



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Alexandre José Sousa Ferreira

Produtos têxteis inteligentes
incorporando filamentos compósitos
com nanotubos de carbono



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Alexandre José Sousa Ferreira

Produtos têxteis inteligentes
incorporando filamentos compósitos
com nanotubos de carbono

Tese de Doutoramento
Programa Doutoral em Engenharia Têxtil

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Fernando Nunes Ferreira
Professora Doutora Maria da Conceição Paiva

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmando que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 14 de janeiro de 2015

Nome completo: Alexandre José Sousa Ferreira

Assinatura: Alexandre José Sousa Ferreira

Agradecimentos

A redação de uma tese é o último passo do longo caminho que representa um doutoramento. No entanto todos sabem que este percurso é impossível se não existirem outras pessoas que, de diversos modos, colaborem para que este percurso possa ser finalizado. Neste sentido, não posso de deixar de manifestar o meu agradecimento:

Ao Professor Fernando Nunes Ferreira, co-orientador científico, pela oportunidade única de realizar este doutoramento, pela contribuição da sua experiência e conhecimentos, orientação e indicações e pela visão dos caminhos a percorrer. Não posso esquecer a relação de amizade que este caminho cultivou.

À Professora Maria da Conceição J. R. Paiva, co-orientadora científica, muito obrigado pelos ensinamentos que me deu.

À minha família, em especial aos meus pais por terem apostado nos meus estudos e pela força que me deram ao longo de toda a minha vida e pela disponibilidade, compreensão, paciência e motivação demonstrada ao longo de todo o trabalho.

Gostaria ainda de agradecer a todos aqueles que de um modo ou outro me ajudaram e incentivaram, especialmente pelo apoio nos momentos mais difíceis, ao longo de todo o trabalho. Devo a todos um grande obrigado!

Os estudos de doutoramento do autor foram financiados pela FCT, Fundação para a Ciência e Tecnologia, com a bolsa de investigação com a referência SFRH/BD/69831/2010.



Produtos têxteis inteligentes incorporando filamentos compósitos com nanotubos de carbono

Atualmente é possível encontrar compósitos de polímero e nanotubos de carbono (NTC) aplicados em diversas áreas. Existe um particular interesse neste tipo de materiais quando aplicados como compósitos eletricamente condutores. Este crescimento é fruto do desenvolvimento do conhecimento nos métodos de processamento e produção, assim como da redução significativa do preço dos materiais. A condutividade elétrica de um compósito polímero/nanotubos de carbono é fruto de uma rede contínua de ligações entre o reforço e o polímero. Esta rede de ligações é também normalmente sensível a estímulos como variações térmicas, tensões mecânicas, ou presença de vapor ou gases. É por estas razões que os compósitos poliméricos são bons candidatos para integração em têxteis inteligentes.

Durante este estudo, foram estudados os comportamentos sensoriais de misturas de poliácido láctico (PLA), de polipropileno (PP)/policaprolactona (PCL) e de poliuretano termoplástico (TPU) reforçadas com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT), tendo sido analisadas a variação da resistividade elétrica na presença de estímulos, em particular a presença e variação de humidade para o compósito baseado em PLA, a variação de temperatura para o compósito baseado em PP/PCL e alongamento para o compósito com matriz polimérica TPU. A concentração determinada como necessária para obter comportamento sensorial deste compósito foi de 4% em massa. Depois de conformados estes compósitos em monofilamentos e de estudadas as propriedades físicas destes mesmos monofilamentos, foram inseridos em tecidos, assim como em outros produtos têxteis. A produção deste tecido (sensores) foi realizada em teares industriais e os monofilamentos foram inseridos como trama. Foi verificada uma diminuição de condutividade e de amplitude da sensibilidade após o processo de tecelagem. Como resultado final e global, foi demonstrada a resposta dos compósitos quando aplicados estímulos específicos a cada um deles.

Palavras chaves- Têxteis inteligentes, Nanotubos de carbono, Compósitos poliméricos, Sensores.

Monofilament Composites with Carbon Nanotubes for the Production of Smart Textiles

Currently it is possible to find polymer composites and carbon nanotubes applied in several areas. There is a particular interest in this type of materials when applied as electrically conductive polymers composites. This growth is a result of the development of knowledge in the methods of processing and production, as well as a significant reduction of material cost. Electrical conductivity of a polymer composite / carbon nanotubes is the result of a continuous network connections between reinforcement and the polymer. This network connection is also typically sensitive to stimuli as temperature variations, mechanical stresses or the presence of steam or gases. These are some reasons why composite polymers are good candidates for integration into smart textiles.

Throughout this study, sensory behaviors have been studied in blends of polylactic acid (PLA), polypropylene (PP) / polycaprolactone (PCL) and thermoplastic polyurethane (TPU) reinforced with multiple wall carbon nanotubes (MWNT), analyzing the variation of electrical resistivity in the presence of stimuli, namely moisture variation for the compound based on PLA, temperature variation for the compound based on PP / PCL and stretching for the TPU polymer matrix composite. The particular concentration deemed as necessary for the sensory behavior of this composite was 4% in mass. Once formed this composite monofilament and having studied its physical properties, these monofilaments were inserted in a fabric as well as into other textiles products/technologies. The production of this fabric (sensors) was carried out in industrial looms and the monofilaments were inserted as weft. A decrease in conductivity and sensitivity amplitude was verified after the weaving process. As a final and general result, the composite behavior as a sensor was demonstrated, when submitted to specific stimulus.

Keywords – Smart textiles, Carbon nanotubes, Polymer composites, Sensors.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XV
SIGLAS E ABREVIATURAS	XVII
CAPÍTULO 1 ENQUADRAMENTO	1
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 INTRODUÇÃO	4
2.2 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS	5
2.2.1 NANOPARTÍCULAS DE CARBONO.....	6
2.2.2 NANOTUBOS DE CARBONO.....	7
2.2.3 PROPRIEDADES DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA.....	9
2.2.4 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO	11
2.2.5 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	12
2.3 COMPÓSITOS	13
2.3.1 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO.....	13
2.3.2 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS.....	15
2.3.3 MECANISMO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NUM COMPÓSITO POLIMÉRICO	16
2.4 SENSORES	19
2.4.1 SENSORES MECÂNICOS.....	21
2.4.2 SENSORES TÉRMICOS	23
2.4.3 SENSORES COM SENSIBILIDADE A VAPORES	23
2.5 SENSORES TÊXTEIS	26
2.6 TÊXTEIS INTELIGENTES (SMART TEXTILES)	31
2.6.1 DEFINIÇÃO	31

2.6.2	A ESCOLHA DE TÊXTEIS PARA APLICAR MATERIAIS INTELIGENTES.....	33
2.6.3	FUNÇÃO DE UM TÊXTIL INTELIGENTE.....	33
2.6.4	CARACTERÍSTICA DE UM TÊXTIL INTELIGENTE	34
2.6.5	CONFORTO.....	37
2.6.6	SENSORES TÊXTEIS DE PRESSÃO.....	38
2.6.7	ATUADORES.....	38
2.6.8	ALGUMAS TECNOLOGIAS APLICADAS EM <i>TÊXTEIS INTELIGENTES</i>	39
2.6.9	TÊXTEIS ELETRÓNICOS (E-TEXTILES/TEXTRONICS)	40
2.7	ÁREAS DE APLICAÇÃO DE ROUPA INTERACTIVA	43
2.8	PROTÓTIPOS E APLICAÇÕES	45
CAPÍTULO 3 EXPERIMENTAL		49
3.1	PREPARAÇÃO DE MONOFILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS	50
3.1.1	MATERIAIS	50
3.1.2	PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS	54
3.1.3	PROCESSAMENTO DE FILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS.....	61
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MONOFILAMENTOS.....	67
3.2.1	DETERMINAÇÃO DA MASSA LINEAR DE FILAMENTOS.....	67
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL DOS FILAMENTOS.....	67
3.2.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	68
3.2.4	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MONOFILAMENTOS: DETERMINAÇÃO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	68
3.3	PROCESSAMENTO DE TÊXTEIS COM MONOFILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS.....	69
3.3.1	TECELAGEM COM MONOFILAMENTOS.....	69
3.3.2	ESTUDO DO DEBUXO.....	73
3.3.3	DEBUXO UTILIZADO	77
3.3.4	COSTURA COM MONOFILAMENTOS	78
3.3.5	BORDADOS COM MONOFILAMENTOS	80
3.3.6	ÊNTRANÇAMENTO COM MONOFILAMENTOS	81
3.3.7	PRODUÇÃO DE PROTÓTIPO.....	82
3.4	DETEÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL.....	85

3.4.1	DEFINIÇÃO DA VARIÁVEL AMPLITUDE RELATIVA DA RESISTIVIDADE	85
3.4.2	UTILIZAÇÃO DA CÂMARA DE ENSAIOS CLIMÁTICOS FITOCLIMA 150 EDTU	85
3.4.3	DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL Á HUMIDADE	85
3.4.4	DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL Á TEMPERATURA.....	86
3.4.5	DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL AO ALONGAMENTO	86
3.4.6	DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TECELAGEM NA DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL.....	86
CAPÍTULO 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....		89
4.1	PREPARAÇÃO DE MONOFILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS	90
4.1.1	PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS	90
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MONOFILAMENTOS.....	91
4.2.1	MASSA LINEAR	91
4.2.2	SECÇÃO TRANSVERSAL	93
4.2.3	ENSAIO DE TRAÇÃO	94
4.2.4	RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	99
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL.....	101
4.3.1	DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL Á HUMIDADE	103
4.3.2	DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL Á TEMPERATURA.....	107
4.3.3	DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SENSORIAL Á TRAÇÃO	108
4.3.4	EFEITO DE TECELAGEM NA CONDUTIVIDADE DO MONOFILAMENTO.....	111
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....		115
5.1	CONCLUSÃO	116
5.2	PERSPETIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		123

Índice de Figuras

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CAMADA DE GRAFITE QUE ORIGINA A) <i>BUCKMINSTER</i> B) NANOTUBO DE CARBONO E C) GRAFITE [11]	8
FIGURA 2. NANOTUBO DE PAREDE MÚLTIPLA (MWNT) [22].....	9
FIGURA 3. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE DEFORMAÇÃO DA NTC (CIMA) E IMAGEM TEM (BAIXO) (ADAPTADO DE [33])...	10
FIGURA 4. TEORIA DE BANDAS REPRESENTANDO A ENERGIA DE BANDA VALÊNCIA, DA BANDA DE CONDUÇÃO E DE GAP (ADAPTAÇÃO DE [43]).....	17
FIGURA 5. CURVA DE PERCOLAÇÃO ELÉTRICA (ADAPTADO DE [68]).....	18
FIGURA 6. RESISTIVIDADE ELÉTRICA DO POLISOPRENO COM NTC E NF EM FUNÇÃO DO ALONGAMENTO MECÂNICO [79]	22
FIGURA 7. RELAÇÃO RESISTIVIDADE / ALONGAMENTO DO COMPÓSITO COM 2% DE TPU/MWNT COM DIFERENTES ALONGAMENTOS (5%, 10%, 15% E 30%)	22
FIGURA 8. EFEITO DE <i>POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT</i> E <i>NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT</i> NUM CASO ESPECÍFICO DE COMPÓSITO [82]	23
FIGURA 9. IMPEDÂNCIA Vs. HUMIDADE RELATIVA E OBSERVAÇÃO DE HISTERESE [85]	24
FIGURA 10. SENSIBILIDADE AO VAPOR DE CLOROFÓRMIO, ÁCIDO ACÉTICO E ÁGUA [86]	25
FIGURA 11. IMAGEM TEM DE FIBRA DE PLA COM 3% DE MWNTC [89]	26
FIGURA 12. LOCALIZAÇÃO DE SINAIS BIOMÉTRICOS NO CORPO HUMANO	28
FIGURA 13. EXEMPLOS DE APLICAÇÕES TÊXTEIS INTELIGENTES	32
FIGURA 14. CARACTERIZAÇÃO DOS TÊXTEIS INTELIGENTES [118].....	35
FIGURA 15. PROTÓTIPO E ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA SMARTSHIRT [156]	46
FIGURA 16. LIFE-SHIRT [157]	47
FIGURA 17. VITALJACKET COMERCIALIZADO PELA BIODEVICES [158]	47
FIGURA 18 . SENSOR KINOTEX®	48
FIGURA 19. OXIMETRIA REFLEXIVA USANDO FIBRAS ÓTICAS DE PLÁSTICO [160]	48
FIGURA 20. MONÓMERO DO ÁCIDO LÁCTICO (ISÓMEROS L-LÁCTICO OU D-LÁCTICO).....	50
FIGURA 21. EQUAÇÃO QUÍMICA DE OBTENÇÃO DE URETANO	51
FIGURA 22. REAÇÃO QUÍMICA DA PRODUÇÃO DE PCL	52
FIGURA 23. IMAGEM SEM DE NTC NC 7000 NANOCYL [171]	53
FIGURA 24. EXTRUSORA COPERION UTILIZADA DURANTE OS ENSAIOS	55
FIGURA 25. FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DO <i>MASTERBATCH</i>	56
FIGURA 26. PERFIL DO PARAFUSO PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITO PLA + 4% NTC	57
FIGURA 27. PORMENOR DA DIFERENÇA ENTRE BLOCO DE MISTURA COM ESCALONAMENTO DIFERENTE	57
FIGURA 28. PERFIL DO PARAFUSO PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITO (PCL + 4% NTC)/PP [50/50].....	59
FIGURA 29. PERFIL DO PARAFUSO PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITO TPU + 4% NTC.....	59
FIGURA 30. TINA DE ARREFECIMENTO	60
FIGURA 31. ZONA DE SECAGEM (EM PRIMEIRO PLANO) E A GRANULAÇÃO A FRIO (EM SEGUNDO PLANO)	60

FIGURA 32. FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE MONOFILAMENTO	61
FIGURA 33. VISTA EM CORTE DE UMA EXTRUSORA TIPO PERIPLAST	62
FIGURA 34. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA LINHA DE EXTRUSÃO PARA PRODUÇÃO DE MONOFILAMENTO	63
FIGURA 35. EXEMPLO DA DETERMINAÇÃO DA ÁREA TRANSVERSAL DO FILAMENTO	68
FIGURA 36. TEAR DORNIER TYP HTVS 6/S (DET)	70
FIGURA 37. DORNIER TYP HTVS 4 (SOMELOS, SA).....	71
FIGURA 38. DEFEITOS RESULTANTES DA FALHA DE PASSAGEM DE TRAMA ENTRE AS PINÇAS	72
FIGURA 39. DEBUXO DO TAFETÁ	73
FIGURA 40. TECIDO COM TAFETÁ E 8 PASSAGENS/CM	74
FIGURA 41. DEBUXO DA SARJA 2/2.....	74
FIGURA 42. TECIDO OBTIDO COM MONOFILAMENTO (SARJA INVERTIDA) COM 13 PASSAGENS / CM	74
FIGURA 43. DEBUXO DO CETIM 5	75
FIGURA 44. TECIDO COM FALSO CETIM COM 14 PASSAGENS / CM	75
FIGURA 45. DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO DEBUXO NA RESISTIVIDADE ELÉTRICA DOS TECIDOS	76
FIGURA 46. FALSO CETIM DE 4.	78
FIGURA 47. PONTO DE COSTURA DO TIPO 301 [178]	79
FIGURA 48. COSTURA REALIZADA COM TPU + 4% NTC (PONTO 301)	79
FIGURA 49. COSTURA DE RECOBRIMENTO COM MONOFILAMENTO DE TPU + 4% NTC.....	79
FIGURA 50. BORDADO PRODUZIDO COM MONOFILAMENTO PLA + 4% NTC DENSIDADE DE 7 FIO/CM	80
FIGURA 51. BORDADO PRODUZIDO COM MONOFILAMENTO PLA + 4% NTC DENSIDADE DE 1,8 FIO/CM	81
FIGURA 52. ENTRANÇADORA HORIZONTAL (DET)	81
FIGURA 53. ENTRANÇADO PRODUZIDO COM TPU + 4% NTC	82
FIGURA 54. ESQUEMA DO PROTÓTIPO.....	83
FIGURA 55. ESQUEMA DE PORMENOR DO PROTÓTIPO	83
FIGURA 56. AVESSE DO PROTÓTIPO/CAMISOLA	84
FIGURA 57. DIREITO DO PROTÓTIPO/CAMISOLA.....	84
FIGURA 58. IRREGULARIDADES VISTAS AO MICROSCÓPIO ÓTICO	92
FIGURA 59. VISTA AO MICROSCÓPIO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DE UM FILAMENTO DE PLA + 4% NTC.....	94
FIGURA 60. VISTA AO MICROSCÓPIO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DE UM FILAMENTO DE TPU + 4% NTC	94
FIGURA 61. VISTA AO MICROSCÓPIO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DE UM FILAMENTO DE (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	94
FIGURA 62. GRÁFICO TÍPICO DE CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA OS MONOFILAMENTOS DE PLA + 4% NTC COM VÁRIOS ESTIRAMENTOS	96
FIGURA 63. GRÁFICO TÍPICO DE CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA OS MONOFILAMENTOS DE (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] COM VÁRIOS ESTIRAMENTOS.....	97
FIGURA 64. GRÁFICO TÍPICO DE CURVA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA OS MONOFILAMENTOS DE TPU + 4% NTC COM VÁRIOS ESTIRAMENTOS	98
FIGURA 65. POSICIONAMENTO DOS COMPÓSITOS NO ESPECTRO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA [185]	100
FIGURA 66. AMPLITUDE RELATIVA DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA HUMIDADE	104

FIGURA 67. AMPLITUDE RELATIVA DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA HUMIDADE EM 5 CICLOS	105
FIGURA 68. AMPLITUDE RELATIVA DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	107
FIGURA 69. AMPLITUDE RELATIVA DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO TEMPO (MIN).....	108
FIGURA 70. AMPLITUDE RELATIVA DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO AO ALONGAMENTO	109
FIGURA 71. EFEITO DA TECELAGEM NA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DURANTE A EXPOSIÇÃO À VARIAÇÃO DA HUMIDADE ...	111
FIGURA 72. EFEITO DA TECELAGEM NA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DURANTE A EXPOSIÇÃO À VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	112
FIGURA 73. EFEITO DA TECELAGEM NA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE DURANTE A EXPOSIÇÃO AO ALONGAMENTO.....	113

Índice de Tabelas

TABELA 1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE NANOTUBOS SIMPLES E DE PAREDE MÚLTIPLA, COMPARATIVAMENTE À PRATA	9
TABELA 2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOTUBOS COMPARATIVAMENTE COM O AÇO [23].....	11
TABELA 3. MELHORAMENTO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS COM NTC [61-63]	16
TABELA 4. SINAIS BIOMÉTRICOS E MATERIAIS NORMALMENTE UTILIZADOS	28
TABELA 5. SENSORES COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM TÊXTEIS INTELIGENTES	29
TABELA 6. MATERIAIS COM APLICAÇÃO EM ELÉTODOS TÊXTEIS	30
TABELA 7. TECNOLOGIAS <i>SMART</i> RELACIONANDO ESTÍMULO COM A RESPOSTA [135]	40
TABELA 8. FIOS CONDUTORES DISPONÍVEIS COMERCIALMENTE.....	42
TABELA 9. PROPRIEDADE TÍPICAS DO PLA 6201D [165]	51
TABELA 10. ALGUMAS PROPRIEDADES TÍPICAS DE TPU COMERCIALIZADOS	52
TABELA 11. PROPRIEDADE TÍPICAS DO CAPA 6400 [169].....	52
TABELA 12. PROPRIEDADE DO PP DOW H777-25R [170].....	53
TABELA 13. PROPRIEDADES RELEVANTES DOS NTC NC 7000 [171]	54
TABELA 14. COMPÓSITOS PRODUZIDOS DURANTE O ESTUDO	54
TABELA 15. CONDIÇÃO DE PROCESSAMENTO PARA O COMPÓSITO PLA + 4% NTC	56
TABELA 16. MATERIAIS UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE POLIPROPILENO / POLICAPROLACTONA	58
TABELA 17. CONDIÇÃO DE PROCESSAMENTO PARA O COMPÓSITO (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	58
TABELA 18. CONDIÇÃO DE PROCESSAMENTO PARA O COMPÓSITO TPU + 4% NTC	59
TABELA 19. PARÂMETROS DA EXTRUSORA COM COMPÓSITO PLA + 4% NTC.....	64
TABELA 20. PARÂMETROS GERAIS DA LINHA DE EXTRUSÃO DO PLA + 4% NTC.....	64
TABELA 21. RAZÕES DE ESTIRAMENTO OBTIDAS PLA + 4% NTC.....	64
TABELA 22. PARÂMETROS DA EXTRUSORA COM COMPÓSITO (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	65
TABELA 23. PARÂMETROS GERAIS DA LINHA DE EXTRUSÃO DO (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	65
TABELA 24. RAZÕES DE ESTIRAMENTO OBTIDAS (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	65
TABELA 25. PARÂMETROS DA EXTRUSORA COM COMPÓSITO TPU + 4% NTC	66
TABELA 26. PARÂMETROS GERAIS DA LINHA DE EXTRUSÃO DO TPU + 4% NTC	66
TABELA 27. RAZÕES DE ESTIRAMENTO OBTIDAS PLA + 4% NTC.....	66
TABELA 28. CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DOS MONOFILAMENTOS	67
TABELA 29- ESPECIFICAÇÕES DOS DOIS TEARES UTILIZADOS.....	71
TABELA 30. ESPECIFICAÇÕES DAS TEIAS UTILIZADAS	73
TABELA 31. RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO DEBUXO.....	77
TABELA 32. PRODUTOS PRODUZIDOS NA SOMELOS TECIDOS, SA	78
TABELA 33. VALORES DE RESISTIVIDADE DO MONOFILAMENTO DEPOIS DE INSERIDO NA COSTURA	80
TABELA 34. VALORES DE RESISTIVIDADE DO MONOFILAMENTO DEPOIS DE INSERIDO NO ENTRANÇADO	82

TABELA 35. DETERMINAÇÃO DA MASSA LINEAR DOS MONOFILAMENTOS	91
TABELA 36. DETERMINAÇÃO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DO FILAMENTO.....	93
TABELA 37. RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO DE MONOFILAMENTO PLA + 4% NTC	97
TABELA 38. RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO DE MONOFILAMENTO (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	97
TABELA 39. RESULTADOS DO ENSAIO DE TRACÇÃO MONOFILAMENTO TPU + 4% NTC	98
TABELA 40. RESISTIVIDADE ELÉTRICA VOLÚMICA DOS FILAMENTOS DE PLA + 4% NTC	99
TABELA 41. RESISTIVIDADE ELÉTRICA VOLÚMICA DOS FILAMENTOS DE (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	99
TABELA 42. RESISTIVIDADE ELÉTRICA VOLÚMICA DOS FILAMENTOS DE TPU + 4% NTC.....	99
TABELA 43. VALORES DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE COM A EXPOSIÇÃO À HUMIDADE	104
TABELA 44. VALORES DE RESISTIVIDADE COM A EXPOSIÇÃO À HUMIDADE COM 5 CICLOS	105
TABELA 45. VALORES DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE E DA AMPLITUDE RELATIVA COM A EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA.....	107
TABELA 46. VALORES DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE COM A EXPOSIÇÃO AO ALONGAMENTO	109
TABELA 47. VALORES DE RESISTIVIDADE DA DEGRADAÇÃO DA CONDUTIVIDADE PELA TECELAGEM DURANTE A VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE COM A EXPOSIÇÃO À HUMIDADE	111
TABELA 48. VALORES DE RESISTIVIDADE DA DEGRADAÇÃO DA CONDUTIVIDADE PELA TECELAGEM DURANTE A VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE COM A EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA.....	113
TABELA 49. VALORES DO EFEITO DA TECELAGEM NA SENSIBILIDADE AO ALONGAMENTO	114

Siglas e Abreviaturas

A – Area
Ag – Prata
 A_r – Amplitude relativa da resistividade
C – Carbono
Co - Cobre
CRS - *Confort rating scales*
CVD – *Chemical vapor deposition*
EAP – *Electro active polymer*
ECG – Eletrocardiograma
EMG - Eletromiograma
Fe – Ferro
FPCB - *Flexible printed circuits boards*
GPS - *Global positioning system*
Hr - Humidade relativa
LED - Diodo de emissão de luz
l - Distância
LVDT - *Linear variable differential transformer*
MWNT - *Multi walled carbon nanotubes*
NF - Negro de fumo
Ni – Níquel
NTC - Nanotubos de carbono
PA – Poliamida
PC – Policarbonato
PCL - Policaprolactona
PCM – *Phase-change material*
PEG – Polietileno glicol
PLA - Poliacido láctico
PMMA - Polimetil-metacrilato
PP - Polipropileno
 ρ – Resistividade

R - Resistência

R_{ini} – Resistência inicial

R_t – Resistência no momento t

SWNT - *Single wall carbon nanotubes*

TEM - Microscópio eletrônico de transmissão

TPE - Elastômeros termoplásticos

TPU - Poliuretano termoplástico

UV – Ultravioleta

Capítulo 1

Enquadramento

Para uma sociedade em contínua evolução, o mercado procura fornecer bens e serviços que respondam às sempre crescentes exigências e expectativas dos consumidores. Tal fenómeno é transversal a todos os bens de consumo e serviços e tem consequências nos sectores industriais a eles associados.

No negócio têxtil, em simultâneo com a pressão dos menores custos, surge também o desenvolvimento de novos produtos, com melhor desempenho e múltiplas funcionalidades, com menor impacto ambiental e aplicação em diferentes domínios de aplicação, nomeadamente na saúde, no automóvel, na habitação, na proteção e segurança, etc.

É neste contexto que os produtos têxteis têm evoluído e se no passado se referiam os têxteis técnicos, hoje a referência é aos têxteis funcionais e têxteis inteligentes, que apresentam a capacidade de medir diversos parâmetros e até atuar e adaptar-se ao meio envolvente.

Para tal é fundamental a integração de sensores nos produtos têxteis e a transmissão desses sinais para posterior processamento. Para o desenvolvimento destes sistemas têxteis é muitas vezes essencial a capacidade de transmissão de corrente elétrica, existindo hoje um grande interesse em desenvolver têxteis condutores que permitam a máxima integração nos produtos têxteis convencionais e de aplicação técnica. Com este objetivo global, diversos projetos de investigação nacionais e internacionais têm vindo a ser desenvolvidos, nomeadamente o projeto *INTELTEX - “Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based composite -fibres”*[1].

É nesta temática e no seio deste projeto que a presente tese foi desenvolvida.

