



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química



## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES EM MALHAS DE ALGODÃO E POLIÉSTER UTILIZANDO POLIANILINA CONDUTORA E GRAFITE

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

**Mestrando:** Carlos Rafael Silva de Oliveira

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza.

**Coorientadores:** Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Dr. Marcos Antônio Batistella.

FLORIANÓPOLIS – SC

2015

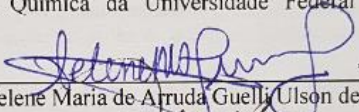


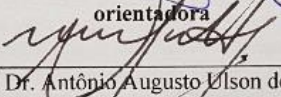
**Desenvolvimento e Caracterização de Sensores em Malhas de Algodão e Poliéster Utilizando Polianilina Condutora e Grafite**

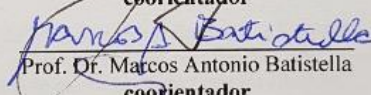
por

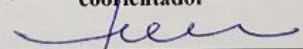
**Carlos Rafael Silva de Oliveira**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.


  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Seleny Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza  
**orientadora**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**coorientador**

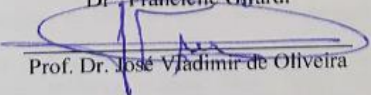
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Antonio Batistella  
**coorientador**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

  
\_\_\_\_\_  
Dr.<sup>a</sup>. Francielle Girardi

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

**Florianópolis, 28 de agosto de 2015.**



## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho seria impossível sem o apoio e participação de algumas instituições e pessoas que contribuíram de diversas maneiras para a sua conclusão; portanto:

Agradeço enormemente, aos professores **Selene M<sup>a</sup>. de A. Guelli Ulson de Souza** e **Antônio Augusto Ulson de Souza**, pela oportunidade, confiança, respeito, auxílio e orientação deste trabalho;

Agradeço especialmente, ao Dr. **Marcos Antônio Batistella** pela amizade, coorientação, parceria, confiança, ajuda e compreensão durante todo o desenvolvimento da pesquisa;

Agradeço muitíssimo, a **Claudinei Pires da Cruz** e **Wladimar Torquato**, que embora distantes, conservam uma grande amizade e parceria, acima de tudo. Também os agradeço pela ajuda na obtenção da malha de poliéster, fundamental para a realização dos experimentos;

Agradeço muitíssimo, à ex-aluna de mestrado **Patrícia Orbem Veronezi**, por compartilhar comigo sua experiência no tema deste estudo e pela simpatia e gentileza. Agradeço pela disponibilidade em me ensinar algumas técnicas experimentais, as quais utilizei no desenvolvimento deste trabalho e que me nortearam no início da pesquisa; como também pelo fornecimento de alguns materiais bibliográficos e experimentais que me foram indispensáveis;

Agradeço à **CAPES**, pelo suporte financeiro; e à **UFSC** por fornecer toda estrutura física e laboratorial de excelência. Agradeço ao **Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PosENQ)**, em especial ao Secretário **Edevilson Silva**, pela cordialidade, gentileza e presteza durante todo o curso;

Agradeço ao **Laboratório de Transferência de Massa (LabMASSA/UFSC)**, local onde realizei minha pesquisa. Aproveito para parabenizá-lo pela estrutura física e laboratorial de excelência;

Agradeço ao **Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC)** pelas análises de MEV, em especial ao técnico **Américo Cruz Jr.** por sua gentileza, disponibilidade e parceria;

Agradeço ao **Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT/UFSC)** e ao professor **Dachamir Hotza**, pela disponibilização de análises de MEV durante o período de inatividade do LCME/UFSC;

Agradeço ao **Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC/UFSC)** e ao professor **Ademir Neves**, pelas análises de espectroscopia no UV-Vis; em especial, agradeço ao aluno **Tiago Pacheco** (pós-doc) pela grande ajuda e disponibilidade em realizar as análises;

Agradeço à **Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (CA-EQA/UFSC)**,

pela realização das análises de espectroscopia no FTIR, em especial ao técnico **Leandro Guarezi Nandi** pela boa vontade, flexibilidade de horário e ajuda na realização e interpretação das análises;

Agradeço aos **colegas do LabMASSA** e externos: **Lilian Koyama, Natália Canton, Jonas Matsinhe, Patrícia Simon, Janaina Lima, Raquel Seisedos, Janier Sirena, Paula Stahelin, Franciélle Girardi, Simone Farias, Vódice Feisther, Rafaela Venturelli, Márcia Salim, Daniel Mioranza e Manasses Pereira**, pelos bons momentos de descontração, sugestões, dicas e auxílios durante o desenvolvimento deste trabalho;

Agradeço à minha avó materna **Sebastiana Félix de Lima** (*In memoriam*), pelo amor incondicional, amizade, ajuda e compreensão. Agradeço pelo simples fato de ter existido em minha vida, por ter me dado o prazer de sua companhia por tão longos anos, e que agora faz tanta falta;

Agradeço à minha mãe **Maria da Paixão Silva**, por ser a minha motivação; meu referencial de luta e persistência; a força motriz que me conduziu aos primeiros passos; por ser “pai e mãe”; por ser o amor e dedicação que construíram a minha formação, a minha educação e o meu caráter;

Agradeço à minha tia **Lucia Aparecida da Silva**, amiga e segunda mãe, que mesmo distante, sempre esteve comigo e sempre nos ajudou;

A **todos** que direta ou indiretamente interferiram neste trabalho, seja com críticas, elogios, auxílio ou simplesmente por sua companhia, mas que de alguma forma se fizeram presentes; a vocês, o meu **MUITO OBRIGADO**.

### **Sobretudo:**

*Agradeço ao universo (e me refiro a Deus), pela oportunidade de estar aqui, neste planeta, aprendendo com as experiências terrenas, com as decepções, pessoas e desafios com os quais convivi e convivo, foram e são portais de evolução em minha vida...*

*...Agradeço à magia da vida que se faz presente nas pequenas coisas, que me faz ser grato pela oportunidade de estar vivendo este exato momento e me prova que é possível amar e ser feliz, mesmo com pouco, mesmo em meio a lutas e aflições.*

*Agradeço o discernimento adquirido, pois me ajuda a “separar o joio do trigo”; e à grande consciência que me permite saber o que sou: irmão das estrelas, corpo etéreo, viajante das galáxias...*

*“A vida não cessa e a morte é um jogo escuro de ilusões. Fechar os olhos do corpo não decide os nossos destinos. É preciso navegar no próprio drama ou na própria comédia... Uma existência é um ato; um corpo, uma veste; um século, um dia; e a morte, um sopro renovador. Mas não vou sofrer com a ideia da eternidade, é sempre tempo de recomeçar...”*

*(Nosso Lar - Chico Xavier)*





## RESUMO

O presente estudo buscou desenvolver sensores químicos utilizando como substrato tecidos de malha de Algodão (CO) e de Poliéster (PES) recobertos com Polianilina (PAni) dopada com ácidos clorídrico (HCl) e fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Tanto a deposição da PAni sobre as malhas, como a síntese de polimerização e dopagem do monômero de anilina, foram realizadas por reação *in situ*. Dispersão de grafite foi utilizada na confecção dos eletrodos dos sensores, que foram preparados de maneira diferente para cada substrato. Nos sensores desenvolvidos em malha de PES utilizou-se tiras de malha estampada com pasta de serigrafia e impregnada de grafite, aderida ao corpo do sensor com auxílio de fita adesiva de carbono, e para os sensores desenvolvidos em malha de algodão, previamente estampada, a dispersão foi aplicada diretamente sobre o material em forma de trilhas. As técnicas de caracterização por MEV, FTIR e UV-Vis confirmaram a obtenção da Polianilina (PAni) em seu estado de sal esmeraldina (ES), e evidenciaram o recobrimento dos substratos têxteis com a mesma. As micrografias de MEV permitiram observar o bom recobrimento das fibras individuais nos substratos e analisar a morfologia do filme formado, que se mostrou altamente poroso, de relevo bastante irregular e formação nodular. A sensibilidade dos sensores à umidade relativa (UR %) foi testada em câmara de umidade, com atmosfera de  $N_2$  em ciclos de secagem e umidificação. A resposta elétrica também foi medida em mudança rápida de ambiente, isto é, ao ar ambiente estático (ar do laboratório) seguido de exposição ao  $N_2$  seco, à pressão e a temperatura ambiente, em câmara fechada. Foi investigado o comportamento resistivo dinâmico dos sensores umedecidos durante a secagem em  $N_2$  seco. Foram observadas diferenças significativas na capacidade de detecção de umidade dos sensores desenvolvidos, em função do tipo de ácido dopante e do tipo de substrato, o que deixa evidente a grande influência destes fatores no desempenho destes. Em todos os testes realizados a resposta dos sensores às variações de condições ambientes foi muito boa, mostraram que além de serem flexíveis, de fácil reprodução e baixo custo de obtenção, apresentam resultados positivos e bom desempenho, demonstrado pelo rápido tempo de resposta à UR %, boa sensibilidade (valores de até 34 %) e alta reversibilidade (de 70 % e 100 %). O comportamento da sensibilidade e reversibilidade dos sensores com o tempo de exposição em cada teste também foi analisado, e mostrou que as sucessivas mudanças de condição atmosférica (ciclos) não prejudicam a eficácia dos sensores, nem causam alteração de seu comportamento.

**Palavras chaves:** Sensores. Umidade relativa. Polianilina. Malha de algodão. Malha de Poliéster. Grafite.



## ABSTRACT

The aim of the present study was to develop chemical sensors using cotton (CO) and polyester (PES) fabrics knit as substrate. Both textiles were coated with polyaniline (PAni) doped with hydrochloric (HCl) and phosphoric ( $H_3PO_4$ ) acids. Deposition of polyaniline on the knit and polymerization synthesis as well as doping of the aniline monomer, were performed by in situ reaction. Graphite dispersion was used to make the electrodes of the sensors, which were prepared differently for each substrate. Sensors made of PES printed strips with vinylic paste (for screen printing) impregnated with graphite, adhered to the sensor body with adhesive carbon tape were used. For the sensors made from pre-printed CO, the dispersion was directly applied on the material in the form of tracks. Scanning Electronic Microscopy (SEM), FTIR and UV-Vis Spectroscopy confirmed the polyaniline was obtained in state of emeraldine salt and evidenced the coating of textile substrates. SEM observations showed that PAni coated individual fibers in substrates. Morphology of PAni film was highly porous, relief very irregular and nodular formation. The sensitivity of the sensors to relative humidity (RH %) was tested in the humidity chamber, with nitrogen ( $N_2$ ) atmosphere using drying and wetting cycles. In addition, electrical response was measured in rapidly changing of environment, i.e., in static ambient air (laboratory air) followed by exposure to dry  $N_2$  gas at room pressure and temperature in a closed chamber. In addition, an investigation of the resistive behavior of the wet sensor to drying in dry  $N_2$ , was also initiated. Significant differences were observed in the behavior of sensory devices to humidity, according to the dopant and substrate type, which makes evident the great influence of these factors on the performance of the sensors. In all tests, the sensors response to variations in ambient conditions was very good. With a rapid response to changes in relative humidity (RH %), good sensitivity (values up to 34 %) and high reversibility (around 70 % and 100 %). The behavior of the sensitivity and reversibility of sensors with the exposure time for each test was also analyzed, and showed that the successive changes of atmospheric condition (cycles) do not undermine the effectiveness of the sensors nor causes alteration of their behavior.

**Key words:** Sensors. Relative humidity. Polyaniline. Cotton knit. Polyester knit. Graphite.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Classificação geral das fibras têxteis. ....	30
Figura 02 - Regiões amorfas e cristalinas das fibras. ....	31
Figura 03 - Morfologia das fibras têxteis: microscopia da seção transversal e longitudinal das fibras. ....	33
Figura 04 - Planta de algodão.....	34
Figura 05 - Fórmula estrutural da celulose.....	34
Figura 06 - Microscopia da seção transversal e longitudinal da fibra de algodão.....	35
Figura 07 - Ligações de hidrogênio entre as moléculas que compõem o polímero da celulose. ....	36
Figura 08 - Diagrama ilustrativo da estrutura da fibra de algodão. ....	37
Figura 09 - Microscopia de varredura da fibra de algodão mercerizada com NaOH. ....	38
Figura 10 - Mecanismo de hidrólise da celulose catalisada por ácido. ....	39
Figura 11 - Reação de condensação do PET.....	40
Figura 12 – Estrutura do tecido de malha. ....	43
Figura 13 - Ilustração esquemática do filamento metálico fiado com fibras têxteis. ....	48
Figura 14 - Tecido de poliéster com filamento de cobre.....	48
Figura 15 - Condutividade elétrica (Siemens/cm) de diferentes materiais. .	50
Figura 16 - Estrutura do grafite.....	51
Figura 17 - Estrutura molecular dos principais polímeros condutores.....	53
Figura 18 – Orbitais híbridos de carbono formando ligações $\pi$ e $\sigma$ .....	54
Figura 19 - Estrutura molecular do monômero de Anilina.....	54
Figura 20 – Estrutura geral da PANi em seu estado de base (não dopado)..	55
Figura 21 – Mecanismo de polimerização oxidativa da anilina. ....	56
Figura 22 – Representação do acoplamento oxidativo da PANi.....	57
Figura 23 – Estados de oxidação da PANi.....	58
Figura 24 – Esquema de protonação e formação dos polarons e bipolarons na estrutura da PANi.....	60
Figura 25 – Formas de interação da água com a PANi por pontes de hidrogênio. ....	62
Figura 26 – Representação esquemática de uma cadeia de transdução.....	63
Figura 27 – Curva de resposta ou sensibilidade para um sensor genérico. .	65
Figura 28 – Resposta não linear de um sensor.....	66
Figura 29 – Esquema do sensor desenvolvido em malha de PES. ....	72
Figura 30 – Esquema do sensor desenvolvido em malha de CO.....	72
Figura 31 – Fluxograma do procedimento experimental empregado no desenvolvimento dos sensores. ....	73
Figura 32 – Equipamentos usados na purga da malha de PES.....	74

Figura 33 – Esquema de funcionamento do Foulard de bancada: Mathis FVH.....	75
Figura 34– Mini Rama: Mathis LTE-S. ....	75
Figura 35 – Esquema estrutural da base do sensor em meia-malha de PES e suas dimensões. ....	76
Figura 36 – Estampagem da amostra de meia-malha de PES.....	77
Figura 37 – Malha impregnada com grafite .....	78
Figura 38 – Amostra de malha de PES sendo preparada para a construção dos sensores.....	79
Figura 39 – Adesão das tiras de fita de carbono sobre a malha de PES. ....	79
Figura 40 – Tiras de malha impregnada com grafite coladas sobre as fitas de carbono.....	80
Figura 41– Base do sensor em malha de PES. ....	80
Figura 42 – Esquema estrutural da base do sensor em meia-malha de CO. ....	81
Figura 43 – Preparação das bases do sensor em malha de CO. ....	82
Figura 44 - Base do sensor em malha de CO. ....	83
Figura 45 – Esquema da imersão dos sensores no meio reacional.....	84
Figura 46 – Síntese e deposição <i>in situ</i> da PANi sobre base têxtil para obtenção dos sensores. ....	85
Figura 47 – Sensores produzidos.....	85
Figura 48 – Polianilina no estado de sal esmeraldina: polímero obtido da reação <i>in situ</i> . ....	86
Figura 49 – Câmara de umidade: sistema utilizado para simulação e avaliação das condições de umidade. ....	87
Figura 50 - Esquema de obtenção do tempo de resposta na curva de sensibilidade.....	90
Figura 51 – Ilustração das entidades (a serem analisadas) que compõe um material.....	91
Figura 52 – Espectro de FTIR da PANi-HCl (em azul) e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (em vermelho). ....	96
Figura 53 – Conceito clássico de protonação da PANi por um ácido genérico e Persulfato de amônio. ....	97
Figura 54 - Espectro de UV-Vis da PANi-HCl (em azul) e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (em vermelho). ....	98
Figura 55 – Espectro de FTIR da malha de CO puro (malha pré-alvejada e sem PANi).....	100
Figura 56 – Espectro de FTIR da malha de CO estampada e sem PANi. ..	101
Figura 57 – Espectro de FTIR da malha de CO recoberta com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	102
Figura 58 – Espectro de FTIR da malha de CO recoberta com PANi-HCl. ....	102
Figura 59 – Espectro de FTIR da malha de PES puro (purgado e sem PANi). ....	104

Figura 60 – Espectro de FTIR da malha de PES recoberta com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . .....	105
Figura 61 – Espectro de FTIR da malha de PES recoberta com PANi-HCl. .....	105
Figura 62 – Micrografia da malha de CO puro (pré-alvejado).....	107
Figura 63 – Micrografia da malha (pré-alvejada) de CO estampada.....	108
Figura 64 – Combinações possíveis de acoplamento da PANi. ....	109
Figura 65 – Malha de CO recoberta com PANi-HCl (imagens da esquerda) e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (imagens da direita).....	110
Figura 66 – Representação esquemática dos fios no tecido plano. ....	111
Figura 67 – Micrografia da trilha de grafite na malha de CO estampado. ....	112
Figura 68 – Micrografia da malha de PES purgada e sem PANi. ....	113
Figura 69 – Malha de PES recoberta com PANi-HCl (imagens da esquerda) e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (imagens da direita). ....	114
Figura 70 – Micrografia da malha de PES impregnada com grafite. ....	116
Figura 71 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-HCl, aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.....	118
Figura 72 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.....	119
Figura 73 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-HCl, aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.....	121
Figura 74 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.....	123
Figura 75 – Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade. ....	125
Figura 76 – Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de PES testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade. ....	125
Figura 77 – Sensibilidade média dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.....	126
Figura 78 – Comportamento da reversibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade.....	127
Figura 79 – Comportamento da reversibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de PES, testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade.....	128
Figura 80 – Reversibilidade média dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.....	129
Figura 81 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de CO e PANi-HCl. .....	130
Figura 82 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de CO e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	131

Figura 83 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de PES e PANi-HCl. ....	132
Figura 84 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de PES e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	133
Figura 85 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de CO com PANi-HCl, a umidade do ar de laboratório e ao N <sub>2</sub> seco. ....	134
Figura 86 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de CO com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a umidade do ar de laboratório e ao N <sub>2</sub> seco. ....	135
Figura 87 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de PES com PANi-HCl, a umidade do ar de laboratório e ao N <sub>2</sub> seco. ....	136
Figura 88 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de PES com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a umidade do ar de laboratório e ao N <sub>2</sub> seco. ....	136
Figura 89 – Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO e PES testados em umidade de ar de laboratório e N <sub>2</sub> seco. ....	137
Figura 90 – Sensibilidade média dos sensores desenvolvidos testados em umidade de ar de laboratório e N <sub>2</sub> seco. ....	138
Figura 91 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-HCl, a perda de água livre e umidade em N <sub>2</sub> seco. ....	140
Figura 92 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a perda de água livre e umidade em N <sub>2</sub> seco. ....	141
Figura 93 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-HCl, a perda de água livre e umidade em N <sub>2</sub> seco. ....	142
Figura 94 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a perda de água livre e umidade em N <sub>2</sub> seco. ....	144
Figura 95 – Comparação dos resultados do teste de secagem em N <sub>2</sub> dos diferentes sensores. ....	145
Figura 96 – Representação esquemática do processo de secagem dos sensores saturados com água. ....	147



## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Propriedades da grafite.....	52
Tabela 02 – Receita de purga para a malha de PES. ....	74
Tabela 03 – Regiões do espectro de infravermelho. ....	93
Tabela 04 - Correlações das bandas de absorção obtidas nos espectros de UV-Vis para PANi-HCl e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , com os valores da literatura. ....	97
Tabela 05 – Nomenclatura dos sensores testados .....	117
Tabela 06 – Sensitividade média global dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.....	126
Tabela 07 – Reversibilidade média global dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.....	129
Tabela 08 – Reversibilidade média global dos sensores desenvolvidos e testados em umidade de ar de laboratório e N <sub>2</sub> seco. ....	138
Tabela 09 – Massa inicial e final dos sensores desenvolvidos em malha de CO.....	142
Tabela 10 – Massa inicial e final dos sensores desenvolvidos em malha de PES.....	144



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADPA	p-aminodifenilamina
Ag	Prata
Al	Alumínio
Au	Ouro
N-B-N	Segmento benzênico ou diamina benzênica (B = anel benzeno)
N=Q=N	Segmento quinônico ou diamina quinoide (Q = anel quinoide)
CA-EQA	Central de Análises – Engenharia Química
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CERMAT	Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos
Cl	Cloro
CO	Algodão (do inglês <i>Cotton</i> )
COV's	Compostos Orgânicos Voláteis
CSA	Ácido Canforsulfônico
Cu	Cobre
DBSA	Ácido Dodecilbenzenossulfônico
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Anilina
EPI	Equipamento de Proteção Individual
EB	Base esmeraldina (do inglês <i>emeraldine base</i> )
EL	Leucoesmeraldina (do inglês <i>emeraldine leuco</i> )
ES	Sal esmeraldina (do inglês <i>emeraldine salt</i> )
EVA	Espuma Vinílica Acetinada
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GP	Grau de Polimerização
HCl	Ácido Clorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido Fosfórico
LabMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LABINC	Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LI	Linho (do inglês <i>Linen</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Ni	Níquel
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Persulfato de Amônio
PAni	Polianilina (do inglês <i>PolyAniline</i> )
PA	Poliamida (do inglês <i>PolyAmide</i> )
PCM	<i>Phase Change Materials</i> (Materiais de Mudança de Fase)
PES	Poliéster (do inglês <i>PolyEster</i> )
PET	Politereftalato de Etileno (do inglês <i>PolyEthylene Terephthalate</i> )
PGA	Pernigranilina (do inglês <i>pernigraniline</i> )
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIC's	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PVC	Policloreto de Vinila (do inglês <i>polyvinyl chloride</i> )
RFID	<i>Radio Frequency Identification</i> (Identificação por rádio frequência)
SK	Seda (do inglês <i>Silk</i> )
SMM	<i>Shape Memory Materials</i> (Materiais com Memória de Forma)
T1 e T2	Teste 1 e Teste 2, respectivamente
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta – Visível
Zn	Zinco
W	Tungstênio
WO	Lã (do inglês <i>Wool</i> )

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
2.1. OBJETIVO GERAL.....	27
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
3.1. MATERIAIS TÊXTEIS: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES ....	29
<b>3.1.1. Fibras Têxteis.....</b>	<b>29</b>
3.1.1.1. Fibra de Algodão .....	34
3.1.1.1.1. <i>Características estruturais da fibra de algodão .....</i>	<i>35</i>
3.1.1.1.2. <i>Propriedades físicas da fibra de algodão .....</i>	<i>37</i>
3.1.1.1.3. <i>Propriedades químicas da fibra de algodão .....</i>	<i>38</i>
3.1.1.2. Fibra de Poliéster .....	40
3.1.1.2.1. <i>Características estruturais da fibra de poliéster .....</i>	<i>40</i>
3.1.1.2.2. <i>Propriedades físicas da fibra de poliéster .....</i>	<i>41</i>
3.1.1.2.3. <i>Propriedades químicas da fibra de poliéster .....</i>	<i>41</i>
<b>3.1.2. Fios Têxteis .....</b>	<b>42</b>
<b>3.1.3. Tecido de malha .....</b>	<b>43</b>
3.2. TÊXTEIS INTELIGENTES .....	44
<b>3.2.1. Classificação dos Têxteis Inteligentes.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2.2. Componentes Fundamentais de um Têxtil Inteligente .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.3. Têxteis Condutores e Têxteis Eletrônicos .....</b>	<b>47</b>
3.3. MATERIAIS CONDUTORES DE ELETRICIDADE .....	50
<b>3.3.1. Grafite.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.2. Polímeros Intrinsecamente Condutores .....</b>	<b>52</b>
3.4. POLIANILINA (PANI).....	54
<b>3.4.1. Síntese de Obtenção da PANi .....</b>	<b>55</b>
<b>3.4.2. Estados de Oxidação da PANi .....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.3. Processo de Dopagem da PANi por Protonação .....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.4. Utilização da PANi como Componente Sensor .....</b>	<b>60</b>
<b>3.4.5. Interação da PANi com a Umidade.....</b>	<b>61</b>
3.5. SENSORES .....	63
<b>3.5.1. Princípio de Funcionamento de um Sensor Químico.....</b>	<b>64</b>
<b>3.5.2. Critérios de Desempenho de um Sensor.....</b>	<b>65</b>
3.5.2.1. Sensitividade.....	65
3.5.2.2. Seletividade.....	66
3.5.2.3. Estabilidade.....	67

3.5.2.4. Tempo de Resposta.....	67
3.5.2.5. Reversibilidade .....	67
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>69</b>
4.1. MATERIAIS .....	69
<b>4.1.1. Reagentes.....</b>	<b>69</b>
<b>4.1.2. Materiais Auxiliares .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1.3. Amostras Físicas (Substratos).....</b>	<b>70</b>
<b>4.1.4. Equipamentos .....</b>	<b>71</b>
4.2. MÉTODOS.....	71
<b>4.2.1. Desenvolvimento dos Sensores.....</b>	<b>71</b>
4.2.1.1. Preparação da malha de PES .....	74
4.2.1.2. Construção da base do sensor em malha de PES .....	76
4.2.1.2.1. Preparação dos eletrodos de malha .....	76
4.2.1.2.2. Preparação da base têxtil do sensor.....	78
4.2.1.3. Construção da base do sensor em malha de CO .....	81
4.2.1.4. Revestimento da base têxtil dos sensores por síntese, deposição e dopagem <i>in situ</i> da PANi com HCl e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	83
<b>4.2.2. Detecção da Umidade Relativa (UR (%)) e Avaliação da Resistividade Elétrica dos Sensores com o Tempo em Atmosfera de Nitrogênio.....</b>	<b>87</b>
<b>4.2.3. Análise da Sensitividade, Reversibilidade e Tempo de Resposta dos Sensores .....</b>	<b>89</b>
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	91
<b>4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR/ATR) .....</b>	<b>92</b>
<b>4.3.2. Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis) .....</b>	<b>93</b>
<b>4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). .....</b>	<b>94</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>95</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA PANI DOPADA COM HCL E H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , OBTIDA POR REAÇÃO <i>IN SITU</i> .....	95
<b>5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>95</b>
<b>5.1.2. Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis) .....</b>	<b>97</b>
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES .....	99
<b>5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>99</b>
5.2.1.1. ATR-FTIR da malha de CO pura, estampada e recoberta com PANi-HCl e PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	99

5.2.1.2. FTIR da malha de PES pura e recoberta com PAni-HCl e PAni-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	103
<b>5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>107</b>
5.2.2.1. MEV dos sensores desenvolvidos em malha de CO .....	107
5.2.2.2. MEV dos sensores desenvolvidos em malha de PES .....	112
5.2.2.3. MEV dos eletrodos de malha de PES impregnada com grafite.....	115
<b>5.3. AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES À ÚMIDADE RELATIVA (UR %).....</b>	<b>116</b>
<b>5.3.1. Análise do Comportamento Resistivo dos Sensores com PAni-HCl e PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à Ciclos de N<sub>2</sub> Seco e Úmido em Câmara de Umidade.....</b>	<b>116</b>
5.3.1.1. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de CO .....	117
5.3.1.2. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de PES.....	120
5.3.1.3. Avaliação comparativa dos sensores e análise do tempo de resposta, sensibilidade e reversibilidade. ....	124
<b>5.3.2. Análise da Resposta dos Sensores à Umidade na Troca Rápida de ambiente. ....</b>	<b>133</b>
5.3.2.1. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de CO .....	134
5.3.2.2. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de PES.....	135
<b>5.3.3. Análise do Comportamento Resistivo dos Sensores com PAni-HCl e PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à Perda de Água Livre e de Umidade em N<sub>2</sub> seco .....</b>	<b>139</b>
5.3.3.1. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de CO.....	139
5.3.3.2. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de PES.....	142
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>149</b>
6.1. CONCLUSÕES .....	149
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	151
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>155</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>165</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>167</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>168</b>





## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais têxteis (fibras, fios e tecidos) estão presentes e são essenciais em muitos aspectos da vida, eles desempenham um papel importante na economia e nas atividades cotidianas de qualquer pessoa, suas principais aplicações concentram-se na confecção de peças de vestuário (roupas e calçados), de uso doméstico (cama, mesa e banho), revestimentos de estofados e outros objetos de uso comum.

No entanto, com o passar das décadas percebeu-se um potencial tecnológico na aplicação destes materiais, que, quando funcionalizados, podem desempenhar funções que vão muito além das funções convencionais, do vestuário, decoração e revestimentos. Neste âmbito a ciência permitiu um avanço que trouxe inovação a este segmento, com o desenvolvimento de novos materiais funcionais, conhecidos na atualidade como “têxteis técnicos” e “têxteis inteligentes”.

Os têxteis inteligentes é um segmento dos tecidos tecnológicos que estende a funcionalidade e utilidade de têxteis comuns, tornando-os capazes de interagir com o ambiente e/ou usuário.

Uma classe muito importante pertencente ao segmento dos têxteis inteligentes são os “têxteis condutores” ou eletrônicos, materiais inteligentes que possuem uma ou mais propriedades que podem, de forma significativa, registrar alterações em sua estrutura devido a um estímulo externo, seja por estresse mecânico, temperatura, umidade, vapor, pH, sinal elétrico, magnético, entre outros (WEN, 1992).

Nos últimos anos, tem sido muito estudado a aplicação de Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC's) em têxteis, para a confecção de têxteis condutores, e o desenvolvimento de têxteis com funções de sensoriamento baseado em PIC's, tem ganhado uma atenção especial.

Os PIC's têm atraído à atenção de inúmeros grupos de pesquisa e ganhado importância científica, graças ao seu diferencial que reside na capacidade de revestimento de superfícies rígidas ou flexíveis, boa adesão, maleabilidade, facilidade de manipulação e síntese, bom desempenho condutor e estabilidade química. Tais vantagens lhes conferem inúmeras aplicações: construção de baterias, dispositivos eletrocromicos, sensores, membranas de troca iônica, revestimentos, blindagem anti-estática, entre outras (ZOPPI e PAOLI, 1993).

Levando em consideração todo o potencial tecnológico encontrado nestes dois materiais (têxteis e PIC's), este trabalho foi direcionado a pesquisa e desenvolvimento de dispositivos sensores desenvolvidos em base estrutural têxtil, que utiliza como componente sensor um polímero intrinsecamente condutor (PIC), neste caso a polianilina (PAni).

O grande interesse em desenvolver sensores feitos de materiais têxteis reside no diferencial inovador e na capacidade destes materiais em

realizar funções até então encontradas somente em eletrônicos rígidos, não flexíveis, o que lhes confere novas aplicações, sendo esta uma das motivações deste trabalho.

Neste estudo buscou-se analisar o comportamento da PANi protonada com ácidos clorídrico (HCl) e fosfórico ( $H_3PO_4$ ), em base de tecidos de algodão e poliéster quanto à sua exposição à diferentes condições de umidade relativa (UR %). Tal comportamento foi analisado através da leitura da resistência elétrica dos dispositivos sensores desenvolvidos com PANi, em diferentes percentuais de umidade, fenômeno este que ocorre devido às alterações químicas que o polímero sofre em função deste tipo de exposição.

Embora os sensores desenvolvidos possam ser utilizados para outras aplicações, o interesse em monitorar a umidade relativa reside na importância desta sobre processos químicos, físicos e biológicos, bem como a qualidade de produtos estocados, conforto fisiológico e funcionamento de maquinários em ambientes industriais, comerciais e domésticos (SUN; WANG e LI, 2010). O estudo contempla ainda o fator inovador referente ao desenvolvimento de dispositivos sensores, que apresentem alta flexibilidade e a possibilidade de seu emprego em vestuário e artigos têxteis de uso doméstico e industrial, o que tem grande importância para indústria têxtil, devido à demanda deste setor no desenvolvimento de artigos confortáveis e funcionais.

Este documento foi dividido em seções ou capítulos que organizam a apresentação deste trabalho. Esta seção de introdução é seguida de uma seção que trata dos objetivos específicos deste trabalho e uma seção de revisão bibliográfica onde é apresentada uma introdução breve aos conceitos de materiais têxteis e suas características e dos principais trabalhos da literatura vinculados à presente pesquisa. Na seção de materiais e métodos é apresentada a forma como a pesquisa foi desenvolvida e os materiais utilizados na sua realização. Na seção de resultados e discussões, são apresentadas e discutidas as caracterizações morfológicas (microscopia eletrônica de varredura), espectrais (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia no ultravioleta-visível) e elétricas (monitoramento da resistência elétrica dos dispositivos sensores quando expostos a umidade relativa em câmara de nitrogênio) e o desempenho dos sensores desenvolvidos nos testes dinâmicos de variação de umidade.

A última seção trata sobre as conclusões obtidas neste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Preende-se neste trabalho desenvolver e caracterizar sensores químicos elaborados em estrutura têxtil, recoberta por polianilina dopada com ácidos inorgânicos, por reação *in situ*.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obter a polimerização da anilina ( $C_6H_5NH_2$ ), sua dopagem e deposição na forma de sal esmeraldina (Polianilina condutora) sobre estrutura têxtil, por reação *in situ*;
- ✓ Desenvolver dispositivos sensores em estrutura têxtil recoberta por PANi protonada com ácidos clorídrico (HCl) e fosfórico ( $H_3PO_4$ ), preparados separadamente com eletrodos à base de grafite;
- ✓ Avaliar a resposta dos sensores à UR % através da análise de seu desempenho em câmara de umidade controlada;
- ✓ Avaliar a resposta dos sensores à UR % do ar de laboratório e secagem sucessiva em  $N_2$  seco;
- ✓ Analisar o desempenho dos sensores através dos indicadores de sensibilidade, reversibilidade e tempo de resposta.
- ✓ Caracterizar a PANi dopada com HCl e  $H_3PO_4$  obtida por reação *in situ*, utilizando as técnicas espectroscópicas de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- ✓ Caracterizar o filme de PANi depositado sobre as malhas, utilizando as técnicas de FTIR;
- ✓ Caracterizar a morfologia da superfície condutora dos sensores, recobertos por PANi protonada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. MATERIAIS TÊXTEIS: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

A palavra “têxtil” originou-se do verbo em latim “*texere*”, ou tecer em português. Foi originalmente usada para dar a definição de tecido e processos envolvidos à tecelagem destes. Ao longo dos anos o termo se ligou a outros termos relacionados e assumiu conotações amplas, que engloba: fibras, filamentos, fios e tecidos têxteis e também os chamados não tecidos. A partir daí o termo “têxtil” passou a integrar todos os produtos e materiais produzidos e/ou relacionados à indústria têxtil (GRAYSON, 1984; NEEDLES, 1986).

Segundo Needles (1986), tecidos têxteis são estruturas planares e maleáveis produzidas pelo entrelaçamento ou enredamento de fios e fibras têxteis. Por sua vez, fios têxteis são estruturas finas e contínuas, maleáveis e flexíveis, compostas basicamente de fibras têxteis. Já as fibras têxteis, são estruturas físicas elementares na composição de todo e qualquer produto têxtil. Cada fibra individual é composta de milhões de longas cadeias moleculares individuais de estrutura química discreta, denominada polímero.

A disposição e orientação das moléculas poliméricas no interior das fibras, bem como a seção transversal e forma bruta da própria fibra (morfologia), determinam algumas das suas propriedades e características físicas. Por outro lado, a composição química da estrutura molecular polimérica, determina sua natureza, propriedades físico-químicas além de algumas características e propriedades do tecido final, produzido a partir desta fibra. Por exemplo, tecidos de fibra de algodão são compostos quimicamente de celulose, que é um polímero cuja estrutura química possui grupos polares, e, portanto, faz do tecido, hidrófilo (GRAYSON, 1984; NEEDLES, 1986).

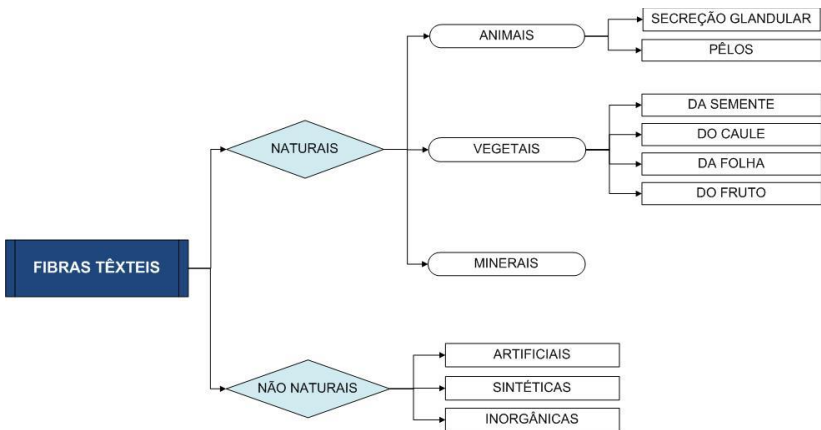
Os substratos têxteis podem apresentar-se na forma primária, como: fibras soltas (algodão, poliéster, linho, seda, lã...), fios (fio cardado, penteado, open-end, fantasia, retorcidos...), tecidos (sarja, cetim, meiamalha, ribana, gorgorão...), e não tecidos (lenços, filtros, feltros...).

##### 3.1.1. Fibras Têxteis

As fibras têxteis são normalmente divididas em duas classes principais; as de origem natural e as produzidas pelo homem, como mostrado na Figura (01). Todas as fibras provenientes de fontes naturais (animais, plantas, etc.) são classificadas como fibras naturais, estas incluem as fibras proteicas (ex.: lã e seda), fibras celulósicas (ex.: algodão, linho e sisal) e fibras minerais (ex.: amianto).

Já as fibras sintéticas (fibras obtidas por síntese química) e artificiais (fibras regeneradas a partir de polímeros naturais) são produzidas industrialmente através de uma sequência de processos químicos e sínteses de polimerização. As fibras sintéticas e artificiais são microfibras cortadas, resultantes dos polímeros obtidos no processo industrial, após sua extrusão em feixes de seção transversal conhecida (ARAUJO; MELO e CASTRO,1986).

Figura 01 - Classificação geral das fibras têxteis.

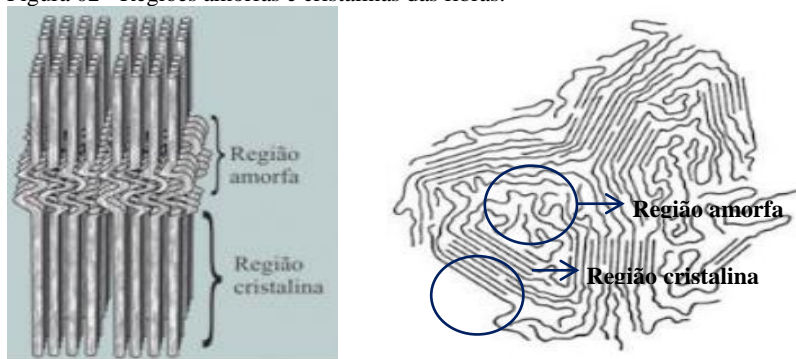


Fonte: ARAUJO; MELO e CASTRO, 1986.

A maioria das fibras possui o elemento carbono na estrutura ligado a outros elementos, principalmente ao hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e elementos alógenos, tais como flúor, cloro e iodo. Quimicamente, a maneira como estes elementos se ligam para formar as cadeias poliméricas, afetam as características e propriedades de alongamento, elasticidade, resistência, absorção, entre outras, das fibras.

A disposição das cadeias poliméricas no interior das fibras têxteis forma regiões cristalinas e amorfas, como mostrado na Figura (02). As regiões cristalinas são as regiões onde as cadeias poliméricas encontram-se de forma mais orientada e compacta, e são responsáveis pela maior ou menor resistência da fibra a tensões de estiramento. Por outro lado, as regiões amorfas, por apresentarem as cadeias poliméricas dispostas de forma mais desordenada e espaçada, contribuem para a adsorção de corantes e absorção de umidade, além de conferirem à fibra, elasticidade e alongamento (COLLIER e TORTORA, 2001; COOK, 2001).

Figura 02 - Regiões amorfas e cristalinas das fibras.



Fonte: SILVA *et al.*, 2009 e FREITAS, 2014.

De acordo com Ribeiro (1984) as propriedades físicas e químicas das fibras têxteis são também fatores muito importantes para o seu processamento. Com relação às propriedades químicas, pode-se dizer que todas elas se referem ao comportamento das fibras quando submetidas à ação de ácidos, álcalis, oxidantes ou quaisquer outros agentes químicos. Sob esse ponto, pode-se considerar:

- *Efeito dos ácidos:* O comportamento de cada fibra varia, dependendo do tipo de ácido, da concentração, temperatura e tempo de exposição;
- *Efeito dos álcalis:* O comportamento de cada fibra varia, dependendo do tipo de álcali, concentração, temperatura e tempo de exposição, porém com exceção das fibras proteicas, de uma maneira geral as fibras têxteis resistem melhor aos álcalis do que aos ácidos;

Com relação às propriedades físicas, convém mencionar algumas mais relevantes, como:

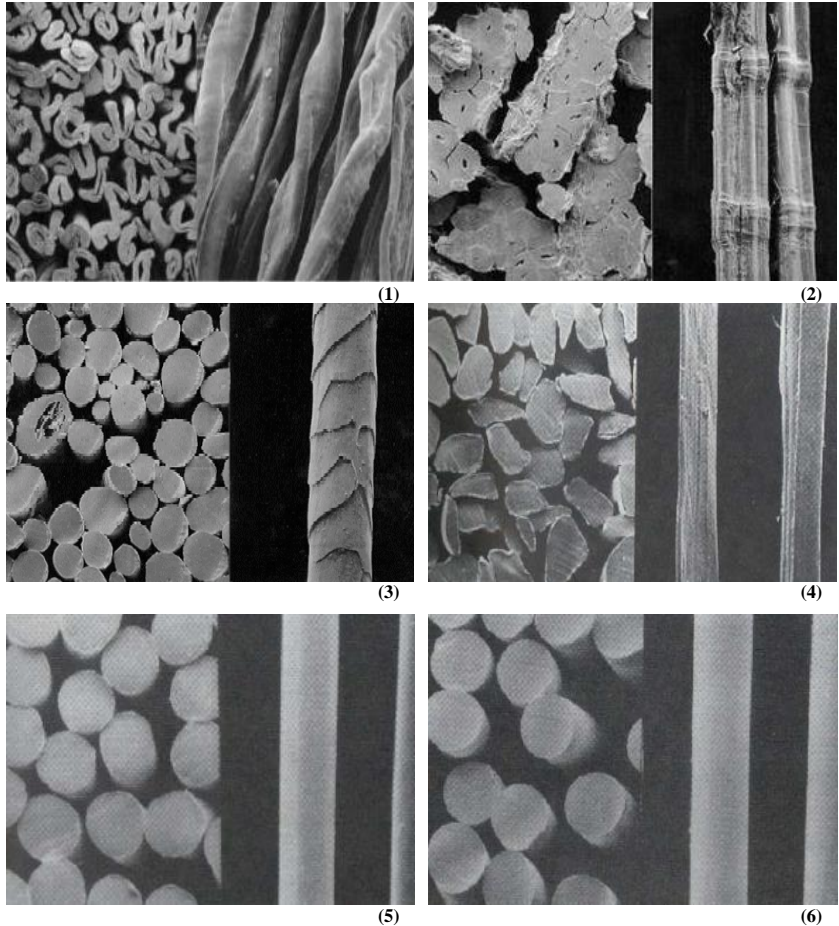
- *Morfologia:* É a vista longitudinal e o corte transversal, que caracterizam o formato e a superfície das fibras. A Figura (03) mostra a morfologia de algumas fibras;
- *Porosidade:* Quanto mais porosa, mais higroscópica a fibra, ou seja, maior a capacidade de absorção e retenção de água;

- *“Regain”*: É o percentual de água que o material em seu estado natural possui em relação ao seu peso seco, sob condições normais de temperatura e pressão;
- *Lustre*: É o brilho natural das fibras, que depende diretamente de sua superfície e seção transversal, que quanto mais lisa e circular for, mais brilho apresentará;
- *Massa específica*: É a relação entre a massa da fibra e seu volume ocupado;
- *Flamabilidade*: É a capacidade que a fibra tem de queimar, com maior ou menor facilidade. Por exemplo, fibras celulósicas (ex.: algodão) são altamente inflamáveis;
- *Flexibilidade*: É a propriedade que a fibra possui de suportar a flexão (dobrar sem quebrar);
- *Resiliência*: É a propriedade que as fibras possuem de voltarem ao seu estado original, logo após a retirada da carga que as comprimiam;
- *Cor*: É uma característica inerente à natureza da fibra. Fibras naturais possuem coloração característica de sua natureza e ambientes de cultivo, já as sintéticas têm a cor determinada pelo homem, inserida durante o processo de fabricação;
- *Comprimento e finura*: São as dimensões da fibra;
- *Alongamento*: É a deformação máxima que a fibra suporta antes de romper-se;
- *Elasticidade*: É a capacidade que a fibra tem de recuperar, total ou parcialmente, o seu comprimento inicial, após a cessação da força que a deformava.



