Incorporação de nanomateriais em substratos têxteis

Alexandra Gabriela Gonçalves

Dissertação apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no âmbito da disciplina de **Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial** do Mestrado Integrado em Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Doutor Fernando Pereira**

Orientador na empresa: **Mestre Bruno Jarrais**

CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes

LCM – Laboratório de Catálise e Materiais
Laboratório Associado LSRE/LCM
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto
Portugal

Julho 2008

Agradecimentos

Em especial, aos meus orientadores:

• Professor Doutor Fernando Pereira, por todos os ensinamentos dados, o acompanhamento e a atenção demonstrada e, ainda, a confiança em mim depositada para realizar este trabalho;

• Mestre Bruno Jarrais, pela amizade e companheirismo, a dedicação demonstrada, a constante motivação e todas as sugestões dadas no decurso do trabalho.

À Doutora Filomena Gonçalves, por toda a paciência e apoio prestado na etapa de preparação, modificação e caracterização dos materiais, como também pela constante disponibilidade e dedicação demonstrada durante todo o percurso.

Ao Professor Doutor José Órfão pelos conselhos e sugestões que me conduziram à realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), na pessoa do seu Coordenador Científico, Professor Doutor José Luís Figueiredo, agradeço todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

Ao CeNTI, na pessoa do seu director, Engenheiro António Vieira, as facilidades concedidas para a realização deste trabalho. Dentro desta instituição, agradeço ainda ao João pelo constante apoio prestado na realização dos ensaios de condutividade eléctrica, ao Miguel pelo apoio nos ensaios do ângulo de contacto e aos restantes colegas nomeadamente, Maria José, Carla, Carina, Andrea, Sameiro, António, Ana, José, Carlos, José Carlos, Sandra e Egídea, pela disponibilidade de ajuda e informações fornecidas para a elaboração deste projecto e, sobretudo, pelo companheirismo e amizade.

Ao CITEVE, em especial ao Engenheiro José Morgado, por me ter facilitado o acesso aos equipamentos da tinturaria e ao Laboratórios. Ainda a todas as pessoas do CITEVE que se disponibilizaram na ajuda para a realização do trabalho.

Às minhas colegas Juliana, Carla e Elodie e restantes amigas, pela compreensão, amizade e companheirismo demonstrado ao longo do trabalho e escrita da dissertação.

À minha mãe e ao Nuno pela inesgotável paciência e infinita compreensão perante os momentos mais atribulados. Agradeço também o carinho e empenho com que me incentivaram para superar mais esta etapa do meu percurso académico.

Este trabalho foi parcialmente financiado pela Universidade do Porto e pela Caixa Geral de Depósitos ao abrigo do Programa de Investigação Científica na Pré-Graduação 2007 (Projecto IPG63– NANOTEXTUP).

Resumo

Este trabalho teve como objectivos a preparação, modificação e caracterização dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs), a sua posterior incorporação em dois substratos têxteis, e a avaliação das propriedades funcionais dos novos materiais produzidos.

Numa primeira etapa, realizada no Laboratório de Catálise de Materiais, modificou-se a química superficial dos nanotubos Nanocyl-3100 através da oxidação em fase líquida com HNO_3 (para introduzir grupos ácidos), oxidação em fase gasosa com 5% O_2 (para introduzir grupos básicos e neutros) e por tratamento térmico da amostra previamente oxidada com HNO_3 (para remover os grupos ácidos carboxílicos). A química superficial dos materiais preparados foi caracterizada recorrendo a diversas técnicas analíticas tais como, dessorção a temperatura programada (TPD), oxidação a temperatura programada (TPO) por termogravimetria (TG) e pH no ponto de carga nula (pH_{PZC}). A partir da adsorção de N_2 a 77 K caracterizaram-se texturalmente as amostras, determinando-se a área superficial específica pelo método B.E.T..

Posteriormente, no CITEVE/CeNTI, os materiais preparados foram incorporados nos substratos têxteis: tecido de algodão e tecido de poliéster. A incorporação foi realizada seguindo o processo habitual de tingimento dos respectivos substratos, nos quais os corantes foram substituídos por dispersões de MWCNTs em água. Estes foram dispersos por sonicação imediatamente antes de se iniciar o processo de tingimento. Para cada substrato variaram-se diferentes parâmetros de forma a avaliar os seus efeitos nas propriedades dos têxteis funcionais produzidos. Numa outra abordagem incorporou-se os MWCNTs pelo processo de *coating*.

Na última fase deste trabalho, foram avaliadas as funcionalidades das amostras têxteis obtidas em termos de hidrofobicidade, retardância à chama, condutividade eléctrica e solidez à lavagem. Os resultados obtidos permitiram concluir que o método de incorporação utilizado falha na dispersão dos nanotubos, comprometendo as propriedades adquiridas pelos têxteis.

Por avaliação da hidrofobicidade, concluiu-se que no substrato de algodão não foi conseguido conferir-lhe um carácter hidrofóbico, pelo método de incorporação seguido, contrastando com o sucedido no poliéster. Neste substrato, as amostras de MWCNTs que lhe conferem maior hidrofobicidade são as originais e as oxidadas em ar. Com 4 % deste material no banho de tingimento, o provete obtido aproximou-se da super-hidrofobicidade. Em relação à solidez à lavagem, por medição do grau de branco verificou-se que os provetes incorporados com as amostras ácidas de nanotubos de carbono sofrem uma menor perda de MWCNTs. Por visualização macro e microscópica (MO e SEM), constatou-se uma deficiente dispersão dos MWCNTs nos substratos têxteis, observando-se muitos aglomerados na superfície. A retardância à chama não foi significativamente melhorada em ambos os substratos. Observou-se um ligeiro aumento da condutividade eléctrica nas amostras de algodão.

Palavras Chave (Tema): Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), têxteis funcionais, hidrofobicidade, retardância à chama.

Abstract

The main objectives of this work were the modification and characterization of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), their subsequent incorporation in two textile substrates, and the assessment of the functional properties of the new materials prepared.

In a first stage, carried out in the Laboratory of Catalysis and Materials, the surface chemistry of the carbon nanotubes Nanocyl-3100 was modified by oxidation in the liquid phase with HNO_3 (to introduce acidic groups), oxidation in the gas phase with 5% O_2 (to introduce neutral and basic groups) and by thermal treatment (to selectively remove the carboxylic acids). The surface chemistry of the prepared materials was characterised by several techniques, such as temperature programmed desorption (TPD), temperature programmed oxidation (TPO) by thermogravimetry (TG), and pH of the point of zero charge (pH_{pzc}). The textural characterization was based on the N_2 adsorption isotherms at 77 K, being the specific surface area determined by the B.E.T. method.

Subsequently, in the facilities of CITEVE/CeNTI, the prepared materials were incorporated in the textile substrates: cotton and polyester fabrics. The incorporation was performed following the standard procedure for dyeing the respective substrates, where dye solutions were replaced by MWCNTs water dispersions. The MWCNTs were dispersed by sonication immediately before starting the dyeing process. Different parameters were varied for each substrate in order to evaluate their effects in the properties of the functionalized textiles produced. In a different approach, the MWCNTs were incorporated by the coating process.

In the last stage of this work, the hydrophobicity, flame retardancy, electric conductivity and wash fastness of the prepared textile samples were determined. The results obtained show that the incorporating method followed in this work failed in obtaining a good MWCNTs dispersion on the surface, compromising the final properties of the functionalized textiles.

The hydrophobicity results show that, using this incorporation method, it was not possible to confer a hydrophobic character to the cotton substrate, contrasting to what happens with polyester. In this substrate, the highest hydrophobicities are conferred by the original and air oxidized MWCNTs samples. Using 4% of the air oxidized MWCNTs in the dyeing bath, the character of textile sample obtained is close to the super- hydrophobicity.

Concerning the wash fastness, by measuring the degree of whiteness, a lower loss of MWCNTs was observed for the samples incorporated with the acidic carbon nanotubes. By macro and microscopic visualisation (OM and SEM), it was observed that the MWCNTs dispersion on the textile substrates was not fully achieved, with several agglomerates being formed on the surface. The flame retardancy properties were not significantly improved in both substrates. A small increase of the electric conductivity was observed for the cotton samples.

Key words: Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), functional textiles, hydrophobicity, flame retardancy.

Índice

Índice de Figuras viii

Índice de Tabelas xi

Notação e Glossário xiii

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto 1

1.2 Contributos do Trabalho 1

1.3 Organização da Tese 2

2 Estado da Arte 3

2.1 Nanomateriais 3

2.2 Nanotubos de Carbono (CNT) 3

2.2.1 Propriedades 4

2.2.2 Caracterização 6

2.2.3 Funcionalização 6

2.2.4 Aplicações 8

2.3 Incorporação de nanomateriais em substratos têxteis 9

2.3.1 Incorporação de nanotubos de carbono 10

3 Materiais e Métodos 12

3.1 Funcionalização dos MWCNTs 12

3.1.1 Oxidação com ácido nítrico 7 M 12

3.1.2 Oxidação com ácido nítrico 7 M seguida de tratamento térmico em N_2 12

3.1.3 Tratamento com 5 % de O_2 em N_2 12

3.2 Caracterização dos MWCNTs 13

3.2.1 Caracterização textural - Adsorção de N_2 a 77 K 13

3.2.2 pH no ponto de carga nula (pH_{PZC}) 13

3.2.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD) 13

3.2.4 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) por termogravimetria 14

3.3 Incorporação dos MWCNTs nos substratos têxteis – Simulação do tingimento 14

3.4 Incorporação de MWCNTs nos substratos têxteis – processo de *Coating* 18

3.5 Caracterização das amostras têxteis 18
3.5.1 Ângulo de contacto 18
3.5.2 Grau de branco 18
3.5.3 Condutividade eléctrica ao longo da espessura do tecido (em *bulk*) 18
3.5.4 Solidez à lavagem 19
3.5.5 Retardância à chama 19
3.5.6 Microscopia Óptica (MO) 19
3.5.7 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) 19
4 Discussão dos Resultados 20
4.1 Preparação e caracterização dos MWCNTs 20
4.1.1 Caracterização textural - Adsorção de N_2 a 77 K 20
4.1.2 pH no ponto de carga nula (pH_{PZC}) 21
4.1.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD) 22
4.1.4 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) por termogravimetria (TG) 24
4.2 Preparação e caracterização das amostras têxteis com MWCNTs 24
4.2.1 Incorporação e lavagem 24
4.2.2 Microscopia (MO e SEM) 33
4.2.3 Hidrofobicidade 37
4.2.4 Condutividade eléctrica ao longo do tecido 43
4.2.5 Retardância à Chama 43
5 Conclusões 44
Referências 46
Anexo A Detalhes de Introdução 48
A.1 Detalhes da estrutura dos nanotubos de carbono 48
A.2 Detalhes das técnicas de caracterização dos nanotubos de carbono 50
Anexo B Procedimento da incorporação dos MWCNTs por simulação do processo de tingimento 52
B.1 No substrato de algodão 52
B.2 No substrato de poliéster 53
Anexo C Processo de *Coating* 56
C.1 Material e Métodos 56

C.2 Discussão de Resultados 57

Anexo D Características das substâncias utilizadas no projecto 60

D.1 Características dos gases utilizados na funcionalização e caracterização dos MWCNTs 60

D.2 Características das substâncias utilizadas na funcionalização e caracterização dos MWCNTs 60

D.3 Características dos substratos têxteis utilizados 60

D.4 Características dos produtos auxiliares utilizados na incorporação dos MWCNTs nos substratos têxteis 61

Anexo E Detalhes experimentais sobre as técnicas utilizadas 62

E.1 Adsorção de N_2 a 77 K 62

E.2 Ângulo de Contacto 62

E.3 Grau de Branco 63

E.4 Ensaio de solidez à lavagem 63

E.5 Condutividade eléctrica ao longo da espessura (em *bulk*) 65

Anexo F Complemento da discussão das técnicas de caracterização das amostras de MWCNTs66

F.1 Adsorção de N2 a 77 K 66

F.1.1 Considerações sobre a técnica 66

F.2 pH no ponto de carga nula (pH_{PZC}) 69

F.2.1 Registo de Resultados 69

F.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD) 69

F.3.1 Considerações sobre a técnica 69

F.4 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) 70

F.3.1 Registo de resultados e discussão 70

Anexo G Fotografias das amostras têxteis 71

G.1 Tecido de Algodão 71

G.2 Tecido de Poliéster 73

G.3 *Coating* – Tecido de algodão 75

G.4 *Coating* – Tecido de Poliester 76

Anexo H Complemento da discussão das técnicas de caracterização das amostras têxteis ….. 77

H.1 Grau de branco 77

H.1.1 Considerações sobre a técnica 77

H.1.2 Registo de resultados 78

H.2 Ângulo de Contacto 80

H.2.1 Considerações sobre a técnica 80

H.2.2 Registo de Resultados 81

H.3 Condutividade eléctrica ao longo da espessura do tecido (em *bulk*) 84

H.3.1 Considerações da técnica 84

H.3.2 Registo de resultados e discussão 84

H.4 Retardância à chama 88

H.4.1 Registo de resultados e discussão 88

Anexo I Resultados do TPO por TG das amostras têxteis 90

Anexo J Imagens de Microscopia Óptica (MO) 91

J.1 Amostras têxteis de algodão 91

J.2 Amostras têxteis de poliéster 92

Anexo K Imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) 94

K.1 Tecido de algodão 94

K.2 Tecido de poliéster 99

K.3 *Coating* – Tecido de poliéster 105

Índice de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de SWCNT, DWCNT e MWCNT, da esquerda para a direita [6]. 3

Figura 2 – Defeitos mais comuns nos SWCNT [7]. 4

Figura 3 – Representação esquemática de uma folha de grafite, demonstrando o carácter metálico ou semicondutor dos SWCNT [10]. 5

Figura 4 – Vários modelos considerados para dos nanotubos de carbono: (a) curvatura cilíndrica coaxial; (b) poligonizado coaxial; (c) folha de grafite enroladas [10]. 5

Figura 5 – Possibilidade de funcionalização dos SWCNTs: A) Funcionalização conhecendo os grupos nos defeitos; B) Funcionalização covalente das paredes laterais; C) Funcionalização não covalente, no exterior dos tubos, com substâncias tensioactivas; D) Funcionalização não covalente, no exterior dos tubos, com polímeros; E) Funcionalização no interior dos tubos [7]. 7

Figura 6 – Sensor biológico que mede os níveis de glicose [26]. 8

Figura 7 -Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K para as várias amostras de MWCNTs. 20

Figura 8 – Espectros de TPD relativos ao CO_2 (a) e CO (b) libertados nas amostras de nanotubos de carbono. 22

Figura 9 – Evolução da dispersão das amostras de MWCNTs A1, A2, A3 e A4 após sonicação. 25

Figura 10 – Evolução da dispersão das amostras de MWCNTs A5 e A6 após sonicação. 25

Figura 11- Representação gráfica do grau de branco no tecido de algodão, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 3. 26

Figura 12 – Variação do grau de branco com a percentagem mássica de MWCNTs, no tecido de algodão. . 27

Figura 13 – Variação do grau de branco com a temperatura do patamar de tingimento, no tecido de algodão. 28

Figura 14 – Variação do grau de branco com a amostra de MWCNTs, no tecido de algodão. 29

Figura 15 – Variação do grau de branco com a amostra de MWCNTs, no tecido de algodão, através do: a) Processo II; b) Processo I. 30

Figura 16 – Representação gráfica do grau de branco no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 4. 30

Figura 17 – Variação do grau de branco com a percentagem mássica de MWCNTs, no tecido de poliéster. 31

Figura 18 – Variação do grau de branco com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster: a) na presença do igualizador; b) na ausência do igualizador. 32

Figura 19 – Variação do grau de branco com a percentagem mássica de MWCNTs, sem o uso de igualizador, no tecido de poliéster: a) com A1; b) com A4. 33

Figura 20 - Representação gráfica do tempo de espalhamento no tecido de algodão, antes da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 3. 38

Figura 21 - Representação gráfica do ângulo de contacto no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 4. 40

Figura 22 – Representação gráfica do tempo de espalhamento no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 4. 40

Figura 23 - Variação do a) ângulo de contacto e b) tempo de espalhamento com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster. 41

Figura 24 - Variação do ângulo de contacto com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster: a) na presença do igualizador; b) na ausência do igualizador. 41

Figura 25 - Variação tempo de espalhamento com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster: a) na presença do igualizador; b) na ausência do igualizador. 41

Figura 26 - Variação do ângulo de contacto com a percentagem mássica de MWCNTs, sem o uso de igualizador, antes e depois da lavagem, no tecido de poliéster: a) com A1; b) com A4. 42

Figura 27 - Variação do tempo de espalhamento com a percentagem mássica de MWCNTs, sem o uso de igualizador, antes e depois da lavagem, no tecido de poliéster: a) com A1; b) com A4. 42

Figura A.1- Esquema do enrolamento de uma folha de grafeno. 48

Figura A.2 – Representação esquemática de uma folha de grafite para formar um SWCNT. 49

Figura A.3- Modelos estruturais dos nanotubos de carbono [9]. 49

Figura B.1 - Programa de temperatura seguido para a incorporação dos MWCNTs no tecido de algodão, pelo Processo I. 52

Figura B.2 - Programa de temperatura seguido para a incorporação dos MWCNTs no tecido de algodão, pelo Processo II. 52

Figura B.3 - Programa de temperaturas seguido para o processo de incorporação dos MWCNTs no tecido de poliéster. 54

Figura C.1 – Pastas preparadas para o processo de coating. 58

Figura C.2- Variação do a) ângulo de contacto e b) tempo de espalhamento, dos provetes obtidos por processo de coating do poliéster (A'' – s/ MWCNT 3,4; C'' - Orig 3,4). 59

Figura E.1- Programa de temperatura seguido para os ensaios de solidez à lavagem. 64

Figura F.1 - Valores referentes à amostra A1 de $(p/p_0)/\left[V^a(1-p/p_0)\right]$ *em função de* p/p_0 *. 68*

Figura F. 2 – Resultado dos ensaios de pH_{PZC}*:* pH_{final} *vs* $pH_{inicial}$*. 69*

Figura F.3 – Grupos superficiais em materiais de carbono e sua decomposição por TPD [41] 69

Figura F.4 – Representação gráfica dos resultados obtidos nos ensaios de TPO por TG: a) Perda de massa normalizada em função da temperatura; b) Derivada da massa normalizada em ordem ao tempo em função da temperatura..... 70

Figura H.1 – Gota pousada numa superfície sólida..... 80

Figura I.1 – Resultados obtidos nos ensaios de TPO por TG das amostras de poliéster A e E: a) Perda de massa normalizada pela massa inicial em função da temperatura; b) Derivada da massa normalizada pela massa inicial em ordem ao tempo em função da temperatura.....90

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades de destaque e aplicações de alguns nanomateriais que permitem melhorar o desempenho dos têxteis [22]..... 10

Tabela 2 – Nanomateriais incorporados nos substratos têxteis..... 15

Tabela 3 – Ensaios realizados no tecido de algodão 16

Tabela 4 – Ensaios realizados no tecido de poliéster..... 17

Tabela 5 – Propriedades texturais das amostras de MWCNTs..... 21

Tabela 6 – Resultados obtidos através da integração das áreas nos espectros de TPD..... 23

Tabela 7 – Imagens de SEM, de três ampliações diferentes, relativas à variação da amostra de MWCNTs incorporada nos provetes de algodão 35

Tabela 8 – Imagens de SEM, de três ampliações diferentes, relativas à variação da amostra de MWCNTs incorporada nos provetes de poliéster..... 36

Tabela B.1- Concentração dos produtos auxiliares utilizados no tingimento algodão e sua função..... 53

Tabela B.2- Concentração dos auxiliares utilizados no tingimento algodão e sua função..... 54

Tabela B.3 – Dosagem de dispersante SOLSPERSE 27000 ® e 12000 ® usada na incorporação das diferentes amostras de MWCNTs..... 55

Tabela C.1- Concentração dos auxiliares utilizados no coating e sua função..... 57

Tabela C.2 – Ensaios de coating realizados nos substratos têxteis 57

Tabela C.3 – Valores de ângulo de contacto e tempo de espalhamento das amostras de poliéster obtidas por coating 58

Tabela D.1 – Caracterização dos gases utilizados..... 60

Tabela D.2- Caracterização das substâncias utilizadas na funcionalização dos MWCNTs..... 60

Tabela E.1 – Composição do detergente utilizado em percentagem mássica 64

Tabela F.1- Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K na amostra A1..... 67

Tabela H.1 – Valores de grau de branco das amostras têxteis no tecido de algodão, antes e depois da lavagem 78

Tabela H.2 – Valores de grau de branco das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem 79

Tabela H.3 – Valores de tempo de espalhamento das amostras têxteis no tecido de algodão, antes da lavagem 81

Tabela H.4 – Valores de ângulo de contacto das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem 82

Tabela H.5 - Valores de tempo de espalhamento das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem 83

Tabela H.6 - Valores relativos à determinação da condutividade eléctrica das amostras têxteis no tecido de algodão, antes da lavagem 85

Tabela H.7 - Valores relativos à determinação da condutividade das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes da lavagem..... 87

Tabela H.8 – Resistência à chama, segundo a norma ISO 3795:1989..... 88

Notação e Glossário

Lista de variáveis

A	Área dos eléctrodos, cm^2
a_m	Área ocupada por cada molécula de adsorvido, nm
$\vec{a}_1$	Vector unitário, na direcção de x
$\vec{a}_2$	Vector unitário, na direcção de y
$\vec{C}_h$	Vector quiral
d_t	Diâmetro do tubo
E_1	Calor de adsorção na primeira camada
E_l	Calor de condensação
I	Intensidade da corrente, A
l	Espessura do substrato, mm
m	Número inteiro
n	Número inteiro
n^a	Quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa
n_m^a	Capacidade da monocamada
N_A	Número de Avogadro, mol^{-1}
P	Pressão
P_0	Pressão de saturação
pH_{PZC}	pH no ponto de carga nula
q	Número Inteiro
R	Resistência, Ω^{-1}
S_{BET}	Área específica calculada pelo método B.E.T., m^2g^{-1}
S_{LS}	Coeficiente de espalhamento do líquido na superfície sólida
T	Vector de translacção
t_{esp}	Tempo de espalhamento, s
V	Voltagem aplicada, W
V_M^g	Volume molar
W_B	Grau de branco
W_{LL}	Trabalho de coesão
W_{LS}	Trabalho de adesão
X	Valor tristimulos
Y	Valor tristimulos
Z	Valor tristimulos

Letras gregas

γ_L	Tensão superficial do líquido
γ_s	Tensão superficial do sólido
γ_{sL}	Tensão interfacial entre o sólido e o líquido
θ	Ângulo
ρ	Resistividade, Ω.m
σ	Condutividade, $S.m^{-1}$

Lista de Siglas

AFM	Microscopia de força atómica (Atomic Force Microscopy)
APTES	3-aminopropiltrietoxissilano
B.E.T.	Brunanuer – Emmett - Teller
CNT	Nanotubos de carbono (Carbon Nanotube)
DWCNT	Nanotubo de carbono de parede dupla (Double Wall Carbon Nanotube)
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (Energy Dispersive X-ray)
ICP	Polímero inerentemente condutor (Inherently Conducting Polymer)
IV	Infravermelho
MO	Microscopia óptica
MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla (Multiple Wall Carbon Nanotube)
PANi	Polianilina
PBA	Poli-butilacrilato
PMA	Polianilina sulfonada
PPT	Pronto para tingir
PVA	Álcool polivinílico
CRP	Polimerização radicalar controlada (Controlled Radical Polymerization)
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (Scanning Electronic Microscopy)
STM	Microscopia de varrimento em túnel (Scanning Tunneling Microscopy)
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede única (Single Wall Carbon Nanotube)
TEM	Microscopia electrónica de transmissão (Transmission Electronic Microscopy)
TG	Termogravimetria
TPD	Dessorção a temperatura programada (Temperature Programmed Desorption)
TPO	Oxidação a temperatura programada (Temperature Programmed Oxidation)
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelectrões de raio-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Difracção de raio-X (X-ray Diffraction)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O trabalho desenvolvido enquadra-se num projecto de investigação financiado pela Reitoria de Universidade do Porto, para alunos da pré-graduação, que está a decorrer no presente ano lectivo, com o tema "Novel functionalised textiles through nanostrucutured carbon and clay based materials (NANOTEXTUP)". O projecto tem a coordenação do REQUIMTE - Laboratório Associado para a Química Verde, e tem como parceiros o LCM - Laboratório de Catálise e Materiais e o CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes. O CeNTI é uma instituição privada sem fins lucrativos fundada pelo CITEVE (Centro Tecnológico da Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal), Universidade do Minho, Universidade do Porto, Universidade de Aveiro e CTIC (Centro Tecnológico da Indústrias do Couro).

O principal objectivo deste projecto consiste na preparação de novos têxteis funcionais, funcionalizando fibras sintéticas (poliéster) e naturais (algodão) com nanoargilas, nanopartículas de sílica e nanotubos de carbono, por recurso à nanotecnologia, para a obtenção de têxteis com características especiais como superhidrofobicidade, retardância à chama, anti-estáticos e maior resistência mecânica. O trabalho desenvolvido no âmbito da cadeira de Projecto de Desenvolvimento compreende a preparação, modificação e caracterização dos nanotubos de carbono, a posterior incorporação nos substratos têxteis referidos e a avaliação das propriedades funcionais dos novos materiais produzidos.

1.2 Contributos do Trabalho

Este é um projecto interdisciplinar, onde valências como a Química, a Engenharia Química, as Ciências dos Materiais e a Indústria Têxtil se juntam sinergisticamente na área emergente da Nanotecnologia.

A criação estratégica do CeNTI baseia-se na inexistência de sinergias ao nível da Investigação e Desenvolvimento Tecnológico que se realiza ao nível Académico e Industrial. Assim, é uma das principais preocupações do CeNTI, a criação de conhecimento crítico, de integração de tecnologias e de estratégias de intervenção tecnológicas em micro/nanotecnologias e funcionalização de materiais, nas Indústrias Têxtil e do Vestuário. Deste modo, para além dos objectivos científico-tecnológicos, este projecto comporta a participação de alunos de Licenciatura/Mestrado Integrado da FCUP e FEUP, respectivamente, de modo a que todos as partes envolvidas no projecto partilhem a abordagem interdisciplinar que é necessária para a resolução de problemas reais, mostrando simultaneamente a complementaridade necessária entre as ciências fundamentais e aplicadas. É neste contexto que

se insere o presente trabalho, trazendo para o CeNTI, a massa e conhecimento críticos para que no futuro próximo possa dar respostas e soluções a problemas e requisitos industriais.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 2 apresenta-se o Estado da Arte, no qual se faz uma breve apresentação dos nanotubos de carbono, que é o material utilizado neste trabalho na incorporação dos substratos têxteis, através da compilação dos aspectos mais importantes relativos às suas propriedades, caracterização e funcionalização. Também é discutida a importância deste material no desenvolvimento de têxteis funcionais e inteligentes, onde são referidos alguns estudos científicos realizados nesse sentido.

No capítulo 3 encontram-se descritas as técnicas de caracterização utilizadas, assim como os procedimentos e as condições experimentais seguidas no decurso do trabalho.

Os resultados são apresentados no capítulo 4 desta dissertação, bem como a respectiva discussão.

As conclusões do trabalho apresentam-se no capítulo 5 e resumem os principais resultados do trabalho elaborado, enquadrando-se os resultados obtidos com os objectivos enunciados, bem como se faz uma extrapolação sobre as direcções de desenvolvimento futuro.

Em anexo encontram-se informações que, dada a limitação de páginas do relatório, foram consideradas menos relevantes, mas que servem para a melhor compreensão e esclarecimento do trabalho. Ainda se encontram detalhes de procedimentos, bem como um "mini-relatório" de um processo de incorporação abordado (processo de *coating*), mas que não apresentou resultados satisfatórios.

2 Estado da Arte

2.1 Nanomateriais

Geralmente define-se nanomateriais como materiais estruturados com dimensão inferior a 100 nm. Estes podem ter apenas uma dimensão nanométrica (como o caso das nanocamadas, filmes finos ou revestimentos de superfície), duas dimensões à nanoescala (tais como as nanofibras, os nanofios, os nanotubos de carbono, os nanotubos inorgânicos ou os biopolímeros) e ainda três dimensões à nanoescala (como são exemplos as nanopartículas, os fulerenos, os dendrímeros e os *quantum dots*). Os nanomateriais diferenciam-se dos outros materiais devido, principalmente, a possuírem uma maior área superficial relativa, a efeitos quânticos e ao facto de terem maior proporção de átomos na superfície. A importância destes materiais está na possibilidade de controlar a sua estrutura em escalas cada vez menores, permitindo criar materiais com novas características, funções e aplicações. Actualmente, o interesse nos nanomateriais tem vindo a crescer de forma extraordinária devido ao seu potencial em diversas áreas científicas e tecnológicas [1].

2.2 Nanotubos de Carbono (CNT)

A descoberta dos fulerenos em 1985 fomentou a busca de outras estruturas fechadas de carbono, de tal forma que em 1991 nos laboratórios da NEC, no Japão, Sumio Iijima sintetizou os primeiros nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) [2]. Aproximadamente dois anos após esta descoberta, verificou que a adição de um catalisador metálico permitia produzir nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) [3, 4]. Porém, há alguma incerteza relativamente a quem descobriu pela primeira vez os nanotubos de carbono, pelo que alguns cientistas afirmam que Roger Bacon, da Companhia Nacional de Carbono em Ohio, foi o pioneiro em 1960 [5].

A designação de nanotubo deve-se à sua morfologia tubular e às suas dimensões, já que apresentam diâmetros nanométricos e comprimento na ordem dos micrómetros, o que lhes confere grandes razões comprimento/diâmetro [6]. Na Figura 1 apresentam-se representações esquemáticas de nanotubos de carbono.

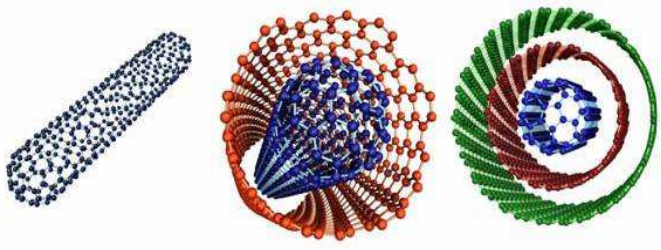


Figura 1 – Representação esquemática de SWCNT, DWCNT e MWCNT, da esquerda para a direita [6].

2.2.1 Propriedades

As propriedades dos nanotubos de carbono dependem da forma como a folha de grafeno é enrolada, podendo apresentar três tipos de estrutura diferentes: *armachair*, zigzag e quiral. Detalhes informativos sobre a formação destas estruturas podem ser consultados no Anexo A.1.

Relativamente às propriedades estruturais dos nanotubos de carbono, o seu comprimento é bastante variável [7]. Os SWCNTs possuem diâmetros uniformes (entre 1 e 2 nm), enquanto os MWCNTs existem numa variedade de diâmetros dentro da gama 2 a 25 nm [8]. Tanto os SWCNTs como os MWCNTs podem formar aglomerados [8], no entanto, os SWCNTs agrupam-se preferencialmente em conjuntos de diferentes diâmetros [7]. Outra característica, é a ocorrência de defeitos nas extremidades e nas paredes dos nanotubos [7]. Na Figura 2 é possível observar os defeitos mais comuns nos SWCNTs.

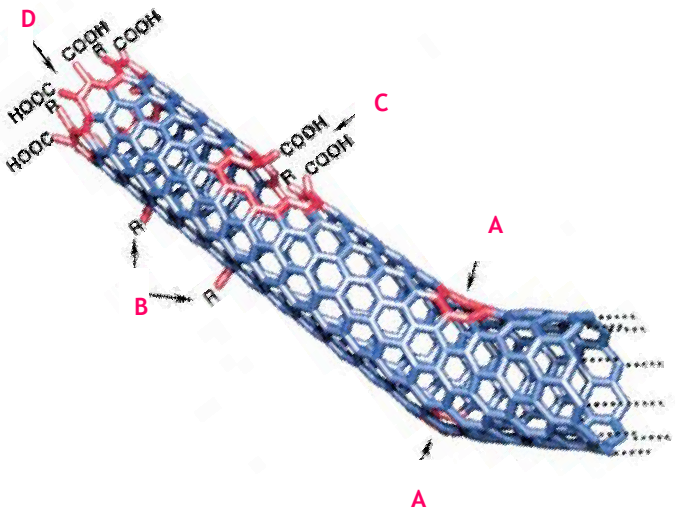


Figura 2 - Defeitos mais comuns nos SWCNT [7].

Na figura anterior, o caso A refere-se à inclusão de anéis com cinco ou sete átomos na rede de carbono, em vez de anéis com seis átomos, o que força a uma curvatura do tubo. Já no caso B estão representados os defeitos ocorridos devido à hibridização sp^3, em que R pode ser o grupo OH ou simplesmente H. Em condições oxidativas, pode-se introduzir grupos carboxílicos, -COOH, nos defeitos existentes nas paredes (caso C) e também nas extremidades que entretanto foram abertas (Caso D). Além dos grupos carboxílicos, é possível existirem outros grupos, tais como $-NO_2$, OH, H e =O [7]. É de referir, ainda, que o método de produção dos nanotubos afecta a qualidade e quantidade de defeitos existentes [9].

Devido às características enumeradas, a probabilidade de encontrar um par de SWCNTs idênticos, numa amostra macroscópica, é extremamente pequena [7].

Em relação às propriedades electrónicas dos nanotubos de carbono, estas, dependem essencialmente do vector quiral, do diâmetro e do ângulo quiral [7], o que significa que são afectadas pelo valor do índice (n, m)[1]. Os SWCNT podem ter carácter metálico ou semicondutor, dependendo da diferença (n-m) (Figura 3). Os nanotubos com $|n-m| = 3q$ são metálicos, enquanto aqueles com $|n-m| = 3q \pm 1$ são semi-condutores, em que q é um número inteiro [7]. Todos os nanotubos do tipo "Armchair" são metálicos.

[1] Detalhes sobre o significado de cada uma destas variáveis encontram-se no Anexo A.1.

Diferentemente dos MWCNTs, os átomos dos SWCNTs formam uma única estrutura covalentemente ligada. Consequentemente, os SWCNTs têm propriedades eléctricas e ópticas distintas quando comparadas com os MWCNTs e são tipicamente utilizados em componentes electrónicos [11].

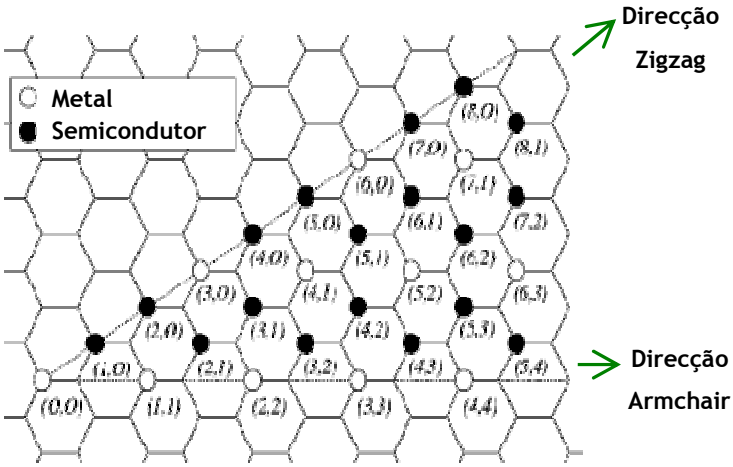


Figura 3 – Representação esquemática de uma folha de grafite, demonstrando o carácter metálico ou semicondutor dos SWCNT [10].

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades mecânicas que os colocam em destaque. Devido às fortes ligações entre os C-C (hibridação sp^2 das orbitais atómicas), os nanotubos têm elevada dureza [11] e são particularmente estáveis contra a deformação. No entanto, estas características variam com os métodos de produção e também com a sua estrutura [9]. Estes materiais têm uma condutividade térmica elevada comparativamente com o cristal de diamante e a folha de grafite plana [11]. Têm estabilidade térmica e química, possuem a capacidade de absorver moléculas de gás, como nanocapilares, e apresentam, ainda, grande potencial para promover a funcionalização química [7].

Os MWCNTs são descritos por diferentes modelos, que vão ao encontro de resultados experimentais e, em particular, das imagens obtidas com o microscópio electrónico. Estes nanotubos podem ser formados com uma curvatura cilíndrica coaxial, polígono coaxial ou folha de grafite enrolada (Figura 4). Contudo, o cilindro coaxial é o modelo mais aceite para os nanotubos, podendo ser também observados os tubos poligonizados [10].

Considerando que os MWCNTs são formados por tubos cilíndricos concêntricos, estima-se que o espaçamento entre os tubos seja de 3.45 Å. Este valor é ligeiramente superior ao do espaçamento entre camadas na grafite, porque o número de átomos de carbono aumenta do cilindro interior para o exterior e, portanto, não é possível manter perfeita a estrutura de empilhamento ABAB... [12].

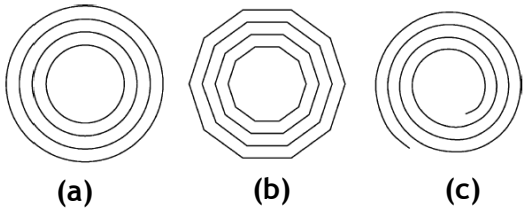


Figura 4 – Vários modelos considerados para dos nanotubos de carbono: (a) curvatura cilíndrica coaxial; (b) poligonizado coaxial; (c) folha de grafite enroladas [10].

Os fechos dos nanotubos de carbono nas extremidades incluem a existência de pentágonos de modo a gerar a curvatura necessária para o fecho dos tubos, sendo as conhecidas semi-esferas C_{60} um bom modelo para descrever as extremidades [12].

2.2.2 Caracterização

Para caracterizar os nanotubos de carbono são utilizadas diversas técnicas. É possível dividir essas técnicas em dois tipos de caracterização:

- Morfológica e estrutural: Microscopia de varrimento em túnel (STM); Microscopia electrónica de transmissão (TEM); Microscopia electrónica de varrimento (SEM); Microscopia de força atómica (AFM); Espectroscopia fotoluminescente; Difracção de neutrões; Difracção de raio-X (XRD); Espectroscopia de Raman; Adsorção de N_2 a 77 K.
- Da química superficial: Dessorção a temperatura programada (TPD); Espectroscopia de fotoelectrões de raio-X (XPS); Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX); Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; Métodos de titulação.

Detalhes sobre o uso destas técnicas na caracterização dos nanotubos de carbono podem ser consultados no Anexo A.2.

2.2.3 Funcionalização

A funcionalização dos nanotubos de carbono é realizada com o objectivo de modificar e melhorar as suas propriedades, de forma a potencializar a sua acção em diversas áreas. Geralmente pretende-se modificar as propriedades mecânicas e eléctricas, a reactividade, os efeitos fotoluminescentes ou a solubilidade e dispersão.

Os tratamentos mais comuns, na funcionalização de nanotubos de carbono, envolvem o uso de métodos oxidativos com ácido nítrico. Nestes, durante as oxidações, as extremidades dos nanotubos de carbono abrem-se e introduzem-se grupos carboxílicos nos defeitos existentes na superfície. As propriedades dos nanotubos de carbono são influenciadas pelos referidos defeitos locais nas paredes e nas extremidades, sendo útil a determinação da concentração dos defeitos para a caracterização das suas propriedades [10].

Existem várias estratégias de funcionalização dos nanotubos de carbono. Na Figura 5 apresenta-se de forma esquemática outras possíveis estratégias de funcionalização, exemplificadas em nanotubos de parede única [7].

No exemplo A da figura anterior, o grupo hidroxilo (-OH) dos ácidos carboxílicos que se encontram nos defeitos dos tubos, são substituídos por cadeias longas. No caso relativo à funcionalização covalente das paredes laterais está exemplificada, caso B, a funcionalização directa das paredes dos SWCNTs com grupos orgânicos, utilizando espécies reactivas [7], que poderão ser nitrenos, carbenos e radicais [7, 13, 14]. A formação de ligações covalentes só acontece se for utilizado um reagente altamente reactivo, já que os nanotubos de carbono

apresentam baixa dispersão e formam aglomerados. O facto de, geralmente, serem abertos nas extremidades e conterem defeitos nas paredes grafíticas laterais, leva a que não haja regiões fortemente curvadas que possam servir de locais reactivos para adições directas [13].

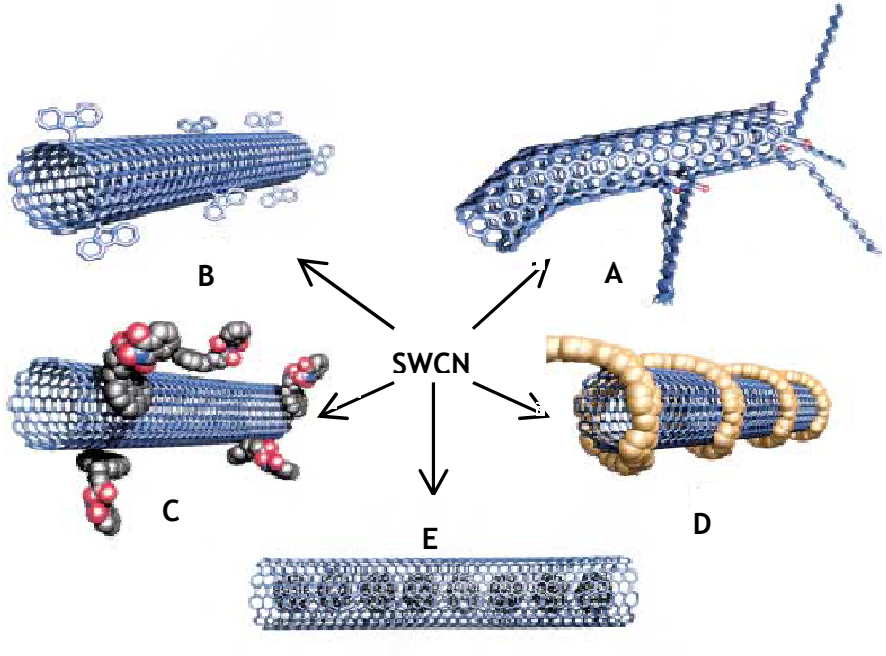


Figura 5 – Possibilidade de funcionalização dos SWCNTs: A) Funcionalização conhecendo os grupos nos defeitos; B) Funcionalização covalente das paredes laterais; C) Funcionalização não covalente, no exterior dos tubos, com substâncias tensioactivas; D) Funcionalização não covalente, no exterior dos tubos, com polímeros; E) Funcionalização no interior dos tubos [7].

Quando os nanotubos são tratados com substâncias tensioactivas, como no exemplo C, geralmente, o objectivo é aumentar a sua dispersão, enquanto a finalidade da funcionalização com polímeros, apresentada em D, poderá ser a alteração das propriedades mecânicas [7]. Os compósitos CNTs-polímeros têm sido largamente estudados, dado que os CNTs são considerados os materiais ideais para o reforço de fibras devido às suas excepcionais propriedades mecânicas. Nesse sentido, têm sido investigados compósitos de diversos polímeros, tais como: epóxi, acrilatos, polímeros de hidrocarbonetos e polímeros conjugados [15].