O objetivo geral do projeto *INTELTEX* era desenvolver uma abordagem radicalmente nova obtendo têxteis inteligentes combinando três funções inovadoras:

- Medição contínua de deformações mecânicas aplicadas a estrutura têxtil.
- Detecção de variações térmicas de superfícies têxteis.
- Detecção de produtos químicos (solventes tóxicos voláteis).

Esta multi-sensibilidade seria assegurada pela integração de compósitos poliméricos condutores em fibras têxteis, conducente ao desenvolvimento de um compósito como um têxtil inteligente multifuncional que combinasse as três funções inovadoras mencionadas, ou que integrasse cada uma delas separadamente.

Este projeto europeu era composto por um consórcio de vinte e três parceiros europeus, empresas e universidades, sendo da responsabilidade da Universidade do Minho várias tarefas, nomeadamente:

- Produzir filamentos compósitos formados por diferentes polímeros e NTC, com condutividade elétrica e integridade estrutural suficiente para serem incorporadas em materiais têxteis.
- Definir os parâmetros de processamento relevantes de modo a possibilitar a eficiente transferência de *know how* para a indústria.
- Desenvolver um substrato têxtil baseado na utilização de compósitos na matéria-prima, de forma a apresentar as seguintes características: sensibilidade à temperatura, sensibilidade à deformação mecânica, sensibilidade à presença de vapores e sensibilidade a líquidos.
- Desenvolver sensores têxteis.
- Avaliar o comportamento dos novos têxteis multifuncionais desenvolvendo protótipos de produtos têxteis inteligentes.

O objetivo geral deste doutoramento, integrado no âmbito do projeto, é assim o desenvolvimento de substratos têxteis condutores e de sensores têxteis, resultantes da incorporação de filamentos de compósito condutor obtido pelo processo de extrusão.

O compósito polimérico condutor é obtido pela dispersão de nanopartículas condutoras numa matriz polimérica que não tem quaisquer propriedades condutoras intrínsecas. Ao longo do estudo, foi testada uma variedade de polímeros para a produção de monofilamentos, para ser avaliada a sua aplicação em sensores.

Neste contexto, foram produzidos e caracterizados vários protótipos de sensores em diferentes substratos têxteis, nomeadamente filamentos e tecidos e testadas diferentes tecnologias de produção, nomeadamente extrusão, tecelagem, entrançadeira e costura.

Foi possível obter sensores têxteis com sensibilidade à humidade, temperatura e tração, sendo todos estes sensores sido incorporados numa peça de vestuário, como corolário e demonstrador do projeto *INTELTEX*.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

A descoberta de novos materiais para aplicações em dispositivos comerciais com boas propriedades elétricas e mecânicas tem fomentado em todo o mundo um grande interesse. Neste domínio, uma das áreas mais promissoras de investigação está relacionada com a aplicação de NTC em compósitos de matrizes poliméricos e a outros substratos de natureza diversa.

Neste capítulo será enquadrada a utilização destes materiais em produtos têxteis, nomeadamente a sua integração nos designados têxteis inteligentes (*smart textiles*), sendo ainda abordados aspetos relevantes sobre a sua classificação e aplicação. Será também assunto deste capítulo os NTC e a sua aplicação em substratos têxteis, bem como aspetos relacionados com a estrutura e morfologia desta classe de materiais e as vantagens da sua utilização.

2.1 Introdução

Tradicionalmente a utilização de produtos têxteis é associada ao vestuário e têxteis-lar. Num cenário de crescente qualidade de vida dos cidadãos, com o conseqüente aumento de nível de satisfação e exigência a que a evolução tecnológica está associada e em que se exige um maior desempenho dos produtos disponíveis, é obrigatório procurar inovar e maximizar as potencialidades dos diferentes materiais, dotando-os de características diferenciadoras e que complementam as características usuais dos materiais.

Esta procura de novas soluções tem feito emergir o potencial de acrescentar valor aos substratos têxteis tradicionais, dotando-os de novas funcionalidades, seja pela utilização de novas fibras, o desenvolvimento de novas estruturas, a aplicação de novos acabamentos ou a integração de sistemas eletrónicos.

A indústria têxtil está assim à procura de novas soluções, mudando o seu foco de atenção para o desenvolvimento de produtos de maior valor acrescentado para compensar o ritmo dos negócios e dos mercados que tem vindo a decrescer, fruto da conjuntura económica mundial, nomeadamente através da procura de soluções técnicas em nichos de mercado. Têxteis técnicos, funcionais e o conceito “*wearable technology*” fazem parte deste novo foco de atenção. Neste contexto, existe uma extensa gama de indústrias potencialmente interessadas, como a indústria automóvel, a indústria da saúde e a indústria relacionada com proteção pessoal. A fusão de áreas e ramos levam à evolução e criação de novos produtos solucionando assim os desafios que oferecem novas oportunidades de negócio. O desenvolvimento deste tipo de produtos é um grande e inovador desafio que necessita de investigação, desenvolvimento, experimentação e validação de novos produtos para a indústria têxtil. A inovação é facilitada quando as relações e pessoas envolvidas de diferentes áreas promovem e fundamentam a troca de ideias [2].

A generalização de tecnologias de base eletrónica, sensores ou comunicações tornou-se uma realidade. Os têxteis tradicionais, de aplicação comum, como roupa para recém-nascidos ou idosos, tecidos utilizados para forrar os assentos de automóvel até às tendas nos cenários bélicos começam a ter a possibilidade de apresentar uma interface inteligente, existindo o potencial para atender a essa necessidade emergente dos têxteis. Existe uma necessidade real de integrar as tecnologias em têxteis para que o produto têxtil tradicionalmente “passivo”, possa ser transformado numa estrutura interativa, inteligente, com funcionalidades acrescidas para o utilizador final [3].

2.2 Nanotecnologia e nanomateriais

O prefixo “nano” deriva do grego que significa muito pequeno ou anão. Atualmente é utilizado principalmente como designação de uma escala. Um nanómetro corresponde apenas a 4 átomos de silício postos lado a lado. Ao longo do XX século o conceito do que é “pequeno” evoluiu e revolucionou várias áreas, como a Informática, Física Nuclear, Biologia ou Ciência dos Materiais. Hoje, as nanociências e nanotecnologias são cada vez mais postas em prática, englobando as disciplinas que estudam e utilizam as propriedades da matéria a esta escala nanométrica [4]. A nanotecnologia está atualmente presente em todas as áreas de investigação e desenvolvimento. A sua multidisciplinaridade é reflexo do seu fundamento nas diversas áreas de conhecimento como a química, física e biologia, sendo refletida depois em áreas de conhecimento como polímeros, têxtil, cerâmicos, metais, compósitos, biomateriais, saúde e etc.

Nesta escala, têm-se vindo a estudar alguns materiais com comportamentos especiais que se encontram na natureza, de modo a realizar as mesmas proezas que os insetos que caminham desafiando a gravidade, de construir tecidos hidrofóbicos onde líquidos e partículas deslizam como nas folhas de lótus, de construir baterias tão finas como folhas de papel mas muito mais capacitativas que as baterias que estão hoje disponíveis, para mencionar apenas alguns exemplos.

A nanotecnologia é também apelidada de “tecnologia de exatidão”. O limite teórico de exatidão que pode atingir é a escala molecular. Com o aumento do interesse na nanotecnologia, aumentou a importância dos materiais nanoestruturados com dimensões abaixo de 100 nm [5].

Richard Feynman, prémio Nobel da Física, foi o pioneiro da nanotecnologia. Foi o primeiro a expor as bases do potencial da nanotecnologia em 1959. Feynman fez a seguinte pergunta numa palestra realizada em 29 de Dezembro no encontro anual de *American Physical Society* no *California Institute of Technology (CalTech)*: “*Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?*” [6]. Feynman pretendeu abordar a dimensão da nanotecnologia e suas capacidades. Foi incompreendido nessa altura, mas como visionário expôs nessa frase a dimensão da escala em que pretendia orientar o conhecimento. No entanto o termo nanotecnologia não foi aplicado até 1974 por Taniguchi [7].

Existem diversas definições para as nanotecnologias mas a que resume melhor o conceito talvez seja a preferida por *Sir Harold Kroto*: É a construção átomo por átomo, molécula por molécula com a finalidade de criar estruturas mais complexas [8].

A preparação de materiais nanoestruturados pode seguir diferentes abordagens. *Bottom-up* e *top-down* são dois conceitos utilizados para diversas áreas. Neste caso são duas abordagens de fabricação de materiais. A preparação de materiais nanoestruturados pode começar das moléculas e dos átomos e construir estruturas maiores. Esta é a abordagem *bottom-up* conhecida como construção átomo por átomo, molécula por molécula. Nesta abordagem os átomos e moléculas são as unidades que se juntam para obter a estrutura final. O *self-assembly*, técnica de “montagem” baseada na capacidade dos materiais se organizarem de forma autónoma, é um exemplo de abordagem *bottom-up*.

A outra forma de preparar materiais nanoestruturados é a abordagem *top-down*, onde se estudam as modificações das propriedades da matéria que se modificam quando o tamanho tende a reduzir. É a abordagem que é utilizada na indústria eletrónica, por exemplo. Nesta indústria, a miniaturização dos componentes limita-se sempre pelas técnicas de fabricação.

A descoberta de nanomateriais com propriedades muito especiais trouxe novas possibilidades, tanto no domínio dos materiais em geral, como na nanotecnologia. Os nanomateriais à base de carbono têm demonstrado um grande interesse devido às suas elevadas propriedades e possibilidades de aplicação numa grande variedade de áreas.

2.2.1 Nanopartículas de carbono

A estrutura eletrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ do átomo de carbono (C) tem 4 eletrões na sua camada de valência ($2s^2 2p^2$). O fenómeno de hibridização destes 4 eletrões permite que estes se posicionem de múltiplas maneiras de modo a originar diferentes formas de ligação química. As orbitas atómicas de C podem formar 3 hibridizações diferentes: sp^3 (4 ligações σ); sp^2 (3 ligações σ e 1 ligação π) e sp (2 ligações σ e 2 ligações π) [9].

O diamante e grafite natural são as duas formas alotrópicas mais conhecidas do C por serem possíveis de encontrar na natureza [10]. O diamante, forma de C cristalina, é constituído por carbono num estado de hibridização puramente sp^3 . Este facto faz com que os átomos de C se liguem de forma tetraédrica a 4 outros átomos de C formando ligações covalentes. Esta estrutura altamente rígida não permite condutividade elétrica pois não há mobilidade de eletrões. A grafite, por sua vez, é constituída por carbono num estado de hibridização sp^2 . Cada átomo de C, nesta forma, é ligado a outros três átomos C adotando uma forma hexagonal. As suas propriedades são diferentes do diamante devido à hibridização do carbono que permite a formação

de uma ligação π (para além das 3 ligações σ indicadas) com uma geometria que facilita a mobilidade eletrónica. Não apresenta a dureza do diamante, mas é boa condutora elétrica.

O grafeno é uma das nanopartículas de carbono mais citadas. É composto por uma monocamada 2D de hexágonos de C. Normalmente o grafeno encontra-se na forma de camadas sobrepostas com ligações de *Van der Waals*, formando a grafite. A grafite é considerada um semicondutor, pois as ligações simples e duplas que alternam na sua estrutura permite criar ligações conjugadas, permitindo a mobilidade eletrónica [11].

O *carbon black*, ou negro de fumo (NF), apresenta uma estrutura muito próxima da grafite, mas a principal diferença é a sua forma coloidal, diferente da forma cristalina do diamante e da grafite, apresentando formas cristalinas e amorfas alternadamente. A dimensão das partículas aglomeradas pode variar entre dezenas de nanómetros até algumas centenas de picómetros.

Ao contrário dos restantes reforços carbónicos, as nanofibras de carbono citadas tem uma forma fibrilar. São um material de dimensões nanométricas tal como os NTC [10, 12, 13]. Os NTC apresentam semelhanças com as nanofibras de carbono de modo que alguns autores sugerem até uma classificação onde os NTC são uma subclasse das nanofibras de carbono [14].

Os NTC foram o nanoreforço escolhido nesta investigação. Por esta razão, dedica-se a este material uma descrição mais pormenorizada. As notáveis propriedades dos NTC fazem destes um potencial reforço para incorporar nos nanocompósitos. A elevada condutividade elétrica assim como o alto valor do módulo de *Young* são algumas razões para tal interesse [15].

2.2.2 Nanotubos de carbono

Este grupo de materiais tem atraído especial interesse dado apresentarem notáveis propriedades mecânicas, elétricas, e outras características físicas de relevo. Em 1991, Iijima descreveu um tipo de estrutura composta por carbono que deu o nome de NTC. Observou, através da utilização de um microscópio eletrónico de transmissão (TEM), uma estrutura de grafite enrolada em forma tubular. Pelo método de descarga de arco elétrico conseguiram reproduzi-lo. Iijima descobriu os NTC, um composto de estrutura química inovadora e de baixa densidade [16-18].

Os NTC podem ser imaginados como folhas de grafite enroladas em forma de cilindros, onde as paredes dos tubos são constituídas por hexágonos de carbono. Os átomos de carbono encontram-se na forma híbrida sp^2 . Na Figura 1 apresenta-se a representação de uma camada

de grafeno e a construção de alguns dos mais conhecidos alótropos de carbono, como os NTC [11].

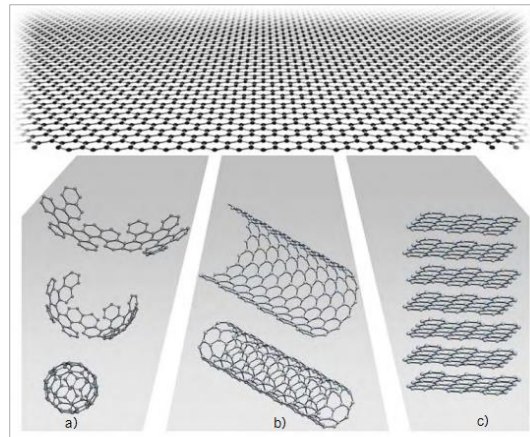


Figura 1. Representação esquemática de uma camada de grafite que origina a) *Buckminster* b) nanotubo de carbono e c) grafite [11]

A primeira característica que define os NTC é o número de camadas que estes possuem. Assim, distinguem-se os NTC que são formados por uma só camada (*single wall carbon nanotubes* - SWNT) e os NTC que possuem duas ou mais camadas (*multi walled carbon nanotubes* - MWNT) [19].

Os NTC têm um diâmetro que se pode situar entre unidades e a centena de nanómetros de comprimentos. O seu comprimento tem sido objeto de investigação, sendo que já foram produzidos NTC com alguns centímetros de comprimento [20].

A forma como as folhas de grafite estão enroladas para formar a parede dos NTC tem influência nas suas propriedades. Os NTC podem apresentar estrutura quiral ou não quiral, sendo que os tubos quirais podem apresentar vários ângulos de orientação da rede hexagonal relativamente ao eixo do tubo. Os MWNT são formados por 2 ou mais tubos coaxiais e podem variar o seu diâmetro de 2 nm até varias dezenas de nm, com distância entre camadas de 0.34 nm a 0.36 nm (pouco mais do que a distancia entre camadas de grafite, normalmente 0.336 nm) [18, 21].

As diferenças de estrutura dos NTC fazem com que apresentem uma gama de propriedades e implicam diferentes formas de produção também.

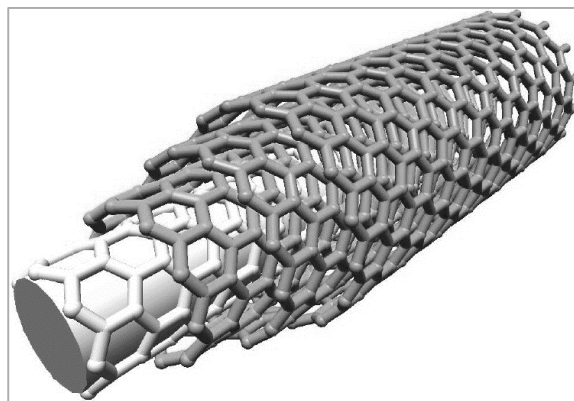


Figura 2. Nanotubo de parede múltipla (MWNT) [22]

2.2.3 Propriedades de nanotubos de carbono de parede múltipla

Desde a descoberta dos NTC o grande interesse científico passou pelas propriedades físicas destes aliadas a sua estrutura unidimensional. As propriedades físicas mais reconhecidas dos NTC são as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas.

Propriedade elétricas dos nanotubos de carbono

As propriedades elétricas dos NTC dependem do seu diâmetro e da sua quiralidade [16]. A razão entre o diâmetro e o comprimento dos NTC é muito elevada, reduzindo o movimento dos elétrons ao longo do eixo dos mesmos. Na Tabela 1 que se segue resumem-se alguns valores de condutividade elétrica encontrados na literatura.

Tabela 1. Caracterização elétrica de nanotubos simples e de parede múltipla, comparativamente à prata

Material	Condutividade Elétrica (S/m)
SWNT	5000 (valor empírico) [23, 24] 105-106 (valor teórico) [25, 26]
MWNT	20 – 2x10 ⁷ [26, 27]
Prata (Ag)	63,5x10 ⁶ [28]

O valor de condutividade elétrica dos MWNT é função da helicidade da camada mais externa ou da presença de defeitos. As propriedades elétricas dos MWNT aproximam-se dos valores de condutividade da grafite em função do aumento de diâmetro dos MWNT. Então, Schönemberger *et al.* determinaram a folha exterior como a camada denominadora no transporte elétrico [29].

Teoricamente, as propriedades elétricas dos 2 tipos de NTC são muito similares devido ao fraco acoplamento entre os cilindros de carbono no caso do MWNT [30].

Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono

Os NTC são um dos materiais mais rígidos na natureza, devido à forte ligação C – C presente. Sabe-se, recorrendo a observações ao TEM, que os NTC são flexíveis e resistentes à flexão. São feixes elásticos que tendem para a sua forma inicial quando lhe é retirada a tensão como é possível verificar na Figura 3, obtida a partir de simulação computacional [31, 32].

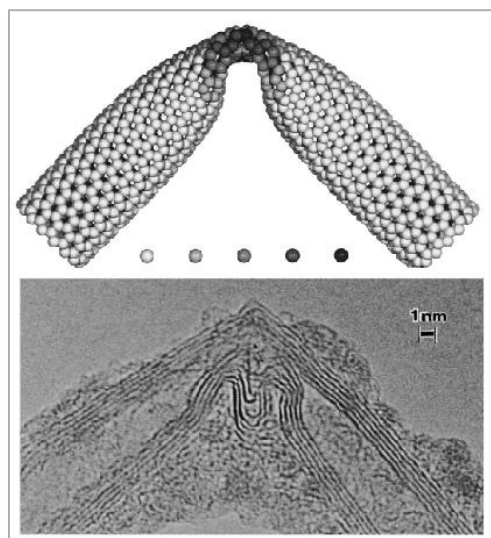


Figura 3. Simulação computacional de deformação da NTC (cima) e Imagem TEM (baixo) (adaptado de [33])

Algumas investigações recentes demonstraram as propriedades mecânicas tais como módulo elástico, deformação elástica e uma larga capacidade de deformação sem destruir a estrutura. Resumidamente encontram-se na Tabela 2 alguns valores de propriedades mecânicas que foram comparados com um metal convencional, o aço [19].

Tabela 2. Propriedades mecânicas de nanotubos comparativamente com o aço [23]

	Aço	SWNT	MWNT
Tensão de rutura (GPa)	0.4	100	63
Módulo de elasticidade (GPa)	200	1500	1000

O módulo de elasticidade que indica a rigidez do material, é no caso dos NTC de MWNT de 1000 GPa, que é cinco vezes maior que o do aço. A tensão de rutura pode atingir 63 GPa, o que representa um aumento superior a 150 vezes o valor de tensão de rutura do aço, aliado sempre a uma baixa densidade do material [34].

Propriedade térmicas dos nanotubos de carbono

A alta condutividade térmica dos NTC ao longo do eixo advém da também elevada condutividade térmica do grafeno. Esta propriedade dos NTC é de grande importância e sempre considerável no planeamento de novos compósitos. Em medições reais, o valor da condutividade térmica dos MWNT é próximo de 3000 W/m K à temperatura de $46 \text{ }^\circ\text{C}$. Os SWNT registraram valores de 3500 W/m K [35]. Este valor, comparado com 2000 W/m K do diamante (à temperatura ambiente), é nitidamente elevado e passível, portanto, de originar interessantes aplicações [24, 36].

2.2.4 Síntese de Nanotubos de carbono

Os métodos de produção de MWNT mais usados são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química a partir do vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*).

O método da descarga por arco elétrico e ablação por laser baseiam-se na condensação de átomos de carbono a partir de grafite de alta pureza. A temperatura atingida nestes 2 processos é consideravelmente alta e situa-se nos $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ para o caso da ablação por laser e perto de $4000 \text{ }^\circ\text{C}$ para a descarga por arco. O método de descarga por arco foi utilizado para produção de NTC pela primeira vez por Iijima [17].

Os NTC obtidos por CVD são gerados por decomposição de hidrocarbonetos sobre um catalisador metálico, com temperatura de processamento moderadas, tipicamente entre $600 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, daí figurarem como método de síntese preferido na maior parte dos casos [37, 38].

Deposição química de carbono a partir do vapor

Este método é usado para produzir NTC em grande escala. Esta técnica é baseada na decomposição de um hidrocarboneto (por exemplo etileno ou metano) ou de monóxido de carbono sobre pequenas partículas de um metal (por exemplo: Ferro (Fe), Cobre (Co) ou Níquel (Ni)) acondicionado numa atmosfera inerte, utilizando geralmente temperaturas acima de 600 °C. Através deste método, os NTC são obtidos a temperaturas relativamente baixas e podem ser depositados sobre um substrato que permite a formação de novas estruturas [30]. Este processo é conhecido por produzir NTC contendo impurezas tais como partículas do catalisador ou carbono amorfo, sendo por isso necessário realizar tratamento com ácido de seguida. No entanto, depois de realizado tratamento com ácido consegue-se desta forma que os NTC obtidos através de CVD possuam um grau de pureza superior comparativamente a NTC obtidos por outras técnicas [15, 16, 37].

2.2.5 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

As propriedades físicas inéditas dos NTC contrastam com as dificuldades de combinação com outros materiais, devido à sua insolubilidade e incompatibilidade com solventes ou matrizes poliméricas. Para solucionar esta contrariedade é normalmente realizada a funcionalização química. A funcionalização aumenta a interação dos NTC com outros materiais, estabelecendo ligações físico-químicas mais intensas entre os NTC e outro elemento. O processo de funcionalização pode ser usado para modificar a solubilidade e facilitar a dispersão de NTC em um determinado meio [39, 40].

A funcionalização química dos NTC pode ter duas abordagens, uma covalente e outra não covalente. A funcionalização covalente enxerta novos grupos químicos na superfície dos NTC e promove alterações nas paredes dos NTC. Ocorre funcionalização covalente quando os grupos funcionais se ligam covalentemente a átomos de carbono com hibridização sp^2 . Estes novos grupos podem, numa segunda reação, funcionar como ligação entre o reforço e polímero diretamente ou ser apenas elos de ligação. Estes enxertos acabam por aumentar a afinidade e ligar-se depois a polímeros, metais e etc. É possível ainda por tratamento térmico remover essas cadeias enxertadas e deixar os nanotubos intactos [41-43]. A utilização do grupo carboxílico ($-COOH$) é muito usada para ligar as longas cadeias carbonadas. A ligação covalente permite uma interface forte entre o reforço e a matriz [41].

A funcionalização não covalente é utilizada com a ajuda de um agente tensioativo ou através do enrolamento da matriz à volta dos nanotubos. Inserindo um agente tensioativo com elevada afinidade tanto para o reforço como para a matriz permite liga-los mais eficientemente e melhorar a sua afinidade. A funcionalização não covalente não altera a estrutura do nanotubo [44].

Existem diferentes características entre a funcionalização covalente e a funcionalização não covalente. Por natureza, a ligação não covalente é mais fraca e isso pode ser apreciado nas propriedades mecânicas quando aplicado em reforços estruturais. A ligação covalente é uma ligação que vai permitir uma maior interação entre o polímero e o reforço. No entanto, quando a funcionalização covalente é realizada por tratamentos oxidantes fortes, como por exemplo em ácido sulfúrico e ácido nítrico, a estrutura dos nanotubos é afetada, reduzindo o seu comprimento médio [45].

2.3 Compósitos

Um compósito é por definição constituído no mínimo por dois materiais quimicamente distintos. Um material nanocompósito por seu lado é um material que é composto por 2 ou mais materiais e onde pelo menos 1 deles tem pelo menos uma dimensão na ordem dos nanómetros. Geralmente é utilizada uma matriz que é polimérica, cerâmica ou metálica. A preparação do compósito tem como objetivo originar um material com determinadas propriedades superiores às da matriz como por exemplo o desempenho mecânico, a condutividade elétrica, retardação da chama, entre outras propriedades. É esperado que o reforço introduzido no compósito altere as propriedades finais, em proporção à sua concentração no compósito baseado na lei das misturas. Uma baixa concentração de reforço (abaixo de 0.1%) é usualmente suficiente para uma modificação das propriedades do compósito quando se utiliza NTC [46].

Conseguindo combinar num compósito as propriedades intrínsecas dos polímeros e dos NTC, as diversas características deste material permitem uma vasta gama de aplicações. [19]. Os nanocompósitos com NTC apresentam geralmente também uma redução na concentração da carga utilizada comparativamente com o negro de fumo (NF) [16, 36, 47].

2.3.1 Técnicas de preparação

Existem vários métodos para a preparação de nanocompósitos, sendo os três mais utilizados a polimerização *in-situ*, a mistura via solvente ou via fusão da matriz.

A polimerização *in-situ* acontece quando os NTC são introduzidos numa solução que contem o monómero. A polimerização é iniciada por um fator externo geralmente calor ou radiação, que atua sobre um iniciador que vai despoletar a reação de polimerização. Alguns nanocompósitos são assim produzidos com ajuda de NTC funcionalizados. Haggemuller *et al.* (2006) descreveu um nanocómposito de poliamida (PA) e NTC cuja iniciação se deu pela introdução de grupos carboxílicos na superfície dos nanotubos, participando na polimerização da PA [48]. A vantagem desta polimerização *in-situ* é a ótima dispersão do reforço que é obtida.

A polimerização por via solvente necessita de preparações prévias. Primeiro, o solvente do polímero deve ser também capaz de suspender de forma satisfatória os NTC. Posteriormente o processo deve seguir as seguintes etapas: 1º - a matriz polimérica é dissolvida no solvente; 2º - os NTC são dispersados no mesmo solvente usando, por exemplo, ultra-sons; 3º - a solução de NTC é adicionada à solução que contém a matriz polimérica dissolvida e 4º o solvente, por evaporação, é eliminado obtendo no final um compósito onde os NTC conseguiram combinar-se com as macromoléculas do polímero. Na literatura, encontram-se alguns exemplos da utilização desta técnica [49-51]. Alguns trabalhos desenvolvidos por Andrews *et al.* (1999) e Qian *et al.* (2000) usaram uma sonda ultrassônica de alta energia (*high-energy ultrasonic probe*) para dispersar os nanotubos na solução [52, 53].