Figura 03 - Morfologia das fibras têxteis: microscopia da seção transversal e longitudinal das fibras.

(1) - Fibra de algodão; (2) - Fibra de linho; (3) - Fibra de lã; (4) - Fibra de seda; (5) - Fibra de poliéster; (6) - Fibra de poliamida.



Fonte:

(1): NPTEL (Site) – The cellulose fiber.

(2): Swicofil (Site) – Flax (Linen).

(3): Whorlspins (Blogspot) – Confessions of a Loomwad\*\*.

(4), (5) e (6): COLLIER e TORTORA, 2001.

### 3.1.1.1. Fibra de Algodão

As fibras de algodão (CO) constituem o revestimento piloso do fruto do algodoeiro; uma planta de 1,20 m de altura (Figura 04) da qual as fibras são removidas para serem usadas na fabricação de produtos têxteis (SMOLE, 2013). Tecnicamente as fibras de algodão são essencialmente celulose, que representa cerca de 94 % de sua composição química (COOK, 2001; MENACHEM e PEARCE, 2006).

Figura 04 - Planta de algodão.

(Esquerda): Capulho de algodão fechado e aberto (fibras maduras)

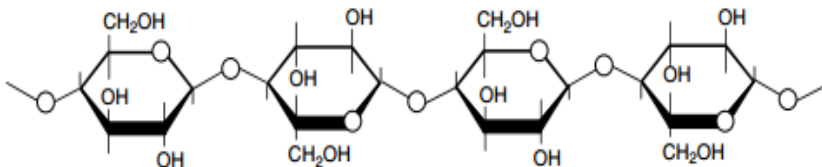
(Direita): Plantas de algodão maduro



Fonte: SNA (Site) - Acordo com EUA fortalece algodão brasileiro.

A celulose é um polímero linear natural composto por um carboidrato presente nas fibras vegetais, contendo centenas de unidades de  $\beta$ -Glucoses ( $C_6H_{10}O_5$ ) que se repetem ao longo da cadeia polimérica, como mostrado na Figura (05) (KIMURA, 2005).

Figura 05 - Fórmula estrutural da celulose



Fonte: MENACHEM e PEARCE, 2006.

O número de repetições do monômero  $\beta$ -Glucose para a formação do polímero celulose é denominado GP (grau de Polimerização), que varia com a origem e tratamento da matéria prima. Para o algodão e outras fibras vegetais, os valores de GP são na faixa de 800 a 10.000 repetições.

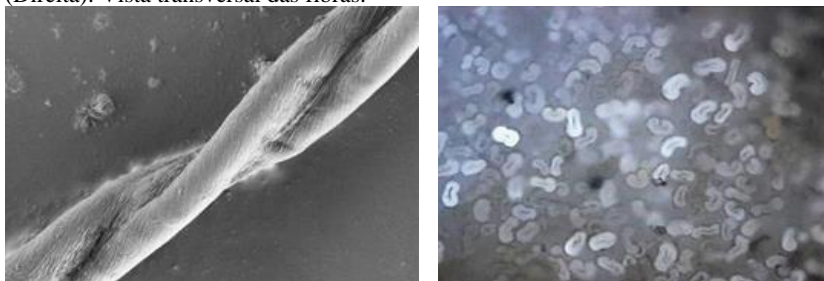
O valor do GP da fibra pode influenciar em algumas propriedades físicas, tal como, a resistência à tração. No entanto, depende da fonte de extração da mesma, bem como dos processos de purificação e beneficiamento a que será submetida durante todo processamento industrial até o seu uso final como material têxtil (KIMURA, 2005; KLEMM *et al.*, 2005).

### 3.1.1.1.1. Características estruturais da fibra de algodão

O algodão é uma fibra vegetal cuja qualidade é ditada normalmente pelo comprimento da fibra, finura, resistência, grau de maturação e impurezas. Morfologicamente as fibras individuais de algodão são estruturas de diâmetro um pouco irregular, com torções periódicas ou circunvoluções ao longo do comprimento da fibra.

O algodão maduro tem uma secção transversal em forma de círculo achatado, e o aspecto torcido da fibra é causado pela retração que esta sofre durante a maturação natural do fruto, marcada pela secagem da seiva, como é possível ver nas Figuras (03) e (06) (NEEDLES, 1986; REI, 2001).

Figura 06 - Microscopia da seção transversal e longitudinal da fibra de algodão (Esquerda): Vista longitudinal da fibra. (Direita): Vista transversal das fibras.



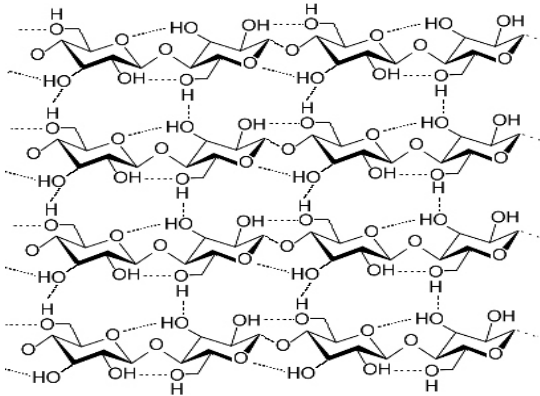
Fonte: SMOLE, 2013.

Aproximadamente 70 % da fibra de algodão tem estrutura cristalina, no entanto, entre as regiões cristalinas, regiões amorfas são encontradas, e, são nestas regiões onde a penetração e difusão de matérias corantes, água e produtos químicos ocorrem mais facilmente (NEEDLES, 1986.)

Estudos têm demonstrado que os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila na molécula de celulose estão quase na totalidade ligados às moléculas adjacentes de celulose, num estreito alinhamento, para formar áreas cristalinas que resultam em microfibrilas (Figura 07).

Por sua vez as microfibrilas alinham-se com outras microfibrilas, de modo a formar unidades cristalinas maiores, denominadas fibrilas, que são visíveis ao microscópio (NEEDLES, 1986).

Figura 07 - Ligações de hidrogênio entre as moléculas que compõem o polímero da celulose.



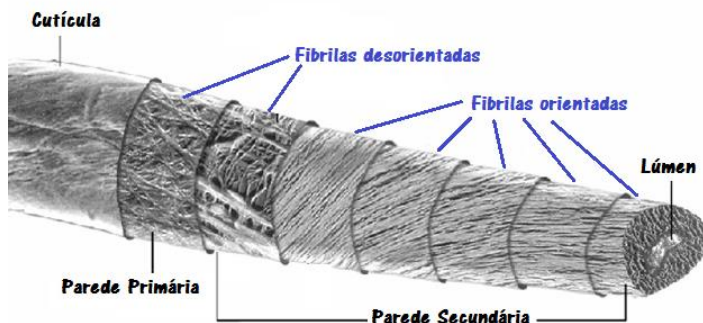
Fonte: Brasil escola (site) – Por que madeira não derrete?

Dentro do algodão as fibrilas são estabelecidas em forma espiral, formando camadas. De acordo com Gohl e Vilensky (1983), três áreas de base existem dentro da seção transversal de uma fibra de algodão, são elas:

- *Cutícula*: Atua como uma "casca" protetora da fibra, composta de ceras, pectinas e materiais proteicos. Ela serve como um revestimento que protege a fibra de outros agentes químicos e degradantes. Esta camada é removida da fibra por lavagem com agentes tensoativos ou tratamentos de branqueamento com agentes oxidantes.
- *Parede primária*: Está situada imediatamente abaixo da cutícula, e consiste principalmente de fibrilas de celulose. As fibrilas da parede primária encontram-se mais desorientadas do que no restante da fibra, o que confere à fibra higroscopicidade, facilidade de penetração e absorção de líquidos, além de resistência.
- *Parede Secundária*: Situada abaixo da parede primária, a parede secundária consiste de camadas concêntricas de celulose, e pode ser considerada a parte principal da fibra de algodão. As fibrilas ali existentes se encontram num estado mais ordenado e cristalino, são

de espessura maior e comprimento indefinido quando comparadas as da parede primária.

Figura 08 - Diagrama ilustrativo da estrutura da fibra de algodão.



Fonte: Adaptado de MENACHEM e PEARCE, 2006.

Como mostrado na Figura (08), a fibra possui ainda em seu interior um canal oco central que atravessa a fibra longitudinalmente, denominado lúmen. Antes do amadurecimento, o lúmen é um canal preenchido de seiva, responsável por transportar os nutrientes necessários ao crescimento da fibra. Após o amadurecimento e abertura do capulho de algodão, a fibra seca, e o lúmen passa a ser um canal vazio (GOHL e VILENSKY, 1983).

### 3.1.1.1.2. Propriedades físicas da fibra de algodão

A alta cristalinidade, as forças coesivas entre as fibras e forças associativas entre as cadeias de celulose dentro da fibra a qualificam como razoavelmente forte. O algodão é uma fibra relativamente rígida; no entanto, o molhamento da fibra com água torna a fibra mais plástica, ou seja, mais flexível, maleável, macia e elástica (NEEDLES, 1986; MENACHEM e PEARCE, 2006).

O algodão possui uma natureza hidrofílica e o efeito da água absorvida causa mudanças significativas na resistência à tração do algodão, que muda conforme o teor de umidade. Como resultado, o algodão molhado é cerca de 20 % mais forte do que o algodão seco. A fibra de algodão em condições padrão possui um *regain* entre 7 e 9%. A fibra quando exposta a uma atmosfera onde a umidade do ar seja de 100%, o algodão tem entre 25 e 30 % de absorção de umidade (NEEDLES, 1986; COOK, 2001).

De acordo com Menachem e Pearce (2006), a constante dielétrica assim como a resistência elétrica específica do algodão, em condições normais de temperatura e pressão, diminui com o aumento da umidade

absorvida e, portanto, com o aumento da umidade relativa, já que se trata de um material higroscópico. A resistência específica do algodão bruto, medida em  $\Omega\text{g}/\text{cm}^2$ , é de aproximadamente  $0,5 \times 10^6 \Omega\text{g}/\text{cm}^2$ . O algodão, quando purificado pelos processos de purga e pré-alvejamento, apresenta um aumento na sua resistência cerca de 50 vezes, e, portanto, pode ser considerado um dielétrico (material isolante).

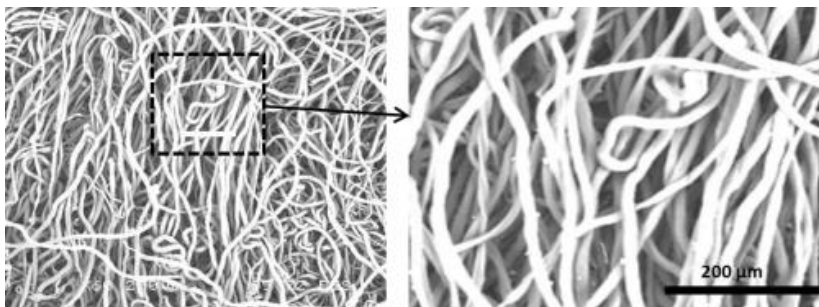
A condutividade térmica do algodão é elevada. Sobre os efeitos do calor, a fibra tem uma excelente resistência à degradação, porém, começa a amarelar quando exposta por um longo período a temperaturas próximas de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , e, decompõe-se notadamente a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , como resultado da oxidação do polímero (COOK, 2001).

### 3.1.1.1.3. Propriedades químicas da fibra de algodão

Tratando-se das propriedades químicas do algodão, é mais conveniente o estudo referente ao comportamento químico, propriedades e características da celulose, que representa cerca de 94 % da composição da fibra. De acordo com Araújo, Melo e Castro (1986), o elevado número de grupos hidroxila (OH) presentes na estrutura química da celulose, são os responsáveis por algumas das mais expressivas propriedades do algodão, tal como a grande capacidade de absorver água (cerca de 50 % do seu peso).

De forma geral as fibras de algodão resistem muito bem a álcalis e soluções alcalinas. O algodão quando submetido a soluções alcalinas concentradas, em tempos adequados, sofre inchamento e perde o aspecto torcido, adquire uma seção transversal mais circular e superfície mais lisa, ou seja, sofre transformações, mas não é danificado (Figura 09). Este fenômeno ocorre, por exemplo, em processos de mercerização (NEEDLES, 1986).

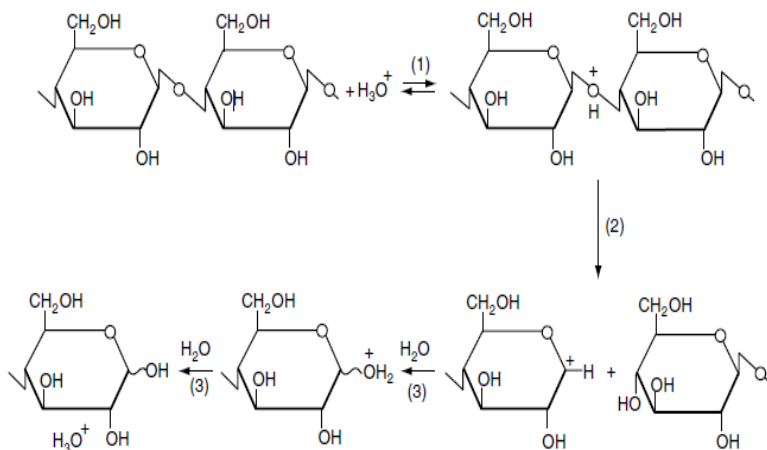
Figura 09 - Microscopia de varredura da fibra de algodão mercerizada com NaOH.



Fonte: KESHK; HAMDY; BADR, 2015.

As fibras de algodão quando expostas a ácidos concentrados frios ou a ácidos diluídos quentes, sofrem hidrólise e formam hidroceluloses, porém não é afetada ou não tão severamente, por ácidos diluídos a temperatura ambiente. A Figura (10) a seguir mostra esta interação (NEEDLES, 1986).

Figura 10 - Mecanismo de hidrólise da celulose catalisada por ácido.



Fonte: MENACHEM e PEARCE, 2006

Quanto à exposição da fibra a soluções diluídas de agentes oxidantes e redutores, tais agentes têm pouco efeito sobre o algodão; no entanto, há um ataque razoável à fibra quando esta entra em contato com soluções concentradas de peróxido de hidrogênio, clorito e hipoclorito de sódio (NEEDLES, 1986).

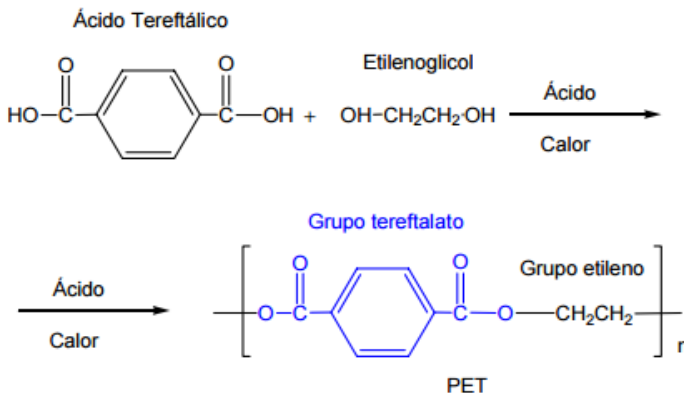
A degradação da fibra pela luz solar é lenta, uma vez que não existem na celulose grupamentos que absorvam luz ultravioleta em quantidade significativa, entre 300 e 400 nm. No entanto, longos períodos de exposição à luz solar danifica o algodão, fazendo-o perder resistência e amarelar (NEEDLES, 1986).

A pureza do algodão purgado e limpo, e a estabilidade da celulose, juntos, fazem do algodão um material notavelmente durável (RIBEIRO, 1984; NEEDLES, 1986).

## 3.1.1.2. Fibra de Poliéster

Poliéster (PES) é uma família de polímeros cuja estrutura química consiste em uma cadeia longa de ésteres. O PES principal e mais importante é o polietileno tereftalato (PET), resultante da condensação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, a uma temperatura de 280 °C (Figura 11) (ARAUJO, MELO e CASTRO, 1986; NEEDLES, 1986). O álcool metílico formado é destilado e o éster diglicol é pré-condensado no decurso desta operação.

Figura 11 - Reação de condensação do PET



Fonte: GUILLEN, 1991.

De acordo com Needles (1986), o PES é um polímero de grande importância comercial e de inúmeras aplicações, entre elas a fabricação de monofilamentos, multifilamentos e microfibras, muito utilizadas na produção de tecidos para vestuário, artigos do lar e aplicações industriais.

## 3.1.1.2.1. Características estruturais da fibra de poliéster

A massa de poliéster quando sem forma, é quase totalmente amorfa. No processo de fiação para produção das fibras (microfilamentos), a massa de polímero passa através de micro orifícios de uma fieira por um processo de extrusão, formando multifilamentos. Após a extrusão a estrutura polimérica é ainda amorfa desorientada. Os multifilamentos ao passarem por um processo posterior de estiramento, quente e frio, adquirem uma estrutura cristalina orientada. O agrupamento relativo das cadeias no filamento é tal que os anéis aromáticos ficam dispostos perpendicularmente à superfície da fibra (NEEDLES, 1986).



As cadeias moleculares do PET são bastante rígidas como consequência da presença dos grupos ésteres que também conferem ao polímero um elevado grau de cristalinidade (GUILLEN, 1991).

As forças de atração entre os átomos e as moléculas vizinhas são da ordem de grandeza das forças de Van der Waals, e não há evidências da existência de outras forças de atração mais fortes entre as moléculas na estrutura.

Em relação à morfologia, a seção longitudinal apresenta sempre uma superfície lisa e, portanto, lustrosa; já, a seção transversal pode ser determinada de acordo com o formato dos orifícios da extrusora, que pode ser desde circular, trilobal, triangular a tubular (filamentos ociosos), entre outros. (NEEDLES, 1986; GUILLEN, 1991).

#### *3.1.1.2.2. Propriedades físicas da fibra de poliéster*

Em geral as fibras de poliéster são extremamente fortes, pois possuem uma alta tenacidade e alongamento e por isto resistem bem à ruptura. Estas características estão relacionadas com o grau de orientação e natureza da estrutura cristalina no interior do microfilamento. A recuperação à deformação por flexão é excelente, devido à rigidez natural do polímero, característica esta responsável pela resistência ao amarrotamento e formação de vincos na peça confeccionada. A fibra possui condutividade térmica moderada e elevada resistividade elétrica, ou seja, é um ótimo material isolante. O poliéster quando aquecido sofre uma transição vítrea a 67 °C e inicia o processo de cristalização perto dos 100 °C. A fibra amolece entre 210 e 250 °C, funde a temperaturas próximas de 260 °C, e acima desta, carboniza (NEEDLES, 1986; GUILLEN, 1991).

#### *3.1.1.2.3. Propriedades químicas da fibra de poliéster*

O poliéster tem natureza altamente hidrófoba, sua retenção de água varia de 2 a 5 %. A fibra apresenta uma excelente resistência aos ácidos inorgânicos quando diluídos (ex.:  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  e  $H_3PO_4$ ), no entanto, a ação destes sobre a fibra depende do tempo de contato, de sua concentração e temperatura. A hidrólise ácida quando ocorre provoca perda de resistência da fibra, e, dentre os ácidos inorgânicos, o ácido clorídrico é o que possui um ataque mais intenso, inclusive superior ao produzido pelo ácido sulfúrico. A ação dos ácidos de molécula grande, como o sulfúrico, localiza-se na superfície da fibra. Em razão de sua massa específica e estrutura cristalina, as fibras dificultam a difusão de moléculas grandes do meio exterior para o seu interior.

As fibras de PES quando em contato com fenóis, ácido cloroacético e alguns hidrocarbonetos clorados a altas temperaturas, sofrem

inchamento e dissolução. Devido ao carácter hidrófobo e à elevada cristalinidade, as fibras de PES são difíceis de tingir. O tingimento é feito a altas temperaturas (120 – 130 °C) ou a 100 °C na presença de “*carriers*”.

Devido ao elevado grau de orientação, as fibras de PES possuem uma adequada resistência aos álcalis, especialmente aos sabões. Álcalis fortes atacam a superfície da fibra e álcalis fracos penetram em seu interior, modificando suas propriedades físicas. A velocidade da hidrólise alcalina superficial depende da concentração do álcali no meio e da temperatura. A fibra de PES não sofre ataque microbiológico e sua exposição à luz solar não causa danos severos à estrutura, pois as alterações provocadas pela radiação ocorrem de forma lenta, e traduz-se em mudança de cor (amarelecimento) e desprezível perda de resistência à tração (NEEDLES, 1986).

### 3.1.2. Fios Têxteis

Fios têxteis são materiais constituídos por fibras naturais e/ou sintéticas que apresentam grande comprimento e finura. Os fios são construídos mediante diversas operações industriais de fiação, para posterior aplicação na produção de tecidos planos e de malhas, bem como para linhas de costura e bordado.

Os fios se caracterizam por sua regularidade, diâmetro e peso, que nada mais é que o “título” do fio (RIBEIRO, 1984). Estes podem ser monofilamento, multifilamentos, de composição única ou de misturas de fibras, texturizados ou não, monocabo (fios singelos) ou multicabos (fios retorcidos, por exemplo, o barbante), tradicionais (ex.: fio penteado, cardado, open-end, entre outros) ou, com efeito, “fantasia” (ex.: fios *boutonné*, *bouclé*, *perlé*, *chenille*, *flammé*, entre outros.). O formato físico e o aspecto visual dos fios irão contribuir para a textura e porosidade do tecido final (tecido plano ou malha) (GRAYSON, 1984).

De acordo com Ribeiro (1984), dentre as muitas características e propriedades que caracterizam os diferentes tipos de fios têxteis, convém citar algumas que são de forma geral as mais relevantes:

- *O tipo de matéria-prima (fibra)*: Pode ser de origem vegetal, proteica, sintética, artificial ou mistura destas;
- *Título do fio*: É, de maneira simplificada, a espessura ou grossura do fio. Fios mais finos exigem para sua fabricação, fibras mais longas, que por sua vez são consideradas mais nobres e, portanto, mais caras;

- *Torção*: A torção do fio influencia no grau de torção que o tecido ou malha irá apresentar durante e após o uso. Fios de menor torção resultam em artigos dimensionalmente mais estáveis;
- *Resistência*: Fios de maior resistência geralmente são constituídos de fibras de melhor qualidade. Fios resistentes originam artigos mais resistentes e duradouros além de aumentarem a produtividade e rendimento das tecelagens;
- *Regularidade*: A regularidade do fio diz respeito a sua variação de massa ao longo de sua seção transversal. Fios irregulares são caracterizados por pontos grossos, pontos finos, neps e alta pilosidade ao longo de sua superfície longitudinal.

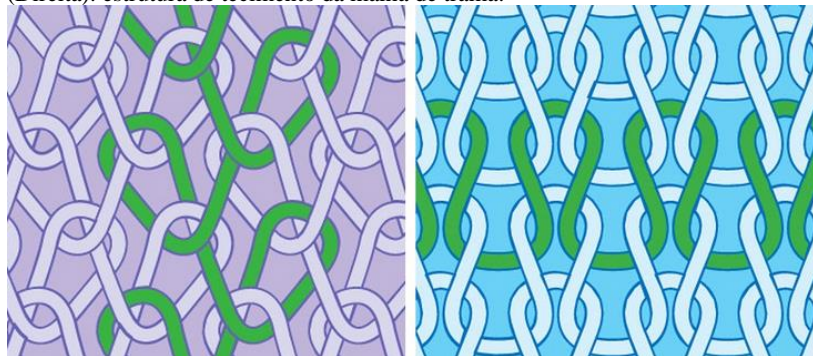
### 3.1.3. Tecido de malha

De acordo com Filho e Santos (1987), a estrutura do tecido de malha pode ser definida como o resultado do entrelaçamento de fios têxteis para a formação de laçadas. As laçadas de fios (Figura 12) são formadas pelas agulhas da máquina que trabalham semelhantemente ao movimento de tricotagem manual.

Figura 12 – Estrutura do tecido de malha.

(Esquerda): estrutura de tecimento da malha de urdume;

(Direita): estrutura de tecimento da malha de trama.



Fonte: Audaces (Site) - Formas de construção dos tecidos usados no vestuário.

Tecido de malha é o termo utilizado para todo tecido produzido a partir do processo de malharia. Segundo Filho e Santos (1987), a malharia é um processo de tecelagem que pode ser ramificado em dois grandes grupos, cujas diferenças repousam em seus diferentes sistemas de formação da malha, são eles:

- *Malharia por trama*: É o processo que utiliza o método de entrelaçamento dos fios formando malhas na direção horizontal, chamada de “trama”. Neste processo, um ou mais fios alimentam um grande conjunto de agulhas, que dependendo do maquinário podem estar no sentido circular ou retilíneo. A malharia por trama pode ser classificada como:
- *Malharia por trama circular*: O tecimento da malha ocorre em sentido espiral, formando um tecido tubular. As máquinas deste grupo podem ser divididas em: máquinas de grande diâmetro (para produção de longas metragens de tecido) e pequeno diâmetro (na maioria das vezes para produção de meias e peças íntimas);
  - *Malharia por trama retilínea*: O tecimento da malha acontece linearmente, formando um tecido planar.
- *Malharia por urdimento*: É o processo que utiliza um método de entrelaçamento de malhas no sentido vertical, chamado de “urdume”. Este grupo pode ser dividido basicamente em duas classes de maquinário, que são as: Rasquel e Kettenthul. A diferença entre as duas reside apenas na variedade de produto final.

Quanto à estrutura da malha, estas sempre apresentarão laçadas, que quando agrupadas na horizontal constituem as carreiras ou cursos de malha, e, na vertical, as colunas de malhas. A quantidade de cursos e colunas por centímetro dá uma ideia, ainda que abstrata, da porosidade do tecido, pois quanto menos pontos por centímetro linear maior o comprimento de ponto da malha e, portanto, mais porosa esta é (FILHO e SANTOS, 1987).

### 3.2. TÊXTEIS INTELIGENTES

Antes de rotular um material como “inteligente”, é preciso entender primeiramente o conceito de comportamento inteligente para um material. O comportamento inteligente ocorre quando um material é capaz de responder a estímulos do ambiente que o cerca e atribuir a este uma reação que seja mensurável, reproduzível, fiável e geralmente reversível. Por definição, tais materiais podem sofrer mudanças em suas propriedades mecânicas (formato, viscosidade, dureza...), térmicas, óticas, magnéticas de forma previsível e controlada (TAO, 2001).

Embora o conceito de “materiais inteligentes” tenha sido apresentado pela primeira vez no Japão, em 1989, cronologicamente as descobertas de materiais com memória e resposta a estímulos datam da década de 60. No entanto, apenas no final da década de 90, o conceito de materiais inteligentes foi introduzido no setor têxtil (VAN LANGENHOVE e HERTLEER, 2004). O termo “têxteis inteligentes” é dado a todo material têxtil, de origem fibrosa (fibras vegetais, proteicas, artificiais e sintéticas), em estado de fibra soltas, fios, tecidos ou não-tecidos que apresentem pelo menos uma atividade inteligente, resultante da resposta dada a um estímulo sofrido, seja por força mecânica, temperatura, sinal elétrico ou magnético, vapor, entre outros (WEN, 1992).

Entretanto, não se deve confundir “têxteis técnicos” com “têxteis inteligentes”, o que é muito comum. O exemplo mais prático é a membrana Gore-tex®, que apresenta a função de respiração seletiva, pois permite que o vapor de água (em forma de suor) passe para o exterior, mas evita que o inverso ocorra, ou seja, que a água passe do exterior para o interior (por exemplo, a chuva) (GORE-TEX, 2012). Essa membrana não deve ser considerada como um têxtil inteligente, pois as propriedades desse material não se alteram por influência do meio exterior, isto porque a respiração da membrana é estática, o que a define como material funcional ou técnico, mas não inteligente. Outros exemplos incluem as fibras da família das aramidas, com propriedades antichamas.

### 3.2.1. Classificação dos Têxteis Inteligentes

De acordo com Stoppa e Chiolerio (2014), a classe dos têxteis inteligentes pode ser dividida em três subgrupos:

- ✓ *Têxteis Inteligentes Passivos*: Capazes apenas de receber os estímulos do ambiente ao redor ou ao usuário e seus estímulos, e emitir um sinal, funcionando basicamente como sensores;
- ✓ *Têxteis Inteligentes Ativos*: Além de receber os estímulos do ambiente e/ou usuário que o envolve, são capazes de atuarem produzindo uma reação ao estímulo sentido, sendo dessa forma além de detectores (sensores); atuadores;
- ✓ *Têxteis Altamente Inteligentes*: Constitui a categoria mais complexa, que além de receber os estímulos do ambiente e/ou usuário e responder com uma reação, conseguem adaptar seu comportamento aos estímulos sentidos, adequando-se ao meio e as respostas recebidas.

### 3.2.2. Componentes Fundamentais de um Têxtil Inteligente

Basicamente, cinco funções podem distinguir um material têxtil inteligente, a saber: sensorização, processamento de dados, atuação, armazenamento e comunicação. Todas essas funções têm um papel bem definido, e não são todos os têxteis inteligentes que contêm todas essas funções. Tais funções podem ser adquiridas, ou intrínsecas das propriedades do material ou estrutura (TAO, 2002; VAN LANGENHOVE e HERTLEER, 2004).

- ✓ *Sensorização:* O material têxtil recebe um estímulo do meio onde está inserido, devendo ser capaz de recolher a informação e transmitir o que foi detectado;
- ✓ *Processamento de dados:* É uma função arbitrária pertencente ao subgrupo dos têxteis inteligentes ativos. Para executar esta função o material têxtil precisa de integração com componentes eletrônicos, pois ainda não é possível se fazer o processamento de dados apenas nas fibras. Para isso conta-se hoje com o apoio da microeletrônica, que neste caso torna-se uma grande aliada no desempenho desta função, por seu tamanho e simplicidade de operação, porém com a desvantagem da baixa ou inexistente resistência a água.
- ✓ *Atuação:* A função de um atuador consiste em responder a um estímulo sentido. Um atuador pode, por exemplo; ser capaz de mover elementos, liberar substâncias, produzir um sinal sonoro entre outros, como resposta ao impulso recebido do meio. Um exemplo são os materiais com memória de forma, que mudam o formato de sua estrutura em função da temperatura.
- ✓ *Armazenamento:* O material têxtil é capaz de funcionar como uma bateria, armazenando energia. Algumas pesquisas já estão contribuindo com a descoberta de materiais capazes de armazenar energia a partir do calor corporal, ação mecânica das roupas ou ainda da radiação solar.
- ✓ *Comunicação:* Há comunicação entre o material têxtil e o usuário, normalmente com o auxílio de fibras óticas e/ou micro fios condutores ou ainda por propriedades piezoelétricas.

### 3.2.3. Têxteis Condutores e Têxteis Eletrônicos

Os têxteis eletrônicos são dispositivos eletrônicos funcionais construídos sobre uma base têxtil, enquanto os têxteis condutores são fibras, fios e tecidos com propriedades condutoras, que podem ser utilizados na construção de dispositivos eletrônicos e sensoriais. De acordo com Stoppa e Chiolerio (2014), têxteis eletrônicos (e-têxteis) são tecidos que apresentam interconexões eletrônicas incorporadas a eles, de forma que não se perca a flexibilidade física, característica esta, que não se pode alcançar com outras técnicas existentes de manufatura eletrônica. Portanto, os e-têxteis assim como os têxteis condutores, são materiais com propriedades peculiares, entre elas, a vestibilidade.

A principal diferença entre os materiais condutores tradicionais e os têxteis condutores, baseia-se no processo de produção. Materiais condutores convencionais consistem normalmente de um elemento metálico ou liga em estrutura contínua, que pode diferir na forma e espessura, enquanto que os materiais têxteis condutores são feitos de fibras e fios individuais, ou ainda tecidos formados por vários fios condutores. No entanto, o princípio básico de funcionamento em ambos é o mesmo, o que muda é a aplicabilidade (COTTET *et al.*, 2003; BECKMANN *et al.* 2010).

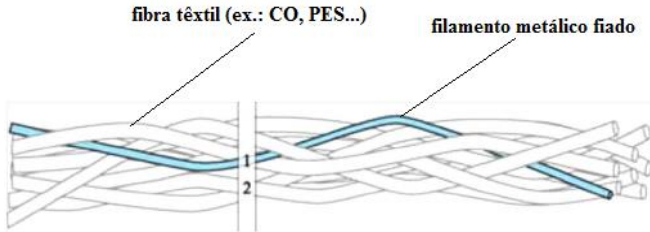
Segundo Beckmann *et al.* (2010), o desempenho de um têxtil condutor está ligado diretamente a sua impedância. A impedância (resistência) nada mais é que a oposição que um circuito elétrico faz à passagem de corrente quando este é submetido a uma tensão. Para se conseguir uma transmissão de sinal ótima é necessário que um material possua os menores valores possíveis de impedância. A impedância de um condutor têxtil varia de acordo com o seu processo de fabricação. Por exemplo, sabe-se que a estrutura dos têxteis é porosa, por serem constituídas de uma rede de fios e/ou fibras entrelaçadas, que não possuem um contato entre si de forma permanente, diferentemente dos metais condutores, que possuem uma estrutura rígida, contínua, densa e não porosa. Devido a isso, a impedância nos têxteis condutores é mais elevada que nos metais, e, portanto, os metais serão sempre melhores condutores.

Ao longo da última década, muitas técnicas e materiais foram utilizados a fim de desenvolver materiais têxteis inteligentes, e, de forma sucinta, são apresentadas a seguir algumas dessas tecnologias.

- *Fibras e fios têxteis condutores:* As empresas Elektrisola Feindraht AG (Escholzmatt, Suíça) e Swiss-Shield® (Flums, Suíça) desenvolveram monofilamentos de metal que podem ser misturados a todos os tipos de fibras (Figura 13) e usados diretamente na tecelagem de malhas e tecidos planos. Os

filamentos vão desde latão, cobre e alumínio a filamentos de ouro, prata e bronze, incluindo a possibilidade de misturas entre eles.

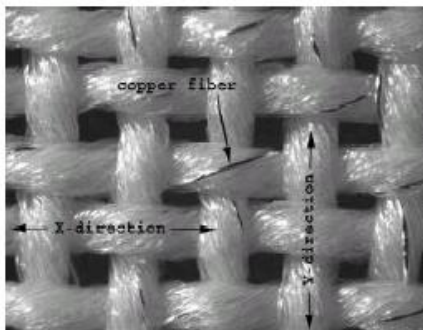
Figura 13 - Ilustração esquemática do filamento metálico fiado com fibras têxteis.



Fonte: STOPPA e CHIOLERIO, 2014.

- *Tecidos condutores*: A empresa britânica Baltex (Ilkeston, Reino Unido) utiliza a tecnologia de produção de malhas com filamentos metálicos incorporados. Seus tecidos são comercializados sob o nome Feratec® e possuem duas finalidades: aquecimento e blindagem eletromagnética (Figura 14). A empresa americana Thremshield LLC (Niagara Falls, NY, EUA), também produz tecidos de nylon metalizados com filamentos de cobre, níquel ou prata. A empresa dinamarquesa Chr. Dalsgaard (Aarhus, Dinamarca) desenvolvem igualmente tecidos eletrônicos para vestuário e microeletrônica.

Figura 14 - Tecido de poliéster com filamento de cobre.



Fonte: STOPPA e CHIOLERIO, 2014.

- *Pasta condutora para estamperia*: Têxteis eletrônicos podem ser produzidos utilizando pastas condutoras para estamperia. Tais pastas devem conter um metal precursor altamente condutor, como prata, cobre ou ouro, por exemplo. O Centro Têxtil Nacional da



Universidade Estadual da Carolina do Norte (Raleigh, NC, EUA) desenvolve pesquisas sobre estampagem de circuitos elétricos em não tecidos, que deverão constituir uma peça de vestuário protótipo, para monitoramento de batimentos cardíacos, temperatura corporal e respiração;

Embora existam diversas maneiras de obtenção de têxteis condutores, para Stoppa e Chiolerio (2014), é fundamental que, independente da tecnologia aplicada ao material têxtil para torná-lo condutor, sejam preservadas suas características naturais, como: flexibilidade, biocompatibilidade, resistência mecânica e capacidade de lavagem. Assim, poucas técnicas que utilizam metais são capazes de satisfazer todos estes requisitos ao mesmo tempo, o que se torna o principal desafio atual neste setor.

Na análise de todas estas tecnologias, Stoppa e Chiolerio (2014) concluem que embora tais descobertas representem uma evolução muito grande, ainda se tem muito a fazer em relação à inserção de metais (rígidos) em materiais têxteis (flexíveis), isto porque, metais são mais pesados quando comparados às fibras, e, tecidos devem possuir um baixo peso por unidade de área (não mais do que  $300 \text{ g/m}^2$ ). Os tecidos devem ser flexíveis e permitirem o alongamento sem se romperem, e, filamentos metálicos em seu interior aumentam sua rigidez e reduzem sua elasticidade. Embora os materiais metálicos como cobre e prata possuam as vantagens de serem excelentes condutores e inertes à lavagem e transpiração, eles inseridos no tecido dificultam a liberdade de movimento do usuário, não podem proporcionar um aquecimento uniforme e na fiação podem danificar as máquinas ao longo do tempo, em razão de suas características quebradiças.

De acordo com Stoppa e Chiolerio (2014), em vez de anexar metais e eletrônicos à substratos têxteis, fios, fibras e tecidos eletricamente condutores, também podem ser produzidos por revestimentos com substâncias condutoras, metálicas ou não. Técnicas de revestimento de têxteis incluem dentre as mais importantes, o chapeamento *electroless*, a deposição evaporativa, *sputtering* e deposição de polímero condutor.

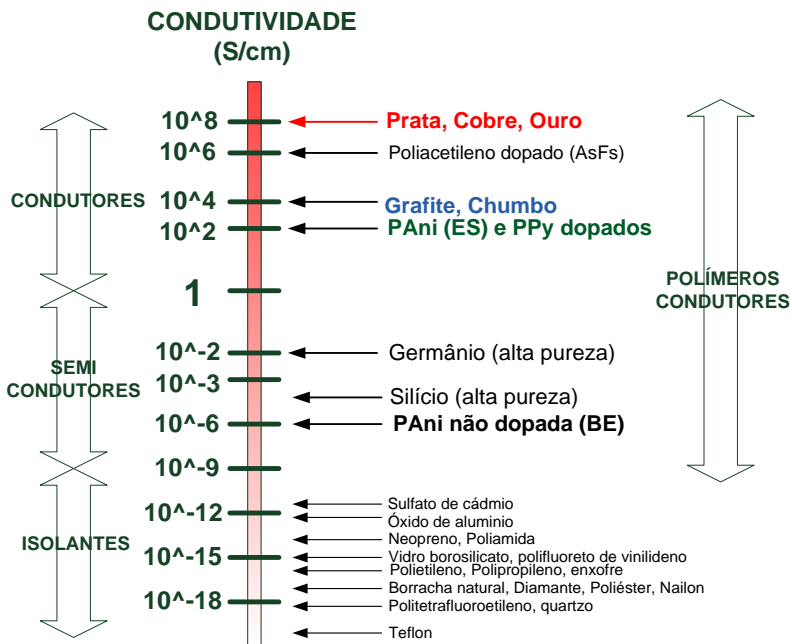
Para Stoppa e Chiolerio (2014), a vantagem dos revestimentos é que eles são adequados para muitos tipos de fibras e produzem uma boa condutividade, sem alterar significativamente as propriedades naturais do substrato, tais como: densidade, flexibilidade e manuseio. É possível fazer um tecido condutor através de um tratamento de revestimento, embora as principais aplicações para estes tecidos sejam a de sensorização, proteção contra a eletricidade estática e interferência eletromagnética. Atualmente, as formas mais importantes de produção de têxteis condutores são:

- Incorporação de enchimentos condutores, tais como: negro de carbono, filamentos metálicos, grafite e partículas de metal ou flocos de Al, Cu, Ni e Ag.
- Revestimento com polímeros condutores ou metais, tais como: pasta de prata, polipirrol, polianilina entre outros.

### 3.3. MATERIAIS CONDUTORES DE ELETRICIDADE

Nos materiais condutores de eletricidade as cargas elétricas podem mover-se livremente através do material, o que não acontece nos materiais isolantes. Embora não existam materiais perfeitamente isolantes, a capacidade isolante de alguns materiais é tal que a passagem de corrente elétrica é desprezível, quase zero, de forma que para muitas aplicações, podemos considerar tais materiais como isolantes perfeitos (HALLIDAY e RESNICK, 1978).

