition metals,” *Synlett*, vol. 105, no. 4, pp. 435–448, 2011, doi: 10.1055/s-0030-1259541.
- [26] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, and P. Gunatillake, “Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 47, pp. 37553– 37567, 2015, doi: 10.1039/c5ra01851j.
- [27] M. Kesik *et al.*, “Synthesis and characterization of conducting polymers containing polypeptide and ferrocene side chains as ethanol biosensors,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 21, pp. 6295–6306, 2014, doi: 10.1039/c4py00850b.
- [28] T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, “Polypyrrole: A conducting polymer (synthesis, properties, and applications),” *Usp. Khim.*, vol. 66, no. 5, pp. 502–505, 1997, doi: 10.1070/rc1997v066n05abeh000261.
- [29] T. S. Kang, S. W. Lee, J. Joo, and J. Y. Lee, “Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning,” *Synth. Met.*, vol. 153, no. 1–3, pp. 61–64, 2005, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.07.135.
- [30] E. Fortunato *et al.*, “Paper electronics: A sustainable multifunctional platform,” *Device Res. Conf. - Conf. Dig. DRC*, vol. 2018-June, no. 16, pp. 2017–2018, 2018, doi: 10.1109/DRC.2018.8442238.
- [31] D. A. Cerqueira, G. R. Filho, R. D. A. Carvalho, and A. J. M. Valente, “Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN,” *Polimeros*, vol. 20, no. 2, pp. 85–

91, 2010.

- [32] A. K. Moghe, R. Hufenus, S. M. Hudson, and B. S. Gupta, "Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of poly(ϵ -caprolactone)," *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 14, pp. 3311–3318, 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.04.063.
- [33] M. P. Arrieta and L. Peponi, "Polyurethane based on PLA and PCL incorporated with catechin: Structural, thermal and mechanical characterization," *Eur. Polym. J.*, vol. 89, pp. 174–184, 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.028.
- [34] N. Angel, L. Guo, F. Yan, H. Wang, and L. Kong, "Effect of processing parameters on the electrospinning of cellulose acetate studied by response surface methodology," *J. Agric. Food Res.*, vol. 2, p. 100015, 2020, doi: 10.1016/j.jafr.2019.100015.
- [35] R. Konwarh, N. Karak, and M. Misra, "Electrospun cellulose acetate nano fibers: The present status and gamut of biotechnological applications," *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, no. 4, pp. 421–437, 2013, doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.01.002.
- [36] A. Celebioglu and T. Uyar, "Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 14, pp. 2291–2294, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.04.039.
- [37] A. Catarina and B. Baptista, "Development of Bio-Batteries based on Electrospun Membranes," 2014.
- [38] J. Foroughi, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, *Conducting Polymer Fibers*. 2015.
- [39] R. Balamurugan, S. Sundarajan, and S. Ramakrishna, "Recent Trends in Nanofibrous Membranes and Their Suitability for Air and Water Filtrations," pp. 232–248, 2011, doi: 10.3390/membranes1030232.
- [40] E. C. S. Transactions and T. E. Society, "Electrosynthesis and DSC Characterization of Doped Polypyrrole Films with Sodium Salicylate and Sodium Ibuprofen on the Mg Alloy AZ31 P. A. Herrera Herrera," vol. 84, no. 1, pp. 243–256, 2018.
- [41] J. T. S. Eng, S. Maity, and A. Chatterjee, "Journal of Textile Science & Engineering Polypyrrole Based Electro-Conductive Cotton Yarn," vol. 4, no. 6, pp. 4–7, 2014, doi: 10.4172/2165-8064.1000.
- [42] V. Koncar, M. Lewandowski, and C. Dufour, "Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite," pp. 473–492, 2007.
- [43] L. M. Castano and A. B. Flatau, "Smart fabric sensors and e-textile technologies: A review," *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 5, 2014, doi: 10.1088/0964-1726/23/5/053001.
- [44] D. Beneventi, S. Alila, S. Boufi, D. Chaussy, and P. Nortier, "Polymerization of pyrrole on cellulose fibres using a FeCl₃ impregnation- pyrrole polymerization sequence," pp. 725–734, 2006, doi: 10.1007/s10570-006-9077-9.
- [45] E. DE Fanny Boubée Gramont, "UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL ELECTROSPINNING OF CONDUCTING POLYMER FIBERS FOR STRETCHABLE."
- [46] Bernardo Luís Moura Mendes, "Electronic textiles functionalized with conductive polymers", Tese de Mestrado em Engenharia de Micro e Nanotecnologias, FCT NOVA 2019.