A mistura por via fusão da matriz é muitas vezes utilizada devido a sua fácil adaptação a grandes ou pequenas produções de nanocompósitos. A desvantagem desta técnica é a dispersão obtida dos nanotubos ser normalmente inferior em relação a outras técnicas. Esta técnica utiliza o processamento mecânico como por exemplo numa extrusora, para misturar o polímero e o reforço [54]. Esta é a grande vantagem, é a utilização de técnicas que são já aplicadas ao processamento industrial de polímeros. Além disso, não requer a utilização de solventes, que normalmente são solventes perigosos do ponto de vista de saúde e ambiente.

2.3.2 Propriedades dos nanocompósitos

Nanocompósitos com foco nas propriedades elétricas

A condutividade elétrica é porventura a propriedade mais importante na utilização de cargas carbônicas. A possibilidade de dotar de condutividade elétrica polímeros que na sua base são fortemente resistivos, é responsável por um grande número de investigações. O NF tem sido o reforço carbônico por excelência utilizada em pesquisa e desenvolvimento de novos compósitos, sendo gradualmente substituído pelos NTC. O NF necessita geralmente de uma concentração maior, acima de 15% em massa, para conferir ao polímero condutividade elétrica. Uma concentração elevada terá influência negativa nas propriedades mecânicas do compósito final [55]. Os NTC foram então gradualmente utilizados como substitutos para o NF, tendo por base a redução de concentração necessária para conferir condutividade ao compósito. Esta menor concentração de NTC terá também uma menor influência nas propriedades mecânicas do compósito final.

Zhang *et al.* (2006) estudou as propriedades elétricas do polietileno compósito com concentração de 5% de NTC. A condutividade elétrica aumentou de 10^{-16} S/m para valores de 10^{-5} S/m. [56] Outra investigação conduzida por Pötschke *et al.* (2002) obteve uma condutividade elétrica de 10^{-5} S/m com policarbonato (PC) com adição de 2% de NTC [57].

Assim, os SWNT e os MWNT são adequados para a produção de compósitos poliméricos condutores, sendo utilizados em situações capazes de dissipar cargas electroestáticas, em materiais anti estáticos e até blindagem eletromagnética [58].

Nanocompósitos com foco nas propriedades térmicas

A elevada diferença de condutividade elétrica entre os polímeros e os NTC não se repete no caso da condutividade térmica. Essa diferença é substancialmente reduzida. Na adição dos NTC como carga ao polímero verifica-se um aumento muito menos pronunciado nas propriedades finais dos compósitos. Isto explica talvez a diferença de interesse e o número relativamente reduzido de investigações com foco nesta propriedade. No entanto, Yuen *et al.* (2007) estudou a condutividade térmica e foi melhorada em 87 % com adição de 1% em massa de NTC [59]. Ghose *et al.* (2006) aumentou 2,2 vezes (de 0,172 W/m K para 0,389 W/m K) a condutividade térmica de um compósito de poliamida, adicionando uma concentração de 20% em massa de NTC [60].

Nanocompósitos com foco nas propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos com NTC são dependentes da sua dispersão na matriz e da formação de interface forte entre a matriz polimérica e os NTC. A dispersão dos NTC é muito importante dado que a tensão de rutura pode ser diminuída se existirem defeitos da dispersão de reforço associados a presença de aglomerados de NTC [15]. A capacidade de transferir o esforço da matriz para o reforço é o conceito que está na base na melhoria da tensão de rutura, sendo para isto necessário possuir uma energia interfacial suficiente. Apresentam-se na tabela Tabela 3 algumas investigações onde foram melhoradas as propriedades mecânicas dos compósitos. A diferença de resultados apresentados poderá ser explicada pela diferença da afinidade entre o polímero e os NTC, e por diferenças no estado de dispersão dos NTC.

Tabela 3. Melhoria de propriedades mecânicas com NTC [61-63]

Polímero	% NTC	Propriedade melhorada	Aumento de propriedade	Bibliografia
Polietileno de tereftalato	2%	Módulo de Young	27%	[61]
Poliamida	2%	Módulo de Young	214%	[63]
Polietileno	10%	Módulo de Young	89%	[62]

2.3.3 Mecanismo da condutividade elétrica num compósito polimérico

A condutividade elétrica numa estrutura orgânica acontece pela perda ou ganho de eletrões entre átomos. As propriedades elétricas de um material são determinadas pela sua estrutura eletrónica [64].

A teoria das bandas de energia é explicada pela equação de Schrödinger. Esta equação mostra que o movimento dos eletrões é restringido a zonas limitadas no espaço. A banda de valência é a última banda completamente preenchida por eletrões. A banda exatamente a seguir é chamada de banda de condução. O número de eletrões nesta banda é que vai ser determinante para ter um material isolante/semiconductor se esta estiver vazia, condutor se existirem eletrões. A energia que separa estes dois níveis de energia é chamada de “intervalo entre bandas” (*band gap*). Num metal, os eletrões facilmente se redistribuem mesmo sob um campo elétrico fraco. Este facto é devido ao metal ter a sua banda de condução parcialmente preenchida. Os eletrões de valência contribuem para coesão entre átomos vizinhos. Estes eletrões estão numa posição

energética localizada que não lhes permite passar para a banda de condução. No entanto, os restantes eletrões (da banda condutora) tem por natureza participação em fenómenos de condutividade [65].

As propriedades elétricas são resultado da disposição dos eletrões nestas 2 bandas e do valor do intervalo de banda. Os polímeros semicondutores são materiais em que o intervalo de banda é bastante baixo o que permite a passagem de eletrões da banda de valência para a condutora. Este fenómeno é o que acontece a nível atómico, semelhante ao que acontece com o molecular também.

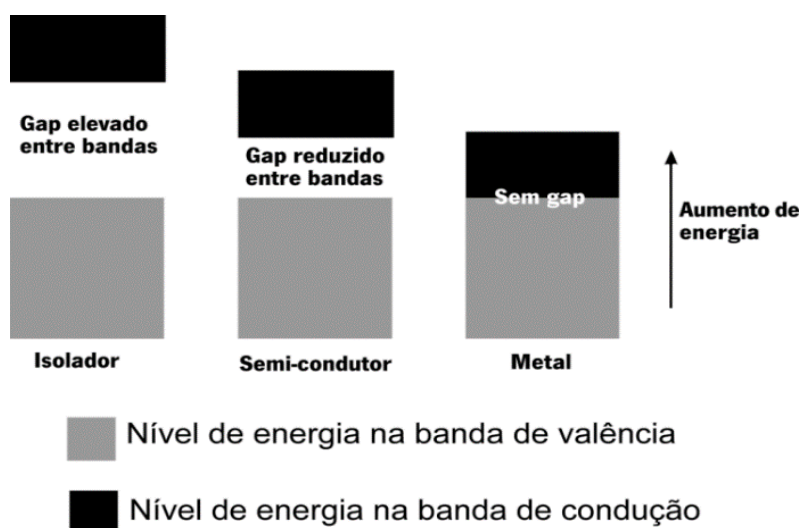


Figura 4. Teoria de bandas representando a energia de banda valência, da banda de condução e de gap (adaptação de [43])

Na Figura 4 apresenta-se um esquema simplificado da teoria de bandas mostrando três possibilidades de *gap* conforme o material. No caso de polímeros semicondutores o valor de *gap* é pequeno e é possível permitir a passagem dos eletrões da banda de valência para a banda condutora por adição de energia.

A condutividade elétrica é proporcional à quantidade de partículas condutoras presentes num material. Existe um valor em que a quantidade de reforço condutor se torna suficiente para o transformar num condutor, sendo antes dessa fase isolante. Esta concentração é considerada crítica e determina o valor mínimo para se obter condutividade. Na figura 5 observa-se a evolução da condutividade em função da concentração do reforço condutor. O valor da concentração de

condutora suficiente para tornar o compósito condutor elétrico é designado por “limiar de percolação” [66]. Pötsche *et al* demonstrou num dos seus estudos que o limiar de percolação para o compósitos policarbonado e NTC encontrava-se com uma concentração cerca de 1% de NTC. Este resultado apresenta-se para um sistema onde as condições de mistura foram cuidadosamente controladas [67].



Figura 5. Curva de percolação elétrica (adaptado de [68]).

Baseado em Kirkpatrick [69] e Zallen [70], a probabilidade de contacto entre reforços (modelo de percolação estatística) pode ser descrito em 3 fases.

Fase 1

Antes do limiar de percolação, nesta fase a concentração de partículas condutoras é tão baixa que existe isolamento entre estas partículas. Assim a condutividade do compósito será só determinado pela condutividade do polímero.

Fase 2

Esta é a zona de Percolação. O aumento de % de reforços aumenta a probabilidade de contactos entre o reforço, aumentando a probabilidade de contato. Mesmo não havendo contacto,

pode verificar-se a condução por efeito túnel. A malha de pontos de contactos entre reforço adensa-se e permite a continuidade de um caminho para os eletrões.

Fase 3

Para lá da percolação, a condutividade é elevada devido à concentração de reforço condutor. Normalmente a tendência da condutividade será aumentar de forma exponencial com o aumento da % de reforço chegando a uma saturação do sistema que se abordará mais a frente.

A afinidade entre o reforço e a matriz polimérica, o método de mistura e as ligações interfaciais são algumas das variações que não são tidas em conta neste modelo. A influência destes parâmetros é estudada e será apresentado que papel cada variável desempenha [71].

A natureza do polímero influencia a dispersão das cargas e por consequência a condutividade do compósito. É esta a conclusão que a bibliografia mostra em estudos com policarbonato e NTC [57, 72-75]. Ficou demonstrado neste estudo que o policarbonato apresenta grande afinidade com os NTC.

A funcionalização dos NTC pode ser decisiva para obter condutividade num compósito. Park *et al.* (2009), apresentou resultados onde se comprova que a formação de radicais na superfície dos NTC aumentou as ligações entre polímero (polianilina) e a carga. O que suporta a teoria da funcionalização covalente ser benéfica para o aumento de condutividade do compósito. A condutividade foi melhorada e a ligação entre o polímero e a carga também foi favorecida [76].

As condições de mistura têm diretamente influência na condutividade elétrica. Uma melhor dispersão dos nanotubos na matriz permite obter um aumento da condutividade da mistura para concentrações de NTC inferiores. No entanto, é necessário atingir um equilíbrio entre a dispersão e as interações interfaciais. No caso mais extremo, uma afinidade muito elevada entre as cargas e a matriz pode levar a uma dispersão das cargas tão elevadas que elas se isolem completamente das cargas vizinhas. Este fenómeno levará à interrupção do circuito elétrico. Um estudo realizado por Haggemueller *et al.* (2006) relata este fenómeno, em que a adição de anidrido maleico com um compósito PP/NTC funcionou como agente compatibilizante entre o polímero e a carga [77].

2.4 Sensores

Utilizar compósitos como sensores específicos requer estudar a sensibilidade do polímero a variações exteriores. Todos os fenómenos que permitam um afastamento das moléculas do polímero irão provocar um afastamento das cargas também. Um afastamento

intermolecular das cargas leva à interrupção da rede condutora. Este afastamento inter-carga pode ser provocado por efeito de calor, dilatação do polímero pela presença de solvente ou provocado por um alongamento mecânico. Este fenómeno também é limitado pela quantidade de carga. O limiar de percolação é essencial para obter sensores que funcionem como *smart materials*. Um valor de concentração demasiado acima do limiar de percolação irá limitar o afastamento entre cargas. Como referido anteriormente, a literatura propõe que a concentração de carga se situe ligeiramente acima do valor de percolação, para que o compósito tenha as características ótimas para funcionar como sensor.

Aplicação de NTC em sensores

As propriedades únicas dos NTC, especialmente a sua grande área superficial, estrutura molecular e densidade torna-nos candidatos naturais para serem utilizados em aplicações de compósitos, como os sensores. Sensores com NTC oferecem vantagens potenciais e significativas sobre os sensores comuns em termos de sensibilidade, menores dimensões e menor temperatura de operação [78].

2.4.1 Sensores mecânicos

A literatura é bastante extensa na adaptação de compósitos para produzir sensores mecânicos para deformações elásticas significativas. Para pequenas deformações, normalmente são detetadas através da utilização de metais.

Knite *et al.* (2007) investigou as propriedades de deformação de um compósito com matriz polimérica de poliisopreno [79]. Este estudo teve como abordagem verificar a diferença de comportamento entre NTC e NF. Variando a concentração das cargas, Knite mediu a resposta do sistema. Na Figura 5 é possível observar 3 comportamentos sensoriais ao alongamento mecânico distintos:

- Antes da percolação (3,63% NTC e 7,7% NF);
- Próximo do limiar de percolação (6% de NTC e 8,8 % NF);
- Ultrapassado o limiar de percolação (8,3% NTC e 9,53% para NF);

Antes da percolação a deformação não produz qualquer reação. Isto é explicado pela distância demasiado elevada que existe entre cargas para provocar qualquer reação. Aumentando a concentração de carga, perto do limiar de percolação observa-se um aumento significativo da resistividade elétrica. A perda de condutividade acontece pelo alongamento das cadeias moleculares do polímero e da carga.

Ultrapassado o limiar de percolação a relação entre resistividade e alongamento adota uma relação linear dependente. Aqui existe a impossibilidade de provocar uma redução da condutividade, sendo que o número de contactos entre cargas é demasiado elevado e a deformação não permite um desligamento entre partículas. Para além deste facto, a resistividade inicial tem tendência a diminuir à medida que a concentração aumenta [80].

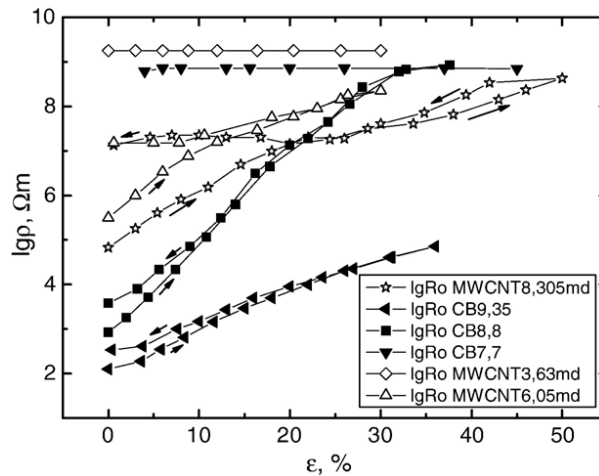


Figura 5. Resistividade elétrica do polipropileno com NTC e NF em função do alongamento mecânico [79]

Zhang *et al.* (2013) determinou a resposta resistiva do compósito TPU+MWNT na forma de filme. Atingiram um limiar de percolação para cerca de 0.35% da concentração de reforço. Até um alongamento de 5%, verificou-se a existência de recuperação das propriedades resistivo-mecânicas como é possível observar na Figura 6. A partir deste valor, o compósito alterava as suas características e reduziu a possibilidade de recuperar a condutividade elétrica [81].

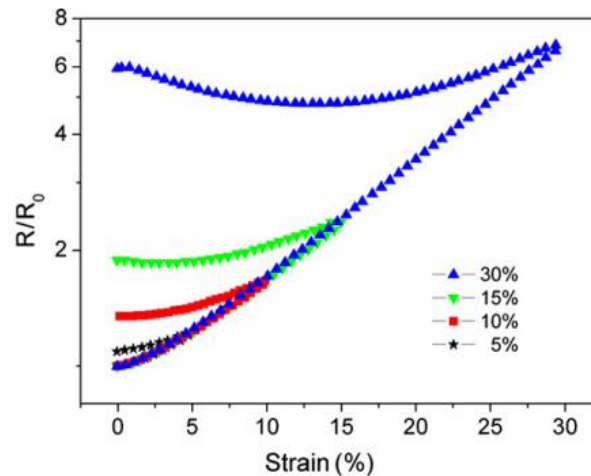


Figura 6. Relação resistividade / alongamento do compósito com 2% de TPU/MWNT com diferentes alongamentos (5%, 10%, 15% e 30%)

2.4.2 Sensores térmicos

Aplicando a teoria da percolação aos sensores térmicos, será o calor responsável pela dilatação do polímero e que por sua vez aumenta a distância inter-particular. E assim, com o distanciamento ente cargas é diminuída a condutividade elétrica do compósito. Este tipo de sensores pode ter 2 efeitos na resistência elétrica: o efeito *positive temperature coefficient* e o *negative temperature coefficient*. O *positive temperature coefficient* ocorre normalmente perto da transição térmica (transição vítrea, fusão). O fenómeno inicial é o esperado, o aumento da temperatura provoca a dilatação da matriz, sendo que esta dilatação reduz a condutividade elétrica pela redução de contactos. A condutividade elétrica é resultado apenas da condução por efeito túnel. Este aumento da condutividade atinge um limite a partir do qual o sistema adota um novo comportamento: o *negative temperature coefficient*. O *negative temperature coefficient* na literatura é descrito como a diminuição da resistência elétrica da mistura devido a uma reorganização das cargas. A temperatura favorece a mobilidade das partículas aumentando a mobilidade das cadeias macromoleculares. Neste ponto, devidas as grandes interações entre cargas ocorre a formação de agregados de partículas e por consequência uma diminuição da resistividade. Os fenómenos *positive temperature coefficient* e *negative temperature coefficient* podem ser influenciados por vários parâmetros. Na pesquisa realizada por Li *et al.* [82] mostra-se este efeito.

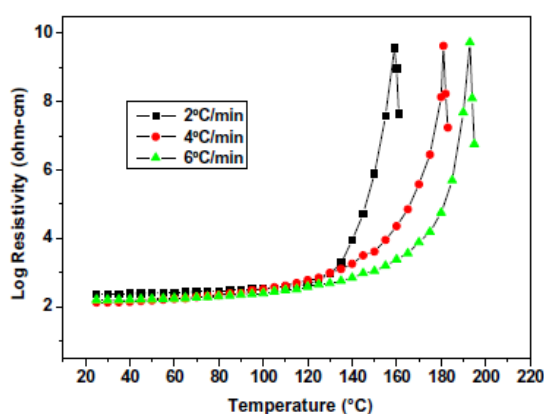


Figura 7. Efeito de *positive temperature coefficient* e *negative temperature coefficient* num caso específico de compósito [82]

2.4.3 Sensores com sensibilidade a vapores

Como referido anteriormente, os compósitos com NTC foram investigados usando matrizes poliméricas sensíveis à presença de vapores. Recentemente, Castro *et al.* (2011)

desenvolveram um produto que apelidaram de “*e-nose*”, um nariz artificial que permitiu detectar diferentes vapores. Constituído por 5 compósitos polímeros condutores (PLA, PCL, policarbonato (PC), polimetil-metacrilato (PMMA) e um biopolíester) com NTC, mediram a detecção de 9 vapores de líquidos, como a água. O vapor de água foi detectado em menor escala, dando origem a uma menor resposta de todos os outros líquidos. Em particular, o PC apresentou uma sensibilidade residual [83].

Kobashi *et al.* (2008) apresentaram conclusões da investigação onde demonstraram que as propriedades sensoriais do PLA com NTC a vários solventes como o clorofórmio, tolueno, diclorometano, etanol, n-hexano e água [84]. Conseguiram ainda demonstrar uma relação entre a solubilidade e a sensibilidade ao líquido estudado.

Su e Huang (2006) produziram um sensor de humidade baseado em compósito com uma base polimérica poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate), SiO₂ e NTC. O sensor de humidade produzido apresentava um comportamento linear em função da variação da humidade. Verificaram ainda a presença de histerese eletrónica [85]. Na Figura 8, é apresentado um ensaio onde é possível observar a presença de histerese.

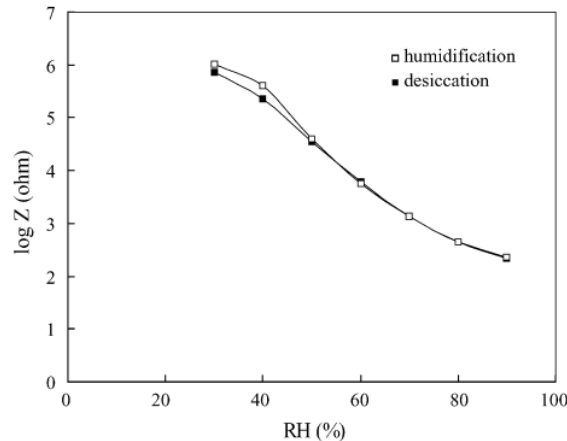


Figura 8. Impedância Vs. humidade relativa e observação de histerese [85]

A investigação realizada por Niu *et al.* (2007) mostrou a dependência da resistência elétrica na presença de diferentes vapores. O polímero utilizado foi o polietileno glicol (PEG) e utilizaram NTC funcionalizados como reforço. Mediram a sensibilidade ao vapor de clorofórmio, ácido acético e água. Pela análise do gráfico verificou-se um aumento de resistência elétrica com os 3 vapores, mas uma maior sensibilidade ao clorofórmio e uma menor sensibilidade ao ácido acético [86].

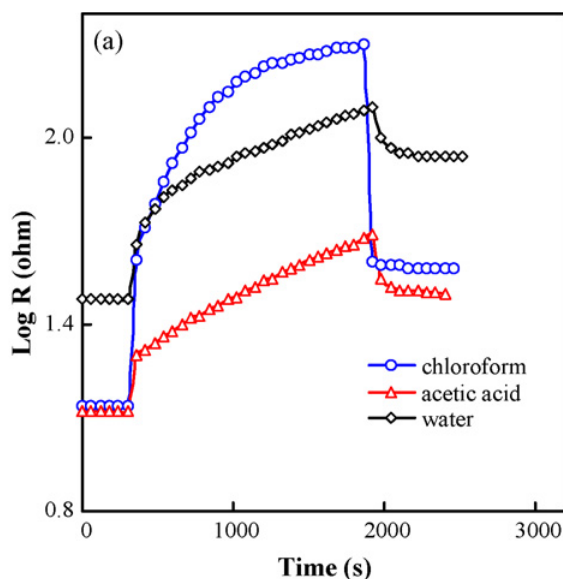


Figura 9. Sensibilidade ao vapor de clorofórmio, ácido acético e água [86]

A reação do polímero que se encontrava em presença de vapor provocou afastamento das cadeias de NTC. Neste exemplo apresentado a sensibilidade dos nanotubos é considerada desprezível pois é muito menor do que a sensibilidade do polímero [80].

Rottenberg *et al.* (2011) produziram um sensor têxtil com multifilamentos inseridos na trama do tecido. Os monofilamentos eram caracterizados com composição de PLC+4%NTC e PLA (50/50). Mediram a sensibilidade do sensor a presença de acetato de etilo, acetona e etanol. Os resultados mostraram uma sensibilidade menor ao etanol [87].

Pötschke *et al.* (2011) também estudou o comportamento sensorial de compósitos poliméricos condutores. Estudou o comportamento sensorial de uma mistura polimérica de PCL+MWNTC e PP na presença de vapores de n-hexano, etanol, metanol, água, tolueno, clorofórmio, e tetrahidrofurano. Desta investigação concluíram que atingiram um limiar de percolação abaixo de 0.5% de MWNTC. Observaram ainda a relação existente entre a menor concentração de reforço e a sua influência direta no maior aumento de tensão de rutura do compósito. Por último, usando dois formatos de amostras (discos comprimidos e filamentos), constataram que os filamentos extrudidos apresentavam uma variação da resistividade menor. Atribuíram este fenômeno às possíveis diferenças de rearranjo da rede de nanotubos durante o processamento das diferentes amostras [88].

Pötschke *et al.* (2010) estudou ainda compósitos constituídos por PLA+MWNT. Estudou a sensibilidade de fibras obtidas a partir deste compósito e a sua sensibilidade à presença de

água, n-hexano, etanol, metanol. As análise de TEM revelaram que os MWNT apresentavam orientação na direção da fibra como é possível observar na Figura 10.

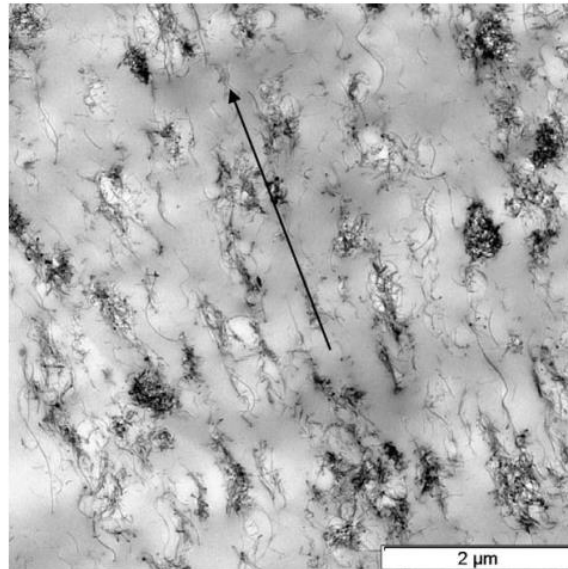


Figura 10. Imagem TEM de fibra de PLA com 3% de MWNTC [89]

Definiram ainda as fibras obtidas com 2% em peso de NTC e menor estiramento como as melhores para serem inseridas como fibras têxteis com função sensorial [89].

2.5 Sensores Têxteis

Num cenário de projeção futurista, as roupas do futuro serão uma infraestrutura de comunicação, fornecendo de forma imperceptível as informações geradas para monitorizar áreas como saúde e/ou emoções. Os têxteis inteligentes pertencem ao conceito de tecnologia *smart* ou computação omnipresente [90].

Esta procura por novas soluções tem criado algumas possibilidades para acrescentar valor aos substratos têxteis tradicionais através do incremento de diferentes funcionalidades, seja pela utilização de novas fibras [91-94], pelo desenvolvimento de novas estruturas [95], pela aplicação de novos acabamentos [96, 97], ou mesmo pela integração de sistemas eletrônicos [98].

Pode-se considerar que a roupa é a última fronteira com o ambiente externo. A funcionalidade de têxteis inteligentes passará por recolher informação do utilizador ou meio circundante e por processar a informação recolhida. Para realizar esta escala de funções, os têxteis inteligentes devem ser portadores de capacidade singulares que não se encontram nas fibras

convencionais, sejam naturais ou artificiais. Por exemplo, a função de deteção dos sensores (componentes dos *têxteis inteligentes*) é essencial, e é usual recorrer-se atualmente a tecnologias que consigam complementar estas lacunas das fibras convencionais. Num caso ideal, a própria fibra deverá ser capaz de tais funções. Os avanços de tecnologia de ponta e em particular da nanotecnologia, permitem vislumbrar a evolução pretendida das fibras.