Figura 15 - Condutividade elétrica (Siemens/cm) de diferentes materiais.



Fonte: Adaptado de TRAVAIN, 2001; STEJSKAL e GILBERT, 2002 e PADILLA, 2011.

Os materiais condutores sólidos são quase que na totalidade metais. Dentre eles, os melhores condutores são: Ag, Cu, Au, Al, W, Zn, Ni, bronze, latão, entre outros. No caso dos metais, átomos isolados se combinam para formar um sólido metálico, os elétrons mais afastados do núcleo adquirem a liberdade de se mover através de todo o volume do sólido. Por isso, nos metais somente as cargas negativas (elétrons livres) são capazes de ser mover, pois as cargas positivas são tão imóveis como são no vidro ou qualquer outro material isolante. Já, em alguns condutores, como os eletrólitos, tanto as cargas positivas como as negativas, possuem liberdade de movimento (HALLIDAY e RESNICK, 1978).

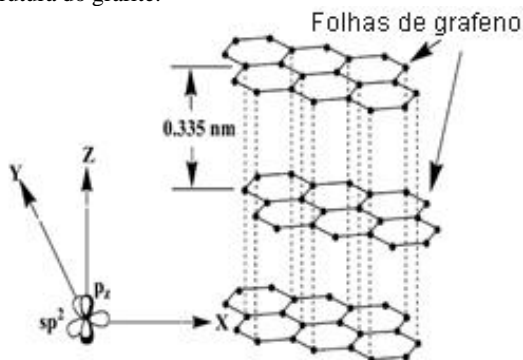
Além dos metais outros materiais existem sólidos condutores de eletricidade (Figura 15). Estes materiais, embora sejam menos condutores, possuem outras propriedades que os tornam ideais para algumas aplicações para as quais os metais não teriam aplicabilidade ou não seriam tão ideais. Dentre estes materiais os mais importantes são a grafite e os polímeros intrinsecamente condutores (PIC's).

### 3.3.1. Grafite

De acordo com Sengupta *et al.* (2011), o carbono é um elemento encontrado abundantemente na natureza. Suas formas disponíveis são como carvão amorfo ou como grafite natural, e, em menor quantidade como diamantes.

A grafite consiste em uma sobreposição planar paralela de grafeno, formando um cristal, como ilustrado na Figura (16). O grafeno consiste de anéis hexagonais de carbono contidos num mesmo plano, formando uma espécie de "folha" ou camada única (duas camadas sobrepostas paralelamente formam o cristal de grafite).

Figura 16 - Estrutura do grafite.



As folhas adjacentes de grafeno são mantidas juntas no cristal de grafite por forças fracas de Van der Waals. Por este motivo as folhas de grafeno podem facilmente deslizar uma em relação à outra, dando a grafite sua natureza suave e lubrificante que possibilita, por exemplo, a escrita em papel. Na grafite, o carbono elementar possui o menor estado de energia à temperatura e pressão ambiente (SENGUPTA *et al.*, 2011).

A grafite é considerada anisotrópica e uma das formas alotrópicas do carbono; ela possui excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e óticas. A Tabela (01) a seguir traz algumas das propriedades teóricas medidas do grafite.

Tabela 01 – Propriedades da grafite.

Propriedade da grafite	Valor	Unidade
Massa específica	2,26	g/cm <sup>3</sup>
Módulo de elasticidade	1 (no plano)	TPa
Força	130	GPa
Resistividade	50 (no plano)	μΩ*cm
Condutividade térmica	3000 (no plano)	W/m*K
Expansão térmica	~ 10 <sup>-6</sup> (no plano)	K <sup>-1</sup>
Estabilidade térmica	450 – 650 (no ar)	°C

Fonte: Adaptado de SENGUPTA *et al.*, 2011.

### 3.3.2. Polímeros Intrinsecamente Condutores

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) desde sua descoberta vêm atraindo a atenção de inúmeros pesquisadores, quanto à compreensão exata de suas funcionalidades e mecanismos de atuação.

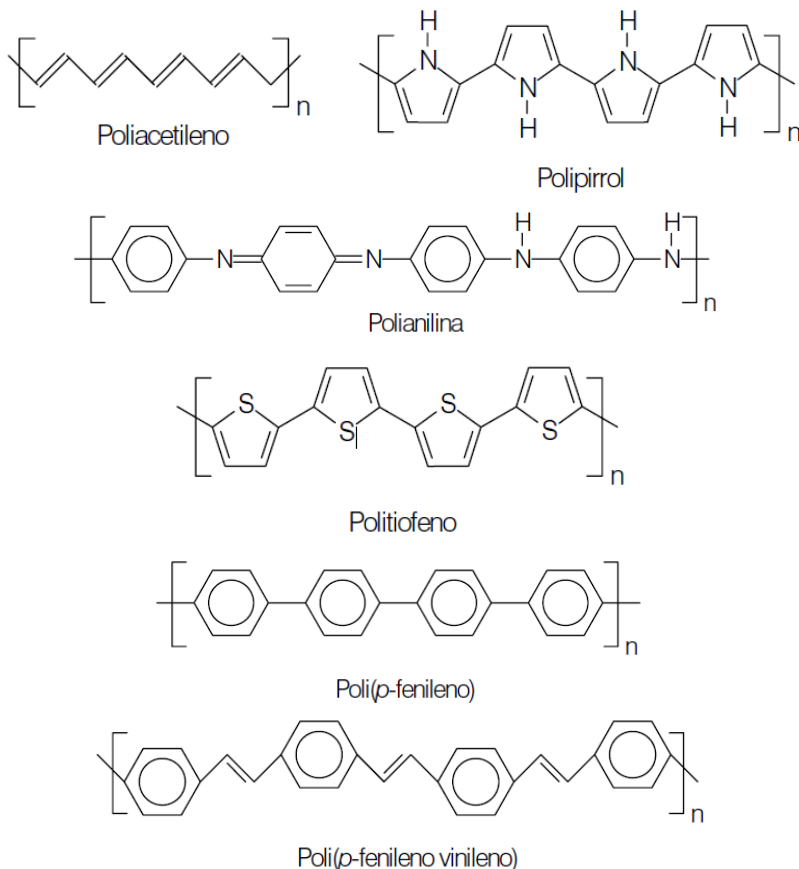
Os polímeros condutores representam já um grupo de materiais de grande importância científica devido ao seu grande potencial de aplicações tecnológicas (ex.: baterias recarregáveis, sensores químicos e térmicos, biossensores, dispositivos eletrônicos e microeletrônicos, diodos emissores de luz, recobrimento de materiais, proteção contra corrosão, entre outros) que ainda têm muito para ser explorado (MATTOSO, 1996; REZENDE, MARTIN e PAOLI, 2000).

Esta classe de polímeros pode combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético similar ao dos metais e materiais semicondutores. Por esta razão os PIC's são conhecidos como “metais sintéticos” (MATTOSO, 1996).

Os PIC's pertencem à classe dos polímeros conjugados, isto pelo fato de serem formados por cadeias moleculares onde o elemento carbono

forma ligações simples e duplas de maneira alternada, como ilustra a Figura (17). Esta conjugação da cadeia permite que, em condições específicas, elétrons desemparelhados e deslocalizados possam constituir um fluxo ao longo de seu comprimento (FAEZ *et al.*, 2000).

Figura 17 - Estrutura molecular dos principais polímeros condutores.

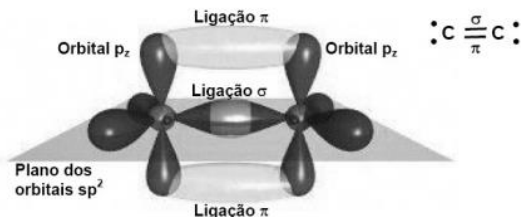


Fonte: FAEZ *et al.*, 2000.

Na ligação conjugada, cada ligação dupla (C=C) contém uma ligação "sigma" ( $\sigma$ ) localizada, que por sua vez forma uma ligação química forte entre os átomos, e, uma ligação "pi" ( $\pi$ ), menos localizada que forma uma ligação mais fraca (Figura 18). Por isto, em razão da estrutura que estes polímeros possuem, quando em estado não dopado são naturalmente semicondutores, pois ao sofrerem um estímulo, os elétrons  $\pi$  (cuja energia

de ligação é menor que os elétrons ( $\sigma$ ) podem ser excitados, e desta forma gerar uma pequena condutividade (PLATT, 1961; FAEZ *et al.* 2000).

Figura 18 – Orbitais híbridos de carbono formando ligações  $\pi$  e  $\sigma$ .



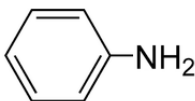
Fonte: PADILLA, 2011.

De acordo com Rezende, Martin e Paoli (2000), os PIC's passam a ser condutores quando há adição de agentes de transferência de carga, chamados de "agentes dopantes" ou simplesmente "dopantes" em sua estrutura molecular. Estes agentes provocam o efeito "doping", onde elétrons são removidos do material por oxidação (*p-doping*), ou inseridos no material por redução (*n-doping*). Os PIC's também são sensíveis às ondas eletromagnéticas e sofrem mudanças na condutividade quando expostos com frequência a ondas incidentes. Devido a esta característica é possível utilizar os polímeros condutores também como absorvedores de radiação.

### 3.4. POLIANILINA (PANI)

A PANi é um polímero de estrutura linear, proveniente de ligações sequenciadas de monômeros de anilina (Figura 19), e é atualmente considerada um dos PIC's de maior importância para aplicações tecnológicas.

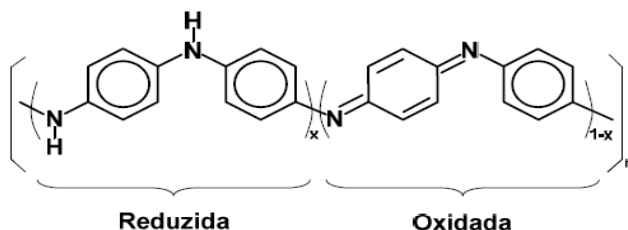
Figura 19 - Estrutura molecular do monômero de Anilina.



Fonte: GENIÈS *et al.*, 1990.

Como pode ser visto na Figura (20), seus anéis de caráter aromático ou quinona (anéis hexagonais de carbono) são interligados por átomos de nitrogênio ao longo da cadeia polimérica (EPSTEIN, 1987).

Figura 20 – Estrutura geral da PANi em seu estado de base (não dopado).



Fonte: PADILLA, 2011.

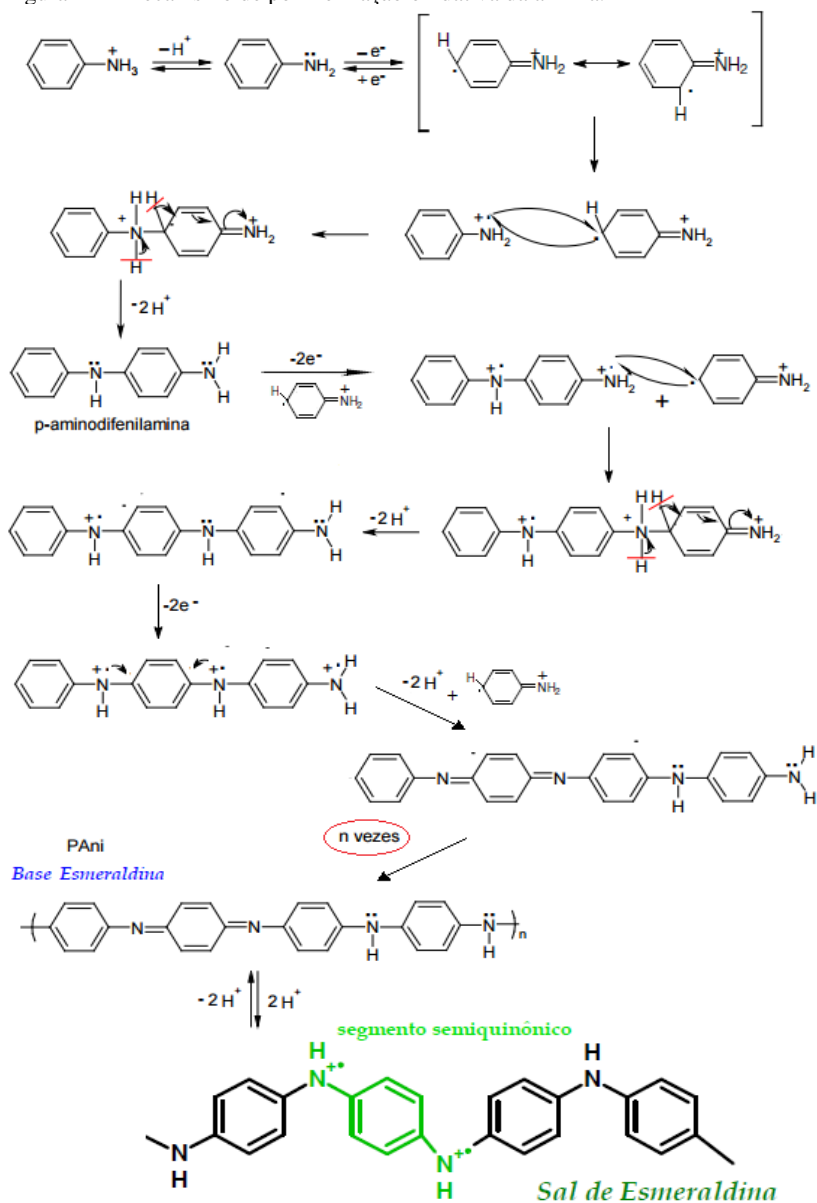
Segundo Padilla (2011), o fato do átomo de nitrogênio estar ligado ao carbono conjugado de forma alternada ao longo da molécula, confere à molécula uma característica redox, que permite a formação de compostos estruturalmente similares, mas de propriedades e comportamentos bastante diferentes.

### 3.4.1. Síntese de Obtenção da PANi

A síntese da PANi ocorre em meio reagente líquido mediante a ação de um agente oxidante sobre o monômero de anilina. Para obtenção da PANi é particularmente importante que o meio reacional possua um pH ácido (próximo de 1,0), e desta maneira obtém-se um polímero de alta pureza e alto peso molecular em seu estado condutor (dopado) (FAEZ *et al.* 2000). De acordo com Geniès *et al.* (1990), vários agentes oxidantes podem ser utilizados como iniciadores na síntese química da PANi, entre eles: Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), Persulfato de amônio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), Dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) e Clorato de potássio ( $KClO_3$ ).

Como a reação deve acontecer em meio fortemente ácido, alguns dos ácidos mais aplicados são o Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em pH entre 0 e 2,0 e Ácido clorídrico em pH próximo de 1,0. Muitos outros ácidos inorgânicos vêm sendo testados e aplicados na síntese da PANi, tais como ácidos Nítrico ( $HNO_3$ ), Fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e Perclórico ( $HClO_4$ ); ou poliácidos como o Polivinil sulfônico (PVS) e Poliestireno sulfônico (PSS) e ainda os orgânicos funcionalizados, como os ácidos canforsulfônico (CSA) e Dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) (GENIÈS *et al.*, 1990; MATTOSO, 1996). Geniès *et al.* (1990), cita ainda a mistura eutética de Ácido fluorídrico (HF) e Amônia ( $NH_3$ ) com a qual consegue-se valores negativos de pH, neste caso adiciona-se sais alcalinos ou de amônio como tampão, para aumentar a condutividade da solução e o rendimento da reação.

Figura 21 – Mecanismo de polimerização oxidativa da anilina.



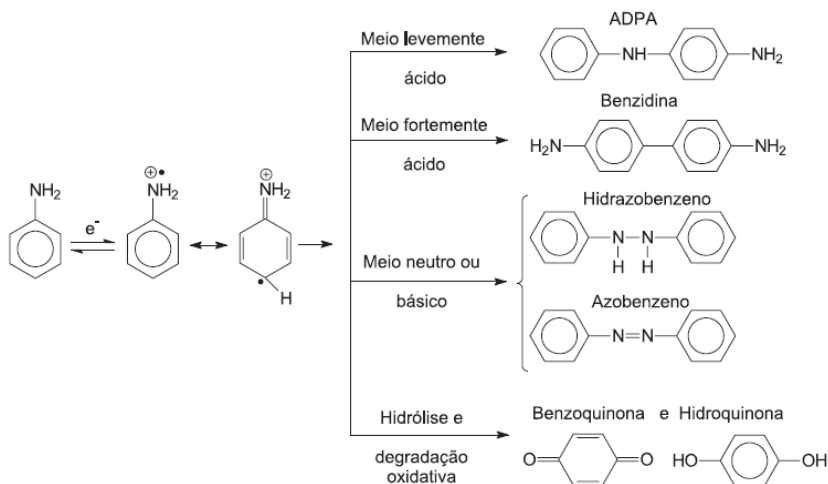
Fonte: Adaptação de GENIÈS *et al.*, 1990; KANG, NEOH e TAN, 1998 e VERONEZI, 2014.



De acordo com Geniès *et al.* (1990) e Travain (2001), a PANi pode ser sintetizada por síntese química e eletroquímica, sendo estas duas as mais comumente empregadas. Faez *et al.* (2000) cita ainda a síntese fotoeletroquímica para a obtenção da PANi, mas ressalta que dentre estes métodos, a síntese química destaca-se por ser mais vantajosa em termos de rendimento de reação.

A Figura (21) ilustra o mecanismo de obtenção da PANi por via química oxidativa da anilina em meio ácido. A primeira etapa de polimerização refere-se à oxidação da anilina e formação de um cátion radical em sua estrutura. As demais etapas consistem no acoplamento das estruturas oxidadas, que dependerá muito do pH do meio. Em pH fortemente ácido, produtos associados ao acoplamento do tipo "cauda-cauda", como a benzidina, são formados, e a sua proporção em relação ao ADPA (p-aminodifenilamina) tende a diminuir com o aumento do pH. Quando em meio levemente ácido, prevalece o acoplamento do tipo "cabeça-cauda", que provoca a formação do dímero ADPA; predominante no processo de obtenção do sal esmeraldina. À medida que o pH do meio aumenta e torna-se próximo de neutro, neutro ou alcalino, inicia-se a formação de ligações do tipo "Nitrogênio – Nitrogênio", que supõe o acoplamento do tipo "cabeça-cabeça" e leva a formação de hidrazobenzeno e azobenzeno (KANG, NEOH e TAN, 1998).

Figura 22 – Representação do acoplamento oxidativo da PANi.

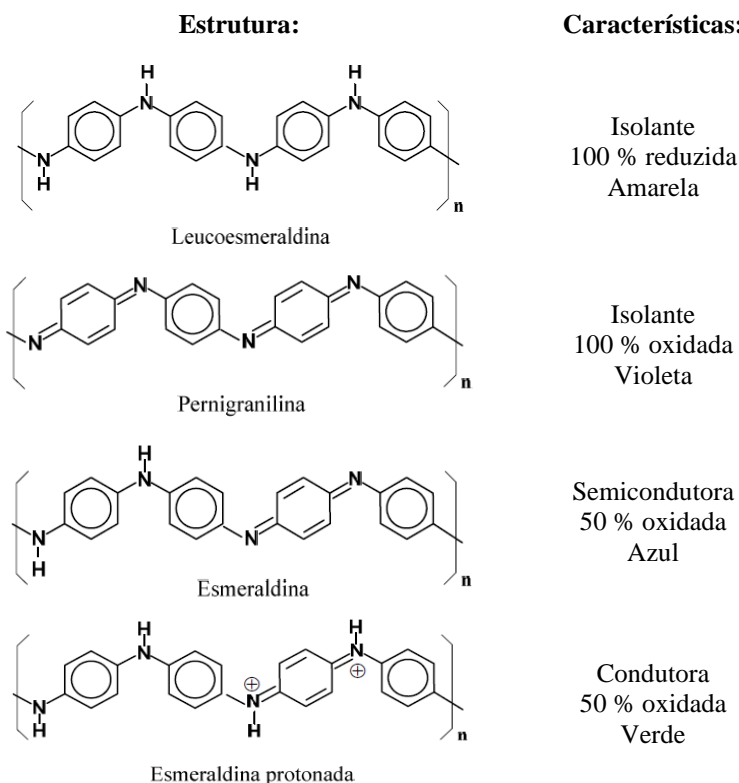


De forma geral, os principais parâmetros que afetam a reação de polimerização e influenciam nos subprodutos formados, são: natureza e pH do meio, concentração do agente oxidante, o tempo de reação e temperatura do meio. Dentre os subprodutos citados, podem ainda haver a presença de outros provenientes da hidrólise e degradação oxidativa da polianilina, como benzoquinona e hidroquinona, e, além destes, resíduos de anilina não polimerizada também estarão presentes na solução (Figura 22).

### 3.4.2. Estados de Oxidação da PANi

A PANi pode apresentar-se em três diferentes estados de oxirredução, sendo eles: leucoesmeraldina (completamente reduzida), pernigranilina (completamente oxidada) e base esmeraldina (parcialmente oxidada/reduzida) (EPSTEIN, 1987).

Figura 23 – Estados de oxidação da PANi



Fonte: Adaptado de FAEZ, 2000 e PADILLA, 2011.

De acordo com Faez *et al.* (2000), a mudança no grau de oxidação da PANi acarreta uma mudança na sua coloração, desta forma, cada um dos estados de oxidação possui uma cor específica, como indicado na Figura (23).

A fórmula geral da PANi ilustrada na Figura 20, mostra as unidades reduzidas (onde há ganho de elétrons) e oxidadas (onde há perda de elétrons), "x" e "1-x" respectivamente, em que "x" pode variar de 0 a 1. O estado de leucoesmeraldina (EL) é obtido quando "x = 1", o de pernigranilina (PGA) quando "x = 0" e a base esmeraldina (EB) quando "x = 0,5". O estado de EB ou simplesmente esmeraldina é o estado mais estável dentre os demais, capaz de tornar-se condutora quando dopada com um ácido forte (EPSTEIN, 1987).

### 3.4.3. Processo de Dopagem da PANi por Protonação

Em relação ao processo de dopagem, a PANi pode tornar-se condutora por processo de protonação, isto é, sem que ocorra alterações no arranjo dos átomos da cadeia molecular ou na quantidade de elétrons associados a cadeia (VERONEZI, 2014).

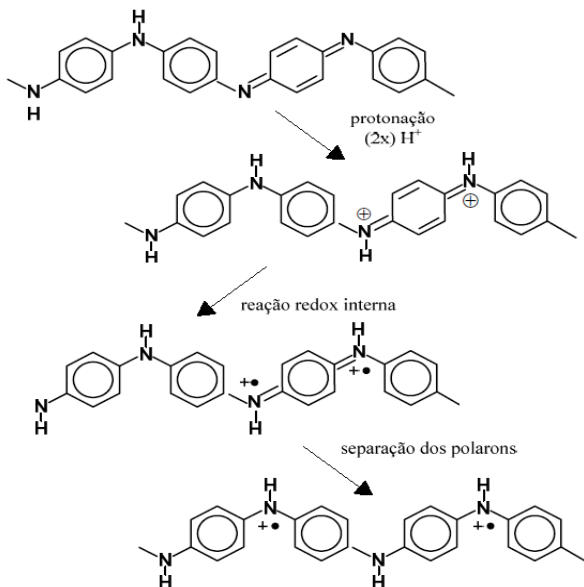
Em relação à PANi, a dopagem protônica está intimamente ligada a formação de polarons e bipolarons na molécula. O par isolado de elétrons na valência do nitrogênio (*ione pair*) são os sítios preferenciais para adição de prótons. Os dois sítios na base esmeraldina são nitrogênio amina (-NH-) e imina (-N=), e é no sítio imina que o par isolado de elétrons é mais ativo e propenso à formação de polarons (BREDAS e STREET, 1985; FURUKAWA, 1996).

Os polarons são cargas que conduzem eletricidade, e sua concentração e mobilidade, determinam a condutividade do material. O comportamento condutivo do ES pode ser explicado pela teoria da rede polarônica (Figura 24). Inicialmente, a EB em contato com o ácido sofre protonação unicamente nos sítios dos nitrogênios imina (segmento quinônico), e forma bipolarons de maneira isolada, com isto, o polímero adquire o estado de ES (BREDAS e STREET, 1985).

Na sequência, os bipolarons sofrem uma reação redox interna, e, acontece uma transição eletrônica de elétrons (mudança de bandas de energia) na cadeia, na qual os bipolarons dão lugar à formação de polarons paramagnéticos nos segmentos quinônicos da PANi. Uma vez formado os polarons, estes se separam alternadamente ao longo da cadeia polimérica devido a repulsões eletrostáticas e ao final se estabilizam, dando origem a rede polarônica. Mas estudos sugerem que a protonação da PANi não é homogênea, e, na verdade, ocorre a formação de domínios completamente protonados cercados de regiões isolantes. Tal fenômeno pode ser entendido

como diferentes níveis de dopagem, diretamente relacionados ao tipo de substância dopante e oxidante (ex.: ácidos) usado, bem como diferentes parâmetros de controle (temperatura, concentração de reagentes e tempo de reação). Esses "defeitos" provocam diferentes redes polarônica que resultam em diferentes propriedades no polímero resultante e comportamento peculiar (BREDAS e STREET, 1985; FURUKAWA, 1996).

Figura 24 – Esquema de protonação e formação dos polarons e bipolarons na estrutura da PANi.



Fonte: PADILLA, 2011.

### 3.4.4. Utilização da PANi como Componente Sensor

A utilização de PIC's em sensores se deve ao fato dos inúmeros fenômenos que estes podem sofrer na presença de um analito. Modificações estruturais na molécula, solvatação das cadeias e dos contra íons, maior ou menor mobilidade dos elétrons e inchamento da matriz polimérica, acarretam mudanças significativas na resistência dos polímeros. A PANi é largamente utilizada como componente sensor em dispositivos tais como nariz eletrônico (detecção de odores), detectores de compostos orgânicos voláteis (COV's), sensores de umidade, temperatura, pressão, radiação entre outros. Zoppi e Paoli (1993) e Medeiros *et al.* (2012), relatam muitos trabalhos desenvolvidos na área de sensores que utilizam a PANi e outros PIC's como elemento sensor.

Danesh *et al.* (2014), desenvolveram sensores químicos à base de PANi dopada com ácido poliestireno sulfônico, em microplacas de polietileno naftalato com eletrodos Inter digitados de prata, para detecção seletiva de vapores de amônia no ar. No estudo os dispositivos se mostraram eficientes mesmo em atmosfera com umidade elevada e em diferentes temperaturas, e inclusive foram julgados adequados como componentes de etiquetas RFID (*Radio Frequency Identification*) pelos autores.

Steffens *et al.* (2009) trabalharam no desenvolvimento de sensores detectores de COV's, utilizando três diferentes técnicas para a deposição do filme de PANi: precipitação de partículas de PANi dopada com DBSA, rápida expansão por CO<sub>2</sub>, de PANi dopada com DBSA, e, polimerização *in situ* de PANi dopada com HCl, em eletrodos de grafite Interdigitados em papel vegetal (substrato). De acordo com os resultados do trabalho, todos os sensores apresentaram valores de sensibilidade (em torno de  $11\% \pm 0,61$ ) e reversibilidade (cerca de  $97,7\% \pm 2,52$ ) satisfatórios, sendo a técnica indicada pelos autores como apropriada para a fabricação de dispositivos eletrônicos.

Venancio *et al.* (2008), estudaram a aplicação da PANi como sensor de UR %. Estes autores desenvolveram dispositivos sensores em substrato de papel vegetal e folhas de transparência de PET, com eletrodos Interdigitados de grafite, recobertos por PANi dopada com HCl. Venancio *et al.* (2008) obtiveram valores de sensibilidade em torno de  $5,05\% \pm 0,79$ , considerado satisfatório. A técnica sugerida pela equipe além de ser operacionalmente simples e de baixo custo, se mostrou eficiente e apropriada a aplicações tecnológicas.

### 3.4.5. Interação da PANi com a Umidade

De forma geral, a umidade pode ser entendida como a quantidade de água contida num local. Em se tratando da umidade contida no ar, esta pode ser expressa de várias maneiras, dentre elas, umidade absoluta, umidade específica e umidade relativa. A umidade relativa (UR %) é uma das medidas de umidade mais utilizadas, e, pode ser definida como a taxa de pressão de vapor de água na atmosfera ( $P_v$ ) em relação a pressão de vapor saturado ( $P_s$ ) numa determinada temperatura. A UR % é geralmente expressa em porcentagem, e pode ser descrita pela Equação (01) (RITTERSMA, 2002; SUN, WANG e LI, 2010).

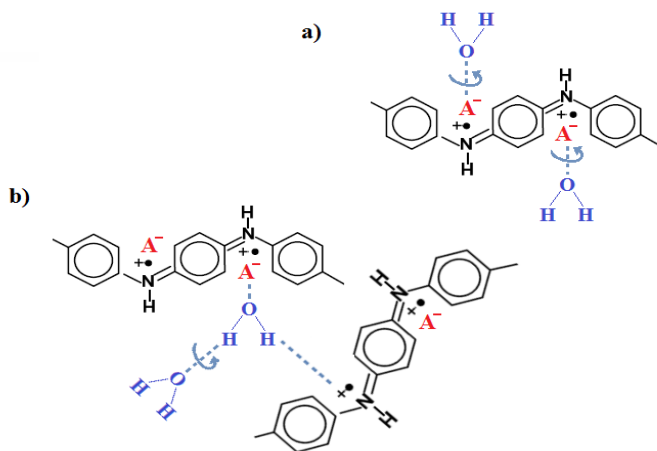
$$UR (\%) = \frac{P_v}{P_s} * 100 \quad \text{Equação (01)}$$

Conforme Alix *et al.* (1989), a absorção de umidade na PANi é controlada pelo seu nível de protonação, e este fenômeno provoca no polímero um aumento de sua condutividade elétrica.

Este fenômeno ocorre por que os íons dopantes estão presos à estrutura polimérica da PANi por forças de Van der Waals, e a absorção de água provoca a solvatação destes íons na molécula deixando-os menos restritos (KULKARNI, VISWANATH e KHANNA, 2006). Além disso, as cadeias de PANi, quando desidratadas ou submetidas a secagem, se torcem adquirindo uma forma espiral, o que prejudica a mobilidade dos íons. A medida que a umidade é absorvida pela PANi, as cadeias se desenrolam, e alinham-se de forma linear umas com as outras, o que aumenta a mobilidade dos íons e permite uma maior movimentação eletrônica.

De acordo com Alix *et al.* (1989), as moléculas de água são adsorvidas na PANi protonada através dos sítios ácidos, e se ligam ao polímero pelos nitrogênios imínicos (-N=) e amínicos (-NH-), por pontes de hidrogênio.

Figura 25 – Formas de interação da água com a PANi por pontes de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de ALIX *et al.*, 1989. Nota: “A<sup>-</sup>” representa o contra-íon ácido.

As moléculas de água podem se ligar de duas maneiras, como ilustrado na Figura (25). A primeira maneira é quando a molécula se liga ao polímero, sem interagir com moléculas vizinhas (de polímero ou de água), neste caso a molécula possui mobilidade rotacional e maior facilidade de desorção (secagem a temperatura ambiente ou forçada por N<sub>2</sub> seco). A segunda maneira ocorre quando a molécula de água faz duas ou três interações com moléculas vizinhas (pelo menos duas interações com o polímero) e fica de certa forma presa à estrutura polimérica, o que a torna

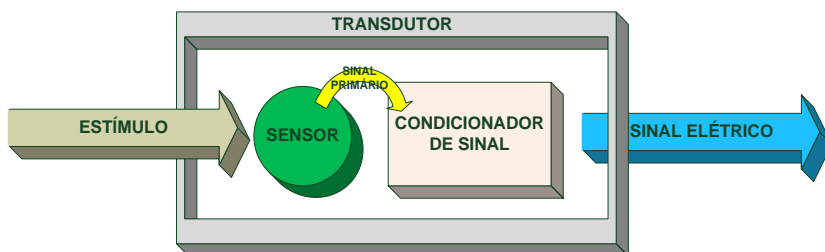
imóvel e de difícil desorção (secagem a altas temperaturas) (ALIX *et al.*, 1989).

### 3.5. SENSORES

Os sensores são fundamentais para qualquer sistema de controle e por isso são cruciais e indispensáveis a processos industriais. Muitas áreas tecnológicas, tais como, medicina, engenharia, automação, eletrônica, química e informática utilizam-se de sensores para monitorar dados importantes, como movimento, velocidade, presença, posição, deslocamento, luz, pressão, temperatura, corrente elétrica, campo eletromagnético, entre outros. Na área ambiental, com a grande emissão de gases poluentes na atmosfera, e o impacto direto desses gases no ambiente, sensores para detecção gasosa, por exemplo, são cada vez mais requisitados (WENDLING, 2010; FARES, 2014).

Sensores são dispositivos capazes de sofrerem um estímulo em razão de sua sensibilidade às diferentes formas de energia do ambiente, como por exemplo, energias luminosa, térmica e cinética. Sob ação destas energias, os sensores mudam o seu comportamento e sofrem uma calibração, a fim de associar ou correlacionar a grandeza sentida (estímulo/entrada) a uma grandeza medida (resposta/saída), e desta forma emitir um sinal correspondente ao estímulo recebido.

Figura 26 – Representação esquemática de uma cadeia de transdução.



Fonte: Adaptado de FARES, 2014.

Os sensores podem ser divididos em várias categorias, de acordo com o seu funcionamento, como, sensores piezoelétricos, ultrassônicos, óticos, de efeito Hall, extensômetros, capacitivos, resistivos, magnéticos, químicos, bioquímicos, entre outros, devido as suas muitas formas de aplicação.

Quando necessário a obtenção de valores, um sensor é normalmente acoplado a um condicionador de sinal, capaz de converter o

estímulo sentido pelo sensor em um valor ou grandeza mensurável, a este conjunto se dá o nome de transdutor (Figura 26) (PATSKO, 2006; WENDLING, 2010; FARES, 2014).

### 3.5.1. Princípio de Funcionamento de um Sensor Químico

Um sensor químico permite a leitura da concentração de uma espécie química (analito) através da conversão dos estímulos sentidos, num sinal elétrico. Em geral o dispositivo consiste numa estrutura formada por uma parte sensível aderida a uma porção de base (substrato), acoplado a um condicionador de dados, de maneira a formar um sistema transdutor (sistema mostrado na Figura 26), que transforma o processo de interação do sensor com o meio em um sinal elétrico, geralmente amplificado (DORF, 2006; WENDLING, 2010).

De acordo com Dorf (2006), sensores químicos recebem como medidas de entrada, concentrações de íons, taxas de reações, potenciais de oxidação-redução, concentrações de gases e vapores.

No caso de um sensor químico para gases e/ou vapores, dependendo da relação de tamanho entre a espécie química e o componente sensor (parte sensível), as interações podem ser de superfície (quando ocorrem adsorções químicas e/ou físicas), ou de volume (quando há absorção da espécie química na camada ativa do sensor) pelo “efeito de bulk” (JANATA, 2009).

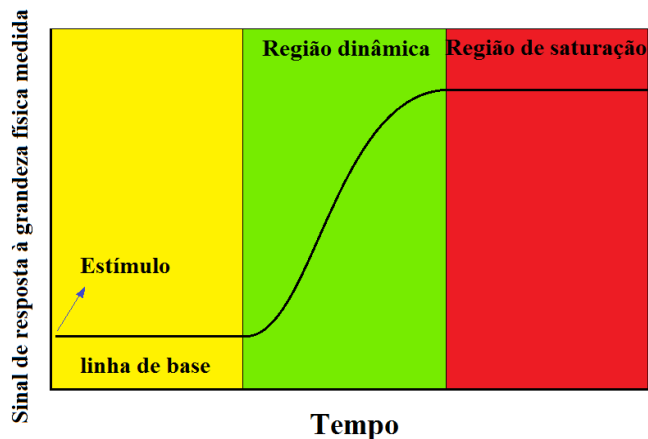
De acordo com Janata (2009) a interação entre a espécie química “X” e a camada ativa do sensor “S”, tanto na situação de interação inicial (início da leitura) quanto na situação de reversibilidade (retorno ao ponto inicial), pode ser escrita no equilíbrio, como:



Em que  $k_f$  e  $k_r$  são respectivamente taxas de resposta e reversibilidade. Segundo Yamazoe e Shimizu (1986) e Janata (2009), a resposta do sensor à interação primária e sua reversibilidade pode ser escrita pela curva de resposta ou curva de sensibilidade (Figura 27).



Figura 27 – Curva de resposta ou sensibilidade para um sensor genérico.



Fonte: Adaptado de JANATA, 2009.

De acordo com Janata (2009), na curva de resposta uma grandeza é monitorada com o tempo, e a partir do momento em que a espécie química interage com a camada ativa do sensor, esta grandeza evolui de acordo com esta interação (região dinâmica), até entrar em nova situação de equilíbrio (região de saturação). No caso de sensores de gases onde ocorre adsorção física, esta saturação está relacionada aos sítios disponíveis à quantidade de gás presente na atmosfera.

### 3.5.2. Critérios de Desempenho de um Sensor

Conforme Al Barakeh (2012), os critérios de avaliação de um sensor, são:

#### 3.5.2.1. Sensitividade

A sensitividade de um transdutor indica qual deve ser a menor variação da grandeza medida para que o sensor possa detectar, ou seja, que cause uma alteração sensível do sinal elétrico de saída. Este sinal pode ser uma tensão, corrente elétrica, resistência elétrica ou ainda uma frequência.

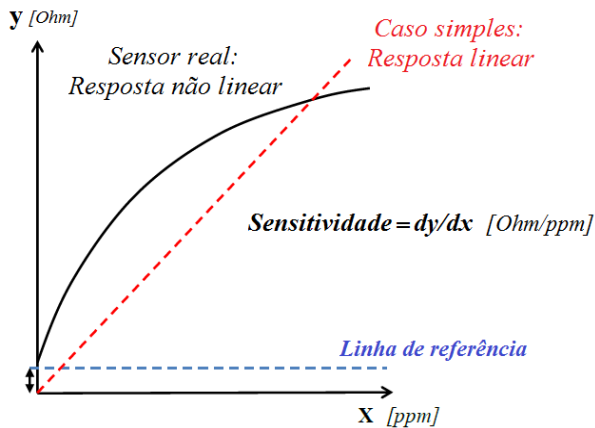
A maneira como a sensitividade é expressa depende tanto do que está sendo medido como também do tipo de sinal de saída. Para Tan *et al.* (2008), Danesh *et al.* (2014) e Kong *et al.* (2000), a sensitividade pode ser obtida pelo quociente da variação da resistência depois da exposição do sensor ao analito ( $R - R_0$ ) pela resistência antes da exposição ao analito ( $R_0$ ), conforme a Equação (05). Desta forma, obtém-se um resultado

percentual que mostra a evolução da grandeza de saída, lida pelo sensor (resistência final) em função da grandeza de entrada (resistência inicial), lida por ele, correspondente à sensibilidade do sensor a uma determinada grandeza medida (ex.: umidade).

De acordo com Al Barakeh (2012), a sensibilidade também pode ser representada como uma “sensibilidade relativa”, pela razão entre a variável dependente “y” (grandeza lida, por exemplo: resistência) pela variável independente “x” (grandeza controlada, por exemplo: UR %, concentração (ppm), tempo, entre outras) (Figura 28). Desta forma a sensibilidade é o coeficiente de proporcionalidade da Equação (03).

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \text{Equação (03)}$$

Figura 28 – Resposta não linear de um sensor



Fonte: Adaptado de AL BARAKEH, 2012.

Na prática, os sensores não apresentam a mesma sensibilidade em toda a faixa da região dinâmica em que podem medir; um sensor pode ser mais sensível numa faixa central de valores e menos sensível nas faixas extremas, por exemplo.

### 3.5.2.2. Seletividade

A seletividade é a capacidade que o dispositivo tem para detectar quantitativamente a presença de uma espécie química específica (ex.: um gás), independentemente de variações na concentração de outros gases que

possam vir a interferir. A seletividade absoluta é o termo usado quando um sensor responde apenas a uma espécie de gás em particular, e, seletividade relativa refere-se a característica de sensores que respondem a misturas, ou seja, diferentes espécies que possam estar presentes num mesmo ambiente gasoso (FARES *et al.*, 2014);

#### 3.5.2.3. Estabilidade

Este parâmetro é utilizado para caracterizar a oscilação do sinal do sensor ao longo do tempo e diz respeito a regularidade da sensibilidade. Com a utilização a longo tempo, o sensor pode ser limitado pelo seu envelhecimento (FARES *et al.*, 2014).

#### 3.5.2.4. Tempo de Resposta

De acordo com Fares *et al.* (2014), o tempo de resposta está relacionado a rapidez com a qual o sensor recebe o estímulo, processa as informações e emite a resposta. O tempo de resposta dos sensores é por definição o intervalo de tempo necessário para que o sensor alcance 90% de seu estado final. A velocidade de resposta depende essencialmente da cinética das reações químicas que ocorrem na interação da camada sensível com a espécie química e também do sistema de transdução.

#### 3.5.2.5. Reversibilidade

A reversibilidade do sensor expressa à capacidade da camada sensível de retornar ao seu estado inicial, após a exposição à espécie química/grandeza medida. Pode ser calculada como mostrado mais a frente, pela Equação (06) (FARES *et al.*, 2014).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são apresentados os materiais utilizados na obtenção dos sensores aqui desenvolvidos, bem como as etapas de preparação, técnicas de elaboração e avaliação destes.

### 4.1. MATERIAIS

A seguir são apresentados os principais materiais utilizados na preparação dos sensores, com suas respectivas especificações de marca, pureza e concentração.

#### 4.1.1. Reagentes

Todos os reagentes, com exceção da anilina, foram utilizados da forma como foram recebidos do fornecedor, ou seja, sem purificação prévia; são eles:

- ✓ Anilina P.A. (Merck);
- ✓ Persulfato de Amônio 98 % (Sigma Aldrich);
- ✓ Ácido Clorídrico P.A. – ACS. 36,5-38,0 % (Synth);
- ✓ Ácido Fosfórico P.A. – ACS. 85 % (Vetec);
- ✓ Acetona P.A. (Synth);
- ✓ Carbonato de Sódio Anidro P.A. 99,5 % (Quimex);
- ✓ Bioten T-EM - tensoativo não iônico industrial (Mkquimica);
- ✓ Pasta acrílica para serigrafia;
- ✓ Dispersão de Grafite: Aquadag E (Acheson Colloids Company);
- ✓ Gás Nitrogênio seco (N<sub>2</sub>) 99,998 % (White Martins).

#### 4.1.2. Materiais Auxiliares

Para a confecção dos sensores e filtragem da solução polimérica foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ Fita condutora de carbono dupla face (8 mm x 16 m) (EMS);
- ✓ Pincel escolar fino;
- ✓ Termômetro;
- ✓ Pipeta de precisão (100 – 500 µL) (Eppendorf Research);
- ✓ Quadro de estamaria;
- ✓ Folha de EVA;

- ✓ Papel alumínio;
- ✓ Folhas de transparência escolar;
- ✓ Papel filtro.