A cavidade interior dos nanotubos de carbono oferece espaço para armazenar moléculas, tal como está representado no exemplo E da Figura 5 com fulerenos [16]. Estas moléculas foram as primeiras a serem introduzidas no interior dos nanotubos de carbono. Desde então, variadíssimas substâncias têm sido introduzidas no seu interior, tais como derivados de fulereno [15], espécies inorgânicas [15], metalocenos e outras moléculas organometálicas de forma cilíndrica [16], *Orto*-carboranos [17], biomoléculas (por exemplo, proteínas como a enzima lactamase e o DNA [15]) e também fluidos [15]. A incorporação é executada através dos defeitos localizados nas extremidades ou nas paredes laterais [16].

2.2.4 Aplicações

As peculiares propriedades eléctricas e mecânicas que os nanotubos podem possuir, conduzem a inúmeras e variadas aplicações tais como, dispositivos de transferência de calor [11], revestimentos [11], armazenamento de hidrogénio [18], armazenamento de energia [18], peneiros moleculares [11], transporte de moléculas terapeuticamente activas [19], dispositivos electrónicos [11], nanorrobótica [21], têxteis funcionais e inteligentes [22], materiais emissores de campo [18], células de combustível com membranas de troca protónica [21], aditivos para reforço mecânico [11].

Os nanotubos de carbono são suportes de catalisadores atractivos e competitivos em comparação com os carvões activados, já que a resistência à abrasão, a estabilidade térmica e as propriedades de adsorção são factores importantes na actividade e reprodutibilidade final do sistema catalítico. Em particular, os nanotubos podem substituir o carvão activado em reacções de fase líquida, cujas propriedades são ainda difíceis de controlar [23].

Podem também servir de reforço a materiais compósitos, como é o exemplo dos compósitos para aplicações aeroespaciais desenvolvidos pela Zyvex Corp. e pela NASA, com elevada resistência e baixo peso, que contêm nanotubos de carbono de parede múltipla e de parede única [11].

Os nanotubos de carbono podem melhorar a capacidade das baterias de lítio (Li^+), devido a possuírem condutividade eléctrica e área superficial específica elevadas em comparação com a grafite utilizada na construção do ânodo da bateria [21]. Em 2005 foi desenvolvido um material que contém nanotubos de carbono, à superfície dos quais é depositado um filme contínuo de nanopartículas de sílica, para aplicação em eléctrodos negativos das baterias de lítio [24].

Além destas aplicações, os nanotubos de carbono são ideais para desenvolver diferentes tipos de eléctrodos e sensores biológicos à nanoescala [25]. Na Figura 6 pode-se observar um sensor biológico, à nanoescala, que mede os níveis de glicose [26]. O sensor biológico apresentado explora a propriedade de fluorescência dos nanotubos, já que estes se encontram cobertos com uma molécula que reage com a glicose e estão encapsulados em tubos de vidro. O vidro tem uma capilaridade tal, que permite a entrada da glicose e evita o contacto com as células do corpo. Quando iluminado com laser infravermelho, a potência do brilho do sensor é directamente relacionado com a concentração de glicose nos tecidos [26].

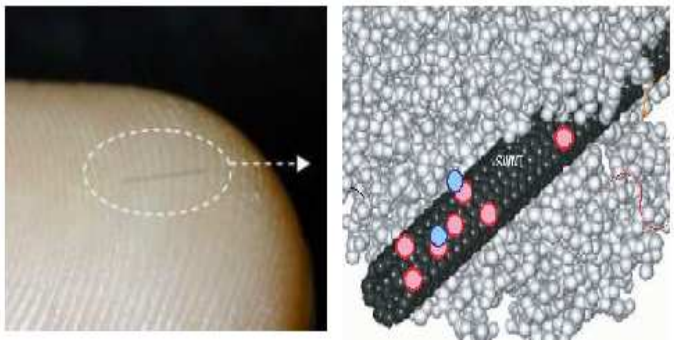


Figura 6 – Sensor biológico que mede os níveis de glicose [26].

2.3 Incorporação de nanomateriais em substratos têxteis

Os têxteis são, provavelmente, os materiais mais populares pois decoram e protegem os nossos corpos trazendo conforto às nossas vidas. Tradicionalmente, os artigos têxteis eram desenvolvidos de forma a promover propriedades de protecção das condições climáticas adversas e conforto fisiológico. Mais tarde, foi dada importância fundamental à promoção de propriedades estéticas e decorativas. No futuro, o vestuário será pensado como uma segunda pele, que pode proteger, estimular, hidratar, relaxar, ou mesmo servir de suporte para os mais variados acessórios que permitem comunicar, transmitir e exteriorizar sensações, monitorizar e controlar os sinais vitais [27].

Actualmente, os têxteis são utilizados numa larga variedade de aplicações, pelo que os consumidores estão a exigir produtos têxteis com elevada performance. Para satisfazer essas exigências e servir as necessidades do utilizador, o mercado têxtil tem procurado estender as suas funcionalidades. Surgem, então, os têxteis funcionais, que se distinguem por apresentarem outras aplicações além das simples funções de estética e de decoração. Em muitos casos, estes têm várias propriedades funcionais, o que os leva a serem denominados de têxteis multifuncionais. As metas mais importantes dos têxteis funcionais são: a melhoria da estabilidade mecânica, química, fotoquímica e à destruição térmica; o aumento da repelência à água, ao óleo e à sujidade; a absorção de luz e propriedades de emissão modificadas desde a região UV até ao IV; a melhoria da condutividade eléctrica, p. e., para efeitos protectores electromagnéticos e anti-estáticos; a imobilização e libertação controlada de espécies activas, p. e., para efeitos de bem-estar, terapêuticos e biocidas [27].

Os têxteis são substratos ideais para a integração de sensores para controlar o utilizador e o ambiente, uma vez que são interfaces universais. Eles oferecem uma estrutura versátil para a incorporação de dispositivos de processamento de informação. Os têxteis inteligentes podem mesmo detectar e reagir a condições ambientais ou a estímulos mecânicos, térmicos, eléctricos, químicos e de fontes magnéticas [22].

A adição de funcionalidades aos têxteis é uma área de grande interesse, em particular no caso da electrónica portátil, que permite o uso dos têxteis como uma plataforma de comunicação com uma larga gama de aplicações, em roupa desportiva, de bem-estar, militar e de trabalho. Actualmente, os têxteis electrónicos são também dispositivos electrónicos singulares, ligados por uma convencional instalação eléctrica ou tendo por base a tecelagem de fios condutores nos tecidos. Tecidos e eléctrodos metálicos tricotados têm sido utilizados em peças de vestuário com capacidade de monitorização integrada, mas têm a grande desvantagem da crescente dureza e redução de elasticidade [28].

Os materiais preferencialmente utilizados para o desenvolvimento de têxteis funcionais e inteligentes são os polímeros inerentemente condutores (ICPs), os nanotubos de carbono e ainda outros materiais na forma de nanopartículas ou nanofibras. Estes materiais podem ser

introduzidos durante o processo de fiação da fibra, no processo de formação do tecido ou malha e na etapa de acabamento e/ou confecção. As nanopartículas referidas podem ser utilizadas para desenvolver fibras compósitas e também podem ser aplicadas em acabamentos têxteis, por exemplo, *spray-coating* de TiO_2 para materiais de protecção biológica [22].

Na Tabela 1 apresentam-se as propriedades e aplicações dos nanomateriais utilizados na melhoria do desempenho dos têxteis.

Tabela 1 - Propriedades de destaque e aplicações de alguns nanomateriais que permitem melhorar o desempenho dos têxteis [22]

Nanomateriais	Propriedades/Aplicações
Nanofibras de carbono	Força de tensão aumentada Resistência química elevada Condutividade eléctrica
Nanopartículas de Negro de Fumo	Resistência à abrasão e dureza elevadas Resistência química elevada Condutividade eléctrica
Nanopartículas de argila	Resistência química, eléctrica e ao calor Bloqueio da radiação UV Retardantes à chama e anticorrosivos
Nanopartículas de óxidos metálicos	Capacidade fotocatalítica Condutividade eléctrica Absorção da radiação UV Capacidade de foto-oxidação de espécies químicas e biológicas Antimicrobial e auto-esterilização
Nanotubos de Carbono	Boa condutividade térmica Condutividade eléctrica semelhante ao cobre 100 vezes resistente do que o aço num sexto do peso

2.3.1 Incorporação de nanotubos de carbono

A manipulação dos nanotubos de carbono tem resultado em novas funcionalidades de tecidos inteligentes incluindo a auto-limpeza [29], os têxteis superhidrofóbicos [30] e com sensores integrados [31]. A obtenção destas funcionalidades é conseguida através de várias formas de incorporação dos nanotubos de carbono nos substratos têxteis.

Um método promissor de utilizar nanotubos numa escala macroscópica é através das fibras e fios compostos, inteiramente ou em parte, por nanotubos de carbono, que permitem que os nanotubos sejam alinhados e depois tecidos em estruturas têxteis ou usados como cabos. Um exemplo é a fibra de nanotubos/PVA (álcool polivinílico) obtida por *Hot-drawn* e que possui

grande potencial para diversas aplicações, como coletes à prova de bala, têxteis de protecção e capacetes [32].

Os nanotubos de carbono são também incorporados em polímeros de forma a melhorar as propriedades destes, como o que acontece com os polímeros inerentemente condutores (ICPs). A polianilina (PANi) é um dos mais importantes ICPs estudados e apresenta uma estabilidade ambiental relativamente boa e boa condutividade eléctrica [22]. Recentemente foi desenvolvida uma fibra compósita PANi-CNT que possui um grande grau de aplicabilidade quando utilizada como fio de ligações eléctricas em têxteis electrónicos usados como sensores actuadores e com propriedades de condução melhoradas [33].

Também já foi investigada a incorporação de nanotubos de carbono nos substratos têxteis através do tingimento convencional, ou seja, por imersão de uma dispersão aquosa de polianilina-SWCNT actuando como solução corante [28]. Foi demonstrado que nos têxteis imergidos numa dispersão aquosa de polianilina sulfonada (PMA) com SWCNT, a condutividade aumentou quatro ordens de grandeza e a capacitância dobrou, comparativamente com os têxteis submersos numa dispersão aquosa só com PMA [28].

Conseguiu-se desenvolver uma estrutura artificial com propriedades de hidrofobicidade equivalentes à da folha de lótus em substrato de algodão, através da aplicação de CNTs numa matriz de PBA (poli-butilacrilato), que são utilizados como blocos na construção das microestruturas superficiais equivalentes à da folha de lótus à nanoescala. Os tecidos obtidos apresentam excelentes propriedades de super-hidrofobicidade, uma vez que foram medidos ângulos de contacto maiores que 150º [30].

Recentemente, foram funcionalizadas fibras de algodão com nanotubos de carbono modificados com PBA usando um método de *surface grafting*, que resultou na melhoria do bloqueio à radiação UV e da hidrofobicidade do tecido, como também realçou as propriedades mecânicas e a retardância à chama. Especula-se que os tecidos desenvolvidos por esta técnica terão numerosas aplicações em vestuário técnico para serviços de saúde, fins desportivos e aplicações militares [34].

3 Materiais e Métodos

3.1 Funcionalização dos MWCNTs

Foram preparadas, no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, três amostras de nanotubos de carbono com diferentes propriedades químicas superficiais, efectuando três tratamentos diferentes em fase líquida e/ou gasosa. Estas foram preparadas usando como base os nanotubos de carbono comerciais Nanocyl-3100 (fabricante: Nanocyl S.A., Bélgica), designados por MWCNT-Original (A1). As suas características são: diâmetro médio de 9,5 nm, comprimento médio de 1,5 μm, pureza do carbono superior a 95 %, presença de óxidos metálicos (impurezas) inferior a 5 % e carbono amorfo (impurezas) não é detectável.

3.1.1 Oxidação com ácido nítrico 7 M

A um balão de 500 mL adicionaram-se 4 g de MWCNTs originais e 300 mL de uma solução de ácido nítrico com uma concentração de 7 M. Montou-se a instalação apropriada, colocou-se o balão com o ácido num banho de óleo a 130 ºC e deixou-se o sistema em refluxo durante 3 h. De seguida procedeu-se à lavagem dos nanotubos com água destilada, para neutralizar a amostra. Salienta-se que foram realizados vários ensaios, tendo-se utilizado, para todos eles, uma razão m_{MWCNTs}:V_{HNO_3} de 2 g : 150 mL. A amostra obtida por meio deste tratamento foi designada MWCNT-HNO3 (A2).

3.1.2 Oxidação com ácido nítrico 7 M seguida de tratamento térmico em N_2

Depois do tratamento anterior, colocaram-se cerca de 3g da amostra A2 num reactor tubular de sílica que foi instalado num forno. Fez-se passar N_2 com um caudal de 100 $Ncm^3.min^{-1}$ e aqueceu-se a amostra até 400 ºC, com uma velocidade de aquecimento de 5 $ºC.min^{-1}$. A amostra permaneceu na mesma atmosfera a esta temperatura durante 1 h e ao fim deste tempo deixou-se arrefecer. A amostra obtida através deste tratamento foi designada MWCNT-HNO3-N2 (A3).

3.1.3 Tratamento com 5 % de O_2 em N_2

Colocou-se num forno, um reactor tubular de sílica contendo uma amostra com cerca de 3 g de MWCNTs originais (A1). Aqueceu-se a amostra a 10 $ºC.min^{-1}$ até 500 ºC, fazendo passar apenas N_2 com um caudal de 75 $Ncm^3.min^{-1}$. Atingidos os 500 ºC, deixou-se estabilizar a temperatura durante cerca de 10 min e depois, juntamente com o N_2, fez-se passar 5% de O_2, adicionando à corrente de N_2 um caudal de ar de 25 $Ncm^3.min^{-1}$. Ao fim de 3 h deixou-se

arrefecer a amostra em atmosfera inerte. A amostra obtida por esta oxidação foi designada MWCNT-O2 (A4).

3.2 Caracterização dos MWCNTs

As amostras dos MWCNTs (original e modificadas) foram caracterizadas recorrendo aos recursos disponibilizados pelo Laboratório de Catálise de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. As técnicas de caracterização utilizadas encontram-se enumeradas e descritas sucintamente nas secções seguintes.

3.2.1 Caracterização textural - Adsorção de N_2 a 77 K

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K foram determinadas num aparelho Quantachrome NOVA 4200e. Na análise das isotérmicas foi calculada a área específica dos materiais por aplicação do método B.E.T. (S_{BET}).

3.2.2 pH no ponto de carga nula (pH_{PZC})

Colocou-se 20 mL de uma solução de NaCl 0,01 M em matrazes rolhados de 100 mL, à temperatura ambiente. Em cada frasco ajustou-se o pH da solução entre 2 e 10 (dependendo da amostra) adicionando soluções de HCl ou NaOH de 0,1 M. Adicionou-se 0,050 g de uma amostra de MWCNTs a cada matraz e deixou-se em agitação durante 24 h, à temperatura ambiente, tendo-se assumido que ao fim deste tempo o sistema já estava em equilíbrio. Note-se que se efectuou para cada pH um ensaio em branco (sem amostra de nanotubos) para contabilizar a variação de pH devido ao CO_2 do ar. Mediu-se o pH final das soluções e dos ensaios em branco e de seguida representou-se graficamente o pH_{final} vs $pH_{inicial}$. Do cruzamento desta curva com a linha $pH_{inicial} = pH_{final}$ obteve-se o pH no ponto de carga nula. O procedimento foi repetido para todas as amostras de nanotubos. A leitura do pH foi efectuada num medidor de pH da HANNA Instruments.

3.2.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Colocou-se 10 mg de amostra num reactor tubular de sílica, em forma de U, que foi introduzido num forno eléctrico da unidade de caracterização AMI-200, da Altamira Instruments. Fez-se passar o gás de arraste (hélio) no reactor, a um caudal 25 $Ncm^3.min^{-1}$ durante 1 h, de modo a remover o ar e a humidade existentes. Aqueceu-se a amostra até 1100ºC com uma velocidade de aquecimento de 5 $ºC.min^{-1}$. A temperatura foi controlada por meio de um termopar no interior do reactor. Através do espectrómetro de massa Dymaxion, da Ametek Process Instruments, monitorizaram-se as quantidades de CO (sinal 28) e CO_2 (sinal 44) resultantes da decomposição dos grupos superficiais das amostras de nanotubos de carbono.

Foram também monitorizados, para todas as amostras, os sinais de massa m/z=2 (H_2), m/z= 16 (O) e m/z=18 (H_2O). A aquisição de dados foi efectuada no software denominado *Dycor*.

3.2.4 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) por termogravimetria

Os ensaios de TPO foram realizados num sistema de termoanálise Mettler TA-4000. Pesaram-se cerca de 10 mg de amostra numa microbalança Mettler M3. De seguida, foi efectuada uma rampa de aquecimento de 5 ºC.min^{-1} desde a temperatura ambiente até 800 ºC, fazendo passar ar com um caudal de 200 $Ncm^3.min^{-1}$. Durante o ensaio os dados relativos à perda de massa e à derivada da massa em ordem ao tempo foram registados e gravados num sistema de aquisição de dados Mettler TA-72 2/5.

3.3 Incorporação dos MWCNTs nos substratos têxteis – Simulação do tingimento

Nesta fase do trabalho, realizada no CITEVE, os nanomateriais foram incorporados em dois substratos têxteis: tecido de algodão e tecido de poliéster. A incorporação foi realizada através do processo habitual de tingimento no material têxtil (antes da confecção), tendo-se substituído os corantes por dispersões de nanotubos em água.

O tingimento no material têxtil (antes da confecção) é o mais económico e por consequência é o mais utilizado sempre que possível [35]. Para tingir o material têxtil, pode-se optar pelo processo de esgotamento (descontínuos) ou pelo processo de impregnação (semi-contínuos ou contínuos) [27]. Os tingimentos foram todos efectuados pelo processo de esgotamento, no qual o material têxtil é imerso no banho e garante-se a sua permanência em movimento, durante um determinado tempo e temperatura, até se efectuar o denominado esgotamento do banho [35]. Desta forma, no instante inicial do tingimento o corante no banho é 100 % e na fibra 0%, pretendendo-se obter no final 100% de corante na fibra e o 0 % de corante no banho [27].

Neste processo de tingimento, a concentração do corante é dada em função da massa do material têxtil e não em função do volume do banho, o que significa que a percentagem de nanotubos de carbono adicionados, no lugar dos corantes, é referente à massa do substrato têxtil.

Além dos MWCNTs funcionalizados e caracterizados anteriormente, foram também incorporados nos substratos têxteis outras duas amostras de MWCNTs, que se descrevem a seguir. Na Tabela 2 estão registados os materiais incorporados em cada substrato têxtil (algodão e poliéster) e qual a preparação desses materiais.

Os nanotubos de carbono designados por APTES@MWCNT-HNO_3-N_2 (A5) e APTES@MWCNT-O_2 (A6), depois de terem sofrido os processos de tratamento anteriormente descritos, foram funcionalizados com 3-aminotrietoxissilano (APTES) no REQUIMTE, Departamento de Química da

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, como descrito na literatura [36] e foram gentilmente cedidos pela Professora Doutora Ana Cristina Freire.

Tendo em atenção a posterior caracterização das amostras têxteis através de diversas técnicas, decidiu-se que cada provete deveria medir aproximadamente 10×20 cm^2, resultando provetes de poliéster com 1,5 g e de algodão com 2,5 g. Definiu-se que a relação de banho seria de 1:20, ou seja, que por cada grama de tecido se teria 20 mL de banho. Então, nos ensaios em substrato de poliéster o volume de banho foi 30 mL, enquanto no substrato de algodão foi 50 mL. No entanto, no caso da incorporação das amostras de MWCNTs A5 e A6, devido à pouca quantidade de amostra existente, reduziu-se a massa de substrato têxtil para metade. Assim, como estas amostras apenas foram incorporadas no tecido de algodão, para estes ensaios utilizou-se 1,25 g de tecido e 25 mL de volume de banho.

Tabela 2 – Nanomateriais incorporados nos substratos têxteis

	Amostra	Preparação	Algodão	Poliéster
A1	MWCNT-Original	MWCNT sem nenhum tratamento	✓	✓
A2	MWCNT-HNO_3	MWCNT oxidado com ácido nítrico a 7 M, durante 3 h a 130 ºC	✓	✓
A3	MWCNT-HNO_3-N_2	MWCNT-HNO_3 + Tratamento com N_2 a 400 ºC durante 1h	✓	✓
A4	MWCNT-O_2	Tratamento com 5 % de O_2 em N_2 a 500 ºC durante 3 h	✓	✓
A5	APTS@MWCNT-HNO_3-N_2	MWCNT-HNO_3N_2 + Tratamento [36]	✓	✘
A6	APTS@MWCNT-O_2	MWCNT-O_2 + Tratamento [36]	✓	✘

Imediatamente antes dos ensaios de tingimento, os MWCNTs foram dispersos em água, recorrendo a um banho de ultra-sons BIOBLOCK SCIENTIFIC 87672, durante 15 minutos. Seguidamente simularam-se as condições de tingimento pelo método de esgotamento, utilizando a referida dispersão em substituição dos corantes.

Os nanotubos de carbono foram pesados numa microbalança STARTORIUS MC215 e os tecidos numa balança analítica STARTORIUS.

Para a realização dos ensaios de tingimento por esgotamento foi utilizada a máquina de Mathis Labmat BFA, da W Mathis AG. A secagem das amostras têxteis foi realizada no vaporizador-secador da mesma marca, durante 12 minutos a 100ºC.

Para incorporar os MWCNTs no substrato de algodão adoptou-se o procedimento tradicional de tingimento com corantes reactivos, que se encontra esquematizado na Figura B.1 do Anexo

B.1 (Processo I). Neste trabalho, onde se substituiu o corante pelos MWCNTs, espera-se que os produtos auxiliares utilizados, actuem da mesma maneira. No entanto, na incorporação das amostras de MWCNTs funcionalizadas com APTES (A5 e A6) e das mesmas sem esta funcionalização (A3 e A4), além do processo de tingimento mencionado, testou-se também o processo indicado na Figura B.2 do Anexo B.1 (Processo II). Este processo difere do anterior por ser realizado a 130ºC em vez de 60ºC e por não se utilizar nenhum dos produtos auxiliares. Nos ensaios realizados nas fibras de algodão variaram-se alguns parâmetros como a adição do igualizador de algodão, a realização da lavagem com ácido acético, a percentagem de massa de nanotubos de carbono adicionada aos tecidos, o tipo de amostra e a temperatura do patamar de tingimento. Na Tabela 3 encontram-se registados os ensaios realizados no tecido de algodão, os parâmetros variados e a designação de cada amostra têxtil.

Tabela 3 - Ensaios realizados no tecido de algodão

	Amostra Têxtil	Amostra de MWCNT	Igualizador	pH	Restantes Auxiliares	% massa MWCNTs	$T_{patamar}$ (ºC)	Processo seguido
A	Branco	Sem sofrer processo de tingimento						
B	c/ ig s/ pH	A1	✓	✗	✓	0,4	60	I
C	c/ ig c/ pH ≡ Orig 0,4%	A1	✓	✓	✓	0,4	60	I
D	s/ ig s/ pH	A1	✗	✗	✓	0,4	60	I
E	s/ ig c/ pH	A1	✗	✓	✓	0,4	60	I
F	Orig 1%	A1	✓	✓	✓	1,0	60	I
G	Orig 2%	A1	✓	✓	✓	2,0	60	I
H	Orig 4%	A1	✓	✓	✓	4,0	60	I
I	HNO3	A2	✓	✓	✓	1,0	60	I
J	HNO3 N2	A3	✓	✓	✓	1,0	60	I
K	O2	A4	✓	✓	✓	1,0	60	I
L	Orig 30ºC	A1	✓	✓	✓	1,0	30	I
M	Orig 90ºC	A1	✓	✓	✓	1,0	90	I
N	APTS@HNO3-N2	A5	✓	✓	✓	1,0	60	I
O	APTS@O2	A6	✓	✓	✓	1,0	60	I
P	APTS@HNO3-N2 130ºC	A5	✗	✗	✗	1,0	130	II
Q	APTS@O2 130ºC	A6	✗	✗	✗	1,0	130	II
R	HNO3N2 130ºC	A3	✗	✗	✗	1,0	130	II
S	O2 130ºC	A4	✗	✗	✗	1,0	130	II
T	Controlo - s/ MWCNT c/ ig c/ pH	-	✓	✓	✓	1,0	60	I

Na incorporação dos MWCNTs no substrato de poliéster, seguiu-se o protocolo habitual de tingimento com corantes dispersos (130ºC e produtos auxiliares), que está indicado na Figura B.3 do Anexo B.2. Neste trabalho espera-se que o comportamento dos MWCNTs seja idêntico ao dos

corantes dispersos. Nos ensaios realizados nas fibras de poliéster variaram-se alguns parâmetros, tais como, a adição ou não do igualizador, a percentagem de massa de nanotubos de carbono adicionada aos tecidos, o tipo de amostra e a adição de dispersantes na etapa de dispersão dos MWCNTs anterior ao tingimento. Também foram realizados tingimentos sem nanotubos (provetes controlo), variando apenas a presença de igualizador do poliéster e de dispersantes, de forma a discutir eventuais influências destas substâncias nas propriedades dos têxteis. Na Tabela 4 encontram-se registados os ensaios realizados no tecido de poliéster, os parâmetros variados e a designação de cada amostra têxtil.

Tabela 4 - Ensaios realizados no tecido de poliéster

	Amostra Têxtil	Amostra de MWCNT	Dispersante	% massa MWCNTs
A	Branco	Sem sofrer processo de tingimento		
B	Orig 0,4%	A1	AVOLAN IS ®	0,4
C	Orig 1%	A1	AVOLAN IS ®	1,0
D	Orig 2%	A1	AVOLAN IS ®	2,0
E	Orig 4%	A1	AVOLAN IS ®	4,0
F	HNO3	A2	AVOLAN IS ®	1,0
G	HNO3 N2	A3	AVOLAN IS ®	1,0
H	O2	A4	AVOLAN IS ®	1,0
I	Orig s/ ig	A1	✘	1,0
J	HNO3 s/ ig	A2	✘	1,0
K	HNO3 N2 s/ ig	A3	✘	1,0
L	O2 s/ ig	A4	✘	1,0
M	Orig 2% s/ig	A1	✘	2,0
N	Orig 4% s/ig	A1	✘	4,0
O	O2 2% s/ig	A4	✘	2,0
P	O2 4% s/ig	A4	✘	4,0
Q	HNO3 s/ ig 2%	A2	✘	2,0
R	Orig 1% c/ dispA	A1	SOLSPERSE 27000 ®	1,0
S	HNO3 1% c/ dispA	A2	SOLSPERSE 27000 ®	1,0
T	HNO3 N2 1% c/ dispA	A3	SOLSPERSE 27000 ®	1,0
U	O2 1% c/ dispA	A4	SOLSPERSE 27000 ®	1,0
V	HNO3 1% c/ dispB	A2	SOLSPERSE 12000 ®	1,0
W	HNO3 1% c/ dispB em 2x	A2	SOLSPERSE 12000 ®	1,0
X	HNO3 s/ ig (rep)	A2	✘	1,0
Y	O2 s/ ig (rep)	A4	✘	1,0
Z	Controlo - s/ MWCNT s/ ig	✘	✘	✘
AA	Controlo - s/ MWCNT c/ ig	✘	AVOLAN IS ®	✘
AB	Controlo - dispA	✘	SOLSPERSE 27000 ®	✘
AC	Controlo - dispB	✘	SOLSPERSE 12000 ®	✘

No Anexo B (B.1 e B.2) encontram-se os detalhes sobre os procedimentos de tingimento seguidos para o processo de incorporação dos MWCNTs, assim como os dados referentes à massa de cada produto auxiliar utilizado no processo de tingimento dos substratos, por litro de banho.

3.4 Incorporação de MWCNTs nos substratos têxteis – processo de *Coating*

Os nanotubos de carbono referentes à amostra A1 também foram incorporados nos substratos por processo de *coating*, variando-se a espessura e a percentagem mássica de nanotubos adicionada à pasta. O procedimento e as condições seguidas estão descritos com detalhe no Anexo C assim como um registo dos ensaios realizados. Pelo facto de não terem sido obtidos resultados satisfatórios, no mesmo anexo apresentam-se os resultados acompanhados da respectiva discussão.

3.5 Caracterização das amostras têxteis

Após a incorporação dos nanotubos nos substratos de algodão e poliéster, procedeu-se à caracterização das amostras têxteis obtidas na etapa anterior deste trabalho, com o objectivo de avaliar e discutir o efeito dos parâmetros estudados nas propriedades dessas amostras.

3.5.1 Ângulo de contacto

Para realizar os ensaios da medição do ângulo de contacto recorreu-se ao equipamento Contact Angle System OCA, da DataPhysics Instruments, disponibilizado pelo Laboratório Têxtil do CITEVE. A câmara CCD que constitui este equipamento (High Speed Camera HS_3) tem uma resolução de 768×576 pixels e foi definida para uma frequência de imagem de 90 imagens por segundo. Foram efectuadas 6 medições em cada amostra têxtil de dimensão 2×10 cm^2, à temperatura ambiente. Utilizou-se uma seringa Hamilton Microliter com 51 mm de comprimento, 0,26 mm de diâmetro interno e 0,52 mm de diâmetro externo.

3.5.2 Grau de branco

As medições do grau de branco das amostras têxteis foram realizadas no CITEVE, num espectrofotómetro de reflectância Spectraflash SF450, da Datacolor International. Com estas medições pretende-se relacionar o grau de branco com a quantidade de nanotubos incorporada nos substratos.

3.5.3 Condutividade eléctrica ao longo da espessura do tecido (em *bulk*)

A condutividade das amostras têxteis foi medida no Laboratório de Física do CeNTI, num equipamento especializado de teste de materiais termoeléctricos e dieléctricos PREMIER II LC, ligado a um computador com um programa de controlo, aquisição e tratamento de dados denominado de *Vision*.

3.5.4 Solidez à lavagem

Para a realização dos ensaios de solidez à lavagem seguiu-se a Norma Portuguesa EN ISO 105-C06 [37]. A incorporação dos nanotubos de carbono nos tecidos foi avaliada através da diferença do grau de branco na amostra têxtil antes e depois da lavagem. Além desta técnica, depois da lavagem, também se repetiu a medição do ângulo de contacto, nas amostras que se considerou que seriam mais interessantes. Salienta-se que nestas técnicas de caracterização, quer antes ou depois da lavagem, as medições foram realizadas no provete de 20x100 mm^2.

3.5.5 Retardância à chama

Os ensaios de retardância à chama foram realizados pelos técnicos especializados do CITEVE, segundo a norma ISO 3795:1989 [38], em seis amostras têxteis (três de algodão e três de poliéster). O tamanho das amostras submetidas a estes ensaios foi 10×11 cm^2. Apesar da norma seguida ser direccionada para a avaliação da retardância à chama em têxteis para automóveis, camiões e máquinas agrícolas e florestais, é a única norma aplicável a amostras do tamanho referido.

3.5.6 Microscopia Óptica (MO)

As imagens de microscopia óptica das amostras têxteis foram obtidas no CeNTI, por meio de um microscópio óptico Leica DM2500 M com uma câmara digital Leica DFC 420 e foram processadas no *software* Leica Application Suite v. 3.1.0. Foram utilizadas as ampliações de 150x, 750x e 1500x.

3.5.7 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

As imagens de SEM foram obtidas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num microscópio FEI QUANTA 400, sob vácuo. De forma a melhorar a qualidade da imagem obtida, as pequenas porções das amostras têxteis seleccionadas para esta análise foram previamente revestidas com ouro, usando um equipamento JEOL JFC 1100. As imagens foram obtidas com quatro ampliações diferentes: 250x, 1500x, 50000x e 100000x.

No Anexo D apresentam-se as especificações dos gases e das substâncias utilizadas nas diversas etapas deste trabalho, bem como as características dos substratos têxteis. Os detalhes de algumas técnicas descritas anteriormente podem ser consultados no Anexo E (adsorção de N_2 a 77 K, ângulo de contacto, grau de branco, condutividade eléctrica e solidez à lavagem).

4 Discussão dos Resultados

4.1 Preparação e caracterização dos MWCNTs

Através da funcionalização dos MWCNTs, referida anteriormente, preparam-se amostras de nanotubos de carbono com diferentes propriedades de química superficial. A oxidação com ácido nítrico foi realizada com o objectivo de introduzir predominantemente grupos ácidos, enquanto o posterior tratamento térmico em atmosfera inerte, sofrido por uma parte da amostra anterior, teve a finalidade de remover os grupos ácidos carboxílicos introduzidos entretanto na amostra. A partir do tratamento térmico com 5% de O_2 em N_2 pretendeu-se introduzir sobretudo grupos básicos e neutros. A posterior caracterização dos materiais referidos é essencial para confirmar se foram atingidos os objectivos da funcionalização, pelo que os materiais foram caracterizados química e texturalmente por um conjunto de técnicas analíticas já referidas na secção 3.2 e que serão discutidas de seguida.

4.1.1 Caracterização textural - Adsorção de N_2 a 77 K

Esta é a técnica de caracterização textural mais utilizada para a determinação da área superficial de um material sólido e para a caracterização da sua estrutura porosa.

Apresentam-se na Figura 7 as isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K das várias amostras de MWCNTs preparadas e na Tabela 5 as respectivas áreas superficiais específicas calculadas pelo método B.E.T. (S_{BET}).

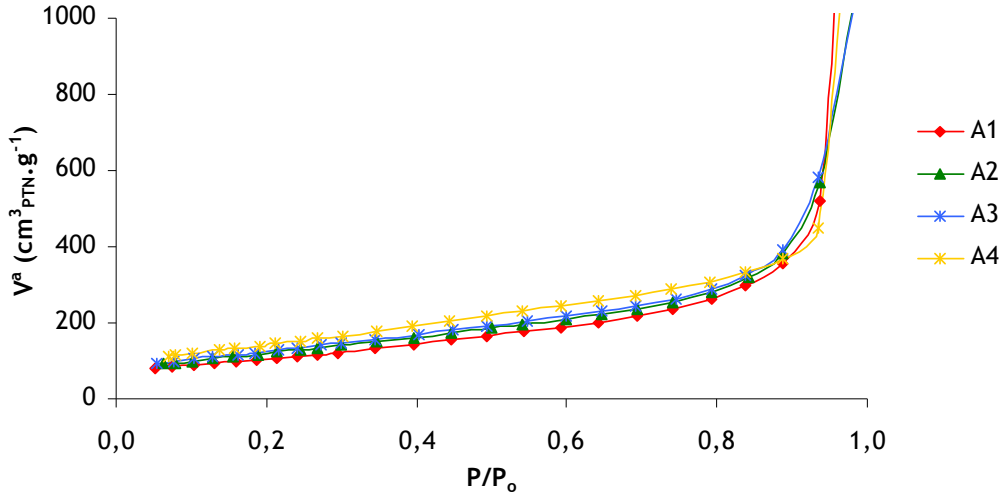


Figura 7 -Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K para as várias amostras de MWCNTs.

Por observação da figura anterior verifica-se que todas as isotérmicas são semelhantes entre si, do tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC [39]. As isotérmicas deste tipo são características da adsorção em multicamadas e, portanto, podem ocorrer em sólidos não porosos, macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação [40]. Os materiais em estudo, MWCNTs, são sólidos não porosos e, neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa do material.

Tabela 5 - Propriedades texturais das amostras de MWCNTs

	Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
A1	MWCNT-Original	379
A2	MWCNT-HNO_3	439
A3	MWCNT-HNO_3-N_2	458
A4	MWCNT-O_2	520

Através da análise da Tabela 5, é possível verificar que as modificações da química superficial dos MWCNTs, introduzidas pelos tratamentos de oxidação, conduzem a um aumento na área superficial específica. Este facto é devido à quebra das extremidades dos nanotubos e de aberturas nas paredes laterais quando sofrem processos de oxidação. A amostra A4 apresenta a maior área superficial o que sugere que sofreu o tratamento de oxidação mais forte.

Salienta-se que no Anexo F.1 podem ser consultadas algumas considerações sobre esta técnica, acompanhado de um exemplo de cálculo.

4.1.2 pH no ponto de carga nula (pH_{PZC})

Procedeu-se à determinação do pH_{PZC} para avaliar o carácter ácido-base das amostras. Os resultados obtidos nestes ensaios estão representados graficamente na Figura F.2 do Anexo F.2 e os valores de pH_{PZC} encontram-se na Tabela 6.

Nesta técnica as amostras estão em contacto 24 h com soluções de diferentes pH, ocorrendo transferência de protões durante este período de tempo. Considerou-se que ao fim de 24 horas o sistema atingiu o equilíbrio. Desta forma, quando a amostra tem pH menor que o da solução na qual foi mergulhada, a amostra transfere protões H^+ para a solução, acidificando-a, até se atingir o equilíbrio, pelo que a solução apresentará $pH_{inicial} > pH_{final}$. Se o pH da amostra for mais alto que o da solução, esta transfere protões H^+ para a amostra até se atingir o equilíbrio e pH final será superior ao pH inicial. Quando a amostra e a solução têm o mesmo pH, não há transferência de protões, já que o sistema está em equilíbrio, e por consequência, o pH medido inicialmente será igual ao pH final, medido após as 24h. Portanto, o pH no ponto de carga nula obtém-se pelo cruzamento da curva experimental com a linha correspondente a $pH_{inicial} = pH_{final}$.

Através da Tabela 6 verifica-se que a amostra que apresenta pH mais elevado é a original (A1), com pH próximo do neutro, enquanto a amostra mais ácida é a A2. A amostra A3 tem um pH ligeiramente superior ao da A2, uma vez que o tratamento em atmosfera inerte removeu os grupos ácidos carboxílicos. O tratamento dos MWCNTs com ar conduziu à introdução preferencial de grupos com características neutras/básicas, uma vez que A4 apresenta um pH significativamente superior a A2 e A3. Os resultados obtidos com esta técnica estão em conformidade com os previstos pela técnica de TPD, como se verá de seguida.

4.1.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Nos ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD), os grupos funcionais oxigenados à superfície do material de carbono decompõem-se, a diferentes temperaturas, em CO e/ou CO_2, o que permite a caracterização destes grupos funcionais. Os picos de CO_2 resultam, principalmente, da decomposição dos ácidos carboxílicos a baixas temperaturas e/ou das lactonas a temperaturas mais altas. Os anidridos carboxílicos originam CO e CO_2 a temperaturas intermédias, enquanto os fenóis e carbonilos/quinonas originam CO a temperaturas mais elevadas [41]. Na Figura F.3 do Anexo F.3 é possível observar quais os grupos funcionais que libertam CO e/ou CO_2 durante a sua decomposição e a respectiva gama de temperaturas. No entanto, na literatura há alguma discordância quanto às temperaturas dos picos de TPD de cada grupo funcional, já que a temperatura desses picos pode ser afectada pela textura do material, a velocidade de aquecimento, a configuração do sistema experimental utilizado e os grupos presentes na superfície do material [42].

Por análise dos espectros obtidos por TPD, representados na Figura 8, verifica-se que a amostra original (A1) praticamente não tem grupos oxigenados à superfície e que os tratamentos oxidativos conduziram a um aumento dos picos de CO e CO_2, ou seja, à introdução de uma quantidade significativa de grupos oxigenados à superfície dos nanotubos. No espectro de CO_2, o pico acentuado que se observa a cerca de 300 ºC, na curva que representa o tratamento com ácido nítrico (A2), deve-se à decomposição dos ácidos carboxílicos existentes na superfície dos nanotubos de carbono. Além destes grupos é possível constatar, através dos espectros representados, que também estão presentes anidridos, lactonas, fenóis e carbonilos/quinonas.

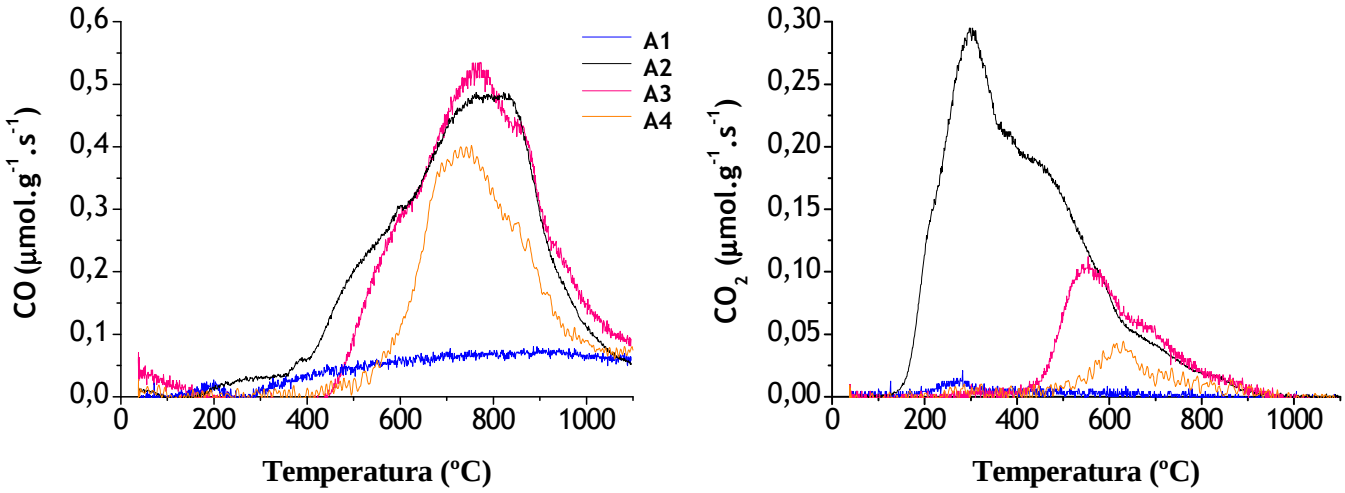


Figura 8 - Espectros de TPD relativos ao CO_2 (a) e CO (b) libertados nas amostras de nanotubos de carbono.

Através do espectro referente à amostra MWCNT-HNO3-N2 (A3) verifica-se que, tal como esperado, o tratamento em atmosfera inerte a 400ºC removeu principalmente os ácidos carboxílicos e alguns anidridos introduzidos durante a oxidação com ácido nítrico. Em relação ao

tratamento térmico em ar, confirma-se que foram introduzidos sobretudo grupos básicos/neutros, na medida em que a libertação do CO_2 registada (decomposição dos anidridos e lactonas) é muito inferior à do CO (sobretudo decomposição dos fenóis e carbonilos/quinonas).

No espectro do CO as curvas das amostras a altas temperaturas não encontram o eixo das abcissas, o que leva a assumir que ainda existem grupos oxigenados à superfície dos nanotubos que se decompõem a temperaturas superiores a 1100 ºC.

As quantidades de CO e CO_2 libertadas durante a decomposição dos grupos oxigenados por TPD por grama de amostra foram obtidas através da integração das áreas dos espectros de TPD, recorrendo ao programa *Origin Pro 7.5* e encontram-se registadas na Tabela 6. A razão entre as quantidades de CO e CO_2 libertadas, calculada para cada amostra e também apresentada nesta tabela, permite ter uma noção da acidez das amostras, pois razões baixas indicam amostras ácidas e o inverso amostras básicas. Também foi calculada a percentagem de oxigénio presente nos grupos oxigenados à superfície dos nanotubos de carbono, assumindo que todo o oxigénio é libertado sob a forma de CO e CO_2. A consideração efectuada é perfeitamente aceitável, uma vez que nos espectros de TPD praticamente não existe libertação da água (sinal 18).