A tecnologia têxtil e a tecnologia eletrónica e os materiais apresentam muitas diferenças; no entanto são essenciais para a construção de casos particulares de *smart clothing*, os *e-textiles*. A integração de eletrónica em produtos têxteis não é fácil, nomeadamente devido a:

- Diferença de condutividade elétrica: Os componentes eletrónicos apresentam sempre uma condutividade compreendida entre os condutores e os semicondutores. A natureza das fibras têxteis é não condutora.
- Sensibilidade a ambientes húmidos: A tecnologia eletrónica é por natureza uma tecnologia em que o ambiente húmido altera o seu funcionamento levando em muitos casos a danificação do mesmo, destruindo as propriedades condutoras desta. Contrariamente, os têxteis encontram-se diariamente em contacto com humidade, absorvendo suores ou na lavagem, por exemplo.
- Flexibilidade dos materiais: Os materiais têxteis apresentam fios flexíveis obtidos através de torção induzida nas fibras, são moldáveis e até podem ser sujeitos a forças de tração sem perder as suas propriedades. Os componentes eletrónicos são normalmente rígidos.

Se um material é suscetível de reagir a uma mudança física quando sujeito a estímulos externo, esse material é potencialmente utilizável como sensor. A aplicabilidade de qualquer material que seja um potencial sensor é sempre limitada pela possível inclusão em têxteis. A evolução levará certamente a uma mudança na conceção de artigos têxteis de forma a conduzir à integração de componentes eletrónicos em substratos têxteis de uma forma facilitada.

Por definição, o sensor converte um estímulo externo (físico ou químico) numa propriedade física normalmente transformada num sinal elétrico.

Em geral, a utilização de sensores em vestuário pode ter como objetivo a medição de sinais biomédicos e/ou variáveis ambientais. A utilização normal de roupas faz do vestuário a plataforma ideal para a medição de sinais biométricos. A Figura 11 descreve os vários sinais biométricos que podem ser medidos diretamente por contacto com a pele do corpo humano e a sua localização.

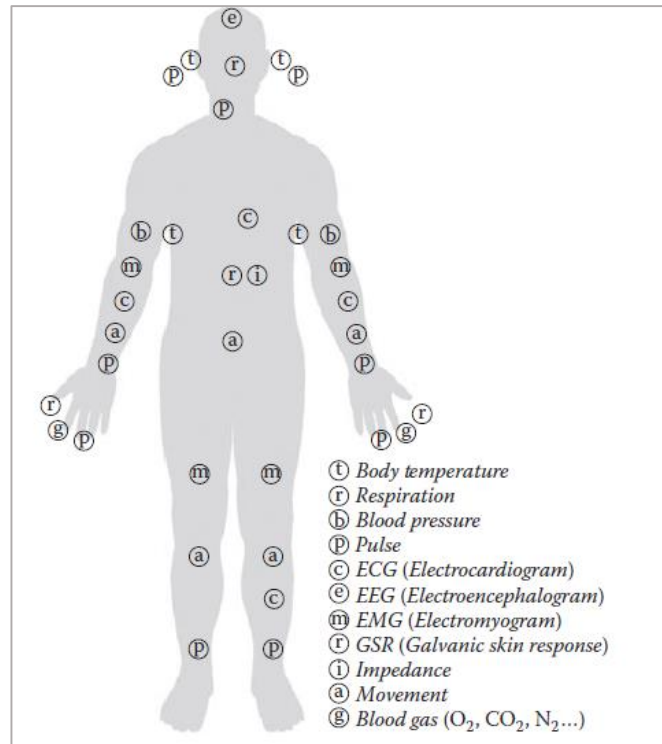


Figura 11. Localização de sinais biométricos no corpo humano

Na Tabela 4 apresentam-se alguns sinais vitais ou variáveis sob monitorização em e-têxteis e propostas de dispositivos sensores/componentes com a sua implementação em produtos têxteis.

Tabela 4. Sinais biométricos e materiais normalmente utilizados

Variável ou sinal vital	Componente sensor	Implementação do dispositivo
Electrocardiograma (ECG)	Bioelétrodos	Materiais eléctricos (tecidos/ malhas)
Electromiograma (EMG)	Bioelétrodos	Materiais eléctricos (tecidos/ malhas)
Batimento cardíaco	Sensores piezoelétricos	Materiais EAP
Respiração	Sensores piezoelétricos	Materiais EAP
Movimentação e posicionamento de articulações	Sensores piezoelétricos	Materiais EAP
Impedância eléctrica da pele Oxigenação do sangue	Bioelétrodos	Materiais eléctricos (tecidos/ malhas)
	Fibra ótica	Fibra ótica
	Sensores piezoelétricos (microfones)	Materiais EAP
Temperatura da pele	Sensores termoelectrónicos	Materiais EAP

A temperatura corporal, respiração, pulso, eletrocardiograma, eletromiografia, eletrencefalograma, condutância da pele, movimento, etc., são sinais facilmente medíveis. De uma forma geral, este tipo de sinais necessitam de elétrodos [99-104].

Os sensores de medição ambiental podem incluir detecção de presença de gás, temperatura, humidade, radiação ultravioleta (UV), luz, acústica, etc. Fazem parte do conceito de “*awareness functions in ubiquitous computing*” (computação pervasiva/omnipresente na percepção funcional). São apresentados na Tabela 5 vários sensores que sendo usados atualmente na indústria eletrónica podem ser utilizados como têxteis inteligentes.

Tabela 5. Sensores com potencial aplicação em têxteis inteligentes

Medição	Sensor	Observação
Temperatura corporal e ambiente	Termopar	Output: Diferença de potencial elétrico
	Termístor	Output: diferença de resistência elétrica
Respiração	Medidor de Tensão	Medição de pressão no tórax
ECG, EMG, GSR, EOG	Eléttodos	Medição de diferenças de impedância
Movimento	Acelerómetro	Movimento e medição postura com sensores em 2 ou 3 eixos
Pulso	Sensor de tração	Medição de pressão sanguínea na superfície corporal
Intensidade luminosa	Fotodiodo / fototransistor	Medição de intensidade de luz ou UV
Posição	<i>Global Positioning System (GPS)</i>	Posição absoluta
Acústica	Microfone	Registo de nível de ruído
Gás	Sensor Químico	Medição de variável ambiente
Humidade	Higrómetro	Medição de variável ambiente
Raios Solares	Células solares flexíveis	Fonte de energia

São várias as tecnologias que podemos utilizar como terminais elétrodos para têxteis inteligentes. Na Tabela 6 são apresentadas algumas vantagens e desvantagens de alguns tipo de terminais.

Tabela 6. Materiais com aplicação em elétrodos têxteis

Material	Vantagem	Desvantagem
Borracha condutora	Alta condutividade Facilidade de moldagem e custo reduzido	Flexibilidade Baixa Baixa permeabilidade ao ar e aos líquidos
Espuma polimérica com revestimento de prata	Alta condutividade Facilidade de manuseamento	Baixa capacidade de lavagem Baixa permeabilidade ao ar e aos líquidos
Tecidos com recobrimento metálicos	Alta condutividade Materiais utilizados	Baixa capacidade de lavagem Oxidação metálica
Tecido com fibras metálicas	Facilidade de atingir controlo sobre a condutividade (razão de mistura dos filamento)	Irritação da pele Dificuldade de manuseamento
Tecido com fibras poliméricas condutoras	Materiais utilizados	Baixa condutividade

A tendência das investigações futuras incidirá certamente na utilização de materiais poliméricos em especial, nomeadamente com capacidade de conduzir eletricidade, como a polianilina ou polipirrol.

A impedância natural da pele humana varia significativamente entre $200 \Omega\text{cm}^2$ e $93 \text{K}\Omega\text{cm}^2$ [105]. Para um normal funcionamento de um sistema têxtil inteligente a prioridade deve recair na conceção de elétrodos têxteis com alta condutividade elétrica.

Um elétrodo têxtil deve:

- Não provocar danos na pele. Utilização de materiais com base metálica deve ser cuidadosamente estudada para evitar irritação ou mesmo cortes dependendo do material;
- Ser suficientemente flexível, de modo a não prejudicar a mobilidade e satisfação do utilizador;
- Ser dimensionado tendo em conta a possível baixa condutividade, que provocará ruído, dificultando a aquisição de sinal.

2.6 Têxteis inteligentes (*smart textiles*)

2.6.1 Definição

Os termos "têxteis inteligentes" são uma tradução de *smart textiles* e derivam do conceito de materiais inteligentes ou *smart materials*. O conceito foi pela primeira vez apresentado no Japão, em 1989. Cronologicamente, as descobertas de materiais com memória de forma datam dos anos 60 e de materiais como géis poliméricos da década de 70, sendo geralmente aceites como o nascimento de verdadeiros materiais inteligentes. No entanto, foi apenas no final dos anos 90 que os materiais inteligentes foram introduzidos no setor dos têxteis. O primeiro material têxtil rotulado como um têxtil inteligente foi um fio de seda com memória de forma [106]. É um novo tipo de produtos que oferece um grande potencial e interesse para aplicações de maior exigência, muitas vezes de natureza técnica [2].

Para definir um material inteligente será em primeira análise necessário entender o conceito de comportamento inteligente. O comportamento inteligente ocorre quando um material pode sentir um estímulo no seu ambiente e desencadear uma reação de uma forma útil, fiável, reproduzível e geralmente reversível. Por definição, estes materiais podem mudar as suas propriedades mecânicas (forma, dureza, viscosidade) ou propriedades térmicas, óticas ou eletromagnéticas, de forma previsível e controlada, para produzir uma resposta ao meio que as envolve. Podem ser incluídos neste conceito materiais que executam funções de deteção e atuação, como materiais piezoelétricos, elétricos, magnéticos ou com memória de forma, entre outros [107-109].

Assim, materiais inteligentes são os materiais que tem uma ou mais propriedades que podem, de forma significativa, registar uma mudança devido a um estímulo que pode ter origem em stress mecânico, temperatura, vapor, pH, elétrico, magnético [110]. Existe uma variedade enorme deste tipo de materiais, sendo que alguns já fazem parte das nossas rotinas [111].

De acordo com Xiamong Tao (2001), os têxteis inteligentes são definidos como "*os materiais e estruturas que sentem e reagem às condições ambientais ou estímulos, nomeadamente mecânicos, térmicos, químicos, elétricos, magnéticos ou de outras fontes*" [112].

Existem múltiplas definições, fruto da variedade de materiais e domínios de aplicação, mas esta definição será a que gera mais consenso. A divisão dos materiais pode ser realizada em vários subgrupos, nomeadamente em têxteis inteligentes passivos, têxteis inteligentes ativos e têxteis adaptativos (por vezes denominado têxteis muito inteligentes). Os têxteis inteligentes

passivos apresentam o nível de complexidade mais baixo. Este tipo de produto apenas pode sentir estímulos ou condições ambientais funcionando basicamente como sensores. Os têxteis inteligentes ativos, além de conseguir sentir os estímulos ou condições ambientais como os anteriores, também tem a função de atuador, produzindo uma reação ao estímulo. Os têxteis adaptativos ou muito inteligentes é o grupo mais complexo, pois para além de sentir o estímulo e provocar uma reação, tem ainda a capacidade de se adaptar de acordo com a resposta.

Conforme já referido, esta variedade de definições é provavelmente resultante da ampla gama de utilização de têxteis em diferentes setores e que provoca divergência na evolução do conceito e do campo de estudo que representa.

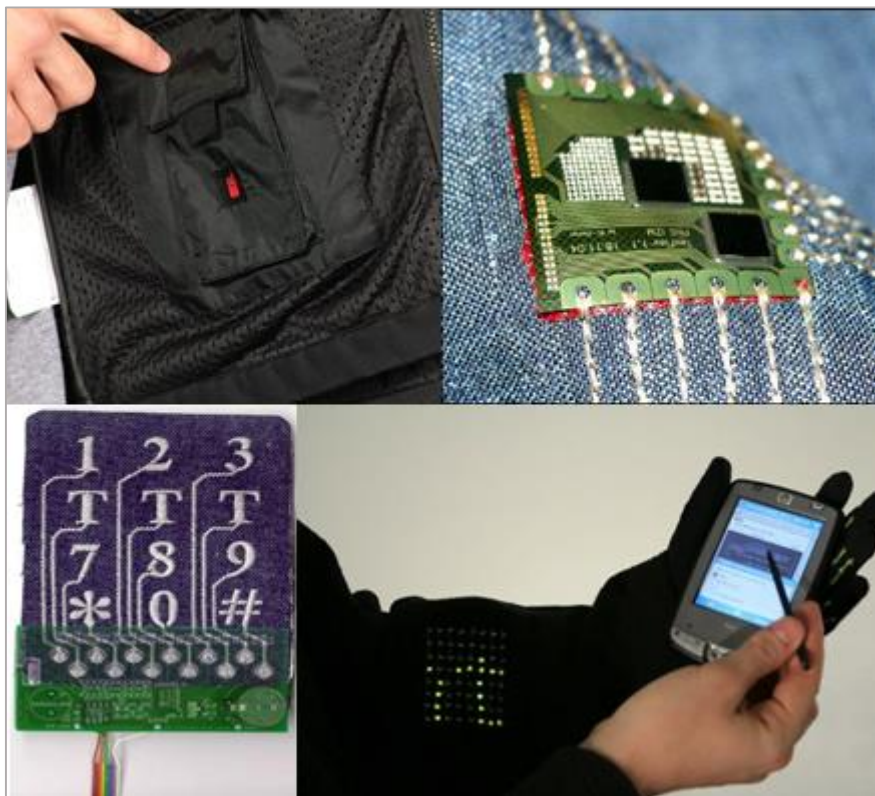


Figura 12. Exemplos de aplicações têxteis inteligentes

Nenhum material pode ser inteligente de forma isolada, deve pertencer a um sistema. Para um material inteligente funcionar, são necessários dois elementos no mínimo: um sensor e um atuador, sendo ainda possível ser complementados com uma unidade de processamento que fará a ligação entre o atuador e o sensor [2].

2.6.2 A escolha de têxteis para aplicar materiais inteligentes

A que se deve a escolha de aplicar materiais inteligentes em substratos têxteis? Os têxteis mostram muitas vantagens, sendo que as roupas são únicas em vários aspetos. A versatilidade das roupas, tanto nos processos de produção como dos produtos finais é elevada. As fibras ou filamentos fazem parte deste processo de construção de têxteis sendo possível a sua combinação em múltiplos e diversificados produtos finais. Para além da sua constituição básica e propriedades enquanto fibras/filamentos, podem ainda ser organizadas de várias formas (fios ou estruturas têxteis), sendo por isso este processo muito abrangente, dando origem tanto a produtos bidimensionais como tridimensionais. Depois das estruturas têxteis construídas, é ainda possível, através de processos de acabamento, implementar características complementares, como por exemplo hidrofília ou hidrofobia, antimicrobianos ou permeabilidade seletiva das estruturas têxteis, etc. A aplicação de têxteis inteligentes permite combinar estas estruturas têxteis com propriedades tradicionais com multifuncionalidade avançadas [112-114].

Por outro lado, as roupas são consideradas a nossa segunda pele. O *design* é importante pois torna essas peças atrativas. Além disso, o seu uso e manutenção são atividades correntes e do conhecimento generalizado. E por último, a sua produção é efetuada a nível industrial, de forma rápida e rentável. Estas características podem parecer redundantes mas é por essa mesma redundância que as roupas são um verdadeiro candidato à integração de têxtil inteligente [112].

A integração da característica inteligente no material têxtil pode ser realizada a vários níveis. Pode acontecer a nível da fibra, ou poderá ser a nível de um revestimento ou pode ser adaptado a uma unidade completamente independente do material têxtil. Este conceito têxtil inteligente terá tendência a evoluir para que todo o sistema seja composto com materiais têxteis, ou seja, os sensores e atuadores e todos os restantes materiais sejam materiais têxteis. A maior dificuldade de tal tarefa em atingir este nível, será o de conseguir no final obter um produto maleável, flexível, resistente à água pois deverá ser lavável, ter características estruturais mecânica, condutividade elétrica, etc [112, 115, 116].

Os electro têxteis assumem grande importância, pois em grande parte os têxteis inteligentes têm vindo a adotar a eletricidade como modo de transferência de sinais.

2.6.3 Função de um têxtil inteligente

Existem algumas funções que são requisitos em qualquer peça têxtil inteligente. São várias as funções que se podem encontrar num têxtil inteligente [117]:

Sensorização - O material captura um estímulo que teve origem no meio ambiente envolvente. Idealmente, o substrato têxtil (fibra/fio) deverá ter a capacidade de recolher e transmitir a informação detetada. Poderão apresentarem-se algumas dificuldades como:

- A flexibilidade e deformação característica de uma peça de vestuário poderão dificultar que o sensor se mantenha em boas condições, por exemplo, durante os processos de lavagem;
- O sinal enviado tem tendência a ter uma amplitude reduzida.

Processamento de dados - Esta função é facultativa e apenas requerida se o material for ativo, sendo para esta função necessário integrar componentes eletrónicos. Apenas com materiais têxteis não é ainda possível fazer processamento de dados. No entanto a miniaturização de componentes eletrónicos é uma grande aliada para a integração desta função, sendo a resistência à água deste tipo de componentes o grande obstáculo a ultrapassar.

Atuação - A função principal de um atuador é responder ao impulso que é captado pelo sensor. Um atuador realiza uma função, provoca uma resposta, move elementos, liberta substâncias, produz um impulso sonoro, etc. Um exemplo são os materiais com memória de forma que mudam a sua forma em função da temperatura ou moléculas que formam um invólucro que depois de ativado, por ação mecânica, térmica, química, podem libertar o conteúdo do seu interior para o meio onde se encontram.

Armazenamento - O armazenamento de energia é uma função que pode ser essencial para as funções anteriores se realizadas com energia elétrica. A investigação tem vindo a crescer neste campo, existindo já soluções que produzem energia a partir do calor corporal, pela ação mecânica das roupas ou ainda por radiações solares. O fornecimento de energia deve ser então ligado a um sistema de armazenamento de energia.

Comunicação - A comunicação entre as várias funções de um têxtil inteligente pode ocorrer a vários níveis. A comunicação pode acontecer entre o utilizador e o produto têxtil e no sentido inverso.

2.6.4 Característica de um têxtil inteligente

Os têxteis inteligentes devem possuir características como funcionalidade, usabilidade, conforto, segurança e durabilidade [118]. Estas características são herdadas diretamente das

áreas e tecnologias que permitem produzir especificamente cada têxtil inteligente. Na Figura 13 é apresentada a origem das diferentes características e a associação destas à respetiva área.

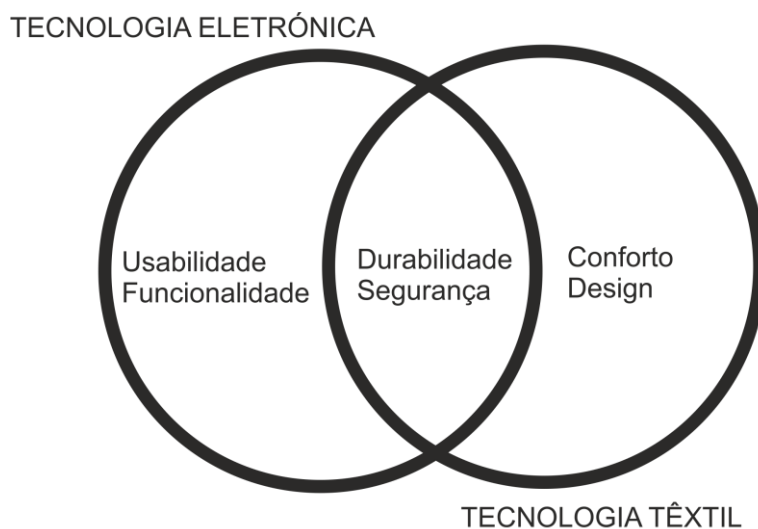


Figura 13. Caracterização dos têxteis inteligentes [118]

Usabilidade

Este aspeto é um fator importante para uma eficaz implementação nos materiais têxteis e para uma mais rápida e fácil disseminação entre os consumidores finais. Nielson (1994 e 1996)[119, 120] associa a usabilidade com capacidade de aprendizagem, eficácia, memorização, baixa taxa de erro e satisfação. Como tal, alguns factos deverão verificar-se para se atingir uma usabilidade satisfatória.

A introdução e variações do conceito de usabilidade têm sido abordadas por diversas vezes quando ligado aos *têxteis inteligentes*. Gorlenko (2003) [121] incrementou a importância da variável utilizador, até então menorizado, no ato de conceção. Neste contexto de usabilidade, o utilizador passaria a fazer parte do processo de construção e *design*. O objetivo desta fase de prototipagem é reduzir a produção de protótipos funcionais caros e com elevada carga de esforço/trabalho, descartando soluções que não seriam validadas pelo utilizador.

Existe já alguma normalização neste campo, ainda muito específica e não tão abrangente quanto necessária. Como exemplo, a norma ISO 9241 parte 11 avalia a usabilidade podendo ser calculada em função de outros parâmetros.

Funcionalidade

A funcionalidade de um têxtil inteligente é também um fator importante e pode ser avaliada em aplicações de interface ou dispositivos de comunicação, como teclados ou elétrodos têxteis, para processar linhas de transmissão de sinal.

A funcionalidade de elétrodos têxteis é uma tecnologia com algum desenvolvimento e comparada em diversa literatura com soluções convencionais. Cho *et al.* (2007) [122] estudou de forma concreta a variação de terminais em borracha e metálicos e o seu efeito na funcionalidade.

Por outro lado, soluções com elétrodos têxteis foram testadas também. Cho *et al.* (2007) produziram elétrodos têxteis em substituição de elétrodos convencionais para uso medicinal com recurso a tecnologia dos bordados, usando fios com filamentos de aço inoxidável na sua composição aplicados em substrato de algodão. Esses elétrodos construídos a partir de bordados numa peça de vestuário acabam por funcionar como medidor de ECG [123].

Durabilidade

A durabilidade deverá ser classificada em função das condições adversas de uso, de condições de lavagem e de utilização diária. A construção de *têxteis inteligentes*, e em especial *e-textiles*, implica o uso de componentes eletrónicos. Deverão ser protegidas estas partes, dada a incompatibilidade desta com a água ou ambientes húmidos. Outra solução possível será a separação/desmembramento da parte eletrónica quando sujeita a humidade.

Cho *et al.* (2007) [123] e também Park *et al.* (2002) [124] definiram esta característica no desenvolvimento de têxtil inteligente. Park *et al.* definiu a longevidade da sua “Wearable Motherboard” para 120 dias/combate, representando a durabilidade a flexão repetida, a abrasão e a lavagem.

Cho *et al.* (2007) decidiram recobrir os tecidos condutores com poliuretano. Após efetuadas 10 lavagens, a aplicação (linhas de transporte de sinal para equipamento *MP3*) mantinha as propriedades de funcionamento dos auriculares[123].

Segurança

A produção em massa de roupas inteligentes deverá ser precedida de uma significativa quantidade de estudos com foco na segurança. No entanto, será necessário uma padronização, de forma a normalizar este índice em proveito dos fabricantes e dos consumidores. Os e-textiles

podem ter como danos/problemas recorrentes o sobreaquecimento e curto-circuitos causando descargas elétricas. A eliminação de qualquer problema desta gama passa pelo estudo dos e-textéis com eletricidade, ondas eletromagnéticas e a sua caracterização. Yang *et al.*(2009) [125] teve este propósito na construção de um fio metálico, recobrimo-o com teflon de modo a aumentar a segurança da sua aplicação.

2.6.5 Conforto

De acordo com Hatch (2000) [126], existe a divisão natural de conforto em vários parâmetros;

- **Conforto termofisiológico:** resultante das transferências de calor, humidade e transferência de ar;
- **Conforto sensorial ou neurofisiológico:** referente ao contacto direto entre a pele e o têxtil;
- **Conforto movimento corporal:** relacionado com o grau com que uma peça de vestuário limita os movimentos naturais do corpo humano.

Foi construída uma escala de modo a padronizar os têxteis inteligentes em geral e particularmente adaptada às roupas inteligentes. Schwirtz (2002) e Knigt et Barber (2005) desenvolveram uma escala CRS (*comfort rating scales*). São seis os itens desta escala [127, 128]:

- Emoção;
- Fixação (relacionada com a sensação física da aplicação sobre o corpo);
- Dano (relacionado com o desconforto de transporte);
- Noção da alteração (Sensibilidade para a mudança com perceção de ser desconfortável / descoordenada);
- Movimentação (Necessidade de alteração de postura corporal);
- Ansiedade (sensação de segurança do dispositivo no correto manuseamento da aplicação).

A vantagem desta escala será a abrangência de tipo de conforto para além das normais referenciações de conforto termofisiológico, sensorial e movimentação corporal. A escala CRS aborda a questão de forma diferente, elevando a importância do aspeto físico e fisiológico em relação ao neurofisiológico [127-129].

2.6.6 Sensores Têxteis de pressão

A pressão é uma propriedade física que pode medir vários outros parâmetros com os quais se encontra diretamente interligada. Para isso podem ser usados sensores de pressão mecânicos, medidores de tensão, sensores semicondutores, piezoelétricos ou piezoresistivos. A aplicação de sensores têxteis tem permitido obter algumas soluções neste domínio.

A empresa Peratech tem uma patente com a utilização de sensores piezoresistivos [130]. A fibra ótica utilizada por Rothmaier *et al.* (2008) tem propriedades flexíveis e sensoriais com funcionamento baseado em medição de pressão [131]. Existem ainda sensores de pressão capacitivos como os apresentados por Meyer *et al.* (2006) [132].

Em aplicações já comercializadas, encontramos teclados (de computadores ou outros dispositivos eletrônicos) em tecidos. As técnicas de construção utilizadas neste tipo de aplicações podem ser diversas. Não existe ainda uma grande gama de sensores feitos à medida de uma integração em substratos têxteis mas a introdução da nanotecnologia permitirá um avanço nesse sentido.

Utilizando uma técnica conhecida como *flexible printed circuits boards* (FPCB), Hwang *et al.* (2006) construíram uma miniaturização de circuitos eletrônicos como um circuito impresso em tecido [133].

A rigidez continua a ser uma limitação física para a inclusão de materiais mas assiste-se a um significativo avanço nesta área. Schubert e Werner (2006) demonstrou este conceito na fabricação de células solares aplicadas a roupa [134]. Por outro lado, alguns elementos de eletrônica têm dimensão suficiente para se conseguir a introdução deste na têxtil. Como alternativa poder-se-á mesmo utilizar os acessórios do vestuário, como os botões, amplamente utilizados na indústria, de forma dissimulada/camuflada, servirem de albergue a alguns equipamentos eletrônicos dotando-os de funções extras ou apenas armazenando elementos, uma vez que apresentam uma rigidez já aceitável.