#### 4.1.3. Amostras Físicas (Substratos)

Os substratos usados na preparação dos sensores foram:

<b>Meia-malha</b>	- Gramatura: $147 \text{ g/m}^2$
<b>100 % Algodão</b>	- Colunas por centímetro: $17 \text{ colunas/cm}$
<b>pré-alvejada -</b>	- Cursos por centímetro: $27 \text{ cursos/cm}$
<b>Malwee</b>	- Comprimento de ponto: $\sim 0,27 \text{ cm/ponto}$
	- Título do fio: $30 \text{ Ne}$
	- Tipo de fio: <i>fio penteado singelo</i>
<b>Meia-malha</b>	- Gramatura: $127 \text{ g/m}^2$
<b>100 % Poliéster</b>	- Colunas por centímetro: $15 \text{ colunas/cm}$
<b>Sem tratamento</b>	- Cursos por centímetro: $24 \text{ cursos/cm}$
	- Comprimento de ponto: $\sim 0,24 \text{ cm/ponto}$
	- Título do fio: $\sim 88 \text{ dtex}$
	- Tipo de fio: <i>fio texturizado multifilamentos</i>

Nota: As informações estruturais das malhas foram obtidas em laboratório através das seguintes normas técnicas:

- ABNT NBR 10591:2008 – Materiais têxteis: Determinação da gramatura de superfícies têxteis;
- ABNT NBR 13216:1994 – Determinação do título de fios em amostras de comprimento reduzido;
- ABNT NBR 12060:2002 – Materiais têxteis: Determinação do número de carreiras/cursos e colunas em tecidos de malha – método de ensaio.

As meia-malhas de algodão e poliéster foram recebidas em estado natural, ou seja, sem adição de corantes, amaciantes ou qualquer outro produto de acabamento industrial têxtil.

A meia-malha de algodão foi recebida limpa, ou seja, em seu estado pré-alvejado, e, por este motivo, foi utilizada da forma como foi recebida.

A malha de PES foi recebida em seu estado “cru” e, portanto, foi necessário submetê-la a um tratamento de purga para remoção de impurezas, como: parafinas, resinas, óleos de encimagem e também sujidades adquiridas durante o transporte, manuseio e tecelagem da matéria-prima.

#### 4.1.4. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento dos sensores, análise de seu desempenho, seu armazenamento, bem como a filtragem do polímero formado na reação, foram:

- ✓ Agitador magnético com aquecimento DI-03 (Dist);
- ✓ Multímetro digital ET-2940 (Minipa);
- ✓ Termo higrômetro digital MTH-1362W (Minipa);
- ✓ Câmara de umidade – (Adaptação e instalação própria do laboratório);
- ✓ HT de bancada para tingimento em canecas ALT-I (Mathis);
- ✓ Mini Rama (Rameta) LTE-S (Mathis);
- ✓ Foulard de bancada FVH (Mathis);
- ✓ Estufa com circulação de ar MA035 (Marconi);
- ✓ Rotâmetro analítico (0,25 – 2,5 NI/min) (OMEL S/A);
- ✓ Balança analítica AB204-S (10 – 220 g) (Mettler Toledo);
- ✓ Bomba de Vácuo;
- ✓ Dessecador (diâmetro: 30 cm) (Vidrolabor).

## 4.2. MÉTODOS

Neste item as técnicas de construção do corpo do sensor em material têxtil, assim como a síntese, dopagem e deposição da PANi sobre a base têxtil, por reação *in situ* são apresentadas. O método escolhido para a elaboração dos sensores foi adaptado da literatura encontrada, advinda de trabalhos já publicados relacionados ao tema desta dissertação. O método utilizado baseia-se no recobrimento da estrutura têxtil com um PIC; neste caso, a PANi em seu estado de oxidação esmeraldina.

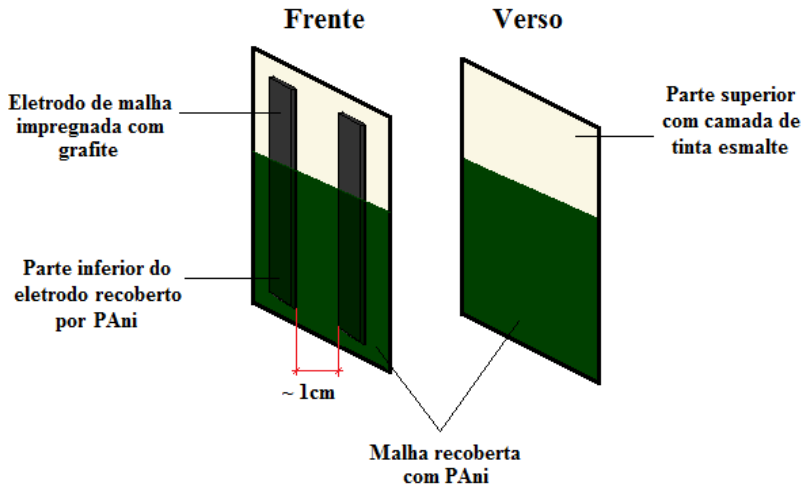
### 4.2.1. Desenvolvimento dos Sensores

Para o desenvolvimento dos sensores, utilizaram-se como substratos a meia-malha 100 % algodão e meia-malha 100 % PES.

Os sensores construídos em malha de PES consistem de uma base têxtil, com eletrodos também desenvolvidos em material têxtil impregnado com grafite, aderidos ao corpo do sensor por fita de carbono dupla face, recobertos por polianilina protonada com ácidos inorgânicos. Já, os sensores construídos em malha de CO, consistem de uma base têxtil, com eletrodos de grafite impressos manualmente sobre a malha previamente estampada, recobertos (frente e verso) por polianilina protonada com ácidos inorgânicos

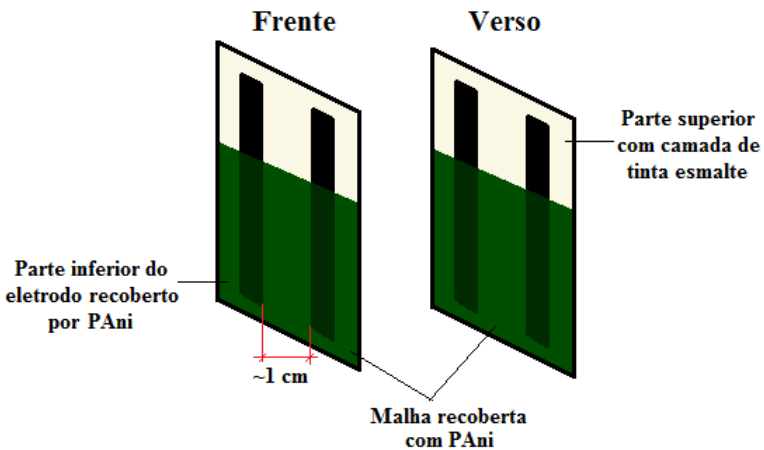
(Figura 30). Nas Figuras (29) e (30) é apresentado o esquema dos sensores elaborados neste trabalho.

Figura 29 – Esquema do sensor desenvolvido em malha de PES.



Fonte: O autor (2015).

Figura 30 – Esquema do sensor desenvolvido em malha de CO.

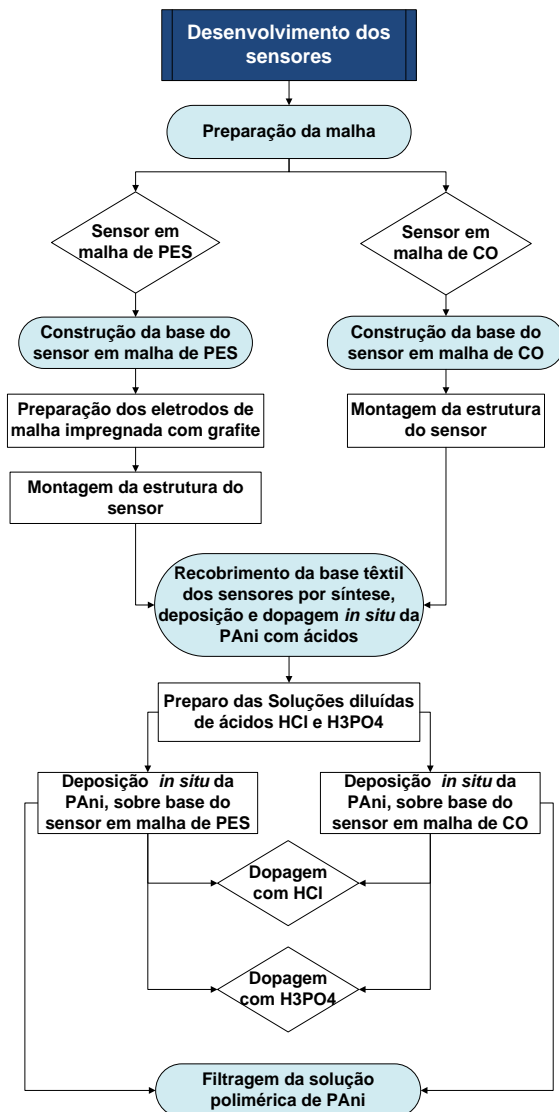


Fonte: O autor (2015).



O fluxograma seguinte (Figura 31) demonstra de forma simplificada as etapas de desenvolvimento dos sensores.

Figura 31 – Fluxograma do procedimento experimental empregado no desenvolvimento dos sensores.



Fonte: O autor (2015).

## 4.2.1.1. Preparação da malha de PES

A malha de PES foi cortada em amostras de 30 x 20 cm, e lavadas a 60 °C por 30 min em máquina HT (high temperature) de bancada Mathis ALT-I de tingimento em canecos (Figura 32), com relação de banho de 1:10 (g:mL). A receita de purga utilizada é mostrada na Tabela (02).

Tabela 02 – Receita de purga para a malha de PES.

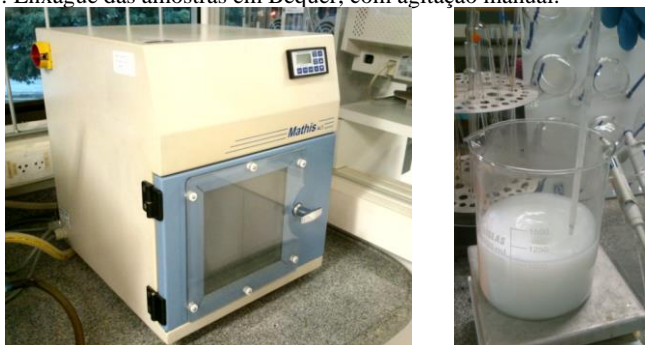
Reagente	Quantidade
Carbonato de Sódio Anidro P.A. 99,5 %	2 g/L
Bioten T-EM	10 g/L

Para remoção dos residuais do banho de purga, as amostras de malha de PES foram banhadas em água destilada, primeiramente à temperatura aproximada de 50 °C durante 3 min, e na sequência em água à temperatura ambiente, também por 3 min.

Os enxagues foram feitos em béquer de 1 litro, com relação de banho de 1:10 e agitação manual com auxílio de um bastão de vidro, em agitador magnético com aquecimento.

Figura 32 – Equipamentos usados na purga da malha de PES.

(Esquerda): HT de bancada para tingimento em canecas: Mathis ALT-Master  
(Direita): Enxágue das amostras em Béquer, com agitação manual.

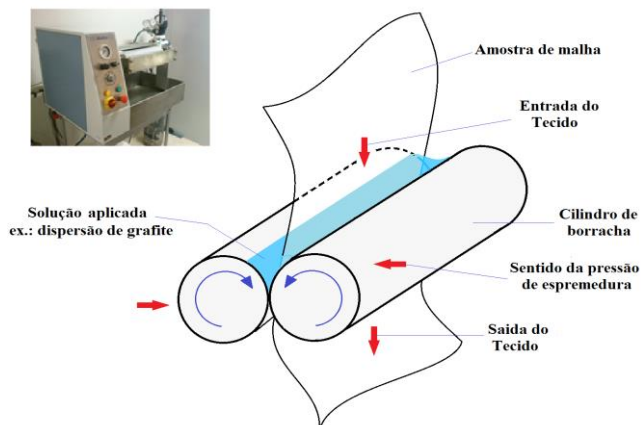


Fonte: O Autor (2015).

Nota - Equipamento disponível no laboratório LabMASSA/EQA/UFSC

Na sequência, as amostras foram submetidas a um processo de uniformização do Pick-Up em cilindros de espremedura em foulard de bancada (Figura 33) com água destilada, com pressão de espremedura de 1 bar e velocidade de 1 m/min.

Figura 33 – Esquema de funcionamento do Foulard de bancada: Mathis FVH.



Fonte: O Autor (2015).

Nota - Equipamento disponível no laboratório LabMASSA/EQA/UFSC.

Em seguida, cada amostra foi secada e termofixada simultaneamente no equipamento mini Rama (Figura 34) à temperatura de 180 °C por 3 min, com ventilação em nível 2.

Figura 34– Mini Rama: Mathis LTE-S.

(Esquerda): Equipamento fechado

(Direita): Equipamento em funcionamento com malha agulhada na entrada da câmara.



Fonte: O Autor (2015).

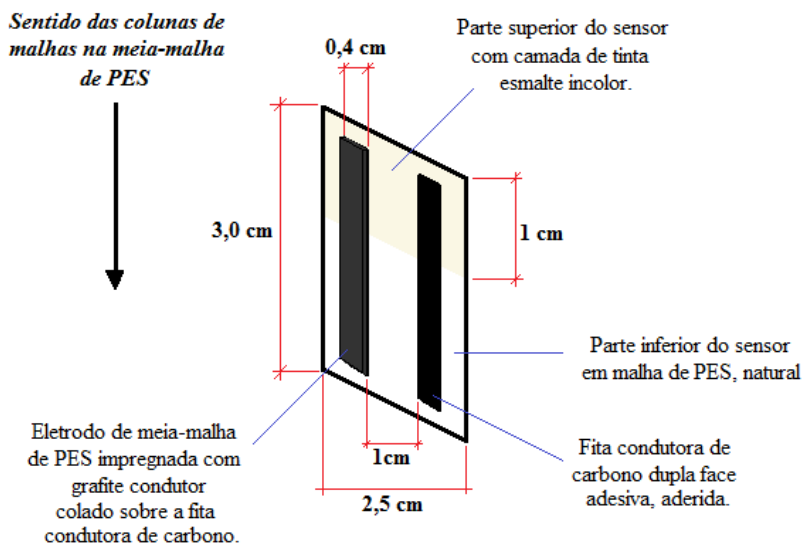
Nota - Equipamento disponível no laboratório LabMASSA/EQA/UFSC.

Após a secagem e termofixação, as amostras foram guardadas em envelope de papel branco a fim de evitar qualquer contaminação.

#### 4.2.1.2. Construção da base do sensor em malha de PES

A base do sensor em malha de PES é descrita a seguir.

Figura 35 – Esquema estrutural da base do sensor em meia-malha de PES e suas dimensões.



Fonte: O autor (2015).

##### 4.2.1.2.1. Preparação dos eletrodos de malha

Os eletrodos do sensor desenvolvido neste trabalho foram elaborados com o mesmo material têxtil de que foi feito o corpo do sensor, ou seja, meia-malha de PES.

Primeiramente uma amostra de malha de PES tratada (purgada), nas dimensões de 30 x 20 cm, foi depositada sobre folha de EVA e estampada utilizando-se pasta acrílica para estampa e quadro de serigrafia (Figura 36). A amostra de malha foi estendida sobre a folha de EVA, de maneira que ficasse lisa, ou seja, sem rugosidade ou vincos, a fim de evitar falhas na estampa. Em sequência, o quadro de serigrafia foi colocado sobre a amostra de malha de modo centralizado.

Sobre a tela do quadro foi despejada uma pequena quantidade de pasta, e em seguida com o auxílio de uma espátula de nylon, a pasta foi espalhada manualmente por toda a área de tela do quadro em contato com a malha, mantendo-se uma única direção de espalhamento.

Figura 36 – Estampagem da amostra de meia-malha de PES.



Fonte: O Autor (2015).

Após estampada, a malha foi curada em mini Rama Mathis LTE-S, a 110 °C durante 3 minutos com ventilação em nível 2. Depois de curada a estampa, a amostra estampada foi reservada em local apropriado para evitar qualquer contaminação.

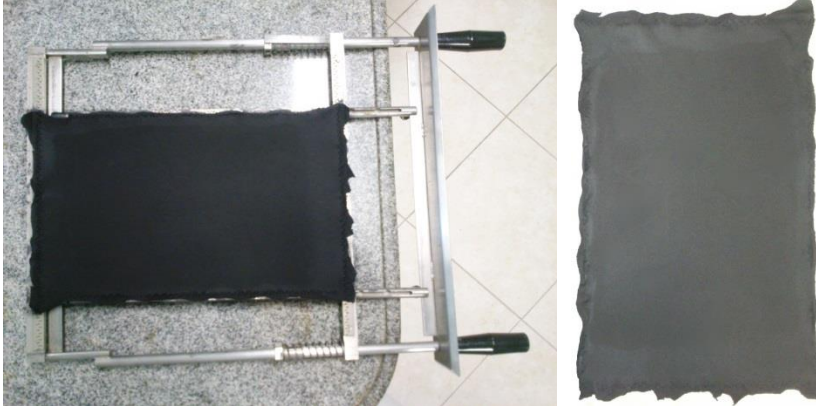
Para a impregnação da malha estampada, com grafite, foi utilizada uma dispersão aquosa de Aquadag E. A dispersão de grafite foi preparada segundo a metodologia descrita por Venancio *et al.* (2008) e Steffens *et al.* (2009), adaptada para uma proporção de 1:3 de massa de grafite (Aquadag E) e água destilada.

Foram preparados 400 mL de dispersão de grafite, que em sequência foram depositados no cocho do foulard de bancada Mathis FVH, onde foi passada a amostra de malha estampada, com pressão de espremedura de 1 bar, e velocidade de 1 m/min.

Posteriormente, a malha foi presa de forma a evitar o rompimento do tecido na armação de agulhas da mini Rama, como mostrado Figura (37), e submetida à temperatura de 100 °C por 2 min e ventilação da câmara em nível 2.

O procedimento de impregnação da malha com grafite em foulard de bancada e posterior secagem em mini rama foi repetido por 3 vezes na mesma amostra, para que houvesse uma cobertura e impregnação completa da malha.

Figura 37 – Malha impregnada com grafite  
(Esquerda): Malha impregnada de grafite presa na armação de agulhas da mini Rama, para secagem;  
(Direita): Malha impregnada com grafite, seca.



Fonte: O Autor (2015).

Depois de seca, a malha impregnada com grafite foi guardada em envelope de papel branco para evitar a contaminação da amostra com sujidades do ambiente.

#### 4.2.1.2.2. *Preparação da base têxtil do sensor*

Para a construção da base do sensor, utilizaram-se as amostras de malha de PES previamente tratadas (purgadas). Na amostra de malha foi desenhado um quadriculado com retângulos de dimensão 2,5 x 3,5 cm, onde cada retângulo desenhado corresponde a um sensor produzido.

Posteriormente, a parte superior de cada retângulo (sensor) foi depositada uma camada de esmalte incolor. Para isto foi riscada uma linha distante 1 cm do limite superior de cada retângulo, e na sequência, essas linhas foram pintadas (Figura 38). A pintura da parte superior do sensor com tinta esmalte evita a subida da PANi por capilaridade, preservando desta forma as pontas dos eletrodos que deverão ser conectadas aos terminais do multímetro. Depois da pintura, a malha foi deixada em repouso por 20 min para a secagem do esmalte. A Figura (35) ilustra o corpo sensor com suas respectivas dimensões e componentes.

A amostra de malha impregnada com grafite, feita anteriormente, foi cortada longitudinalmente no sentido das colunas de malhas, em tiras de 4 mm de largura cada.

Figura 38 – Amostra de malha de PES sendo preparada para a construção dos sensores.

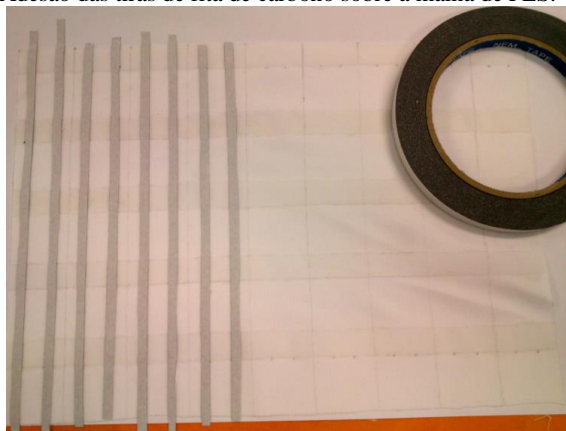


Fonte: O autor (2015).

Nota: Malha de PES com desenho quadriculado, de retângulos de 2,5 x 3,0 cm com parte superior pintada com tinta esmalte incolor.

Posteriormente, as tiras cortadas foram aderidas a base têxtil do sensor, com auxílio de fita de carbono dupla face adesiva. Para isto, a fita adesiva de carbono foi cortada nas mesmas dimensões das tiras, e, depois de cortada, as duas metades da fita foram coladas nos retângulos desenhados na amostra de malha, distanciadas por 1 cm entre si, como pode ser visto na Figura 39.

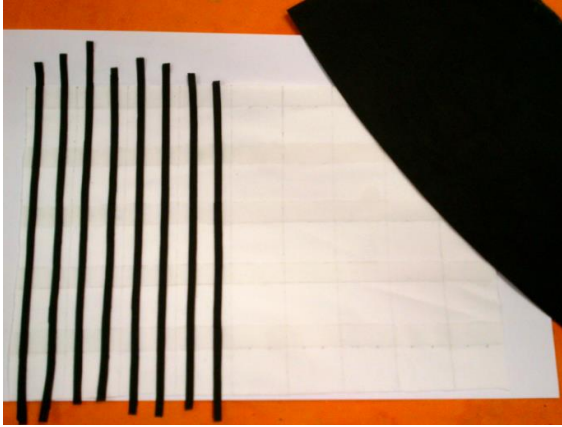
Figura 39 – Adesão das tiras de fita de carbono sobre a malha de PES.



Fonte: O autor (2015).

Como é possível ver na Figura (40), as tiras de malha de PES impregnada com grafite foram coladas sobre as fitas de carbono aderidas a malha, para formar o par de eletrodos onde são feitas as leituras do sensor.

Figura 40 – Tiras de malha impregnada com grafite coladas sobre as fitas de carbono.

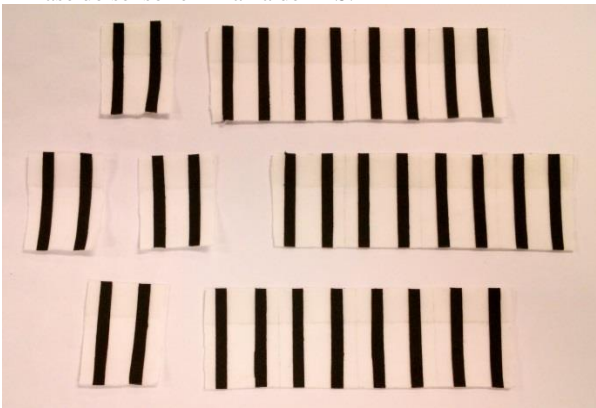


Fonte: O autor (2015).

Ao final, os retângulos foram cortados nas dimensões de 2,5 x 3,0 cm (cada unidade cortada corresponde a um sensor) e guardados em envelope de papel branco, armazenado em dessecador.

A seguir, a Figura (41) mostra uma imagem real da base retangular dos sensores obtidos.

Figura 41– Base do sensor em malha de PES.



Fonte: O autor (2015).



#### 4.2.1.3. Construção da base do sensor em malha de CO

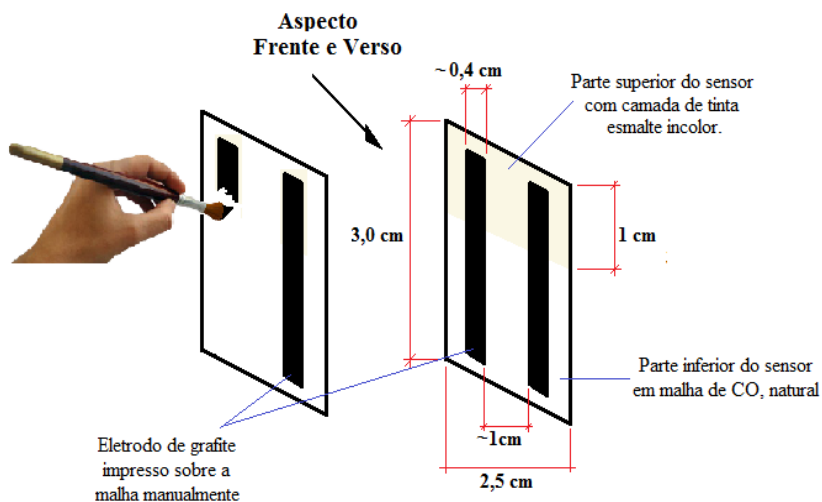
Os sensores desenvolvidos em malha de CO foram construídos de maneira diferente dos sensores produzidos em malha de PES. O motivo para isto foi devido os resultados insatisfatórios obtidos com os sensores em malha de CO utilizando a mesma técnica de construção aplicada à malha de PES, pois estes apresentaram grande instabilidade na resposta a UR %.

No apêndice B foram colocados alguns resultados e comentários que abordam melhor os problemas encontrados e justificam a mudança realizada.

Com base nisto, buscou-se uma alternativa para a confecção de sensores em malha de CO, que apresentassem resultados igualmente satisfatórios e de possível reprodução.

A seguir os passos de construção da base do sensor em malha de CO são descritos.

Figura 42 – Esquema estrutural da base do sensor em meia-malha de CO.



Fonte: O autor (2015).

Inicialmente uma amostra de malha de CO pré-alvejada nas dimensões de 28 x 21 cm, foi estampada de forma análoga ao procedimento usado na estampagem da malha de PES.

Com o auxílio de um pincel escolar fino, a dispersão de grafite foi usada para pintar os eletrodos do sensor diretamente na amostra de malha de CO estampada. Os eletrodos foram pintados ou impressos manualmente na malha, no formato de listras longitudinais (no sentido das colunas de

malhas) com aproximadamente 4 mm de largura, distanciadas entre si por aproximadamente 1 cm.

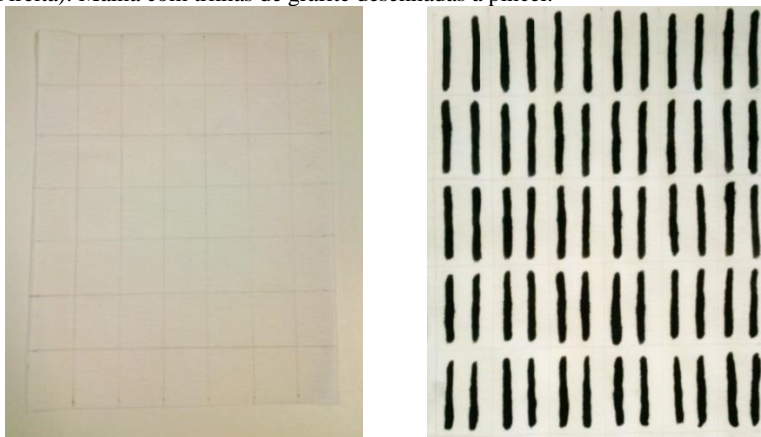
Para cada retângulo do quadriculado desenhado na malha, pintou-se duas listras de grafite de forma centralizada na frente e no verso da amostra (direito e avesso da malha), como pode ser visto na ilustração das Figuras (42) e (43).

Ressaltando que, o fato de estampar a malha possibilita o desenho das trilhas de grafite, sem que a dispersão espalhe desordenadamente por capilaridade ao ser pingada sobre o tecido, devido aos poros; borrando o desenho.

Figura 43 – Preparação das bases do sensor em malha de CO.

(Esquerda): Malha de CO estampada e quadriculada;

(Direita): Malha com trilhas de grafite desenhadas a pincel.



Fonte: O autor (2015).

Após a pintura dos eletrodos a amostra foi seca em estufa com circulação de ar à temperatura de 40 °C por 30 min. O procedimento de pintura/secagem foi repetido três vezes para garantir maior homogeneidade e continuidade na camada de grafite depositada.

Ao final, foi marcado 1 cm na parte superior do sensor, e em seguida foi pintada a região com tinta esmalte incolor, de forma a contornar as pontas dos eletrodos de grafite contidas na região para evitar a subida da PANi por capilaridade.

Após a secagem do esmalte na malha em ar ambiente, os retângulos foram cortados nas dimensões em que foram desenhados, ou seja, 2,5 x 3,0 cm (cada unidade cortada corresponde a um sensor) e guardados em envelope de papel branco, armazenado em dessecador. A

seguir, a Figura (44) mostra uma imagem real da base retangular do sensor obtido.

Figura 44 - Base do sensor em malha de CO.



Fonte: O autor (2015).

#### 4.2.1.4. Revestimento da base têxtil dos sensores por síntese, deposição e dopagem *in situ* da PAni com HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

O método de revestimento da base têxtil de malha de PES e CO, foi o de síntese, dopagem e deposição simultânea da PAni *in situ*, que consiste na inserção direta do substrato no meio reagente, onde ocorre a síntese de oxidação do monômero (anilina), e dopagem do polímero por um agente protonante (ácido), formando assim um filme polimérico na superfície do substrato.

A técnica aplicada foi a mesma utilizada por Veronezi (2014) e Steffens *et al.* (2009), para a síntese e dopagem da PAni com HCl, e, adaptada ao H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

O monômero de anilina utilizado foi previamente destilado à pressão reduzida à temperatura de 40 °C e acondicionado em recipiente âmbar envolvido por papel alumínio, mantido sobre refrigeração.

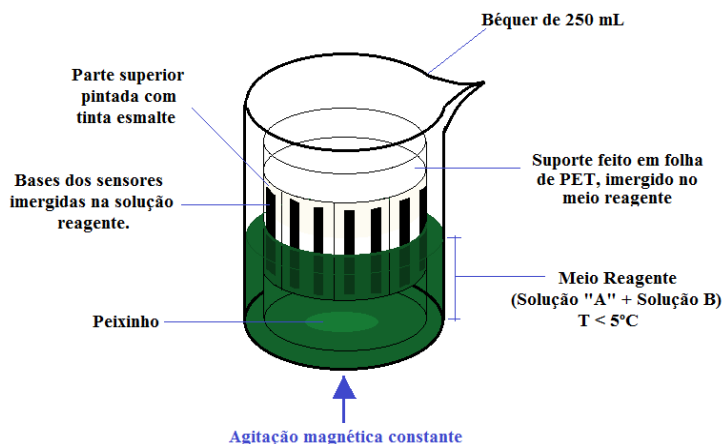
Em sequência, soluções diluídas de ácido HCl (1 M) e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2 M) em água Mili-Q, foram previamente preparadas e armazenadas em recipientes de vidro âmbar apropriados. A partir disto, a obtenção dos sensores foi efetuada em 5 etapas:

- 1º) Foram preparadas duas soluções, “A” e “B”, para o processo de polimerização. A solução “A” foi preparada contendo 198 µL de anilina destilada adicionada em 66 mL de solução ácida diluída de HCl 1 M, e a solução “B” contendo 0,498 g de Persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) dissociado em 33 mL HCl 1 M. Após o preparo as soluções foram colocadas por cerca de 20 min em

congelador para refrigeração até atingirem temperatura próxima de 0 °C;

- 2º) Elaborou-se um suporte feito em folha de transparência escolar (folhas de PET), onde foram fixadas as bases dos sensores, com auxílio de fita adesiva. Tal suporte possibilitou a inserção das bases no interior de um béquer de 250 mL, contendo o reagente de polimerização. O suporte foi elaborado em medidas que permitiram imergir apenas a parte inferior dos eletrodos na solução reagente, como ilustrado na Figura (45);

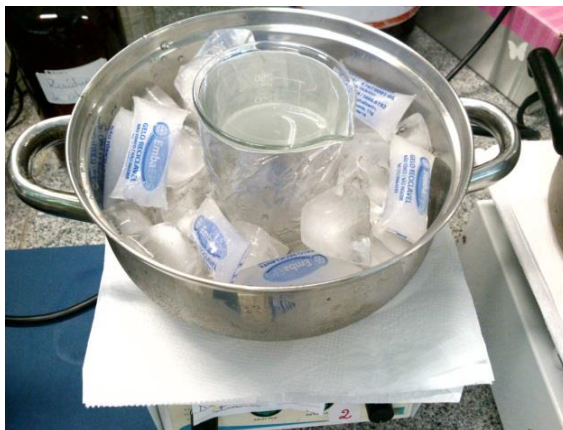
Figura 45 – Esquema da imersão dos sensores no meio reacional



Fonte: O autor (2015).

- 3º) Sobre agitador magnético, foi colocado um recipiente metálico e dentro deste foi colocado um béquer de 250 mL, envolvido em papel alumínio. Em torno do béquer o espaço foi preenchido com gelo, de modo a manter o meio em temperaturas próximas à 0 °C. As soluções “A” e “B” ao atingirem temperaturas abaixo de 5 °C, foram vertidas no béquer refrigerado. Primeiramente verteu-se a solução “A”, e, em seguida a solução “B” sobre a solução “A”. Na sequência o suporte contendo as bases dos sensores fixadas, foi imerso no meio reagente, como mostram as Figuras (45) e (46). O béquer foi então tampado com folha de alumínio, a fim de proteger o meio reacional da luz, devido a fotossensibilidade da PANi. A síntese foi mantida à temperatura próxima de 0 °C, sobre agitação magnética constante pelo período de 150 min;

Figura 46 – Síntese e deposição in situ da PANi sobre base têxtil para obtenção dos sensores.



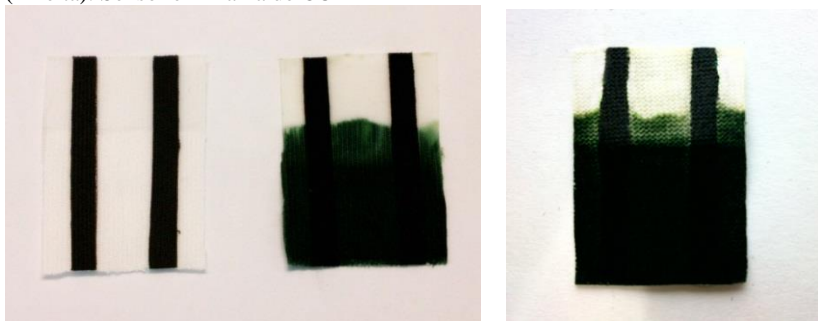
Fonte: O autor (2015).

- 4º) Terminado o tempo de reação os sensores foram retirados da solução de polimerização e lavados com solução de HCl (1M) para remoção do excesso superficial. Posteriormente os sensores foram colocados em estufa com circulação de ar, para secagem à 40 °C por 3 horas. Depois de secados, os sensores (Figura 47) foram acondicionados em papel de alumínio e mantidos em dessecador a vácuo para completa remoção de umidade;

Figura 47 – Sensores produzidos.

(Esquerda): Base em malha de PES sem PANi (à esquerda) e sensor (à direita)

(Direita): Sensor em malha de CO



Fonte: O autor (2015).

- 5º) A solução de polímero resultante da síntese foi filtrada a vácuo e o sólido retido no filtro foi lavado com acetona. Na sequência o

sólido (Figura 48) foi colocado para secar em estufa a 40 °C por 1 h, sendo depois disto recolhido e armazenado em tubo plástico tampado e envolvido em papel alumínio.

Para a síntese, deposição e dopagem com o ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi usado o mesmo procedimento, reagentes e quantidades, substituindo-se apenas o HCl pelo ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Figura 48 – Polianilina no estado de sal esmeraldina: polímero obtido da reação *in situ*.



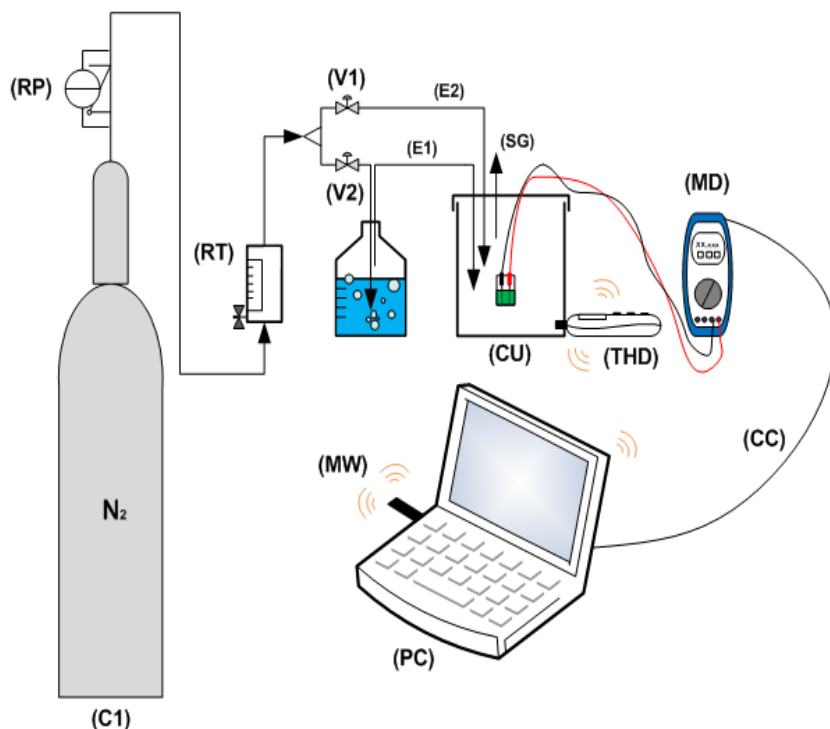
Fonte: O autor (2015).

#### 4.2.2. Detecção da Umidade Relativa (UR (%)) e Avaliação da Resistividade Elétrica dos Sensores com o Tempo em Atmosfera de Nitrogênio

Para obtenção da resposta dos sensores à umidade relativa (%UR), os sensores foram submetidos a ciclos de umidificação e secagem sequencial, em uma câmara de umidade utilizando gás nitrogênio ( $N_2$ ), afim se simular ambientes de atmosfera úmida e seca, procedimento este adaptado de Veronezi (2014).

Figura 49 – Câmara de umidade: sistema utilizado para simulação e avaliação das condições de umidade.

Nota: (RP): Regulador de pressão; (C1): Cilindro de gás; (RT): Rotâmetro; (V1 e V2): Válvulas 1 e 2; (CU): Câmara de umidade; (THD): Termo higrômetro digital; (MD): Multímetro digital; (CC): Cabo de conexão USB; (MW): Modem Wireless; (PC): computador portátil; (E1 e E2): Entradas de gás  $N_2$  úmido e seco respectivamente; (SG): Saída de gás da câmara.



Fonte: O autor (2015).

A Figura (49) ilustra o sistema utilizado na avaliação dos sensores; que consiste basicamente num cilindro de nitrogênio gasoso, conectado a um rotâmetro de precisão, que por sua vez é conectado a duas mangueiras separadas por um divisor de fluxo. Uma das mangueiras que sai do rotâmetro é ligada a um recipiente contendo água Mili-Q e a outra mangueira ligada diretamente à câmara de umidade, pela qual é injetado o gás nitrogênio, seco, diretamente no interior da câmara.

Do recipiente contendo água, sai uma mangueira que é conectada a câmara de umidade, pela qual é injetado nitrogênio úmido (gerado pelo borbulhamento do gás na água do recipiente). As mangueiras de nitrogênio úmido e nitrogênio seco possuem cada uma, uma válvula, pela qual se liga e desliga o fluxo nos intervalos de tempo de umidificação e secagem, respectivamente.

Aos eletrodos dos sensores foram conectados os terminais de um multímetro digital (Minipa ET-2940), no qual foram lidos os valores de resistência dos sensores em resposta das condições da câmara. A umidade foi monitorada simultaneamente com o auxílio de um termo higrômetro digital (Minipa MTH-1362W), acoplado a câmara, como mostra a Figura (49).

A resposta dos sensores à umidade foi analisada por três diferentes avaliações, explicadas a seguir.

- *1ª Avaliação – Análise da resposta dos sensores à diferentes ciclos de umidade em câmara de nitrogênio seco e úmido:* Cada avaliação teve uma duração total de 2 horas, o que equivale a 6 ciclos de secagem e umidificação de 10 minutos de duração cada. A coleta dos valores de resistência e umidade foi obtida de forma sincronizada em intervalos de 10 segundos. Cada sensor foi testado duas vezes. Após o primeiro teste, um teste de repetibilidade foi realizado após 7 dias da data do primeiro teste. Neste período os sensores foram devidamente identificados e armazenados em dessecador até a data do segundo teste. Para todas as análises o fluxo de nitrogênio utilizado foi de 0,5 NI/min, o equivalente a 0,14 L/min aproximadamente.
- *2ª Avaliação – Análise da resposta dos sensores ao ar de laboratório e ao N<sub>2</sub> seco:* Outra análise realizada consistiu em submeter o sensor a sucessivas exposições ao ar de laboratório, seguido de secagem em nitrogênio seco. Para todas as análises o fluxo de nitrogênio utilizado foi de 0,5 NI/min, o equivalente a 0,14 L/min aproximadamente. Cada teste foi feito em 160 minutos, com ciclos de secagem e exposição ao ar de laboratório, de 20 min cada. Com esta análise foi possível verificar o comportamento de



cada sensor, quanto a sua reversibilidade e sensibilidade de resposta.

- *3ª Avaliação – Análise da resposta de sensores molhados à secagem em N<sub>2</sub> seco*: Além do procedimento anterior, foi avaliado também o comportamento da resistência dos sensores durante a sua perda de água por processo de secagem em câmara com nitrogênio seco. Para isto, os sensores foram climatizados em ar de laboratório por 1 hora, e, em seguida foram pesados em balança analítica para anotação de sua respectiva massa, em gramas. Depois da pesagem, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e pinça, o sensor foi molhado com 4 gotas de água Mili-Q (acima de 4 gotas os sensores encharcam e gotejam), e posteriormente foi pesado, para anotação de sua massa úmida. Com a informação das massas seca e úmida foi possível calcular o percentual de água absorvida pelo sensor em relação ao seu peso seco, ou seja, seu *Pick-Up*, através da Equação (04), em que P<sub>U</sub> é o peso úmido e P<sub>S</sub> o peso seco. Na sequência, o sensor foi conectado ao multímetro e inserido no interior da câmara para secagem em nitrogênio seco, por 1 h. Para todas as análises o fluxo de nitrogênio utilizado foi de 1,0 NI/min, o equivalente a 0,28 L/min aproximadamente. Após o teste, o sensor foi pesado novamente e anotado sua massa, com isto foi possível analisar a perda de massa de água *versus* as alterações de resistência do sensor durante o fenômeno.

$$\% \text{ Pick Up} = \frac{P_U - P_S}{P_S} \times 100 \quad \text{Equação (04)}$$

Todos os procedimentos foram aplicados aos sensores desenvolvidos em malha de PES e CO para cada um dos ácidos usados. Ambos os medidores, multímetro e termo higrômetro foram conectados a um computador portátil, o primeiro por cabo USB e o segundo por interface USB wireless. Os dados obtidos pelos medidores foram coletados, processados e armazenados diretamente por software do fabricante (Minipa), instalado no computador.