Através dos dados da tabela, pode-se verificar que existem mais grupos oxigenados que se libertam sob a forma de CO do que sob a forma de CO_2. Tal como era esperado, a amostra que liberta mais grupos oxigenados ácidos é a amostra tratada com ácido nítrico e a que tem mais grupos básicos/neutros é a amostra que sofreu tratamento térmico com ar. A amostra que apresenta a razão CO/CO_2 mais baixa é a tratada com ácido nítrico, dado que a quantidade de CO_2 resultante da decomposição de grupos ácidos é bastante elevada, indicando que será a amostra mais ácida. A amostra que apresenta maior pH_{PZC} é a amostra original, o que está de acordo com a maior razão CO/ CO_2 observada para este material. Esta amostra praticamente não tem grupos oxigenados, sendo a quantidade de oxigénio presente visivelmente menor do que nas amostras funcionalizadas. Em contrapartida, a amostra que tem maior percentagem mássica em oxigénio é a tratada com ácido nítrico, pois é a que apresenta maior quantidade de grupos oxigenados superficiais.

Tabela 6 – Resultados obtidos através da integração das áreas nos espectros de TPD

Amostra	CO_2 ($\mu mol.g^{-1}$)	CO ($\mu mol.g^{-1}$)	CO/CO_2	% m_O	pH_{PZC}
A1 MWCNT-Original	25	478	19	0,85	7,0
A2 MWCNT-HNO_3	1004	2214	2,2	6,8	3,0
A3 MWCNT-HNO_3-N_2	232	2154	9,3	4,2	3,8
A4 MWCNT-O_2	91	1339	15	2,5	5,2

4.1.4 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) por termogravimetria (TG)

Foram realizados ensaios de TPO por TG com o objectivo de obter informação sobre a qualidade dos nanotubos de cada amostra, ou seja, a presença de impurezas e reactividade em ar. Os resultados obtidos por esta técnica encontram-se no Anexo F.4.

Em síntese, os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização efectuadas demonstram que a amostra A2 evidencia um carácter fortemente ácido, devido ao tratamento de oxidação que introduziu muitos grupos ácidos carboxílicos na superfície, enquanto a amostra original (A1) é a que apresenta as características mais básicas. Conclui-se que na amostra A3 foram removidos os grupos ácidos carboxílicos, tal como era pretendido e na amostra A4 foram introduzidos sobretudo grupos com carácter neutro/básico. Foram detectadas diferenças nas propriedades texturais dos MWCNTs, que são justificadas pela diferente intensidade dos processos de oxidação que as amostras sofreram na sua preparação.

4.2 Preparação e caracterização das amostras têxteis com MWCNTs

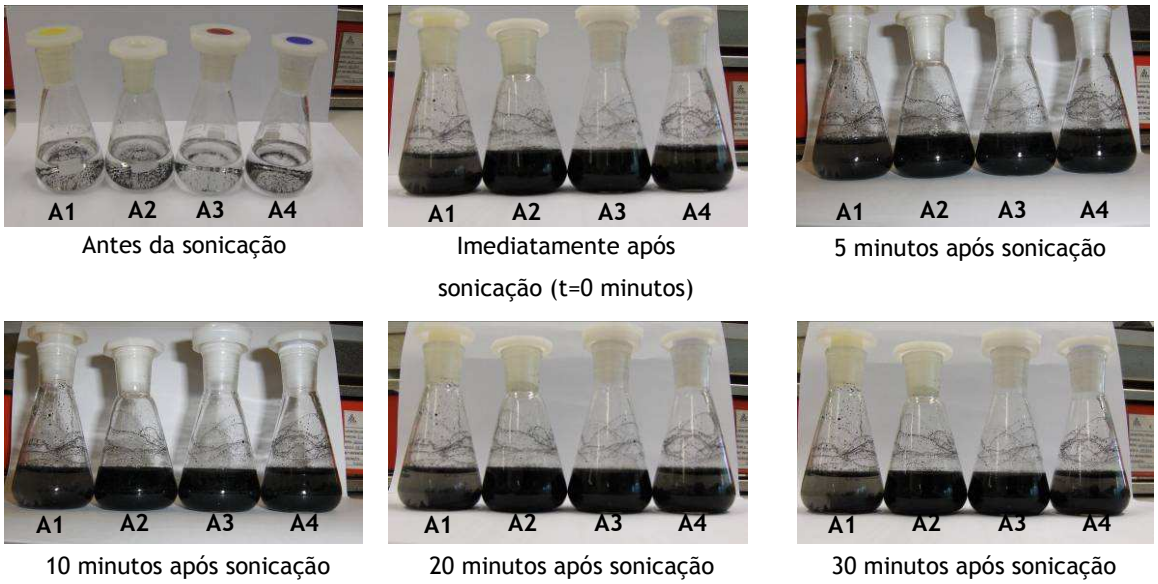
Através da incorporação de MWCNTs nos substratos têxteis de algodão e poliéster, pretendeu-se conferir-lhes outras funcionalidades como a hidrofobicidade, a retardância à chama, ou até a condutividade. Estas propriedades foram avaliadas por meio das técnicas de caracterização descritas na secção 3.5. Nesse sentido, foi estudado o comportamento das amostras têxteis perante a variação de alguns parâmetros, nomeadamente a percentagem e o tipo de MWCNTs.

4.2.1 Incorporação e lavagem

Uma boa dispersão dos nanotubos no banho de tingimento é fundamental para obter uma dispersão uniforme destes nos substratos têxteis. Por este motivo, imediatamente antes de serem adicionados a este banho, os MWCNTs foram dispersos em água, por meio de um banho de ultra-sons. Após este processo, verificou-se que a qualidade da dispersão varia consoante a amostra de MWCNTs utilizada, tal como se pode observar na Figura 9. Nesta figura é notória a fraca dispersão da amostra original uma vez que, imediatamente depois do ultra-sons, consegue-se distinguir as fases líquida e sólida. Tal observação deve-se ao facto da amostra original (A1) praticamente não apresentar grupos superficiais que possibilitem a existência de forças intermoleculares com a água como as pontes de hidrogénio.

Na mesma figura, é possível observar ainda que, 20 minutos depois de sair do banho de ultra-sons, a amostra original (A1) já se encontra sedimentada e parte da amostra tratada com ar (A4) também sedimentou. Já as amostras A2 e A3 continuam dispersas na água, mesmo 30 minutos depois do banho de ultra-sons, pois têm grupos funcionais que permitem o

estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio com a água, devido ao facto de serem as amostras mais polares.



Antes da sonicação | Imediatamente após sonicação (t=0 minutos) | 5 minutos após sonicação

10 minutos após sonicação | 20 minutos após sonicação | 30 minutos após sonicação

Figura 9 – Evolução da dispersão das amostras de MWCNTs A1, A2, A3 e A4 após sonicação.

Através da Figura 10, observa-se que as amostras de MWCNTs funcionalizadas com APTES continuam dispersas na água 30 minutos depois da sonicação, não se notando diferença da dispersão obtida imediatamente a seguir ao banho de ultra-sons.



Imediatamente após sonicação | 5 minutos após sonicação | 10 minutos após sonicação | 20 minutos após sonicação | 30 minutos após sonicação

Figura 10 – Evolução da dispersão das amostras de MWCNTs A5 e A6 após sonicação.

Ao estudar o efeito dos diferentes parâmetros, procurou-se utilizar sempre que possível os MWCNT-original (A1), pois não requerem tratamento e ficam mais económicos.

A avaliação da dispersão dos MWCNTs nos substratos têxteis foi realizada com base na observação visual das amostras têxteis obtidas, que podem ser observadas através da respectiva fotografia apresentada no Anexo G.

Por visualização do anexo referido, verifica-se que independentemente da amostra de MWCNT utilizada, se formaram aglomerados de nanotubos tanto na superfície do tecido de

algodão, como no de poliéster, conduzindo à heterogeneidade da superfície das amostras têxteis tratadas.

Com o intuito de avaliar a imobilização dos MWCNTs nos substratos têxteis, recorreu-se à medição do grau de branco, usando-o como uma escala de avaliação de branqueamento, de forma a relacionar a quantidade de nanotubos incorporada nos substratos com o grau de branco medido. Desta forma, quanto mais baixo é este valor, maior será a quantidade de MWCNTs incorporados (*loading*). Salienta-se que, devido à heterogeneidade das amostras têxteis, a porção de amostra na qual é realizada a medição poderá não ser representativa da amostra têxtil e por consequência, há um erro associado às medições. Para minimizar este erro seria necessário efectuar um número elevado de medições em diferentes pontos de cada amostra e posterior tratamento estatístico.

Também foram realizados ensaios de TPO por TG de algumas amostras têxteis, com o mesmo objectivo, mas constatou-se que o equipamento não tem sensibilidade para detectar valores de variação de massa tão pequenos, tal como pode ser observado na Figura I.1 do Anexo I. Ainda se testou a determinação da quantidade de MWCNTs incorporados nos substratos por diferença mássica, ou seja, determinando a massa de nanotubos que ficaram no banho, através da filtração e secagem, mas os resultados apresentaram erros elevados devido à contaminação do banho com fibras que se dissociaram e com produtos auxiliares.

Seguidamente discutem-se os resultados obtidos nas medições efectuadas do grau de branco e o aspecto das amostras têxteis resultantes, para cada substrato estudado.

Algodão

Na Tabela H.1 do Anexo H.1 estão registados os valores do grau de branco médio, máximo e mínimo, antes e depois do ensaio de solidez à lavagem, para cada amostra de algodão. Estes resultados encontram-se representados graficamente na Figura 11.

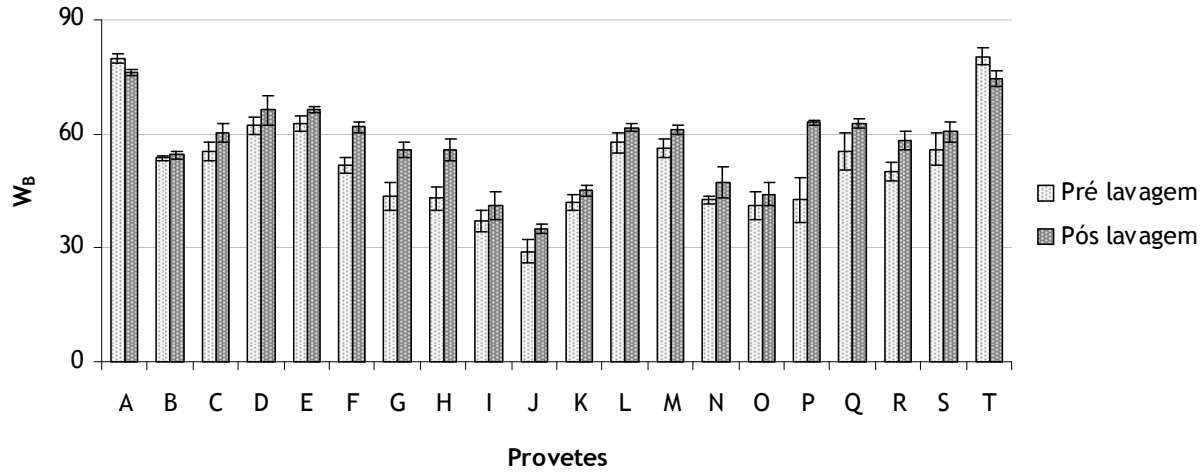


Figura 11- Representação gráfica do grau de branco no tecido de algodão, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 3.

Para incorporar os nanotubos no substrato de algodão, pretendeu-se promover interacções entre os grupos existentes à superfície dos MWCNTs e a celulose, usando o mesmo protocolo utilizado para o tingimento com os corantes reactivos.

Na análise comparativa das diferentes amostras de algodão preparadas, utilizou-se como referência o ensaio de controlo (T), onde o substrato sofreu o mesmo tratamento que as amostras com MWCNTs.

No substrato de algodão, estudou-se primeiro o efeito do uso do igualizador no processo de tingimento e da posterior lavagem com ácido acético (ensaios B, C, D e E). Verificou-se visualmente (ver Anexo G) que o ensaio em que se utilizou igualizador e que sofreu a lavagem posterior com ácido acético (ensaio C) conduziu à dispersão mais uniforme do material na superfície do tecido. Portanto, foram adoptadas estas condições para testar os outros parâmetros.

Por observação da Figura 12, verifica-se que com o aumento da percentagem mássica de MWCNTs no banho de tingimento (ensaios C, F, G e H), o grau de branco médio diminui, tendendo para um patamar entre os 2 e 4 %. Em contrapartida, por visualização das fotografias (ver Anexo G), constata-se que a aglomeração dos MWCNTs na superfície do tecido aumenta. A amostra com 1 % de MWCNTs no banho (ensaio F) apresenta poucos aglomerados em comparação com 2 e 4 % (ensaios G e H), pelo que foi a percentagem mássica escolhida para os restantes ensaios. Depois do ensaio de lavagem, a variação do grau de branco médio aumentou com o aumento do *loading* de MWCNTs indicando uma maior remoção de MWCNTs do substrato. Contudo, os provetes correspondentes a 2 e 4 % de MWCNTs continuaram a apresentar grau de branco inferior aos restantes.

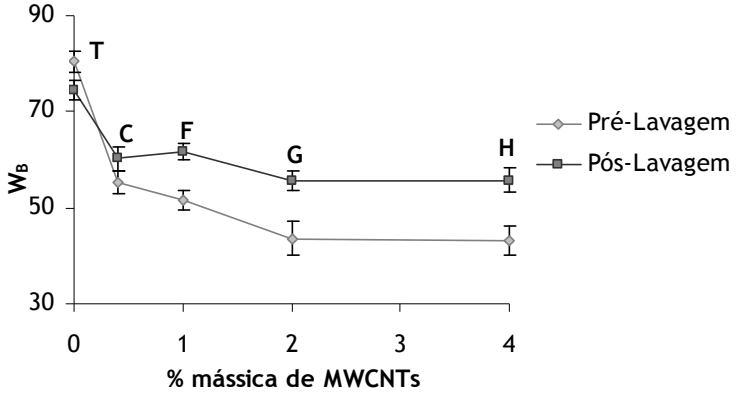


Figura 12 – Variação do grau de branco com a percentagem mássica de MWCNTs, no tecido de algodão.

A temperatura do patamar foi outro parâmetro estudado (ensaios F, L e M), com o intuito de aferir se a temperatura óptima para os corantes reactivos, 60ºC, também seria a que conduziria a melhores resultados com os nanotubos (Figura 13). Verificou-se que o referido acontece, visto que tanto o aumento da temperatura do ensaio para 90ºC (ensaio M) como a diminuição para 30ºC (ensaio L), piorou a dispersão dos MWCNTs na superfície do substrato e

aumentou o grau de branco médio, comparativamente com o ensaio a 60ºC (ensaio F). Estas observações indicam que, nas condições estudadas, 30ºC será insuficiente para promover as ligações desejadas, enquanto 90ºC poderá ser uma temperatura excessiva, na medida em que poderá promover reacções laterais indesejadas. Portanto, das temperaturas estudadas nestas condições, 60ºC é a temperatura que fornecerá a energia óptima para o estabelecimento da interacção entre os grupos superficiais dos materiais e os grupos hidroxilos da cadeia celulósica. A diferença entre o grau de branco antes e depois do ensaio de solidez à lavagem é da mesma ordem de grandeza e pouco significativa.

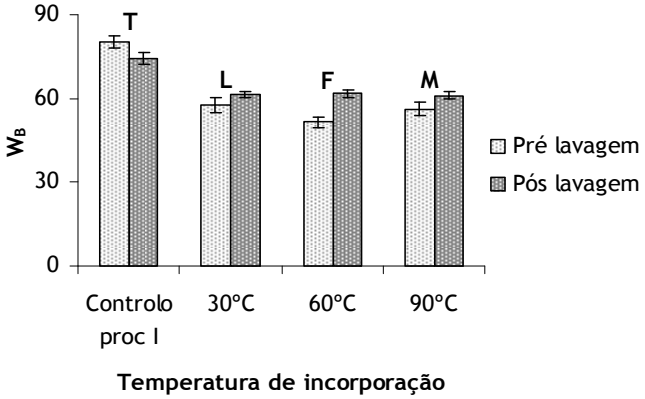


Figura 13 - Variação do grau de branco com a temperatura do patamar de tingimento, no tecido de algodão.

Também foi comparado o efeito das diferentes amostras de MWCNTs preparadas (ensaios F, I, J, K, N e O). As fotografias evidenciam que os nanotubos funcionalizados formaram menos aglomerados na superfície do substrato, sendo notável que ficaram mais escuros (ver Anexo G). Este facto é indicativo de que a funcionalização dos MWCNTs contribuiu para uma dispersão mais homogénea no tecido. Visualmente, as amostras têxteis tratadas com nanotubos funcionalizados com APTES (ensaios N e O) são as mais homogéneas, não se observando macroscopicamente a presença de aglomerados de MWCNTs. Tal observação sugere que os grupos amina primários disponíveis na superfície dos MWCNTs reagirão pontualmente com os grupos hidroxilos da celulose formando uma dispersão mais homogénea. No entanto, a Figura 14 evidencia que é a amostra têxtil com MWCNTs A3 (ensaio J) que apresenta menor grau de branco, indicando que nesta amostra se terá conseguido incorporar uma percentagem maior de MWCNTs (*loading* maior). Apesar dos MWCNTs A2 e A3 terem melhor dispersão em solução aquosa, a amostra A3 é a que origina melhor resultado do grau de branco, porque nesta amostra foram removidos os ácidos carboxílicos que poderão ser um contributo à diminuição da interacção com a celulose, já que como o pH utilizado nos ensaios é maior que o pH_{PZC} das amostras, quer a celulose quer os grupos carboxílicos nos MWCNTs estão carregados negativamente.

Depois da lavagem destes provetes, o grau de branco médio sofreu um pequeno aumento, mantendo a tendência anterior à lavagem. Exceptua-se o provete com MWCNTs A1, em que o aumento sofrido é considerável, o que seria de esperar, visto que a amostra de nanotubos de carbono original é a que apresenta pior dispersão em solução formando, aglomerados na superfície que são mais facilmente removidos com a lavagem.

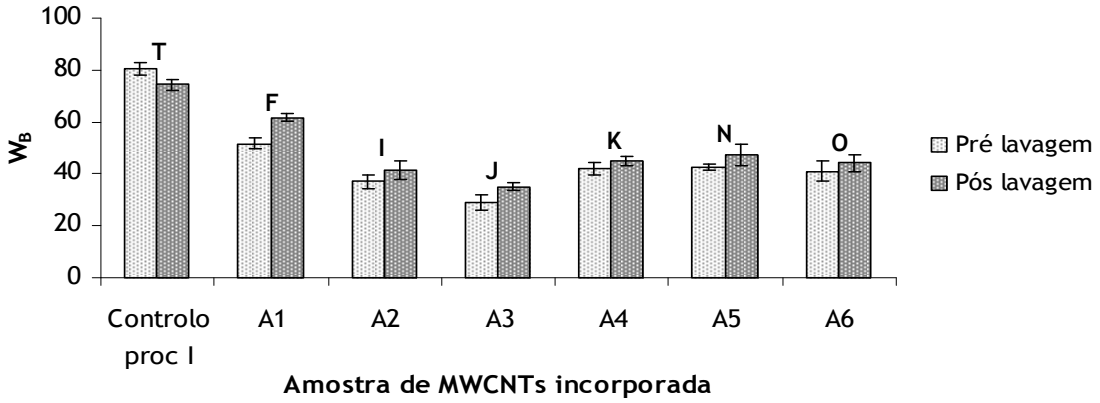


Figura 14 - Variação do grau de branco com a amostra de MWCNTs, no tecido de algodão.

As amostras de MWCNTs funcionalizadas com APTES também foram incorporadas seguindo um outro programa de temperatura (Processo II mencionado na secção 3.3) (ensaios P e Q). Neste processo, foi aumentada significativamente a temperatura do patamar de tingimento, com o objectivo de promover a reacção entre os grupos amina da molécula APTES e os grupos hidroxilos do algodão. Ao contrário do Processo I, não foram adicionados quaisquer auxiliares, dado que se pretendeu estudar apenas o efeito do aumento da energia cedida ao meio reaccional. Para estudar o comportamento das amostras com APTES também se realizaram ensaios com as mesmas amostras de MWCNTs antes da funcionalização com APTES (A3 e A4) (ensaios R e S). Verificou-se que, em todos os ensaios, a dispersão no substrato é má, ocorrendo a formação de muitos aglomerados de MWCNTs. O grau de branco nas amostras P e Q pode ser considerado semelhante ao da amostra têxtil incorporada com os correspondentes MWCNTs sem APTES (ensaios R e S), tendo em conta o erro experimental associado (Figura 15a). Depois de submetidas ao teste da lavagem, as quatro amostras têxteis apresentam valores semelhantes de grau de branco. Este facto parece indicar que, nestas condições, a interacção dos MWCNTs com a celulose é menos intensa e semelhante para todas as amostras, sendo facilmente removidos por lavagem. A partir da Figura 15, por comparação destes quatro ensaios efectuados pelo processo II (ensaios P, Q, R e S) com os análogos realizados pelo Processo I (ensaios J, K, N e O), verifica-se que os provetes obtidos por este último processo são mais escuros e apresentam uma dispersão mais uniforme, pelo que estas observações indicam que o aumento de temperatura (Processo II) favorece as interacções entre os MWCNTs, desfavorecendo a sua dispersão no substrato têxtil. Por outro lado, o facto de não se ter usado produtos auxiliares no Processo II também pode ter contribuído para a menor incorporação dos MWCNTs.

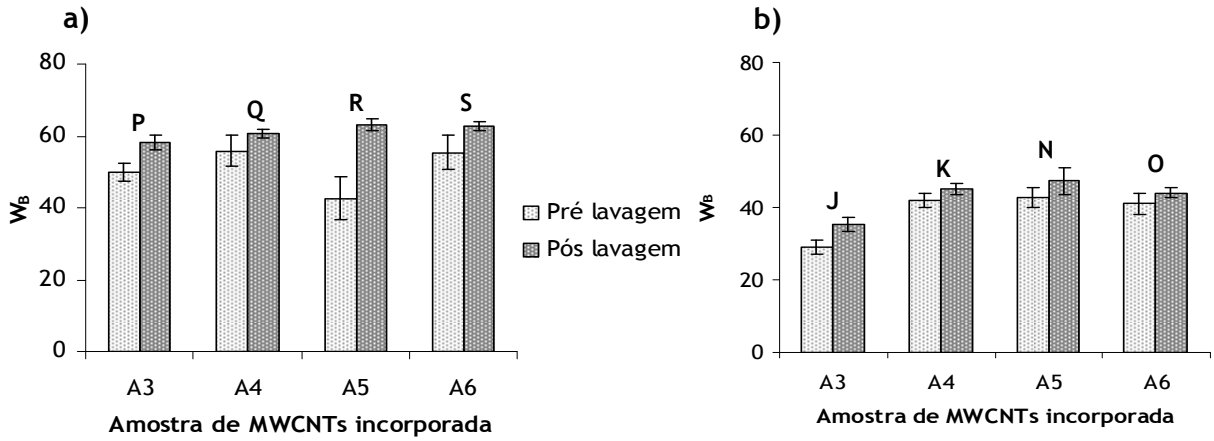


Figura 15 - Variação do grau de branco com a amostra de MWCNTs, no tecido de algodão, através do: a) Processo II; b) Processo I.

Poliéster

Na Tabela H.2 do Anexo H.1 estão registados os valores do grau de branco médio, máximo e mínimo, antes e depois do ensaio de solidez à lavagem, para cada amostra de poliéster. Estes resultados encontram-se representados graficamente na Figura 16.

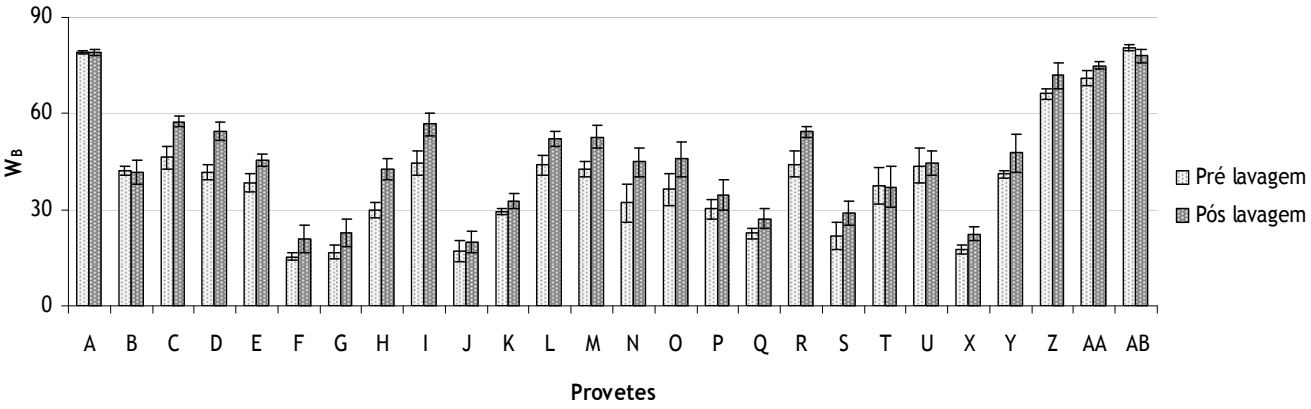


Figura 16 - Representação gráfica do grau de branco no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 4.

Na incorporação dos MWCNTs no substrato de poliéster, pretendeu-se utilizar o inchamento das cadeias de poliéster a temperaturas elevadas, do mesmo modo que se procede no seu tingimento com corantes dispersos.

Através dos provetes controlo (ensaios Z e AA), verifica-se que o processo de tingimento cego (sem MWCNTs) por si só, diminui umas unidades no valor de grau de branco médio, quando comparado com o poliéster sem tratamento (ensaio A). Sem a utilização do igualizador, essa diminuição é pouco mais acentuada. No entanto por simples observação visual destes provetes não é possível fazer esta afirmação (ver Anexo G).

No substrato de poliéster, o primeiro parâmetro estudado foi a percentagem mássica de MWCNTs (ensaios B, C, D e E), utilizando o igualizador do poliéster como produto auxiliar. Verificou-se uma variação significativa do grau de branco relativamente ao provete controlo

(AA). No entanto, a variação do grau de branco não é significativa entre estas amostras, considerando o erro associado, e, em todas elas, se observa a formação de aglomerados de MWCNTs, que foram removidos após a lavagem. A amostra com 1% de MWCNTs (ensaio C) aparenta a dispersão mais uniforme (ver Anexo G), tendo sido a percentagem mássica escolhida para testar os outros parâmetros. Porém, esta é a amostra que apresenta maior grau de branco (Figura 17), o que se pode justificar pelo facto dos aglomerados encontrados nas restantes amostras diminuírem o valor do grau de branco, comprovando que o esta medida não é um bom indicador da dispersão. Por este motivo, o provete E é o que apresenta menor grau de branco, uma vez que o aumento da percentagem mássica favorece a aglomeração entre os nanotubos. No ensaio com 0,4 % de MWCNTs (ensaio B), não foi observada variação no grau de branco antes e depois da lavagem, sugerindo que os MWCNTs estarão incorporados fisicamente entre as cadeias das fibras de poliéster, não saindo no processo de lavagem, uma vez que a temperatura deste processo não é suficiente para promover o inchamento das fibras. Já nas restantes percentagens mássicas testadas, nestas condições, os MWCNTs estão em excesso para esses espaços disponíveis, e por consequência, são removidos na lavagem. Após a lavagem a tendência mantém-se.

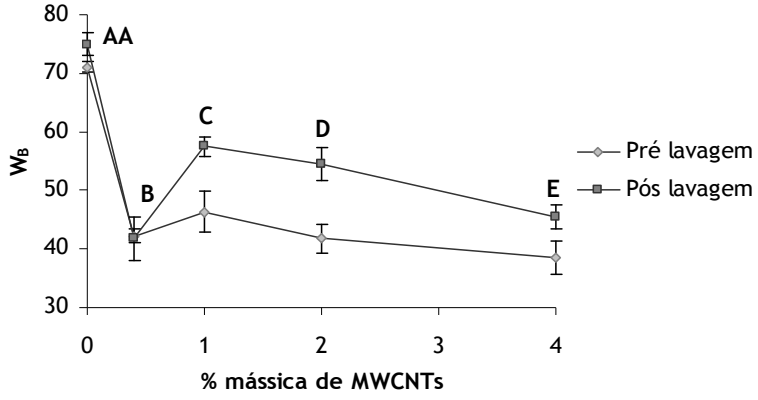


Figura 17 - Variação do grau de branco com a percentagem mássica de MWCNTs, no tecido de poliéster.

Comparando o efeito das diferentes amostras de MWCNTs (ensaios C, F, G e H), na presença de igualizador, observa-se macroscopicamente (ver Anexo G) que o provete incorporado com MWCNTs A2 apresenta uma dispersão bastante homogénea em relação aos restantes e verifica-se que os menores valores de grau de branco foram obtidos para os provetes com A2 e A3 (ensaios F e G), tal como está indicado na Figura 18, sugerindo que a utilização destes MWCNTs terá contribuído para a maior percentagem de material incorporado. Em relação à amostra incorporada com A4 (ensaio H), o grau de branco obtido é claramente inferior ao da amostra incorporada com MWCNTs originais (ensaio C), mas notavelmente superior ao dos provetes incorporados com A2 e A3 (ensaios F e G).

Os resultados obtidos podem ser explicados pelo facto das amostras de MWCNTs A2 e A3 serem as que apresentam melhor dispersão em água, o que leva à existência de maior número

de nanotubos dispersos em solução, disponíveis para serem incorporados nas fibras de poliéster. Embora as amostras A1 e A4 tenham maior afinidade para o poliéster, já que são as amostras mais apolares não se conseguiu uma boa dispersão em água e, por consequência, grande parte dos MWCNTs estão em solução sob a forma de aglomerados, existindo menos nanotubos dispersos disponíveis para serem incorporados nas fibras.

Estudando o efeito da ausência de igualizador na incorporação das diferentes amostras de MWCNTs (ensaios I, J, K e L), visualiza-se, através das fotografias (ver Anexo G), uma dispersão mais homogénea dos MWCNTs no tecido, comparativamente com as mesmas amostras na presença de igualizador (ensaios C, F, G e H). Pelos gráficos representados na Figura 18, constata-se que na ausência do igualizador a tendência do grau de branco mantém-se, pelo que o provete incorporado com A2 continua a ser o mais escuro. No entanto, os provetes incorporados com MWCNTs A1 e A4 sofreram um aumento considerável no grau de branco médio, enquanto no provete incorporado com A3 não houve alteração significativa.

Analogamente com o que se sucede na presença do igualizador, observa-se que a lavagem levou a um aumento pouco significativo do grau de branco médio dos provetes incorporados com as amostras de MWCNTs A2 e A3 (na medida em que se encontra dentro do erro experimental), enquanto nos outros dois provetes verificou-se um aumento considerável. Como os nanotubos se encontram bem dispersos, sua interacção com fibra é maior nestes provetes, e por conseguinte, a lavagem não é suficiente para remover os MWCNTs, removendo apenas os aglomerados.

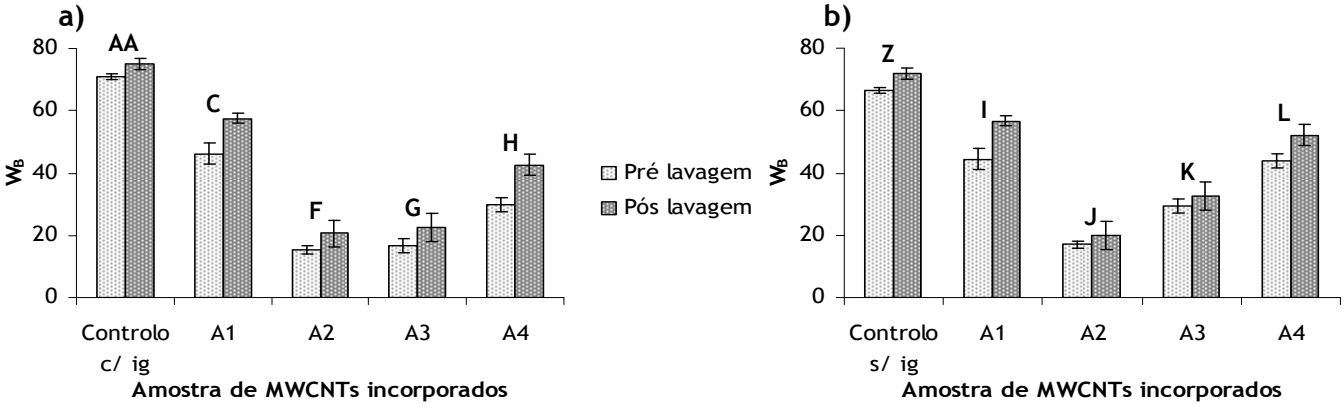


Figura 18 - Variação do grau de branco com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster: a) na presença do igualizador; b) na ausência do igualizador.

Foi aumentada a percentagem mássica de nanotubos A1 e A4 presentes no banho de tingimento, sem o uso de igualizador (ensaios M, N, O e P). Realizaram-se estes ensaios devido à obtenção de resultados de hidrofobicidade favoráveis, nos provetes incorporados com estas amostras de MWCNTs. Por análise da Figura 19 observa-se que, em ambos os casos, o grau de branco diminui com o aumento da percentagem mássica de MWCNTs no banho, enquanto se verifica, por visualização das fotografias correspondentes a estes provetes (ver Anexo G), a formação de um maior número de aglomerados. A diminuição do grau de branco verificada deve-

se à formação de aglomerados, obtendo-se provetes muito heterogéneos, que conduzem a elevados desvios padrão. Após a lavagem a quantidade de nanotubos A1 removida terá sido considerável (ensaios I, M e N), uma vez que se registou uma variação significativa do grau de branco, enquanto a quantidade removida de MWCNTs A4 terá sido menor (ensaios L, O e P), já que se regista uma pequena diferença nas medições do grau de branco (antes e depois da lavagem, atendendo ao erro experimental associado).

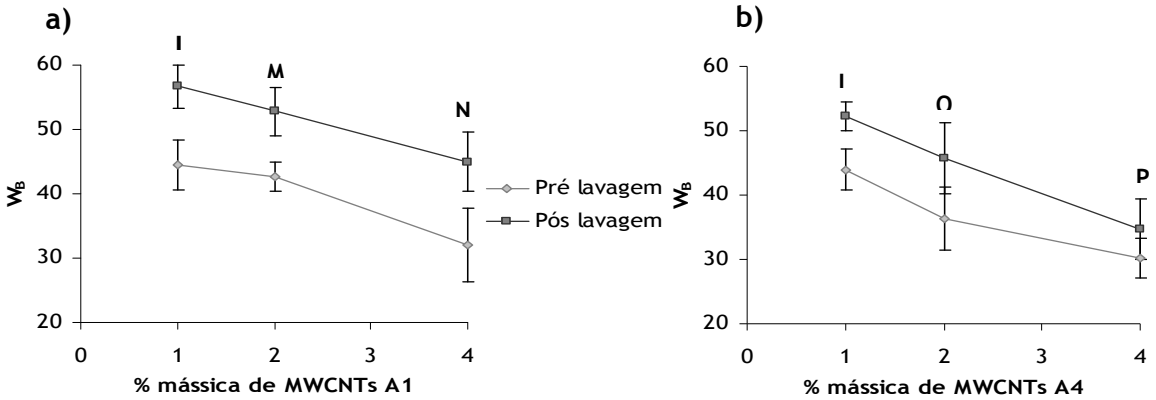


Figura 19 - Variação do grau de branco com a percentagem mássica de MWCNTs, sem o uso de igualizador, no tecido de poliéster: a) com A1; b) com A4.

Com o intuito de averiguar se seria possível conseguir obter um grau de branco ainda mais baixo, aumentou-se a percentagem mássica de MWCNTs A2 no banho de tingimento. Contudo, verificou-se um ligeiro aumento do grau de branco médio e também da formação de alguns aglomerados, o que significa que com esta percentagem de MWCNTs se estará a afastar do *loading* óptimo. Após o teste da lavagem, o aumento do grau de branco médio registado foi pouco significativo, do mesmo modo que se tinha sucedido com 1%.

Repetiram-se dois ensaios (ensaios X e Y) para testar a reprodutibilidade desta técnica, comprovando-se que os valores obtidos são semelhantes, dentro do erro experimental associado (comparar com ensaios J e L, respectivamente).

Ainda foi testado o efeito da adição de dois dispersantes diferentes, em substituição do igualizador, mas os resultados obtidos não foram satisfatórios, já que ocorreu igualmente formação de aglomerados. Ambos os dispersantes são de base aquosa, sendo o dispersante A apropriado para partículas orgânicas e o B direccionado para negros de fumo. O grau de branco não foi medido para os provetes que sofreram tratamento com dispersante B, dado que este apresenta cor azul e portanto, os provetes obtidos também ficaram azuis.

4.2.2 Microscopia (MO e SEM)

A microscopia óptica foi realizada com o intuito de auxiliar na escolha das amostras para serem vistas por microscopia electrónica. As fotografias da MO das amostras têxteis mais relevantes podem ser observadas no Anexo J.

Realizou-se o SEM para um conjunto pequeno de amostras de forma a comparar o efeito da variação dos parâmetros mais relevantes na dispersão e imobilização dos MWCNTs à fibra. Salienta-se que a pequena porção de cada amostra têxtil usada nestes ensaios foi cortada na zona mais homogénea do provete.

Tanto por microscopia óptica como por microscopia electrónica, verifica-se que o algodão é uma fibra com secção transversal muito irregular (não circular), característica das fibras naturais [43].

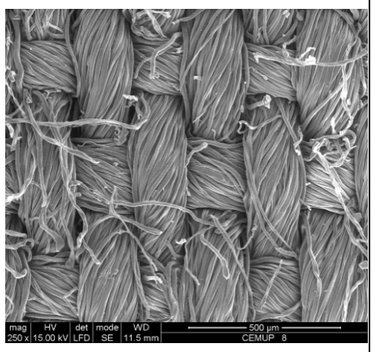
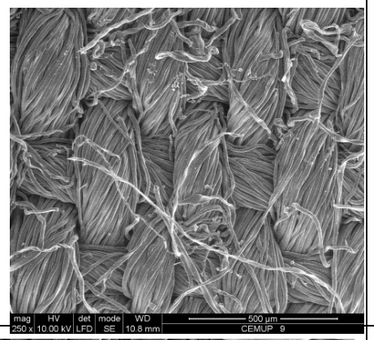
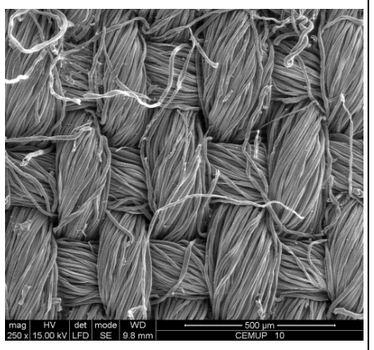
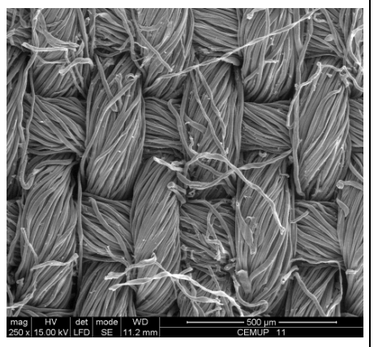
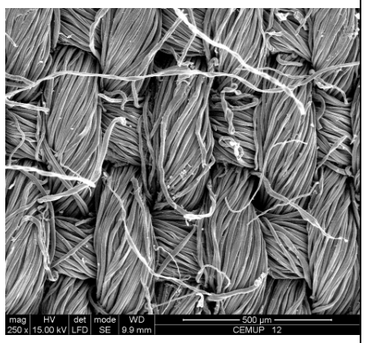
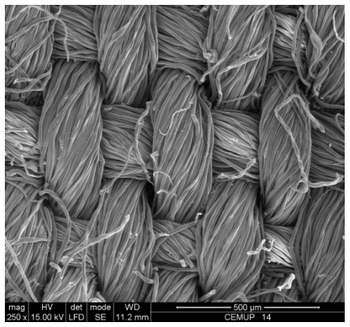
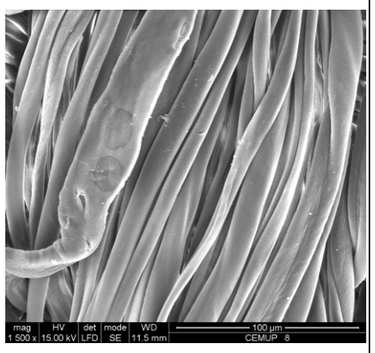
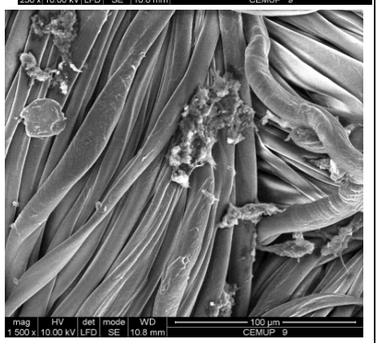
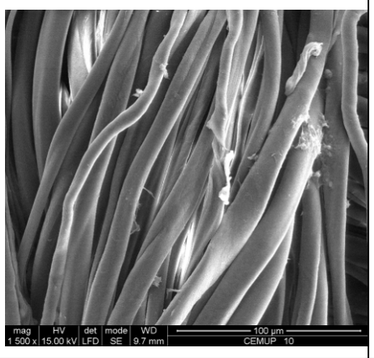
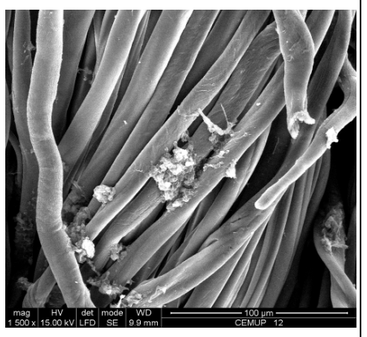
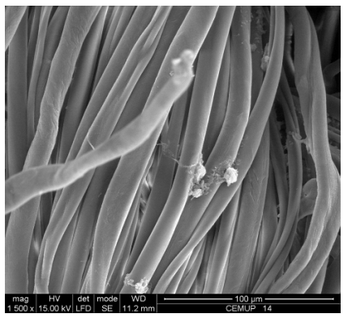
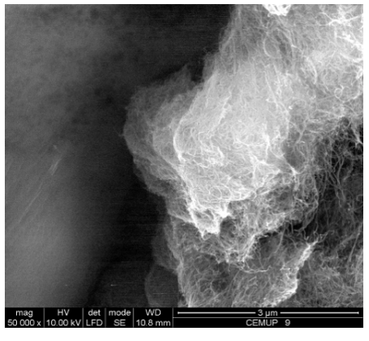
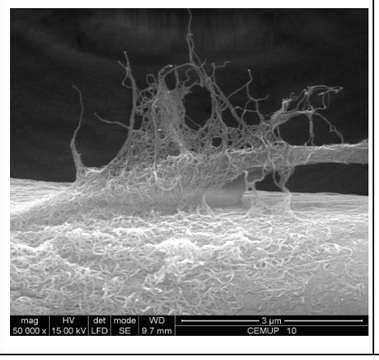
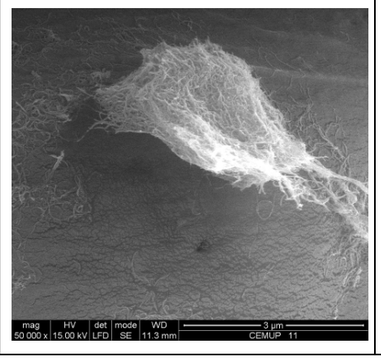
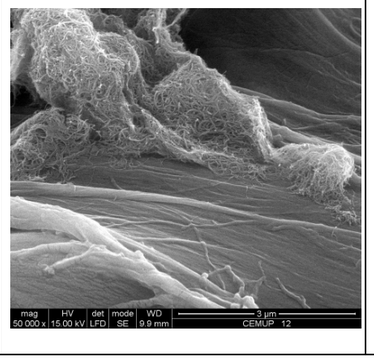
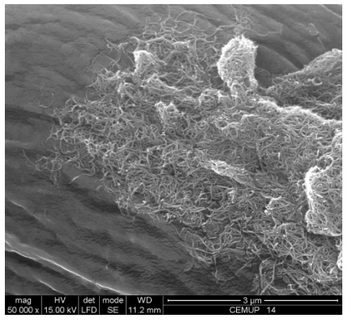
Devido à gestão de espaço, no corpo desta dissertação, apenas se apresentam as fotografias de SEM relativas à variação da amostra de MWCNTs incorporada nos provetes de algodão (Tabela 7) e poliéster (Tabela 8), e no Anexo K encontram-se as fotografias das restantes amostras seleccionadas para esta técnica. Nos resultados de SEM, a imagem de menor ampliação (250x), mostra a teia e a trama dos tecidos, permitindo observar o tamanho e o número dos aglomerados de MWCNTs em cada amostra, para comparar a dispersão dos nanotubos nos provetes. Nas imagens com ampliação de 1500x observa-se a forma e o tamanho de alguns aglomerados de nanotubos vistos na ampliação menor. A ampliação de 50000x possibilita a visualização de um aglomerado de nanotubos em contacto com a fibra, para avaliar a ligação dos nanotubos na fibra. No Anexo K podem ser observadas imagens de ampliação de 100000x, para cada amostra.