2.6.7 Atuadores

Como definição geral, um atuador refere-se a um componente que normalmente converte um impulso eletrônico em movimento mecânico. Num contexto de têxtil inteligente, o atuador deve ser capaz de retornar informação ou energia ao estímulo recebido. Um sensor e um atuador podem ser definidos como transdutores (dispositivos que recebem sinal e o retransmitem) uma vez que mudam a forma de energia. Por exemplo, um LED (diodo de emissão de luz) é um

dispositivo que funciona como sensor e como atuador. Tem função de detetar luz ou como atuador, emitindo luz. O sensor será sempre o *input* do sistema e por seu lado o *output* do sistema será o atuador que fornece algum tipo de serviço.

Existem dois tipos de atuadores: passivos e ativos. A atuação do atuador passivo requer uma absorção de energia vinda do estímulo. O atuador ativo para além de absorver essa energia vai necessitar de uma ordem do utilizador.

O atuador passivo utiliza propriedades peculiares do material quando estimulado executando uma ordem pré-determinada. O funcionamento é independente da intervenção humana e por norma a sua aplicação não exige procedimentos complicados.

Atuadores ativos são integrados num sistema eletrónico, e geralmente são alimentados por energia elétrica. Este facto implica esta condição na sua conceção. A solução para alimentação de todo este sistema, seja baterias ou células solares etc. implica uma conceção e design da aplicação diferenciada.

2.6.8 Algumas tecnologias aplicadas em têxteis inteligentes

Todas as tecnologias descritas na Tabela 7 são materiais com ótimo potencial comercial. Tal como várias outras tecnologias, necessitam de atingir um estágio de evolução que apenas será possível com uma abordagem multidisciplinar sendo necessária esta maturação da tecnologia para uma integração efetiva. A tabela 7 mostra a relação entre o efeito físico e o princípio teórico do dispositivo sensorial a ser aplicado em cada efeito físico.

Tabela 7. Tecnologias *smart* relacionando estímulo com a resposta [135]

		Resposta				
		Elétrica	Magnética	Ótica	Térmica	Mecânica
Estímulo	Elétrico	-	-	Eletrocromicos/ Eletroluminescente Eletro-ótico	Termo- elétrico	Piezoelétrico Fluido dielétrico Eletro reológico
	Magnético	-	-	Magnetótico	-	Fluido magneto reológico Magnetostritivo
	Ótico	Fotocondutor	-	Fotocromico	-	-
	Térmico	-	-	Termocromico Termolumiscente	Phase changing material (PCM)	Memória de forma
	Mecânico	Piezoelétrico/ Eletroresistivos	Magnetorestitivo	Mecanico-cromico	-	Auxéticos

2.6.9 Têxteis eletrônicos (*E-textiles/ textronics*)

O desenvolvimento de *e-textiles* (eletrônica + têxteis) foi iniciado na década de 80 quando foi verificado o potencial da inclusão dos materiais inteligentes em substratos têxteis. No fim da década de 90 surgiram relatos de várias experiências com materiais fibrosos, como a utilização de bordados para interação entre o homem e o computador [136, 137], uniformes com fibra ótica integrada para monitoração de soldados [138], uso de elétrodos têxteis para monitorar a atividade cardiopulmonar [139] e uso de tecidos termo e piezoresistivos para medição de variações térmicas e parâmetros biomecânicos[140]. A maioria dos trabalhos desenvolvidos nesta área ainda apresentava um caráter laboratorial. Uma exceção são os denominados elétrodos têxteis, que já se encontram bastante desenvolvidos em algumas aplicações comerciais, principalmente na monitoração de funções vitais [141].

As funções vitais podem ser fundamentais na avaliação do estado de um determinado individuo pois são de extrema importância no processo de diagnóstico. A monitorização continua

destes sinais passou a ser uma necessidade e a evolução tende a monitorizar em tempo real e podendo encontrar-se já vários sistemas com o aparecimento de novas tecnologias.

Neste domínio têm vindo a ser estudados sistemas que permitem a monitorização de pessoas através do vestuário, com recurso aos denominados têxteis inteligentes. Esta solução permite uma monitorização em qualquer lugar e a qualquer hora em aplicações de saúde, bem-estar e preventiva. O vestuário pode possuir uma interface abrangente e confortável, e além disso é uma plataforma ideal para incorporação de módulos eletrónicos através de uma assimilação com fibras e fios têxteis condutores, o que permite que estes se tornem sistemas eletrónicos totalmente funcionais e essencialmente práticos.

Um novo conceito de serviço aposta na personalização, pelo que se torna por vezes relevante uma resposta diferenciada, que poderá ser dada pelos sensores/atuadores. Um possível método será integrar o equipamento eletrónico necessário nas peças de vestuário.

O vestuário possui uma interface abrangente e confortável e é sem dúvida alguma uma plataforma ideal para incorporação de módulos eletrónicos através da utilização de fibras e fios têxteis condutores, o que permite que estes se tornem sistemas eletrónicos totalmente funcionais e essencialmente práticos.

Os wearable electronics são dispositivos eletrónicos que podem ser utilizados de uma forma continuada pelas pessoas com a finalidade de melhorar ou monitorizar o seu desempenho. *Os wearable electronics* podem ser usados em diversas áreas, necessitando de integrar sensores, atuadores, funções eletrónicas e fonte de alimentação.

Estes dispositivos podem ser utilizados para deteção de um grande conjunto de variáveis fisiológicas, servindo ainda para o transporte e processamento de dados.

A integração dos componentes eletrónicos pode ser feita a vários níveis. Para tal precisaremos sempre de elementos de ligação. O ato de integrar fios condutores em roupas e noutros têxteis deve ter em conta alguns parâmetros. Os componentes eletrónicos a integrar numa peça de vestuário deve ser leve, confortável, de pequenas dimensões e deve ainda ser muito eficiente em termos de consumo de energia. As fibras e os fios são utilizados para estes casos, sendo usados como dispositivos de ligação, e como sensores funcionais.

Os fios são produzidos a partir de misturas poliméricas não condutoras com cargas condutoras, tal como NF ou NTC. Podem ainda ser utilizadas partículas metálicas, misturando com fibras de aço por exemplo. No entanto, a utilização de metal nos fios é uma desvantagem

pois este metal facilmente danifica a estrutura. Além deste facto, a pouca flexibilidade resultante reflete-se em redução de mobilidade e desconforto para o utente. A Tabela 8 mostra alguns produtos comercializados já disponíveis no mercado.

Tabela 8. Fios condutores disponíveis comercialmente

Fio/filamento	Condutividade (S /cm)
BK 50/2 – Bekaert fibre technologies (Aço / PES)	50
Bekintex –Bekaert fibre technologies (Fibras de aço inox fiadas)	1
Bekintex 15/2 – Bekaert fibre technologies (Fibras de aço inox fiadas)	1
VN 140 nyl/35 x 3 (Alma de poliamida fiada com fios de aço)	10
Aracon – Dupont (Fibra de aramida revestida de metal) Alma: Kevlar // Metal: Ag, Ni, Cu, Au, Sn	0.001

Polímeros intrinsecamente condutores surgem como uma alternativa aos fios metálicos. Também conhecidos como metais sintéticos, conseguem juntar as propriedades elétricas, eletrónicas e magnéticas dos metais, mantendo as propriedades mecânicas e a sua processabilidade. Diversos trabalhos científicos foram realizados no desenvolvimento de polímeros intrinsecamente condutores ou no revestimento de materiais têxteis utilizando diversos tipos de polímeros tais como, poliacetileno, polianilina, politiofeno, poli(p-fenileno), polipirrol entre outros. Um dos métodos que merece destaque e tem sido bastante empregado para produção de tecidos condutores é a síntese química de polipirrol sobre os tecidos[142-146]. Esta síntese produz sobre o tecido uma fina e contínua camada do polímero condutor, o qual permite a condução elétrica deste tipo de material. Aplicações de polipirrol para obtenção de tecidos condutores são variadas e numerosas, sendo possível obter materiais anti-estáticos[142], sensores de gás[147], sensores biomecânicos[144], dispositivos de aquecimento[148] entre outros.

Novas possibilidades de aplicações e de métodos de produção para têxteis condutores não cessam de aparecer. Este é sem dúvida um campo que merece muita atenção por parte dos investigadores, pois há ainda muito o que ser descoberto [149].

Atualmente são utilizados em sensores/atuadores e até em baterias recarregáveis. A vantagem deste material é a sua conformação e em particular a produção de fibras, sendo muito apetecíveis para *wearable electronics*. A desvantagem é o transporte de corrente a grandes

distância. No entanto, trata-se de fibras de maiores dimensões e menor flexibilidade comparativamente com fibras têxteis.

Existe ainda outra alternativa para obtenção de materiais fibrosos condutores que são as nanofibras. Estas são necessárias em menor concentração e são por natureza mais finas, o que as torna mais flexíveis que as outras opções. O método de produção de nanofibras mais simples, económico e com maior potencial é o “*electrospinning*” [150, 151].

O efeito piezoelétrico é o princípio básico que sustenta o funcionamento de alguns sensores utilizados nos dias de hoje. É baseado na variação deste princípio que se estudam atualmente sensores sensíveis a diversos estímulos. Estes materiais têm limitações físicas para serem aplicados em produtos têxteis. No entanto, já foram verificadas aplicações de filmes poliméricos piezoelétricos com a finalidade de se conseguir monitorar sinais vitais e movimentos [152]. As aplicações que utilizam cargas carbónicas (nanofibras de carbono, NF, NTC) em compósitos poliméricos, sustentadas pela piezoelectricidade são hoje uma das tecnologias de ponta orientadas para a indústria têxtil [91, 92, 149].

2.7 Áreas de aplicação de roupa interativa

As aplicações de têxteis inteligentes são ainda algo restritas. Mas este facto deve-se apenas ao seu desenvolvimento precoce, e não devido ao seu potencial. Os têxteis inteligentes são atualmente utilizados em vários sectores, sendo crescente o interesse da área do *design* e da moda por estes tipo de dispositivos. Já se encontram comercializados produtos com leitores *MP3* integrados ou sistemas de telecomunicação móvel. Porém este tipo de aplicações não utiliza o verdadeiro potencial dos *têxteis inteligentes*, uma vez que estes aparelhos apenas foram ligados a estas roupas e não existe integração “*smart*” na roupa.

Existem alguns campos que se tornam muito mais atrativos para os *têxteis inteligentes*, como as áreas da saúde e militar, sendo nesta áreas que se encontra mais investimento para o desenvolvimento de roupas inteligentes capazes de comunicar com um recetor para onde enviam dados de monitorização vitais tais como batimento cardíaco, respiração etc [2].

A monitorização de sinais vitais engloba uma área em forte crescimento, a área do desporto, sendo variados os produtos criados com o objetivo de otimização do desempenho dos atletas.

O desenvolvimento de produtos com níveis crescentes de funcionalidade é na presente conjuntura uma vantagem competitiva. Funções estruturais e não estruturais, individualmente

e/ou em combinações, ativas ou passivas serão incluídas em elementos presentes no nosso quotidiano. Este conceito será aplicado a grande estruturas fixas ou móveis e produtos de consumo, incluindo têxteis e vestuários, nos quais os materiais inteligentes irão desempenhar um papel fundamental nesse desenvolvimento.

Têxteis inteligentes tem possíveis aplicações numa vasta gama de campos. Numa das extremidades do espectro, existem por exemplo as aplicações militares com camuflagem interativa ou os nano robôs que podem curar soldados feridos. No outro extremo do espectro podemos encontrar investigação feita por profissionais de *design* em roupa interativa que se adapta ao meio ambiente, expressando aspetos da personalidade ou outras características pessoais ou sociais que apresentam informação adicional a elementos terceiros ao sistema. De seguida, de uma forma resumida, serão apresentadas algumas soluções em segmentos de mercados diferenciados com recentes desenvolvimentos.

Lazer

A *Infineon Technologies*, fabricante de produtos de semicondutores, foi parceiro de pesquisa de uma investigação que consiste na integração de 1 leitor de *MP3* num casaco. Uma fita de alguns centímetros de largura realiza o transporte de sinal elétrico até ao sistema auscultadores a partir do leitor de *MP3*. Uma versão aprimorada deste sistema usa a fita para comunicações *wireless*, com funcionalidade de localizar um excursionista perdido ou soterrado num avalanche.

Segurança

O *US Army Soldier Center*, no Massachusetts investiga tecidos que podem transportar energia e informação. A potabilidade da água pode ser testada com ajuda do tecido que está na luva que confere esta característica. A comunicação que existe entre soldados pode ser realizada por pressão de uma costura ou bordado que funcionara como teclado inserido no vestuário.

Este mesmo instituto/centro de pesquisa em colaboração com a empresa Foster-Miller Inc. está a desenvolver uma versão têxtil de uma unidade de armazenamento de dados (vulgar Pen USB).

Localização

A aplicação *Know where Jacket* (CeBTT 2006) permite a navegação e opções de encaminhamento para o utente. Esta aplicação vem da evolução dos mapas de papel para sistemas eletrónicos. A segurança seria garantida bem com facilitaria operações de

resgate/salvamento. Este conceito baseia-se nos avanços tecnológicos como o GPS para localizações *outdoor*. A tecnologia GSM e GPRS serviriam para a comunicação de dados num suporte como Google Maps ou Google Earth [153].

Cuidados de saúde

A *Biofeedback* é uma empresa que tem como campo de comercialização a integração de pedómetros para monitorizam a frequência cardíaca ou sensores de temperatura.

Uma equipa de investigação da Universidade de Massachusetts trabalhou na produção de oligómeros que atuam no combate aos germes de forma muito similares as do corpo humano. Estas moléculas foram projetadas para utilização em produtos têxteis e podem ser incorporadas em vestuário.

A *Philips Design* é possuidora de vasta a gama de produtos que esta unidade de investigação desenvolveu. No entanto, existe um campo onde se tornam realmente inovadores: a investigação na área de “*emotional sensing*”. A finalidade que propõem é expressar as emoções e personalidade do utilizador sendo que a eletrónica utilizada é incorporada nos tecidos.

2.8 Protótipos e aplicações

Os geotêxteis, a biomédica ou sector militar são áreas muito interessantes para utilização dos sensores têxteis, ou por outras palavras de têxteis inteligentes. Apresentam-se de seguida alguns produtos já comercializados nestes diferentes sectores.

SmartShirt

É uma aplicação de têxtil inteligente financiada pelo exército americano. Este trabalho é considerado como pioneiro na aplicação e integração de eletrónica em substratos têxteis. Em 1996 o Departamento da Marinha dos USA produziu este protótipo para aplicação em vestuário de uso em condições de combate. O seu funcionamento é baseado na utilização de fibras óticas que funcionam como sensor medidor de funções vitais como, batimentos cardíacos e movimentos. São os sensores ligados entre si num substrato flexível que permitem a monitorização. O protótipo era capaz de identificar a localização exata do problema ou lesão reportando de seguida o problema. Num contexto de guerra é facilmente compreensível a vantagem de utilizar esta aplicação sendo facilmente canalizadas as ajudas.

Este trabalho foi precursor nesta área e a partir deste momento foram extrapolados para diversas personalizações em função do usuário, por exemplo um bombeiro implementando sensores para introduzir a monitorização de níveis de oxigênio por exemplo [124, 154, 155].



Figura 14. Protótipo e esquema de funcionamento da Smartshirt [156]

LifeShirt da VivoMetrics

A VivoMetrics desenvolveu um produto para monitorização remota de pacientes envolvidos em ensaios clínicos com novas medicações. O produto, LifeShirt, um colete de monitorização ambulatória, tem o potencial de melhorar a precisão e a velocidade com que os dados são coletados, enquanto reduz o custo dos ensaios, diminuindo a necessidade de frequentes visitas clínicas para gravar os sinais vitais dos pacientes. Uma evolução do projeto inicial foi recentemente utilizada ao estabelecer o record do maior salto do mundo. Em condições ímpares foram medidos vários sinais vitais [157].



Figura 15. Life-shirt [157]

VitalJacket

A *Biodevices* é uma empresa portuguesa que opera em parceria com a *Petratex* e tem como objetivo desenvolver e comercializar soluções de engenharia biomédica para auxílio ao diagnóstico médico. Existe disponível no mercado o *VitalJacket* que permite monitorizar temperatura, curvas ECG e frequência cardíaca. A captura é feita através de eléctrodos descartáveis que são ligados a estrutura da camisola, através de molas e em pontos específicos. Na camisola existe uma pequena bolsa onde deve ser colocado um dispositivo que armazena os dados num cartão de memória, ou transmite-os em tempo real, através de Bluetooth para um computador ou um PDA, onde corre um *software* específico que analisa detalhadamente os sinais recebidos. Este equipamento pode ser usado quer a nível médico quer a nível desportivo. O processo de funcionamento deste equipamento é baseado na tinta condutora que através de estampanaria, liga vários pontos de medição, completando o circuito [158].



Figura 16. VitalJacket comercializado pela Biodevices [158]

Geodetec

Geodetec é um geotêxtil inteligente que é composto de fibra ótica que reproduz uma matriz como reforço de um geotêxtil. Este tipo de sensor permite medir forças baseado no princípio de Bragg FBG (Fiber Bragg Grating). A intensidade luminosa no interior da fibra ótica sofre variações em conformidade com as forças de compressão que são aplicadas. Com esta aplicação têxtil é possível medir alongamentos até 6% prevenindo deformações do solo. Esta aplicação tem especial interesse para medir variações do solo sobre caminho-de-ferro ou estrada.

Kinotex

É um produto da *Tactex Controls Inc.* e trata-se de um sensor têxtil de pressão em forma de estrutura 3D com o objetivo de medir movimento ou respiração de um corpo deitado ou sentado, em cima da aplicação. Este aparelho não necessita de se encontrar em contacto direto com pele humana, o que representa uma vantagem. Depois de serem introduzidas na estrutura, as alterações de compressão das fibras óticas refletem-se numa variação das transmissões nas mesmas [159].

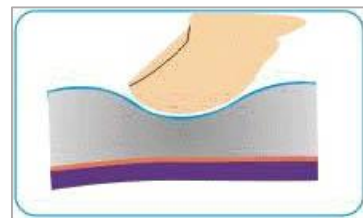


Figura 17 . Sensor Kinotex®

Biotex

É o nome de um projeto europeu que tem como objetivo o desenvolvimento de um sensor bioquímico para análise de fluidos corporais, com especial foco no suor humano. Consegue detetar elementos como o Sódio, depois do suor ser encaminhado por fibras ocas com caracter hidrófilo até ao detetor. Foram ainda introduzidos outros tipos de detetores para Potássio ou Cloro [160].

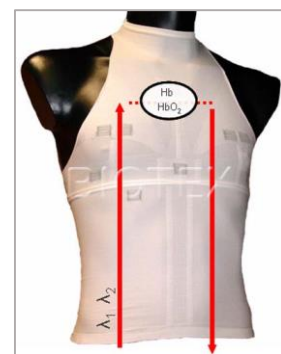


Figura 18. Oximetria reflexiva usando fibras óticas de plástico [160]

Capítulo 3 **Experimental**

Neste capítulo, será descrita a metodologia experimental aplicada neste trabalho. Assim, serão enumeradas de forma detalhada a preparação de monofilamentos nanocompósitos, sendo descritas as matérias-primas, o processo de preparação do compósito e o processo de obtenção de filamento. Serão ainda enumeradas as máquinas e os equipamentos.

Será também relatada a caracterização dos monofilamentos. Descrever-se-á da forma mais pormenorizada possível todos os ensaios realizados, assim como todas as normas que foram utilizadas ou que foram usadas como base de trabalho para caracterização dos filamentos.

Durante a 3ª parte do capítulo, aborda-se e descreve-se como foram aplicados os monofilamentos em produtos têxteis. Descrevem-se de que forma foi possível a sua obtenção através da tecelagem, da costura ou do entrançamento. Será feita referência e descrição também de todos os equipamentos. Neste capítulo, será ainda descrito a construção de um protótipo obtido em parceria com a empresa Dacon SA. Na caracterização deste protótipo explica-se de forma detalhada a forma e técnicas utilizadas.

Na 4ª e última fase, será descrito o método de detecção de comportamento sensorial diferenciado para cada filamento estudado. Descreve-se também a metodologia aplicada aos 3 sensores compostos por filamento em condições de ambientais onde será aplicado um estímulo e verificada a resposta para avaliar a sensibilidade para a qual foram projetados.

3.1 Preparação de monofilamentos nanocompósitos

Neste subcapítulo são apresentados os materiais usados no trabalho assim como os equipamentos e condições operatórias usadas na produção dos nanocompósitos e dos filamentos.

3.1.1 Materiais

3.1.1.1 Poliacido láctico

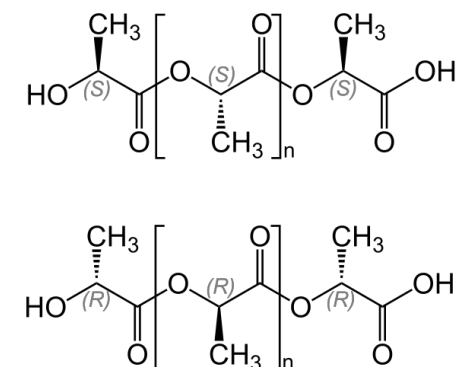


Figura 19. Monómero do ácido láctico (isómeros L-láctico ou D-láctico)

O Poliacido láctico (PLA) é um polímero biodegradável que é produzido a partir de fontes renováveis. Atualmente a sua produção é obtida maioritariamente a partir do milho. O interesse neste polímero tem sido crescente pois apresenta boas propriedades físicas e mecânicas, sendo utilizável em muitas aplicações [161, 162]. Kobashi *et al.* (2007) apresentaram resultados de investigações onde se demonstrou as propriedades sensoriais do PLA com NTC relativamente a vários solventes, clorofórmio, tolueno, diclorometano, etanol, água, e n-hexano [163].

Quimicamente, o PLA é um poliéster alfa hidroxilo com uma forte tendência a hidrolisar, o que leva à sua degradação. A velocidade desta reação é elevada em presença de humidade, para temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ($T_g \cong 55 \text{ }^\circ\text{C}$), exigindo condições drásticas de secagem antes do processamento [164].

O PLA utilizado foi fornecido pela *NatureWorks* com a designação comercial *PLA Nature Works® 6201D*. É obtido pela policondensação do ácido láctico. A síntese do PLA pode ainda ser realizada por polimerização por abertura de anel, a partir do lactídeo previamente sintetizado a partir de ácido láctico. Este processo dá origem a 2 isómeros do ácido láctico (L-láctico ou D-láctico). Este polímero apresenta uma estrutura cristalina. O facto de ser biodegradável funcionou também nos últimos anos como impulsionador na sua utilização. A Tabela 9 resume algumas propriedades relevantes do PLA.

PLA Nature Works® 6201D tem massa molecular média em número igual a 58300 g/mol e quantidade de isômero D-isômero =1.3%. O polímero secou durante 12 horas a 80 °C para remover a humidade existente, de modo a prevenir a hidrólise do polímero durante o processamento.

Tabela 9. Propriedade típicas do PLA 6201D [165]

Propriedades	Ingeo™ Biopolymer PLA 6201 D	Norma ASTM utilizada
Massa específica (Kg/dm ³)	1.24	D792
Temperatura de Fusão (°C)	160-170	D3417
Tempertaura de transição vítrea (°C)	55-60	D3418
Força de rutura (MPa)	15-30	D1238
Extensão de rutura (%)	70	D3822

3.1.1.2 Poliuretano termoplástico

O TPU tem como mais-valia a sua elasticidade. A grande maioria dos elastómeros é quimicamente reticulada durante ou após a extrusão. Existem outros tipos de elastómeros de mais fácil processamento como os elastómeros termoplásticos (TPE). São materiais co polímeros construídos por partes rígidas e partes mais flexíveis na sua cadeia.

O maior grupo de elastómeros termoplásticos é o dos poliuretanos termoplásticos (TPU). A particularidade da sua estrutura é a ligação de uretano, que é obtido pela reação de um grupo hidroxilo com um grupo isocianato.



Figura 20. Equação química de obtenção de Uretano

Os TPU são geralmente materiais elastoméricos que podem apresentar uma gama de propriedades térmicas e mecânicas, sendo alguns valores típicos apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Algumas propriedades típicas de TPU comercializados

	Denominação comercial de TPU		
	Estane 58315 [166]	Epaline 785 A 25 [166, 167]	Desmopan 5377 A [168]
Fabricante	Lubrizol	Epaline	Bayer
Dureza Método A	85	87	77
Massa específica (Kg/dm³)	1.12	1.11	1.14
Deformação de rutura (%)	750	610	740
Força de rotura (MPa)	48.3	31	26
Temperatura de fusão			170 - 190

3.1.1.3 Policaprolactona

A policaprolactona (PCL) usada é PCL CAPA® 6400, produzida pela *Perstorp UK Limited*. É um poliéster de elevado peso molecular derivado do monómero caprolactona. O peso molecular é aproximadamente 37000. Na Tabela 11 apresentam-se mais algumas propriedades

Tabela 11. Propriedade típicas do CAPA 6400 [169]

Propriedades	Capa™ 6400 Perstorp	Norma ASTM utilizada
Densidade (g/cm³)	1.10	ISO 1183
Temperatura de Fusão (°C)	58-60	ISO 3146
Tempertaura de transição vítrea (°C)	-61	ISO 4663
Força de rotura (Mpa)	20.7	ISO 527-2
Deformação de rotura (%)	660	ISO 527-2

A reação que leva à produção deste polímero pode ser classificada como uma reação de condensação da caprolactona catalisada na presença de calor (Figura 21).



Figura 21. Reação química da produção de PCL

3.1.1.4 Polipropileno

O polipropileno (PP) usado é o homopolímero da DOW, H777-25R Polypropylene Resin, adequado para moldação por injeção (Tabela 12).

Tabela 12. Propriedade do PP DOW H777-25R [170]

Propriedades	DOW H777-25R Polypropylene Resin	Norma ASTM utilizada
Massa específica (Kg/dm³)	0.90	ISO 1183
Temperatura de Fusão (°C)	165	ISO 3146
Temperatura de transição vítrea (°C)	-18	ISO 4663
Tensão de rotura (MPa)	33	ISO 527-2
Deformação de rotura (%)	10	ISO 527-2

3.1.1.5 Nanotubos de carbono

Os NTC (NTC) utilizados neste estudo foram MWNT com a referência NC7000 produzidos pela Nanocyl [171].