#### **4.2.3. Análise da Sensitividade, Reversibilidade e Tempo de Resposta dos Sensores**

A sensibilidade dos sensores (S (%)) foi calculada de acordo com Venancio *et al.* (2008), Steffens *et al.* (2009) e Qi *et al.* (2014), através da Equação (05), para cada ciclo de secagem e umidificação.

$$\Delta S(\%) = \left( \frac{R - R_0}{R_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação (05)}$$

Em que, em um ciclo de umidificação e secagem, “R” é o valor da máxima resistência alcançada, e “R<sub>0</sub>” é o valor da mínima resistência (se analisado a secagem, então R<sub>0</sub> é obtido na linha de base) alcançada pelo sensor.

Para um mesmo sensor, foi calculada a sensibilidade nos três primeiros ciclos de umidificação e secagem e feita uma média dos valores obtidos. Através da média calculou-se o desvio padrão da sensibilidade para cada sensor avaliado.

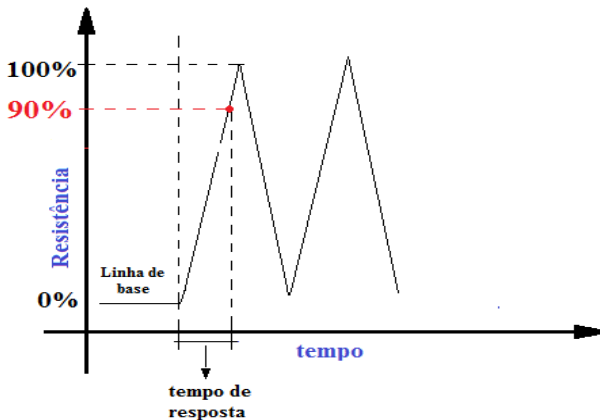
A reversibilidade ( $\eta$  (%)) dos sensores foi calculada de acordo com Feng e MacDiarmid (1999), utilizando a Equação (06), para cada sensor analisado.

$$\eta(\%) = \left( \frac{R - R_f}{R - R_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação (06)}$$

Em que, “R<sub>f</sub>” é a mínima resistência do sensor alcançada após a reexposição em N<sub>2</sub> seco.

De forma similar à sensibilidade, a reversibilidade foi calculada para os três primeiros ciclos de umidificação e secagem do sensor, e feita uma média e desvio padrão desses valores.

Figura 50 - Esquema de obtenção do tempo de resposta na curva de sensibilidade.



O tempo de resposta dos sensores é por definição o intervalo de tempo necessário para que o sensor alcance 90 % de seu estado final. Neste caso, o tempo que o sensor leva para responder a uma mudança na UR %, durante a umidificação ou durante a secagem, até que alcance 90 % de seu valor máximo (secagem) ou mínimo (umidificação) de resistência.

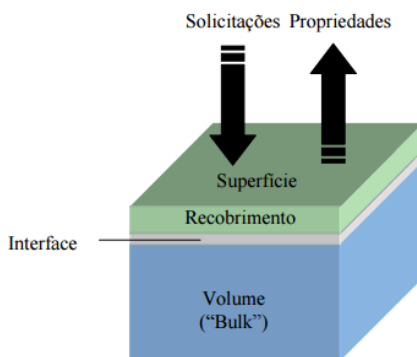
Para cada sensor testado verificou-se os valores máximos e mínimos de resistência dos três primeiros ciclos, e determinou-se o ponto correspondente a 90 % de seu máximo ou mínimo.

Com isto foi possível obter o intervalo de tempo de resposta para cada ciclo. Em sequência foi feita uma média e desvio padrão dos valores de tempo de resposta para cada leitura. A Figura (50) ilustra o esquema de obtenção do tempo de resposta na curva de sensibilidade do sensor.

#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Segundo Mansur (2015), a caracterização de materiais tem por objetivo fornecer a seleção adequada do material de acordo com o sistema em estudo. Ela também tem a função de explicar as mudanças que ocorrem no material após sua utilização. Dependendo das solicitações a que este material ou sistema tenha sido submetido, a caracterização poderá abranger a avaliação de propriedades mecânicas, elétricas, eletrônicas, magnéticas, óticas, químicas, térmicas e de superfície, além da bioatividade, imunogenicidade e até mesmo a combinação de 2 ou mais destas propriedades.

Figura 51 – Ilustração das entidades (a serem analisadas) que compõe um material.



Fonte: MANSUR, 2015.

De acordo com Mansur (2015), por clareza didática, de forma geral um material pode ser dividido em 4 entidades de análise: superfície,

recobrimento (ou filme), interface e volume (bulk). A Figura (51) ilustra as 4 entidades mencionadas por Mansur (2015).

No procedimento de caracterização de materiais, podem-se definir os seguintes aspectos importantes a serem avaliados, não necessariamente na sequência apresentada (MANSUR, 2105):

- a) Composição química;
- b) Tamanho, forma e distribuição;
- c) Fases e estrutura (cristalino, amorfo...);
- d) Microestrutura;
- e) Superfícies, interfaces e revestimentos.

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas algumas técnicas de caracterização, que permitem ter uma avaliação quanto aos itens “a” e “c” mencionados por Mansur (2015), sendo estas as técnicas de FTIR (espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier) e UV-Vis (espectroscopia na região do ultravioleta e espectro visível) para a análise da composição química da PAni, seu grau de protonação, estado de oxidação e grupamentos funcionais, e, a técnica de MEV (microscopia eletrônica de varredura) para análise qualitativa da superfície dos materiais têxteis recobertos com PAni e as características topográficas e morfológica do filme formado.

#### **4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR/ATR)**

A espectroscopia de FTIR é um método analítico quantitativo e qualitativo, amplamente usado na caracterização de compostos orgânicos. Esta técnica consiste na medição da radiação absorvida, transmitida ou refletida pelas moléculas do material analisado (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009; MANSUR, 2015).

Na espectroscopia do infravermelho a absorção de energia pelos átomos está associada às diferentes formas de vibração de suas ligações na estrutura molecular. Cada ligação tem uma frequência de vibração específica e particular. Quando a energia de radiação que atinge a molécula for exatamente igual à energia necessária para provocar uma vibração em suas ligações interatômicas, ocorrerá a absorção de energia neste espectro. Havendo absorção, a constante vibração das ligações provoca uma mudança no momento dipolo da molécula, originando deformações axiais e angulares nela. Através desta característica vibratória/rotacional particular das ligações entre os átomos numa molécula, é que se torna possível sua identificação (VERONEZI, 2014; MANSUR, 2015; SKOOG *et al.*, 2015).

De acordo com Mansur (2015), as vibrações das ligações interatômicas nas moléculas podem ser de dois tipos, as de estiramento, em que um alongamento da ligação entre dois átomos será sentido, e, as de dobramento, que correspondem a uma mudança no ângulo entre duas ligações.

Em termos de número de onda, a região do infravermelho no espectro eletromagnético vai de  $12800\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$  e comprimentos de ondas de  $0,7\text{ }\mu\text{m}$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . Do ponto de vista instrumental, o espectro de infravermelho é dividido em regiões do infravermelho próximo, médio ou distante, cujos limites das faixas são mostrados na Tabela (03).

Tabela 03 – Regiões do espectro de infravermelho.

<b>Região do Infravermelho</b>	<b>Comprimento de onda (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
Próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000
Médio	2,5 a 50	4000 a 200
Distante	50 a 1000	200 a 10
<i>Mais utilizado</i>	<i>2,5 a 15</i>	<i>4000 a 670</i>

Fonte: Adaptado de MANSUR, 2015.

O resultado da análise da espectroscopia de FTIR é fornecido na forma de gráfico do percentual de transmissão da radiação através da amostra versus o número de onda ou comprimento de onda de radiação transmitida (VERONEZI, 2014).

Neste trabalho as análises de FTIR foram realizadas nas amostras de malha de PES purgada e malha de CO pré-alvejada, com e sem recobrimento com PANi dopada, neste caso usou-se o módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR). Foram realizados também espectros no FTIR a partir do pó de PANi dopada com ácidos HCl e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em pastilhas de KBr. As leituras dos espectros foram feitas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC, e, utilizou-se para tal o espectrômetro modelo CARY 600 - SERIES FTIR SPECTROMETER (Agilent Technologies), com leituras na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2. Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis)

A espectroscopia no UV-Vis está relacionada a transações eletrônicas. De acordo com a teoria quântica, os elétrons nos átomos se movem em orbitais de níveis discretos de energia, quando em estado natural. Mas na faixa espectral do ultravioleta-visível, quando os átomos de uma molécula absorvem a energia de radiação, os elétrons de uma camada se movem para um orbital de maior energia, fenômeno denominado

“excitação eletrônica”. Ao retornarem ao estado fundamental há uma reemissão da radiação ou liberação de calor pelo átomo, através do fenômeno de fluorescência ou fosforescência. Esta movimentação de elétrons nos átomos e moléculas, causada pela radiação, provoca vibrações e rotações na estrutura atômica e molecular, e, por este fenômeno torna-se possível a identificação da espécie química (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009; MANSUR, 2015). A espectroscopia no ultravioleta-visível engloba a absorção de radiação eletromagnética pelos átomos da molécula no espectro de 190 a 800 nm. No espectrômetro do UV-Vis a amostra é submetida à passagem de um feixe de luz, e a absorbância da amostra é definida como o log da razão entre a intensidade da luz incidida na amostra e a intensidade da luz refletida por ela.

Neste trabalho as análises de UV-Vis foram realizadas por refletância a partir do pó de PANi dopada com ácidos HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em pastilhas de KBr. As leituras no espectro foram feitas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química da UFSC, e, utilizou-se para tal o espectrômetro modelo LAMBDA 750 UV/VIS/NIR SPECTROMETER (Perkin Elmer), com leituras na região de 250 a 850 nm.

#### **4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).**

A técnica de MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons que incide na amostra através de um filamento de tungstênio, em câmara de alto vácuo (O vácuo aqui garante o livre caminho médio dos elétrons). A interação entre os elétrons incididos e a amostra geram uma série de sinais na forma de fótons, raios-X e elétrons secundários (retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, entre outros), que são captados por detectores específicos e amplificados. O resultado deste sistema é a obtenção de imagens ampliadas e tridimensionais da amostra, formada ponto a ponto pela captação de sinais elétricos (MANSUR, 2015).

Esta técnica permite uma avaliação microscópica visual e qualitativa, a respeito das regiões mais superficiais da amostra analisada.

Neste trabalho as análises de MEV foram realizadas tanto para as amostras de malha de PES purgada e malha de CO pré-alvejada sem revestimento, como para as amostras recobertas com PANi dopada com os ácidos HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Também foram feitas imagens das malhas estampadas e impregnadas com grafite. As imagens foram obtidas nas aproximações (magnificação) de 40, 250, 1000, 3300 e 9000 vezes em microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6390LV (Jeol) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC e microscópio eletrônico de varredura modelo MEV TM3030 (Hitachi) do Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) da UFSC.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações dos substratos (malha de PES e CO) aqui utilizados, e da PANi obtida por síntese química (*in situ*) dopada com ácidos HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Também serão apresentados os resultados de desempenho dos sensores e seu comportamento quando expostos à UR % de diferentes maneiras.

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA PANI DOPADA COM HCL E H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, OBTIDA POR REAÇÃO *IN SITU*.

O polímero de PANi resultante da síntese química realizada neste trabalho, foi obtido já em seu estado dopado (condutor). De acordo com Mattoso (1996), a PANi, quando protonada, apresenta o estado de oxidação ES, que é sólido (na forma de pó) e possui cor verde característica, relacionada ao seu grau de protonação. Tais características foram observadas no polímero obtido, como pode ser visto na Figura (48).

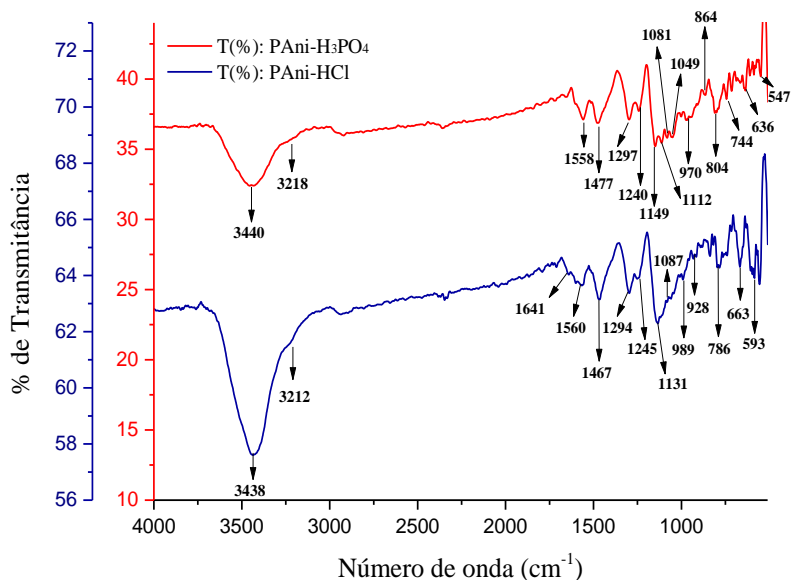
O pó da PANi dopada com ácidos HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (obtido da filtragem dos sólidos suspensos da solução reagida) foi submetido a análises de espectroscopia de FTIR e UV-Vis, que permitiram determinar o seu estado de oxidação, através da identificação de grupos funcionais característicos da PANi em seu estado dopado.

#### 5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros FTIR da PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> da Figura (52), as bandas de 3438 e 3440 cm<sup>-1</sup> são respectivamente atribuídas aos estiramentos das ligações N-B-N (em que B é o anel benzeno) provenientes da PANi dopada (estrutura com bipolarons). As bandas de 3212 e 3218 cm<sup>-1</sup> para os respectivos dopantes mostram as aminas de extremidades da cadeia polimérica, ou ainda provenientes da presença de subprodutos da reação, tais como segmentos de ADPA, Benzidina e até mesmo resíduos de Anilina não polimerizada. A banda a 1641 cm<sup>-1</sup> da PANi-HCl mostra que o polímero não está totalmente dopado pois ainda há sítios de anéis quinônicos possíveis de serem protonados. Tanto para a PANi-HCl quanto para a PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, as bandas de 1560 e 1558 cm<sup>-1</sup> respectivamente, mostram estiramentos de seguimentos quinoides, e as bandas de 1467 e 1477 cm<sup>-1</sup>, estiramentos de segmentos benzênicos. A relação destas bandas pode ser utilizada como avaliação do grau de protonação da PANi, isto porque, uma vez que a unidade polimérica (EB) é constituída por quantidades iguais de unidades benzênicas e quinoides, as bandas devem apresentar-se a mais próximas/semelhantes possível, porém a maior intensidade da banda de

segmentos benzenoides sugere que o polímero está mais protonado e condutor do que neutro, o que confirma o estado oxidado de ES.

Figura 52 – Espectro de FTIR da PAni-HCl (em azul) e PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (em vermelho).



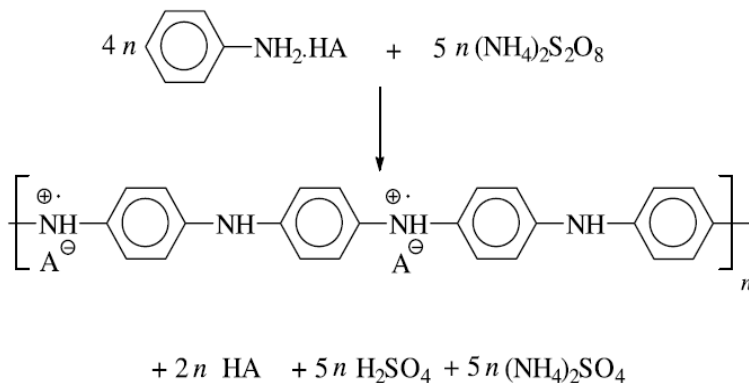
Fonte: O autor (2015).

A banda de 1149 e 1240  $\text{cm}^{-1}$  da PAni- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mostra a presença do dopante (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) associado ao polímero nos sítios imínicos protonados. As bandas de 1131 e 1112  $\text{cm}^{-1}$  da PAni de ambos os dopantes mostram a absorção eletrônica da amina carregada (em B-NH<sup>+</sup>-B ou Q=NH<sup>+</sup>-B), o que novamente vem confirmar o estado condutor dos polímeros obtidos. As intensidades dessas bandas determinam o grau de protonação da PAni, o que que significa que quanto mais intensa for, maior será o grau de dopagem do polímero. As bandas menores que 1100  $\text{cm}^{-1}$  (na região que vai até próximo de 700  $\text{cm}^{-1}$ ) são características de anéis benzênicos com substituições dentro e fora do plano, sendo um indicativo que o polímero apresentou um crescimento das cadeias predominantemente linear. Ainda dentro deste intervalo (entre 800 e 600  $\text{cm}^{-1}$ ) encontram-se estiramentos característicos de presença de haletos e halogênios, o que neste caso pode estar relacionado ao Cl do HCl associado a PAni. As bandas de 663 e 636  $\text{cm}^{-1}$  das PAni-HCl e PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mostram o estiramento de S=O que



possivelmente são provenientes de resíduos de ácido sulfúrico resultante da reação de polimerização, como subprodutos advindos das reações do Persulfato de amônio, como mostra a Figura (53).

Figura 53 – Conceito clássico de protonação da PANi por um ácido genérico e Persulfato de amônio.



Fonte: BLINOVA *et al.*, 2006.

### 5.1.2. Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis)

A Figura (54) mostra os espectros da PANi dopada com ácidos HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

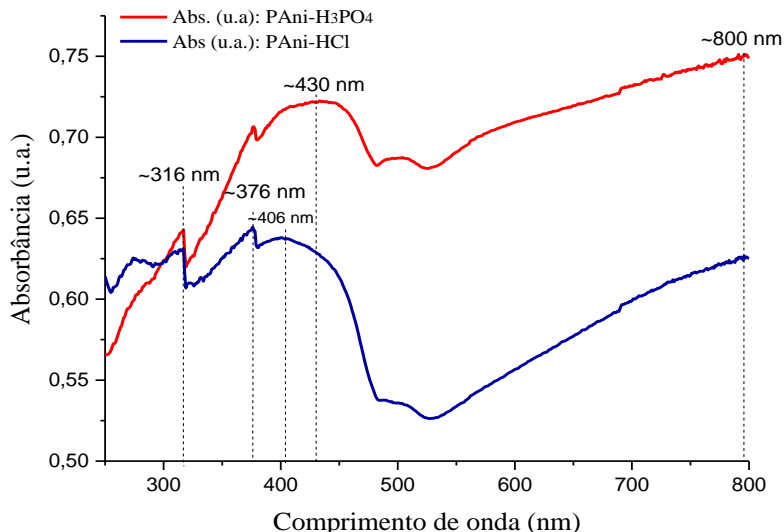
A Tabela (04) a seguir mostra os valores de absorção obtidos no espectro de UV-Vis e sua correlação com valores da literatura.

Tabela 04 - Correlações das bandas de absorção obtidas nos espectros de UV-Vis para PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, com os valores da literatura.

Transições no UV-Vis	Valores da literatura (nm)	PAni-HCl (nm)	PAni-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (nm)
Transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de anéis benzenóides	~ 350	376	316
Transições $\pi$ -polaron	~ 420	406	430
Transições $\pi^*$ -polaron	~ 800	~800	~800

Fonte: O autor (2015). Literatura: MACDIARMID, 1997; JAIN *et al.*, 2003; KULKARNI, VISWANATH e KHANNA, 2006; VERONEZI, 2014.

Figura 54 - Espectro de UV-Vis da PANi-HCl (em azul) e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (em vermelho).



Fonte: O autor (2015).

Para ambos os dopantes utilizados (HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), o espectro de UV-Vis mostrou uma semelhança nas bandas de absorção, e graficamente é possível observar que se trata da análise do mesmo material.

Em concordância com MacDiarmid (1997), Jain *et al.* (2003) e Kulkarni, Viswanath e Khanna (2006), que menciona a absorção da PANi no estado de ES na proximidade de 350, 420 e 800 nm, os resultados obtidos foram coerentes. A presença das bandas de absorção com máximos em 376 e 316 nm para PANi-HCl e PANi- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente mostram a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de anéis benzênicos excitados, ou seja, a transição de elétrons no estado fundamental de energia em um orbital ligante  $\pi$ , para um estado excitado em um orbital antiligante  $\pi^*$ . Isto ocorre porque os anéis aromáticos são a parte cromófora da molécula, ou seja, a parte da molécula capaz de absorver a radiação do espectro analisado (UV-Vis), passando de seu estado natural para um mais excitado devido à movimentação eletrônica provocada pela energia da luz absorvida. A absorção nas bandas de 406 e 430 nm estão relacionadas às transações  $\pi$ -polaron, característica da protonação das respectivas PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, analisadas. Similarmente, as bandas de absorção com máximos em 800 nm observadas

para ambos os dopantes, confirma o estado condutor da polianilina, em razão das transições  $\pi^*$ -polaron que de acordo com Travain (2001) são características desta banda e, portanto, caracteriza a PANi como em seu estado de ES. A coloração verde da PANi em estado dopado pode ser explicada pela intensidade da absorção da luz pelos grupos cromóforos da molécula nas bandas que vão de 376 a 430 nm e de 800 nm, o que é coerente com os resultados obtidos.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES

Nesta seção serão abordados os resultados correspondentes à caracterização dos dispositivos sensores desenvolvidos, através das técnicas de espectroscopia de ATR-FTIR e MEV.

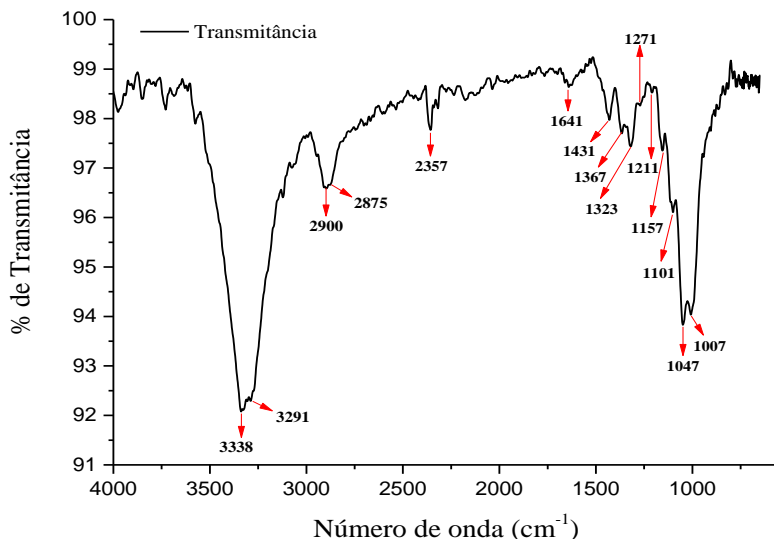
### 5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de FTIR foram realizadas nos tecidos de malha de CO e PES em seu estado puro (limpo e sem PANi), e, após o recobrimento com PANi dopada. Para a análise das amostras de tecido utilizou-se os mesmos parâmetros de leitura e equipamento empregado para as análises do pó da PANi, descrito no item anterior, porém, o equipamento foi operado em módulo de Refletância Total Atenuada (ATR).

#### 5.2.1.1. ATR-FTIR da malha de CO pura, estampada e recoberta com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Na Figura (55) é apresentado o espectro de FTIR das fibras de CO puro e na Figura (56) é apresentado o espectro do CO estampado com pasta vinílica de serigrafia. É possível notar a enorme semelhança entre os espectros, por tratar-se do mesmo tipo de material (malha de CO). No entanto, diferenças entre os espectros revelam a presença da pasta de estamperia no espectro da Figura (56). Os resultados obtidos mostram que de fato a fibra utilizada é puramente algodão, uma vez que as bandas observadas condizem com as encontradas para a mesma fibra, em outros trabalhos da literatura, como em Chung, Lee e Cho, (2004); Allen, Foulk e Gamble, (2007) e Patil e Deogonkar, (2012). Existe uma pequena diferença entre o espectro do CO puro e estampado, o que indica a presença de grupos funcionais que não estão presentes no algodão puro. Estes grupos podem ser atribuídos à pasta de serigrafia. Para ambas amostras, picos na região de 3230 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  foram observados, correspondentes a deformação e estiramento de hidroxilas (OH), neste caso pertencente à celulose.

Figura 55 – Espectro de FTIR da malha de CO puro (malha pré-alvejada e sem PAni).

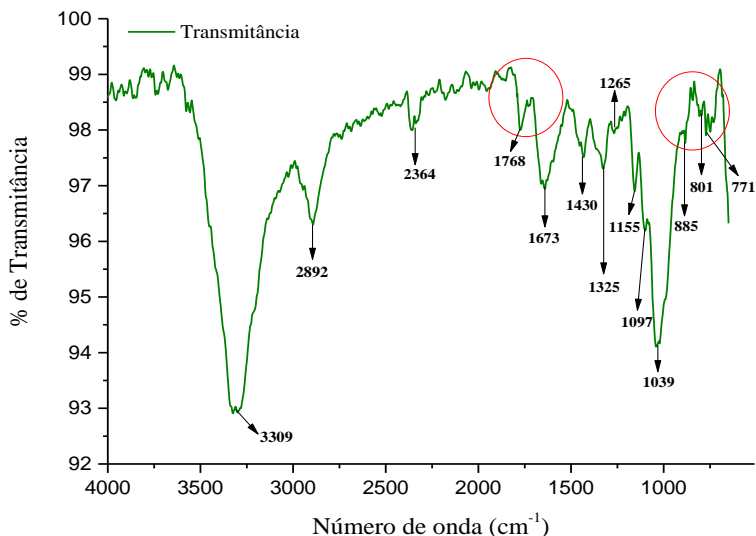


Fonte: O autor (2015).

Segundo Mistry (2009), nesta região ocorre ainda a excitação de “-H” intramoleculares ligados por pontes. É importante observar que em ambas amostras, picos em 2357 e 2364  $\text{cm}^{-1}$  foram observados, e, segundo Mistry (2009), tal banda corresponde ao estiramento de grupos amida. Não é possível saber ao certo o motivo de aparecimento destes grupos, mas supõe-se que sejam resíduos de sujidades ou ainda de tensoativos usados na limpeza da malha. A banda de 1768  $\text{cm}^{-1}$  foi observada apenas na amostra estampada, e de forma pronunciada (Figura 56). Esta banda equivale ao estiramento de grupos “C=O”, característico de compostos vinil ésteres insaturados. De acordo com Mistry (2009), tal banda pode ainda corresponder ao estiramento “C=O” de ácidos de halogênio de cadeia conjugada e ésteres vinílicos de fenol. Segundo Mistry (2009), o espectro na banda de 1765  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde à presença de acetato de vinila. Levando em consideração tais informações, é possível supor que tais espectros correspondem à presença de compostos do tipo acetato de vinila, acrilonitrila butadieno estireno e metacrilato de metila, etila e/ou butila. Estes compostos são de natureza polimérica e fazem parte da composição de pastas do tipo Plastisol (resina de PVC comumente usadas em processos

de serigrafia), como agentes plastificantes e ligantes, que sofrem reticulação ao serem expostos a altas temperaturas de secagem.

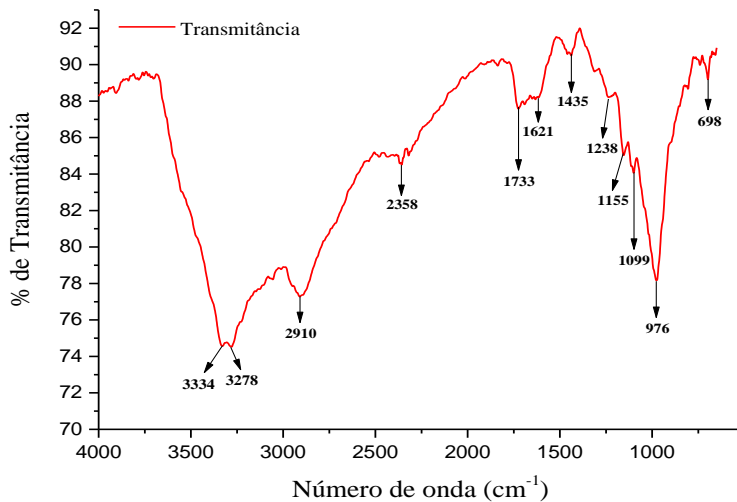
Figura 56 – Espectro de FTIR da malha de CO estampada e sem PANi.



Fonte: O autor (2015).

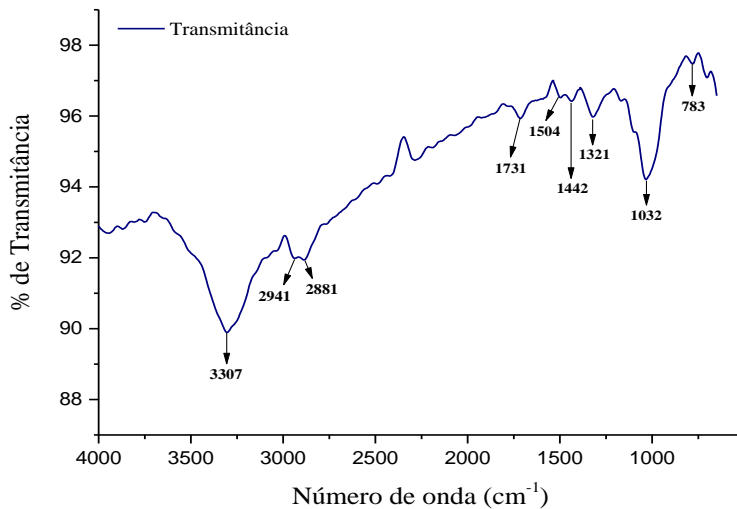
As bandas de 1641 e 1673  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação de carbonos conjugados e carbono-hidrogênio, de anel aromático, neste caso a celulose. De acordo com Mistry (2009) na região próxima desta, em 1680  $\text{cm}^{-1}$  há ainda a o estiramento “C=O” de lactona, podendo ser de delta-lactona que é condizente com a unidade de  $\beta$ -Glucose da celulose. A banda de 1367  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do CO puro, pode referir-se a presença de segmentos ou subprodutos de origem celulósica, provenientes de cadeias hidrolisadas, como ligninas, dextrinas, maltose, hidrocéluloses entre outros. As bandas de 808 e 771  $\text{cm}^{-1}$  são particulares da fibra estampada, e segundo Mistry (2009) tal região corresponde a presença de haletos alifáticos e cíclicos, o que leva hipótese de que novamente a pasta de serigrafia utilizada nos experimentos é do tipo Plastisol (resina de PVC), uma vez que o PVC possui átomos de Cl ligados covalentemente em sua estrutura carbônica polimérica. Nas Figuras (57) e (58) seguintes são apresentados os espectros de FTIR das fibras de CO estampado recoberto com PANi-HCl e PANi- $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Figura 57 – Espectro de FTIR da malha de CO recoberta com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Fonte: O autor (2015).

Figura 58 – Espectro de FTIR da malha de CO recoberta com PANi-HCl.



Fonte: O autor (2015).

É possível notar uma semelhança entre os espectros, devido ser o mesmo material (malha de CO estampada), no entanto, diferenças expressivas são percebidas em determinadas regiões do espectro, quando comparados.

A diferença entre os espectros está relacionada aos diferentes dopantes utilizados. A diferença na constante de acidez, tamanho molecular, bem como a natureza do dopante (clorídrico ou fosfórico) interferem diretamente no grau de protonação da PANi.

Os gráficos de FTIR evidenciam a presença da PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na superfície do material recoberto, devido ao aparecimento das bandas de absorção relativas a PANi dopada e as bandas de absorção dos grupamentos celulósicos da fibra de CO, vistas anteriormente.

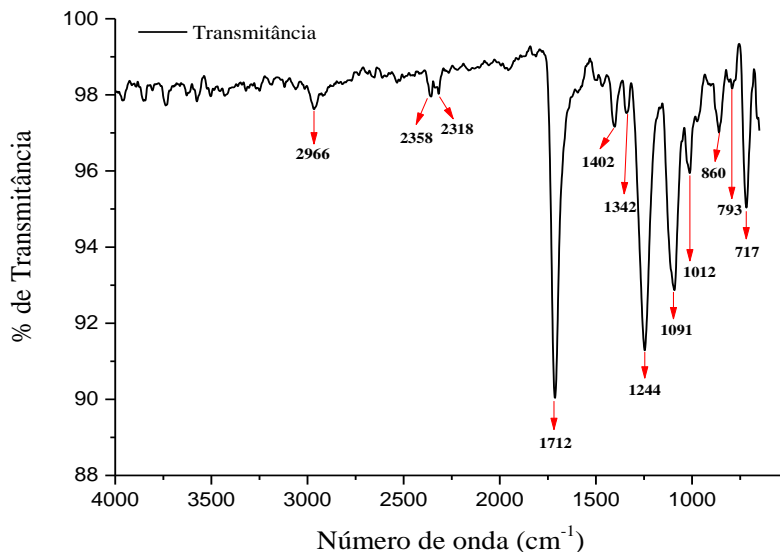
De acordo com Šeděnková *et al.* (2006), as bandas de 1621 cm<sup>-1</sup> referem-se à absorção eletrônica “NH<sub>2</sub><sup>+</sup>” de derivados de amina carregada ou estiramento “C=N” e “C=C” de anel aromático. A banda de 1504 cm<sup>-1</sup> é relativa ao estiramento “C=C” e “N-C” de anel benzenoide e/ou estiramento do seguimento benzenoide “N-B-N”. A banda de 1321 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento “C-N” de amina secundária aromática. Tais bandas confirmam o recobrimento das fibras de CO com PANi dopada. A banda de 976 cm<sup>-1</sup> refere-se à natureza do dopante na amostra recoberta com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e, as bandas de 783 e 698 cm<sup>-1</sup>, são semelhantes as observadas no espectro do CO puro estampado sem recobrimento (Figura 56), e mostram a existência da pasta de serigrafia que recobre a malha, abaixo do filme de PANi. A banda de 1032 cm<sup>-1</sup>, de compostos quelatos, pode ser atribuída a resíduos de sujidades ainda existentes nas fibras, do tipo: aminoácidos, peptídeos e polissacarídeos.

#### 5.2.1.2. FTIR da malha de PES pura e recoberta com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Na Figura (59) é apresentado o espectro de FTIR das fibras de PES puro (limpo e sem PANi). A Figura (59) apresenta os picos característicos associados à fibra de PES. De acordo com Mistry (2009), as bandas de 1712 e 1244 cm<sup>-1</sup> oriundas respectivamente do estiramento “C=O” e “C-O” de carbonila de éster, são típicas do polietileno tereftalato (PET), que possui dois grupos carbonila ligada a um anel benzênico e a um átomo de oxigênio, formando a terminação éster, mostrado na Figura (11). As bandas de 1402, 1091 e 860 cm<sup>-1</sup> são correspondentes à vibração de “C-H” e de dois “H” adjacentes de anel aromático homocíclico, que neste caso refere-se ao anel benzênico da molécula de PES. Nas fibras, as terminações das cadeias consistem principalmente de grupos do tipo álcool (-OH), carboxila (-COOH), ésteres hidroxílicos (grupo OH ligado à cadeia alifática) e

carbonila ( $-\text{HC}=\text{O}$ ), o que explica a absorção na banda de  $1012\text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, tais bandas observadas caracterizam as fibras de PES puro.

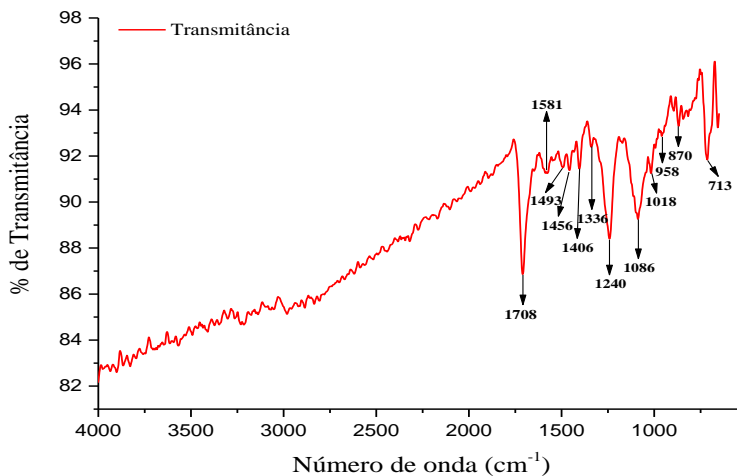
Figura 59 – Espectro de FTIR da malha de PES puro (purgado e sem PANi).



Fonte: O autor (2015).

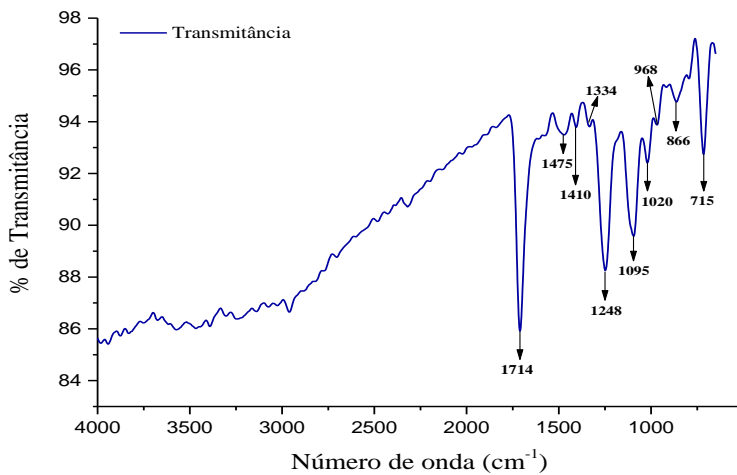
Nas Figuras (60) e (61) são apresentados os espectros do PES recoberto com PANi- $\text{H}_3\text{PO}_4$  e PANi-HCl, respectivamente. A presença da PANi na estrutura da malha de PES pode ser confirmada pela análise do espectro de FTIR, como mostrado nas Figuras (60) e (61). As bandas de  $1714$ ,  $1708$ ,  $1248$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  mostram a vibração das ligações “C=O” e “C-O” de carbonila de éster, para ambas as amostras revestidas com PANi, o que evidencia o recobrimento de fibras de PES. As bandas de  $1020$  e  $1018\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento “C-OH” de álcool primário, relativos às terminações alcoólicas da molécula de PES, para ambas às amostras analisadas, reforçando a afirmação anterior. A presença da PANi-HCl e PANi- $\text{H}_3\text{PO}_4$  recobrindo o material é revelada pelas bandas de  $1581\text{ cm}^{-1}$  de “C=N” de anel quinoide e pelos picos de absorção entre  $1460$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$  de “C-N” do segmento benzenoide, que aparecem mais pronunciados do que os de anel quinoide, evidenciando o estado condutor da PANi.



Figura 60 – Espectro de FTIR da malha de PES recoberta com PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Fonte: O autor (2015).

Figura 61 – Espectro de FTIR da malha de PES recoberta com PAni-HCl.



Fonte: O autor (2015).

As bandas de 1334 e 1336  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação axial “-CH<sub>2</sub>-”, mas levado em consideração que tais bandas estejam no intervalo de absorção de 1250 a 1350  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com Mistry (2009), neste caso também podem referir-se ao estiramento “C-N” de amina secundária aromática, que condiz com a estrutura molecular da PANi, e por isso pode igualmente ser considerada. As demais bandas são semelhantes às bandas observadas na análise da amostra de PES puro, e já foram comentadas em sua respectiva seção.

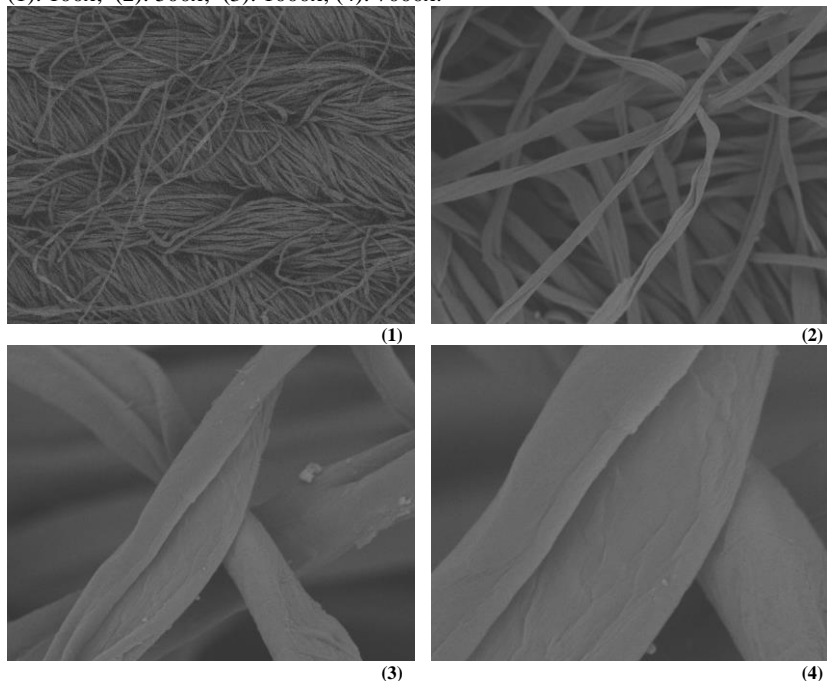
### 5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas nas amostras de malha de CO e de PES em seu estado puro e nas amostras recobertas com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Adicionalmente, as amostras de malha de CO estampada e de malha de PES impregnada com grafite também foram observadas. As imagens foram obtidas nas aproximações (magnificação) de 250, 1000, 3300 e 9000 vezes.

#### 5.2.2.1. MEV dos sensores desenvolvidos em malha de CO

A Figura (62) mostra as fibras de algodão na malha pré-alvejada sem recobrimento com PANi. Pelas imagens é possível observar que não há qualquer material depositado na superfície das fibras, e por isto estas apresentam-se soltas umas das outras.

Figura 62 – Micrografia da malha de CO puro (pré-alvejado).  
(1): 100x; (2): 500x; (3): 1000x; (4): 7000x.