No poliéster, foram tiradas fotografias de SEM aos provetes incorporados com diferentes amostras de MWCNTs, na ausência de igualizador (provetes I, J, K e L), porque macroscopicamente apresentam melhor dispersão. Pela imagem de maior ampliação do poliéster sem tratamento (provete A) verifica-se que este substrato contém impurezas, resultantes do processo de fabrico. O provete incorporado com A2 é o que apresenta aglomerados de nanotubos mais pequenos, aparentando ter menos nanotubos agarrados à fibra. No entanto, a imagem de 1500x mostra que tal não é verdade, ou seja, os MWCNTs estão na fibra em aglomerados de pequenas dimensões, de tal modo que não são visíveis com a menor ampliação usada. Esta observação é concordante com o facto da amostra incorporada com MWCNTs A2 ser a mais escura e homogénea. Através da ampliação de 50000x, verifica-se que à volta dos aglomerados de MWCNTs A2 e A3 estão alguns nanotubos dispersos na fibra que parecem "crescer" do interior da fibra, podendo indicar que estarão "aprisionados" nos poros da fibra do poliéster. Facto pelo qual não se regista variação do grau de branco, antes e depois da lavagem, nestes provetes (J e K).

Através das imagens de SEM, que se encontram no Anexo K, não é possível aferir o efeito do igualizador do poliéster no processo de tingimento (provetes C e I). No mesmo anexo apresentam-se imagens de SEM, que permitem avaliar o efeito da variação da percentagem mássica de MWCNTs adicionados ao banho de tingimento, de 1% para 4 %, na ausência de igualizador (provetes L e P). Nas imagens de menor ampliação é evidente que a adição de 4% de

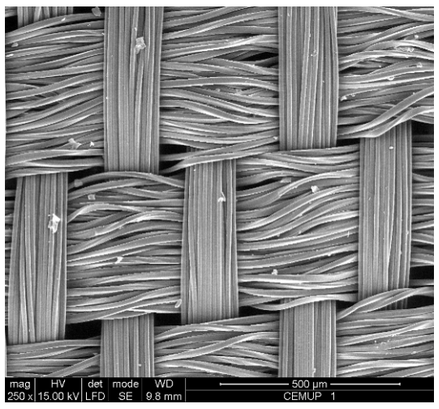
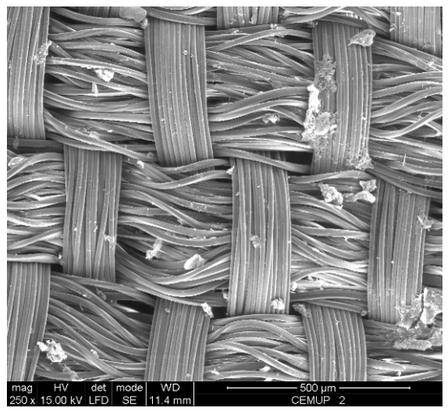
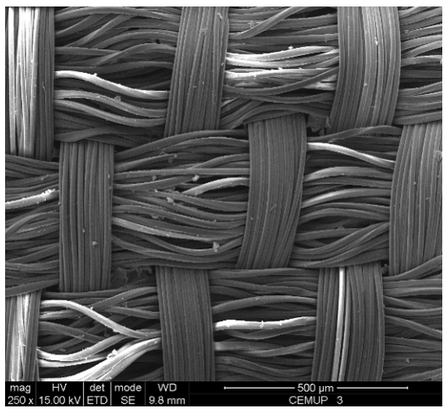
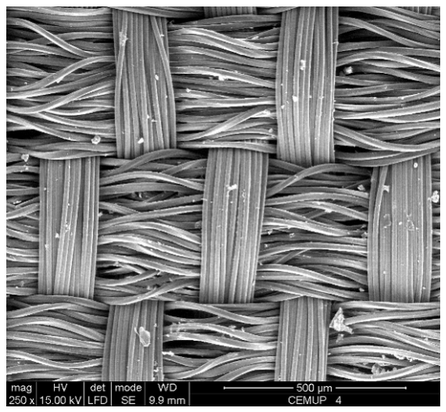
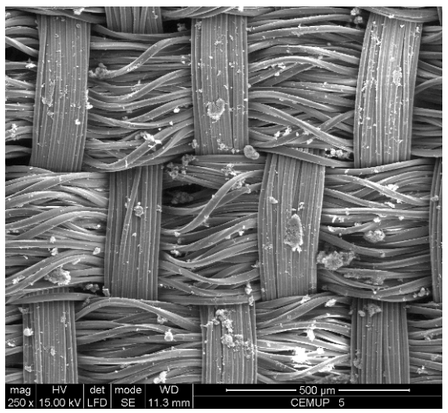
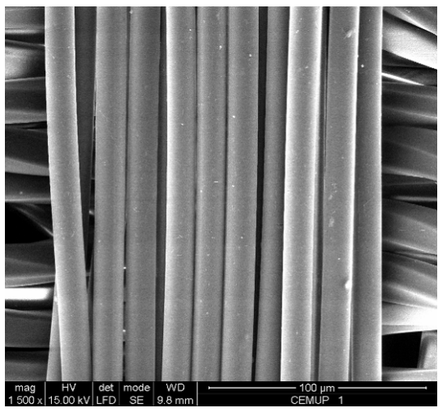
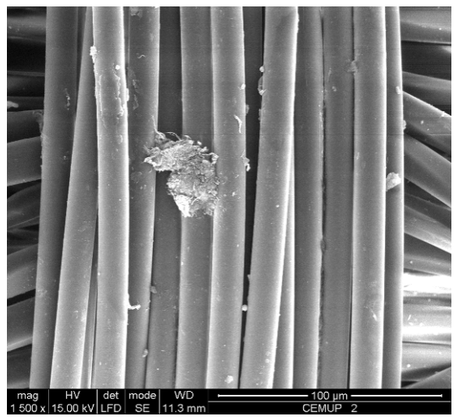
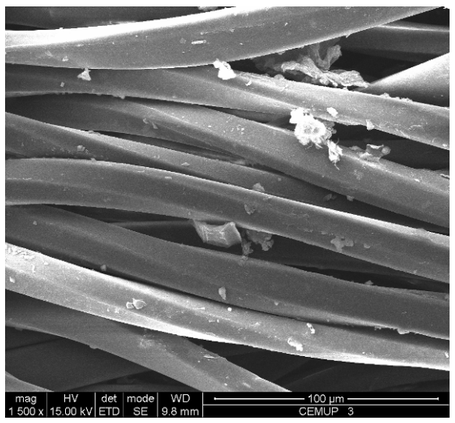
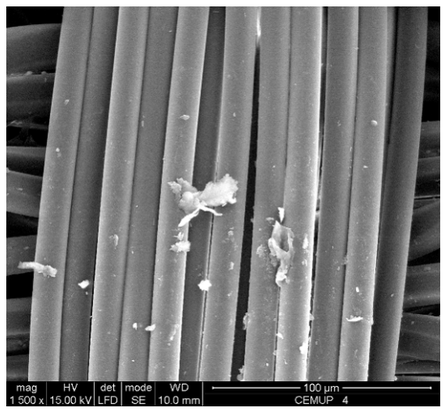
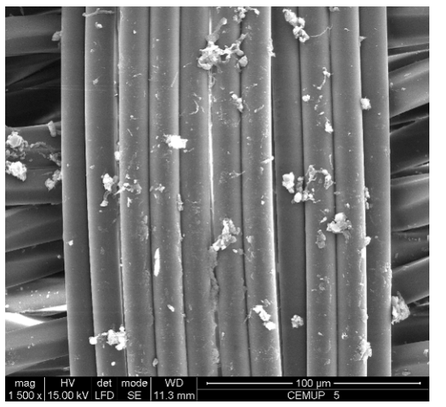
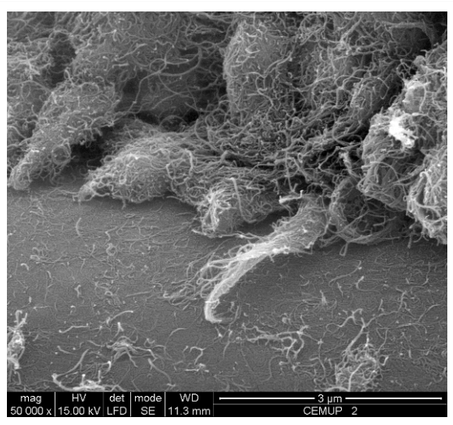
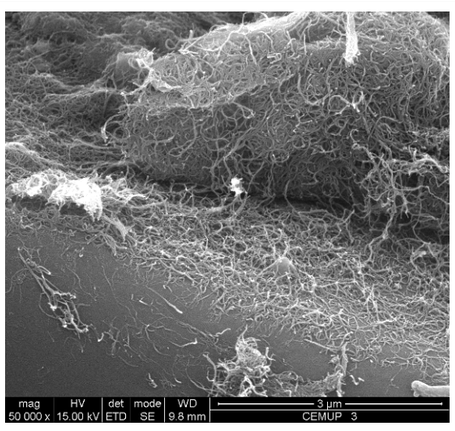
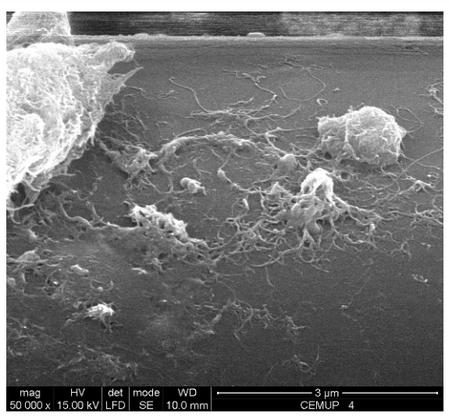
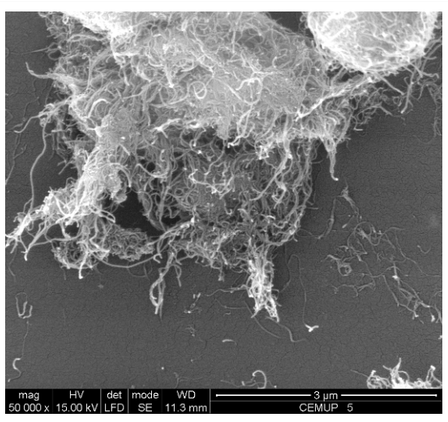
Algodão

Tabela 7 – Imagens de SEM, de três ampliações diferentes, relativas à variação da amostra de MWCNTs incorporada nos provetes de algodão

	A - Branco	F - Orig 1%	I - HNO3	J - HNO3 N2	K - O2	N - APTES@HNO3-N2
250x						
1500x						
50000x						

Poliéster

Tabela 8 – Imagens de SEM, de três ampliações diferentes, relativas à variação da amostra de MWCNTs incorporada nos provetes de poliéster

	A - Branco	I - Orig s/ ig	J - HNO3 s/ ig	K - HNO3N2 s/ ig	L - O2 s/ ig
250x					
1500x					
50000x					

MWCNTs no banho, conduziu a um maior número de aglomerados presentes na fibra por unidade de área (provete P). A partir da imagem de ampliação 1500x é possível observar que a dimensão desses aglomerados sofreu um aumento, justificado pelo facto de que o aumento da percentagem mássica de MWCNTs na solução beneficia a ligação entre os nanotubos.

Por comparação das fotografias de SEM, de ampliação 250x e 1500x, dos provetes incorporados com diferentes amostras de MWCNTs (provetes F, I, J, K e R), verifica-se que os nanotubos A2, A3 e A5 são os que formam menores aglomerados na fibra de algodão, e por consequência, são os que se encontram mais dispersos macroscopicamente.

Em ambos os substratos estudados observa-se que os MWCNTs A1 e A4 formam grandes aglomerados em relação às restantes amostras, que é devida à fraca afinidade que estes têm com a água e que já foi justificada na secção anterior (4.2.1).

Confrontando as fotografias, de ampliação 50000x, do poliéster com as do algodão, fica-se com a ideia que os MWCNTs estarão mais ligados no poliéster do que no algodão, o que pode resultar da possibilidade de os MWCNTs poderem ter ficado "presos" nos poros das fibras de poliéster.

4.2.3 Hidrofobicidade

Uma das propriedades que se pretendeu obter através da incorporação de MWCNTs por simulação do processo de tingimento foi a super-hidrofobicidade, conseguida por *Y.Y. Liu et al.*, por meio da aplicação de CNTs numa matriz de PBA em tecido de algodão, por polimerização radicalar controlada (CRP) [30].

A hidrofobicidade das amostras têxteis de algodão e poliéster foi avaliada através de medições do ângulo de contacto e tempo de espalhamento da gota de água depositada na superfície dos substratos têxteis.

Salienta-se que, analogamente com o que se sucede nas medições do grau de branco, a porção de amostra na qual é realizada a medição do ângulo de contacto, poderá não ser representativa da totalidade da amostra têxtil, devido à sua heterogeneidade e, por consequência, há um erro associado às medições, que seria minimizado do mesmo modo que o referido anteriormente.

Comparando os resultados obtidos no algodão sem tratamento com o poliéster nas mesmas condições, confirma-se que as fibras de algodão são mais hidrofílicas do que as fibras de poliéster. O carácter hidrofóbico evidenciado nas fibras de poliéster deve-se à sua estrutura muito compacta e altamente cristalina. Em contraste, as fibras de algodão são hidrofílicas, devido à estrutura da cadeia celulósica [44].

De seguida faz-se uma análise pormenorizada dos resultados obtidos.

Algodão

Neste substrato, não se conseguiu obter o algodão funcionalizado com super hidrofobicidade através do método de incorporação utilizado, uma vez que não foi possível medir o ângulo de contacto (pois a gota de água pousada teve um espalhamento quase instantâneo) e por observação dos resultados sumarizados na Tabela H.3 do Anexo H.2 e representados graficamente na Figura 20), verifica-se que os valores medidos do tempo de espalhamento foram relativamente baixos (da ordem das décimas de segundo). Como tal, o erro associado às medições efectuadas é significativo, não fazendo sentido uma análise e comparação exaustiva dos provetes de algodão obtidos. Perante estes resultados conclui-se que o aumento da hidrofobicidade no substrato de algodão não foi alcançado.

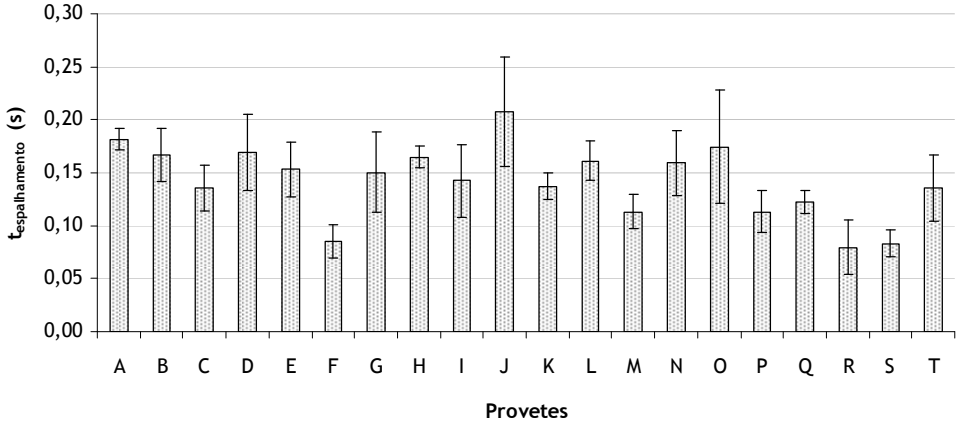


Figura 20 - Representação gráfica do tempo de espalhamento no tecido de algodão, antes da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 3.

Comparando os ensaios realizados, verifica-se que apenas o provete incorporado com amostra de MWCNTs A3 (ensaio J) obteve maior tempo de espalhamento médio que o algodão sem tratamento algum (ensaio A). Contudo, a diferença observada não é significativa, uma vez que o valor mínimo obtido nas 6 medições efectuadas, é inferior ao tempo de espalhamento mínimo da amostra sem tratamento.

A partir do provete controlo (ensaio T), constata-se que o processo de tingimento cego (sem MWCNTs) por si só, aumenta a hidrofilidade do tecido de algodão.

As restantes amostras de MWCNTs não favorecem a hidrofobicidade do tecido de algodão, sendo a amostra A1 a que corresponde ao provete mais hidrofílico (ensaio F). As amostras têxteis referentes aos MWCNTs funcionalizados com APTES (ensaios N e O) apresentam um tempo de espalhamento médio semelhante ao tecido de algodão sem tratamento (ensaio A) e superior ao do provete controlo (ensaio T).

A variação da massa de nanotubos introduzida no banho de tingimento, não induz uma variação no tempo de espalhamento, uma vez que os valores obtidos são semelhantes entre si, considerando o erro experimental associado.

Aumentando a temperatura do patamar de tingimento para 90ºC (ensaio M), o tempo de espalhamento médio nesta amostra têxtil aumentou comparativamente com o provete obtido usando a temperatura adoptada para o processo de tingimento, 60ºC (ensaio F). Por outro lado, a diminuição da temperatura para 30ºC conduziu a um aumento ainda mais acentuado do tempo de espalhamento médio (ensaio L).

No Processo de tingimento II, apesar do aumento de temperatura, a ausência de auxiliares na incorporação dos MWCNTs A3 no tecido de algodão (ensaio R) diminui significativamente o tempo de espalhamento médio, quando comparado com o provete nas mesmas condições pelo Processo I (ensaio J). O mesmo se verifica para amostra de MWCNTs A4 (comparar ensaios S e K). Do mesmo modo se verifica que o Processo II diminui o tempo de espalhamento dos provetes incorporados com os MWCNTs funcionalizados com APTES (comparar ensaios P, Q com N, O).

Através do Processo II, a funcionalização das amostras A3 e A4 com APTES, levam à obtenção de um tempo de espalhamento médio claramente superior nos provetes incorporados com estas amostras de MWCNTs (ensaios P e Q), em comparação das mesmas amostras sem funcionalização (ensaios R e S). Em contrapartida, utilizando o processo I para incorporar os materiais, constata-se que a funcionalização da amostra A3 com APTES não é vantajosa no aumento da hidrofobicidade (comparar ensaios J e N), enquanto a funcionalização da amostra A4 com APTES leva a um aumento substancial do tempo de espalhamento médio (ensaios K e O), sendo até superior ao do provete controlo (ensaio T).

Poliéster

No substrato de poliéster, a hidrofobicidade foi também avaliada depois da lavagem, apenas para os ensaios que apresentaram melhores resultados antes da lavagem, por uma questão de gestão de tempo. Os resultados referentes ao ângulo de contacto apresentam-se na Tabela H.4 do Anexo H.2 e representados graficamente na Figura 21, enquanto os valores obtidos do tempo de espalhamento encontram-se na Tabela H.5 do mesmo anexo e representados graficamente na Figura 22. As figuras evidenciam um elevado erro associado às medições efectuadas, que é justificado pela não heterogeneidade das amostras têxteis, pelo que o resultado obtido depende da quantidade de MWCNTs incorporada no local onde a gota é depositada.

Através dos provetes controlo, verifica-se que o processo de tingimento diminui consideravelmente a hidrofobicidade do tecido de poliéster, mas que na presença de igualizador (ensaio AA) essa diminuição é maior do que sem este auxiliar (ensaio Z). Estas observações sugerem que, por exemplo, os grupos acetatos provenientes da desprotonação do ácido acético, poderão ter ficado retidos por interacções electrostáticas, aumentando a polaridade do substrato. Na presença do igualizador (que além de dispersante funciona como molhante), algumas destas moléculas também poderão ficar retidas no substrato por interacções

electrostáticas, pelo que a cadeia polar do dispersante aumenta o momento dipolar da amostra têxtil, conduzindo a uma maior afinidade do substrato têxtil com a água e, por consequência o carácter hidrofóbico das amostras diminui.

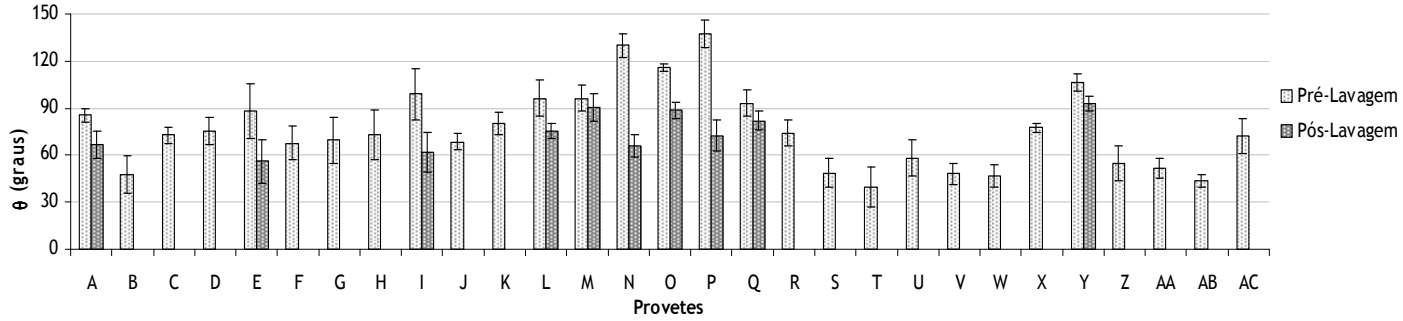


Figura 21 - Representação gráfica do ângulo de contacto no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 4.

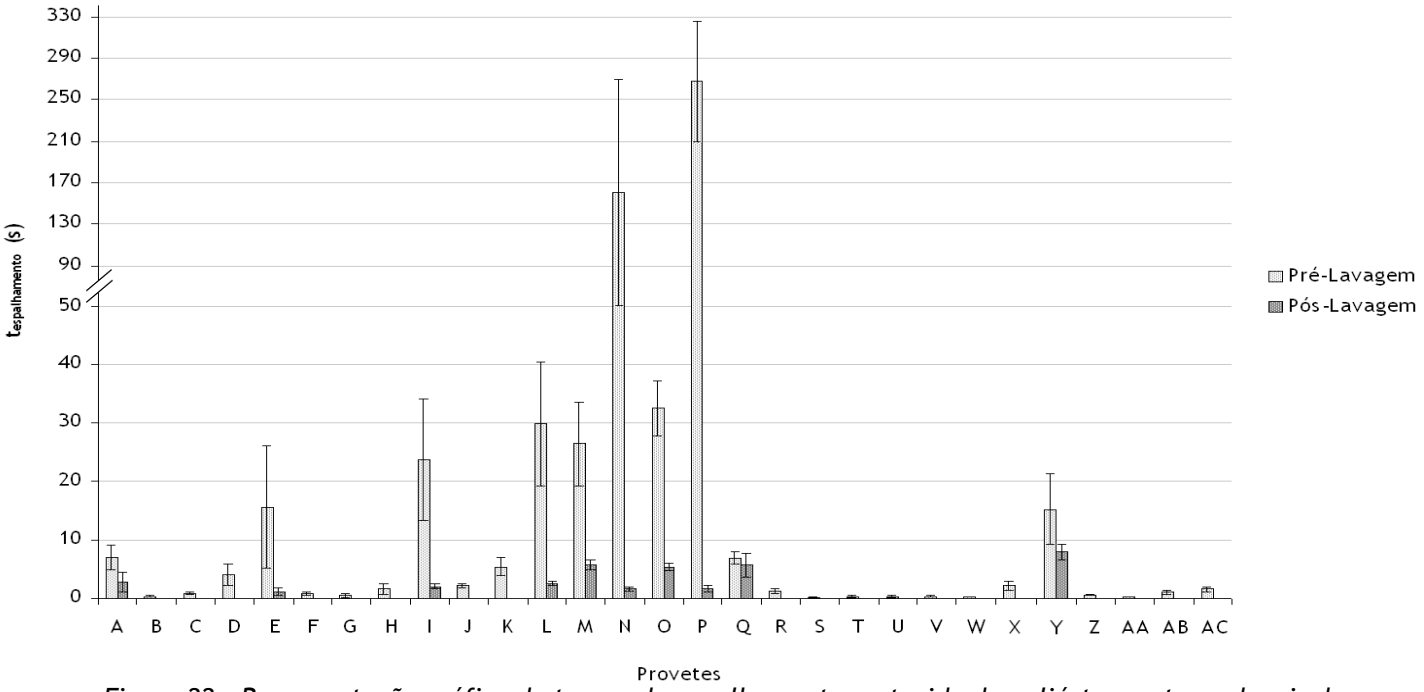


Figura 22 - Representação gráfica do tempo de espalhamento no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem. As amostras estão identificadas na Tabela 4.

Utilizando o igualizador do poliéster como produto auxiliar verifica-se que o aumento da percentagem mássica de MWCNTs no banho de tingimento (ensaios B, C, D e E), provoca um aumento da hidrofobicidade (Figura 23).

Variando a amostra de MWCNTs incorporada, na presença do igualizador do poliéster (ensaios C, F, G e H), verifica-se que os provetes com A1 e A4 são mais hidrofóbicos em relação aos provetes com A2 e A3 (Figuras 24a e 25a). A mesma tendência é seguida na ausência do igualizador (ensaios I, J, K e L). Observa-se um aumento da hidrofobicidade dos provetes na ausência de auxiliares, já que os valores médios obtidos no ângulo de contacto e no tempo de

espalhamento são notavelmente maiores (Figuras 24b e 25b). Esta diferença era esperada, uma vez que a presença do igualizador aumenta a afinidade das amostras têxteis com água, aumentando a hidrofilicidade.

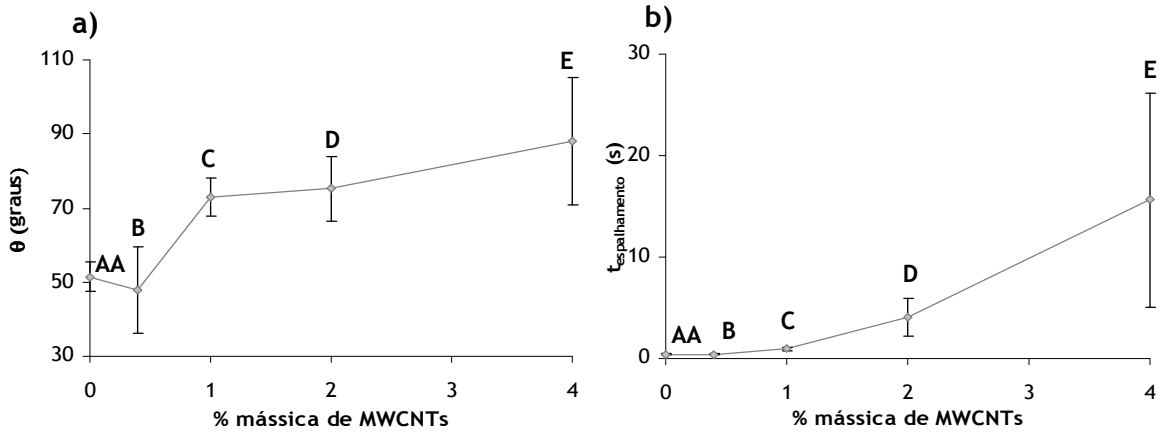


Figura 23 - Variação do a) ângulo de contacto e b) tempo de espalhamento com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster.

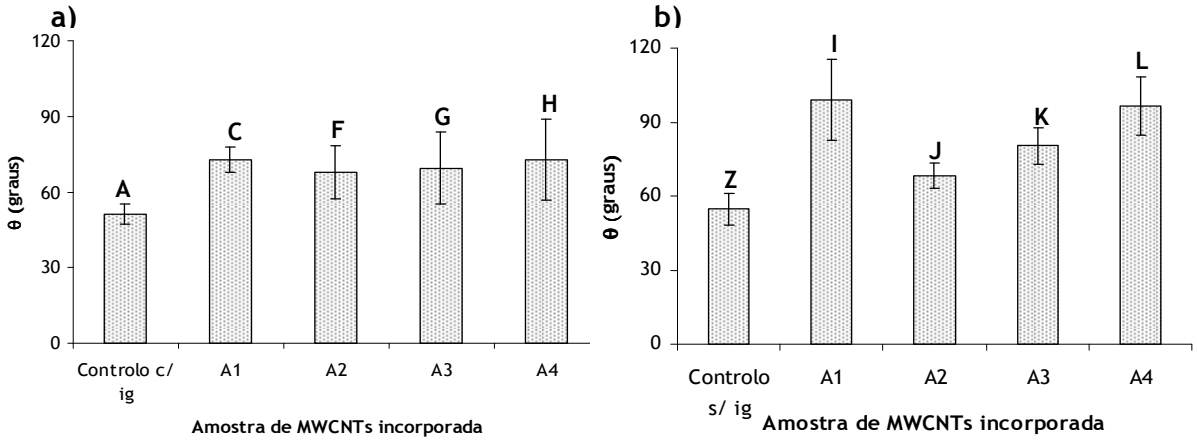


Figura 24 - Variação do ângulo de contacto com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster: a) na presença do igualizador; b) na ausência do igualizador.

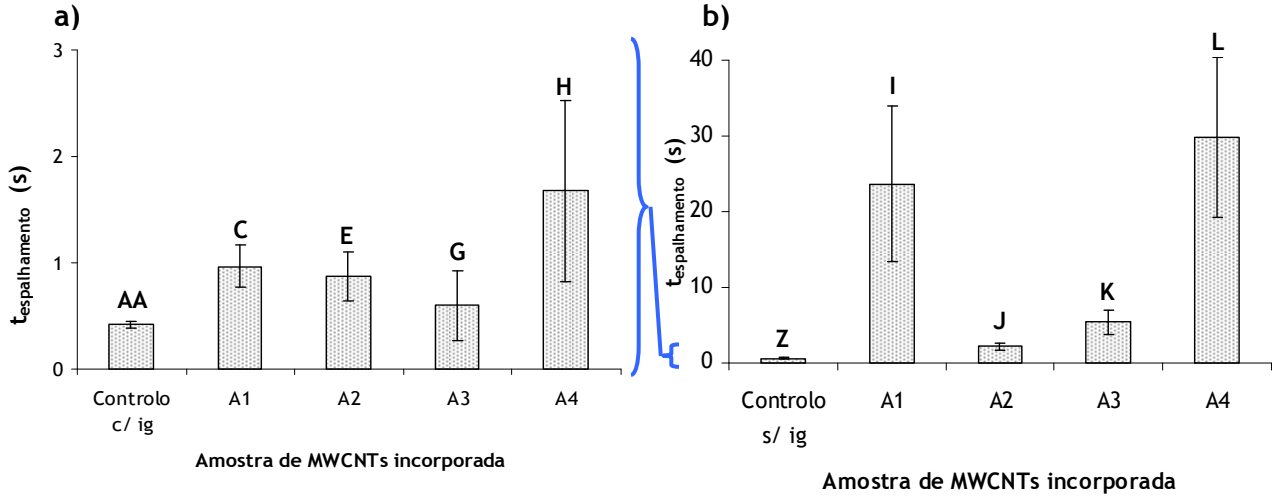


Figura 25 - Variação tempo de espalhamento com a amostra de MWCNTs, no tecido de poliéster: a) na presença do igualizador; b) na ausência do igualizador.

Apesar da boa dispersão das amostras ácidas de MWCNTs (A2 e A3) terem conduzido a um maior *loading*, constata-se que os provetes incorporados com MWCNTs A1 e A4 possuem carácter mais hidrofóbico. Este efeito é devido à elevada polaridade dos MWCNTs A2 e A3, que conduzem à grande afinidade destas amostras com a água, diminuindo, deste modo, a hidrofobicidade. Como tal, conclui-se que os MWCNTs A1 e A4 conferem maior efeito de hidrofobicidade por unidade de área do que os seus homólogos tratados com ácido.

Face ao conseguido aumento da hidrofobicidade por incorporação dos nanotubos A1 e A4, na ausência de igualizador, decidiu-se, nestas condições, aumentar a percentagem mássica destas amostras de MWCNTs no banho de tingimento para 2 e 4%, com o objectivo de averiguar se seria possível melhorar ainda mais a hidofobicidade do tecido de poliéster (ensaios M, N, O e P). Por observação da representação gráfica dos resultados nas Figuras 26 e 27, verificou-se que quanto maior a percentagem de nanotubos A1 e A4 no banho de tingimento, maior é o ângulo de contacto e o tempo de espalhamento médio dos provetes, distinguindo-se o provete obtido com 4% de MWCNTs A4 no banho de tingimento, uma vez, que se aproxima bastante da super-hidrofobicidade (θ > 150º).

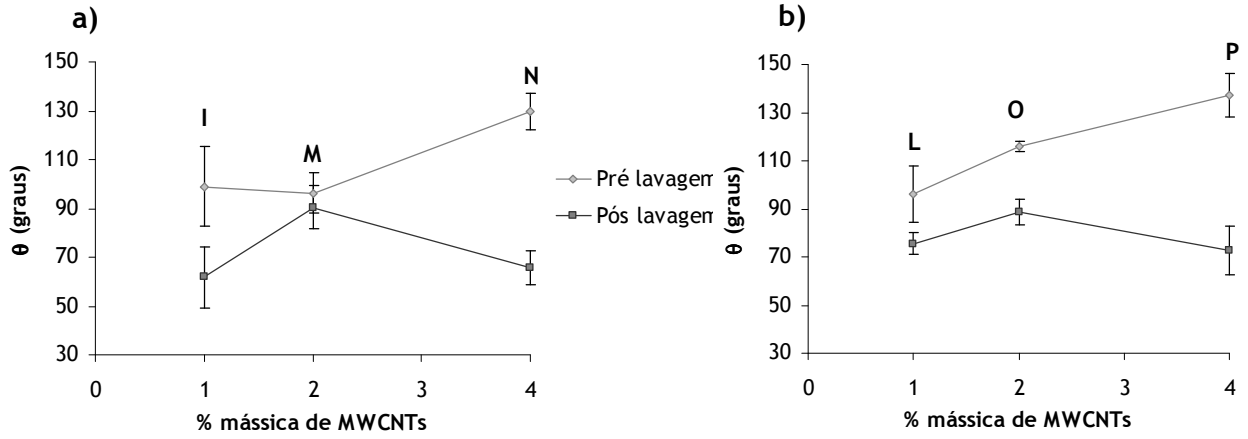


Figura 26 - Variação do ângulo de contacto com a percentagem mássica de MWCNTs, sem o uso de igualizador, antes e depois da lavagem, no tecido de poliéster: a) com A1; b) com A4.

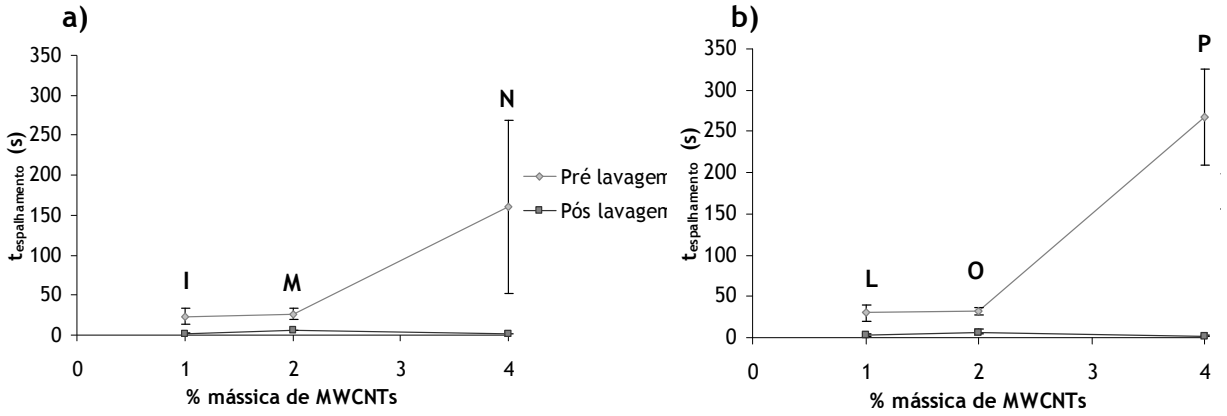


Figura 27 - Variação do tempo de espalhamento com a percentagem mássica de MWCNTs, sem o uso de igualizador, antes e depois da lavagem, no tecido de poliéster: a) com A1; b) com A4.

Após a lavagem, para todas as amostras têxteis, observa-se uma diminuição considerável no ângulo de contacto e ainda mais acentuada no tempo de espalhamento. Estes resultados vão ao encontro do que foi observado nas fotografias de SEM, sugerindo que uma grande parte dos nanotubos se encontra adsorvida fisicamente nas fibras de poliéster e que por consequência são facilmente removidos pelo surfactante. Além da remoção dos nanotubos, a lavagem com surfactante, por si só, contribui para a diminuição da hidrofobicidade (ensaio A).

Ao aumentar a percentagem mássica de MWCNTs A2 no banho de tingimento (ensaio Q), sem igualizador do poliéster, verificou-se um aumento do ângulo de contacto e tempo de espalhamento em relação a 1% (ensaio J). Isto seria esperado, visto que a percentagem de MWCNTs no banho de tingimento leva a um aumento da hidrofobicidade.

4.2.4 Condutividade eléctrica ao longo do tecido.

Os resultados relativos aos ensaios realizados de condutividade não foram muito satisfatórios, pelo que são apresentados no Anexo H.3. Realça-se apenas que, através da análise da Tabela H.6 do Anexo H.3, se verifica que no substrato de algodão, o aumento da percentagem mássica de MWCNTs adicionados ao banho, de 0,4 para 4 %, gera a um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade (ensaios C, F, G e H), enquanto a variação da temperatura do patamar do tingimento não tem efeito na variação da condutividade (ensaios F, L e M). Verifica-se ainda, que os MWCNTs com grupos superficiais ácidos (amostras A2 e A3) perdem as propriedades condutoras, uma vez que os provetes incorporados com essas amostras (ensaios I e J) apresentam condutividades de uma ordem de grandeza inferiores em relação aos provetes incorporados com MWCNTs A1 e A4 (ensaios F e K). Este resultado mostra que a funcionalização dos MWCNTs com grupos oxigenados diminui as propriedades condutoras dos materiais.

4.2.5 Retardância à Chama

Os resultados relativos aos ensaios realizados de retardância à chama não foram muito satisfatórios, pelo que são apresentados no Anexo H.4.

5 Conclusões

A análise dos dados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização realizadas nas amostras de MWCNTs funcionalizados permitiu concluir que: a amostra oxidada com ácido nítrico (A2) evidencia um carácter fortemente ácido, devido à introdução de grupos carboxílicos na superfície, que o posterior tratamento térmico em atmosfera inerte removeu os grupos ácidos carboxílicos e alguns anidridos carboxílicos (A3); enquanto a oxidação com ar (A4) introduziu sobretudo grupos neutros e básicos.

A fraca dispersão em água dos MWCNTs comprometeu a incorporação dos MWCNTs nos substratos têxteis, pelos métodos utilizados, o que conduziu à obtenção de amostras têxteis pouco homogéneas. A heterogeneidade evidenciada nas amostras afectou a precisão da medição das funcionalidades destes têxteis, uma vez que as porções de amostra nas quais foram avaliadas as propriedades poderão não ser representativas da amostra têxtil.

Avaliando a quantidade de MWCNTs imobilizados recorrendo à escala de cinzentos dada pelas medições de grau de branco, verificou-se que no algodão, as amostras com maior *loading* correspondem às incorporadas com as amostras de MWCNTs ácidas. No poliéster as amostras tratadas com ácido conduziram a maiores *loadings*, enquanto a ausência de igualizador proporciona uma dispersão mais homogénea dos MWCNTs no tecido. As percentagens mássicas MWCNTs superiores a 1% levam à formação de grandes aglomerados de MWCNTs.

As imagens de SEM permitiram avaliar a dispersão e a ligação dos MWCNTs às fibras, concluindo-se que no poliéster os MWCNTs poderão estar presos nos poros das fibras e que no algodão os MWCNTs estarão sobretudo adsorvidos.

Da avaliação da hidrofobicidade dos têxteis produzidos, concluiu-se que no substrato de algodão não foi conseguido conferir-lhe um carácter hidrofóbico, pelo método de incorporação seguido, contrastando com o sucedido no poliéster. Neste substrato, as amostras de MWCNTs que lhe conferem maior hidrofobicidade são as originais e as oxidadas em ar. Usando 4 % deste material no banho de tingimento, o provete obtido aproximou-se da super-hidrofobicidade. Conclui-se também que a presença do igualizador do poliéster diminui o carácter hidrofóbico dos substratos. A adição dos MWCNTs A1 à pasta de *coating* utilizada não confere propriedades hidrofóbicas adicionais, uma vez que os resultados de SEM sugerem que os nanotubos terão ficado envolvidos na matriz polimérica.

Em relação à solidez à lavagem, por medição de grau de branco verificou-se que os provetes incorporados com as amostras ácidas de nanotubos de carbono sofrem uma menor perda de MWCNTs. De um modo geral, constatou-se que o surfactante utilizado na lavagem,

apenas remove os aglomerados. O carácter hidrofóbico dos substratos diminui acentuadamente com a lavagem.

Pelos ensaios de retardância à chama, em ambos os substratos, concluiu-se que os produtos auxiliares utilizados no tingimento destes substratos diminuem a sua resistência à chama. A incorporação dos MWCNTs, pelo processo referido, diminui este efeito mas não é suficiente para conferir propriedades de retardância à chama melhores que o substrato sem tratamento algum.