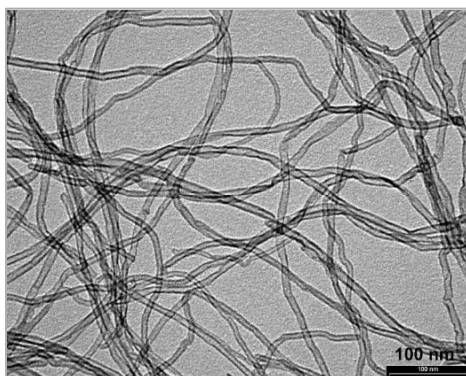


Figura 22. Imagem SEM de NTC NC 7000 Nanocyl [171]

O seu processo de produção é conhecido como *Catalytic Chemical Vapour Deposition* (CCVD). Esta técnica produz um número significativo de impurezas comparativamente a outros métodos de produção mas mesmo assim confere um valor de 90% de pureza aos nanotubos. Este valor é devido ao facto de se tratar de um processo industrial, sendo as impurezas principalmente devidas aos metais usados como suporte e catalisador. No entanto tem a vantagem de reduzir substancialmente o preço. Os nanotubos deste modo produzidos têm um diâmetro situado nos 9,5 nm e um comprimento médio de 1,5 µm, indicado na ficha técnica [171].

Tabela 13. Propriedades relevantes dos NTC NC 7000 [171]

Nanocyl NC 7000	
Área de superfície (m²/g)	200
Tensão de rutura (GPa)	60
Deformação de rutura (%)	> 10
Condutividade térmica (W/m. K)	3000
Condutividade elétrica (S/m)	10 ⁵ - 10 ⁷

3.1.2 Processamento de compósitos

Em ambiente industrial, o método de formação de compósitos poliméricos por mistura com o polímero fundido é preferido devido à sua simplicidade e velocidade de processamento. Assim a estratégia passa por misturar os nanotubos num polímero termoplástico fundido, atuando sobre a dispersão das nanopartículas, com a finalidade de otimizar as interações entre polímeros e nanotubos formando um nanocompósito. Resume-se na Tabela 14 os compósitos produzidos neste trabalho.

Tabela 14. Compósitos produzidos durante o estudo

Polímeros	NTC	Concentração de NTC	Nomenclatura
Poliácido láctico	Nanocyl NC7000	4%	PLA + NTC (4%)
Poliuretano termoplástico	Nanocyl NC7000	4%	TPU + NTC (4%)
Polipropileno (50%)	Nanocyl NC7000	4% (na fase PCL)	(PCL + 4% NTC)/PP [50/50]
Policaprolactona (50%)			

O processamento dos compósitos polímeros/nanotubos estudados segue normalmente a mesma metodologia com ligeiras variações. Os compósitos foram preparados por mistura dos polímeros fundidos com NTC numa extrusora modular co-rotativa de duplo-fuso da marca Coperion ZSK 27 Megacompounder (Figura 23).



Figura 23. Extrusora Coperion utilizada durante os ensaios

De modo geral, os componentes a misturar foram secos e alimentaram a extrusora através de alimentadores gravimétricos independentes. De igual forma, depois de extrudidos, foram arrefecidos com água (caso do compósito TPU + 4% NTC e compósito (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] e ar (caso do PLA + 4% NTC), e cortados em granulados também conhecidos como *pellets*.

A configuração do parafuso é um aspeto importante, paralelamente com a definição do perfil de temperaturas. São variáveis que são essenciais para a obtenção de um compósito com os NTC bem dispersos e as propriedades pretendidas. É muito importante construir um perfil do parafuso apropriado com diferentes zonas de mistura intensiva de modo a induzir a dispersão dos nanotubos no polímero.

Na Figura 24 apresenta-se um fluxograma da operação descrita durante este subcapítulo.

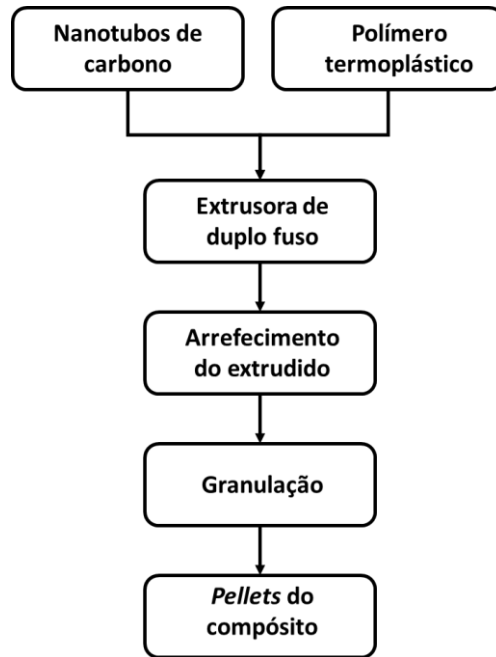


Figura 24. Fluxograma do processamento do *masterbatch*

Compósito de poliláctico / nanotubos de carbono

A preparação do compósito de PLA + 4% NTC com 4% em massa de NTC foi realizada por diluição de um concentrado (*masterbatch*) com 17.5% de CNT fornecido pela Nanocyl. A diluição foi realizada com PLA sem reforço para produzir a composição pretendida na extrusora de duplo fuso co-rotativa. É essencial usar uma configuração dos parafusos adequada para permitir obter uma boa distribuição dos NTC no polímero. A configuração do parafuso foi composta por 4 zonas de mistura, como se encontra representado na figura. Para preparar a extrusão, o compósito e o polímero puro foram secos previamente numa estufa de convecção a 80°C durante pelo menos 12 horas. A alimentação da extrusora foi realizada por meio de doseadores gravimétricos. O extrudido foi arrefecido por ar e granulado. As condições operatórias e o perfil de temperaturas utilizadas na preparação do compósito de PLA + 4% NTC encontram-se descritos na Tabela 15.

Tabela 15. Condição de processamento para o compósito PLA + 4% NTC

Composição	Condições de operabilidade	Perfil de temperaturas utilizado
PLA + 4% NTC	Velocidade do parafuso = 350 rpm Pressão da fiação=34 bar Alimentador lateral = 200rpm	165/175/180/180/180/180/180/180/180/ 170 (Fieira)

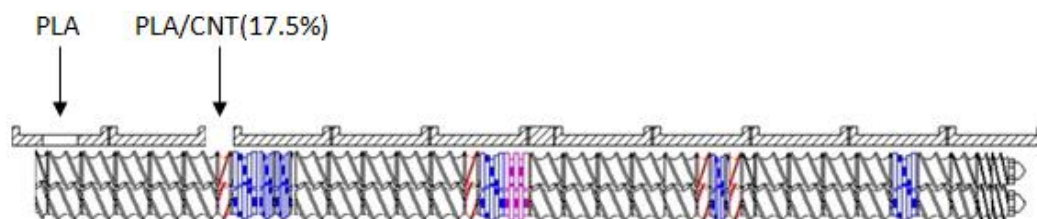


Figura 25. Perfil do parafuso para produção de compósito PLA + 4% NTC

Os parafusos foram planeados de modo a potenciar a mistura das nanopartículas. Na Figura 25 encontra-se visível a configuração dos parafusos com duas zonas de alimentação. Existem na constituição dos parafusos zonas diferenciadas com tarefas específicas. No caso, encontram-se representadas 4 cores diferentes no perfil do parafuso. Cada cor corresponde a 1 segmento com função atribuída. Assim, com a cor preta corresponde a zonas de transporte do fluido, este tipo de segmentos promove a circulação normal do compósito da alimentação para a fiação. Com a cor castanha, 4 vezes apresentada no perfil, é uma zona de transporte negativo que promovem a orientação do polímero para zonas de mistura. Os elementos a azul e roxo são blocos de mistura escalonados. A cor diferente entre eles é devido a diferença no escalonamento. Neste perfil podemos verificar 4 zonas de mistura.



Figura 26. Pormenor da diferença entre bloco de mistura com escalonamento diferente

Compósito polipropileno / policaprolactona / nanotubos de carbono

O compósito polimérico usado para a produção de monofilamento encontra-se descrito na Tabela 16.

Tabela 16. Materiais utilizados para a produção de polipropileno / policaprolactona

Designação	Compósito
PP H777-25R	(PCL + 4% NTC)/PP [50/50]
PCL misturado com 4% NTC (N7000)	

Os polímeros PCL e PP apresentam diferentes viscosidades a temperaturas de referência iguais, portanto, há uma pré-disposição para a criação de uma matriz e uma fase dispersa quando ambos são misturados no estado fundido. A fase de menor viscosidade tende a ser a fase dispersa, sendo o objetivo preparar uma mistura de polímeros em que ambos sejam contínuos ao longo do material [14]. A fim de se estudar o intervalo de frações de volume dos dois polímeros que podem levar à formação de uma estrutura co-contínua, a relação de viscosidade do polímero com a temperatura, numa gama próxima da temperatura de processamento, foi avaliada.

O compósito (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] foi preparado pela extrusão da mistura de PCL/4% CNT e PP, na extrusora de duplo fuso *Coperion*. Os materiais na forma de grânulos, foram previamente secos a 55 °C durante aproximadamente 20 horas. Os materiais alimentaram a extrusora através de alimentação gravimétrica. Como ilustra a Figura 27, o PCL/CNT4% foi introduzido em primeiro lugar na tremonha, e o PP foi introduzido em segundo por uma entrada lateral. O produto resultante da extrusão é de seguida arrefecido por passagem por um banho de arrefecimento a água, seco de seguida através de fluxo de ar, sendo finalmente granulado. As condições de processamento encontram-se descritas na Tabela 17.

Tabela 17. Condição de processamento para o compósito (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

Composição	Condições de operabilidade	Perfil de temperaturas utilizado
(PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	Velocidade do parafuso= 350 rpm Pressão da feira =13 bar Temperatura fundido =196 °C	180/185/190/190/195/195/195 /195/195/ 190 (Feira)

O esquema de alimentação e é esquematicamente representados na Figura 27:

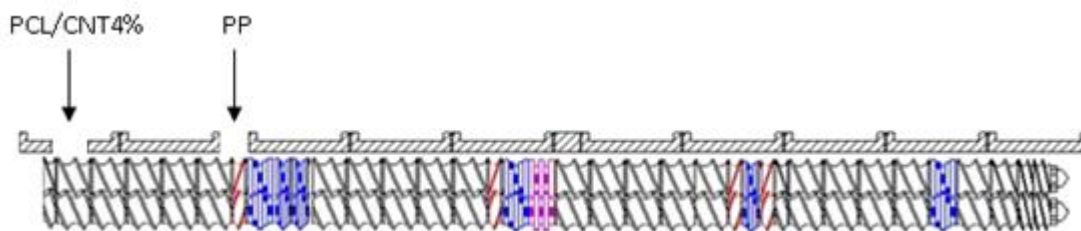


Figura 27. Perfil do parafuso para produção de composto (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

Este perfil de parafuso apresenta a mesma configuração utilizada para o composto PLA + 4% NTC. Assim o parafuso é composto por 4 zonas de mistura.

Compósito de poliuretano termoplástico e nanotubos de carbono

O compósito de TPU + 4% NTC foi obtido por diluição, pois a *masterbatch* inicial tinha uma concentração de 5% de CNT. Foi então diluído com TPU puro pelo processo de extrusão de duplo fuso na extrusora Coperion, usando a configuração de parafuso adequada promovendo a dispersão de CNT. Realizou-se uma secagem prévia dos materiais a 80 °C durante 20 horas. As condições de operação e o perfil de temperaturas utilizadas encontram-se descritos na Tabela 18.

Tabela 18. Condição de processamento para o compósito TPU + 4% NTC

Composição	Condições de operabilidade	Perfil de temperaturas utilizado
TPU/4% NTC	Velocidade do parafuso = 300 rpm Débito = 16.5 kg/h	195/200/205/205/205/205/205/205 / 205/ 200 (Fieira)

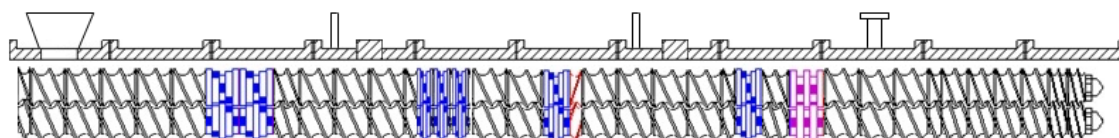


Figura 28. Perfil do parafuso para produção de composto TPU + 4% NTC

No final, o material extrudido foi arrefecido e granulado. O arrefecimento acontece numa tina com água, onde os filamentos são mergulhados, promovendo o seu arrefecimento. No final é efetuado a granulação dos compósitos.

O processo de arrefecimento, secagem e corte encontram-se ilustrados nas Figura 29 e Figura 30.

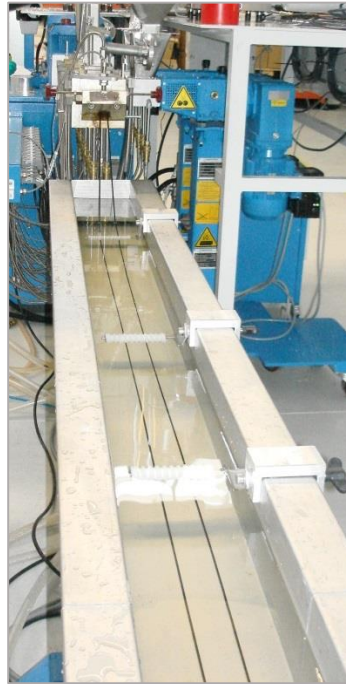


Figura 29. Tina de arrefecimento



Figura 30. Zona de secagem (em primeiro plano) e a granulação a frio (em segundo plano)

No caso do compósito PLA + 4% NTC o processo alterou-se ligeiramente. Como já explicado anteriormente, o polímero PLA sofre hidrólise. Por esse motivo, a secagem deste polímero foi realizada sem passagem no banho de água. No entanto, para auxiliar o processo de arrefecimento deste compósito foi acrescentado um secador na linha, projetando ar frio e acelerando o processo de arrefecimento.

3.1.3 Processamento de filamentos nanocompósitos

Os filamentos de compósitos foram produzidos numa extrusora monofuso protótipo acoplada a uma linha de estiramento. Esta extrusora possui um parafuso simples e que apenas realiza a função de fusão, homogeneização e transporte, da tremonha até a fiação onde o polímero será extrudido. O extrudido é estirado por passagem num sistema de estufas e rolos de tração. A incorporação de NTC irá influenciar novamente a extrusão, aumentando a viscosidade do compósito. Por isso é essencial otimizar o perfil de temperaturas e as condições operatórias da extrusora.

O processo é muito utilizado na indústria têxtil para a produção de fibras não-naturais. Existindo vários tipos de extrusão utilizado na indústria têxtil, este método é conhecido como a fiação por via fundida.

No fluxograma apresentado na Figura 31, está resumida a disposição das etapas que a matéria-prima (neste caso, *pellets*) irá sofrer até originar um monofilamento.

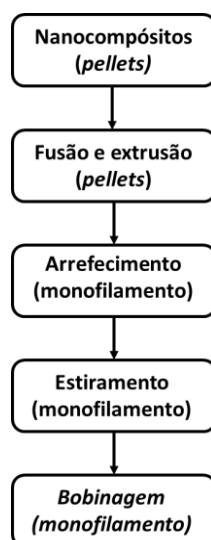


Figura 31. Fluxograma da produção de monofilamento

O monofilamento foi produzido com o compósito usando uma linha de extrusão protótipo que consiste numa extrusora Periplast (Portugal) de parafuso simples e acoplada ao restante equipamento: tanque de arrefecimento, primeiro conjunto de rolos de tração, a estufa (zona de amolecimento e orientação do monofilamento) segundo conjunto de rolos de tração (zona para realizar o estiramento dos monofilamentos com estiramento desejado) e bobinadoras, onde é realizada a recolha do filamento.

A temperatura da estufa foi otimizada e mantida fixa. A razão de estiramento define-se pelo valor da razão entre as velocidades de “entrada” e “saída” do filamento na estufa, que levam ao estiramento. A razão de estiramento pode ser obtida recorrendo-se da equação (1):

$$R_e = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Equação (1)}$$

A razão de estiramento R_e dada pela equação (1) foi variada de modo a estudar a influencia deste parâmetro nas propriedades dos monofilamentos.

O processo pode ser dividido em várias etapas.

- Secagem prévia do material: os materiais necessitam secagem antes de ser extrudidos. A humidade residual antes do processo pode ser prejudicial e levar a degradação do polímero, ou originar a formação de defeitos por evaporação da água com o aquecimento.
- Extrusão do polímero: nesta fase do processo dá-se a fusão do material na extrusora Periplast, onde se controlam 4 zonas de aquecimento (incluindo a fieira). No final da extrusora encontra-se a fieira. Esta fieira tem uma cabeça onde se encontram os orifícios de saída, neste caso constituída por 2 orifícios de 2 mm de diâmetro circular.

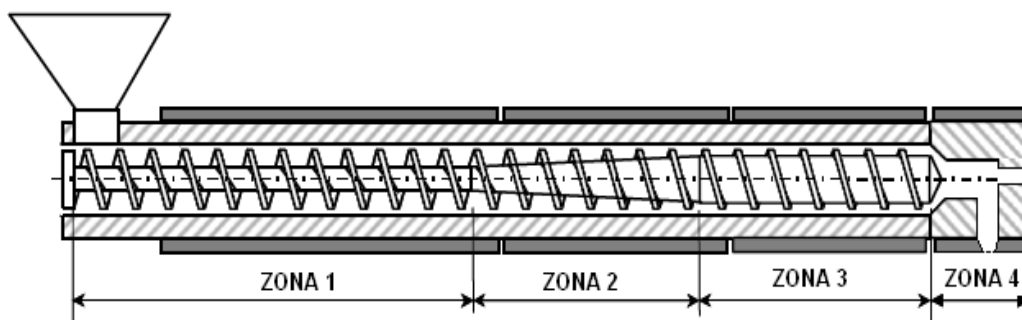


Figura 32. Vista em corte de uma extrusora tipo Periplast

- Banho de arrefecimento: Nesta fase o material que sai da fieira é arrefecido. O fluxo da corrente de água deverá ser mantido, para permitir um arrefecimento constante do extrudido. A única variável nesta fase será o controlo do fluxo de água. À saída da fieira o compósito pode atingir temperaturas na ordem dos 200 °C. A água terá uma temperatura de entrada no sistema de 12-16 °C. Assim a transferência de calor que existe entre o extrudido e a água é considerável e deverá ser suficiente para arrefecer o polímero.

- **Linha de estiramento:** Nesta etapa do processo efetua-se o estiramento do filamento, com redução do seu diâmetro e reorientação macromolecular nas cadeias do polímero. O processo de estiramento é mecânico e próprio de fiação por via fundida. O esquema apresentado na Figura 33 mostra que é constituído por dois conjuntos de rolos de tração e uma estufa, dispostos em linha. A função dos rolos é manter o filamento produzido a velocidade constante, de forma continuada ao longo do processo de extrusão. Como a monitorização das velocidades dos conjuntos de rolos é independente pode-se variar estas velocidades de modo que a velocidade do segundo conjunto de rolos seja superior à do primeiro conjunto, a montante. Isto gera uma tensão sobre o filamento, levando a que seja estirado entre os rolos. Entre os 2 conjuntos de rolos existe ainda uma estufa que irá aquecer o filamento para temperaturas que deverão ser superiores à transição vítrea do polímero. Assim, induz-se o estiramento e orientação molecular do monofilamento compósito.

- **Bobinagem:** É a etapa de recolha do monofilamento que é acondicionado em bobines. É possível regular tensões de enrolamento da bobines.

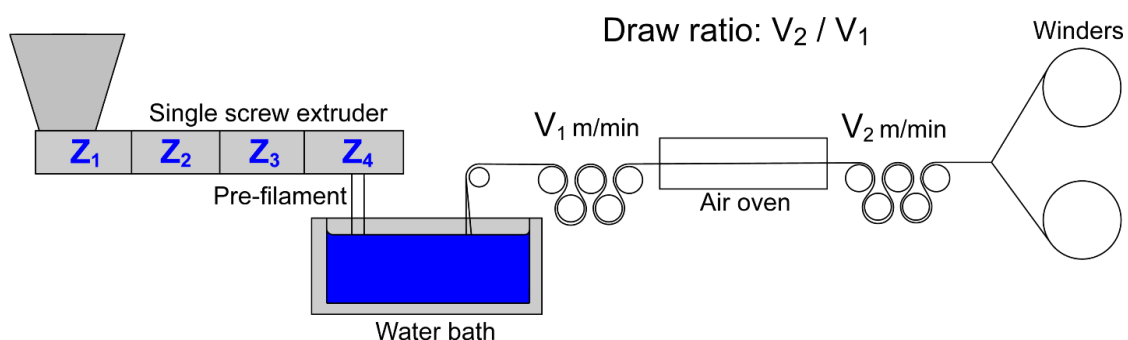


Figura 33. Representação esquemática de uma linha de extrusão para produção de monofilamento

Condições de produção de monofilamento de poliácido láctico / nanotubos de carbono

As matérias-primas necessitam de uma secagem antes de ser processadas. Assim, o compósito foi seco à temperatura de 80 °C durante 12 horas. Neste compósito é importante realizar uma secagem eficiente devido à facilidade de hidrólise do PLA. O perfil de temperaturas da extrusora, como indicado na Figura 33, foi dividido em 4 zonas, Z1, Z2, Z3 e Z4. A temperatura dessas zonas pode ser verificada na Tabela 19. A velocidade do parafuso da extrusora assim como a pressão são as variáveis que foram registradas dada a importância que elas têm no desenrolar do processo.

Tabela 19. Parâmetros da extrusora com compósito PLA + 4% NTC

Temperaturas / Zonas (°C)				Velocidade de rotação parafuso (rpm)	Pressão (MPa)	Débito (g/h)
Z1	Z2	Z3	Z4	8.8	6.5	961
180	185	190	205			

Na fase seguinte de estiramento, foram ajustadas as velocidades dos rolos de tração até otimizar o processo. Foram obtidos monofilamentos com razão de estiramento de 1,3 como podemos ver na Tabela 21. A temperatura da estufa, na Tabela 20, também foi ajustada de modo a obter as melhores propriedades do monofilamento.

Tabela 20. Parâmetros gerais da linha de extrusão do PLA + 4% NTC

Consumo (A)	Sincronização rolos (%)	Temperatura estufa (°C)
2,2	100	65

Tabela 21. Razões de estiramento obtidas PLA + 4% NTC

Velocidade de 1º rolos (rpm)	Velocidade de 2º rolos (rpm)	Razão estiramento (V_2/V_1)
9,0	12	1,3

Condições de produção de polipropileno / policaprolactona / nanotubos de carbono

O material foi seco à temperatura de 55 °C durante 12 horas. Esta temperatura de secagem mais baixa é devido a baixa temperatura de fusão da policaprolactona. O perfil de temperaturas da extrusora, como indicado na figura 40, foi estabelecido em 4 zonas, Z1, Z2, Z3 e Z4. A temperatura dessas zonas pode ser verificada na tabela 22.

Tabela 22. Parâmetros da extrusora com compósito (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

Temperaturas / Zonas (°C)				Velocidade de rotação parafuso (rpm)	Pressão (MPa)	Débito (g/h)
Z1	Z2	Z3	Z4	9,3	1,9	837
175	185	195	197			

Na fase seguinte de estiramento, foram ajustadas as velocidades dos rolos de tração até ajustar o processo. Foram obtidos monofilamentos com razão de estiramento de 1,2 e 4, como podemos ver na tabela 24. A temperatura da estufa, na tabela 23, também foi ajustada de modo a obter as melhores propriedades do monofilamento.

Tabela 23. Parâmetros gerais da linha de extrusão do (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

Consumo (A)	Sincronização rolos (%)	Temperatura estufa (°C)
2,2	100	154

Tabela 24. Razões de estiramento obtidas (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

Velocidade de 1º rolos (rpm)	Velocidade de 2º rolos (rpm)	Razão estiramento (V_2/V_1)
8,7	10,4	1,2
8,7	34,8	4

Condições de produção de monofilamento poliuretano termoplástico / nanotubos de carbono

O material foi seco à temperatura de 80 °C durante 12 horas. As 4 zonas diferenciadas da extrusora podem ser observados na Tabela 25. O perfil de temperaturas da extrusora, como indicado na figura 40, foi dividido em 4 zonas, Z1, Z2, Z3 e Z4. A temperatura de cada uma dessas zonas pode ser verificada na Tabela 25.

Tabela 25. Parâmetros da extrusora com compósito TPU + 4% NTC

Temperaturas / Zonas (°C)				Velocidade de rotação parafuso (rpm)	Pressão (MPa)	Débito (g/h)
Z1	Z2	Z3	Z4	6,6	2,2	751
205	210	215	210			

Na fase seguinte de estiramento, foram ajustadas as velocidades dos rolos de tração até ajustar o processo. Foram obtidos monofilamentos com razão de estiramento de 1,2; 2,6 e 4, como podemos ver na Tabela 27. A temperatura da estufa, na Tabela 26, também foi ajustada de modo a obter as melhores propriedades do monofilamento.

Tabela 26. Parâmetros gerais da linha de extrusão do TPU + 4% NTC

Consumo (A)	Sincronização rolos (%)	Temperatura estufa (°C)
2,4	100	50

Tabela 27. Razões de estiramento obtidas PLA + 4% NTC

Velocidade rolo 1 (rpm)	Velocidade rolo 2 (rpm)	Razão estiramento (V_2/V_1)
6,0	7,2	1,2
6,0	15	2,6
6,0	24	4

Como forma de resumir esta etapa apresenta-se a Tabela 28 com os valores mais significativos do processo para produção dos 3 monofilamentos.

Tabela 28. Condições de processamento dos monofilamentos

Composição	Perfil de temperaturas (°C)	Temperatura do estufa (°C)	Razões de estiramento estáveis (V₂/V₁)
PLA + 4% NTC	180/185/190/205 (feira)	65	1.3
TPU + 4% NTC	205/210/215/210 (feira)	50	1.2; 2.6; 4.0
(PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	175/185/195/197 (feira)	120	1.2; 4.0

3.2 Caracterização dos monofilamentos

3.2.1 Determinação da massa linear de filamentos

Massa linear é por definição a massa por unidade de comprimento de um fio expressa em *tex* ou seus múltiplos [172]. Pode ser calculado usando a seguinte equação 2:

$$\frac{\text{Massa (gr)}}{\text{Comprimento (Km)}} = \text{Massa Linear (tex)} \quad \text{Equação (2)}$$

A massa linear depende da matéria-prima utilizada, variando com a densidade do material e condições de estiramento, principalmente.