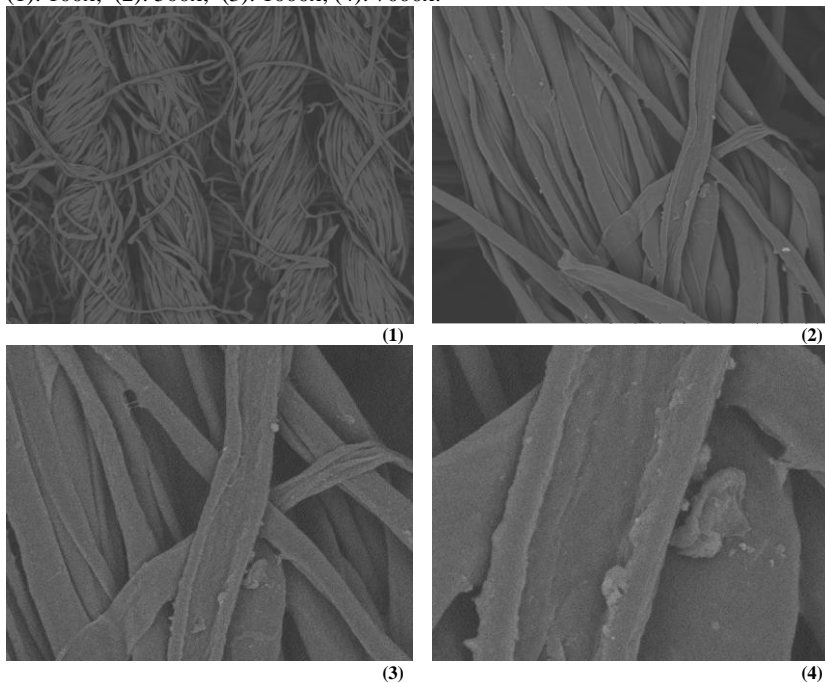
Fonte: O autor (2015).

A morfologia das fibras também condiz com as mostradas na literatura, isto é, com o aspecto torcido e levemente rugoso devido à formação desorientada das fibrilas na parede primária, como relatado por Gohl e Vilensky (1983).

A Figura (63) a seguir mostra as imagens ampliadas da malha de CO estampada (lembrando que para o CO, a malha é estampada antes de ser recoberta com PANi). Percebe-se que devido ao recobrimento com a pasta de serigrafia, as fibras aparecem aglutinadas, ou seja, ligadas umas às outras devido à adesividade adicionada pela pasta. Macroscopicamente este efeito provoca uma lisura superficial do material, pois há formação de um filme ligante ao longo de sua extensão topográfica.

Figura 63 – Micrografia da malha (pré-alvejada) de CO estampada.

(1): 100x; (2): 500x; (3): 1000x; (4): 7000x.



Fonte: O autor (2015).

A Figura (65) mostra as imagens da malha de CO estampada após o seu recobrimento com PANi-HCl (imagens da esquerda) e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (imagens da direita). A Figura (65) confirma os resultados do FTIR para as

malhas recobertas, uma vez que é possível observar a deposição da anilina sobre as fibras individuais.

Segundo Geniès *et al.* (1990), a adesão e a homogeneidade de uma película de PANi sobre um material varia conforme o método de síntese empregado, pH do meio, concentração de reagentes, entre outros.

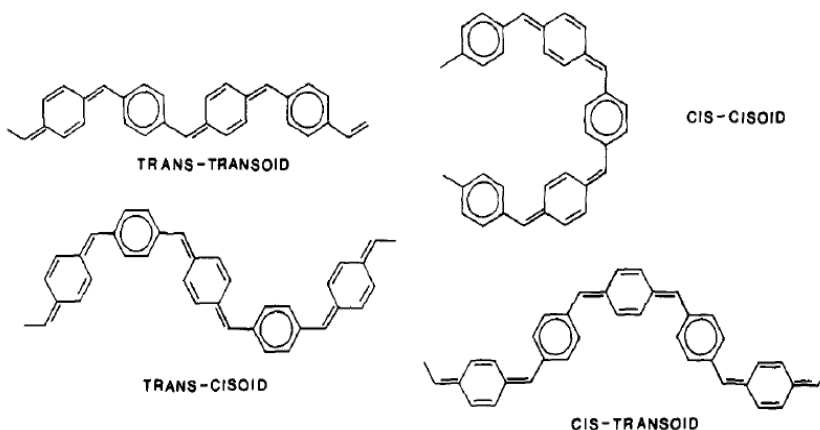
Geniès *et al.* (1990), relatam ainda que pesquisas de investigação da formação do filme em diversos tipos de substratos, utilizando a técnica de elipsometria mostram que depósitos maiores do que 150 nm não são homogêneos e que as camadas iniciais de PANi são mais densas e lisas do que as mais externas que tendem a serem porosas, amorfas e quebradiças.

Nota-se nas imagens obtidas (Figuras 65 e 69) que a espessura do filme não é uniforme, variando entre pontos finos e espessos.

O caráter poroso do filme pode ser explicado pelas mudanças que o polímero sofre ao longo de sua formação, tais como os processos de redução, oxidação, protonação e desprotonação, excitação eletromagnética e térmica que distorcem de muitas maneiras a estrutura molecular sensível da PANi (GENIÈS *et al.*, 1990).

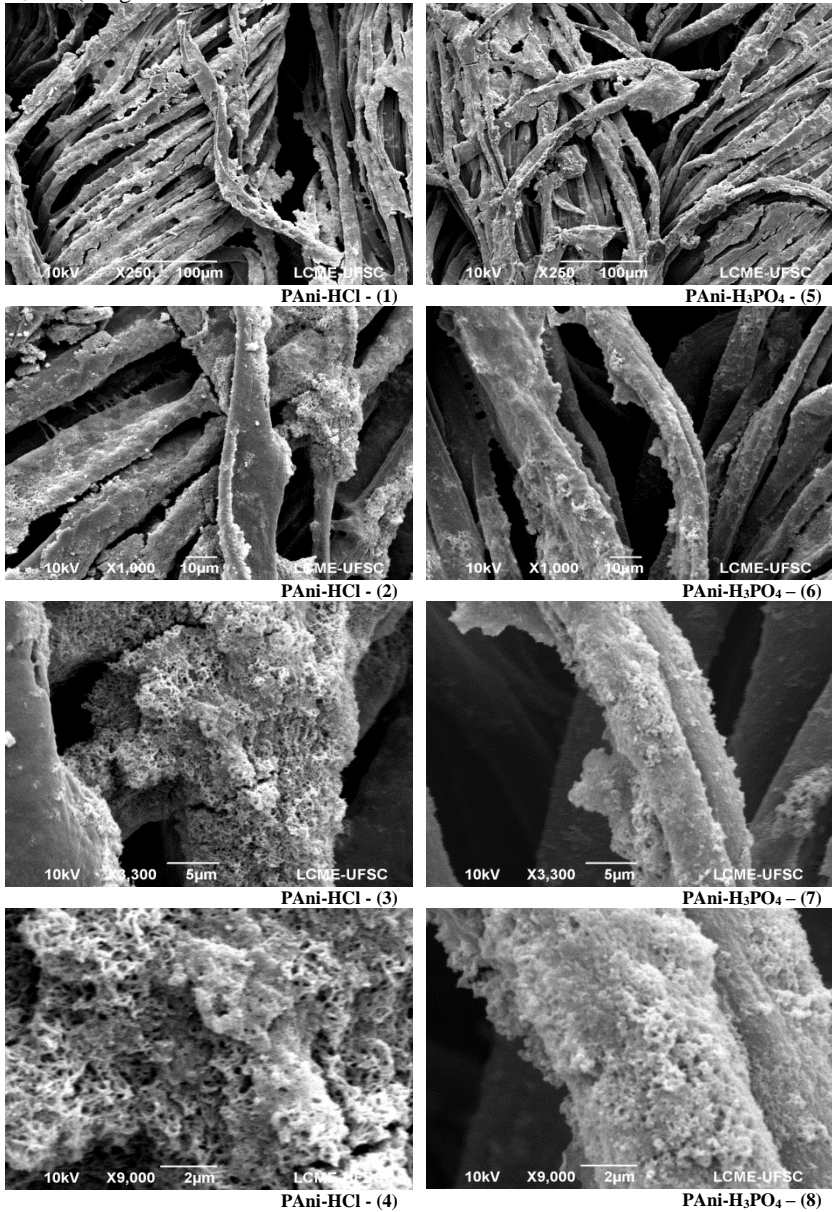
Como pode ser visto na Figura (64), tais distorções dão origem a conformações do tipo: trans-transoide, trans-cisoide, cis-cisoide, cis-transoide, as quais podem ser atribuídas ao caráter amorfo da PANi.

Figura 64 – Combinações possíveis de acoplamento da PANi.



Fonte: GENIÈS *et al.*, (1990).

Figura 65 – Malha de CO recoberta com PANi-HCl (imagens da esquerda) e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (imagens da direita).

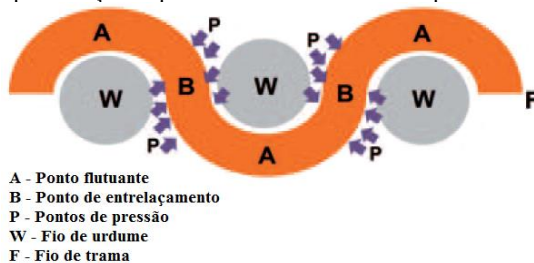


Fonte: O autor (2015).

Patil e Deogaonkar (2012), aplicaram a PANi dopada com HCl em fita de tecido plano de CO por síntese química utilizando um jigger de bancada (máquina laboratorial de tingimento que simula o sistema jigger de tingimento de tecidos por enrolamento e desenrolamento do rolo imerso em banho de corante). Eles observaram que em baixas concentrações de monômero a camada de PANi formada sobre o têxtil é fina, lisa e uniforme, e, à medida que a concentração do monômero usado aumenta, a deposição inicia-se mais densa e adquire caráter poroso e granular. Esses mesmos aspectos foram observados na Figura (65) (imagens PANi-HCl-(4) e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-(8)), uma vez que a concentração de monômero usada é superior a utilizada no trabalho de Patil e Deogaonkar (2012).

Patil *et al.* (2012) notaram que as regiões de ligação entre os fios de trama e urdume após o desfiamento do tecido tratado aparecem como pontos verdes mais claros, ou seja, onde a deposição de PANi foi menor. Eles atribuíram esta observação ao fato que a difusão da PANi nestas regiões é dificultada pelo maior empacotamento nos entrelaçamentos entre os fios, inerentes ao processo de tecimento, e por isto, cada tipo de estrutura de tecimento (ex.: cetim, sarja, gorgorão...) pode corresponder a uma interação, eficiência e resposta de desempenho peculiar. A Figura (66) mostra o esquema proposto por Patil e Deogaonkar (2012).

Figura 66 – Representação esquemática dos fios no tecido plano.



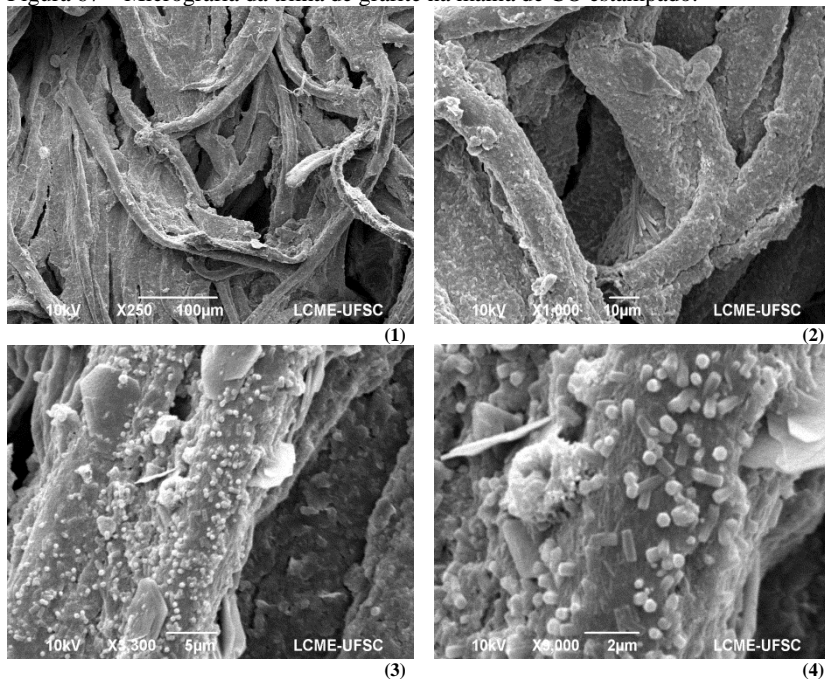
Fonte: PATIL e DEOGAOKAR, 2012.

Neste trabalho não foi observada esta característica nos fios recobertos desmalhados da amostra, e por isto, supõe-se que a meia-malha seja uma estrutura adequada a aplicação da PANi em seu revestimento, provavelmente por serem estruturas flexíveis, elásticas e porosas em razão de sua construção por laçadas (tricô), que permite que os fios estejam entrelaçados de forma mais solta.

A Figura (67) mostra a micrografia da trilha de grafite, que foi impressa na malha como eletrodo dos sensores. É possível notar os cristais de grafite recobrendo as fibras de algodão. Percebe-se que a cobertura das fibras é homogênea e entre os interstícios nota-se que mesmo

comportamento onde as fibras mais profundas são igualmente recobertas com grafite. Essa é uma característica importante, pois quanto maior a uniformidade do recobrimento, menor a resistência à passagem de corrente elétrica.

Figura 67 – Micrografia da trilha de grafite na malha de CO estampado.



Fonte: O autor (2015).

#### 5.2.2.2. MEV dos sensores desenvolvidos em malha de PES

A Figura (68) mostra as fibras de PES na malha purgada sem recobrimento com PANi. Através das imagens nota-se que não há qualquer material depositado na superfície das fibras, exceto pequenos pontos isolados de um material aderido, que possivelmente sejam oligômeros de PET presos às fibras.

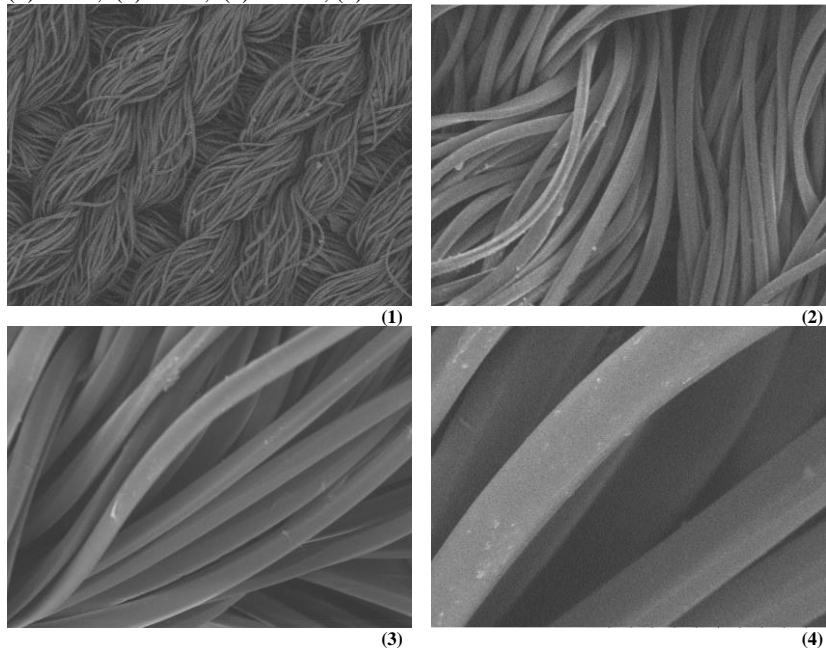
As fibras apresentam-se soltas e sua morfologia é condizente às mostradas na literatura, isto é, com o aspecto superficial liso, de seção transversal circular (embora outros formatos possam ser encontrados, o formato circular é clássico e o mais comum dentre os demais) e não quebradiço como no algodão (fibra curta), por ser uma fibra sintética de



filamento contínuo. Isto explica o fato dos tecidos de PES serem sempre mais lustrosos e de textura lisa, como mencionado por Needles (1986).

Figura 68 – Micrografia da malha de PES purgada e sem PANi.

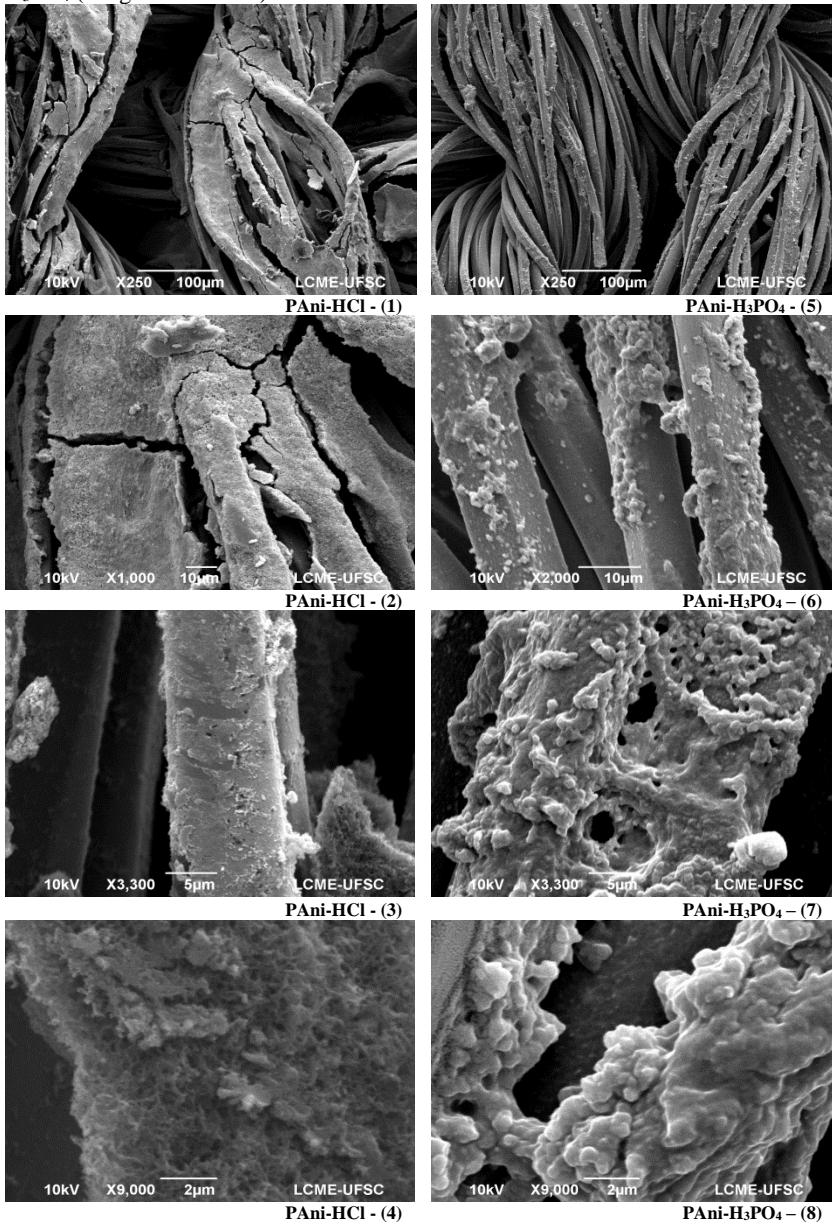
(1): 100x; (2): 500x; (3): 1000x; (4): 7000x.



Fonte: O autor (2015).

A Figura (69) a seguir, mostra as imagens da malha de PES após o seu recobrimento com PANi-HCl (imagens da esquerda) e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (imagens da direita). As imagens para os diferentes dopantes confirmam os resultados do FTIR, pois é possível observar a deposição da PANi sobre as fibras individuais.

Figura 69 – Malha de PES recoberta com PAni-HCl (imagens da esquerda) e PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (imagens da direita).



Fonte: O autor (2015).

De maneira análoga à morfologia da PANi depositada sobre CO, a PANi depositada sobre as fibras de PES possui aspecto poroso e sua deposição sobre as fibras individuais é desordenada, formando locais onde a concentração de polímero é grande (formação de grânulos), média, pouca ou quase inexistente. Dessa forma, as considerações de Geniès *et al.* (1990) mencionadas na análise das imagens das fibras CO recobertas, valem igualmente para o PES, já que as mesmas condições e dopantes foram utilizados para o PES.

Diferentemente do CO, que apresentou um aspecto de formação do filme de PANi muito semelhante para ambos os dopantes, observando a Figura (69), percebe-se que para o PES a morfologia da PANi é bem distinta dependendo do ácido, no caso do HCl observa-se uma morfologia porosa, ao passo que para o  $H_3PO_4$  observa-se uma morfologia nodular.

Na imagem (5) da Figura (69), a PANi dopada com  $H_3PO_4$  aparece aderida as fibras em menor quantidade quando comparada a PANi dopada com HCl (imagem 1), que formou camadas tão espessas que chegam a ter um aspecto de “casca” envolvendo a fibra, o que denota a heterogeneidade dos sensores. Uma hipótese para esta morfologia é na lavagem dos sensores logo depois de retirados da reação para remoção do excesso superficial, a quantidade de PANi- $H_3PO_4$  não aderida foi maior. Isto leva a supor que a PANi- $H_3PO_4$  possui uma adesão menor ao PES do que a PANi-HCl. Essas observações são importantes, pois podem explicar em partes os diferentes comportamentos sensoriais.

Na malha recoberta por PANi- $H_3PO_4$ , as fibras encontram-se mais soltas, enquanto na malha recoberta com PANi-HCl as fibras encontram-se mais aglutinadas, e quase que completamente recobertas, esta característica pode indicar que o transporte de vapores e líquidos para os interstícios entre as fibras no substrato e sua difusão no meio são mais facilitadas nos sensores com PANi- $H_3PO_4$ .

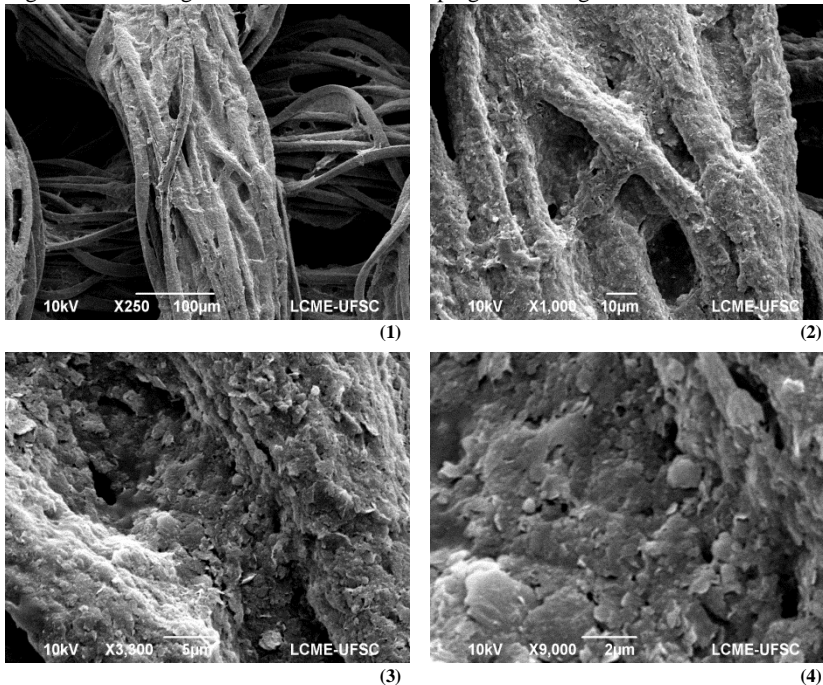
### 5.2.2.3. MEV dos eletrodos de malha de PES impregnada com grafite

A Figura (70) mostra a imagem da malha de PES impregnada com grafite, utilizada como eletrodo na construção dos sensores.

As imagens mostram um bom recobrimento das fibras de PES pela dispersão de grafite, que aparece como cristais depositados na superfície dos filamentos.

Tais imagens mostram que a técnica empregada permite uma boa cobertura das fibras, o que é primordial para que ocorra a passagem de corrente elétrica através dos eletrodos.

Figura 70 – Micrografia da malha de PES impregnada com grafite.



Fonte: O autor (2015).

### 5.3. AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES À ÚMIDADE RELATIVA (UR %)

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos testes realizados com os sensores desenvolvidos. Cada teste será individualmente abordado nos subitens seguintes.

#### 5.3.1. Análise do Comportamento Resistivo dos Sensores com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à Ciclos de N<sub>2</sub> Seco e Úmido em Câmara de Umidade

Os sensores desenvolvidos em malhas de CO e PES recobertos com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foram submetidos a ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade, conforme descrito na seção de Materiais e Métodos.

Para cada um dos tipos de substrato e dopante, a mesma reação foi repetida, e os sensores obtidos foram igualmente testados a fim de se comprovar a reprodutibilidade do método.

A Tabela (05) mostra a nomenclatura usada de acordo com o tipo de substrato, dopante e reação da qual os sensores foram obtidos.

Tabela 05 – Nomenclatura dos sensores testados

<b>Substrato</b>	<b>Recobrimento</b>	<b>1ª Reação</b>	<b>2ª Reação</b>
<b>CO</b>	PAni-HCl	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>
	PAni-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	S <sub>21</sub>	S <sub>22</sub>
<b>PES</b>	PAni-HCl	S <sub>31</sub>	S <sub>32</sub>
	PAni-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	S <sub>41</sub>	S <sub>42</sub>

Fonte: O autor (2015). Nota: “S” é uma abreviatura para sensor, o 1º número subscrito refere-se ao tipo de substrato + recobrimento, e o 2º número à reação do qual o sensor foi obtido.

Cada teste teve uma duração de 2 h, correspondente a 6 ciclos de secagem e umidificação de 10 min de duração cada. Os valores de resistências da PAni-HCl e umidade interna da câmara foram coletados de forma sincronizada em intervalos de 10 s, pelo multímetro e termo higrômetro, respectivamente.

Cada sensor avaliado foi testado duas vezes. O segundo teste foi feito após 7 dias após o primeiro teste. O segundo teste permitiu observar as alterações sofridas pelo sensor após a primeira exposição à umidade e armazenamento deste, sua reprodutibilidade de resultados e possibilidade de reuso. Nesta seção serão apresentados os resultados dos testes T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> dos sensores S<sub>11</sub>, S<sub>21</sub>, S<sub>31</sub> e S<sub>41</sub>. Os resultados dos sensores S<sub>12</sub>, S<sub>22</sub>, S<sub>32</sub> e S<sub>42</sub>, isto é, os sensores obtidos da 2ª reação serão colocados no apêndice “A”.

Os gráficos de resposta dos sensores mostram as mudanças de valor de resistência elétrica do conjunto sensor, medida em kOhm e da UR % em função do tempo, em minutos. O subitem final desta seção faz uma comparação dos sensores desenvolvidos em malha de CO e PES, e relata os resultados de sensibilidade, reversibilidade e tempo de resposta para cada um dos testes realizados.

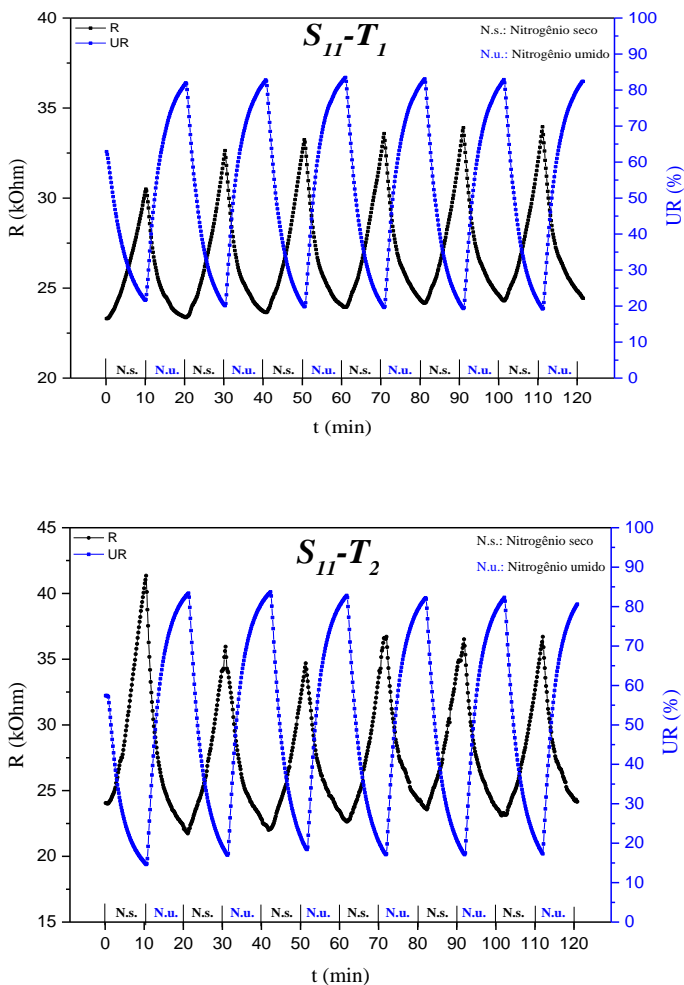
### 5.3.1.1. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de CO

A Figura (71) mostra o resultado obtido na avaliação do sensor S<sub>11</sub>, desenvolvido em malha de CO com PAni-HCl. Pelos gráficos é possível notar que as mudanças de umidade no interior da câmara se mantêm regulares ao longo do experimento, ou seja, em intervalos de tempos iguais sua reversibilidade é ideal, permitindo as condições ideais para a reprodutibilidade dos sensores.

Nota-se que à medida que a umidade dentro da câmara aumenta, a resistência elétrica do sensor diminui, e vice-versa. Tal comportamento foi

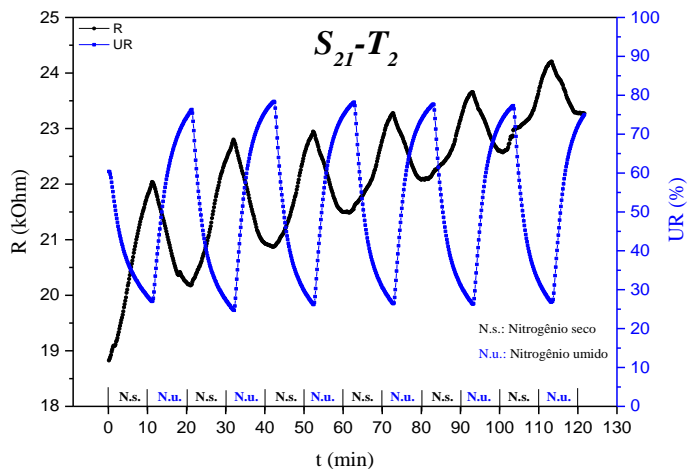
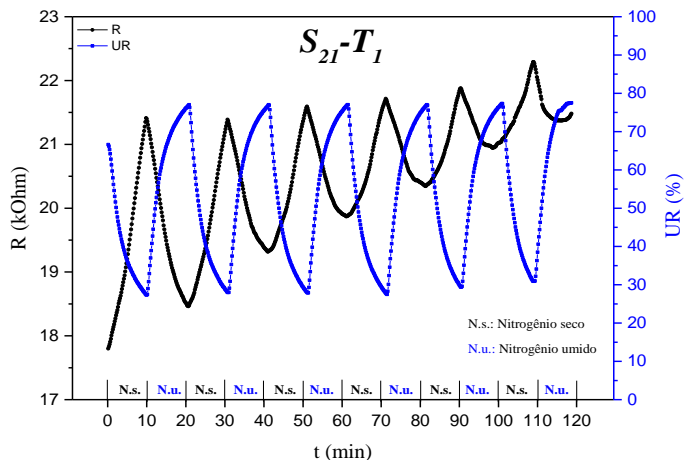
observado em todos os testes realizados, e este fenômeno ocorre por interação da PANi com a umidade, que causa uma mudança geométrica na estrutura molecular e facilita a mobilidade dos elétrons através da molécula e sua interação com as moléculas da vizinhança (GENIÈS *et al.*, 1990).

Figura 71 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-HCl, aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.



A Figura (72) mostra o resultado obtido na avaliação do sensor  $S_{21}$  desenvolvidos em malha de CO com Pani- $H_3PO_4$ . Diferentemente dos sensores com PANi-HCl, os sensores com Pani- $H_3PO_4$  não apresentaram boa reversibilidade nas mesmas condições de teste.

Figura 72 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de CO com Pani- $H_3PO_4$ , aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.



Os gráficos da Figura (72) mostram que a resistência do sensor não volta ao seu valor inicial em cada ciclo, e sofre um atraso com o tempo de exposição, o que provoca um efeito “escada” no gráfico. Tal comportamento indica que os sensores estão sofrendo um processo de secagem, pois no intervalo de tempo do ciclo estudado a perda de água é superior à absorção de água ao longo do experimento, e isto é visível pelo aumento sucessivo da resistência final de cada ciclo. Tal fenômeno indica um processo de dessorção de água predominante que provoca um estímulo na estrutura polimérica.

Este fenômeno pode estar relacionado ao tipo de dopante, pois o potencial de ionização do cloro é superior ao do fósforo, bem como sua constante de acidez, logo o efeito da umidade na PANi-HCl tende a ser mais rápido e intenso do que na PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Além disso, este comportamento pode estar relacionado também a morfologia da camada de PANi-HCl, que se mostrou altamente porosa e, portanto, pode influenciar diretamente na velocidade de dessorção da água. Outro fator a ser considerado é a maior ou menor “penetração” da PANi no interior das fibras, como sugerido por Patil e Deogaokar (2012). Além disso, percebe-se um padrão em que a elevação do valor da resistência diminui sua variação a cada ciclo ao longo do experimento, o que parece uma tendência à saturação ou ao equilíbrio, porém testes mais longos (não realizados neste trabalho) poderão comprovar ou não esta suposição.

Nota-se para ambos os dopantes que o primeiro ciclo de secagem e umidificação dos sensores aparecem nos gráficos como um pico bem diferente dos demais. Por tal razão acredita-se que logo que o sensor é exposto aos estímulos da umidade e secagem forçada ele sofre um período de adaptação. Segundo Patsko (2006) e Wendling (2010), as variações no início das leituras podem ser entendidas como uma calibração do sensor. Os resultados dos testes 1 e 2 da 1ª e 2ª reação foram muito semelhantes entre si, para cada um dos dopantes, pois o comportamento dos sensores foi o mesmo, fato que demonstrou reprodutibilidade de comportamento.

### 5.3.1.2. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de PES

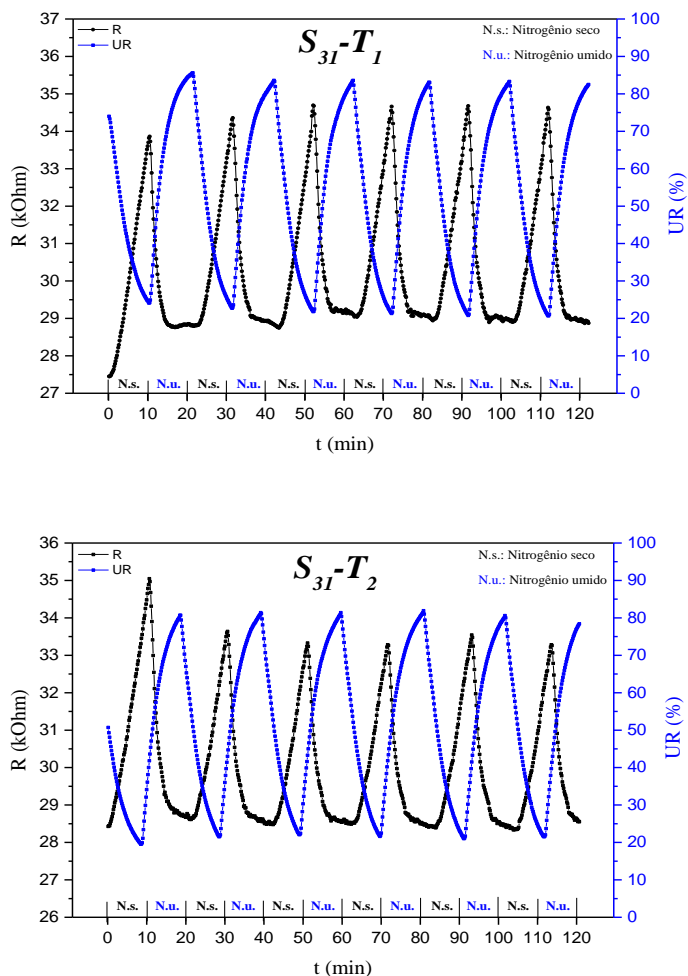
A Figura (73) mostra o resultado obtido na avaliação do sensor S<sub>31</sub> desenvolvido em malha de PES com PANi-HCl. É possível notar que os sensores de PANi-HCl em base de PES apresentaram um comportamento diferente do observado na malha de CO.

O comportamento da resistência muda exatamente quando é feita a mudança de ciclo (secagem ou umidificação), e a resposta do sensor é quase que imediata à mudança de UR % dentro da câmara, o que dá o aspecto “dente de serrate” no gráfico.



Já no PES, durante a umidificação o decréscimo do valor da resistência é mais rápido e ao chegar um determinado nível a leitura estabiliza e forma uma linha linear que não se altera até que a condição mude para secagem, apresentando um atraso na resposta à mudança do ciclo.

Figura 73 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-HCl, aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.



É provável que o comportamento destes sensores esteja relacionado ao tipo de substrato (PES) e/ou a diferença da estrutura do sensor, já que morfologicamente o recobrimento da PANi mostrado pelas análises de MEV foi similar se comparado ao sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-HCl.

Além disso a celulose possui maior afinidade físico-química pela água do que o poliéster que é praticamente hidrofóbico. O que leva a crer que além da adsorção da água pela PANi, há também adsorção da água pelo substrato, que no caso do PES atinge uma saturação e entra em equilíbrio, traduzindo-se na faixa linear mostrada pelo gráfico no processo de umidificação. No caso do CO, a fibra e a PANi continuam adsorvendo umidade e isto causa alterações na leitura, durante os 10 min de exposição, uma vez que o tempo necessário para que o sensor de CO entre em equilíbrio é superior a 10 min.

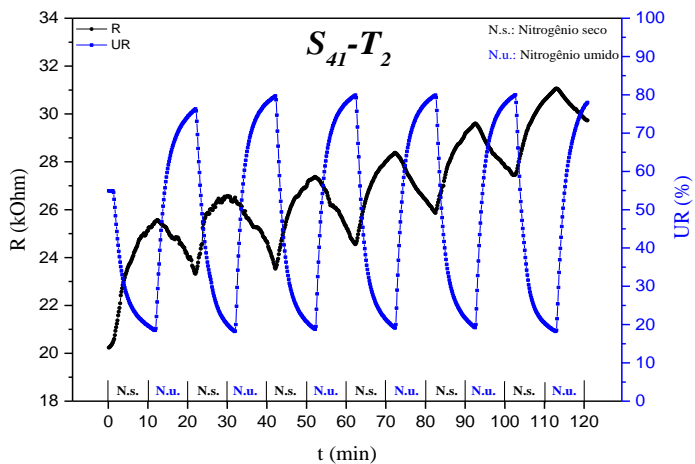
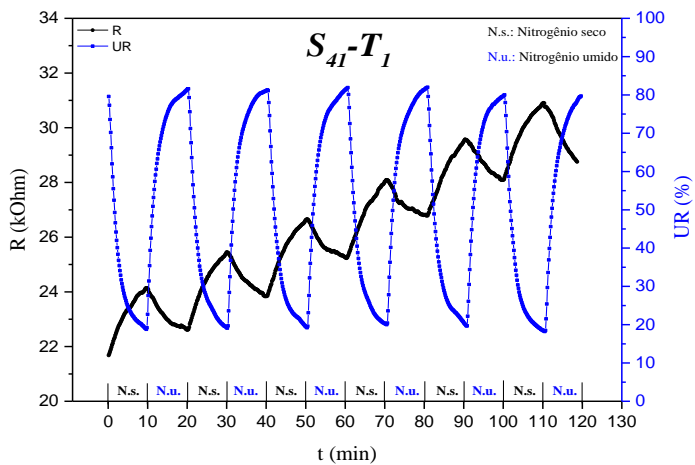
A Figura (74) mostra a resposta do sensor S<sub>41</sub> feito em malha de PES com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. É possível observar o mesmo efeito “escada” visto para este mesmo dopante aplicado à malha de CO.

Kulkarni, Viswanath e Khanna (2006), estudaram o comportamento da resistência da PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em pastilha, à umidade, e em seu trabalho o comportamento da PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mostra-se semelhante ao obtido nesta pesquisa. Os autores não aportaram uma explicação para este comportamento, e maiores estudos devem ser realizados para explicar este comportamento.

Da mesma forma que para a malha de CO, os sensores desenvolvidos em malha de PES com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, responderam bem à variação da umidade, apresentaram boa repetibilidade e sensibilidade, porém a reversibilidade não foi alta.

Ao compararmos o segundo teste com o primeiro, é possível observar que no segundo teste os picos de sensibilidade dos dois primeiros ciclos apresentam “ruídos”, ou seja, uma oscilação de resistência. Não é possível determinar exatamente a causa disto, mas considera-se que o efeito do armazenamento possa causar tal comportamento ou ainda a heterogeneidade dos sensores possa provocar essa diferença de comportamento. É interessante notar que após o segundo ciclo, tais ruídos desaparecem, e a resposta do sensor a umidade não oscila, o que leva a hipótese que o “período de calibração” do sensor químico esteja atuando.

Figura 74 – Resposta do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, aos ciclos de umidade em câmara de nitrogênio.



Fonte: O autor (2015).

### 5.3.1.3. Avaliação comparativa dos sensores e análise do tempo de resposta, sensibilidade e reversibilidade.

Neste subitem serão mostrados os valores de sensibilidade e reversibilidade relacionados aos sensores. Tais resultados foram calculados utilizando-se os dados obtidos dos testes 1 e 2 ( $T_1$  e  $T_2$ ) para os sensores obtidos da 1ª e da 2ª reação, ou seja, foram correlacionados os resultados do  $S_{11}$  com  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  com  $S_{22}$  e assim por diante.

Para os cálculos foram utilizadas as equações 04 e 05. No apêndice “A” encontram-se tabelas com os valores médios de sensibilidade e reversibilidade e seus respectivos desvios-padrão, calculados para cada teste realizado.

Ao longo do experimento em câmara de umidade, os sensores são expostos a sucessivas mudanças de UR %, e a cada mudança (ciclo) os sensores são estimulados e fornecem uma resposta ao estímulo recebido.