Apesar de todas as condicionantes, a análise da condutividade eléctrica nas amostras de algodão permitiu concluir que o aumento da percentagem mássica de MWCNTs adicionados ao banho e que a incorporação de MWCNTs A1 e A4 origina um ligeiro aumento na condutividade eléctrica.

Nesta primeira abordagem à possibilidade de incorporação de MWCNTs nos substratos têxteis por simulação do tingimento, concluiu-se que a principal condicionante para a obtenção das propriedades funcionais desejadas, nos têxteis produzidos, se deve à fraca dispersão das amostras de MWCNTs. No sentido de ultrapassar esta condicionante, no futuro seria interessante abordar outras funcionalizações dos nanotubos de carbono. Ainda poderia ser pertinente realizar ensaios de incorporação dos MWCNTs no fio (antes da tricotagem ou tecelagem), também por simulação do tingimento, uma vez que a área de contacto com a fibra será maior. Para as fibras sintéticas a introdução dos nanotubos na matriz polimérica antes da extrusão poderá ser a abordagem mais promissora.

Referências

[u] Nanowerk, www.nanowerk.com, acedido em Março de 2008.

[2] S. Iijima, *Nature*, **354** (1991) 56-57.

[3] P. M. F. J. Costa; M. L. H. Green, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **88** (2003) 57-63.

[4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993) 603-605.

[5] R. Bacon, *Journal of Applied Physics*, **31** (1960) 283-290.

[6] Saito Laboratory, http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/nanotubes/omake/nanotubes/nanotubes.html, acedido em Março de 2008.

[7] A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 1853-1859.

[8] P. M. Ajayan, *Chemical Reviews*, **99** (1999) 1787-1799.

[9] N. Grobert, *Materials today*, **10** (2007) 28-35.

[10] T. Belin, F. Epron, *Material Science & Engineering B*, **119** (2005) 105-118.

[11] C. E. Baddour, C. Briens, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **3** (2005).

[12] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, CHEMPHYSCHEM , **2** (2001) 78-105.

[13] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wrong, *Advanced Materials*, **17** (2005) 26-35.

[14] J. L. Bahr, J. M. Tour, *Journal of Materials Chemistry*, **12** (2002) 1952 –1958.

[15] T. Dimitrios, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chemical Reviews*, **106** (2006) 1105-1136.

[16] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, G. D. Briggs, *Accounts of Chemical Research*, **38** (2005) 901-909.

[17] D. A. Morgan, J. Sloan, M. L. H. Green, *Chemical Communications*, **20** (2002) 2442–2443.

[18] M. Paradise, T. Goswami, *Materials and Design*, **28** (2007) 1477-1489.

[19] L. Lacerda, S. Raffa, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, *Nanotoday*, **2** (2007) 38-43.

[20] L. Dong, A. Subramanian, J. L. Bradley, *Nanotoday*, **2** (2007) 12-21.

[21] R.P. Raffaelle, B.J. Landi, J.D. Harris, S.G. Bailey, A.F. Hepp, *Materials Science and Engineering B*, **116** (2005) 233–24.

[22] S, Coyle, Wu, YZ, Lau, KT, et al., *Mrs Bulletin*, **32** (2007) 434-442.

[23] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A*, **253** (2003) 337-358.

[24] S. Patoux, F. L. Cras, WO 2007/071778 A1, 28 de Junho de 2007.

[25] Y. H. Yun, Z. Dong, V. Shanov, W. R. Heineman, H. B. Halsall, A. Bhattacharya, L. Conforti, R. K. Narayan, W S. Ball, M. J. Schulz, *Nanotoday*, **2** (2007) 30-37.

[26] P. W. Barone, S. Baik, D. A. Heller, M. S. Strano, *Nature Materials*, **4 (**2005) 86-U16.

[27] J. Morgado, *Manual do Curso de Têxtil A a Z*, CITEVE, 2005.

[28] M.i.h. Panhuis, J. Wu, S. A. Ashraf, G. G. Wallace, *Synthetic Metals*, **157** (2007)358-362.

[29] P. P. Ivan, R. G. Palgrave, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005) 1689-1695.

[30] Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, J. H. Xin, *Journal of Materials Chemistry*, **17** (2007) 1071-1078.

[31] K. Laxminarayana, N. Jalili, *Textile Research Journal*, **75** (2005) 670-680.

[32] P. Miaudet, S. Badare, M. Maugey, A. Derré, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, C. Zakri, *Nano Letters*, **5** (2005) 2212-2215.

[33] V. Mottaghitalab, G. M. Spinks, G. G. Wallace, *Polymer Journal*, **47** (2006) 4996-5002.

[34] Y. Liu, X. Wang, K. Qi, J. H. Xin, *Journal of Mateials Chemistry*, ***18*** (2008) 3454–3460.

[35] M. Araújo, E. M. Melo e Castro, *Manual de Engenharia Têxtil - Volume II*, cap.1, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

[36] L. Vast, G. Philippin, A. Destrée, N. Moreau, A. Fonseca, J. B. Nagy, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Nanotechnology*, **15** (2004) 781–785.

[37] Norma Portuguesa – NP ENISO 105-C06, Instituto Português da Qualidade, Agosto de 2009.

[38] Norma - ISO 3795: 1989 (E).

[39] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, IUPAC*, Pure & Applied Chemistry*, **57** (1985) 603-619.

[40] J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfão, *Fissorção em sólidos macro e mesoporosos*, 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores Adsorventes, Brasil, pág. 1-24, 2001.

[41] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon*, **37** (1999) 1379-1389.

[42] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **46** (2007) 4110-4115.

[43] APIM - Associação Portuguesa das Indústrias de Malha e de Confecção, *As fibras têxteis*.

[44] J. Cegarra, P. Puente, J. Valldeperas, *Fundamentos Científicos y aplicados de la tintura de materiais textiles*, Cap. 1 e 26, Universidad Politécnica de Barcelona, 1981.

[45] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Journal of Physical Chemistry B*, **104** (2000) 2794-2809.

[46] M. Monthioux, P. Serp, E. Flahaut, M. Razafinimanana, C. Laurent, A. Peigney, W. Bacsa, and J. M. Broto, *Introduction to Carbon Nanotubes*, Spring Handbook of Nanotechnology, 2ª ed., Cap. 3, Springer, Columbus.

[47] O. P. Ferreira, *Nanotubos de carbono: preparação e caracterização*, Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP, Brasil, Abril de 2003 (http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf, acedido em Março de 2008).

[48] H. Rouette, *Encyclopedia of Textile Finishing - Volume 3*, pág. 2671, Springer, 2001.

[49] *Low Level Measurements Handbook: Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements*, 6ªed, Cap. 4, KEITHLEY, Ohio, 2004.

[51] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chememical Society.*, **60** (1938) 309-319.

[52] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*, 3ª ed., Cap. 1, 6, 7 e 8, Marcel Dekker, Nova York, 1997.

Anexo A Detalhes de Introdução

A.1 Detalhes da estrutura dos nanotubos de carbono

As propriedades dos nanotubos de carbono dependem da forma como a folha de grafeno é enrolada (Figura A.1) [45]

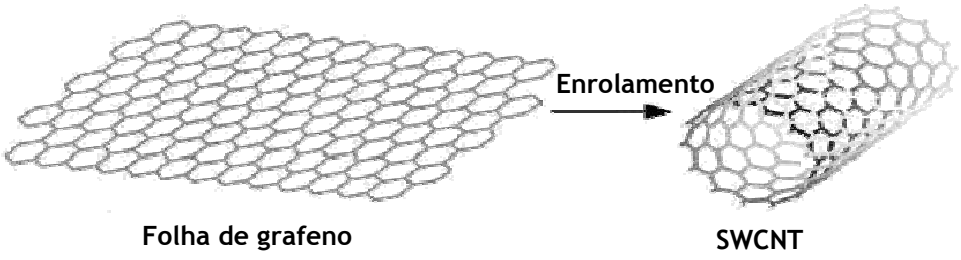


Figura A.1- Esquema do enrolamento de uma folha de grafeno.

Os SWCNT são descritos, excepto o seu comprimento, por um vector quiral, $\vec{C}_h$, que liga dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo (Figura A.2), e é dado pela equação:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \qquad \textbf{(A.1)}$$

em que, *n* e *m* são números inteiros e $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são vectores unitários na direcção x e y, respectivamente.

O módulo do vector quiral mede perímetro do tubo, e é dado pela seguinte relação:

$$\left|\vec{C}_h\right| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2} \qquad \textbf{(A.2)}$$

sendo, *a* o parâmetro de rede:

$$a = a_{CC}.\sqrt{3} = \left|\vec{a}_1\right| = \left|\vec{a}_2\right| \qquad \textbf{(A.3)}$$

onde,

$$\underset{\text{(grafite)}}{1.41\ \text{Å}} \leq a_{CC} \leq \underset{(C_{60})}{1.44\ \text{Å}} \qquad \textbf{(A.4)}$$

O comprimento da ligação C-C, a_{cc}, é alongado devido à curvatura imposta pela estrutura, pelo que o seu valor estará entre um limite superior, que corresponde a um comprimento médio da ligação na molécula de fulereno C_{60}, e um limite inferior, que é relativo à grafite pura [46].

O diâmetro do tubo, d_t, é dado por:

$$\text{Perímetro} = \pi.d \quad \Leftrightarrow \quad \left|\vec{C}_h\right| = \pi.d_t \quad \Leftrightarrow \quad d_t = \frac{\left|\vec{C}_h\right|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \qquad \textbf{(A.5)}$$

O ângulo quiral, θ, é definido pela seguinte equação:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right) \qquad \textit{(A.6)}$$

Este é o menor ângulo formado entre o vector quiral e a direcção zigzag (Figura A.2), por isso, toma valores entre: 0° ≤ θ ≤ 30°.

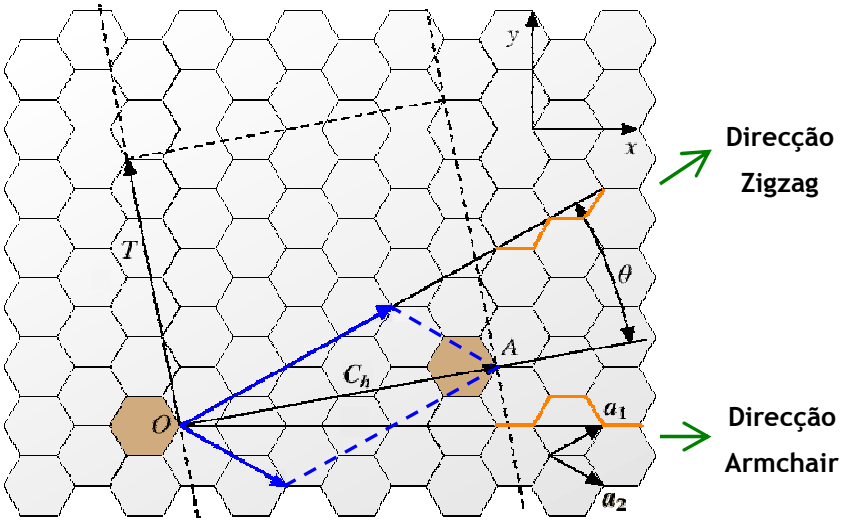
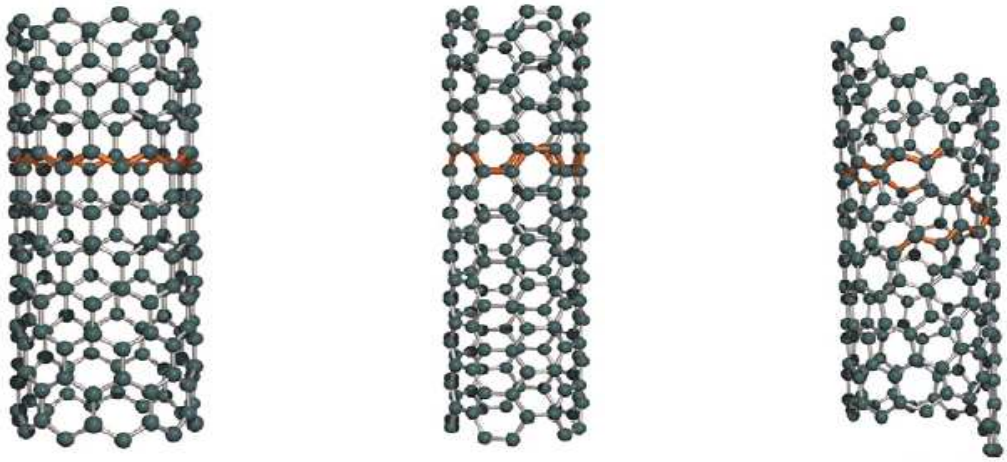


Figura A.2 - Representação esquemática de uma folha de grafite para formar um SWCNT.

Na figura anterior, *T* representa o vector de translação, que é perpendicular ao vector quiral.

Visto que, o vector quiral, o ângulo quiral e o diâmetro do tubo são expressos em função dos números inteiros *n* e *m*, então, o índice (*n*, *m*) é suficiente para definir os SWCNTs [46]. Assim, consoante o índice (*n*, *m*), os nanotubos podem apresentar três tipos de estrutura diferentes tal como se encontra representado na Figura A.3 [10].



"Armhair" (cadeira de braços)	**Zigzag**	**Quiral**
□ = 30°	□ = 0°	0°□□□□ < 30°
$n = m \neq 0 \rightarrow (n, n)$	$n = 0,\ m \neq 0 \rightarrow (n, 0)$	(n, m)

Figura A.3- Modelos estruturais dos nanotubos de carbono [9].

A.2 Detalhes das técnicas de caracterização dos nanotubos de carbono

Relativamente à caracterização morfológica e estrutural dos nanotubos de carbono, algumas técnicas enumeradas na secção 2.2.2 são capazes de caracterizar nanotubos de carbono a nível individual, como é o caso da microscopia de varrimento em túnel (STM), da microscopia electrónica de transmissão (TEM) [10], da microscopia electrónica de varrimento (SEM) e, também, da microscopia de força atómica (AFM). A STM é a melhor técnica para obter imagens a 3D e os estados electrónicos dos nanotubos. Com imagens de alta resolução pode-se determinar a estrutura dos nanotubos [10]. As técnicas SEM e TEM são importantes na obtenção de informações sobre os nanotubos de carbono, assim como para comparar a natureza dos nanotubos obtidos por diferentes métodos de preparação. As imagens obtidas por SEM fornecem informações relativas à morfologia, tanto de MWCNTs como de feixes de SWCNTs, podendo ser utilizada para avaliar o rendimento na preparação dos nanotubos [47]. Já das imagens obtidas pela técnica TEM, podem ser extraídas informações como a quiralidade, o diâmetro e o número de tubos num feixe de SWCNTs, enquanto para MWCNTs é possível conhecer o número de paredes e diâmetro interno e externo [10]. A técnica AFM permite a realização da análise topográfica dos nanotubos de carbono. A adsorção de azoto a 77 K é uma técnica que permite a determinação da área específica. As restantes técnicas, tais como a difracção de neutrões, a difracção de raio-X (XRD), a espectroscopia de Raman e espectroscopia fotoluminescente, são técnicas de caracterização globais. Relativamente à difracção por raio-X, esta técnica não destrói a amostra e é utilizada para obter informações sobre o espaçamento entre camadas, a tensão estrutural e as impurezas presentes. Ainda é possível observar a distribuição de diâmetros, a quiralidade e número de camadas dos MWCNTs, o que conduz a uma caracterização estatística dos nanotubos, dado que numa amostra, estes podem possuir diferentes diâmetros e quiralidades, assim como diferente número de camadas grafíticas. A difracção de neutrões permite explorar características dos nanotubos a uma larga escala, sendo bastante utilizada para determinar características estruturais, como o tamanho da ligação e uma possível distorção da rede hexagonal. Com espectroscopia fotoluminescente obtém-se o carácter semi-condutor ou metálico dos nanotubos e também se pode obter o seu diâmetro e geometria. A espectroscopia de Raman é uma das ferramentas mais poderosas na caracterização dos nanotubos de carbono, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como os índices (n, m), diâmetro, quiralidade e ainda a natureza electrónica destes. Tem a vantagem de ser rápida, sem preparação da amostra e consegue-se efectuar uma análise não destrutiva, além de ser possível executar simulações dos espectros de Raman em várias geometrias de tubos [10].

Um outro tipo de caracterização que pode ser realizado, é a caracterização da química superficial dos nanotubos de carbono. Esta tem como objectivo avaliar a sua estrutura química, na medida em que os nanotubos podem ser funcionalizados nos defeitos das paredes e das

extremidades, com inúmeros tratamentos, apresentando diversos grupos químicos na superfície. Para proceder à quantificação e qualificação desses grupos formados na superfície dos tubos, é possível recorrer a vários métodos, como por exemplo, a dessorção a temperatura programada (TPD), a espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX), a espectroscopia de fotoelectrões de raio-X (XPS), a espectroscopia de infravermelho com Transformadas de Fourier e a métodos de titulação química [10].

Anexo B Procedimento da incorporação dos MWCNTs por simulação do processo de tingimento

B.1 No substrato de algodão

O algodão é uma fibra natural, de origem celulósica, que pode ser tingida com vários tipos de corantes: directos, reactivos, sulfurosos e de cuba. Devido à sua facilidade de aplicação e aos bons resultados obtidos em termos de solidez (à lavagem), os corantes reactivos são, hoje em dia, os corantes mais utilizados nos tingimentos de fibras celulósicas [35]. Neste trabalho simulou-se o tingimento do algodão seguindo o processo convencional de tingimento com corantes reactivos, que se encontra esquematizado na Figura B.1 (Processo I).

No entanto, na incorporação das amostras de MWCNTs funcionalizadas com APTES (A5 e A6) e das mesmas sem esta funcionalização (A3 e A4), além do processo de tingimento mencionado, testou-se também o processo indicado na Figura B.2 (Processo II). Os dados referentes à massa de cada produto auxiliar utilizado no tingimento do algodão pelo processo I, por litro de banho, estão registados na Tabela B.1.

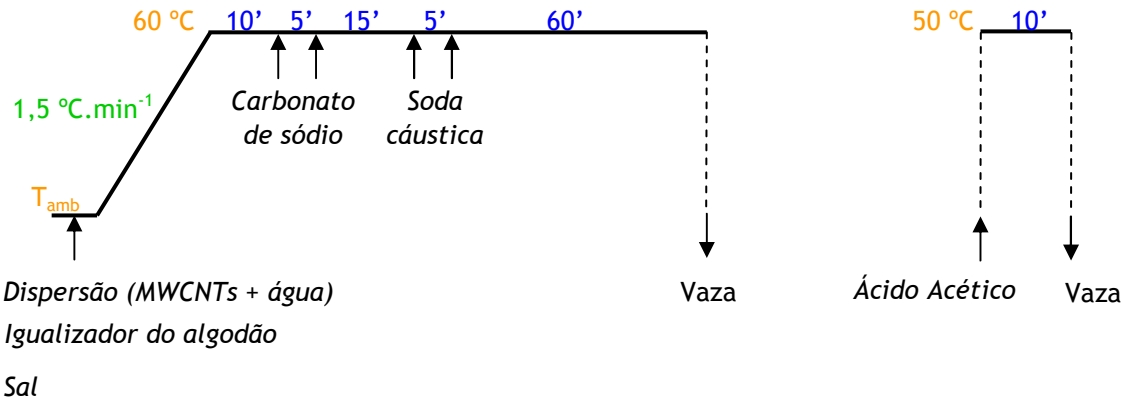


Figura B.1 - Programa de temperatura seguido para a incorporação dos MWCNTs no tecido de algodão, pelo Processo I.

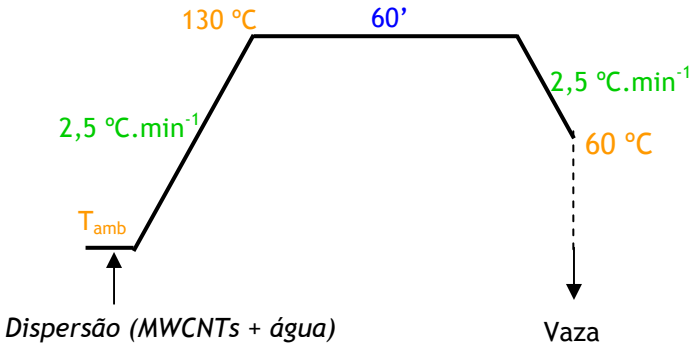


Figura B.2 - Programa de temperatura seguido para a incorporação dos MWCNTs no tecido de algodão, pelo Processo II.

Tabela B.1- Concentração dos produtos auxiliares utilizados no tingimento algodão e sua função

Auxiliares	Função	Concentração ($g.L^{-1}_{banho}$)
Levegal RL ®	Igualizador do Algodão	0,5
Sal	Electrólito	50
Carbonato de Sódio	Agente alcalino	5,0
Soda Caustica	Agente Alcalino	1,0
Ácido Acético	Acidificar o pH	0,4

No processo habitual de tingimento com corantes reactivos, indicado na Figura B.1, a reacção do corante com a celulose dá-se essencialmente em meio alcalino. Nessas condições dá-se igualmente a reacção entre o corante e a própria água, formando-se o corante hidrolisado, que tendo perdido o grupo reactivo, comporta-se como um corante directo, conduzindo a uma fraca solidez. Deste modo, no processo de tingimento com corantes reactivos, o agente alcalino não deve ser introduzido na fase inicial do tingimento, mas sim, após o corante ter penetrado na fibra, na presença de um electrólito. O sal adicionado na solução inicial comporta-se como um electrólito em solução facilitando aproximação das moléculas de corante da fibra, enquanto o igualizador do algodão tem a função de uniformizar o tingimento. O carbonato de sódio e a soda cáustica, adicionados a meio do processo, são os agentes alcalinos que aumentam a afinidade entre o corante e a fibra, conduzindo a uma fixação gradual do corante. A posterior lavagem com ácido acético serve para neutralizar a superfície do têxtil, de forma a poder ter contacto com o corpo e também para remover o corante não hidrolisado [35]. Neste trabalho, onde se substituiu o corante pelos MWCNTs, espera-se que os produtos auxiliares utilizados, actuem da mesma maneira.

B.2 No substrato de poliéster

As fibras de poliéster são sintéticas e praticamente só podem ser tingidas com corantes dispersos. Este tipo de corante é praticamente insolúvel em água, mas substantivo com materiais hidrófobos. Dado que as fibras de poliéster têm um fraco inchamento em água, têm que ser tingidas a altas temperaturas (120 a 140 ºC, obrigando a um tratamento sob pressão) ou então à pressão atmosférica, introduzindo na solução substâncias que incham a fibra (transportadores) [35].

Optou-se por utilizar o procedimento do tingimento a altas temperaturas, dado que a solidez dos tintos é ligeiramente superior à que se obtém utilizando transportador [35]. O programa de temperatura seguido encontra-se esquematizado na Figura B.3 enquanto os dados referentes à massa de cada auxiliar utilizado no tingimento do poliéster, por litro de banho, estão registados na Tabela B.2.

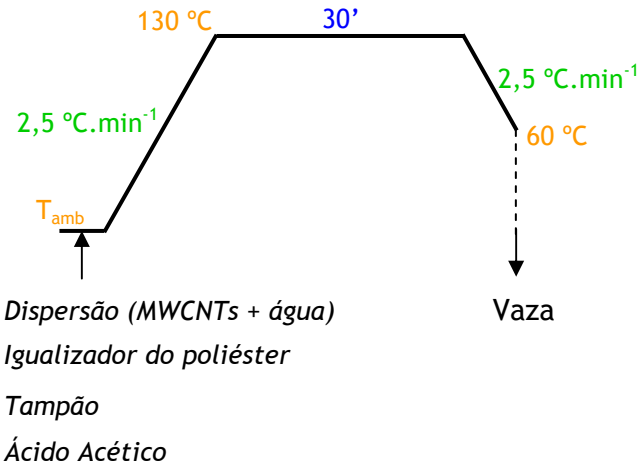


Figura B.3 - Programa de temperaturas seguido para o processo de incorporação dos MWCNTs no tecido de poliéster.

Tabela B.2- Concentração dos auxiliares utilizados no tingimento algodão e sua função

Auxiliares	**Função**	**Concentração ($g.L^{-1}_{banho}$)**
AVOLAN IS ®	Igualizador do Poliéster	0,5
Carbonato de Sódio	Tampão	1,0
Ácido Acético	Acidifica o pH	Algumas gotas

O igualizador do poliéster adicionado à solução inicial tem como objectivo uniformizar o tingimento, o ácido acético tem a finalidade de baixar o pH da solução para valores da gama pretendida e a solução tampão de acetato de sódio evita as variações de pH.

Neste procedimento operou-se a 130 ºC, pois a esta temperatura as fibras de poliéster já se encontram suficientemente inchadas para permitir uma boa penetração do corante, sem a presença do transportador. No final é necessário arrefecer abaixo dos 100 ºC antes de poder descarregar o banho, para garantir que as fibras desincharam. Salienta-se para o facto de que é importante que o pH seja ligeiramente ácido (entre 4 e 5) já que em meio alcalino verifica-se uma degradação das fibras. Neste trabalho espera-se que o comportamento dos MWCNTs seja idêntico ao dos corantes dispersos.

A massa de SOLSPERSE 27000 ® e 12000 ® adicionada às soluções foi de 2 mg por m^2 de área superficial do material (valor recomendado nas fichas técnicas). No ensaio W, duplicou-se a dosagem recomendada de dispersante. As dosagens utilizadas destes dispersantes encontram-se indicadas na Tabela B.3.

Tabela B.3 – Dosagem de dispersante SOLSPERSE 27000 ® e 12000 ® usada na incorporação das diferentes amostras de MWCNTs

Amostra de MWCNTs	massa de dispersante (g)
A1 MWCNT-original	0,00936
A2 MWCNT-HNO3	O,01640
A3 MWCNT-HNO3-N2	0,01308
A4 MWCNT-O2	0,01533

Anexo C Processo de *Coating*

C.1 Material e Métodos

Numa outra abordagem, recorreu-se ao processo de *coating* para incorporar os nanotubos de carbono nos dois substratos têxteis estudados. O *coating* consiste no cobrimento ou revestimento de um substrato têxtil com uma ou mais camadas de produtos funcionais. O objectivo primordial do *coating* é o de cobrir o substrato têxtil, de forma uniforme e em toda a sua extensão, com uma camada de revestimento. As suas funcionalidades dependem da formulação e densidade da pasta, sendo como funções principais as de proteger e melhorar as características do têxtil a revestir. Após o revestimento, o tratamento térmico é uma operação essencial que permite a reacção entre os produtos de endução e o suporte têxtil [27].

A técnica de *coating* utilizada no presente trabalho foi o revestimento com racla sobre o rolo. Consiste em depositar, por raclagem, um produto em forma de pasta sobre a superfície do têxtil. A raclagem é efectuada com ajuda de uma lâmina (denominada de racla) que está em contacto com o têxtil. Com este processo a pasta consegue penetrar bem nos espaços do tecido devido á superfície rígida do rolo por baixo deste. Esta técnica permite depositar uma grande quantidade de pasta, conseguindo obter-se uma boa camada protectora e espessa [27].

A máquina utilizada para o efeito foi a Mathis Laboratory Coating Device, Type SV, da Werner Mathis AG, disponibilizada pelo CITEVE. Utilizou-se a racla com uma ligeira inclinação (quinta posição da máquina), e o rolo foi colocado na segunda posição da máquina, de forma a situar-se por baixo da racla. O tratamento térmico foi realizado no evaporador-secador, da Werner Mathis AG, durante 6 minutos a 120ºC para secar, seguido de 2 minutos a 140ºC para termofixar a pasta no tecido.

A pasta utilizada no revestimento é constituída por poliuretanos, um espessante e nanotubos, previamente dispersos em água. Para dispersar o material em água, recorreu-se ao banho de ultra-sons BIOBLOCK SCIENTIFIC 87672, durante 15 minutos. A percentagem mássica de nanotubos adicionados à pasta é dada em função da massa de pasta, uma vez que não se conhece, à partida, a massa de tecido exacta que será utilizada. As quantidades usadas de cada constituinte da pasta estão registadas na Tabela C.1. No Anexo D podem ser consultadas as especificações das substâncias utilizadas no processo de *coating* nos substratos têxteis de algodão e poliéster.

Tabela C.1- Concentração dos auxiliares utilizados no coating e sua função

Auxiliares	Função	Concentração ($g.kg^{-1}_{pasta}$)
EDOLAN AB	Polímero	80
EDOLAN UC	Polímero	20
TANAPRINT	Espessante	2
Água	Solvente	100

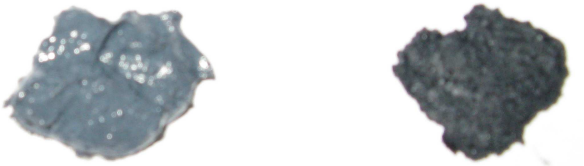
Seguiu-se o mesmo procedimento e as mesmas condições no tecido de algodão e no de poliéster. Na Tabela C.2 encontram-se registados os ensaios realizados, os parâmetros variados e a designação de cada amostra têxtil, tanto no tecido de poliéster como no de algodão.

Tabela C.2 – Ensaios de coating realizados nos substratos têxteis

Amostra Têxtil		Substrato Têxtil	Amostra de MWCNT	Espessura (mm)	% massa MWCNTs
A'	s/ MWCNT 3,4	Tecido de algodão	✘	3,4	✘
B'	s/ MWCNT 4		✘	4,0	✘
C'	Orig 3,4		original	3,4	0,125
D'	Orig 4		original	4,0	0,5
A''	s/ MWCNT 3,4	Tecido de Poliéster	✘	3,4	✘
B''	s/ MWCNT 4		✘	4,0	✘
C''	Orig 3,4		original	3,4	0,125
D''	Orig 4		original	4,0	0,5

C.2 Discussão de Resultados

Além da pasta sem nanotubos de carbono, preparam-se duas pastas para utilizar no processo de *coating* com percentagens mássicas diferentes de MWCNTs: 0,125 % e 0,5 %. Uma vez que a percentagem mássica mais elevada de MWCNTs é quatro vezes superior à menor menor percentagem e atendendo ao facto de que a quantidade de agua é a mesma nas duas pastas, a dispersão em água com 0,5 % de MWCNTs não foi conseguida. Por este motivo, apesar de em ambos os casos os MWCNTs terem sido dispersas por meio de um ultra-sons, durante 15 min, a pasta formada com a menor percentagem de nanotubos foi a que apresentou, claramente, uma melhor dispersão na pasta (Figura C.1).



0,125 % **0,5 %**

Figura C.1 – Pastas preparadas para o processo de coating.

Os grandes aglomerados de nanotubos existentes na pasta com maior *loading*, condicionaram a espessura do *coating*, pelo que, em vez de 3,4 mm de espessura utilizado para o *loading* menor, a espessura foi aumentada para 4 mm. Mesmo com o aumento da espessura foi inevitável o arrastamento dos aglomerados pela racla, deixando partes da superfície do tecido descobertas. O aspecto dos revestimentos realizados, pode ser visualizado no Anexo G.

Os resultados relativos à medição da hidrofobicidade nos provetes de poliéster revestidos por processo de *coating*, encontram-se registados na Tabela C.3 e representados graficamente na Figura C.2. Estes resultados evidenciam que a adição dos MWCNTs A1 à pasta de *coating* utilizada não confere propriedades hidrofóbicas adicionais, já que os valores obtidos de tempo de espalhamento e ângulo de contacto são semelhantes. Tal facto poderá ser explicado através da interpretação das imagens de SEM (ver Anexo K). Nestas, não se observam nanotubos à superfície, admitindo-se que se encontram envolvidos na matriz polimérica, pelo que o efeito de hidrofobicidade medido será devido exclusivamente à pasta.

Tabela C.3 – Valores de ângulo de contacto e tempo de espalhamento das amostras de poliéster obtidas por coating

Amostra têxtil	$\theta_{médio}$ (graus)	$\theta_{máx}$ (graus)	θ_{min} (graus)	$t_{esp\ médio}$ (s)	$t_{esp\ máx}$ (s)	$t_{esp\ min}$ (s)
A'' s/ MWCNTs 3,4	102 ± 2	106	100	1992 ± 131	2137	1784
C'' Orig 3,4	89 ± 3	93	84	1949 ± 93	2009	1788

No processo de *coating*, como apenas foi revestido um lado do substrato têxtil, o estudo da condutividade não pode ser efectuada em volume, mas sim na superfície. Portanto, na parte da frente do *coating*, mediu-se a passagem de electrões com um voltímetro digital, entre dois pontos separados por um milímetro, e constatou-se que não há passagem de corrente eléctrica, indicando que os nanotubos não ficaram bem dispersos nem alinhados na matriz polimérica da pasta de *coting*, tal como se pode observar nas imagens obtidas por SEM (ver Anexo K).

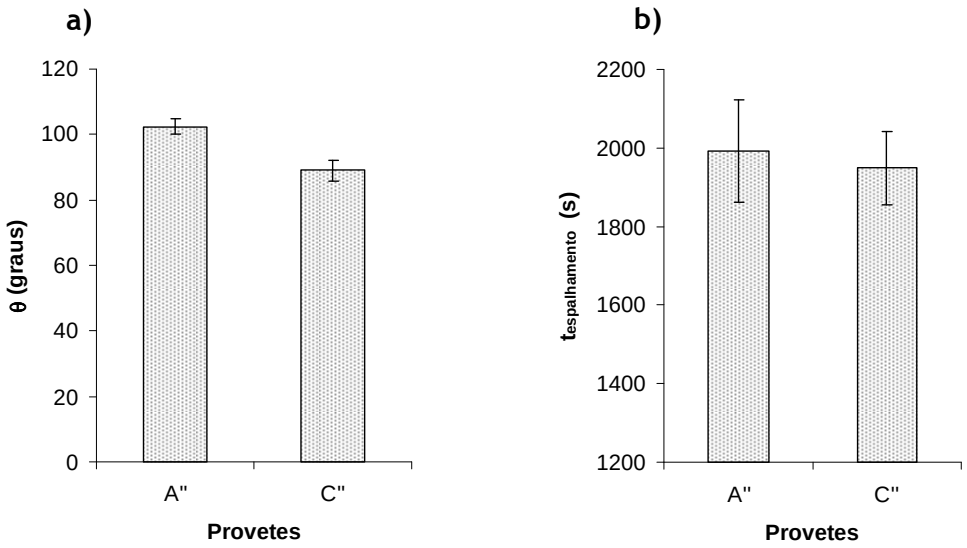


Figura C.2- Variação do a) ângulo de contacto e b) tempo de espalhamento, dos provetes obtidos por processo de coating do poliéster (A'' - s/ MWCNT 3,4; C'' - Orig 3,4).

Em relação ao processo de *coating*, salienta-se que, devido à gestão do tempo, foram caracterizadas apenas as amostras têxteis referentes ao poliéster com menor espessura de revestimento (ensaios A'' e C''), através da medição do ângulo de contacto e imagens de SEM. Na avaliação da hidrofobicidade realizaram-se 4 medições, em vez das 6 referidas, uma vez que o tempo de espalhamento é muito grande, tornando a caracterização demorada.

Pelas fotografias de SEM referentes às amostras de *coating*, apresentadas no Anexo K, observa-se que efectivamente existe uma camada que reveste a superfície do tecido. Por visualização das imagens de menor ampliação, verifica-se que a amostra cujo revestimento não contém nanotubos apresenta uma superfície mais lisa e com menos imperfeições em relação ao revestimento com nanotubos, no qual é notável as grandes saliências presentes. Focando essas saliências (ampliação de 1500 e 50000x) não se pode afirmar que são MWCNTs, no entanto acredita-se que tais imperfeições deverão ser causadas pela formação de aglomerados de MWCNTs, que se encontram "embrulhados" na matriz polimérica do *coating*.

Anexo D Características das substâncias utilizadas no projecto

D.1 Características dos gases utilizados na funcionalização e caracterização dos MWCNTs

Os gases utilizados para a funcionalização e caracterização dos nanotubos de carbono são fornecidos pela Air Liquid. As suas características encontram-se tabeladas a seguir.

Tabela D.1 – Caracterização dos gases utilizados

Gases	Designação comercial	Pureza (%)	Impurezas (ppm)
Ar sintético	ALPHAGAZ 1	99,9990	$H_2O<3$; $O_2 = 20\% \pm 1\%$; $C_nH_m<0,5$, N_2 resto
Azoto	ALPHAGAZ 1	99,9990	$H_2O<3$; $O_2<2$; $C_nH_m<0,5$
Hélio	ALPHAGAZ1	99,9990	$H_2O<3$; $O_2<2$; $C_nH_m<0,5$
Oxigénio	ALPHAGAZ1	99,9990	$H_2O<3$; $C_nH_m<0,5$

D.2 Características das substâncias utilizadas na funcionalização e caracterização dos MWCNTs

Tabela D.2- Caracterização das substâncias utilizadas na funcionalização dos MWCNTs

Substância	Marca	País	Pureza (%)	Número de registo CAS
Ácido Nítrico	Panreac	Espanha	65	7697-37-2
Cloreto de Sódio	Panreac	Espanha	99,5	7647-14-5

D.3 Características dos substratos têxteis utilizados

O tecido de algodão foi adquirido na empresa fabricante Arcotêxteis, em Portugal, com as seguintes características: 100% algodão PPT (pronto para tingir), previamente percolado e branqueado (teia: 3726 fios, trama: 52 fios). O tecido de poliéster é 100% poliéster PPT e foi cedido pelo CITEVE (teia: 102 fios, trama: 55 fios).

D.4 Características dos produtos auxiliares utilizados na incorporação dos MWCNTs nos substratos têxteis

Os produtos auxiliares utilizados no processo de simulação do tingimento dos substratos foram adquiridos pelo CITEVE e gentilmente cedidas pelo mesmo. De seguida são referidos as características mais relevantes de alguns desses produtos:

- LEVEGAL RL ® da LANXESS, cujos principais constituintes são o éter glicol, a água e emulsificadores;
- AVOLAN IS ® da LANXESS, sulfonato de naftaleno
- EDOLAN AB ® da LANXESS, Ligantes do tipo acrilato, Ionicidade: aniónica
- EDOLAN UC ® da LANXESS, Ligantes do tipo poliuretano, Ionicidade: aniónica
- TANAPRINT ® da LANXESS

Anexo E Detalhes experimentais sobre as técnicas utilizadas

E.1 Adsorção de N_2 a 77 K

Numa célula, previamente pesada, colocou-se cerca de 100 mg de amostra. Inseriram-se as 4 células, com as diferentes amostras, na câmara de desgasificação durante 3 horas. Para acelerar a desgasificação as amostras foram aquecidas a 350 ºC. De seguida pesou-se a célula com a amostra desgaseificada e por subtracção da massa da célula, pesada anteriormente, determinou-se a massa de amostra desgaseificada. Então, a célula com a amostra desgaseificada foi colocada num banho criogénico contendo azoto líquido, cujo nível foi mantido constante por movimentação automática do banho. Salienta-se que a pressão de saturação do N_2 a 77 K foi medida pelo próprio aparelho e que o ensaio só começou depois de se ter feito vácuo em todo o sistema. As isotérmicas foram obtidas pelo método estático, no qual sucessivas quantidades de N_2 são adsorvidas na amostra, determinando-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. A aquisição de dados foi efectuada por meio do software instalado no computador ligado ao equipamento, o NOVAwin v.10.01.

E.2 Ângulo de Contacto

O líquido seleccionado para o estudo foi a água, atendendo à sua baixa volatilidade, baixa viscosidade e ao facto de não reagir com a superfície do substrato. O volume definido para a gota foi de 2 μL pois é o volume recomendado pelo fabricante para o tipo de medições pretendidas.

Nestes ensaios, mediu-se o ângulo de contacto e o tempo de espalhamento da gota por se considerar que são os melhores parâmetros para avaliar a hidrofobicidade dos substratos têxteis. A energia superficial não foi medida, uma vez que os substratos têxteis são heterogéneos, e por consequência, o método da medição do ângulo de contacto com 3 líquidos de polaridades diferentes (água, etilenoglicol e iodeto de metano) não é o mais indicado.

Para medir os parâmetros referidos foi doseada uma gota com o volume pré-definido e exposta, em repouso no substrato têxtil, à luz difusa de um lado enquanto pelo outro lado a gota foi observada por meio da câmara CCD, sendo registada uma imagem digital da gota sobre a superfície, que é visualizada num computador através do *software* SCA 20 v2. Nessa imagem, através do software referido, ajustou-se uma linha de base e depois uma linha de contorno da gota, que deve ser ajustada à linha externa da gota a ser medida. Para esse ajuste podem ser aplicados vários métodos que diferem consideravelmente na sua exactidão, mas também na quantidade de cálculos necessários. O método utilizado foi o de Young-Laplace, uma vez que é o

método que apresenta a exactidão mais satisfatória. Neste método a forma da gota é determinada pelo equilíbrio de forças entre a tensão superficial e a gravidade (o *software* procede à resolução numérica da equação de Young-Laplace), pelo que é ajustada uma linha que segue exactamente a linha externa da gota. O tempo de espalhamento é o tempo que a gota demora a ser absorvida, ou seja, desde que é pousada no substrato até à sua total absorção. Note-se que o modelo usado na medição dos ângulos de contacto foi a Modelo da Gota Séssil.

E.3 Grau de Branco

O software utilizado para o tratamento dos dados foi o Color Tools v.3. A fonte de luz aplicada nas medições foi a D65 10º, dado que a sua distribuição de energia constitui uma boa aproximação da luz média diurna, desde o nascer ao pôr-do-sol, com um céu limpo ou nublado e a diferentes latitudes [48].Todos os provetes foram colocados no espectrofotómetro, dobrados em oito (três vezes), e em cada um efectuaram-se 5 medições em diferentes locais. Para cada medição, o espectrofotómetro realizou 8 leituras (duas segundo a teia, duas segundo a trama e quatro em direcções oblíquas). O grau de branco foi determinado, pelo *software*, usando a equação de Berger, que se baseia nos valores tristimulos da cor e é a equação que melhor corresponde às características do olho humano. O grau de branco é um número adimensional que fornece a medida de teor de branco, sendo usado como uma escala de avaliação do efeito de branqueamento [48l].

E.4 Ensaio de solidez à lavagem

Existem diversas condições de ensaio que podem ser seguidas, pelo que se optou por reproduzir as condições do ensaio AS1 (40ºC, 30 min, sem bolas de aço) porque é o ensaio menos agressivo para os tecidos. O dispositivo mecânico utilizado para estes ensaios foi a Mathis Labomat BFA, da Werner Mathis AG. A norma indica que as dimensões dos tecidos devem ser 40x100mm. Contudo, para minimizar o gasto de amostra, mas de forma a ter amostra têxtil lavada suficiente para a realização de ensaios de caracterização, optou-se por usar provetes com metade da dimensão recomendada (20x100mm). Devido a esta alteração, as quantidades das substâncias utilizadas nestes ensaios também foram reduzidas para metade das quantidades indicadas na norma.

Deste modo, primeiro procedeu-se à preparação dos provetes. Para tal, colocou-se o tecido testemunho multifibra (com a mesma dimensão do provete) em contacto com a face do provete e coseu-se ao longo de um dos lados menores. O testemunho multifibra é constituído por: acetato, algodão, poliamida, poliéster, acrílico e lã.