Numa amostragem convencional para a determinação da massa linear, esta deve ser feita obedecendo à norma NP 1876:1982. De acordo com esta norma o número de provetes a formar é igual a 20 e o ensaio deverá ser realizado para meadas de 100 m. Devido às limitações dos nossos filamentos (não se trata de filamentos têxteis mas sim de monofilamentos de diâmetro superior) reduziu-se o comprimento das amostras para 50 cm. Para validar os resultados estatisticamente aumentou-se o número de ensaios passando de 20 amostras para 50 amostras.

3.2.2 Caracterização dimensional dos filamentos

A determinação da morfologia dos monofilamentos, como o seu secção transversal, perímetro ou áreas, são medidas necessárias para a caracterização da regularidade dos filamentos, assim como para a caracterização das propriedades mecânicas em tração [173, 174].

Durante este ensaio utilizou-se um microscópio acoplado a uma câmara fotográfica. Obteve-se a forma da secção dos monofilamentos de modo a caracterizá-los como circulares ou

elípticos. Fotografaram-se 10 seções transversais para cada amostra, que foram cortadas num micrótomo e observadas ao microscópio. De seguida, através de programa informático, mediu-se o diâmetro em duas direções ortogonais. Os monofilamentos foram todos considerados com secção transversal elíptica. Como a secção dos monofilamentos não é perfeitamente circular, foi calculada a área da secção transversal com ajuda do programa. No exemplo que se segue (monofilamento (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]) é apresentado o funcionamento do programa e do respectivo cálculo de secção transversal.

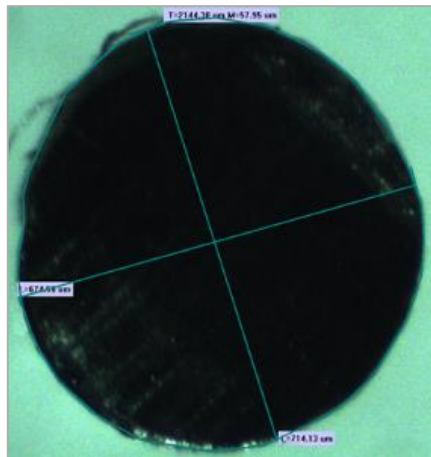


Figura 34. Exemplo da determinação da área transversal do filamento

3.2.3 Ensaios de tração

Antes da realização do ensaio de tração os monofilamentos foram estabilizados a uma temperatura controlada de 23 °C pelo menos durante 48 horas. Os ensaios de tração foram realizados na máquina de ensaios universal *Instron 4505*. Foram testados 6 filamentos para cada tipo de amostra, cuja espessura foi medida individualmente, e cujo comprimento foi de cerca de 15 cm. Estes foram colocados na máquina com a distância entre as amarras de 10 cm e submetidos a uma deformação a velocidade constante até à sua rotura. O ensaio foi realizado a uma velocidade de ensaio de 50 mm/minuto. Foram realizados 6 ensaios para cada tipo de monofilamento. No final do ensaio foi possível obter as curvas de variação da tensão com a deformação aplicada [173, 174].

3.2.4 Propriedades elétricas dos monofilamentos: determinação da resistividade elétrica

Existem vários métodos experimentais usados para a sua determinação. Neste trabalho foi utilizado o método conhecido como de “duas pontas”. Este método consiste em colocar

elétrodos sobre o filamento a uma distância pré-definida, fazer a medição direta da resistividade elétrica, por medição da intensidade da corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de uma diferença de potencial aplicada, e repetindo esta medição numa gama de diferenças de potencial. O aparelho utilizado na medição das propriedades elétricas foi um multímetro “Precision Multimeter” 8864 6-½ Digit. Em cada ensaio foram realizadas medições sobre no mínimo 3 provetes.

Neste trabalho foi aplicado uma diferença de potencial nos elétrodos aplicados no filamento. Através do *software* definiu-se o intervalo de voltagem a aplicar à amostra (-10 V a 10 V). Obtida a curva I Vs. V, foi possível calcular a resistividade elétrica, dos filamentos, pelo declive da reta obtida para essas curvas. Mediu-se a resistência da amostra e, pela equação (3) foi calculada a resistividade dos filamentos [175-177]. A resistividade do material é dada pela por:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo R a resistência da amostra, l a distância entre os elétrodos e A, a área da secção transversal entre os elétrodos.

3.3 Processamento de Têxteis com monofilamentos nanocompósitos

Após a produção dos monofilamentos com características condutoras, importa transformá-los em sensores têxteis. Neste capítulo, será descrita a sua produção utilizando diferentes tecnologias, de forma a integrar estes filamentos em substratos têxteis com capacidade de medir diversos parâmetros.

As tecnologias testadas foram a tecelagem, a costura e o entrançado.

3.3.1 Tecelagem com monofilamentos

Este trabalho experimental foi realizado em dois ambientes diferentes. Numa primeira etapa, utilizou-se um tear disponível no Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho (DET). Numa segunda etapa, foi disponibilizado um tear pela empresa Somelos Tecidos S.A. onde se realizaram os restantes ensaios. As teias utilizadas nos dois teares eram de composição diferente.



Figura 35. Tear Dornier Typ HTVS 6/S (DET)

Tear

Os dois teares utilizados, no DET e na Somelos Tecidos S.A., eram equipamentos industriais, pelo que apresentavam algumas limitações em termos de flexibilidade.

Os dois teares de tecido utilizados foram fabricados pela Dornier®. O tear disponibilizado pela Somelos Tecidos S.A. permite a produção de tecidos com largura de pente 105 cm (com a contração dos fios, o tecido final será alguns centímetros inferior variando com as propriedades do tecidos em causa). Devido a largura do pente, este tear é considerado industrialmente como um tear de pequenas dimensões, sendo ideal para produções pequenas.



Figura 36. Dornier Typ HTVS 4 (Somelos, SA)

Tabela 29- Especificações dos dois teares utilizados

Designação comercial	Dornier Typ HTVS 4	Dornier Typ HTVS 6/S
Local	Somelos, SA Tecidos	DET - Uminho
Número de liços	6	4
Largura de pente	105 cm	150 cm
Densidade da teia (/ cm)	60	24
Número de fios por pua	2	2
Velocidade de rotação	600 Rpm.	600 Rpm.
Densidade dos fios de trama(/cm)	24 Fios	32 Fios <i>Bekinox</i>
Movimento do batente	Automático	Automático
Tipo de inserção de trama	2 Pinças rígidas com passagem ao centro	2 Pinças rígidas com passagem ao centro
Outras características	- Controlo automático da tensão de alimentação; - Tear maquineta	- Controlo automático da tensão de alimentação; - Tear maquineta

A inserção de trama foi realizada com duas pinças rígidas, sendo a transferência de trama efetuada ao meio do pente. Esta operação apresentou algumas dificuldades, dada a falta de atrito da superfície dos monofilamentos, não se conseguindo em algumas passagens realizar uma transferência da trama completa.

A inserção do monofilamento obtido a partir de PLA + 4% NTC e (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] apresentou algumas dificuldades, pelo que tiveram que ser efetuadas adaptações

relativamente ao processo normal. Este tear está preparado para trabalhar com fios convencionais e apresenta alguma versatilidade no uso de fios diferentes, no entanto os monofilamentos obtidos possuíam características que não permitiam uma alimentação automática. Para se conseguir fabricar o tecido, foi necessário contornar a zona de pré tensões da trama, realizando-se a inserção de trama à velocidade mais baixa possível.

A inserção do fio de trama (no caso o monofilamento) foi realizada de forma automática, sendo a passagem entre pinças também automática, mas com uma velocidade muito reduzida. Normalmente estas unidades industriais têm uma elevada velocidade de produção, no entanto, dadas as características mecânicas dos monofilamentos serem inadequadas para conseguir produzir a tal velocidade, utilizou-se uma velocidade reduzida (manual) que permitia controlar e coordenar melhor o processo. Esta velocidade é normalmente utilizada para verificar se a inserção acontece como pretendido. Nas tentativas realizadas à velocidade de produção, verificou-se que os defeitos aconteciam na passagem de trama que é efetuada pelas pinças de forma autónoma.



Figura 37. Defeitos resultantes da falha de passagem de trama entre as pinças

Teia

Considerando as características do monofilamento, foi considerado não ser adequado trabalhar com uma teia constituída por monofilamentos pois:

- É necessário realizar uma preparação prévia (urdissagem);
- É necessária uma grande quantidade de fio para realizar tal operação. Os fios de

teia utilizados foram fios de algodão utilizados em camisaria.

Durante a primeira fase de ensaios verificou-se que as características dos fios utilizados na teia disponível no DET seriam pouco adequadas para acomodar os monofilamentos. No entanto, procedeu-se à sua caracterização para estudar a influência na condutividade do tecido final.

A

Tabela 30 apresenta as principais características das teias utilizadas:

Tabela 30. Especificações das teias utilizadas

Origem da teia	DET- UMinho	Somelos Tecidos SA
Matéria-prima	Multifilamento de PES de Alta tenacidade	Fio de algodão 100%
Massa linear	110 Tex	11,8 tex
Número de Cabos	1	1

3.3.2 Estudo do debuxo

O debuxo é uma representação do método de entrelaçamento entre fios de teia com trama, sendo uma característica fundamental de um tecido, que determina o seu desempenho, conjugado com outros fatores, como a elasticidade e o atrito dos fios, entre outras. Os debuxos mais importantes e mais frequentemente utilizados são o tafetá, a sarja ou o cetim, existindo variações destes debuxos e ainda derivados ou compostos.

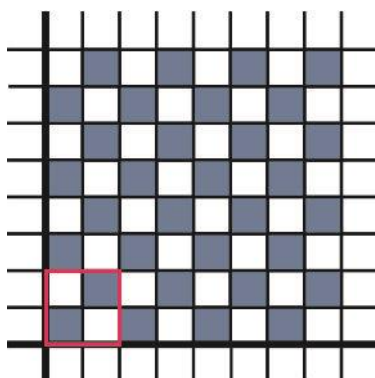


Figura 38. Debuxo do tafetá

O ligamento tafetá (Figura 38) é o mais simples dos ligamentos e é também o que possibilita maior concentração de teia e trama. É o ligamento mais versátil e usado nas mais diversas aplicações desde vestuário até aplicações técnicas.



Figura 39. Tecido com Tafetá e 8 passagens/cm

O ligamento sarja (Figura 40) é mais complexo do que o tafetá mas menos complexo do que o cetim. A estrutura é sempre desequilibrada. Apresenta menos firmeza que o tafetá.

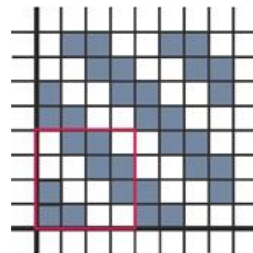


Figura 40. Debuxo da Sarja 2/2

Os tecidos em ligamento sarja são principalmente usados em vestuário, em particular em roupas profissionais. É utilizada na produção de ganga. É também frequentemente usada em tecidos industriais, principalmente como base para laminados.



Figura 41. Tecido obtido com monofilamento (sarja invertida) com 13 passagens / cm

O cetim é o mais complexo dos debuxos simples, Figura 42. A contração média desta estrutura é inferior ao tafetá ou a sarja. O cetim é também uma estrutura desequilibrada.

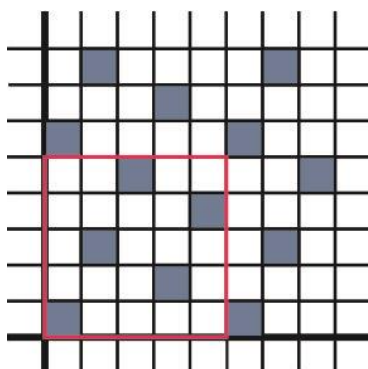


Figura 42. Debuxo do Cetim 5

Apresenta normalmente menos firmeza e possibilita ao tecido mais brilho na direção dos fios flutuantes. Geralmente apresenta também melhor *drappé*.

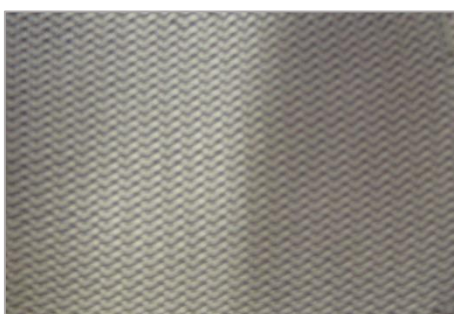


Figura 43. Tecido com falso cetim com 14 passagens / cm

Realizou-se um estudo comparativo dos vários debuxos, de forma a analisar a sua influência na condutividade dos diferentes tecidos resultantes. Com alguns debuxos, como o tafetá 1x1, observou-se que depois de construído o tecido os monofilamentos se encontravam demasiado entrosados na teia, provocando uma contração de trama (vulgo ondulação da trama) e ainda um recobrimento excessivo da trama (onde se encontram os monofilamentos) pela teia no direito do tecido. No entanto, estas duas desvantagens são contrabalançadas pela excelente coesão da estrutura.

Observou-se ainda que quanto maior é a contextura dos tecidos, ou seja o número de cruzamentos entre trama e teia, maior é o desgaste mecânico que o filamento sofre durante o processo de construção do tecido. Este facto é importante, pois em estudo paralelo, foi avaliada e verificada a influência do processo de tecelagem na condutividade do filamento.

Projetou-se então um tecido onde o direito do tecido apresentasse os fios de teia e no avesso os fios de trama (ou o equivalente inverso) construindo um tecido com duas faces distintas, nomeadamente em sarja ou cetim.

A escolha recaiu sobre o cetim devido à contextura da sarja à trama ser mais elevada comparativamente ao cetim, o que se torna num fator desfavorável como já explicado anteriormente, pois os fios de trama de sarja sofreram uma maior ondulação.

Como desvantagem verificou-se que a coesão estrutural da amostra de cetim é inferior à amostra da sarja.

Estudo da influência do debuxo na condutividade elétrica

Foi analisada a condutividade em função do debuxo utilizado. Foram produzidos os diferentes debuxos de tafetá, sarja e cetim, todos eles com fio *Bekinox 50/2*. Foi medida a condutividade dos diferentes tecidos realizados com o fio *Bekinox 50/2*, sempre introduzindo na trama. Baseado na norma ASTM D257, foi utilizado o equipamento Picoamperímetro *Keithley Model 6487* acoplado com o *Model 8009: Resistivity test fixture* da *Keithley*. O ensaio foi repetido 10 vezes para cada debuxo. Foi utilizado o mesmo método de análise de condutividade elétrica medindo a resistividade superficial. Depois de analisados os resultados, obteve-se o seguinte gráfico:

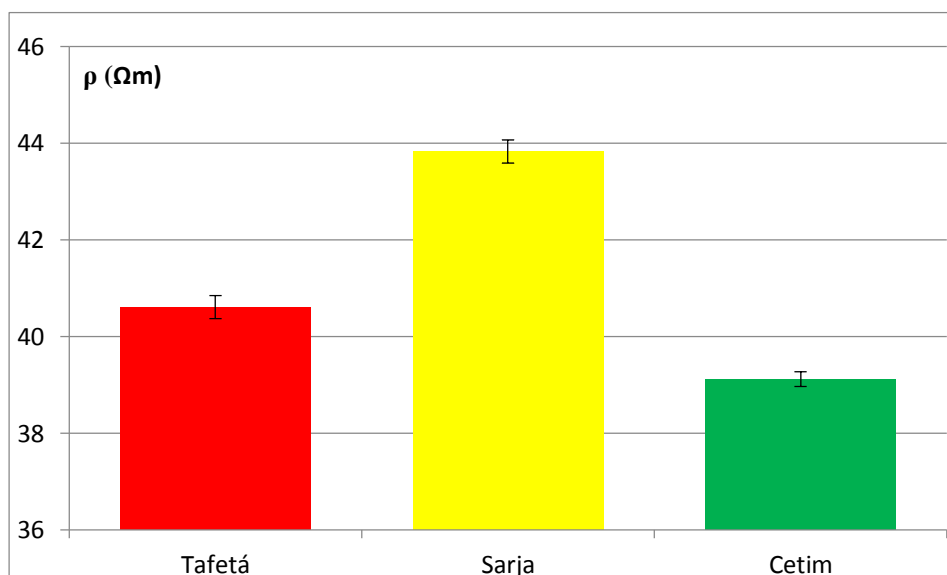


Figura 44. Determinação da influência do debuxo na resistividade elétrica dos tecidos

Tabela 31. Resistividade elétrica em função do debuxo

Tipo de ligamento	Resistividade (Ω m)		
	Tafetá	Sarja	Cetim
1	40,528	44,056	38,900
2	41,020	43,728	39,236
3	40,200	43,892	39,236
4	40,528	43,400	39,320
5	40,692	44,056	39,068
6	40,692	44,056	39,152
7	40,856	43,728	38,984
8	40,528	43,728	38,984
9	40,692	44,056	39,320
10	40,364	43,564	38,984
Resistividade Média	40,610	43,826	39,118
Desvio Padrão	0,23513	0,23449	0,15438

Da análise direta deste factos é então possível afirmar que:

- Debuxo tem influência na condutividade elétrica dos tecidos.
- Debuxo que apresenta maior condutividade é o cetim, sendo que a maior resistividade é medida na sarja.

3.3.3 Debuxo utilizado

Podem existir 2 tipos de cetim:

- Cetins por teia (debuxos pesados) que apresentam no direito do tecido uma maior percentagem de teia;
- Cetins por trama (debuxos leves) apresentam no direito do tecido uma maior percentagem de trama.

O cetim é usado quando se pretende valorizar a teia em relação à trama ou vice-versa. Na indústria convencional, o cetim é utilizado para produzir artigos onde se pretende valorizar as fibras de maior valor, usando-se uma melhor matéria-prima na teia ou na trama.

No caso do estudo apresentado e devido a limitações do tear, foi escolhido um cetim irregular. Na construção destes cetins, que pode existir por teia ou trama, a única regra que não pode ser evitada é que não pode existir um avanço de +1 ou -1. Na prática, esta regra impede que na esquematização da estrutura (debuxo) possa aparecer o cruzamento do fio de teia com o fio

de trama e o cruzamento seguinte seja o 2º fio de teia com o fio de trama. Esta limitação é a que permite obter um menor número de cruzamentos.

A conceção deste tecido foi pensada de forma a promover grandes quantidades de trama no direito do tecido e que o fio de trama tivesse o menor número de cruzamentos, pois verificou-se que o filamento sofre perda de condutividade elétrica depois de ser submetido ao processo de tecelagem. O tecido apresentado poderá ser classificado como cetim irregular retangular com 2 avanços.

Depois da fase de teste e escolhido o debuxo de cetim, realizou-se a produção de tecido com os monofilamentos.

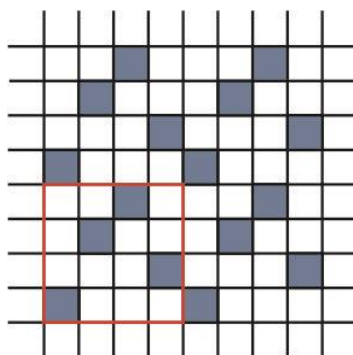


Figura 45. Falso cetim de 4.

Tabela 32. Produtos produzidos na Somelos Tecidos, SA

	Contextura da trama (passagens/cm)
Monofilamento TPU + 4% NTC	8
Monofilamento (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	6
Monofilamento PLA + 4% NTC	6
Multifilamento PCL/LA	3
Fio Bekinox 50/1	12
Fio convencional de camisaria	24

3.3.4 Costura com monofilamentos

Foi estudada a aplicação destes monofilamentos recorrendo à costura. Este ensaio foi feito a uma velocidade reduzida, com os monofilamentos e o fio BK 50/2, utilizados sempre na bobina, uma vez que estes não podiam ser usados na linha da agulha, devido aos efeitos dinâmicos do processo de costura que a linha da agulha é submetida.

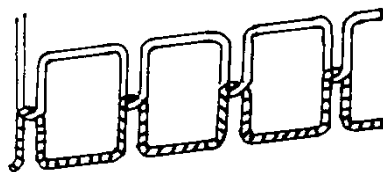


Figura 46. Ponto de costura do tipo 301 [178]

Esta utilização, bem como os bordados, poderá ser proposta para aplicação de sensores com localizações específicas e/ou com funcionalidades específicas, tal como o transporte de energia ou comunicação de dados para além de sensores.

Para se verificar a influência dos monofilamentos durante o processo de costura utilizou-se um sistema para aquisição e análise dos ensaios realizados. O sistema é composto por 1 conjunto de dispositivos de aquisição de dados como sensores extensómetros, sensores piezoelétricos, *encoders* e LVDT (*linear variable differential transformer*).



Figura 47. Costura realizada com TPU + 4% NTC (Ponto 301)



Figura 48. Costura de recobrimento com monofilamento de TPU + 4% NTC

Tabela 33. Valores de resistividade do monofilamento depois de inserido na costura

Filamento Ø, L (mm; m)	Resistência (MΩ)	Resistividade (Ω.m)
(0,56;0,065)	867	$3,32 \times 10^3$

3.3.5 Bordados com monofilamentos

Produziram-se bordados também utilizando os monofilamentos compósitos poliméricos condutores. A introdução dos filamentos em bordados é um processo semelhante ao relatado anteriormente, pois pode considerar-se que as máquinas de bordar são máquinas de costuras que estão comandadas por um sistema computacional. A aplicação deste tipo de estrutura têxtil poderá ser a indicada para sensores localizados, por exemplo na aplicação de sensores para detecção de humidade em roupa técnicas. A transpiração no corpo humano não se realiza de forma homogênea pelo corpo, por isso será talvez benéfico aplicar estes tipos de sensores em situações localizadas onde a transpiração aconteça primeiro. Apresentamos de seguida alguns exemplos de bordados realizados com monofilamento. Normalmente e devido ao método de produção e do equipamento, o monofilamento é muito mais facilmente introduzido no avesso do bordado.

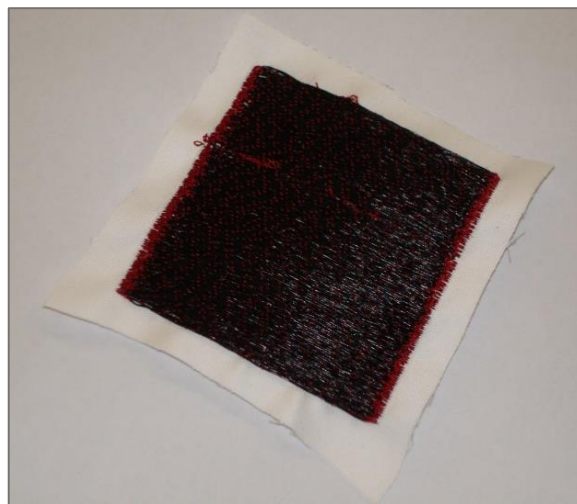


Figura 49. Bordado produzido com monofilamento PLA + 4% NTC densidade de 7 fio/cm

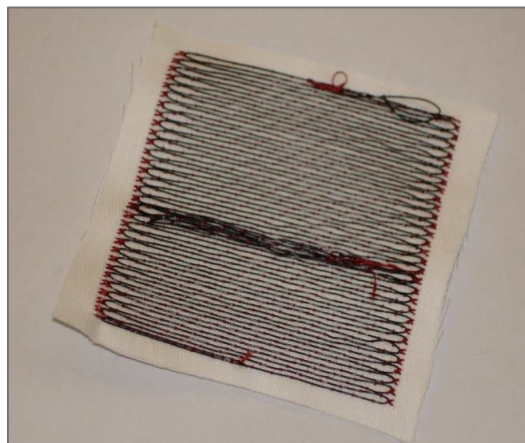


Figura 50. Bordado produzido com monofilamento PLA + 4% NTC densidade de 1,8 fio/cm

Foi realizada ainda uma análise da condutividade elétrica destes bordados com monofilamentos. A análise dos valores de condutividade elétrica deste bordado não é comparável com outros resultados uma vez que estes valores foram obtidos por métodos diferentes, utilizando também equipamentos diferentes.

3.3.6 Entrançamento com monofilamentos

O entrançamento é a formação de estruturas como cordas, com três ou mais fios, resultando no entrelaçamento entre os fios com determinado ângulo no eixo da entrançadeira. Tradicionalmente, o entrançamento é usado para produzir estruturas têxteis tais como cordões para sapatos ou cordas.

Como em diversas tecnologias têxteis, este equipamento exige que se realize uma preparação prévia bobinando o filamento, permitindo dar a tensão necessária para a sua utilização na entrançadeira.

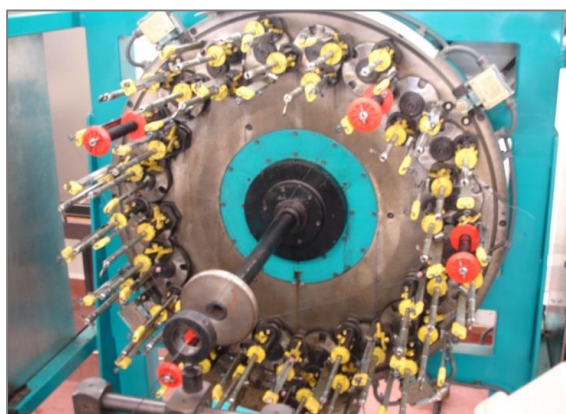


Figura 51. Entrançadora horizontal (DET)

O processo de preparação para a entrançadeira apresentou algumas limitações. Devido às propriedades dos filamentos, apenas foi possível processar o monofilamento com TPU + 4% NTC. Os restantes dois filamentos não apresentaram propriedades mecânicas para ser inseridos na fase de bobinagem.



Figura 52. Entrançado produzido com TPU + 4% NTC

O entrançado que se apresenta na imagem foi o resultante deste processo com o monofilamento TPU + 4% NTC. Foi realizado neste entrançado um ensaio de condutividade. O resultado do mesmo mostrou que o filamento perdeu completamente a condutividade.

Tabela 34. Valores de resistividade do monofilamento depois de inserido no entrançado

Filamento Ø, L (mm; m)	Resistência (GΩ)	Resistividade (Ω.m)
(1,52; 0,065)	27	3,01x10 ⁶

Mais uma vez atribuímos este fenómeno às forças mecânicas demasiadas elevadas induzidas pela entrançadeira.