A intensidade com a qual o sensor responde a este estímulo é chamada de sensibilidade. Em cada ciclo os sensores produzem uma resposta (sensibilidade) com maior ou menor rapidez (tempo de resposta) e depois devem retornar ao seu estado inicial completando o ciclo (reversibilidade).

Levando isto em consideração, procurou-se analisar o comportamento sensível do sensor ao longo do experimento, como mostram as Figuras (75) e (76).

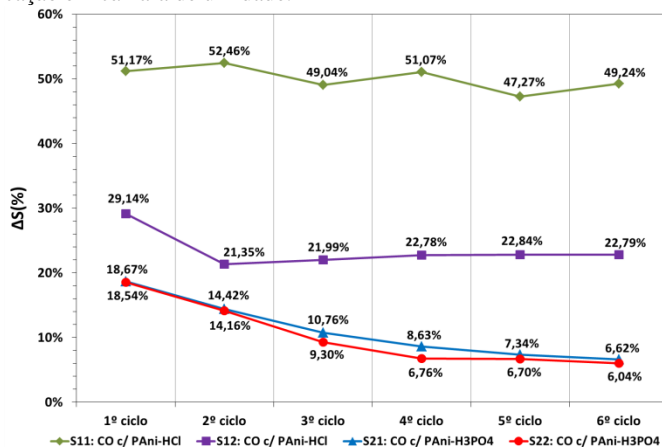
A Figura (75) mostra que a sensibilidade (calculada em cada ciclo) diminui ao longo do experimento para o sensor  $S_{11}$ , e o mesmo comportamento é visto para os sensores  $S_{21}$  e  $S_{22}$ . O sensor  $S_{12}$  mantém a sensibilidade ao longo do experimento.

Desta análise conclui-se que os sensores desenvolvidos em malha de CO com PANi- $H_3PO_4$  demonstraram excelente repetibilidade (testes  $T_1$  e  $T_2$ ). Já os sensores com PANi-HCl não apresentaram repetibilidade, embora tenham um comportamento sensorial mais adequado (reversibilidade).

O sensor  $S_{11}$  apresentou sensibilidade muito maior que o sensor  $S_{12}$ , em relação a isto, sabe-se que a deposição do filme sobre o substrato pode ser influenciada por diversos fatores, entre eles o método de deposição *in situ*, que não permite um controle preciso da quantidade depositada de PANi no material, e que interfere na resposta (GENIÈS *et al.*, 1990).

Além disso, a quantidade de pasta de serigrafia depositada anteriormente à PANi e parâmetros climáticos (temperatura e umidade ambiente) são fatores que podem influenciar.

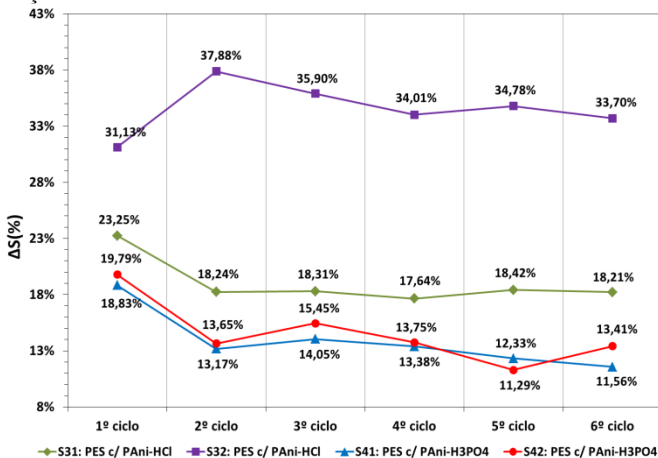
Figura 75 – Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade.



Fonte: O autor (2015).

A Figura (76) mostra o comportamento da sensibilidade ao longo do experimento para os sensores desenvolvidos em malha de PES.

Figura 76 – Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de PES testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade.

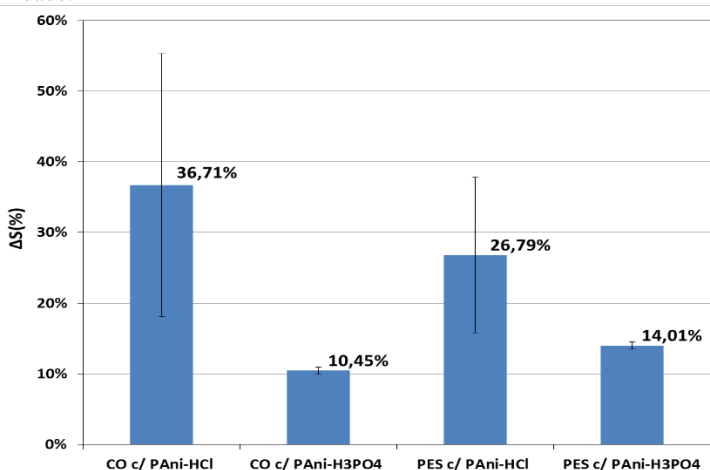


Fonte: O autor (2015).

É possível notar que a sensibilidade dos sensores decresce ao longo do experimento, exceto no sensor  $S_{31}$ . Da mesma forma que para o CO, os sensores desenvolvidos em malha de PES com PANi- $H_3PO_4$ , isto é,  $S_{41}$  e  $S_{42}$ , apresentaram valores muito parecidos de sensibilidade. Esta análise mostra que a repetibilidade de obtenção e reutilização dos sensores é maior para o dopante  $H_3PO_4$ , embora o comportamento sensorial com HCl seja mais adequado. O sensor  $S_{32}$  apresenta uma sensibilidade média maior que os demais, mas também apresenta o maior desvio-padrão entre  $T_1$  e  $T_2$  (Tabela (02) do Apêndice A).

A Figura (77) mostra os resultados de sensibilidade dos sensores produzidos. Os valores representam a média global obtida pela relação de seus respectivos sensores.

Figura 77 – Sensibilidade média dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.



Fonte: O autor (2015). (Obs: Valores obtidos pela Equação 05).

Tabela 06 – Sensibilidade média global dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.

Tipo de Sensor	$\Delta S_{\text{médio}} (\%) \pm \sigma$
CO c/ PANi-HCl	$36,71 \pm 18,59$
CO c/ PANi- $H_3PO_4$	$10,45 \pm 0,51$
PES c/ PANi-HCl	$26,79 \pm 11,02$
PES c/ PANi- $H_3PO_4$	$14,01 \pm 0,50$

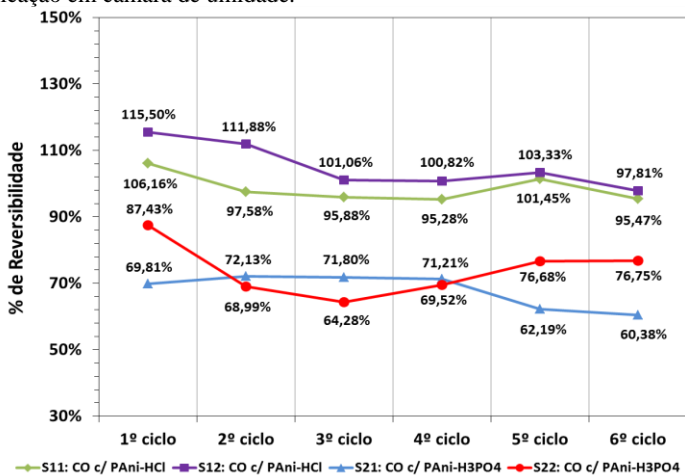
Fonte: O autor (2015).

Nota-se que independentemente do substrato, os sensores que utilizam PANi-HCl apresentaram uma maior sensibilidade à UR %, mas também apresentam a maior variação ou dispersão (Tabela 06) entre seus resultados quando correlacionados, o que indica menor repetibilidade.

As mesmas análises foram realizadas com respeito à reversibilidade dos sensores, ou seja, a sua capacidade de retornar as condições originais depois de exposto a UR %. As Figuras (78) e (79) mostram este comportamento em relação ao tempo do experimento para ambos os substratos CO e PES respectivamente.

Na Figura (78), o comportamento da reversibilidade dos sensores desenvolvidos em malha de CO mostram uma oscilação para ambos os dopantes.

Figura 78 – Comportamento da reversibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade.



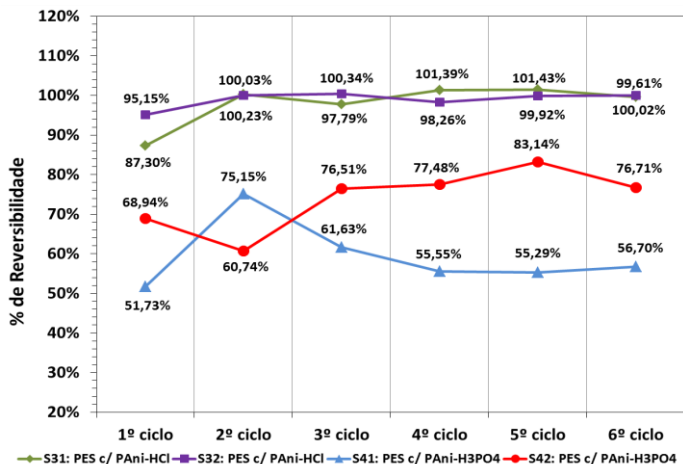
Fonte: O autor (2015).

O comportamento da reversibilidade para os sensores  $S_{11}$  e  $S_{12}$  são semelhantes, ou seja, mostram uma queda até o terceiro ciclo, sofrem um aumento e depois diminuem. Já o comportamento para os sensores  $S_{21}$  e  $S_{22}$  apresentam-se de maneira inversa. Esta análise mostra que a reversibilidade dos sensores não é prejudicada ou favorecida com o passar do tempo do experimento e das sucessivas trocas de condições de UR %.

Importante notar também que os sensores com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> possuem uma reversibilidade cerca de 30 % menor em relação aos sensores que utilizam PANi-HCl, o que explica o comportamento observado (Figuras

72 e 74). Os sensores que utilizam o HCl são 100 % reversíveis, o que é excelente quando se trata de características sensoriais. A Figura (79) mostra o comportamento para os sensores desenvolvidos em malha de PES.

Figura 79 – Comportamento da reversibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de PES, testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade.



Fonte: O autor (2015).

Para ambos os dopantes, o comportamento de reversibilidade dos sensores obtidos pela 1ª e pela 2ª reação são regulares e semelhantes entre si. A reversibilidade não sofre grandes variações ao longo do experimento, ou seja, não é afetada pela exposição prolongada às variações da UR %.

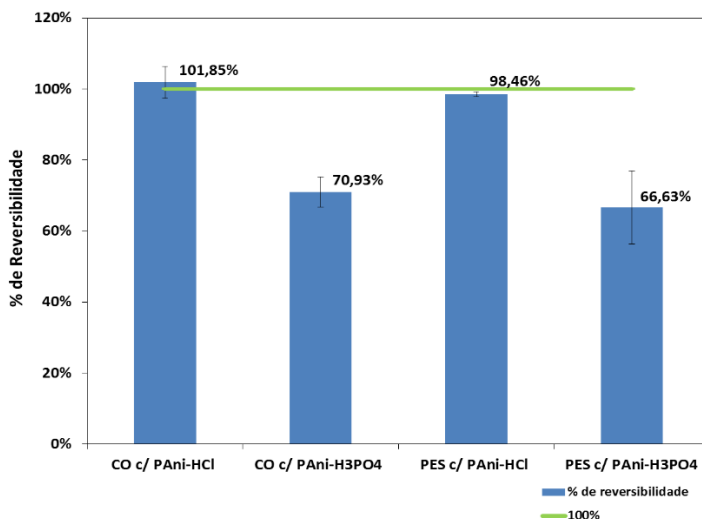
Quando comparado o resultado com os sensores desenvolvidos em malha de CO, nota-se uma semelhança no comportamento dos sensores que utilizam a PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o que novamente confirma uma certa regularidade de comportamento específica, observada por Kulkarni, Viswanath e Khanna (2006).

Da mesma forma que para a sensibilidade, os maiores desvios (erros) nos sensores desenvolvidos em PES foram obtidos para a PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e talvez isto possa ser explicado pela menor deposição de polímero presente na malha recoberta, como mostra a imagem 05 de MEV na Figura (69). A Figura (80) traz a média global da reversibilidade calculada para cada sensor testado. Da mesma forma que para a sensibilidade, os resultados foram obtidos pela média dos resultados correlacionados dos T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> dos sensores obtidos pela 1ª e pela 2ª reação.



Nota-se que independentemente do substrato, a regularidade do conjunto de dados obtidos pelas leituras dos sensores que utilizaram PANi-HCl é muito menor do que aqueles que utilizaram a PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, embora seja pequeno o desvio padrão para ambos. Desta forma é possível afirmar com mais segurança que a PANi-HCl apresenta um melhor resultado de reversibilidade em relação a PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Figura 80 – Reversibilidade média dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.



Fonte: O autor (2015). (Obs: Valores obtidos pela Equação 06).

A Tabela (07) mostra os valores médios de reversibilidade dos sensores e seus respectivos desvios-padrão.

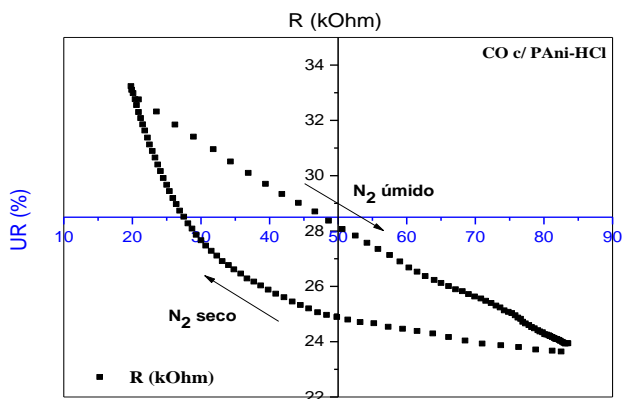
Tabela 07 – Reversibilidade média global dos sensores desenvolvidos e testados em câmara de umidade.

<b>Tipo de Sensor</b>	<b><math>\Delta\eta_{\text{médio}} (\%) \pm \sigma</math></b>
<b>CO c/ PANi-HCl</b>	101,85 $\pm$ 4,55
<b>CO c/ PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	70,93 $\pm$ 4,26
<b>PES c/ PANi-HCl</b>	98,46 $\pm$ 0,70
<b>PES c/ PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	66,63 $\pm$ 10,31

Fonte: O autor (2015).

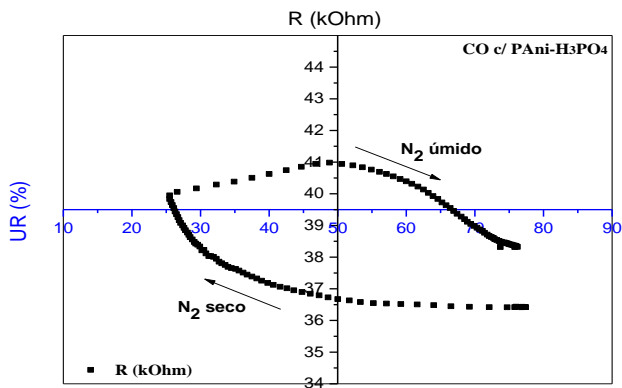
As Figuras (81) a (84) mostram os valores de resistência dos sensores obtidos em função da UR %. Para cada um dos testes realizados, uma faixa de medidas foi analisada, e, avaliada a máxima diferença no sinal de entrada e saída, levando em consideração os dois caminhos da curva, determinados pela secagem (subida provocada pelo gás  $N_2$  seco) e umidificação (descida provocada pelo  $N_2$  úmido), ou seja, traçou-se a histerese dos sensores.

Figura 81 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de CO e PAni-HCl.



Fonte: O autor (2015).

A Figura (81) mostra que para o sensor desenvolvido em malha de CO e PAni-HCl, a resistência elétrica decresceu linearmente com o aumento da UR % e que a rapidez de resposta do sensor, bem como as maiores mudanças de valor de resistência, ocorreram entre 20 e 65 % de umidade. A partir de 65 % a resistência sofreu uma mudança menor. Já no processo de secagem ocorreu um aumento logarítmico da resistência, que semelhantemente ao processo de umidificação, apresentou maiores mudanças de resistência em menores valores de umidade, neste caso, abaixo 55 %. Observa-se que embora a histerese seja grande, o dispositivo apresenta excelente reversibilidade.

Figura 82 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de CO e PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Fonte: O autor (2015).

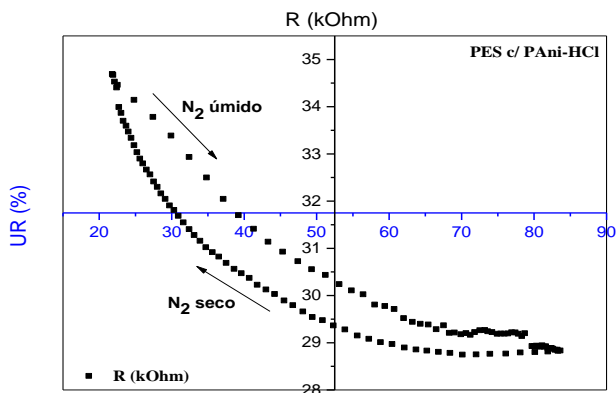
Na Figura (82) é possível observar que o sensor desenvolvido em malha de CO e PAni-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, apresenta um decréscimo de comportamento polinomial da resistência elétrica com o aumento da UR %, e que no início do processo de umidificação o sensor sofre uma oscilação breve traduzida em um aumento da resistência entre 25 e 50 % de umidade, passando a responder de forma esperada a partir deste ponto, ou seja, diminui com o aumento da UR %.

Contrariamente à PAni-HCl, as maiores mudanças de valor de resistência ocorreram a partir de 55 % de umidade até próximo de 70 %, deste ponto em diante a mudança foi pequena, indicando um comportamento de saturação da adsorção de água.

No processo de secagem ocorreu um aumento logarítmico da resistência, e a maior mudança de resistência ocorre abaixo de 50 % de umidade. Até uma UR % próxima de 50 o sensor responde de forma lenta, a partir deste ponto o tempo de resposta é menor. A histerese neste caso além de grande, não possui início e fim coincidente, ou seja, o dispositivo apresenta baixa reversibilidade.

A Figura (83) mostra a histerese do sensor desenvolvido em malha de PES e PAni-HCl. É possível notar uma semelhança com a histerese do sensor em malha de CO com PAni-HCl, e esta semelhança possivelmente é determinada pelo dopante HCl, pois os substratos são diferentes e os materiais e métodos de obtenção dos sensores, iguais. Nota-se que a resistência elétrica sofre uma queda e um aumento logarítmico, com a umidificação e secagem, respectivamente.

Figura 83 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de PES e PANi-HCl.



Fonte: O autor (2015).

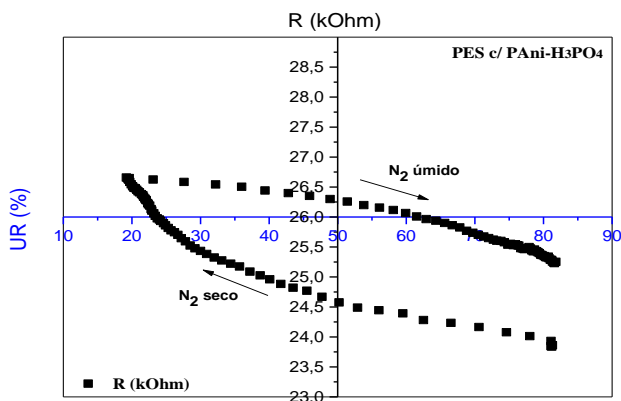
Na umidificação, as maiores mudanças de valor de resistência ocorreram entre 20 e 70 % de umidade, sendo que a partir de 70 % a resistência praticamente não sofreu alteração até o fim do ciclo de N<sub>2</sub> úmido, o que mostra um comportamento de saturação de adsorção de água.

No processo de secagem as maiores mudanças de resistência ocorreram a partir de 55 % de umidade, mostrando que existe um atraso na resposta do sensor à umidade do meio.

Dentre todos os sensores, o sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-HCl, apresentou a menor histerese, mostrando que este dispositivo possui excelente reversibilidade e sensibilidade.

A Figura (84) mostra a histerese obtida da análise do sensor desenvolvido em PES e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que apresentou um comportamento similar ao sensor desenvolvido em malha de CO.

Com base nesta observação, pode-se afirmar que tal comportamento se deve à natureza do dopante, neste caso o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. O gráfico da Figura (84) mostra que a diminuição e aumento nos valores de resistência ocorreram de forma logarítmica, durante a umidificação e secagem. Igualmente ao sensor desenvolvido em malha de CO, a histerese neste caso além de grande, não possui início e fim coincidente, o que demonstra baixa reversibilidade do dispositivo à UR %.

Figura 84 – Histerese do sensor desenvolvido em malha de PES e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Fonte: O autor (2015).

Em relação ao tempo de resposta dos sensores, estes foram bastante divergentes entre os testes, variando de 5 a 8 min, para ambos os substratos e dopantes.

### 5.3.2. Análise da Resposta dos Sensores à Umidade na Troca Rápida de ambiente.

Nesta seção serão mostrados os resultados da análise que buscou estudar o comportamento dos sensores quanto a sua sensibilidade e reversibilidade quando expostos à mudança brusca de ambiente, neste caso, secagem com N<sub>2</sub> seco em câmara de umidade e exposição ao ar do laboratório, sucessivamente.

Cada sensor foi testado com 4 ciclos de 40 min de duração cada, em que 20 min consiste de exposição do sensor ao ar de laboratório e 20 min ao N<sub>2</sub> seco. Para cada sensor os valores de resistência foram graficados e serão comentados individualmente nos subitens seguintes.

### 5.3.2.1. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de CO

As Figuras (85) e (86) mostram respectivamente o comportamento dos sensores desenvolvidos em malha de CO com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Entre os dopantes observou-se um comportamento gráfico semelhante, pois para ambos o valor de resistência alcançada ao fim de cada processo de secagem é maior que o anterior.

Conhecendo os efeitos de interação da umidade com a PANi, supõe-se que este comportamento mostra que o sensor possa estar sofrendo um processo sucessivo de secagem, pois em cada processo seguinte, são atingidos valores maiores de resistência e de forma mais rápida, principalmente para o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Este comportamento pode ser explicado pelo fato da UR % do ambiente laboratorial ser diferente e praticamente constante em relação a UR % do interior da câmara, onde a condição é forçada e valores superiores de umidade são alcançados. A UR % do ar de laboratório durante os experimentos variou de 60 a 65 %, conforme as leituras do termo higrômetro.

Conclui-se que excelente reversibilidade foi percebida para ambos os dopantes, e, a queda da resistência logo que o sensor entra em contato com o ar do laboratório, mostra a grande sensibilidade dos dispositivos.

Figura 85 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de CO com PANi-HCl, a umidade do ar de laboratório e ao N<sub>2</sub> seco.

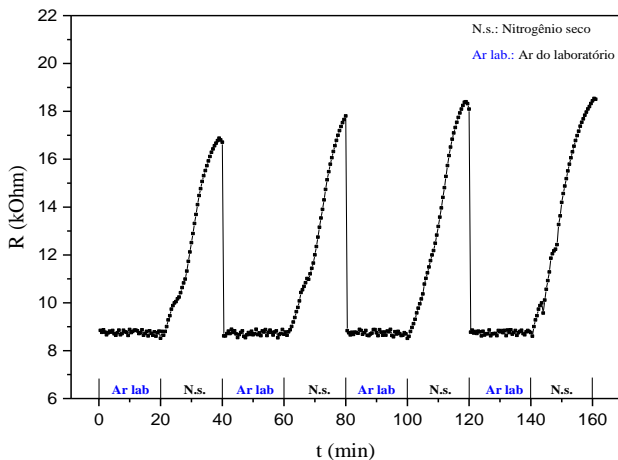
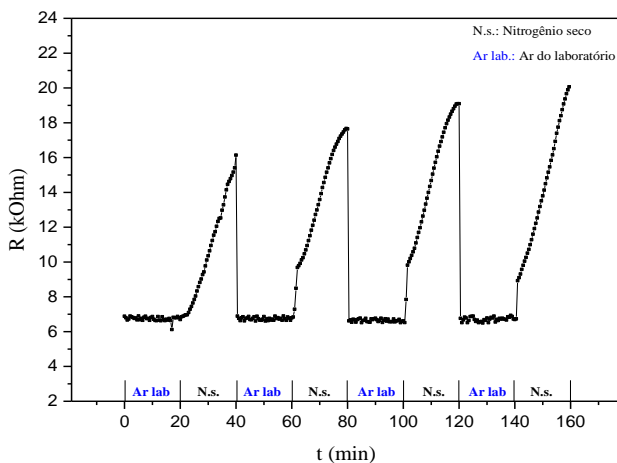


Figura 86 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de CO com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a umidade do ar de laboratório e ao N<sub>2</sub> seco.



Fonte: O autor (2015).

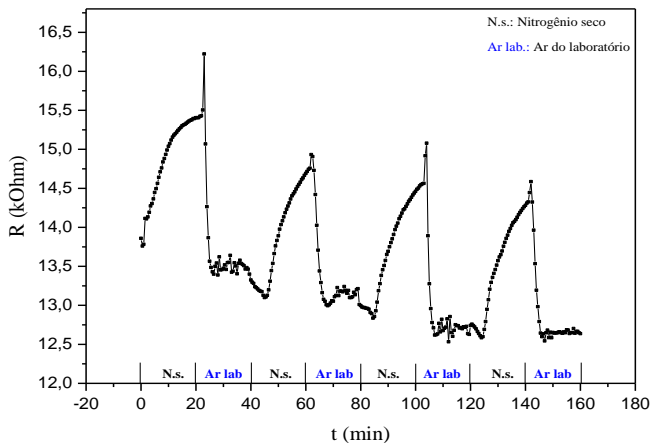
### 5.3.2.2. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de PES

As Figuras (87) e (88) apresentam o comportamento dos sensores desenvolvidos em malha de PES com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Para a PANi-HCl, a resistência tem uma tendência decrescente ao longo das exposições sucessivas ao N<sub>2</sub> seco, enquanto para a PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o sensor mantém um comportamento regular e os picos de resistência durante os processos de secagem se mantém pareados.

A rápida resposta de ambos os sensores à mudança de ciclo mostra que a sensibilidade para ambos os dopantes é boa. Independentemente do substrato, este teste permitiu observar uma boa reversibilidade dos sensores de PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que não foi observada nos testes em câmara de umidade, sob condições controladas.

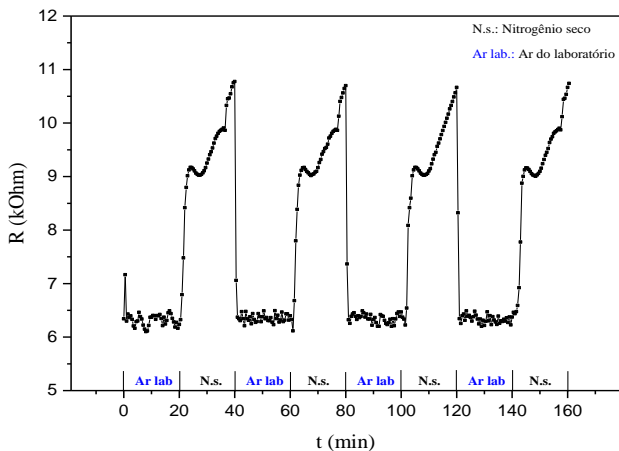
É interessante perceber que para o sensor desenvolvido em malha de PES e PANi-HCl, 20 min de exposição a secagem apresenta um comportamento parabólico acima de 10 min (Figura 87), o que não foi possível observar nos ensaios de umidificação e secagem em câmara de umidade, uma vez que a duração de cada ciclo foi menor (10 min). Esse comportamento refere-se ao equilíbrio do sensor, que tende a se estabilizar ao atingir sua máxima dessorção de água.

Figura 87 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de PES com PANi-HCl, a umidade do ar de laboratório e ao N<sub>2</sub> seco.



Fonte: O autor (2015).

Figura 88 – Resposta dos sensores desenvolvidos em malha de PES com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a umidade do ar de laboratório e ao N<sub>2</sub> seco.



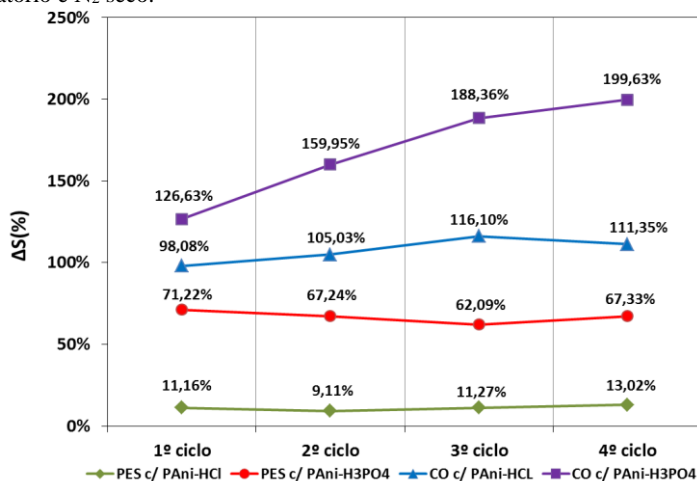
Fonte: O autor (2015).



De acordo com a Figura (89), nota-se que os sensores desenvolvidos em malha de CO apresentaram um aumento da sensibilidade a cada ciclo, ao longo do experimento, para ambos os dopantes.

Isto mostra que os sensores em malha de CO se apresentaram mais sensíveis a este teste em relação aos demais. Já os sensores produzidos em malha de PES não apresentaram alterações significativas da sensibilidade ao longo do teste, para ambos os dopantes. Este comportamento pode estar relacionado com a uniformidade do filme de PANi ou a quantidade de PANi depositada sobre os diferentes sensores e até mesmo ao próprio substrato envolvido. A razão para este comportamento bem como os resultados da sensibilidade média mostrados na Figura (90), merecem uma investigação mais aprofundada que forneça uma melhor compreensão do fenômeno.

Figura 89 – Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO e PES testados em umidade de ar de laboratório e  $N_2$  seco.



Fonte: O autor (2015).

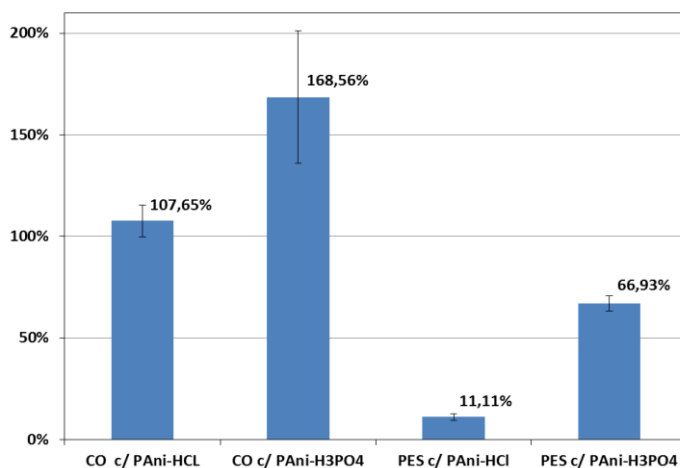
Os valores de sensibilidade foram muito superiores aos obtidos pelos testes em câmara de umidade. Isto pode estar relacionado ao tempo do ciclo neste teste, que é maior (20 min) que o tempo dos ciclos no teste da câmara (10 min).

Levando em consideração que a Equação (05) considera a sensibilidade como o quociente obtido da variação de “R-R<sub>0</sub>” por “R<sub>0</sub>”, ou seja, quanto maior a variação entre as resistências no numerador maior o resultado da sensibilidade, o tempo de ciclo neste teste permitiu os sensores alcançarem valores mais altos de resistência e, portanto, maior variação,

resultando em valores mais altos de sensibilidade. No entanto, como as condições de teste foram iguais para todos os sensores, é possível considerar o conjunto de resultados obtidos, e observar que neste teste os dispositivos sensores apresentaram boas características sensoriais, pois responderam com rapidez às mudanças bruscas de ambiente.

Os valores de reversibilidade mostrados na Tabela (08) reforçam o bom desempenho sensorial dos dispositivos, que provaram sua capacidade de retorno às condições iniciais logo que se encerra a ação que os estimulam.

Figura 90 – Sensitividade média dos sensores desenvolvidos testados em umidade de ar de laboratório e  $N_2$  seco.



Fonte: O autor (2015).

Tabela 08 – Reversibilidade média global dos sensores desenvolvidos e testados em umidade de ar de laboratório e  $N_2$  seco.

Tipo de Sensor	$\Delta\eta_{\text{médio}} (\%) \pm \sigma$
CO c/ PAni-HCl	$99,14 \pm 2,36$
CO c/ PAni-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$99,99 \pm 1,46$
PES c/ PAni-HCl	$128,81 \pm 7,54$
PES c/ PAni-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$98,91 \pm 3,06$

Fonte: O autor (2015).

### 5.3.3. Análise do Comportamento Resistivo dos Sensores com PANi-HCl e PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à Perda de Água Livre e de Umidade em N<sub>2</sub> seco

Este teste foi realizado com o intuito de se obter, ainda que de forma preliminar, uma noção a respeito do comportamento dos sensores desenvolvidos quando estes são submetidos ao molhamento, isto é, sua saturação com água.

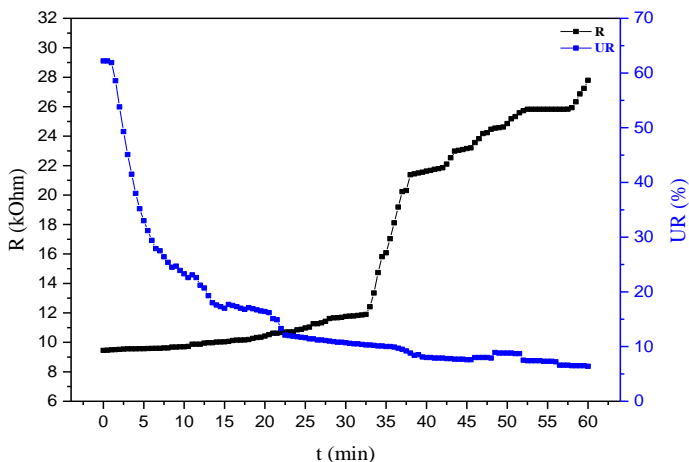
Supondo, por exemplo, uma aplicação final destes sensores ao monitoramento de umidade em um sistema de centrifugação, onde estes fossem sujeitos à imersão em água ou contato com teores de umidade superiores aos atmosféricos, isto justifica a análise, que mesmo simplória, permitiu verificar a resposta dos sensores a tais condições e à secagem por evaporação em N<sub>2</sub> seco.

Através dos gráficos das Figuras (91) a (94) um resultado comum entre os sensores, é que à medida que a umidade no interior da câmara diminui a resistência do sensor aumenta, e este mesmo comportamento foi observado no teste de ciclos de N<sub>2</sub> úmido e seco, mostrados nos itens anteriores.

#### 5.3.3.1. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de CO

A Figura (91) mostra o comportamento da resistência elétrica do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-HCl à secagem em N<sub>2</sub> seco. Observa-se que no início da leitura a UR % no interior da câmara é próxima de 60 % e nos primeiros 10 min diminui para cerca de 25 %, que representa a maior queda de umidade ao longo do experimento, a partir deste ponto a umidade sofre decréscimos sucessivos de forma mais lenta, chegando a uma UR % próxima de 7 % em 50 min. Nos primeiros 10 min a resistência do sensor se mantém praticamente constante e ocorre uma rápida queda da umidade atmosférica no interior da câmara. Isto indica que no início da secagem ocorre preferencialmente a remoção da água livre do material, e dos vapores atmosféricos da câmara. A partir deste ponto a resistência elétrica sofre pequenos aumentos sucessivos até 35 min, indicando que neste intervalo a remoção da água livre é ainda predominante, mas em conjunto com ela ocorre também um lenta dessorção de água na PANi. Após 35 min o sensor apresenta um aumento súbito e expressivo da resistência, o que indica que a partir deste ponto o processo de dessorção de água é predominante, pois a maior parte da água livre foi removida do material nos primeiros 30 min.

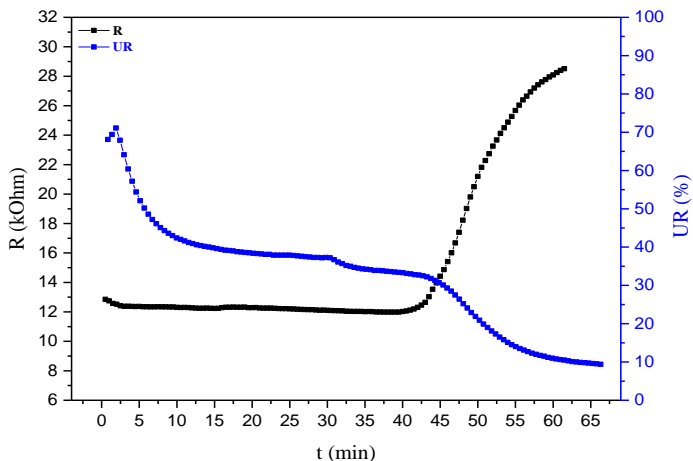
Figura 91 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-HCl, a perda de água livre e umidade em N<sub>2</sub> seco.



Fonte: O autor (2015).

A Figura (92) mostra o comportamento de secagem para o sensor desenvolvido em malha de CO com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Observa-se que nos primeiros 10 min, a UR % da câmara cai rapidamente, indo de aproximadamente 70 % para quase 40 % e a resistência elétrica medida do sensor se mantém praticamente constante. Isto indica que neste período a umidade atmosférica da câmara foi evacuada, e o processo de remoção de água livre é predominante no processo de secagem do sólido. A partir deste ponto até o tempo de 42 min, a UR % da câmara decresce de forma bastante lenta chegando próxima de 35 % e a resistência elétrica se mantém praticamente constante. Isto indica que o sistema está praticamente estacionário, pois a quantidade de água que é liberada pelo sólido por evaporação é igual à quantidade de água que é removida da câmara pelo N<sub>2</sub>, resultando em baixa alteração da UR %. No tempo de aproximadamente 45 min o sensor responde subitamente. A partir de 45 min a resistência elétrica do sensor sobe progressivamente, e em um intervalo de aproximadamente 12 min sua resistência elétrica atinge mais que o dobro de seu valor inicial. No tempo de 57 min o sensor começa a apresentar um equilíbrio, e o valor da resistência tende a ficar constante, o que indica que a exposição do sensor ao N<sub>2</sub> pode levar a PANi a sua completa secagem em pouco mais de 1 h.

Figura 92 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de CO com PANi- $H_3PO_4$ , a perda de água livre e umidade em  $N_2$  seco.



Fonte: O autor (2015).

Uma semelhança entre os gráficos das Figura (91) e (92) pode ser percebida, e ela indica que o comportamento de secagem dos sensores está mais relacionado ao tipo de substrato (malha de CO) do que ao tipo de dopante (HCl e  $H_3PO_4$ ), embora este último influencie na cinética. É interessante notar que o tempo necessário para o sensor com PANi- $H_3PO_4$  responder é muito maior que o sensor com PANi-HCl, e isto pode estar relacionado ao tipo de dopante. Sabe-se que assim como a maioria dos oxiácidos, o  $H_3PO_4$  é altamente higroscópico, ou seja, tem forte afinidade pela água, e é possível que o sal esmeraldina na presença deste, contribua para a maior retenção de água livre no sólido, exigindo assim um maior tempo de secagem deste.

A Tabela (09) mostra as massas obtidas da pesagem dos sensores secos e climatizados em ar de laboratório, e após o seu molhamento antes e após a secagem em  $N_2$  puro, bem como o valor de Pick-Up calculado de acordo com a Equação (04).

A tabela mostra que o gotejamento de água nos sensores permitiu obter um Pick-Up de absorção semelhante. Nota-se que as massas de água iniciais são maiores que as massas finais após a exposição do sensor ao  $N_2$  seco, comprovando desta maneira que os sensores sofreram um processo de secagem. Portanto, a queda da UR % lida no interior da câmara está relacionada à perda de água do sensor. Ao final da secagem, os sensores apresentaram percentuais de perda de massa de água diferentes entre si. O

sensor com PANi-HCl teve uma perda de cerca de 89,58 % da massa de água absorvida enquanto o sensor com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentou uma perda de cerca de 72,28 %.

Tabela 09 – Massa inicial e final dos sensores desenvolvidos em malha de CO.

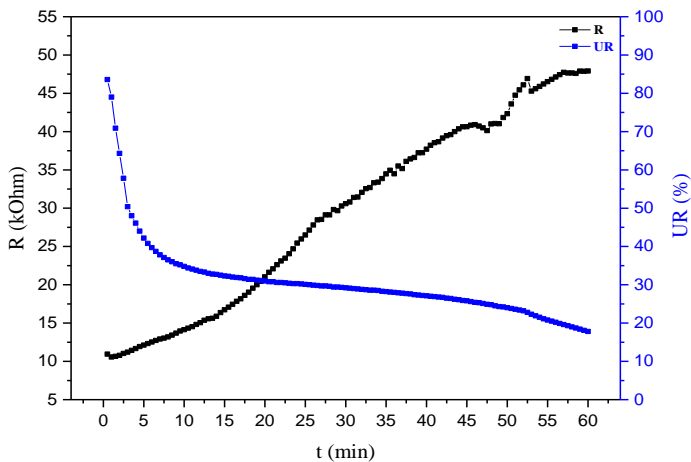
Estado do sensor	Massa do Sensor (g)	
	CO c/ PANi-HCl	CO c/ PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Seco e climatizado	0,1432	0,1319
Molhado	0,2507	0,2351
Após 1 h de secagem em N <sub>2</sub>	0,1544	0,1605
% Pick-Up	<b>75,06 %</b>	<b>78,24%</b>

Fonte: O autor (2015).

### 5.3.3.2. Avaliação dos sensores desenvolvidos em malha de PES

Através da Figura (93) nota-se que o sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-HCl responde a secagem em N<sub>2</sub> desde os primeiros instantes de exposição.

Figura 93 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-HCl, a perda de água livre e umidade em N<sub>2</sub> seco.



Fonte: O autor (2015).

Nos primeiros 5 min a UR % da câmara cai rapidamente devido a evacuação dos vapores atmosféricos pelo N<sub>2</sub> seco indo de aproximadamente 85 a 40%. A partir deste ponto a UR % decresce lentamente até o tempo de 50 min chegando a cerca de 25 %. Neste intervalo a resistência do sensor aumenta consideravelmente (de 10 para 40 kOhm). Este comportamento está ligado diretamente à desorção de água da PANi.

É interessante notar que, diferentemente do algodão, a água no PES é evaporada com maior facilidade, primeiramente porque a UR % inicial da câmara é muito superior, ou seja, uma evaporação mais rápida acontece neste substrato, e em segundo, porque a inclinação da reta indica uma taxa de desorção maior.