De seguida preparou-se a solução de lavagem, dissolvendo 4g de detergente por litro de água. Em cada recipiente introduziu-se 75 mL da solução preparada e colocou-se o provete

composto no recipiente. Fechou-se o recipiente e efectuou-se o ensaio a 40ºC, durante 30 minutos. No final da lavagem retirou-se o provete composto e enxaguou-se duas vezes durante 1 minuto em dois banhos distintos de água a 40ºC. O procedimento descrito encontra-se esquematizado na Figura E.1.

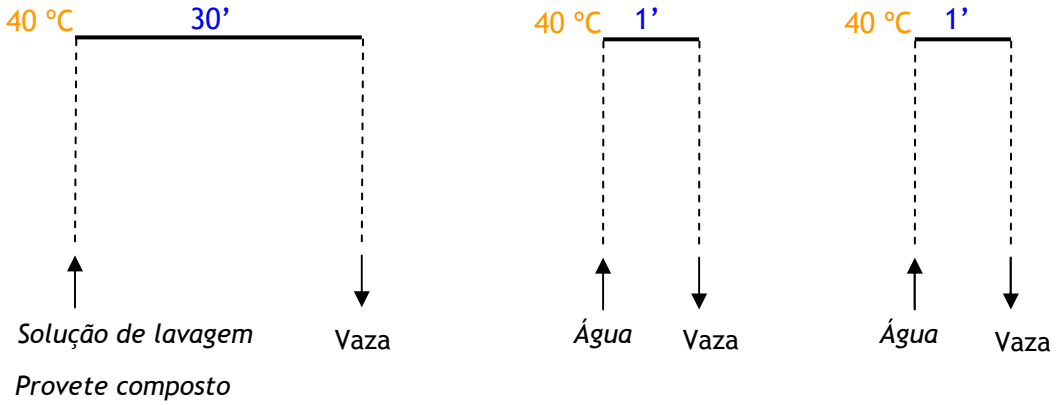


Figura E.1- Programa de temperatura seguido para os ensaios de solidez à lavagem.

Utilizou-se o detergente de referência AATCC-WOB, caracterizado pelo baixo poder de formação de espuma. É um tensioactivo aniónico com uma fraca proporção de não iónicos, biodegradável e sem branqueador óptico. A sua composição está indicada na Tabela E.1.

Tabela E.1 – Composição do detergente utilizado em percentagem mássica

Composição	% (m/m)
Alquilsulfonato de sódio de cadeia linear	14,00 ± 0,02
Álcool etoxilado	2,30 ± 0,02
Sabão – massa molar elevada	2,50 ± 0,02
Tripolifosfato de Sódio	48,00 ± 0,02
Silicato de Sódio (SiO2/Na2O=2/1)	9,70 ± 0,02
Sulfato de sódio	15,40 ± 0,02
Carboximetilcelulose (CMC)	0,25 ± 0,02
Água	7,85 ± 0,02

E.5 Condutividade eléctrica ao longo da espessura (em *bulk*)

Realizaram-se ensaios de curvas I/V, *unswitched* (sem retorno) e de carácter linear, que consistem na obtenção de uma resposta em corrente das amostras têxteis quando lhes é aplicada uma voltagem. Se a resposta obtida for linear ou aproximada significa que a amostra têxtil testada é um material óhmico, ou seja, rege-se pela Lei de Ohm; quando têm comportamento não linear chamam-se materiais não-óhmicos [49].

Para a realização dos ensaios é fundamental o conhecimento da área dos eléctrodos (0,283 cm^2 - valor fornecido pelo fabricante) e da espessura das amostras, medida com uma craveira digital DURATOOL DC150. Mediu-se a espessura da amostra original de cada substrato e considerou-se que era a mesma para as restantes amostras. O algodão utilizado tem 0,22 mm de espessura e o poliéster 0,12 mm. A voltagem máxima a aplicar no ensaio irá variar consoante a força dieléctrica das amostras, ou seja, a energia máxima que o material consegue armazenar sem que haja uma descarga.

Salienta-se que considerações sobre a estrutura do material, a temperatura do ensaio e correcções de forma e volumétricas não foram tidas em conta [49].

Anexo F Complemento da discussão das técnicas de caracterização das amostras de MWCNTs

F.1 Adsorção de N2 a 77 K

F.1.1 Considerações sobre a técnica

Brunanuer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo que permite a determinação da área superficial específica (área por unidade de massa), admitindo um equilíbrio dinâmico adsorção – dessorção e incluindo a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. O modelo resultou na formulação da equação B.E.T [50]:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a\left(1-\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c}\frac{p}{p_0} \quad \textbf{(F.1)}$$

onde, P é a pressão, P_0 a pressão de saturação do vapor e n^a a quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mol/g). Os parâmetros da equação são a capacidade da monocamada, n_m^a, e c, que é aproximadamente igual a $\exp((E_1 - E_L)/RT)$, em que E_1 é o calor de adsorção na primeira camada e E_L o calor de condensação. Note-se que na equação de B.E.T. o volume de gás adsorvido numa monocamada pode ser representada por V_m^a, dado que $n_m^a = V_m^a / V_M^g$ (em que, V_M^g representa o volume molar do gás).

A determinação da área específica pelo método de B.E.T consiste em obter a capacidade da monocamada, n_m^a, a partir da isotérmica de adsorção física, determinada experimentalmente, que no presente trabalho foi a adsorção de azoto a 77 K.

Por representação gráfica da equação B.E.T. linearizada F.1, ou seja, $(p/p_0)/\left[n^a(1-p/p_0)\right]$em função de p/p_0 obtém-se uma recta de declive α e ordenada na origem β, o que significa que, $n_m^a = 1/(\alpha+\beta)$.

Desta forma, a área específica do sólido será:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m = \frac{V_m^a}{V_M^g} N_A a_m \quad \textbf{(F.2)}$$

em que, N_A é o número de Avogadro ($6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}) e a_m a área ocupada por cada molécula de adsorvido (para o azoto à temperatura do azoto líquido, 77 K, a_m = 0,162 nm^2). A área superficial é designada por S_{BET}, uma vez que é calculada por este método.

Um aspecto a ter em atenção quando se recorre ao método B.E.T. é a gama de aplicabilidade da equação, uma vez que a equação de B.E.T descreve bem as isotérmicas

experimentais numa gama restrita de pressões relativas, tipicamente no intervalo 0,05 < P/P_0 < 0,30 [51, 40].

De modo a exemplificar como se procedeu na determinação da área específica B.E.T. dos materiais caracterizados, apresenta-se, em detalhe, o cálculo referente à amostra A1 (MWCNT-original). Na Tabela F.1 estão registados os valores obtidos no ensaio da isotérmica de adsorção de N_2 a 77K.

Tabela F.1- Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K na amostra A1

Valores experimentais		*Valores calculados*	
P/P_o	V^a ($cm^3_{PTN}.g^{-1}$)	$(p/p_0)/[V^a(1-p/p_0)]$ ($x10^{-3}$ $g.cm^{-3}_{PTN}$)	
0,0515	81,0447	0,670	Apenas se considerou os valores que se encontram dentro da gama referida anteriormente
0,0746	84,7617	0,951	
0,103	88,7519	1,29	
0,131	92,7642	1,63	
0,159	97,0926	1,95	
0,187	101,7208	2,26	
0,214	106,3873	2,56	
0,242	111,1591	2,87	
0,269	116,2825	3,16	
0,295	121,6456	3,44	
0,346	132,8456	-	
0,395	144,1199	-	
0,445	154,9771	-	
0,494	165,7107	-	
0,543	176,7746	-	
0,592	188,2788	-	
0,641	201,5216	-	
0,693	217,993	-	
0,740	236,8099	-	
0,793	264,2875	-	
0,838	297,4121	-	
0,886	357,2579	-	
0,936	521,5286	-	
0,985	1971,0476	-	
0,946	1107,0717	-	

Representou-se graficamente $(p/p_0)/\left[V^a(1-p/p_0)\right]$ em função de p/p_0 e ajustou-se uma recta aos pontos, tal como está apresentado na Figura F.1.

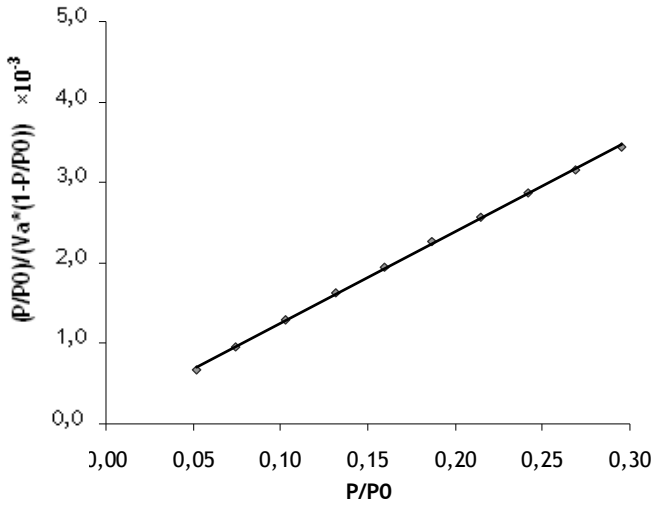


Figura F.1 - Valores referentes à amostra A1 de $(p/p_0)/\left[V^a(1-p/p_0)\right]$ *em função de* p/p_0 .

Na figura anterior verifica-se que os pontos ajustaram bem a uma recta. A regressão linear conduziu a:

$$\begin{cases} \text{Declive} = \alpha = 1{,}14\times10^{-2}\ \text{g.cm}^{-3}{}_{\text{PTN}} \\ \text{Ordenada na origem} = \beta = 1{,}16\times10^{-4}\ \text{g.cm}^{-3}{}_{\text{PTN}} \\ \text{Coeficiente de correlação} = 0{,}9995 \end{cases}$$

Então,

$$\begin{cases} V_m^a = 1/(\alpha+\beta) = 87\ \text{cm}^3{}_{\text{PTN}}.\text{g}^{-1} \\ c = (\beta/\alpha)+1 = 99 \end{cases}$$

Logo a área B.E.T. correspondente à amostra A1 é:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m = \frac{V_m^a}{V_M^g} N_A a_m =$$

$$= \frac{1{,}14\times10^{-2}}{22{,}4x10^{-3}} \frac{\text{cm}^3{}_{\text{PTN}}/\text{g}}{\text{cm}^3{}_{\text{PTN}}/\text{mol}} \times 6{,}02\times10^{23}\ \frac{1}{\text{mol}} \times 0{,}162\times10^{-18}\,\text{m}^2 =$$

$$= 379\ \text{m}^2\text{g}^{-1}.$$

F.2 pH no ponto de carga nula (pH_{PZC})

F.2.1 Registo de Resultados

A representação gráfica dos resultados obtidos nesta técnica apresenta-se na Figura F.2.

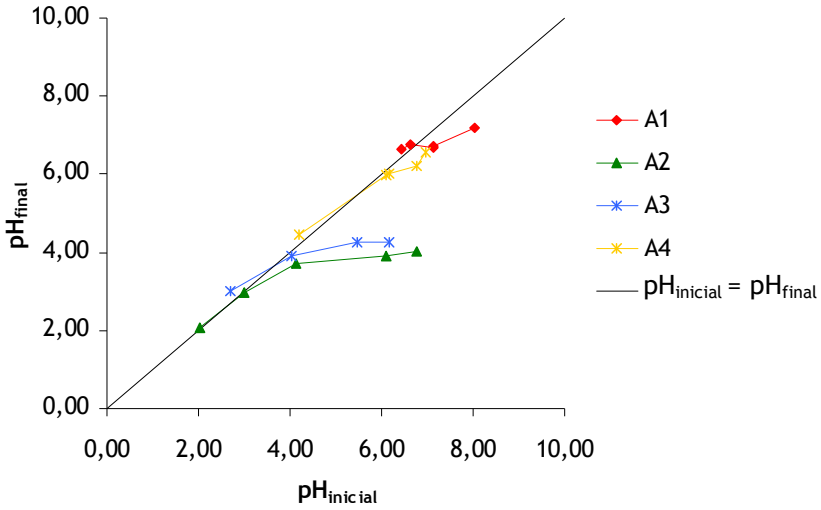
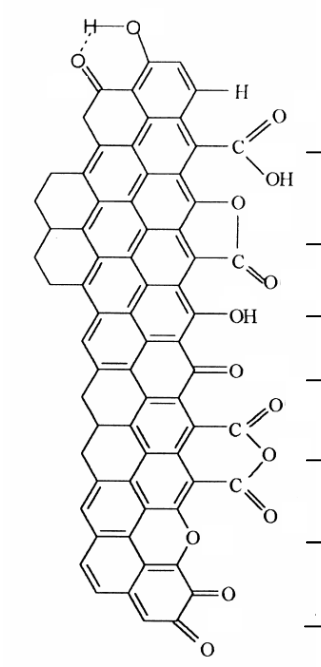


Figura F. 2 - Resultado dos ensaios de pH_{PZC}: pH_{final} vs $pH_{inicial}$.

F.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

F.3.1 Considerações sobre a técnica



Grupos Funcionais	TPD	Temperatura de Referência (°C)
Ácido Carboxílico	CO_2	200 a 450 °C
Lactona	CO_2	550 a 700 °C
Fenol	CO	600 a 750 °C
Carbonilo	CO	700 a 850 °C
Anidrido Carboxílico	$CO + CO_2$	450 a 650 °C
Éter	CO	600 a 750 °C
Quinona	CO	700 a 850 °C

Figura F.3 - Grupos superficiais em materiais de carbono e sua decomposição por TPD [41]

F.4 Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

F.3.1 Registo de resultados e discussão

A temperatura final da rampa de aquecimento, 800 ºC, é suficiente para queimar por completo os nanotubos de carbono. O teor de cinzas é muito baixo, já que no final do ensaio praticamente não se observaram cinzas no cadinho. Este facto também pode ser constatado através do patamar final do gráfico da Figura F.4 a), em que se verifica que a perda mássica normalizada pela massa inicial pode ser considerada a máxima (-1).

Todas as amostras começam a queimar a cerca de 450 ºC, exceptuando a amostra tratada com ácido nítrico que aparenta iniciar a gasificação ligeiramente mais cedo. Esta perda de massa inicial pode no entanto ser devida apenas à decomposição térmica dos grupos superficiais (sobretudo ácidos carboxílicos), que como se viu nos resultados de TPD se decompõem a temperaturas inferiores. Através do gráfico da Figura F.4 a) observa-se, para todas as amostras, que a perda de massa é de 50 % quando a temperatura é próxima de 600 ºC. A esta mesma temperatura, no gráfico da Figura F.4 b), verifica-se que as quatro amostras de nanotubos apresentam a velocidade de perda de massa máxima. De realçar que o material original é o que aparenta maior estabilidade à oxidação (começa a gasificar a temperaturas mais altas), mostrando que a introdução de grupos funcionais aumenta a reactividade em ar destes materiais. Também é possível verificar que o teor de água adsorvida pelas amostras é reduzido, já que até 100 ºC não se regista variação na perda de massa.

Realça-se que, na Figura F.4, a perda de massa e a derivada da massa em ordem ao tempo foram normalizadas pela massa inicial.

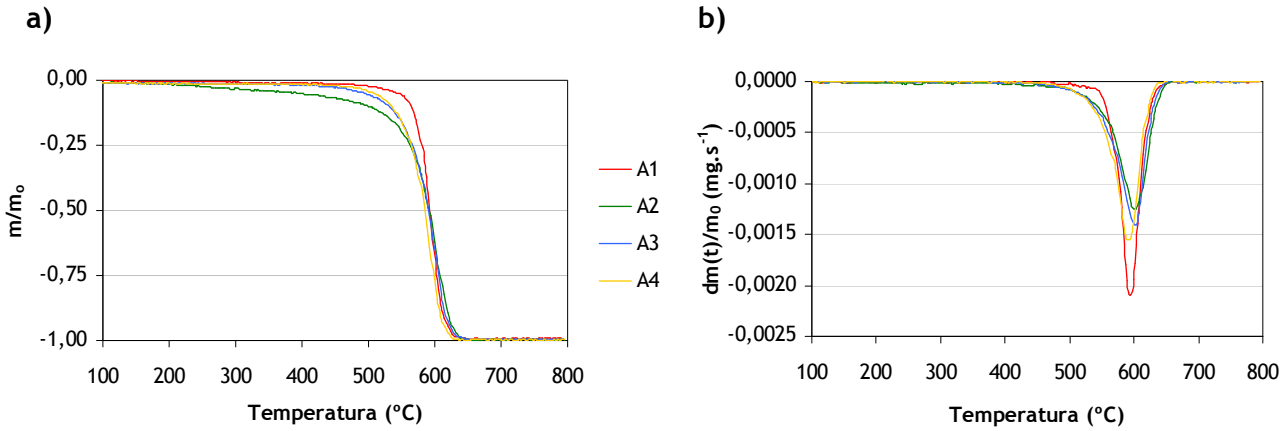
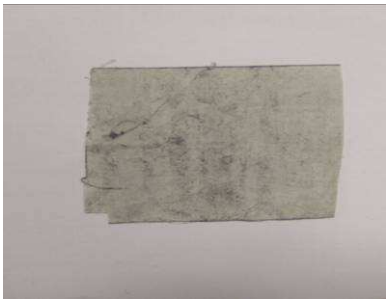
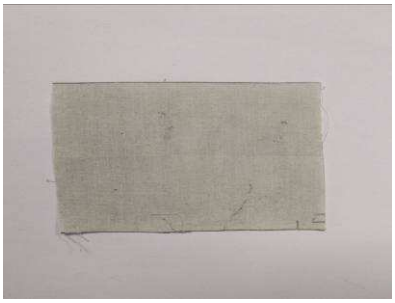
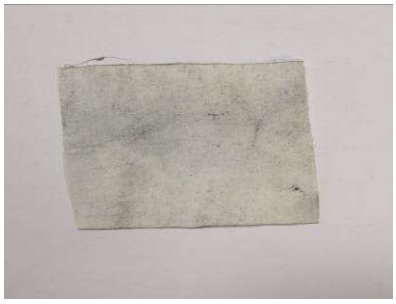
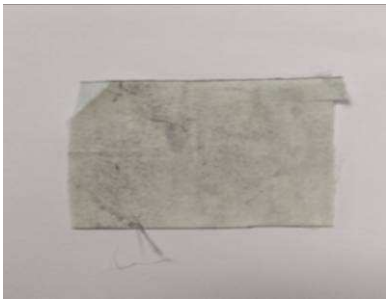
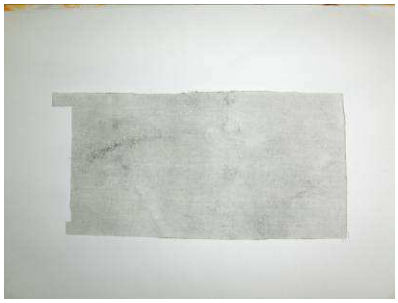


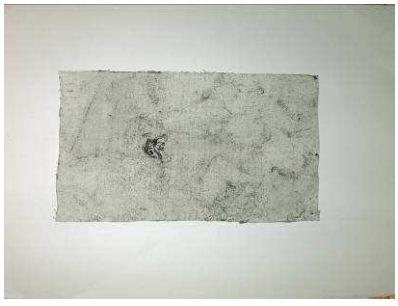
Figura F.4 - Representação gráfica dos resultados obtidos nos ensaios de TPO por TG: a) Perda de massa normalizada em função da temperatura; b) Derivada da massa normalizada em ordem ao tempo em função da temperatura.

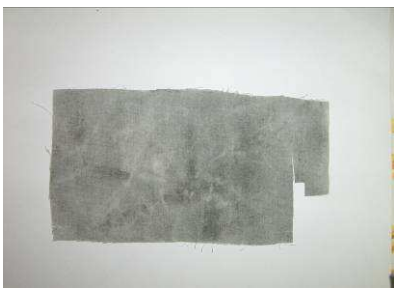
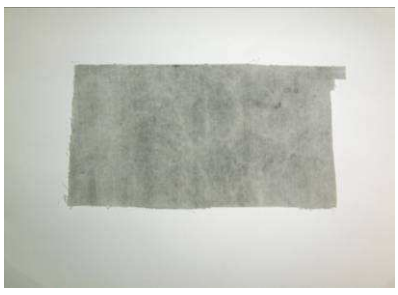
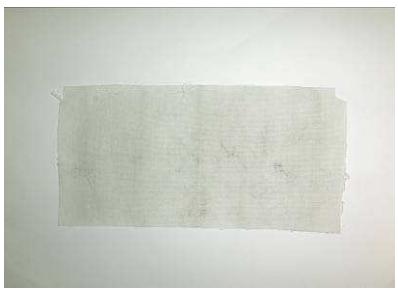
Anexo G Fotografias das amostras têxteis

G.1 Tecido de Algodão

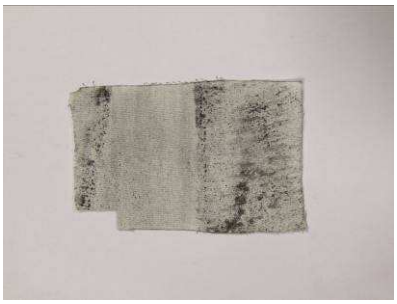
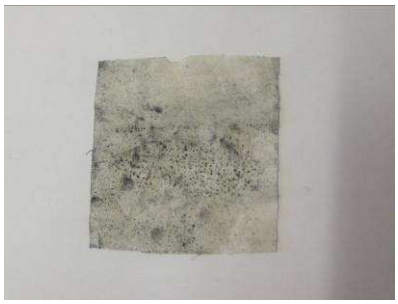
A - Branco	**B** - c/ ig s/ pH	**C** - c/ ig c/ pH ≡ Orig 0,4%
		

D - s/ ig s/ pH	**E** - s/ ig c/ pH	**F** - Orig 1%
		

G - Orig 2%	**H** - Orig 4%	**I** - HNO3
		

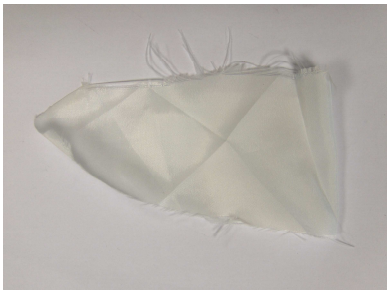
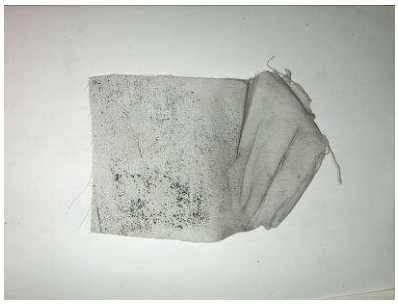
J - HNO3 N2	**K** - O2	**L** - Orig 30ºC
		

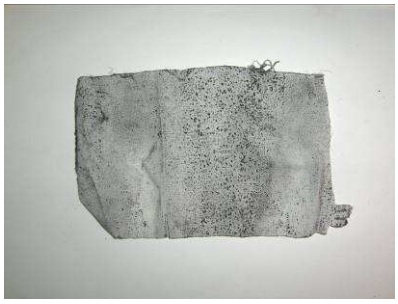
M - Orig 90ºC	**N** - APTS@HNO3-N2	**O** - APTS@O2
		

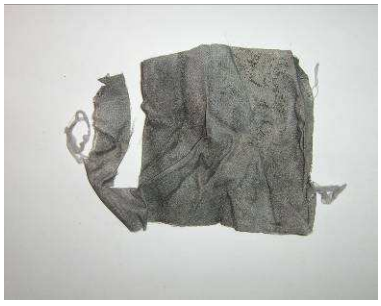
P - HNO3N2 130ºC	**Q** - O2 130ºC	**R** - APTS@HNO3-N2 130ºC
		

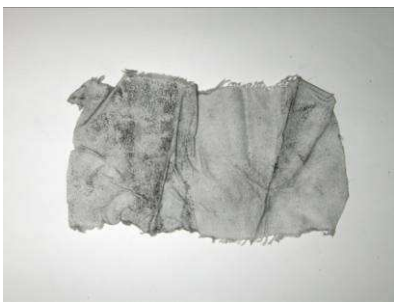
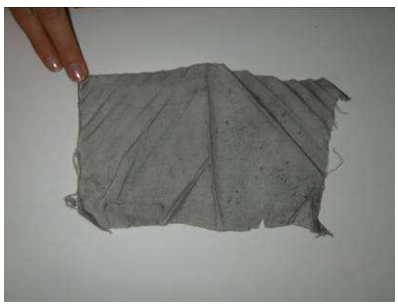
S - APTS@O2 130ºC	**T** - Controlo - s/ MWCNT
	

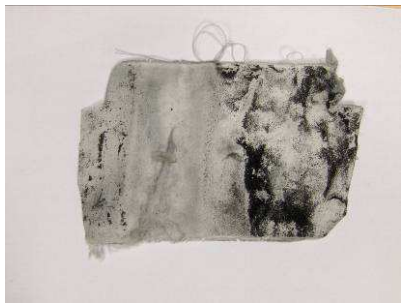
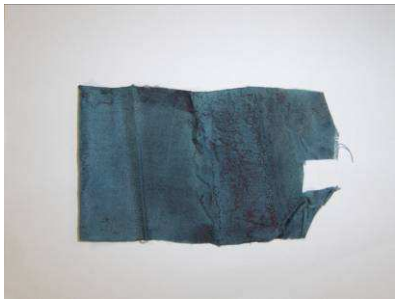
G.2 Tecido de Poliéster

A - Branco	**B** - Orig 0,4%	**C** - Orig 1%
		

D - Orig 2%	**E** - Orig 4%	**F** - HNO3
		

G - HNO3N2	**H** - O2	**I** - Orig s/ig
		

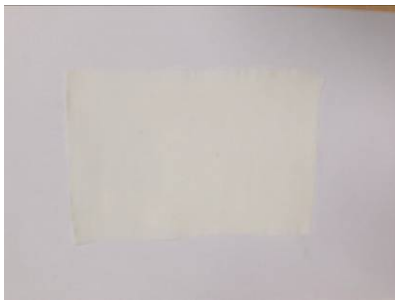
J - HNO3 s/ ig	**K** - HNO3N2 s/ ig	**L** - O2 s/ ig
		

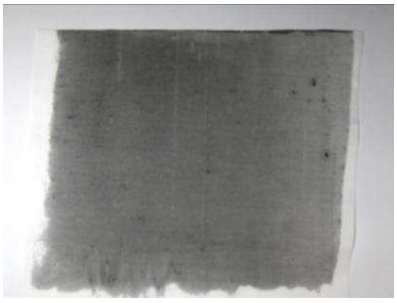
M - Orig 2% s/ig	**N** - Orig 4% s/ig	**O** - O2 2% s/ig
		
P - O2 4% s/ig	**Q** - HNO3 2% s/ig	**R** - Orig 1% c/ dispA
		
S - HNO3 1% c/ dispA	**T** - HNO3N2 1% c/ dispA	**U** - O2 1% c/ dispA
		
V - HNO3 1% c/ dispB	**W** - HNO3 1% c/ dispB 2x	**X** - HNO3 s/ ig (rep)
		

Y - O2 1% s/ ig (rep)	**Z** - Controlo: s/ MWCNT s/ ig	**AA** - Controlo: s/ MWCNT c/ ig
		

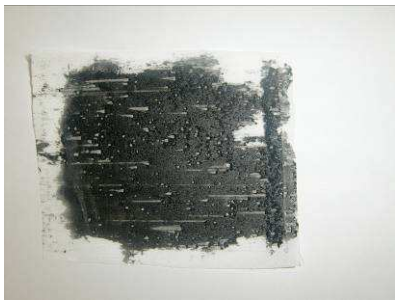
AB - dispA	**AC** - dispB
	

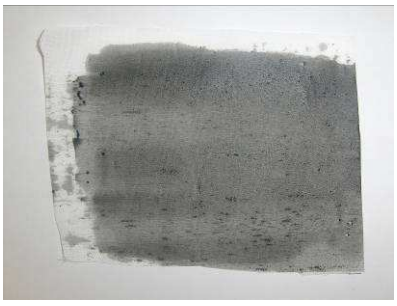
G.3 *Coating* - Tecido de algodão

A' - Branco 4 mm	**B'** - Branco 3,4 mm	**C'** - Orig 4 mm
		

D' - Orig 3,4 mm


G.4 *Coating* – Tecido de Poliester

A'' - Branco 4 mm	**B''** - Branco 3,4 mm	**C''** - Orig 4 mm
		

D'' - Orig 3,4 mm


Anexo H Complemento da discussão das técnicas de caracterização das amostras têxteis

H.1 Grau de branco

H.1.1 Considerações sobre a técnica

O grau de branco pode ser determinado por várias fórmulas. Berger apresentou uma fórmula bastante simples que permite calcular o grau de branco, W_B, utilizando os valores tristimulus (X,Y e Z) calculados através do espectrofotómetro:

$$W_B = Y + 3{,}448Z - 3{,}904X \quad \textbf{\textit{(H.1)}}$$

Os valores tristimulos da cor imitada representam as quantidades de cada uma das cores primárias necessárias para fazer a cor imitada. O vermelho é representado por X, o verde por Y e o azul Z. A cor primária Y fornece adicionalmente a informação sobre a luminosidade [48].

H.1.2 Registo de resultados

Tabela H.1 - Valores de grau de branco das amostras têxteis no tecido de algodão, antes e depois da lavagem

	Amostra Têxtil	*Pré-Lavagem*			*Pós-Lavagem*			Variação	
		$W_{B\ médio}$	$W_{B\ máx}$	$W_{B\ min}$	$W_{B\ médio}$	$W_{B\ máx}$	$W_{B\ min}$		
A	Branco	80 ± 1	81,28	77,70	76,2 ± 0,9	77,30	74,72	-0,04	↓
B	c/ ig s/ pH	53,7 ± 0,6	54,69	53,07	54 ± 1	56,29	53,30	0,01	↑
C	c/ ig c/ pH ≡ Orig 0,4%	55 ± 2	58,66	51,84	60 ± 2	63,56	57,97	0,09	↑
D	s/ ig s/ pH	62 ± 2	64,91	58,05	66 ± 4	70,10	60,79	0,07	↑
E	s/ ig c/ pH	63 ± 2	65,82	60,33	66 ± 1	67,85	64,90	0,06	↑
F	Orig 1%	52 ± 2	53,63	48,44	62 ± 2	63,93	59,61	0,20	↑
G	Orig 2%	44 ± 4	50,45	40,89	56 ± 2	58,57	53,16	0,28	↑
H	Orig 4%	43 ± 3	47,72	38,13	56 ± 3	58,75	52,48	0,30	↑
I	HNO3	37 ± 3	40,78	32,55	41 ± 4	46,19	35,22	0,11	↑
J	HNO3 N2	29 ± 3	31,85	24,21	35 ± 1	36,14	32,89	0,21	↑
K	O2	42 ± 2	44,40	39,05	45 ± 2	47,34	42,41	0,07	↑
L	Orig 30ºC	58 ± 3	62,13	55,44	62 ± 1	62,67	59,66	0,07	↑
M	Orig 90ºC	56 ± 2	59,80	53,02	61 ± 1	63,00	59,13	0,09	↑
N	APTS@HNO3-N2	41 ± 4	47,54	35,82	44 ± 3	48,76	40,61	0,07	↑
O	APTS@O2	43 ± 1	44,26	41,01	47 ± 4	52,65	40,33	0,11	↑
P	APTS@HNO3-N2 130ºC	43 ± 6	51,10	32,92	63,0 ± 0,7	64,23	62,18	0,48	↑
Q	APTS@O2 130ºC	55 ± 5	61,20	48,14	63 ± 1	64,80	61,31	0,13	↑
R	HNO3N2 130ºC	50 ± 2	53,34	47,25	58 ± 3	60,28	53,35	0,17	↑
S	O2 130ºC	56 ± 4	60,85	48,29	61 ± 3	64,42	57,23	0,09	↑
T	Controlo - s/ MWCNT	80 ± 2	83,04	76,86	74 ± 2	76,45	70,96	-0,07	↓

Tabela H.2 - Valores de grau de branco das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem

	Amostra Têxtil	*Pré-Lavagem*			*Pós-Lavagem*			Variação	
		$W_{B\ médio}$	$W_{B\ máx}$	$W_{B\ min}$	$W_{B\ médio}$	$W_{B\ máx}$	$W_{B\ min}$		
A	Branco	79,1 ± 0,3	79,38	78,49	79 ± 1	80,22	77,99	0,00	↔
B	Orig 0,4%	42 ± 1	43,95	40,56	42 ± 4	46,26	36,78	-0,01	↓
C	Orig 1%	46 ± 3	50,76	40,82	58 ± 2	59,14	54,96	0,24	↑
D	Orig 2%	42 ± 2	45,02	37,48	54 ± 3	56,36	49,02	0,30	↑
E	Orig 4%	39 ± 3	43,06	36,07	45 ± 2	47,92	41,93	0,18	↑
F	HNO3	15 ± 1	17,77	14,04	21 ± 4	26,69	15,73	0,35	↑
G	HNO3 N2	17 ± 2	20,92	14,37	23 ± 4	29,35	17,76	0,36	↑
H	O2	30 ± 2	33,48	27,71	43 ± 3	45,99	36,28	0,43	↑
I	Orig s/ ig	44 ± 4	49,55	39,58	57 ± 3	61,67	51,83	0,27	↑
J	HNO3 s/ ig	17 ± 3	20,56	11,04	20 ± 3	23,44	14,35	0,17	↑
K	HNO3 N2 s/ ig	29 ± 1	30,69	27,86	33 ± 2	35,45	29,10	0,11	↑
L	O2 s/ ig	44 ± 3	47,73	38,45	52 ± 2	55,65	48,79	0,19	↑
M	Orig 2% s/ig	43 ± 2	45,36	39,91	53 ± 4	56,56	46,68	0,24	↑
N	Orig 4% s/ig	32 ± 6	39,01	23,72	45 ± 5	52,62	38,68	0,40	↑
O	O2 2% s/ig	36 ± 5	43,95	30,31	46 ± 5	53,22	39,60	0,26	↑
P	O2 4% s/ig	30 ± 3	33,68	25,76	35 ± 5	41,98	29,17	0,15	↑
Q	HNO3 s/ ig 2%	23 ± 2	24,44	19,97	27 ± 3	32,53	23,54	0,20	↑
R	Orig 1% c/ dispA	44 ± 4	49,26	40,26	54 ± 2	56,11	51,85	0,23	↑
S	HNO3 1% c/ dispA	22 ± 4	27,05	18,35	29 ± 4	32,61	21,89	0,31	↑
T	HNO3 N2 1% c/ dispA	37 ± 6	43,97	28,17	37 ± 6	45,70	30,21	-0,01	↓
U	O2 1% c/ dispA	44 ± 5	51,21	34,64	45 ± 4	50,87	40,42	0,02	↑
V	HNO3 1% c/ dispB								
W	HNO3 1% c/ dispB em 2x								
X	HNO3 s/ ig (rep)	17 ± 1	19,03	15,59	22 ± 2	26,11	19,64	0,28	↑
Y	O2 s/ ig (rep)	41 ± 2	44,18	39,79	48 ± 4	51,30	40,15	0,16	↑
Z	Controlo - s/ MWCNT s/ ig	66 ± 2	68,89	62,40	72 ± 1	72,94	69,88	0,08	↑
AA	Controlo - s/ MWCNT c/ ig	71 ± 1	72,81	70,29	75 ± 2	76,76	71,31	0,06	↑
AB	Controlo - dispA	80 ± 2	83,04	76,86	78 ± 2	81,31	74,85	-0,03	↓
AC	Controlo - dispB								

H.2 Ângulo de Contacto

H.2.1 Considerações sobre a técnica

Tensão superficial é uma força de contracção que actua ao longo do perímetro de uma superfície e que tende a diminuir a área da superfície. É exercida tangencialmente à superfície dos líquidos.

O ângulo de contacto é o ângulo θ formado na junção de 3 fases, ou seja, é o ângulo entre a tangente da superfície do líquido e a superfície sólida, medida para o lado do líquido (Figura H.1).

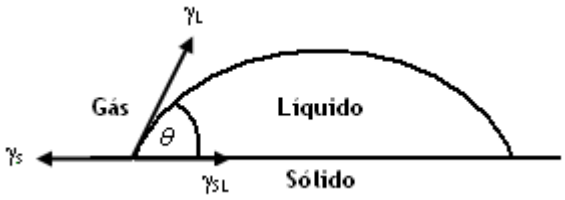


Figura H.1 - Gota pousada numa superfície sólida.

O ângulo de contacto do líquido sobre o sólido é tal que em equilíbrio a soma das forças é igual a zero. Esta relação de equilíbrio é descrita pela equação de Young:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad \textbf{(H.2)}$$

O trabalho de coesão, W_{LL}, é o trabalho que é necessário realizar para formar duas interfaces líquido gás:

$$W_{LL} = \gamma_L + \gamma_L = 2\gamma_L \quad \textbf{(H.3)}$$

em que, γ_L é a tensão superficial do líquido.

Denomina-se de trabalho adesão, W_{LS}, o trabalho necessário realizar para separar um sistema sólido/líquido e formar duas interfaces (sólido/gás e líquido/gás):

$$W_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \textbf{(H.4)}$$

onde, γ_{SL} é a tensão interfacial entre a fase sólida e fase líquida e γ_S a tensão superficial do sólido.

Surge, ainda a definição do coeficiente de espalhamento do líquido na superfície sólida, S_{LS}:

$$S_{LS} = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \quad \textbf{(H.5)}$$

$$S_{LS} = W_{LS} - W_{LL} \quad \textbf{(H.6)}$$

Por substituição das definições do trabalho de coesão e adesão

O que significa que quando $S_{LS} > 0$, as forças de adesão entre a superfície sólida e o líquido são maiores que as forças de coesão, ocorrendo espalhamento .

Substituindo também as definições de trabalho de coesão e de adesão na equação de Young, tem-se que [51]:

$$W_{LS} = \frac{W_{LL}}{2}(1+\cos\theta) \quad \textbf{(H.7)}$$

Desta forma, quando:

- $\theta = 0° \rightarrow W_{LS} = W_{LL}$
- $\theta = 90° \rightarrow W_{LS} = \frac{W_{LL}}{2}$
- $\theta = 180° \rightarrow W_{LS} = 0$

H.2.2 Registo de Resultados

Tabela H.3 - Valores de tempo de espalhamento das amostras têxteis no tecido de algodão, antes da lavagem

Amostra Têxtil		$t_{esp\ médio}$ (s)	$t_{esp\ máx}$ (s)	$t_{esp\ min}$ (s)
A	Branco	0,18 ± 0,01	0,19	0,17
B	c/ ig s/ pH	0,17 ± 0,03	0,20	0,13
C	c/ ig c/ pH ≡ Orig 0,4%	0,14 ± 0,02	0,17	0,11
D	s/ ig s/ pH	0,17 ± 0,04	0,21	0,10
E	s/ ig c/ pH	0,15 ± 0,03	0,20	0,12
F	Orig 1%	0,09 ± 0,02	0,10	0,07
G	Orig 2%	0,15 ± 0,04	0,20	0,10
H	Orig 4%	0,16 ± 0,01	0,18	0,16
I	HNO3	0,14 ± 0,03	0,20	0,11
J	HNO3 N2	0,21 ± 0,05	0,28	0,11
K	O2	0,14 ± 0,01	0,16	0,12
L	Orig 30ºC	0,16 ± 0,02	0,19	0,13
M	Orig 90ºC	0,11 ± 0,02	0,13	0,09
N	APTS@HNO3-N2	0,16 ± 0,03	0,21	0,11
O	APTS@O2	0,17 ± 0,05	0,28	0,13
P	APTS@HNO3-N2 130ºC	0,11 ± 0,02	0,13	0,08
Q	APTS@O2 130ºC	0,12 ± 0,01	0,14	0,11
R	HNO3N2 130ºC	0,08 ± 0,03	0,12	0,03
S	O2 130ºC	0,08 ± 0,01	0,10	0,07
T	Controlo - s/ MWCNT	0,14 ± 0,03	0,19	0,09

Tabela H.4 – Valores de ângulo de contacto das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem

		Pré-Lavagem			*Pós-Lavagem*		
	Amostra Têxtil	$\theta_{médio}$ **(graus)**	$\theta_{máx}$ **(graus)**	θ_{min} **(graus)**	$\theta_{médio}$ **(graus)**	$\theta_{máx}$ **(graus)**	θ_{min} **(graus)**
A	Branco	85 ± 4	91,9	80,5	66 ± 9	80,4	57,5
B	Orig 0,4%	48 ± 12	64,8	30,7			
C	Orig 1%	73 ± 5	78,4	63,3			
D	Orig 2%	75 ± 9	83,6	62,6			
E	Orig 4%	88 ± 17	111,6	63,6	56 ± 14	75,5	35,4
F	HNO3	68 ± 11	80,7	54,6			
G	HNO3 N2	69 ± 14	93,7	49,7			
H	O2	73 ± 16	92,9	42,8			
I	Orig s/ ig	99 ± 16	130,1	74,5	62 ± 13	76,0	35,7
J	HNO3 s/ ig	68 ± 5	74,6	61,0			
K	HNO3 N2 s/ ig	80 ± 7	92,8	71,0			
L	O2 s/ ig	96 ± 12	121,6	85,1	76 ± 5	80,8	66,6
M	Orig 2% s/ig	96 ± 8	107,9	88,7	91 ± 9	108,2	82,2
N	Orig 4% s/ig	130 ± 7	139,3	117,9	66 ± 7	73,3	52,5
O	O2 2% s/ig	116 ± 2	119,3	112,6	89 ± 5	98,9	81,7
P	O2 4% s/ig	137 ± 9	144,2	117,7	72 ± 10	87,8	57,5
Q	HNO3 s/ ig 2%	93 ± 8	104,5	82,3	82 ± 6	90,4	73,3
R	Orig 1% c/ dispA	74 ± 8	84,2	56,8			
S	HNO3 1% c/ dispA	49 ± 9	64,2	40,4			
T	HNO3 N2 1% c/ dispA	40 ± 13	62,7	26,3			
U	O2 1% c/ dispA	58 ± 12	76,2	43,5			
V	HNO3 1% c/ dispB	48 ± 7	55,4	39,5			
W	HNO3 1% c/ dispB em 2x	47 ± 7	60,2	38,1			
X	HNO3 s/ ig (rep)	78 ± 3	82,1	73,5			
Y	O2 s/ ig (rep)	106 ± 11	121,6	92,5			
Z	Controlo - s/ MWCNT s/ ig	55 ± 6	61,9	46,7			
AA	Controlo - s/ MWCNT c/ ig	51 ± 4	56,2	46,7			
AB	Controlo - dispA	44 ± 11	62,0	30,3			
AC	Controlo - dispB	72 ± 7	80,4	57,1			

Tabela H.5 - Valores de tempo de espalhamento das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes e depois da lavagem

		Pré-Lavagem			Pós-Lavagem		
	Amostra Têxtil	$t_{esp\ médio}$ (s)	$t_{esp\ máx}$ (s)	$t_{esp\ min}$ (s)	$t_{esp\ médio}$ (s)	$t_{esp\ máx}$ (s)	$t_{esp\ min}$ (s)
A	Branco	7 ± 2	10,30	4,47	3 ± 2	6,45	1,21
B	Orig 0,4%	0,4 ± 0,1	0,59	0,32			
C	Orig 1%	1,0 ± 0,2	1,32	0,73			
D	Orig 2%	4 ± 2	6,68	1,19			
E	Orig 4%	16 ± 11	35,27	5,72	1,2 ± 0,7	2,49	0,42
F	HNO3	0,9 ± 0,2	1,21	0,51			
G	HNO3 N2	0,6 ± 0,3	1,15	0,12			
H	O2	1,7 ± 0,9	3,27	0,63			
I	Orig s/ ig	24 ± 10	36,98	11,90	2,1 ± 0,4	2,81	1,67
J	HNO3 s/ ig	2,2 ± 0,4	2,84	1,67			
K	HNO3 N2 s/ ig	5 ± 2	7,30	2,93			
L	O2 s/ ig	30 ± 11	45,48	15,65	2,6 ± 0,4	3,16	2,04
M	Orig 2% s/ig	26 ± 7	38,41	15,04	5,8 ± 0,8	7,01	4,54
N	Orig 4% s/ig	160 ± 109	393,00	72,85	1,7 ± 0,4	2,19	1,16
O	O2 2% s/ig	33 ± 5	41,61	27,52	5,4 ± 0,7	6,33	4,47
P	O2 4% s/ig	273 ± 63	340,80	165,60	1,7 ± 0,5	2,71	1,10
Q	HNO3 s/ ig 2%	7 ± 1	8,09	5,05	6 ± 2	9,09	3,31
R	Orig 1% c/ dispA	1,4 ± 0,4	1,94	0,78			
S	HNO3 1% c/ dispA	0,28 ± 0,03	0,31	0,22			
T	HNO3 N2 1% c/ dispA	0,4 ± 0,1	0,56	0,21			
U	O2 1% c/ dispA	0,4 ± 0,2	0,60	0,12			
V	HNO3 1% c/ dispB	0,4 ± 0,1	0,58	0,23			
W	HNO3 1% c/ dispB em 2x	0,40 ± 0,04	0,44	0,36			
X	HNO3 s/ ig (rep)	2,2 ± 0,7	3,15	1,30			
Y	O2 s/ ig (rep)	15 ± 6	25,41	8,65			
Z	Controlo - s/ MWCNT s/ ig	0,61 ± 0,09	0,70	0,46			
AA	Controlo - s/ MWCNT c/ ig	0,42 ± 0,03	0,47	0,39			
AB	Controlo - dispA	1,1 ± 0,4	1,79	0,63			
AC	Controlo - dispB	1,6 ± 0,5	2,44	1,11			

H.3 Condutividade eléctrica ao longo da espessura do tecido (em *bulk*)

H.3.1 Considerações da técnica

Nestes ensaios, para cada amostra têxtil analisada obteve-se uma curva I/V. Admitindo que as amostras se comportam como um material óhmico, ajustou-se uma recta aos valores e aplicou-se a Lei de Ohm:

$$I = \frac{1}{R} \times V \quad \textbf{(H.8)}$$

na qual, *I* é a intensidade da corrente, *V* é a voltagem aplicada, *R* a resistência.