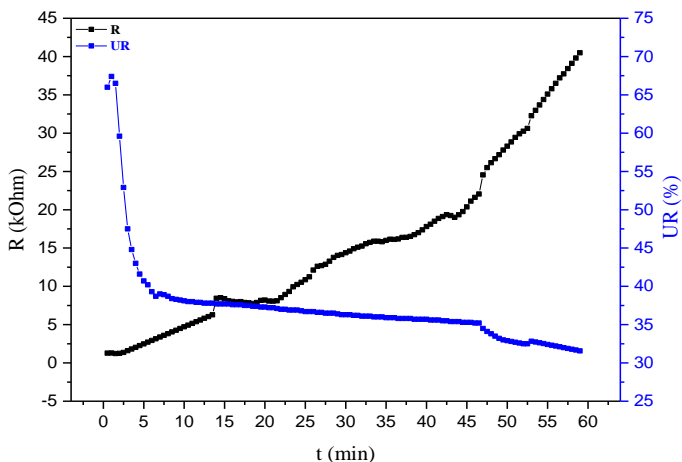
A diferença observada entre os sensores deve-se a seu caráter hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente. Ao final do tempo de secagem é possível observar que a resistência do sensor apresenta uma tendência a estabilizar, indicando uma maior resistência à transferência de massa da água residual na amostra.

Na Figura (93), observa-se um comportamento de secagem semelhante para o sensor com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. No entanto a curva de elevação da resistência elétrica do sensor com PANi-HCl mostra um comportamento linear e a curva para a PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mostra um comportamento exponencial, no intervalo de tempo de 1 h. Com base nisto, as considerações feitas para o sensor com PANi-HCl (Figura 93), podem ser admitidas para o sensor com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Acrescentando que devido ao comportamento da curva, a perda de água parece ocorrer de forma mais lenta para este dopante, em razão de sua característica higroscópica. O comportamento da curva também mostra que a secagem tende a ser mais demorada, pois o aspecto exponencial observado nos primeiros 25 min da Figura (93) dura 60 min na Figura (94) para o sensor com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

A Tabela (10) mostra que os sensores desenvolvidos em malha de PES são ligeiramente mais pesados que os de malha de CO, isso se deve principalmente a estrutura de cada um e suas respectivas dimensões. Também pode estar relacionado à maior ou menor deposição de PANi, ao peso do dopante e ao *regain* da fibra.

O gotejamento de água nos sensores permitiu obter valores próximos de *Pick-Up* de absorção. Nota-se que as massas dos sensores após a exposição ao N<sub>2</sub> seco são menores que a massa molhada com a qual se iniciou o experimento, comprovando desta maneira que os sensores sofreram um processo de secagem. Semelhantemente aos sensores desenvolvidos em malha de CO, ao final da secagem, os sensores em malha de PES apresentaram percentuais de perda de massa de água diferentes entre si.

Figura 94 – Avaliação do comportamento resistivo do sensor desenvolvido em malha de PES com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a perda de água livre e umidade em N<sub>2</sub> seco.



Fonte: O autor (2015).

Tabela 10 – Massa inicial e final dos sensores desenvolvidos em malha de PES.

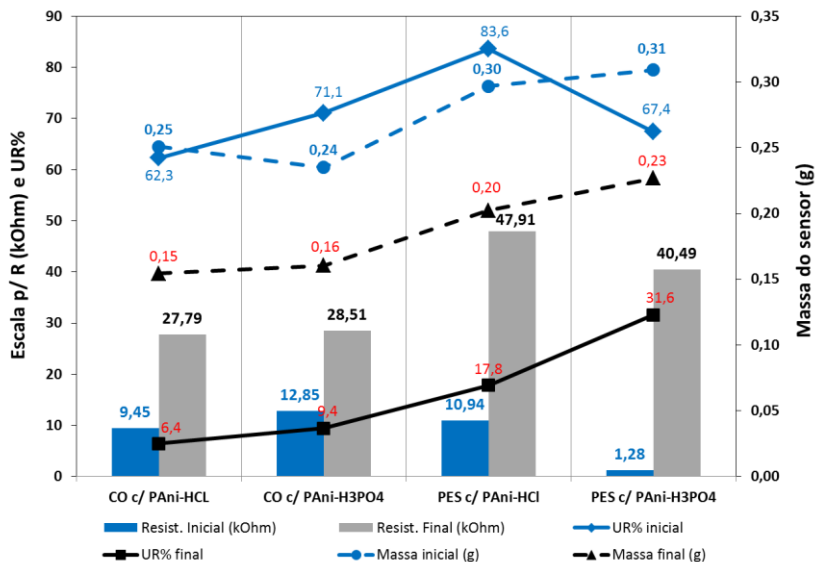
Estado do sensor	Massa do Sensor (g)	
	PES c/ PANi-HCl	PES c/ PANi-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Seco e climatizado	0,1811	0,1944
Molhado	0,2967	0,3092
Após 1 h de secagem em N <sub>2</sub>	0,2024	0,2269
<b>% Pick-Up</b>	<b>63,83%</b>	<b>59,05%</b>

Fonte: O autor (2015).

O sensor com PANi-HCl mostrou uma perda de cerca de 81,57 % da massa de água absorvida enquanto o sensor com PANi-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentou uma perda de cerca de 71,68 %. É interessante observar que para ambos os substratos a perda de massa de água absorvida após a secagem em N<sub>2</sub> é sempre maior para o revestimento de PANi-HCl, o que indica que tal fato deve estar relacionado à maior higroscopicidade e capacidade de retenção de água do ácido H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, como já mencionado anteriormente.



Figura 95 – Comparação dos resultados do teste de secagem em N<sub>2</sub> dos diferentes sensores.



Fonte: O autor (2015).

O gráfico da Figura (95) mostra que, independentemente do tipo de dopante, os valores de resistência final para cada um dos substratos foram próximos, e os valores de resistência inicial foram próximos para os sensores desenvolvidos em malha de CO, mas não para os sensores desenvolvidos em malha de PES. Este mesmo fato ocorre para os valores de massa úmida e seca dos sensores. Os valores iniciais de UR % da câmara foram bastante diferentes entre os sensores, no entanto, para os sensores em malha de CO os valores finais de UR % foram próximos. Como mencionado anteriormente, as quantidades de água removida foram muito parecidas entre os sensores, no entanto, os valores mais altos de resistência dos sensores de PES após a secagem parecem indicar que quando molhados, a maior concentração de água nestes sensores é retida por adsorção na PANi, enquanto que nos sensores desenvolvidos em malha de CO, a maior concentração de água encontra-se na forma livre.

Neste experimento o molhamento dos sensores, proporcionou uma saturação da estrutura do sensor, de forma que o substrato têxtil e o recobrimento de PANi que o envolve retiveram água por adsorção e água não adsorvida, ou seja, água livre retida nas cavidades dos poros.

A exposição prolongada dos sensores molhados ao N<sub>2</sub> puro (seco) consiste em um processo de secagem à temperatura ambiente, que segundo Park (2007), ocorre pelo processo de evaporação do líquido.

O processo de evaporação do líquido é um processo lento, e é determinado pelo gradiente de pressão de vapor entre o sólido úmido e a atmosfera que o cerca. Quando a pressão de vapor da atmosfera está em desequilíbrio termodinâmico com o líquido que o originou, a taxa de líquido vaporizado é diferente da taxa de vapor condensado, e então ocorrem os processos de absorção de umidade ou de secagem, dependendo do desequilíbrio estabelecido.

Neste caso, o N<sub>2</sub> puro injetado na câmara provoca a inertização e secagem do ar atmosférico que envolve o sensor, provocando um desequilíbrio da pressão de vapor entre o sólido úmido e o ambiente interno da câmara. Neste momento ocorre o fenômeno de eflorescência, em que o material hidratado perde água porque a pressão de vapor da água no material é maior que a pressão de vapor na atmosfera, e a água da superfície do material sofre vaporização por evaporação.

Os vapores de água que entram na atmosfera da câmara não permanecem, pois são arrastadas pelo N<sub>2</sub> que entra, evitando desta forma que se estabeleça o equilíbrio e haja condensação, e isto permite a secagem contínua do material. No entanto, de acordo com Xue (2004) e Park (2007), para que haja a evaporação de água do material ao ambiente, a água interna do material deve ser transportada para a superfície por mecanismos de difusão e capilaridade, portanto processos de transferência de massa ocorrem, e equilíbrios tendem a ser estabelecidos.

O fenômeno de difusão líquida no interior do sensor ocorre devido à existência de gradiente de concentração. Segundo Crank (1975) e Geankoplis (1993), fenômenos de difusão ocorrem em secagem de meios porosos e sólidos heterogêneos, e nestes sistemas a umidade que está presa ao material se move através deste por difusão, de forma lenta. Neste modelo, a resistência de transferência de massa da fase vapor na superfície para o ar é desprezível e a difusão da água interna controla a taxa de secagem do sólido, além de que os efeitos de transferência de calor são desprezados.

Em conjunto com o fenômeno de difusão líquida, acredita-se que tanto no substrato quanto na camada de PAni, devido aos poros mostrados pelas micrografias obtidas, o processo de secagem dos sensores envolve o fenômeno de capilaridade. De acordo com Foust (1980), este fenômeno ocorre em sólidos granulados ou com estrutura porosa, onde o movimento

do líquido no interior do sólido se dá pelas forças resultantes da diferença entre pressão hidrostática e efeitos da tensão interfacial.

A Figura (96) esquematiza o fenômeno que possivelmente ocorre no processo de secagem dos sensores. Como ilustrado, acredita-se que além da água adsorvida nos sítios das fibras do substrato têxtil, e nos sítios amina e imina da PANi, o estado de saturação do material mantém água livre presente nos interstícios fibrosos do substrato e nos poros da camada de PANi, formando por efeito de difusão um filme de água livre na superfície do sensor.

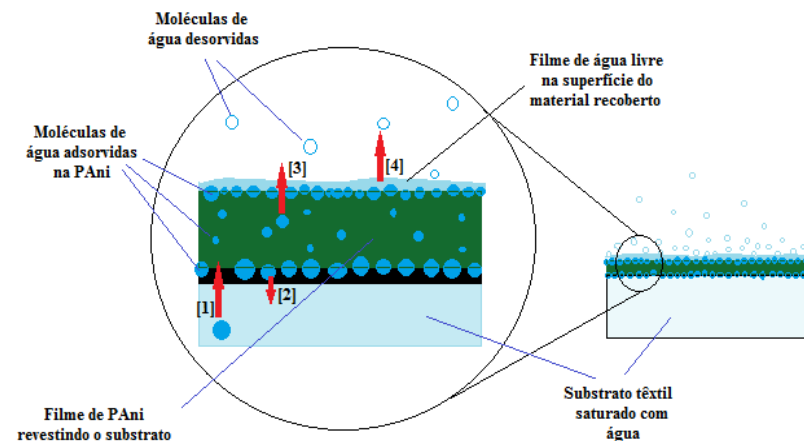
Figura 96 – Representação esquemática do processo de secagem dos sensores saturados com água.

[1]: Migração de moléculas de água livre do substrato para o filme de PANi;

[2]: Migração de moléculas de água livre do filme de PANi para o substrato;

[3]: Difusão de moléculas de água livre para a superfície do filme de PANi + desorção de moléculas de água da PANi e migração para a superfície, seguida de migração das moléculas para a atmosfera do interior da câmara por evaporação;

[4]: Evaporação das moléculas de água livre presente na superfície do sensor e migração das moléculas para a atmosfera do interior da câmara por evaporação.



Fonte: O autor (2015).

De acordo com Catani, Alcarde e Furlani (1967), água livre ou umidade livre em sólidos refere-se à água não ligada, ou seja, moléculas que não possuem interação química com o substrato que a contém, e por isto podem ser removidas facilmente do material por simples processo de evaporação.

Com base nesta informação, supõe-se que a perda de água do material se dá primeiramente pela evaporação da água livre superficial, que no início é predominante, mas à medida que diminui sua concentração passa a ser seguida da dessorção, difusão e evaporação da água ligada (adsorvida).

Isto explicaria a mudança lenta da resistência do sensor no início do experimento, como pode ser visto nos gráficos das Figuras (91), (92), (93) e (94), pois conforme Geniès *et al.* (1990), a condutividade da PANi é afetada pela dessorção e adsorção de água no polímero nos grupos imina e amina, como já mencionado anteriormente, e por isto qualquer resposta resistiva do sensor refere-se a este fenômeno, pois o ganho ou perda de moléculas de água livre não provocam estímulos na PANi.

Para Park (2007), ao fim da secagem do sólido poroso a taxa de secagem decresce, e isto ocorre porque neste período a água começa a ser deficiente na superfície do sólido em razão de seu baixo teor já existente, a partir deste ponto a temperatura do sólido aumenta e tende ao equilíbrio com a temperatura do ar da atmosfera.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1. CONCLUSÕES

Os resultados de espectroscopia de FTIR e UV-Vis comprovaram a obtenção da PANi em seu estado de sal esmeraldina altamente condutora, e mostraram que a técnica de síntese, dopagem e deposição *in situ* aqui utilizada permitiu obter o recobrimento efetivo dos tecidos de malha utilizados na construção dos sensores.

As análises de MEV mostraram um excelente recobrimento dos substratos. As micrografias permitiram a análise da morfologia do filme formado, e através delas pode-se verificar a estrutura porosa e granular que a PANi apresenta nestas condições de deposição, bem como as diferenças existentes entre os polímeros dopado com HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

O estímulo dos sensores à umidade foi evidente em todos os testes realizados e o alto desempenho destes foi comprovado pela sensibilidade e reversibilidade que apresentaram; portanto, ambos os dopantes se mostraram eficientes na protonação da PANi e na obtenção de seu estado oxidado condutor. Nos testes de umidade na câmara e ao ar ambiente, os sensores demonstraram rápido tempo de resposta e reversibilidade próxima de 100%, e esta característica permite dizer que tais dispositivos aqui desenvolvidos apresentam grande potencial de aplicação.

Os sensores apresentaram possibilidade de reuso, pois atuaram de forma similar após armazenamento de 7 dias a partir de sua primeira utilização. A técnica usada também mostrou repetibilidade na obtenção dos sensores, pois dispositivos obtidos de polimerizações diversas apresentaram resultados similares.

Foi observado que nos testes de umidificação e secagem na câmara, o comportamento da resistência elétrica dos sensores esteve mais relacionado ao tipo de dopante do que ao tipo de substrato, pois independente do substrato, comportamentos semelhantes foram observados entre os mesmos dopantes. O inverso foi observado no teste de molhamento dos sensores e secagem em N<sub>2</sub> puro, onde as curvas de resposta dos sensores foram semelhantes para o mesmo substrato. Isto leva a crer que nas respostas as interações do dispositivo com vapores de água o tipo de dopante é predominante, enquanto que em interações com água líquida e em maior quantidade, o substrato tem maior influência.

Um fato que deve ser aprofundado é o efeito da lavagem dos sensores, pois percebeu-se que na lavagem realizada, após a retirada do sensor do meio reagente, pode ter sido removida uma parte da PANi aderida na superfície do substrato, levando às heterogeneidades entre sensores do mesmo tipo. Esse fato pode explicar, ao menos parcialmente, o fato de cada sensor possuir valores de resistência individuais. Com a técnica de

deposição *in situ* não é possível obter uma padronização de resultados, apenas de comportamento.

De uma forma geral, os resultados dos testes realizados com os sensores se mostraram promissores; no entanto, mais testes devem ser realizados para comprovar a eficiência dos dispositivos.

Os sensores desenvolvidos neste trabalho possuem um método de elaboração e *design* diferenciado, em relação aos propostos ou relatados na literatura encontrada. Isto porque, as demais pesquisas voltadas à elaboração de sensores à base de PIC's aderidos a materiais têxteis, utilizam eletrodos de materiais metálicos, tais como: fios ou fitas condutoras de cobre, fitas de alumínio, pasta de prata, entre outros, e, neste estudo foi utilizado a grafite como material condutor para a construção dos eletrodos dos sensores. O inconveniente da grafite é o fato de ser um material quebradiço, tornando sua aplicação como condutor em materiais têxteis menos vantajosa. No entanto a técnica aqui testada se mostrou possível à aplicação da grafite em têxteis, como material condutor. Mesmo em vista dos bons resultados observados, melhorias da técnica são possíveis e com elas resultados mais satisfatórios podem ser obtidos.

## 6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o desenvolvimento dos sensores em outras estruturas têxteis (tecido plano, TNT, e outras estruturas de malhas), e fibras têxteis, tais como poliamida, lã, viscose, misturas de fibras, entre outras;
- Testar ácidos funcionalizados, tais como os ácidos Canforsulfônico (CSA) e Dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), bem como outros ácidos orgânicos e inorgânicos;
- Testar outras técnicas de processamento de filmes finos para deposição da PANi no recobrimento de materiais têxteis, tais como *Spin Coating*, *Casting*, *Dip Coating* e *Layer-by-layer* utilizando PANi obtida por síntese interfacial. A síntese interfacial permite a obtenção de polímero na forma de nanofibras, o que pode elevar a sensibilidade do dispositivo devido a maior área de contato da camada de recobrimento;
- Testar técnicas de deposição que permitam um recobrimento mais controlado da quantidade de polímero sobre o substrato, tais como Deposição por Rápida Expansão em CO<sub>2</sub> (RESS modificado) e Deposição Assistida por Fluido Pressurizado (*Spray*);
- Avaliar a resposta dos sensores a compostos orgânicos voláteis, tais como Benzeno, Tolueno, Xileno, Metanol, Hormônios, entre outros, e gases, tais como amônia e outros;
- Avaliar a resistência e solidez da camada de PANi no dispositivo sensor à lavagem caseira, ao suor, à luz e ao atrito;
- Testar a influência de tensoativos tais como SDS e sabões alcalinos na PANi protonada;
- Testar e avaliar as propriedades piezoelétricas dos sensores, bem como estudar mais a fundo seu mecanismo e cinética de secagem.





## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, A.; FOULK, J.; GAMBLE, G., Preliminary Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Cotton Trash. **Journal of Cotton Science**, [S.l.], 11, p. 68-74, 2007.

ALIX, A.; LEMOINE, V.; NECHTSCHHEIN, M.; TRAVERS, J. P.; MENARDO, C., Water absorption study in polyaniline. **Synthetic Metals**, France, 29, p. E457-E469, 1989.

AL BARAKEH, Z., **Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs – méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution**. 2012, 215p. Thèse (Doctorat en Génie des Procédés) – Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, 2012.

AMAND, Lars-Erik; TULLIN, Claes J. **The theory behind FTIR analysis**. Göteborg, 15 p.

ARAUJO, M.; MELO e CASTRO, E. M., **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, v.1, 1986. 694 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10591**: Materiais têxteis: Determinação da gramatura de superfícies têxteis. Rio de Janeiro, 2008. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13216**: Materiais têxteis: Determinação do título de fios em amostras de comprimento reduzido. Rio de Janeiro, 1994. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12060**: Materiais têxteis: Determinação do número de carreiras/cursos e colunas em tecidos de malha – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991. 2 p.

Audaces (Site): Formas de construção dos tecidos usados no vestuário. Disponível em: <http://www.audaces.com/br/educacao/falando-de-educacao/2014/04/16/formas-de-construcao-dos-tecidos-usados-no-vestuario-2> (acesso em 05/2015).

BECKMANN, L.; NEUHAUS, C.; MEDRANO, G.; JUNGBECKER, N.; WALTER, M.; GRIES, T.; LEONHARDT, S., Characterization of textile electrodes and conductors using standardized measurement setups. **Physiological Measurement – IOPscience**, [S.l.], n.31, p. 233-247, 2010.

BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKES, J., Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions. **Polymer**, 47, p. 42-48, 2006.

Brasil escola (Site): Por que madeira não derrete? Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/quimica/por-que-madeira-nao-derrete.htm>> (acesso em: 04/2015)

BREDAS, J. L.; STREET, G. B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, n. 18, p. 309-305, 1985.

CATANI, R. A.; ALCARDE, J. C.; FURLANI, P.R., A determinação da água livre em substâncias puras. **SciELO**, [S.l.], v. 14, p.199-205, 1967.

CHUNG, C.; LEE, M.; CHOE, E. K., Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], 58, p. 417-420, 2004.

COLLIER, B. J.; TORTORA, P. G., Understanding textile. 11<sup>th</sup> ed. **Upper Saddle River**, New Jersey: Prentice Hall, 2001.

COOK, J. G., Handbook of textile fibres – Man-made fibres. **Woodhead Publishing Limited**, Cambridge, 8<sup>th</sup> ed., v. 2, 760 p., 2001.

COTTET, D.; GRZYB, J.; KIRSTEIN, T.; TROESTER, G., Electrical characterization of textile transmission lines. **IEEE Trans. Adv. Packag**, [S.l.], Vol. 26, n. 2, p. 182–90, May, 2003.

CRANK, J., **The mathematics of diffusion**. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Clarendon, 1975. 414p.

DANESH, E.; MOLINA-LOPEZ, F.; CAMARA, M.; BONTEMPI, A.; QUINTERO, A. V.; TEYSSIEUX, D.; THIERY, L.; BRIAND, D.; ROOIJ, N.F.; PERSAUD, K. C., Development of a new generation of ammonia sensors on printed polymeric hotplates. **Analytical Chemistry**, [S.l.], 86, p. 8951-8958, 2014.

DORF, R. C., **Sensors, Nanoscience, Biomedical Engineering, and Instruments - The electrical engineering handbook series**. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006. 392 p.

EPSTEIN, A. J., Insulator-to-metal transition in polyaniline: effect of protonation in emeraldine. **Synthetic Metals**, USA, n. 21, p. 63-70, 1987.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A., Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 11, p. 13-18, 2000.

FARES, K., **Etude du comportement de la polyaniline exposée aux gaz polluants**, 2014, 87p. Memoire (Magistrat en Génie des Polymères) – Université Ferhat Abbas – SETIF1, Algérie, 2014.

FENG, J.; MACDIARMID, A. G., Sensors using octaaniline for volatile organic compounds. **Synthetic Metals**, [S.l.], n. 102, p. 1304-1305, 1999.

FILHO, J. F. A.; SANTOS, L. F., **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, v. 3, 1987. 175 p.

FOUST, A. S., **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. 670p.

FREITAS, R. L. M., **Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos**. 2014, 52 p. TCC (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro – RJ, 2014.

FURUKAWA, Y., Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers. **Journal of Physical Chemistry**, Tokyo, 100, p. 15644-15653, 1996.

GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, França, v.36, p.139-182, 1990.

GEANKOPLIS, C. J., **Transport processes and unit operations**. 3<sup>rd</sup> ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993. 921p.

GUILLEN, J. G., **Fibras de poliéster**. Terrassa: Universidade Politècnica da Catalunya, 2ª ed., 1991.

GOHL, E. P. G.; VILENSKY, L. D., Textile science. **Longman Cheshire**, Melbourne, 2<sup>nd</sup> ed., 1983.

GORE-TEX. Gore-tex® Products: Retail Training Manual. **W. L Gore & Associates Inc.** USA, 2012. Disponível em: <[http://www.goretex.com/resources/goretex/community/mountaintechs/Goretex\\_RetailGuide\\_2012\\_R19.pdf](http://www.goretex.com/resources/goretex/community/mountaintechs/Goretex_RetailGuide_2012_R19.pdf)> (Acesso em: 04/03/2015).

GRAYSON, M., **Encyclopedia of Textiles, Fibers, and Nonwoven Fabrics.** New York: John Wiley & Sons, 1984. 581 p.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R., **Physics.** New York: John Wiley & Sons, v.3, 4<sup>th</sup> ed., 1978. 296 p.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., **Princípios de Análise Instrumental.** 6<sup>a</sup> Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055p.

JANATA, J., **Principles of Chemical Sensors.** New York: Springer US, 2<sup>nd</sup> ed., 2009. 373 p.

JAIN, S.; CHAKANE, S.; SAMUI, A. B.; KRISHNAMURTHY, V. N.; BHORASKAR, S. V., Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites. **Sensors and Actuators B**, [S.l.], n. 96, p. 124-129, 2003.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L., Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, Great Britain, v. 23, p. 277-324, 1998.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v. 44, n. 22, p. 3358-3393, Maio 2005.

KESHK, S. M. A. S.; HAMDY, M. S.; BADR, I. H. A., Physicochemical characterization of mercerized cellulose/TiO<sub>2</sub> nano-composite. **American Journal of Polymer Science**, [S.l.], 5(1), p. 24-29, 2015.

KIMURA, I. Y., Apostila da disciplina de **Fibras Têxteis.** Curso de Engenharia Têxtil, UEM - Universidade Estadual de Maringá. Goioerê, 240 p., 2005.

KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C.; CHAPLINE, M. G.; PENG, S.; CHO, K.; DAI, H., Nanotube molecular wires as chemical sensors. **Science**, [S.l.], v. 287, p. 622-625, 2000.

KULKARNI, M. V.; VISWANATH, A. K.; KHANNA, P. K.; Synthesis and humidity sensing properties of conducting poly(*N*-methyl aniline) doped with different acids. **Sensors and Actuators B**, [S.l.], 115, p. 140-149, 2006.

MACDIARMID, A. G., Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?. **Synthetic Metals**, [S.l.], 84, p. 27-34, 1997.

MANSUR, H. S., **Biomateriais** – Cap. 07: Técnicas de caracterização de materiais (Edição pré-editorial). Belo Horizonte, s/ p.. Trabalho não publicado. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/modulomicroscopia2015.html>> (acesso em: 10/05/2015)

MATTOSO, L. H. C., Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, São Carlos, v.19, n.4, p. 388-399, 1996.

MENACHEM, L., PEARCE, E. M., Handbook of fiber chemistry. **Taylor & Francis**, New York, 3<sup>rd</sup> ed., 1044 p., 2006.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; FILHO, N. C.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C., Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 62-77, 2012.

MISTRY, B. D., **A Handbook of Spectroscopic Data – Chemistry**. Jaipur: Oxford Book Company, 2009. 242 p.

NEEDLES, H. L., **Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes – A concise guide**. New Jersey: Noyes Publications, 1986. 227 p.

NPTel (Site): The cellulose fiber. Disponível em: <<http://nptel.ac.in/courses/116102026/5>> (acesso em 04/2015);

PADILLA, R. M. A., **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 2011, 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), Rio de Janeiro – RJ, 2011.

PATIL, A. J.; DEOGAONKAR, S. C., A novel method of in situ chemical polymerization of polyaniline for synthesis of electrically conductive cotton fabrics. **Textile Research Journal**, [S.l.], 82, p. 1517 – 1530, 2012.

PATSKO, L. F., Apostila: **Tutorial, aplicações, funcionamento e utilização de sensores**. Londrina-PR, 2006. Disponível em: <[http://www.maxwellbohr.com.br/downloads/robotica/mec1000\\_kdr5000/tutorial\\_eletronica\\_-\\_aplicacoes\\_e\\_funcionamento\\_de\\_sensores.pdf](http://www.maxwellbohr.com.br/downloads/robotica/mec1000_kdr5000/tutorial_eletronica_-_aplicacoes_e_funcionamento_de_sensores.pdf)> (acesso em: 10/05/2015).

PLATT, J. R., The chemical bond and the distribution of electrons in molecules - **Encyclopedia of Physics**. Berlin: Ed. S. Flugge-Springer-Verlag, v. 37, 1961.

PARK, K. J., **Conceitos de Processo e Equipamentos de Secagem**. Campinas – SP, 2007. Disponível em: <[http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec\\_07.pdf](http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec_07.pdf)>. (acesso em: 15/06/2015).

QI, J.; XINXIN, X.; LIU, X.; LAU, K. T., Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor. **Sensors and Actuators B**, [S.l.], n. 202, p. 732-740, 2014.

REI, M., As Fibras Têxteis – Características, Cuidados, Aplicações. **APIM – Associação Portuguesa das Indústrias da Malha e de Confecção**, 2001.

REZENDE, R. F. M. C.; MARTIN, I. M.; PAOLI, M. A., Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiação eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.10, n.3, p.130-137, 2000.

RIBEIRO, L. G., **Introdução à tecnologia têxtil**. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, v. 1, 1984. 214 p.

RITTERSMA, Z. M., Recent achievements in miniaturized humidity sensors – a review of transduction techniques. **Sensors and Actuators A**, Belgium, 96, p. 196-210, 2002.

ŠEDĚNKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J., In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid. **Thin Solid Films**, [S.l.], 515, p. 1640 – 1646, 2006.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K., A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Polymer Science**, [S.l.],36, p. 638-670, 2011.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F., Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, 2009, on-line.

SKOOG, D. A., **Fundamentos de Química Analítica**. 9ª. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 950p.

SMOLE, M. S., Plant fibres for textile and technical applications. **Intech**, [S.l.], p.369-398, 2013.

SOUSA, R. A.; ARAÚJO, O. A.; FREITAS, P. S.; PAOLI, M. A., Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-Piloto. **Química Nova**. Campinas. v.26, n.6, p.938-942, 2003.

SNA (site): Acordo com EUA fortalece algodão brasileiro. Disponível em: <<http://sna.agr.br/acordo-com-eua-fortalece-algodao-brasileiro>> (acesso em 04/2015).

STEFFENS, F.; FANGUEIRO, R., Materiais auxéticos: o efeito do coeficiente de Poisson negativo. **Redige**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 1-40, 2012.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; HERRMANN, P. S. P., Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO<sub>2</sub>. **Synthetic Metals**, [S.l.], n.159, p. 2329-2332, 2009.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**. [S.l.], v. 74, n. 5, p. 857-867. 2002.

STOPPA, M.; CHIOLERIO, A., Wearable electronics and smart textiles: A critical review. **Sensors**, [S.l.], v.14, 11957 – 11992, Jul. 2014.

SUN, A.; WANG, Y.; LI, Y., Stability and water-resistance of humidity sensors using crosslinked and quaternized polyelectrolytes films. **Sensors And Actuators – B**, [S.l.], p. 680-684, mar. 2010.

Swicofil (Site): Flax (Linen). Disponível em: <<http://www.swicofil.com/products/003flax.html>> (acesso em 04/2015);

TAN, Y.; LI, C. ; WANG, Y. ; TANG, J. ; OUYANG, X., Fast-response and high sensitivity gas sensors based on SnO<sub>2</sub> hollow spheres. **Thin Solid Films**, [S.l.], 516, p. 7840-7843, 2008.

TAO, X., Smart fibres, fabrics and clothing. **Woodhead Publishing Ltd in association with the Textile Institute**, Cambridge, 2001.

TAO, X., Sensors in garments. **Textile Asia**, p. 38-41, Jan. 2002.

TRAVAIN, S. A., **Preparação e caracterização de filmes de polianilina pelo método de deposição *in situ***. 2001, 75 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), São Carlos - SP, 2001.

VAN LANGENHOVE, L.; HERTLEER, C., Smart clothing: a new life. **International Journal of Clothing Science and Technology** - Emerald, [S.l.], v. 16, n. 1/2, p. 63-72, 2004.

VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C.; JÚNIOR, P. S. P. H.; MACDIARMID, A. G., Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, “throw-away” sensors. **Sensors and Actuators – B**, [S.l.], n.130, p. 723-729, 2008.

VERONEZI, P. O., **Desenvolvimento de sensores flexíveis de umidade utilizando polianilina dopada com HCl e HNO<sub>3</sub>**, 2014, 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Laboratório de Transferência de Massa da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis – SC, 2014.

WEN, Y. K., Intelligent structure 2: monitoring and control. **Elsevier Applied Science**, [S.l.], 1992.

WENDLING, M.; Apostila de **Sensores**. Curso Técnico Industrial, UNESP – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá-SP, 19 p., 2010.

Whorlspins (Blogspot) – Confessions of a Loomwad\*\*. Disponível em: <[http://whorlspins.blogspot.com.br/2009\\_01\\_01\\_archive.html](http://whorlspins.blogspot.com.br/2009_01_01_archive.html)> (acesso em 04/2015);

XUE, L., **Process optimization of dryers/tenters in the textile industry**, 2004, 150 p. Master’s Thesis (Master’s Degree in Chemical Engineering) - School of Chemical & Biomolecular Engineering - Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2004.



YAMAZOE, N.; SHIMIZU, Y., Humidity sensors: Principles and applications. **Sensors and Actuators**, [S.l.], 10, p. 379-398, 1986.

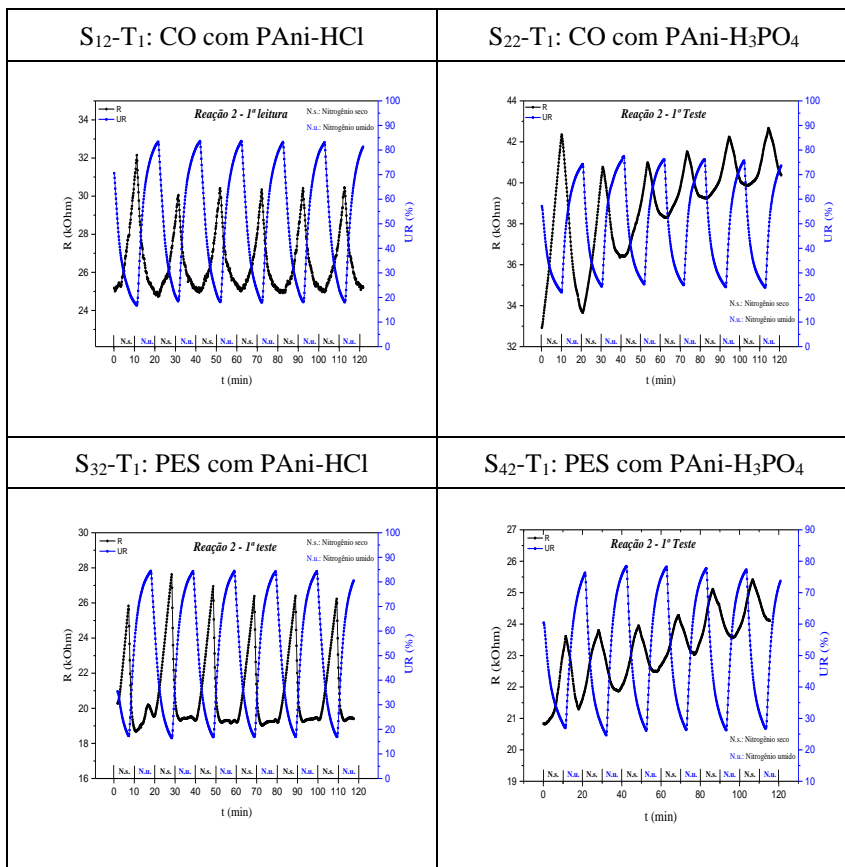
ZENG, F-W.; LIU, X-X.; DIAMOND, D.; LAU, K. T., Humidity sensors based on polyaniline nanofibers. **Sensors and Actuators B**, [S.l.], 143, p. 530-534, 2010.

ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A., Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 06, p. 560-569, 1993.



## APÊNDICE A

A título de comparação comportamental, o primeiro teste ( $T_1$ ) dos sensores obtidos pela 2ª reação é mostrada a seguir. É possível observar a repetibilidade.



As tabelas a seguir mostram os valores médios de sensibilidade e reversibilidade e seus respectivos desvios-padrão, calculados para cada sensor testado nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade.

Tabela 01 - Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade (valores relativos à Figura 75).

Sensores: Malha de CO	$\Delta S_{\text{médio}} (\%) \pm \sigma$					
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo	6º Ciclo
S <sub>11</sub>	51,17 ± 29,33	52,46 ± 18,17	49,04 ± 12,03	51,07 ± 15,28	47,27 ± 9,76	49,24 ± 13,55
S <sub>12</sub>	29,14 ± 2,06	21,35 ± 1,37	21,99 ± 0,91	22,78 ± 2,88	22,84 ± 1,30	22,79 ± 1,63
S <sub>21</sub>	18,67 ± 2,28	14,42 ± 1,98	10,76 ± 1,25	8,63 ± 0,61	7,34 ± 0,26	6,62 ± 0,72
S <sub>22</sub>	18,54 ± 14,27	14,16 ± 9,48	9,30 ± 4,53	6,76 ± 2,31	6,70 ± 1,16	6,04 ± 1,26

Fonte: O autor (2015). - Nota:  $\sigma$  é o desvio padrão da média dos valores de sensibilidade entre os testes T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>.

Tabela 02 - Comportamento da sensibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de PES testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade (valores relativos à Figura 76).

Sensores: Malha de PES	$\Delta S_{\text{médio}} (\%) \pm \sigma$					
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo	6º Ciclo
S <sub>31</sub>	23,25 ± 0,05	18,24 ± 1,30	18,31 ± 2,23	17,64 ± 1,52	18,42 ± 1,07	18,21 ± 1,98
S <sub>32</sub>	31,13 ± 5,40	37,88 ± 4,89	35,90 ± 4,94	34,01 ± 4,55	34,78 ± 3,28	33,70 ± 2,27
S <sub>41</sub>	18,83 ± 10,59	13,17 ± 1,04	14,05 ± 3,19	13,38 ± 2,95	12,33 ± 2,83	11,56 ± 2,24
S <sub>42</sub>	19,79 ± 5,97	13,65 ± 4,01	15,45 ± 5,61	13,75 ± 5,95	11,29 ± 4,33	13,41 ± 5,39

Fonte: O autor (2015).

Tabela 03 - Comportamento da reversibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de CO testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade (valores relativos a Figura 78).

Sensores: Malha de CO	$\Delta \eta_{\text{médio}} (\%) \pm \sigma$					
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo	6º Ciclo
S <sub>11</sub>	106,16 ± 10,17	97,58 ± 0,74	95,88 ± 1,51	95,28 ± 3,53	101,45 ± 4,31	95,47 ± 4,67
S <sub>12</sub>	115,50 ± 17,52	111,88 ± 19,55	101,06 ± 3,27	100,82 ± 3,83	103,33 ± 6,67	97,81 ± 1,71
S <sub>21</sub>	69,81 ± 16,65	72,13 ± 1,84	71,80 ± 3,77	71,21 ± 4,79	62,19 ± 7,17	60,38 ± 3,61
S <sub>22</sub>	87,43 ± 5,72	68,99 ± 10,41	64,28 ± 7,59	69,52 ± 0,06	76,68 ± 3,59	76,75 ± 8,02

Fonte: O autor (2015). - Nota:  $\sigma$  é o desvio padrão da média dos valores de reversibilidade entre os testes T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>.

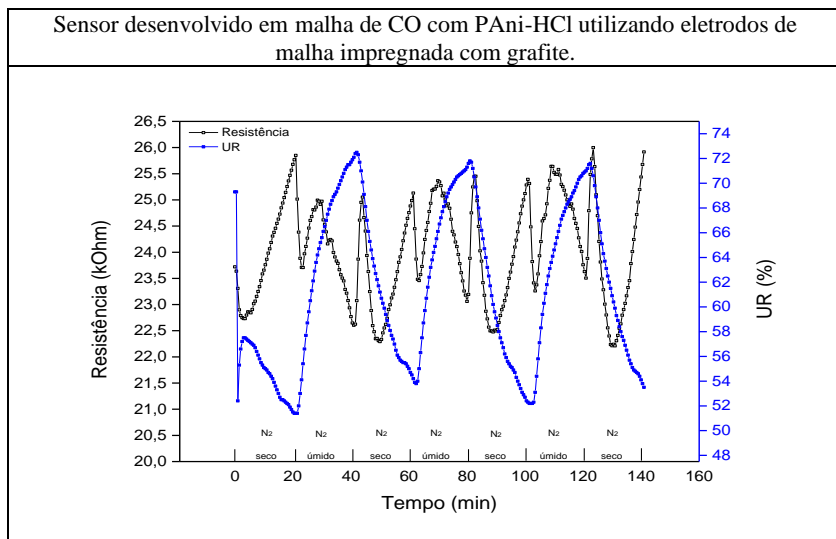
Tabela 04 - Comportamento da reversibilidade ao longo do experimento, para os sensores desenvolvidos em malha de PES testados nos ciclos de secagem e umidificação em câmara de umidade (valores relativos à Figura 79).

Sensores: Malha de PES	$\Delta\eta_{\text{médio}} (\%) \pm \sigma$					
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo	6º Ciclo
S <sub>31</sub>	87,30 ± 12,74	100,23 ± 3,06	97,79 ± 3,16	101,39 ± 0,65	101,43 ± 1,57	99,61 ± 1,28
S <sub>32</sub>	95,15 ± 25,89	100,03 ± 3,74	100,34 ± 1,42	98,26 ± 1,94	99,92 ± 2,54	100,02 ± 0,43
S <sub>41</sub>	51,73 ± 13,58	75,15 ± 25,85	61,63 ± 15,85	55,55 ± 13,90	55,29 ± 3,67	56,70 ± 27,99
S <sub>42</sub>	68,94 ± 1,63	6074 ± 12,65	76,51 ± 6,06	77,48 ± 3,97	83,14 ± 17,28	76,71 ± 18,04

Fonte: O autor (2015).

## APÊNDICE B

A pesquisa originou-se com a construção dos sensores de PES, e devido aos bons resultados obtidos tentou-se aplicar a mesma ideia de construção do sensor, usando malha de CO, isto é, usando eletrodos de malha de CO impregnada com grafite, aderidos aos sensores por fita de carbono dupla face. No entanto, os resultados não foram satisfatórios em razão da instabilidade da resposta do sensor à umidade monitorada, como mostra a figura seguinte.



Observou-se também que os sensores produzidos numa mesma reação respondiam diferentemente, e, portanto, não houve reprodutibilidade de resultados. O gráfico do comportamento do sensor aos ciclos de secagem e umidificação, embora mostrem uma tendência padrão de leitura, não é adequado para um sensor, em razão dos vários picos de aumento e diminuição da resistência lida dentro de um mesmo ciclo de secagem e umidificação. Este fenômeno parece estar relacionado à lentidão de resposta do sensor em razão da complexidade da transferência de massa que ocorre em tal sistema, ou seja, entre umidade e fibra de CO com polímero condutor (PAni).

### APÊNDICE C

Os ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  também foram testados na obtenção da PAni dopada e sua deposição sobre as malhas de PES e CO. Ambos os ácidos permitiram a obtenção da PAni em seu estado de oxidação sal esmeraldina, no entanto, independente do substrato, os sensores feitos com PAni- $\text{HNO}_3$  não apresentaram resposta a umidade, na verdade observou-se uma certa degradação dos substratos, que pode ser explicada pelo seu alto poder corrosivo. A aplicação da PAni- $\text{H}_2\text{SO}_4$  só foi possível na confecção dos sensores desenvolvidos em malha PES, pois na preparação dos sensores em malha de CO o ácido provocou a carbonização das fibras, o que ocasionou seu enfraquecimento por degradação polimérica, e isto pode ser explicado pelas propriedades desidratantes e corrosivas do ácido. No entanto os sensores produzidos não apresentaram estabilidade e repetibilidade, como mostra alguns resultados ilustrados a seguir.