O declive da recta ajustada corresponde ao inverso da resistência (1/*R*). Com este valor e através do conhecimento da espessura da amostra, l, e da área dos eléctrodos, A, determinou-se a resistividade, ρ:

$$\rho = R\frac{A}{l} \quad \textbf{(H.9)}$$

Por fim, determinou-se a condutividade, σ, uma vez que é o inverso da resistividade.

H.3.2 Registo de resultados e discussão

Para determinar a condutividade eléctrica das amostras têxteis, foi adoptado o método descrito na anteriormente. Seguiu-se este método, porque não há nenhum método padrão estabelecido para medir a condutividade em substratos têxteis, tendo em conta as especificidades das amostras (porosidade, heterogeneidade, etc.).

Antes de se proceder à discussão dos resultados de condutividade obtidos deve realçar-se que devido à heterogeneidade das amostras têxteis e aos aglomerados de nanotubos que contêm, estas não estavam em conformidade para se efectuar um ensaio de I/V conforme especificado pelas normas, uma vez que a porção de amostra na qual é realizada a medição não é representativa do provete e também porque os aglomerados de nanotubos existentes no substrato levam à queima da porção de amostra sem que esta atinja o *breakdown*. Este último factor conduziu à realização de apenas um ensaio por amostra, de forma a minimizar o número de vezes que as amostras entram em curto-circuito, porque quando acontece existe um elevado risco de danificar os eléctrodos do aparelho de medida.

Portanto, os resultados obtidos estão sujeitos a um erro muito elevado, devendo ser encarados como uma forma de obter ordem de grandezas para a condutividade.

Na Tabela H.6 encontram-se sumarizados os resultados obtidos na medição da condutividade das amostras de algodão. Por análise desta tabela verifica-se que os resultados referentes às amostras de algodão têm um coeficiente de correlação elevado, visto que ajustam bem a uma recta que passa pela origem, podendo ser classificadas de material óhmico. Em contraste, os resultados referentes às amostras de poliéster aproximam-se de polinómios de grau 3, considerando-se um material não óhmico. Este facto adiciona mais incertezas no valor da

condutividade do poliéster, pelo que não foram discutidas. De qualquer modo, estes resultados encontram-se registados na Tabela H.7.

Tabela H.6 - Valores relativos à determinação da condutividade eléctrica das amostras têxteis no tecido de algodão, antes da lavagem

	Amostras	$V_{máx}$ (V)	1/R (Ω^{-1})	Coeficiente de correlação	ρ (Ω.m)	σ ($S.m^{-1}$)
A	Branco	500	$4{,}66\times10^{-9}$	0,9783	$2{,}76\times10^{6}$	$3{,}62\times10^{-7}$
B	c/ ig s/ pH	500	$1{,}65\times10^{-6}$	0,9929	$7{,}80\times10^{3}$	$1{,}28\times10^{-4}$
C	c/ ig c/ pH ≡ Orig 0,4%	500	$2{,}06\times10^{-8}$	0,9375	$6{,}24\times10^{5}$	$1{,}60\times10^{-6}$
D	s/ ig s/ pH	500	$1{,}32\times10^{-6}$	0,9950	$9{,}75\times10^{3}$	$1{,}03\times10^{-4}$
E	s/ ig c/ pH	500	$3{,}43\times10^{-8}$	0,9867	$3{,}75\times10^{5}$	$2{,}67\times10^{-6}$
F	Orig 1%	500	$2{,}43\times10^{-8}$	0,9962	$5{,}29\times10^{5}$	$1{,}89\times10^{-6}$
G	Orig 2%	500	$1{,}49\times10^{-8}$	0,9962	$8{,}63\times10^{5}$	$1{,}16\times10^{-6}$
H	Orig 4%	500	$1{,}51\times10^{-7}$	0,9967	$8{,}52\times10^{4}$	$1{,}17\times10^{-5}$
I	HNO3	500	$8{,}62\times10^{-9}$	0,9677	$1{,}49\times10^{6}$	$6{,}70\times10^{-7}$
J	HNO3 N2	500	$5{,}21\times10^{-9}$	0,9793	$2{,}47\times10^{6}$	$4{,}05\times10^{-7}$
K	O2	500	$3{,}64\times10^{-8}$	0,9818	$5{,}53\times10^{5}$	$2{,}83\times10^{-6}$
L	Orig 30ºC	500	$2{,}94\times10^{-8}$	0,9930	$4{,}38\times10^{5}$	$2{,}29\times10^{-6}$
M	Orig 90ºC	500	$3{,}66\times10^{-8}$	0,9824	$3{,}51\times10^{5}$	$2{,}85\times10^{-6}$
N	APTS@HNO3-N2					
O	APTS@O2					
P	APTS@HNO3-N2 130ºC	500	$6{,}26\times10^{-10}$	0,9988	$2{,}05\times10^{7}$	$4{,}87\times10^{-8}$
Q	APTS@O2 130ºC	500	$1{,}01\times10^{-9}$	0,9993	$1{,}27\times10^{7}$	$7{,}85\times10^{-8}$
R	HNO3N2 130ºC	500	$2{,}92\times10^{-11}$	0,9520	$4{,}41\times10^{8}$	$2{,}27\times10^{-9}$
S	O2 130ºC	500	$8{,}53\times10^{-11}$	0,9957	$1{,}51\times10^{8}$	$6{,}63\times10^{-9}$
T	Controlo - s/ MWCNT					

Através da análise da Tabela H.6, verifica-se que no substrato de algodão, o aumento da percentagem mássica de MWCNTs adicionados ao banho, de 0,4 para 4 %, gera a um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade (ensaios C, F, G e H), enquanto a variação da temperatura do patamar do tingimento não tem efeito na variação da condutividade (ensaios F, L e M). Verifica-se ainda, que os MWCNTs com grupos superficiais ácidos (amostras A2 e A3) perdem as propriedades condutoras, uma vez que os provetes incorporados com essas amostras (ensaios I e J) apresentam condutividades de uma ordem de grandeza inferiores em relação aos provetes incorporados com MWCNTs A1 e A4 (ensaios F e K). Comparando a condutividade dos provetes obtidos pelo Processo II, constata-se que os nanotubos funcionalizados com APTES conferem maior condutividade que os MWCNTs similares sem a molécula de APTES. Nas condições do Processo II, constata-se que as amostras têxteis obtidas apresentam menor

condutividade que o tecido de algodão sem tratamento algum. Também é de notar que as amostras de MWCNTs A2 e A3 incorporadas com produtos auxiliares conferem maior condutividade ao tecido relativamente às mesmas amostras incorporadas pelo Processo II. Desta forma, estes factos sugerem que os produtos auxiliares utilizados no Processo I contribuirão para um ligeiro aumento da condutividade.

Por comparação da condutividade do tecido de algodão sem tratamento algum com o poliéster nas mesmas condições, constata-se que o tecido de algodão apresenta maior condutividade. Tal explica-se pelo facto das fibras de poliéster serem muito más condutoras da corrente eléctrica, pelo que se carregam facilmente com electricidade estática [35, 43]. O algodão é um bom condutor da corrente eléctrica, propriedade que lhe é conferida pela elevada capacidade de absorção de humidade, que pode variar entre 8,5 a 10,5 %. Contrastando com o algodão, as fibras de poliéster têm uma capacidade de absorção de humidade que varia entre 1,5 e 3 % [43].

Tabela H.7 - Valores relativos à determinação da condutividade das amostras têxteis no tecido de poliéster, antes da lavagem

	Amostras têxteis	$V_{máx}$ (V)	1/R (Ω^{-1})	Coeficiente de correlação	ρ (Ω.m)	σ ($S.m^{-1}$)
A	Branco	100	$2{,}73\times10^{-10}$	0,9953	$8{,}63\times10^{7}$	$1{,}16\times10^{-8}$
B	Orig 0,4%	400	$9{,}55\times10^{-8}$	0,8900	$2{,}47\times10^{5}$	$4{,}05\times10^{-6}$
C	Orig 1%	100	$3{,}33\times10^{-9}$	0,8420	$7{,}08\times10^{6}$	$1{,}41\times10^{-7}$
D	Orig 2%	400	$3{,}16\times10^{-8}$	0,9280	$7{,}46\times10^{5}$	$1{,}34\times10^{-6}$
E	Orig 4%	300	$3{,}77\times10^{-10}$	0,8950	$6{,}26\times10^{7}$	$1{,}60\times10^{-8}$
F	HNO3	500	$1{,}52\times10^{-6}$	0,9720	$1{,}55\times10^{4}$	$6{,}45\times10^{-5}$
G	HNO3 N2	400	$2{,}89\times10^{-8}$	0,9000	$8{,}16\times10^{5}$	$1{,}23\times10^{-6}$
H	O2	400	$7{,}60\times10^{-10}$	0,9120	$3{,}10\times10^{7}$	$3{,}22\times10^{-8}$
I	Orig s/ ig	400	$9{,}88\times10^{-9}$	0,7890	$2{,}39\times10^{6}$	$4{,}19\times10^{-7}$
J	HNO3 s/ ig	400	$2{,}51\times10^{-6}$	0,9440	$9{,}40\times10^{3}$	$1{,}06\times10^{-4}$
K	HNO3 N2 s/ ig	200	$4{,}20\times10^{-10}$	0,9330	$5{,}62\times10^{7}$	$1{,}78\times10^{-8}$
L	O2 s/ ig	400	$2{,}14\times10^{-9}$	0,8470	$1{,}10\times10^{7}$	$9{,}07\times10^{-8}$
M	Orig 2% s/ig	50	$8{,}97\times10^{-8}$	0,9930	$2{,}63\times10^{5}$	$3{,}80\times10^{-6}$
N	Orig 4% s/ig	200	$2{,}44\times10^{-10}$	0,7870	$9{,}67\times10^{7}$	$1{,}03\times10^{-8}$
O	O2 2% s/ig					
P	O2 4% s/ig					
Q	HNO3 s/ ig 2%	50	$2{,}31\times10^{-7}$	0,9980	$1{,}02\times10^{5}$	$9{,}80\times10^{-6}$
R	Orig 1% c/ dispA	50	$3{,}25\times10^{-10}$	0,7980	$7{,}26\times10^{7}$	$1{,}38\times10^{-8}$
S	HNO3 1% c/ dispA	50	$7{,}32\times10^{-7}$	0,9950	$3{,}22\times10^{4}$	$3{,}10\times10^{-5}$
T	HNO3 N2 1% c/ dispA	100	$4{,}54\times10^{-10}$	0,4940	$5{,}19\times10^{7}$	$1{,}93\times10^{-8}$
U	O2 1% c/ dispA	100	$2{,}46\times10^{-10}$	0,7140	$9{,}59\times10^{7}$	$1{,}04\times10^{-8}$
V	HNO3 1% c/ dispB	50	$6{,}18\times10^{-7}$	0,9370	$3{,}82\times10^{4}$	$2{,}62\times10^{-5}$
W	HNO3 1% c/ dispB em 2x	50	$7{,}89\times10^{-6}$	0,7500	$2{,}99\times10^{3}$	$3{,}35\times10^{-4}$
X	HNO3 s/ ig (rep)					
Y	O2 s/ ig (rep)					
Z	Controlo - s/ MWCNT s/ ig					
AA	Controlo - s/ MWCNT c/ ig					
AB	Controlo - dispA	50	$7{,}95\times10^{-10}$	0,9580	$2{,}97\times10^{7}$	$3{,}37\times10^{-8}$
AC	Controlo - dispB					

H.4 Retardância à chama

H.4.1 Registo de resultados e discussão

Os resultados relativos aos ensaios realizados de retardância à chama são apresentados na Tabela H.8. Devido à escassez de amostra foi apenas possível efectuar um ensaio por provete. Para cada substrato, o provete incorporado com MWCNTs no qual se realizou este ensaio, foi seleccionado atendendo à dispersão uniforme e baixo grau de branco, pelo que no tecido de algodão foi provete I – HNO3-N2 e no de poliéster foi o provete J – HNO3. Além dos substratos sem tratamento algum, também se testou nos controlos respectivos, de forma a averiguar se os auxiliares utilizados no processo de tingimento, alteram a inflamabilidade do tecido.

Tabela H.8 – Resistência à chama, segundo a norma ISO 3795:1989

Substrato	Provete	Distância queimada (mm)	Tempo de queima (s)	Velocidade de queima ($mm.min^{-1}$)
Algodão	**A -** Branco	80	25	192
	T - Controlo – s/ MWCNTs	77	19	243
	I - HNO3-N2	80	21	229
Poliéster	**A -** Branco	32	25	77
	Z - Controlo - s/ MWCNT s/ ig	66	26	152
	J - HNO3	66	53	75

A partir da análise da Tabela H.8, verifica-se que, em ambos os substratos, os provetes controlo são bastante mais inflamáveis que os provetes sem tratamento algum, indicando que as substâncias utilizadas no tingimento destes substratos desfavorecem a sua resistência à chama. Ao incorporar os MWCNTs A3 no algodão, verifica-se que a velocidade de queima diminui de forma subtil relativamente ao provete controlo, contudo, por comparação com o algodão branco, o *loading* de MWCNTs A3 deste provete não é suficiente para conferir propriedades de retârdancia à chama. No poliéster a incorporação dos MWCNTs A2 conduziu a uma acentuada diminuição da velocidade de queima comparativamente com o provete controlo (152 para 75 $mm.min^{-1}$). Porém, quando confrontado com a velocidade de queima do poliéster branco, verifica-se que o *loading* de MWCNTs A2, incorporados no provete J, concede propriedades de resistência à chama similares ao branco.

Através dos resultados tabelados, confirma-se que o algodão é mais inflamável que o poliéster, uma vez que a velocidade de queima do algodão é superior ao dobro da velocidade de queima do poliéster.

Assim, perante os resultados obtidos nos provetes testados, conclui-se que pelo método de incorporação de MWCNTs utilizado, o efeito de retardância à chama no poliéster e no algodão não foi conseguido, se comparado com as amostras originais. Estes resultados contrastam com os obtidos por *Yuyang Liu et al.*, na medida em que através da aplicação de uma emulsão de PBA com CNTs em tecido de algodão, conseguiram promover a formação de uma camada protectora sólida que impede que a queima das fibras de algodão [34].

Anexo I Resultados do TPO por TG das amostras têxteis

Neste anexo apresentam-se os resultados obtidos da realização de TPO por TG das amostras têxteis, numa tentativa de determinar a massa de MWCNTs incorporados nos substratos têxteis. Para o efeito, os ensaios foram realizados para o poliéster sem tratamento algum (A - Branco) e para a amostra têxtil do mesmo substrato que foi obtida, na presença de igualizador, por adição de 4 % de MWCNTs ao banho de tingimento (E – Orig 4%). Os resultados estão apresentados graficamente na Figura I.1.

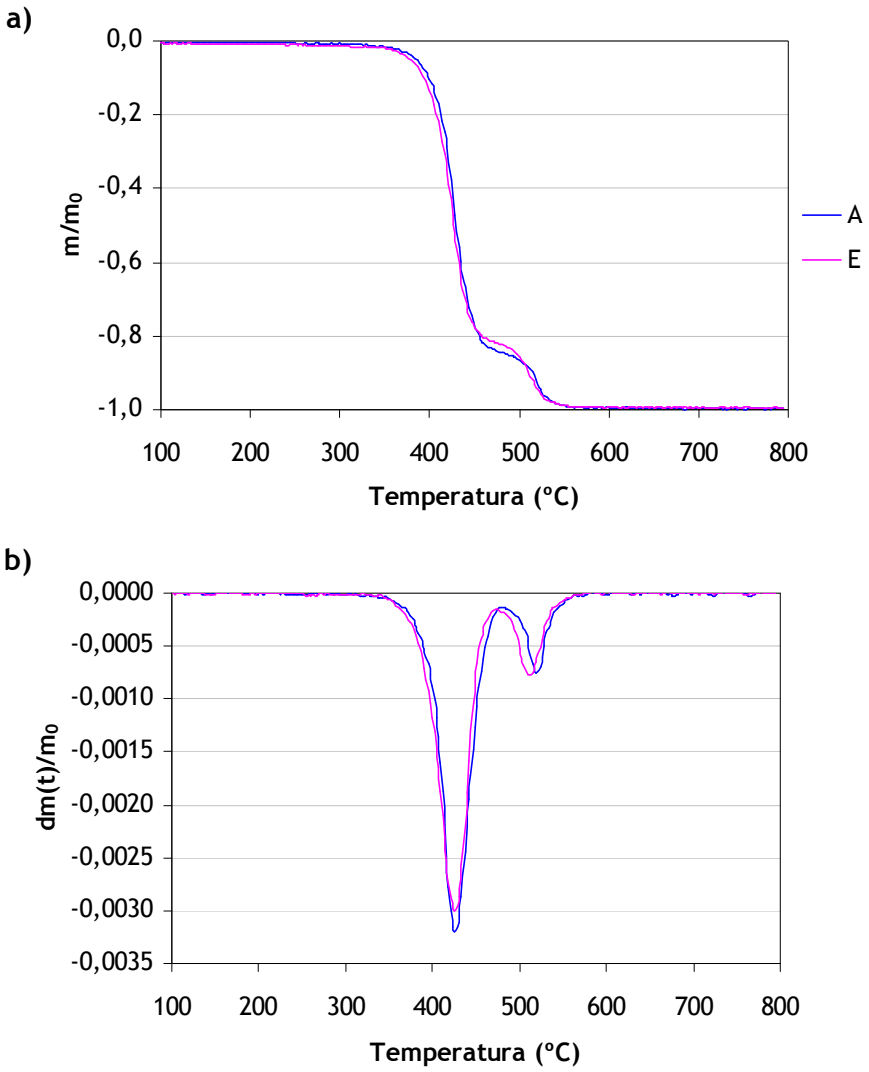
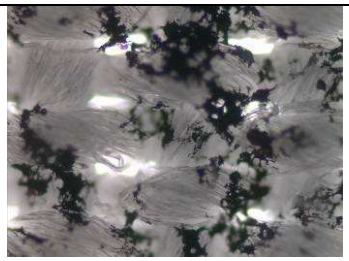
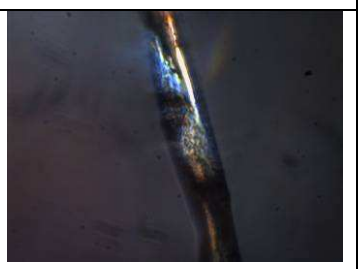
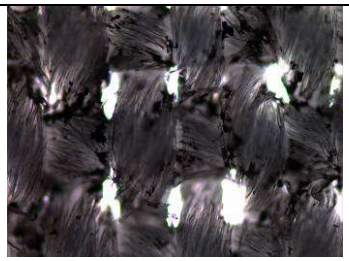
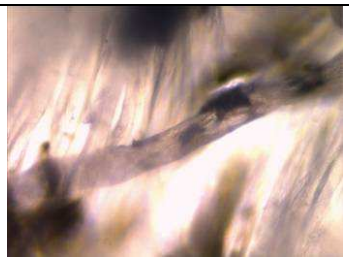
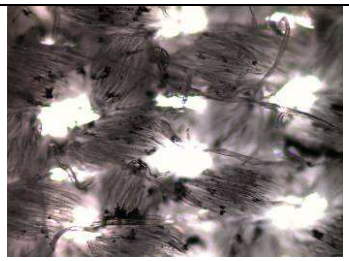
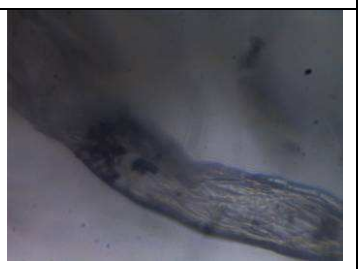


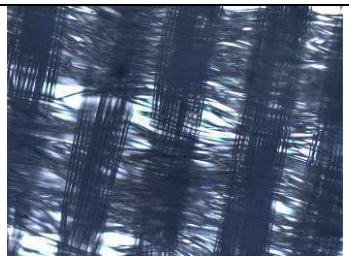
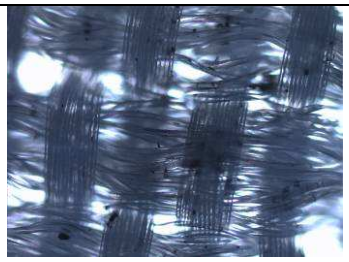
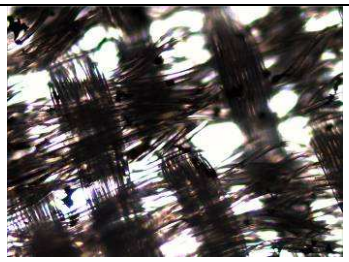
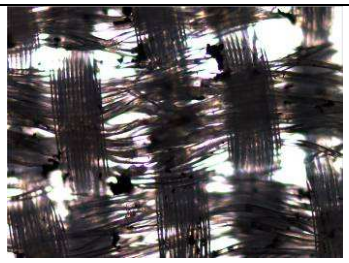
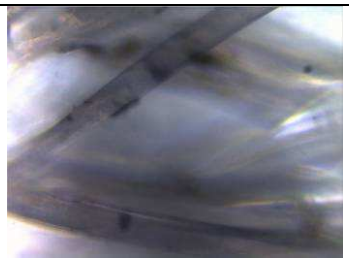
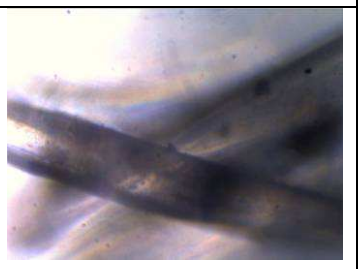
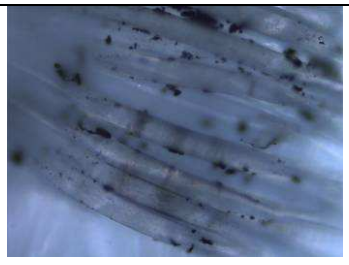
Figura I. 1 – Resultados obtidos nos ensaios de TPO por TG das amostras de poliéster A e E: a) Perda de massa normalizada pela massa inicial em função da temperatura; b) Derivada da massa normalizada pela massa inicial em ordem ao tempo em função da temperatura.

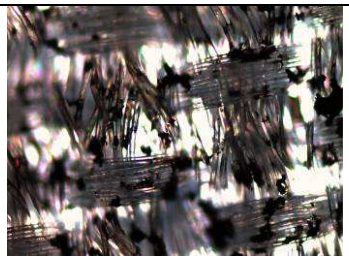
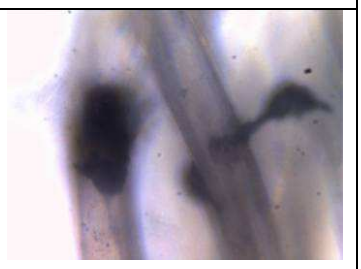
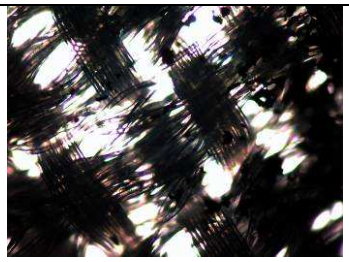
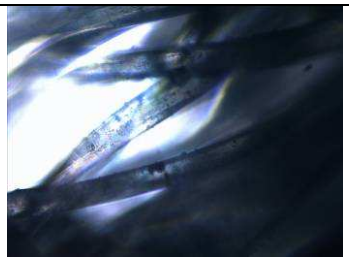
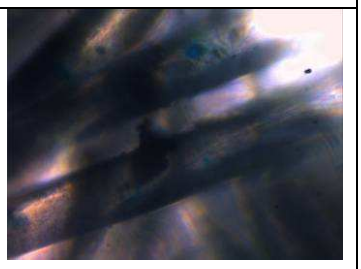
Anexo J Imagens de Microscopia Óptica (MO)

J.1 Amostras têxteis de algodão

	150x	750x	1500x
A - Branco			
F – Orig 1%			
H – Orig 4%			
I – HNO3			
J – HNO3N2			
K –O2			

J.2 Amostras têxteis de poliéster

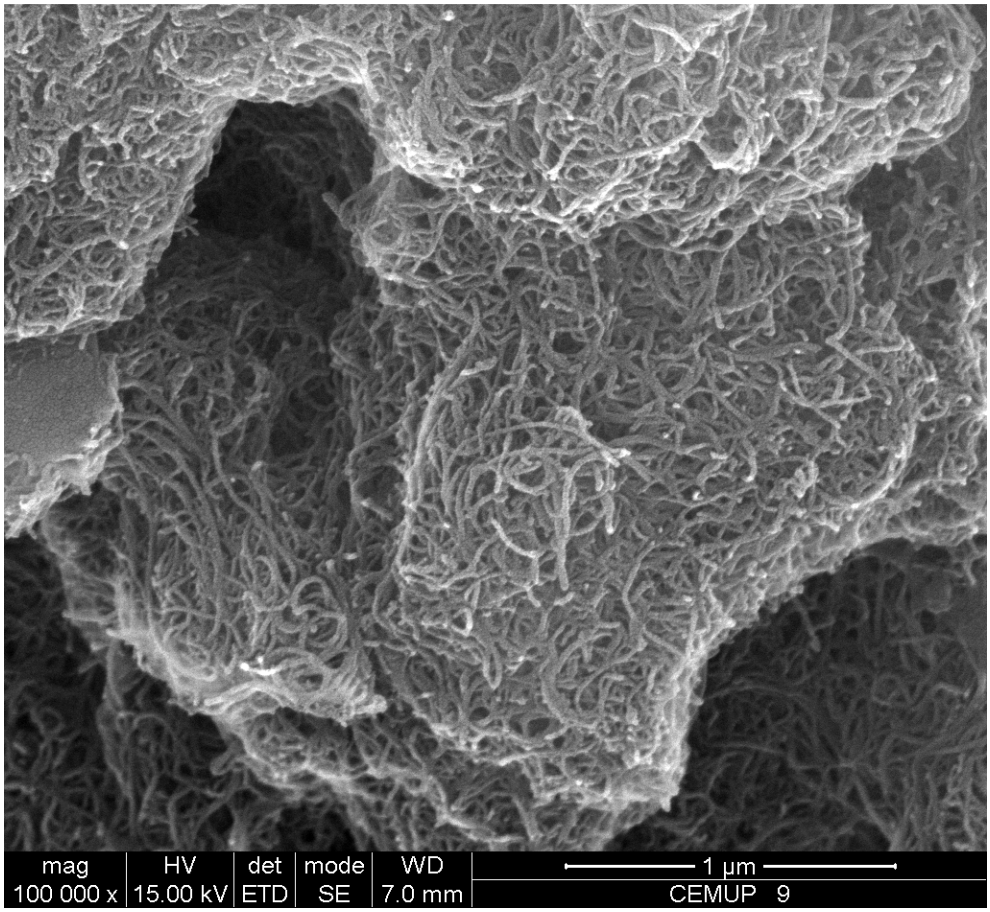
	150x	750x	1500x
A - Branco			
C – Orig 1 %			
I - Orig s/ ig			
J - HNO3 s/ ig			
K - HNO3 N2 s/ ig			
L – O2 s/ ig			

	150x	750x	1500x
S – HNO3 1% c/ dispA			
V – HNO3 1% c/ dispB			

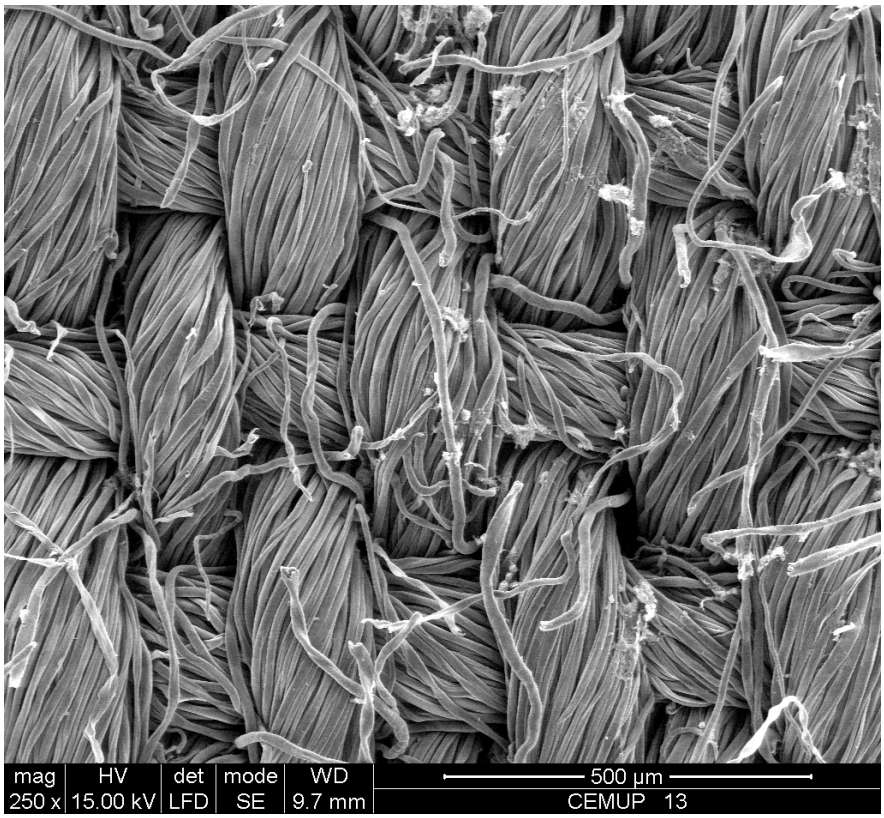
Anexo K Imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

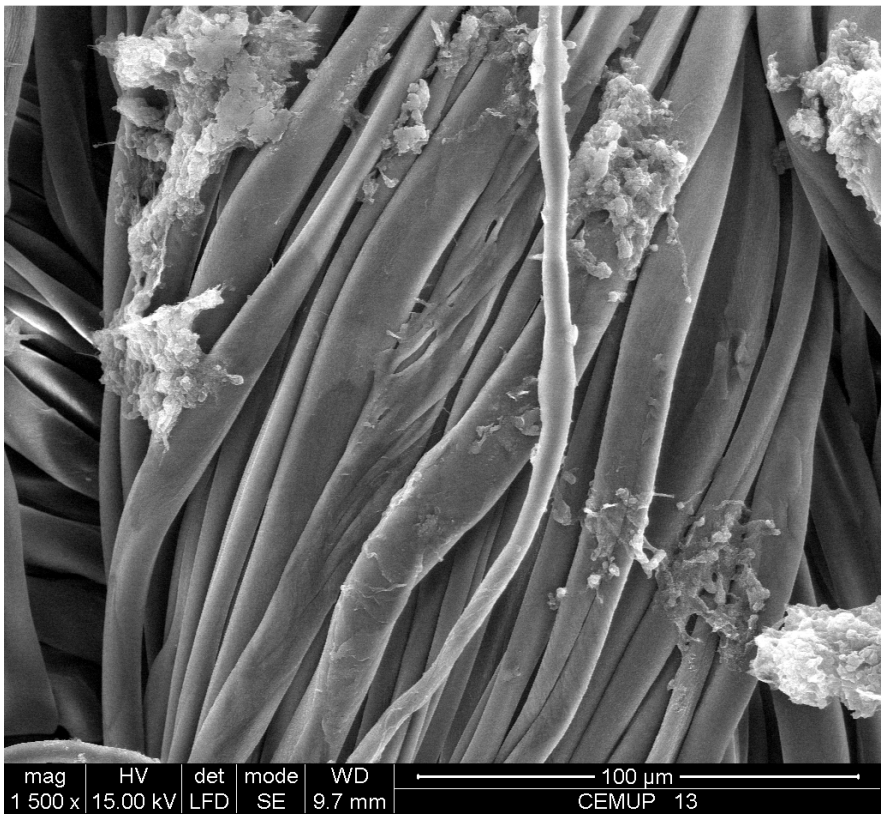
K.1 Tecido de algodão

F – Orig 1%

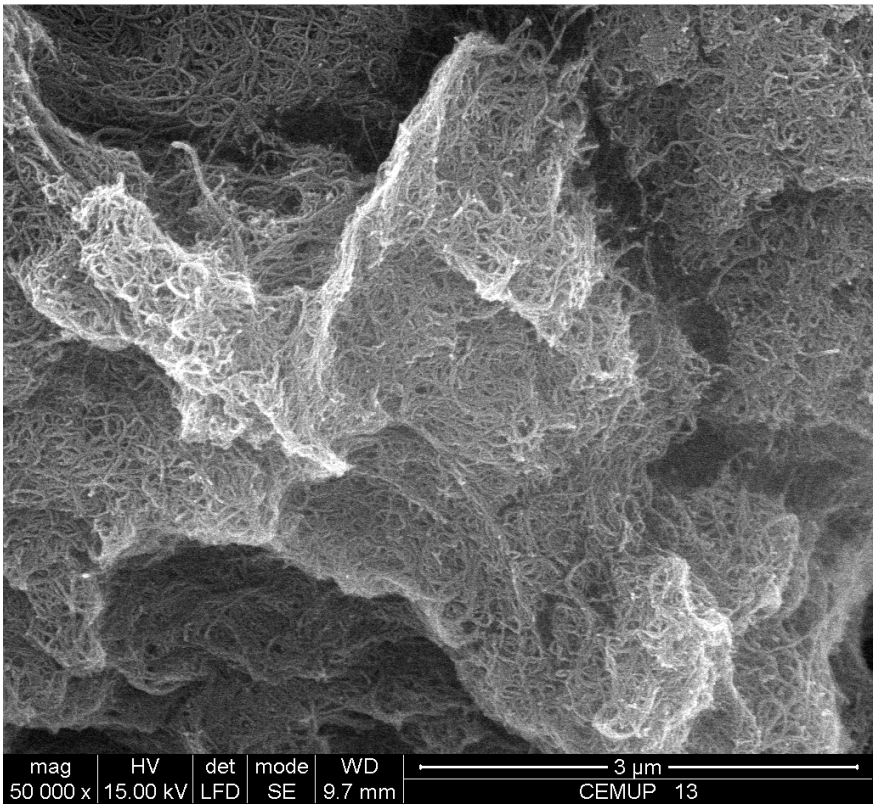


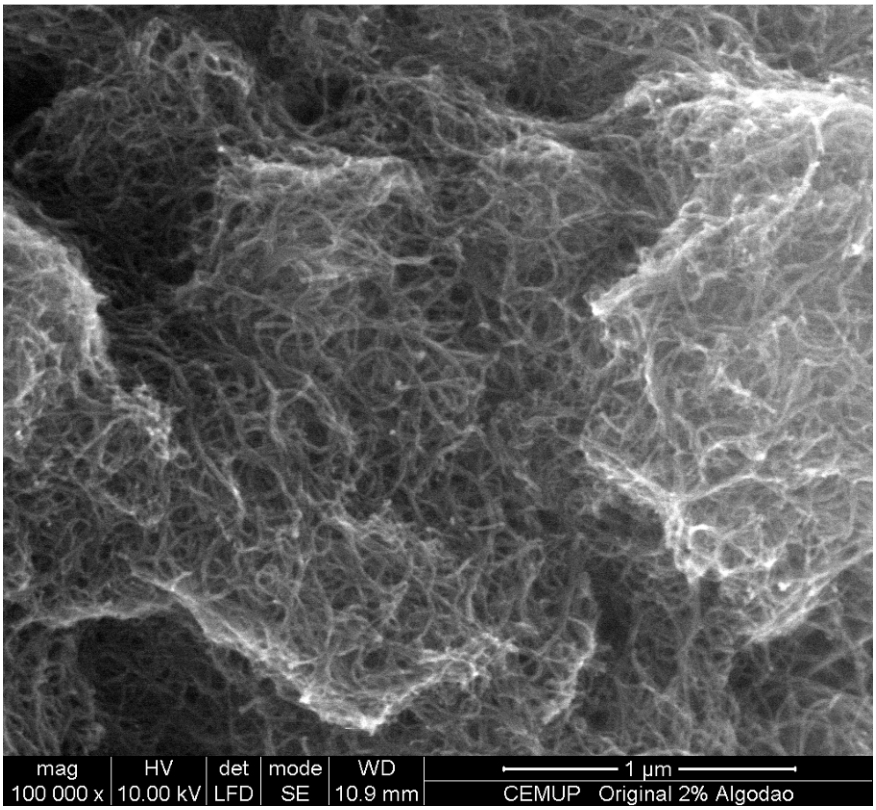
H - Orig 4%


mag
250 x
HV
15.00 kV
det
LFD
mode
SE
WD
9.7 mm
500 µm
CEMUP 13

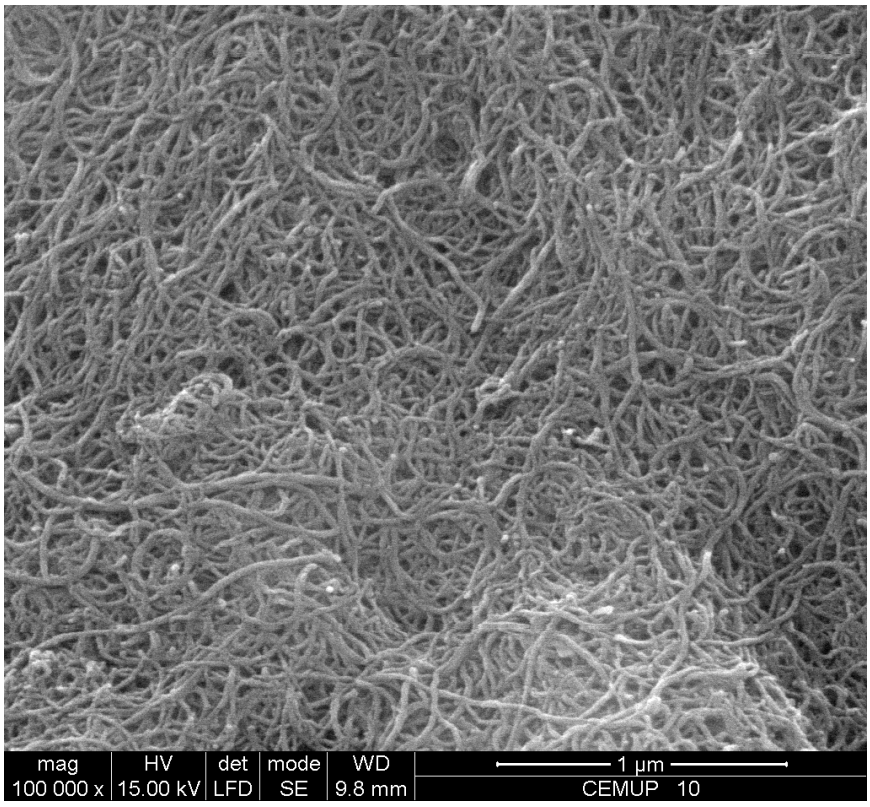

mag
1 500 x
HV
15.00 kV
det
LFD
mode
SE
WD
9.7 mm
100 µm
CEMUP 13

H – Orig 4% (continuação)

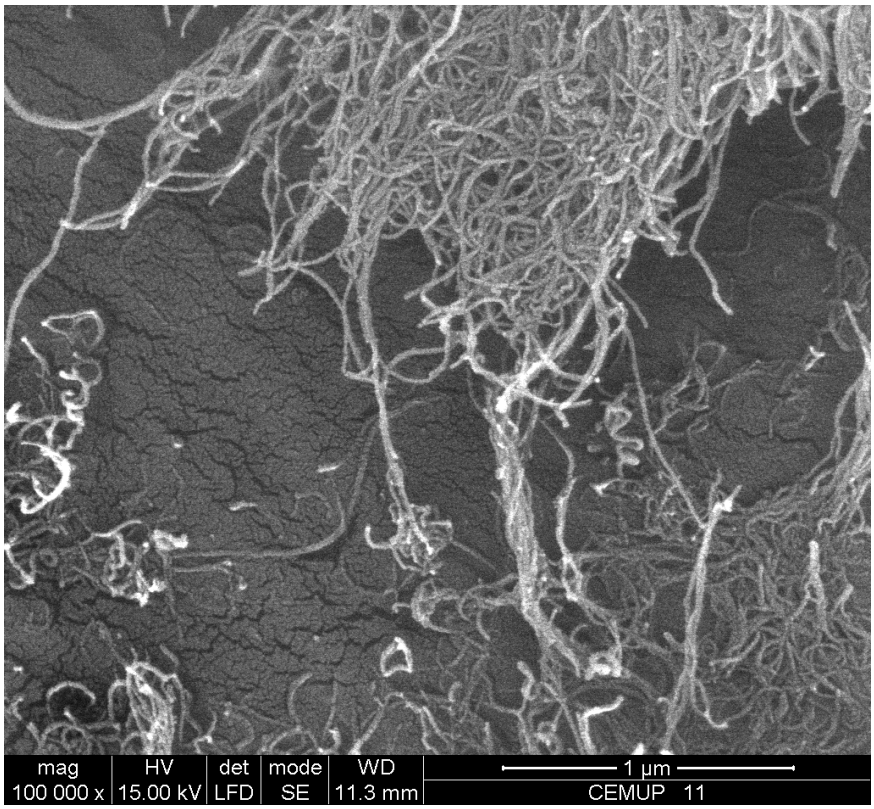




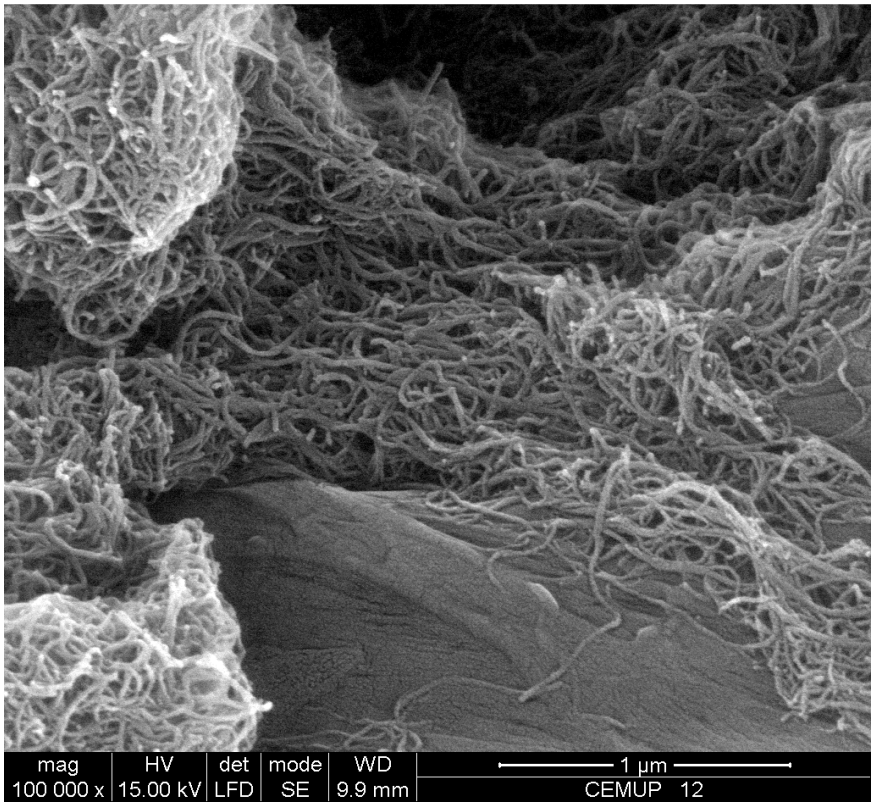
I - HNO3



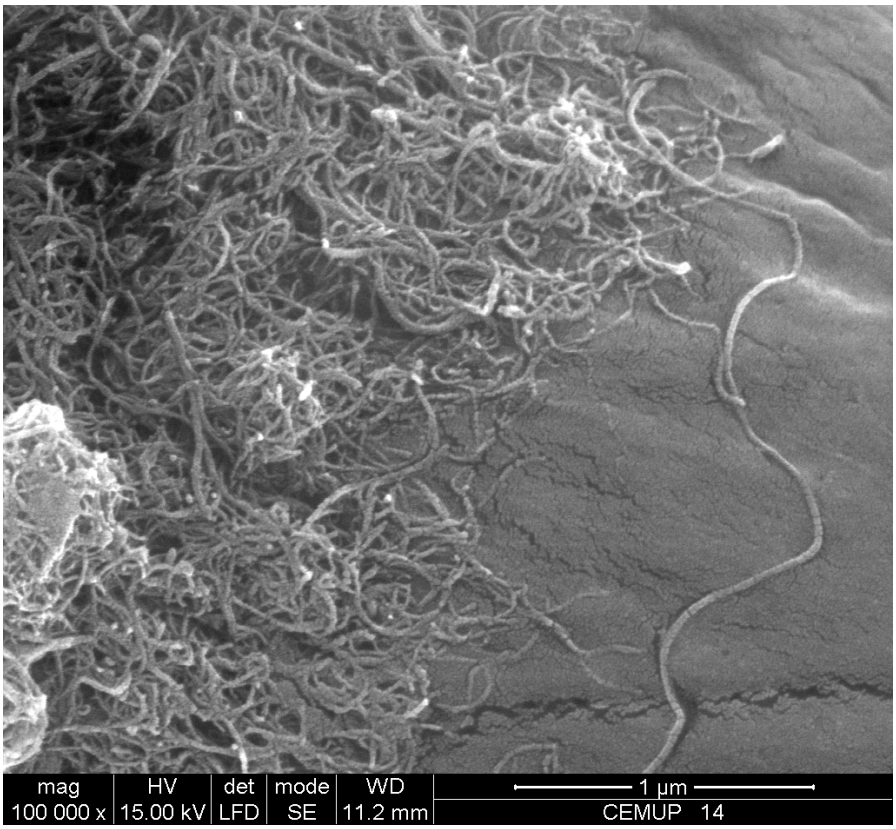
J - HNO3 N2



K - O2

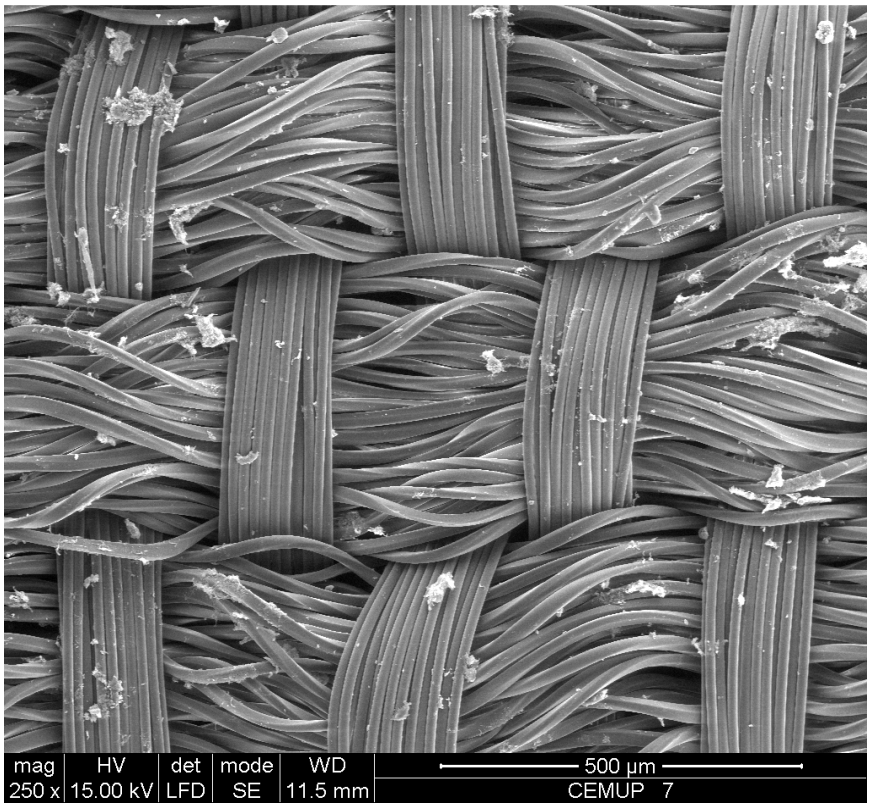


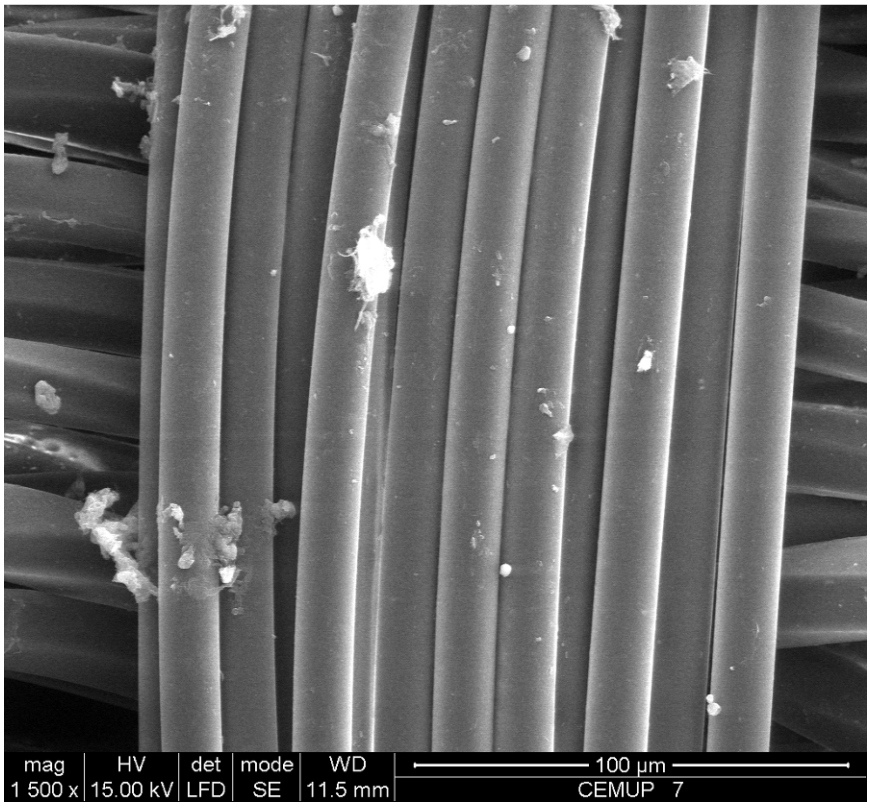
N - APTES@HNO3-N2



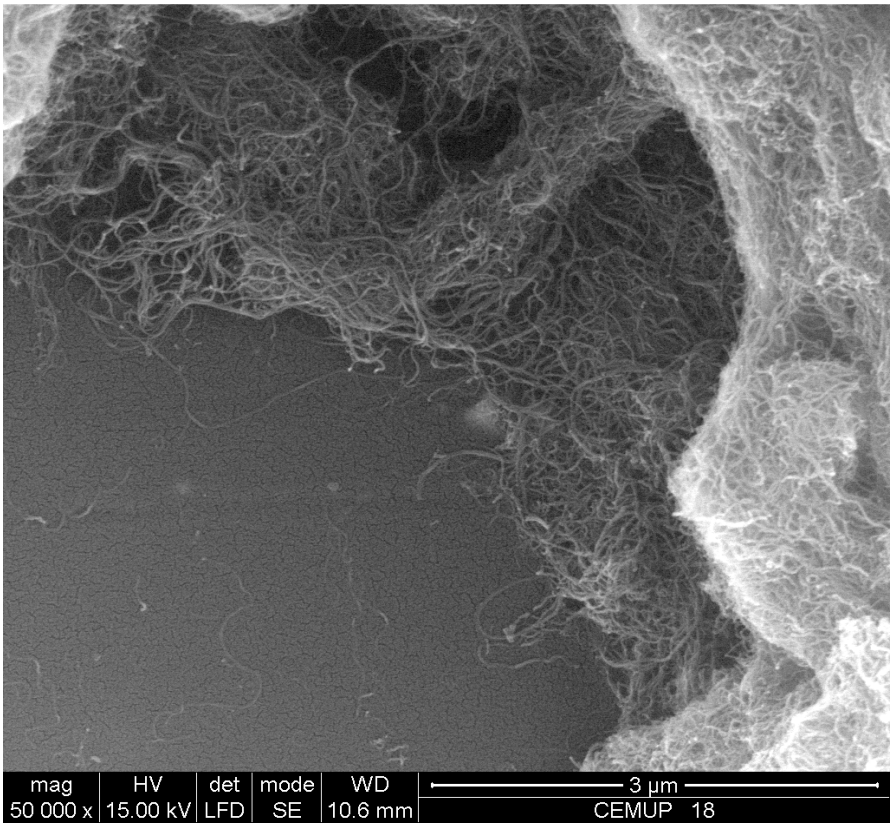
K.2 Tecido de poliéster

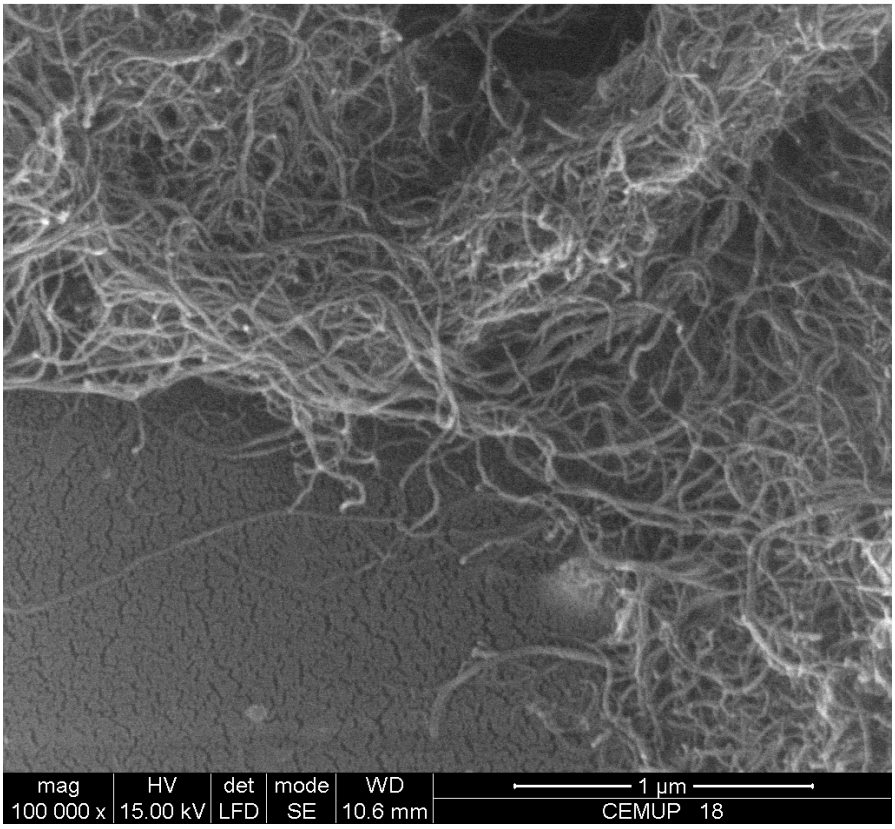
C – Orig 1%



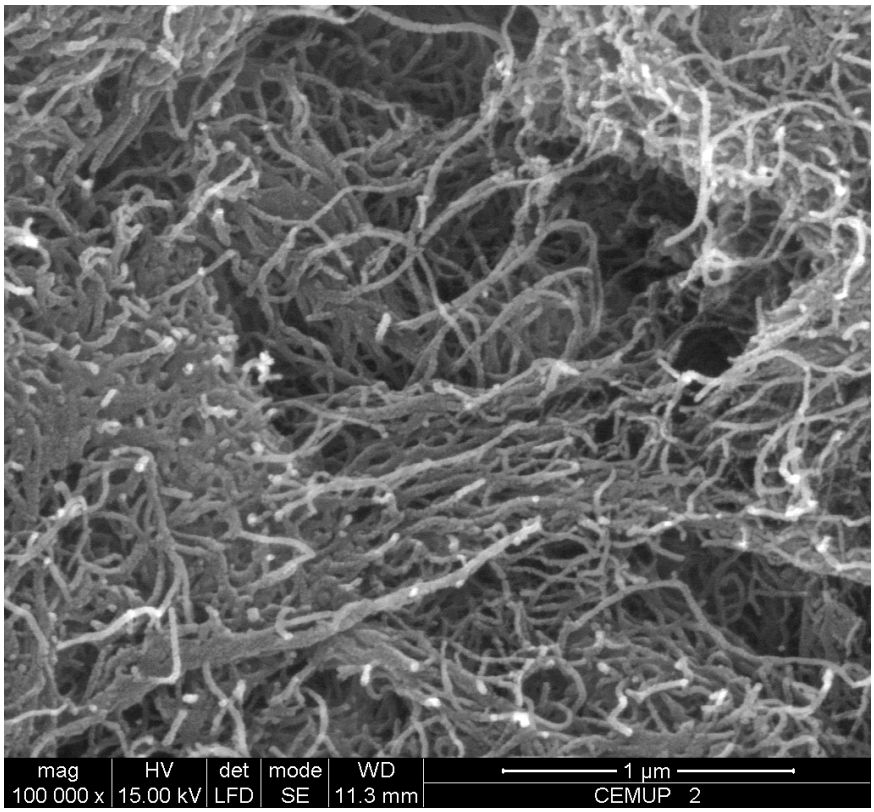


C – Orig 1% (Continuação)

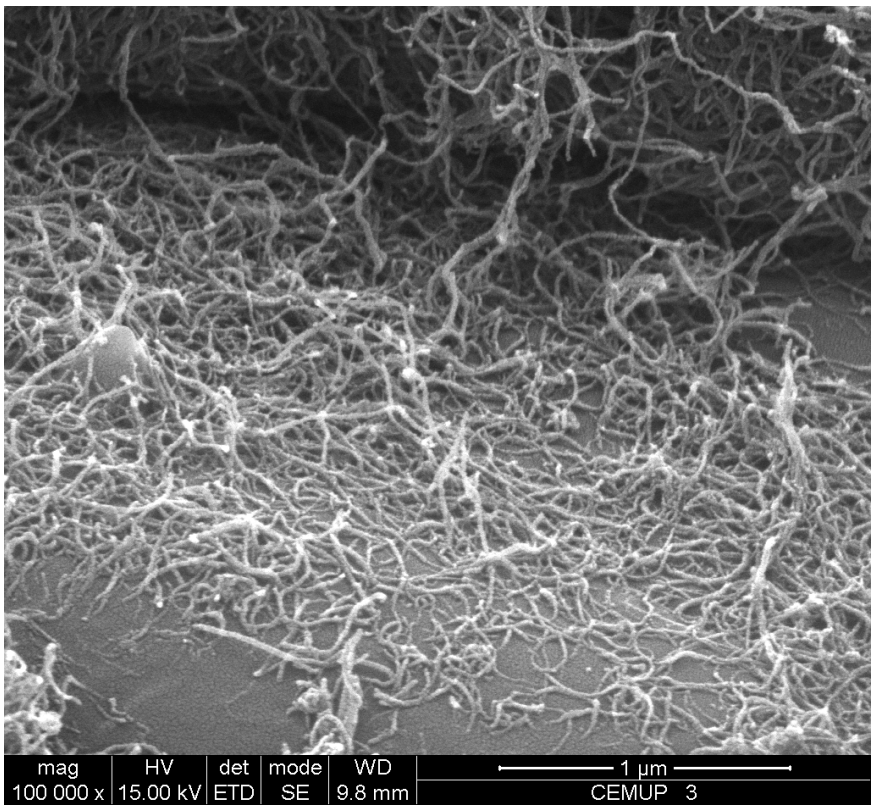




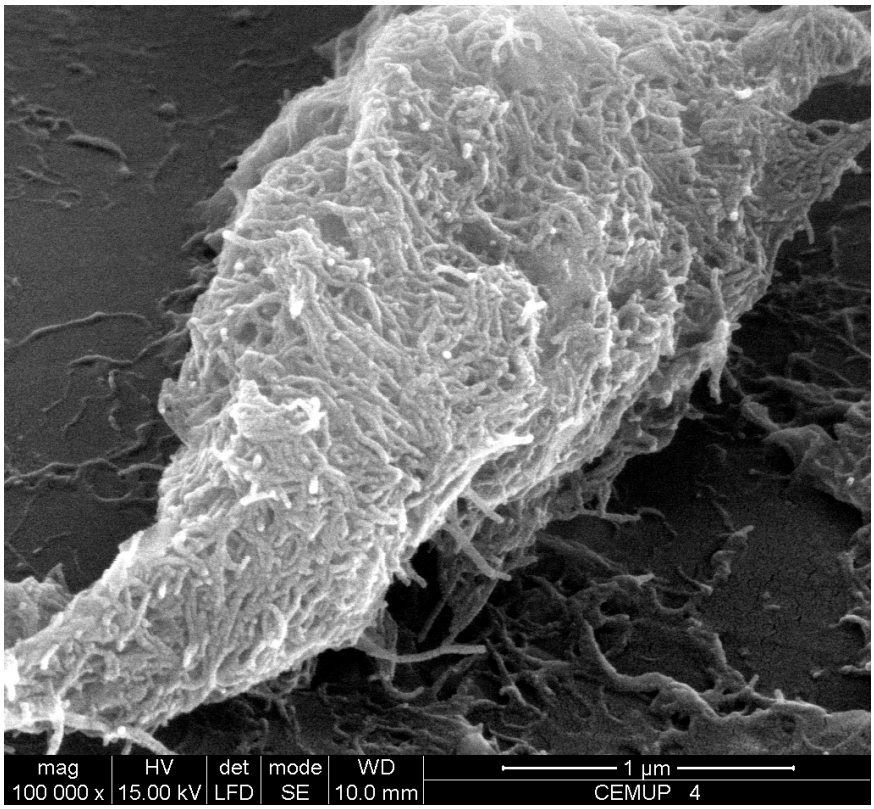
I – Orig s/ ig



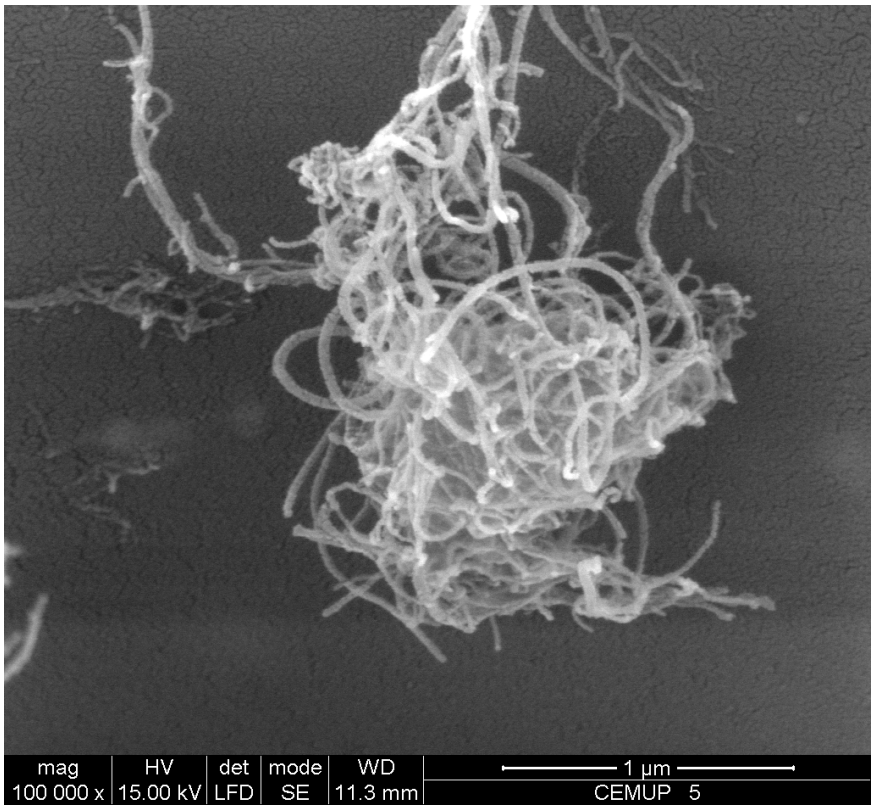
J – HNO3 s/ ig



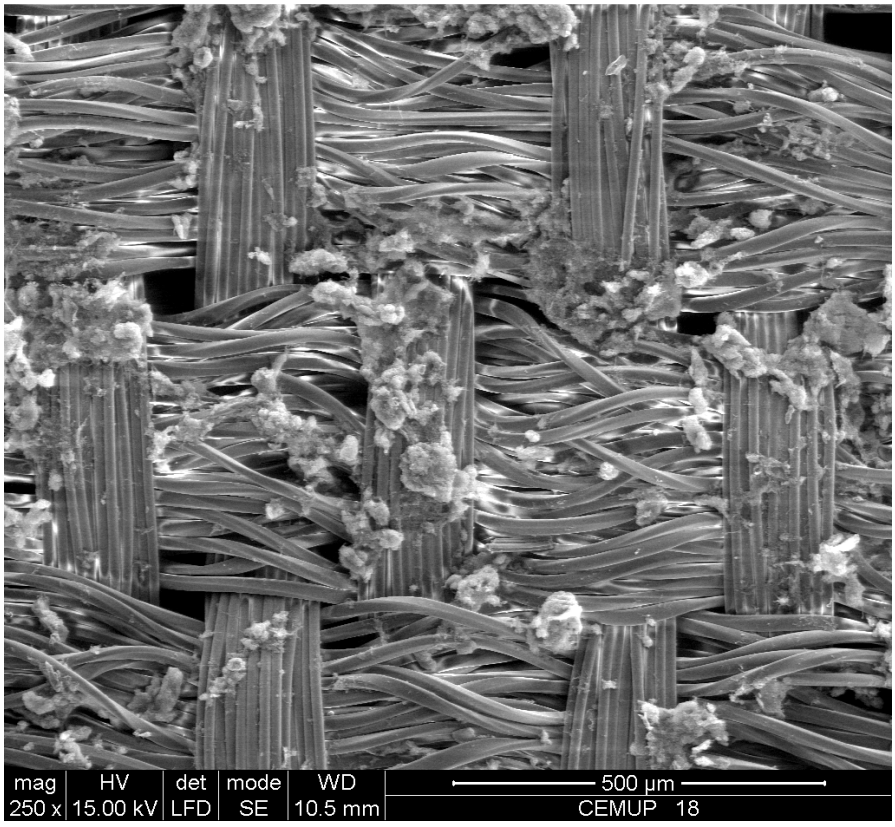
K - HNO3N2 s/ ig

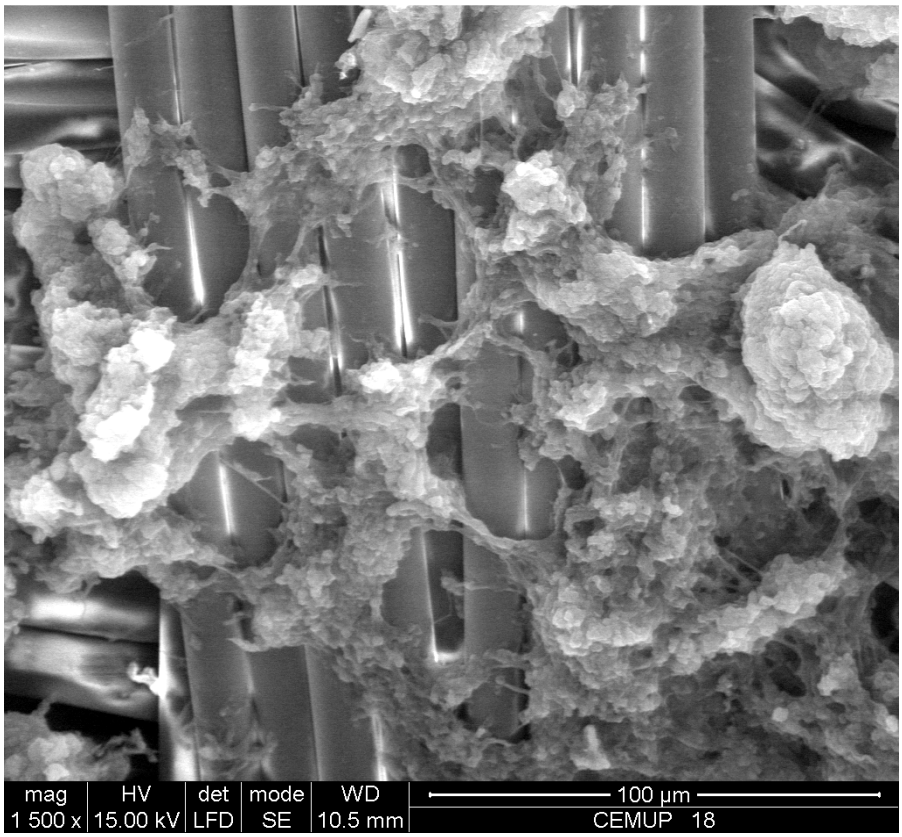


L - O2 s/ ig

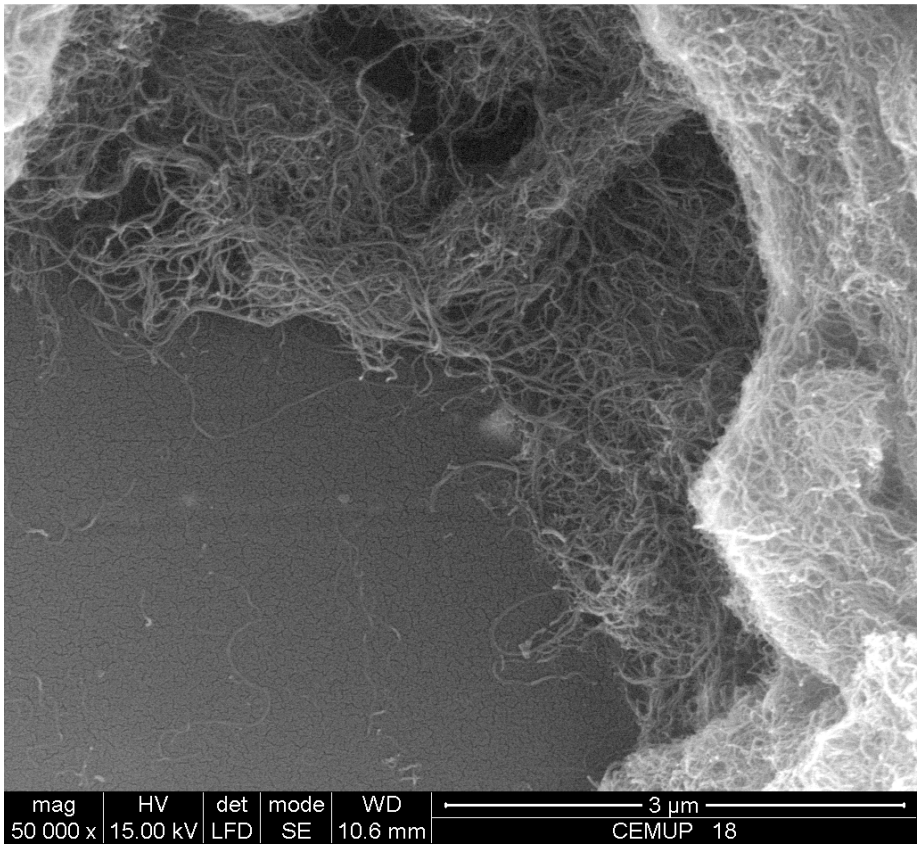


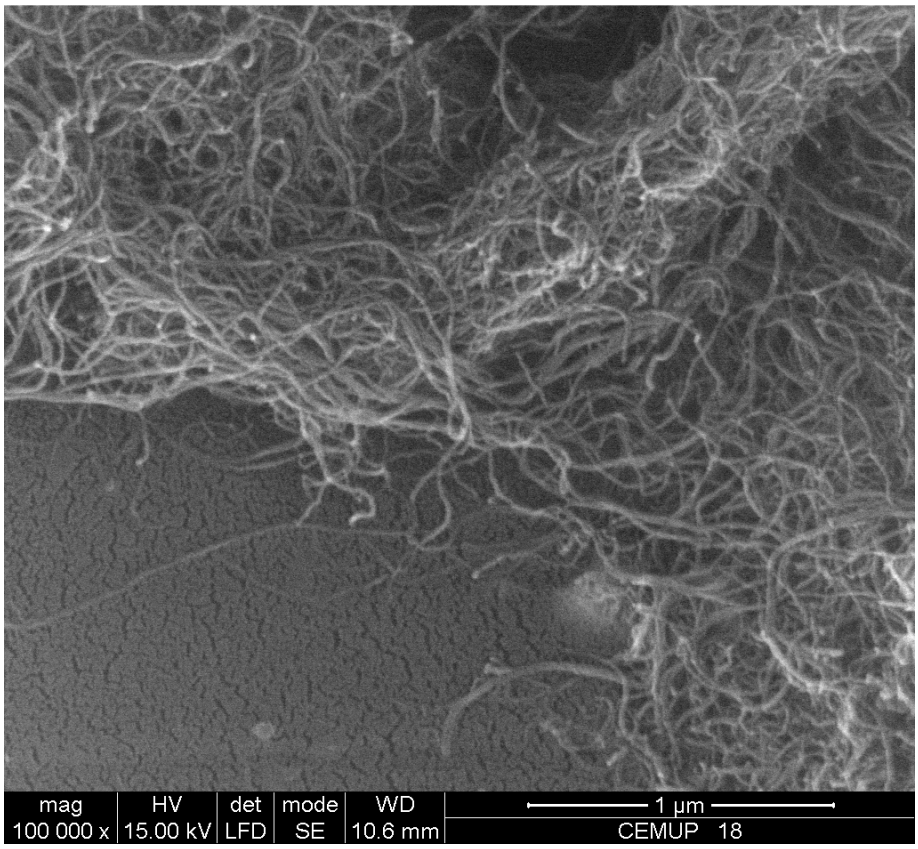
P - O2 4 %


mag
250 x
HV
15.00 kV
det
LFD
mode
SE
WD
10.5 mm
500 µm
CEMUP 18


mag
1 500 x
HV
15.00 kV
det
LFD
mode
SE
WD
10.5 mm
100 µm
CEMUP 18

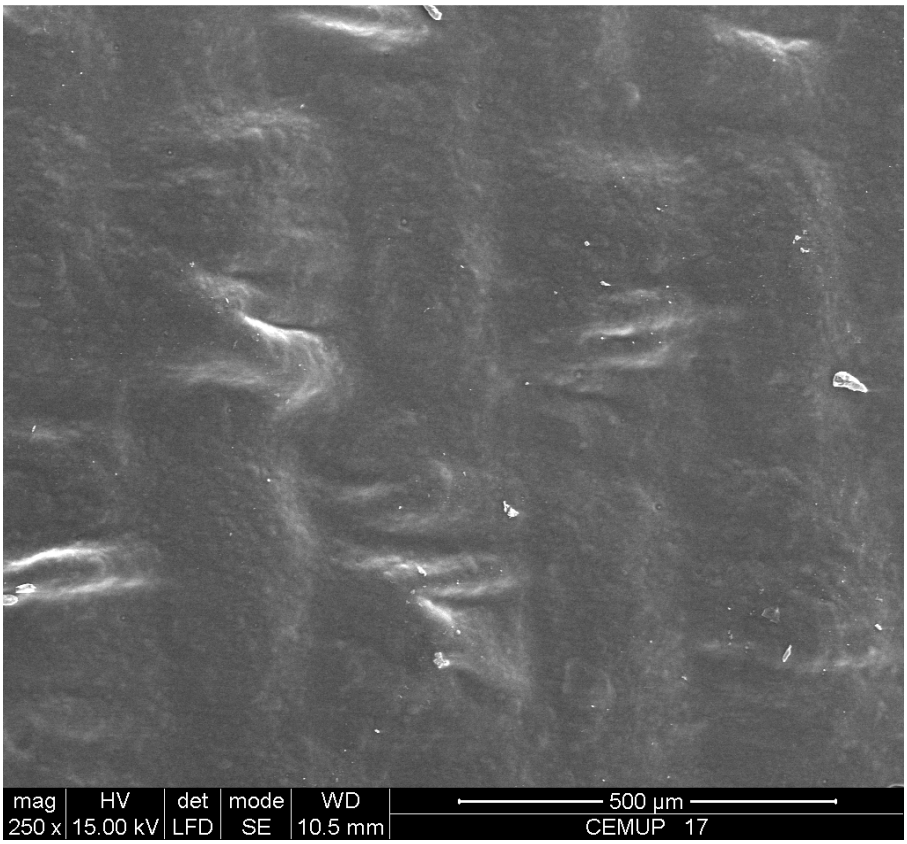
P – O2 4 % (Continuação)

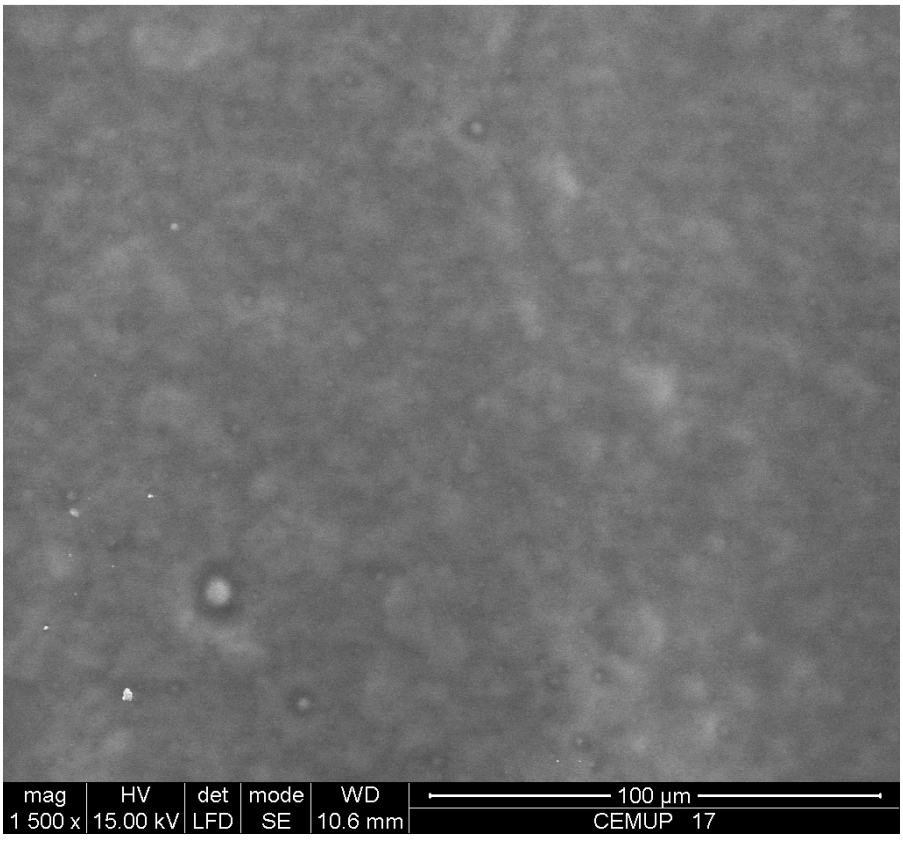




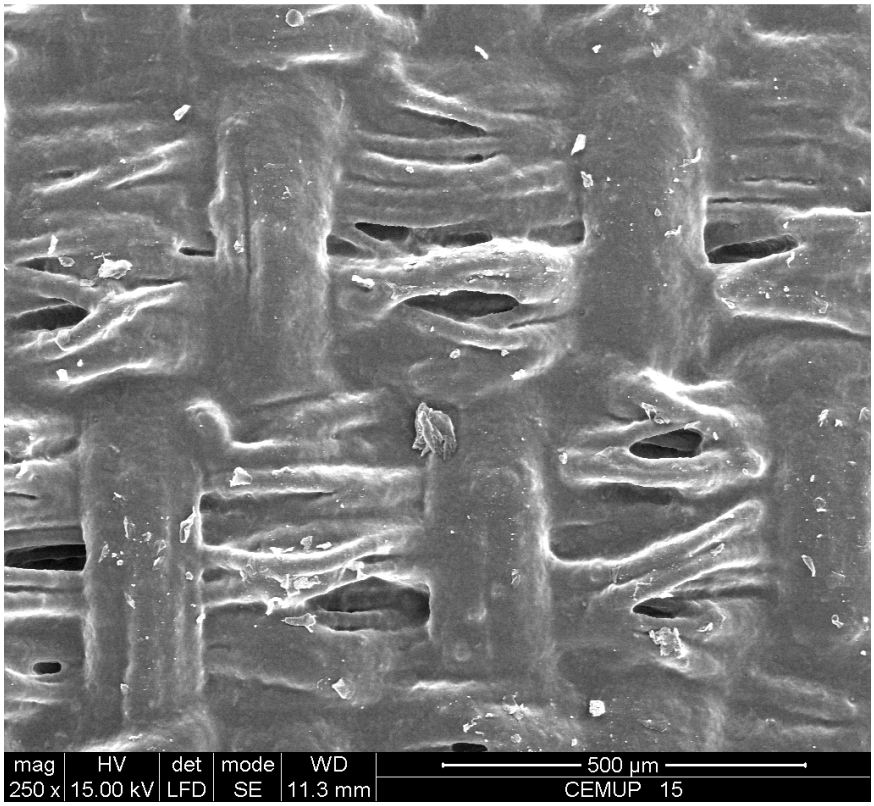
K.3 *Coating* – Tecido de poliéster

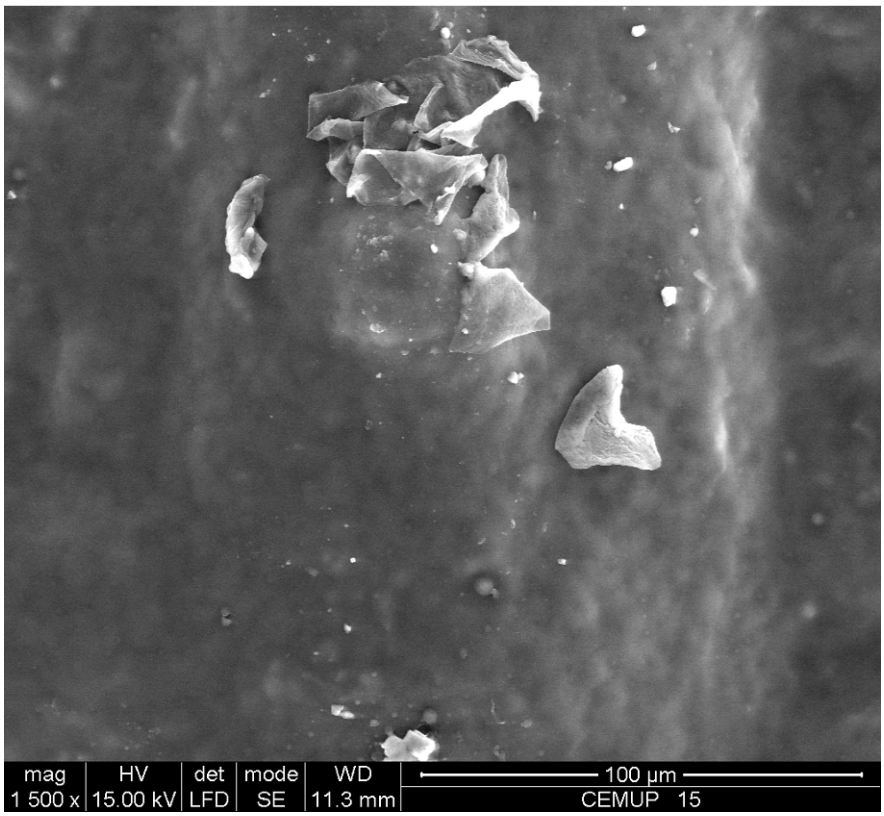
A'' - Branco





C'' – Orig 3,4


mag
HV
det
mode
WD
500 µm
250 x
15.00 kV
LFD
SE
11.3 mm
CEMUP 15


mag
HV
det
mode
WD
100 µm
1 500 x
15.00 kV
LFD
SE
11.3 mm
CEMUP 15

a)

C'' – Orig 3,4 (Continuação)