3.3.7 Produção de protótipo

Com a finalidade de testar diferentes monofilamentos condutores, nomeadamente com PLA + 4% NTC e TPU + 4% NTC, foi fabricado um protótipo que contém diferentes sensores que reagem a diversos estímulos. Foi decidido construir um demonstrador de funcionalidade, com sensibilidade a tração e a presença de líquidos, tendo-se utilizado a costura e o bordado. Neste caso específico foram introduzidos dois tipos de filamentos compósitos poliméricos com nanotubos na sua constituição: um monofilamento com PLA + 4% NTC e outro monofilamento com TPU + 4% NTC na sua constituição. A escolha dos compósitos poliméricos recaiu nas funcionalidades destes como sensores. Dada a finalidade atribuída ao compósito de PLA + 4% NTC, a sua sensibilidade a

água, foi decidido posicionar este na axila e também na nuca, sendo o local onde primeiramente será detetada humidade ou suor tal como é possível observar na Figura 53 e Figura 54.

O compósito baseado em TPU + 4% NTC teve uma aplicação diferente. Este compósito permite ao filamento reagir a estímulos mecânicos uma vez que tem na sua constituição um elastómero com propriedades condutoras elétricas, induzidas pelos nanotubos. Foram utilizados fitas de malha (coloretos) para fixar os filamentos à peça sem que exista degradação dos monofilamentos. Uma vez que é conhecida a sua sensibilidade ao estiramento, foram aplicados de punho a punho, como exemplificado nas figuras.

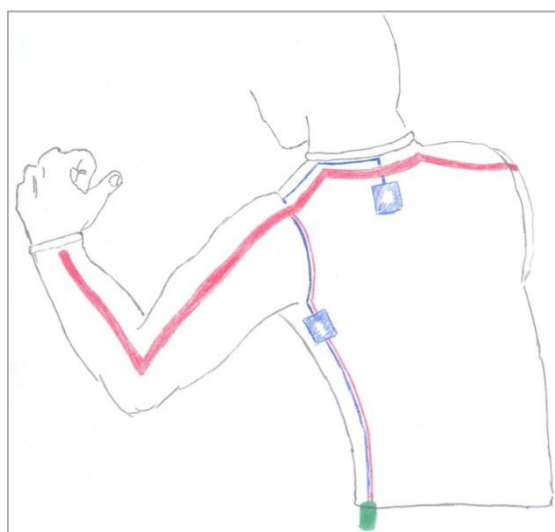


Figura 53. Esquema do protótipo

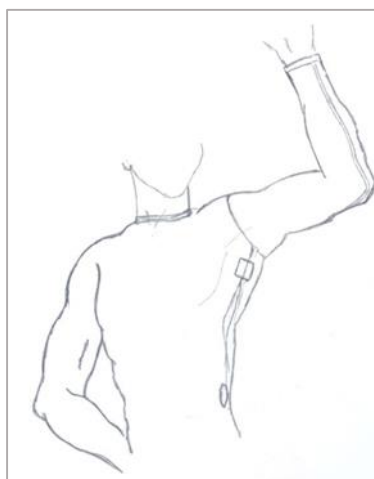


Figura 54. Esquema de pormenor do protótipo

Na Figura 55 e na Figura 56 é possível ver o exterior e o interior do protótipo. Neste protótipo, a utilização de coloretos com cores diferentes teve o propósito de melhor mostrar onde se utilizam os dois diferentes sistemas/sensores. Nas imagens, o sistema com colorete azul corresponde ao compósito TPU + 4% NTC (sensibilidade à tração) e o sistema a amarelo contem compósito PLA + 4% NTC (responsável pela sensibilidade a humidade). Além desses, o sistema representado a vermelho é responsável por comunicação e alimentação dos outros dois sistemas.



Figura 55. Averso do protótipo/camisola



Figura 56. Direito do protótipo/camisola

3.4 Detecção do comportamento sensorial

3.4.1 Definição da variável Amplitude relativa da resistividade

Após obter os valores de resistividade, o tratamento de resultados foi analisado recorrendo à variação de resistividade elétrica. A variação da resistência elétrica foi convertida numa variável que permita comparar mais facilmente diferentes ensaios. Para facilitar a comparação entre amostras, a resistência inicial R_{ini} no início da experiência e a resistividade R no momento t foram tomadas em consideração. Essa nova variável foi apelidada de amplitude relativa da resistividade e é obtida através da seguinte equação 4:

$$A_r = \frac{R_t - R_{ini}}{R_{ini}} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde A_r representa a amplitude relativa da resistividade (medida que determina o comportamento sensível), R_{ini} corresponde à resistência inicial do sensor e R_t a resistência em função de determinado momento da exposição ao estímulo. Esta equação facilita a determinação da capacidade sensorial e é um método recorrentemente utilizado nas pesquisas que abordam este tema.

3.4.2 Utilização da câmara de ensaios climáticos Fitoclima 150 EDTU

Foi utilizada uma câmara de ensaios climáticos Fitoclima 150 EDTU da *Aralab*. Este equipamento permite simular um ambiente de forma artificial e acelerada com controlo das condições ambientais tais como a temperatura e/ou humidade relativa. Será depois monitorizado o comportamento das características elétricas dos sensores através de um sistema de registo de dados (picoamperímetro + computador).

A variação da condutividade elétrica foi registada com o picoamperímetro *Keithley 6487 picoammeter/ voltage source*. O provete encontrava-se ligado ao aparelho e a um segundo computador que fez o registo das variáveis e da resistência elétrica R .

3.4.3 Determinação do comportamento sensorial à humidade

Utilizando uma câmara de ensaios climáticos foi analisada a variação das propriedades elétricas do monofilamento em função das variações das condições ambientais.

Durante este teste, a temperatura manteve-se aproximadamente constante enquanto a humidade relativa diminuiu de 98% até 30%. A realização dos ensaios teve como objetivo a realização de etapas onde, na 1ª etapa, o provete sofria uma redução de 98% para 90% permanecendo depois durante 10 minutos com humidade relativa de 90%, procedendo de igual modo para outro ciclo de 90% até 80%, repetindo-se até chegar a cerca de 30% de humidade relativa. A variação da condutividade elétrica foi registada com o picoamperímetro. O provete que se encontrava no centro da câmara de ensaios climáticos encontrava-se ligado ao aparelho e a um computador que fez o registo da resistência elétrica (R). No caso da medição do comportamento sensorial a humidade, o registo de resistência foi realizado aproximadamente a cada variação de 1% de humidade relativa (Hr). Durante este teste foram realizados 10 ensaios.

Os provetes foram preparados de modo a que a distância entre os pontos de ligação ao picoamperímetro fosse mantida em torno de 65 mm. Esta foi a distância a que foram realizados os ensaios de medição de condutividade elétrica em monofilamento.

3.4.4 Determinação do comportamento sensorial à temperatura

A sensibilidade à temperatura dos monofilamentos foi testada na mesma câmara de ensaios climáticos variando desta vez a temperatura. A gama de deteção de temperatura para os monofilamentos de (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] foi definida em estudo prévio e o limite superior do intervalo escolhido é muito próximo da temperatura de fusão de PCL cerca de 60 °C. Os resultados foram obtidos para 10 ensaios conduzidos, de forma a estudar a reprodutibilidade da resposta do filamento.

3.4.5 Determinação do comportamento sensorial ao alongamento

A realização do ensaio necessitou da utilização dum dinamómetro. Este equipamento, apesar de efetuar diversas funcionalidades, apenas produziu o alongamento do tecido preparado, medindo-o. Foram realizados um total de 10 ensaios.

3.4.6 Determinação do efeito de tecelagem na determinação do comportamento sensorial

Verificou-se que o monofilamento tem uma perda considerável de condutividade atribuída provavelmente ao processo de fabricação de tecidos. Este valor é demasiado significativo para poder ser desprezado.

De modo geral, foi verificado que, transversalmente a todos os compósitos, todos os monofilamentos mostravam uma diminuição da condutividade elétrica, sendo provável que esta alteração da propriedade elétrica acabe por se refletir no comportamento sensorial do sensor. De modo a quantificar esta perda de condutividade, foi idealizado um teste que permitisse medir a influência do processo de tecelagem na sensibilidade dos sensores. Foram ensaiados filamentos antes da tecelagem e filamentos após a tecelagem e comparados os resultados obtidos. Esta metodologia de ensaio foi repetida para todos os monofilamentos baseados em compósito, uma vez que se observou este fenómeno para todos.

Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na preparação de monofilamentos nanocompósitos, caracterização dos monofilamentos, do processamento têxtil dos monofilamentos e da detecção de sensibilidade obtida. Os monofilamentos apresentados neste trabalho foram preparados numa das várias etapas do projeto *INTELTEX* pela UMinho. Recorrendo a decisões do próprio grupo de trabalho do *INTELTEX*, utilizaram-se os monofilamentos com maior viabilidade para o processo de incorporação em têxteis e com maior apetência para mostrar sensibilidade a estímulos. Serão ainda descritas algumas situações problemáticas durante o processo e como foram contornadas essas dificuldades.

4.1 Preparação de monofilamentos nanocompósitos

Os materiais escolhidos para a produção de monofilamentos por extrusão foram, em geral, materiais com índice de fluidez elevado, tipicamente usados em processos de moldação por injeção. Apesar deste problema, foi possível produzir filamentos para todos os polímeros e misturas de polímeros, com NTC. Em alguns casos a matéria-prima foi fornecida na forma de *masterbatch*, ou concentrado. Por exemplo, o processamento de monofilamento a partir de TPU + 4% NTC foi realizado a partir de um compósito com 5% em massa de NTC. Nestes casos, a preparação dos compósitos foi realizada por diluição do *masterbatch* com o polímero puro.

Os ensaios para otimizar as condições de processamento destes compósitos foram sempre realizados com polímero sem NTC. Depois de estabelecidas as condições de processamento com polímero, prepararam-se os nanocompósitos, com o objetivo principal de induzir condutividade elétrica ao material. Esta metodologia de trabalho foi realizada de modo a evitar um desperdício de carga com composições inviáveis, e tendo em conta o fator que a adição de nanopartículas altera a viscosidade do fundido, alterando assim as condições de processamento.

4.1.1 Processamento de compósitos

Todos os monofilamentos apresentam boa capacidade de processamento. Particularmente e como já descrito anteriormente, o PLA + 4% NTC é um material higroscópico. Esta particularidade exige muita atenção na preparação da mistura, uma vez que durante a extrusão, à temperatura de processamento e na presença de humidade, o PLA + 4% NTC hidrolisa, levando à degradação do polímero. Assim:

- Alimentação: Antes da alimentação, para garantir a eliminação de qualquer humidade, o polímero foi mantido durante 12 horas a 80°C (calor seco) para eliminar qualquer humidade residual.
- Arrefecimento do polímero: No arrefecimento do extrudido de PLA + 4% NTC não foi possível utilizar água, devido à hidrólise do polímero. A tina onde existia água foi esvaziada, e o polímero extrudido realizou o mesmo circuito sem água, mas na presença de ventiladores de ar dirigidos para a tina vazia.

O compósito (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] apresentou alguns problemas durante o processamento, em particular devido à diferença entre a temperatura de fusão dos 2 polímeros.

O PP apresenta uma temperatura de fusão de 165 °C e o PCL de 60 °C. Esta diferença (mais de 100°C) é um problema quando se pretende processar os dois polímeros simultaneamente. A dificuldade foi contornada pela determinação de um perfil de temperaturas para o parafuso suficiente para fusão do PP e insuficiente para a degradação do PCL. A determinação do perfil de temperatura foi determinante e teve também em conta que os NTC foram misturados na fase de PCL.

4.2 Caracterização dos monofilamentos

Espera-se que os monofilamentos apresentem alterações das suas propriedades. Por exemplo, Zhang *et al.* (2003) estudaram as variações das propriedades mecânicas de compósitos com poliamida (PA). Verificaram que a PA com 2% de MWNT teve um incremento de 300% comparativamente ao ensaio com PA para o valor do módulo de *Young* [179].

4.2.1 Massa linear

O filamento com menor diâmetro é o TPU + 4% NTC com uma massa linear de 385,8 tex. Os filamentos de PLA + 4% NTC e PP/ (PCL+ 4% NTC) apresentam uma massa linear semelhante mas mais elevada. Todos estes valores são, no entanto, bastantes elevados comparativamente aos utilizados na indústria têxtil. Um filamento de algodão com 50 tex, por exemplo, poderá ser considerado demasiado grosso para determinadas aplicações. A densidade do material é muito elevada e reflete-se no valor de massa linear. Deveremos olhar então para estes valores de massa linear tendo em conta este conceito de densidade do monofilamento.

Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 35.

Tabela 35. Determinação da massa linear dos monofilamentos

	PLA + 4% NTC	(PCL + 4% NTC) PP 50/50	TPU + 4% NTC
Massa linear (Tex)	703,8	681,4	385,8
Desvio Padrão	14,27	27,51	28,26

As diferenças observadas entre os compósitos PLA + 4% NTC e (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] podem ser devidas a vários parâmetros, que podem ter influência tanto nos valores da média com no desvio padrão. Alguns dos parâmetros de influência são discutidos abaixo:

- Fatores de influência relacionados com o processo: O parâmetro débito da extrusora foi ajustado de forma a obter as melhores propriedades para cada monofilamento estudado após o processo se mostrar estabilizado.

- Fatores de influência relacionados com o material: O compósito (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] apresenta maior variação do diâmetro entre todos os compósitos estudados. É provável que este comportamento tenha explicação no fato do compósito ser uma mistura de polímeros com ponto de fusão distintos.

Observaram-se ainda defeitos como apresentados na Figura 57, consequência da provável aglomeração de NTC.

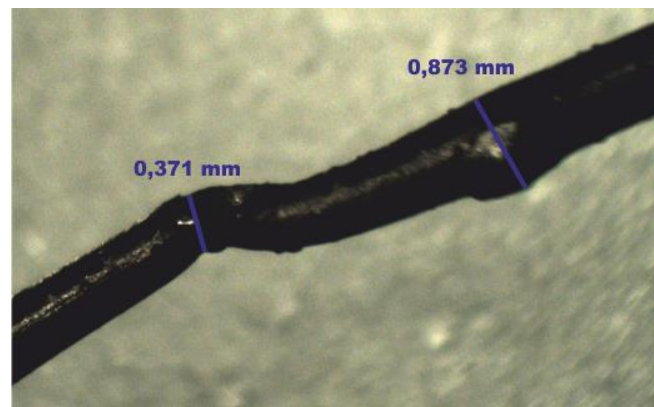


Figura 57. Irregularidades vistas ao microscópio óptico

A Figura 57 apresenta uma imagem de filamento de PLA + 4% NTC observado no microscópio óptico. Neste caso, o diâmetro do filamento varia de 0,371 mm até 0,873 mm devido à formação de irregularidades no extrudido. O estiramento do monofilamento vai ser limitado por estas formações, limitando os valores máximos. Trata-se de um defeito importante que poderá ser causado pela presença de aglomerados de NTC de grandes dimensões.

A importância dos desvios padrão de monofilamentos poliméricos com NTC pode ter 2 origens:

- Formação de aglomerados de NTC que levam a uma irregularidade dos diâmetros.
- A velocidade de estiramento manteve-se demasiado baixa, sendo mais difícil seu controle.

Os equipamentos deste tipo com dimensões industriais são projetados para velocidades de produção muito mais elevadas que as conseguidas nas condições operatórias deste trabalho. Por consequência, a baixa velocidade durante o processo de estiramento não permite uma regularidade desejada na produção dos monofilamentos.

As condições em que foi possível trabalhar são muito próximas do limite inferior da capacidade de fiação do protótipo utilizado da *Periplast*, mas encontravam-se no limite superior da capacidade de estiramento dos vários compósitos que deram origem aos monofilamentos, em particular para PLA + 4% NTC e (PCL + 4% NTC)/PP [50/50].

As propriedades dos filamentos que se obtiveram neste trabalho não são características de filamentos têxteis convencionais. No entanto podem encontrar aplicação em têxteis técnicos específicos tais como em geotêxteis por exemplo.

4.2.2 Secção transversal

Os resultados obtidos para as dimensões da secção transversal encontram-se na Tabela 36. Podem ainda ser observados exemplos de medição das áreas de secção dos filamentos nas Figura 58, Figura 59 e Figura 60.

Tabela 36. Determinação da secção transversal do filamento

	PLA + 4% NTC		
	Raio 1 (mm)	Raio 2 (mm)	Área (mm²)
Média	0,6665	0,71624	1,5454
Desvio padrão	0,1196	0,1259	0,4850

	(PCL + 4% NTC)/PP [50/50]		
	Raio 1 (mm)	Raio 2 (mm)	Área (mm²)
Média	0,5434	0,5669	1,3950
Desvio padrão	0,3620	0,3764	0,9660

	TPU + 4% NTC		
	Raio 1 (mm)	Raio 2 (mm)	Área (mm²)
Média	0,4340	0,4463	0,6123
Desvio padrão	0,0369	0,0360	0,0991

Todos os filamentos têm irregularidades na determinação da secção. Algumas destas irregularidades são devidas a variações de diâmetro já referenciados em ensaios anteriores. A secção mais circular é a do monofilamento de TPU + 4% NTC. É também a secção que apresenta menos variabilidade nos resultados.

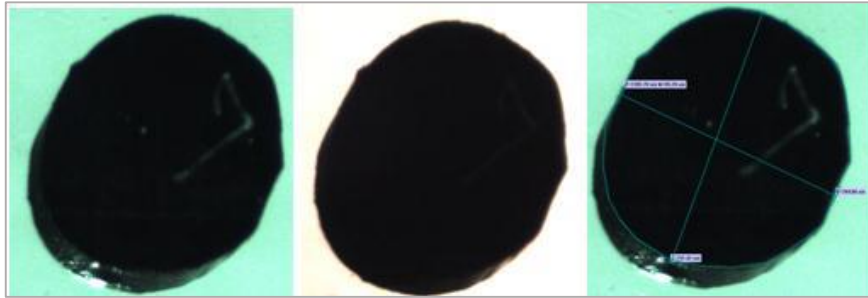


Figura 58. Vista ao microscópio da secção transversal de um filamento de PLA + 4% NTC

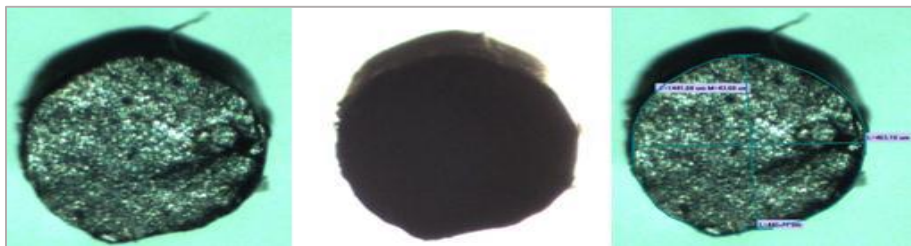


Figura 59. Vista ao microscópio da secção transversal de um filamento de TPU + 4% NTC



Figura 60. Vista ao microscópio da secção transversal de um filamento de (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

4.2.3 Ensaio de tração

Durante o estudo bibliográfico foi discutida e apresentada bibliografia que demonstra que os parâmetros de extrusão influenciam substancialmente as propriedades mecânicas dos monofilamentos, influenciando a cristalinidade do polímero e a orientação de cadeias macromoleculares. Numerosos autores demonstraram melhoramento de propriedades mecânicas com adição de NTC [52, 62, 180, 181].

Haggenmuller estudou o efeito da adição de NTC no polímero PMMA. No estudo, apresentou resultados em que a tensão de rutura de PMMA é ampliada até um valor de 8% de NTC. No entanto, este acréscimo de reforço influencia o aumento de diâmetro dos fios. O estiramento máximo fica limitado pela concentração de NTC diminuindo com a concentração de reforço. O estudo revelou ainda que uma fibra de PMMA com 1% de NTC tem um diâmetro mínimo de 47 μm , ao passo que para uma fibra de PMMA com 8% de NTC o diâmetro mínimo passa a 70 μm . A formação de aglomerados de NTC é um facto constatado que pode explicar o aparecimento de defeitos e levar ao rebentamento prematuro do filamento em tração. A diminuição de tensão de rutura em comparação com polímeros virgens pode ser causada por uma dispersão deficiente. Pötschke *et al.*(2004) verificam este comportamento no PC com uma diminuição da tensão de rutura de 540 MPa para 360 MPa com reforços de 0% e 2% de NTC respetivamente[67]. A má dispersão e por consequência formação de aglomeradas pode explicar a baixa razão de estiramento conseguida. Durante a extrusão, as forças de ligação do tipo Van der Waals que atuam sobre os aglomerados de NTC no polímero fundido podem induzir o reagrupamento dos NTC.

Song *et al.*(2005) demonstram este fenómeno e a influência de uma dispersão homogénea na tensão de rutura [182]. Resumindo, a homogeneização da dispersão dos NTC no polímero tem grande influência sobre as propriedades mecânicas dos respetivos compósitos.

A literatura indica que o módulo de *Young* se mostra menos influenciado pelo nível de dispersão dos NTC [182]. O módulo de *Young* é influenciado de forma geral positivamente com o aumento de reforço. Mas a bibliografia apresentada mostra tendencialmente que a interação entre o reforço e a matriz tem muita importância para além da orientação. Em dois estudos [52, 183] realizados por grupos de investigação diferentes, baseados no mesmo polímero, verificou-se que um dos grupos de estudo adicionou uma concentração de 0.8% de NTC e não verificou variações significativa no módulo. O outro grupo, com a mesma matriz polimérica com a adição de 2.5% de NTC verificou um aumento de 40% no módulo de *Young*.

A deformação de rutura sofre uma diminuição quando adicionados reforços como os NTC. Observa-se uma diminuição da deformação do compósito comparativamente ao polímero sem reforço. A lei das misturas explica este facto. Pontualmente, a presença de aglomerados torna o compósito mais frágil. Estes aglomerados podem ser considerados como defeitos do processo. A deformação acontece também pelo deslize entre as paredes de NTC. Gojny *et al.* (2003) [184], referencia este fato o que justifica também a deformação dos compósitos.

A inserção de NTC numa matriz polimérica vai implicar um aumento importante da viscosidade das misturas. As propriedades mecânicas dos filamentos também sofrem alterações com a introdução de NTC. Apesar de se esperar um aumento das propriedades mecânicas com a adição de NTC, a presença de aglomerados de NTC no seio da matriz leva a formação de defeitos podendo diminuir a tensão de rutura. O módulo de *Young* é por seu lado alterado de forma normalmente positiva na presença de reforços.

Incorporar NTC numa matriz polimérica implica vários fenómenos:

- Diminuição da fluidez das misturas,
- Capacidade de extrusão/fiação diminui.

A formação de aglomerados leva à redução das propriedades mecânicas de modo geral. Assim, verifica-se que a obtenção de mistura homogênea é necessária para conseguir garantir boas propriedades.

Com já apresentado e sustentado no estudo bibliográfico, a quantidade mínima de NTC para atingir com segurança a condutividade dos monofilamentos, e manter esta após o estiramento, é de cerca de 4% em massa.

Apresentam-se a seguir resultados obtidos para os monofilamentos dos 3 compósitos estudados ao longo deste trabalho

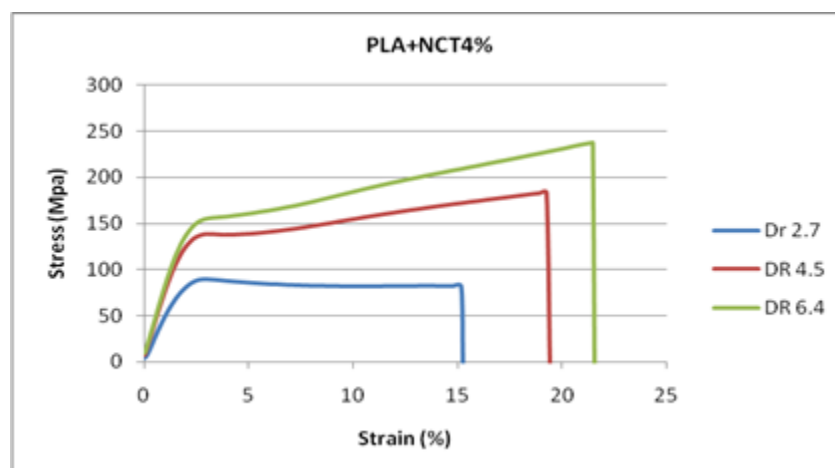


Figura 61. Gráfico típico de curva de tensão-deformação para os monofilamentos de PLA + 4% NTC com vários estiramentos

Tabela 37. Resultados do ensaio de tração de monofilamento PLA + 4% NTC

Razão de Estiramento	Módulo (MPa)	D.P.	Tensão de rutura (MPa)	D.P.	Deformação de rutura (%)	D.P.
2.7	5253	55	91	1	17	1.3
4.5	7071	353	171	7	17	2
6.4	7495	154	207	26	15	6

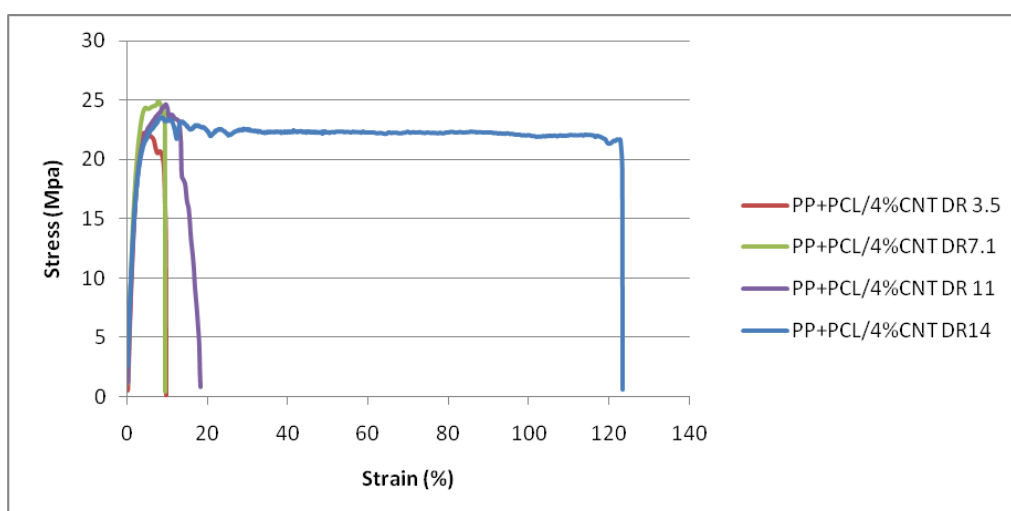


Figura 62. Gráfico típico de curva de tensão-deformação para os monofilamentos de (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] com vários estiramentos

Tabela 38. Resultados do ensaio de tração de monofilamento (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

Razão de Estiramento	Módulo (MPa)	D.P.	Tensão de rutura (MPa)	D.P.	Deformação de rutura (%)	D.P.
3.5	997	113	21	1	9.4	0.7
7.1	1144	132	24.8	0.5	13	2
11	1044	69	23	1	28	16
14	1052	111	24	2	146	55

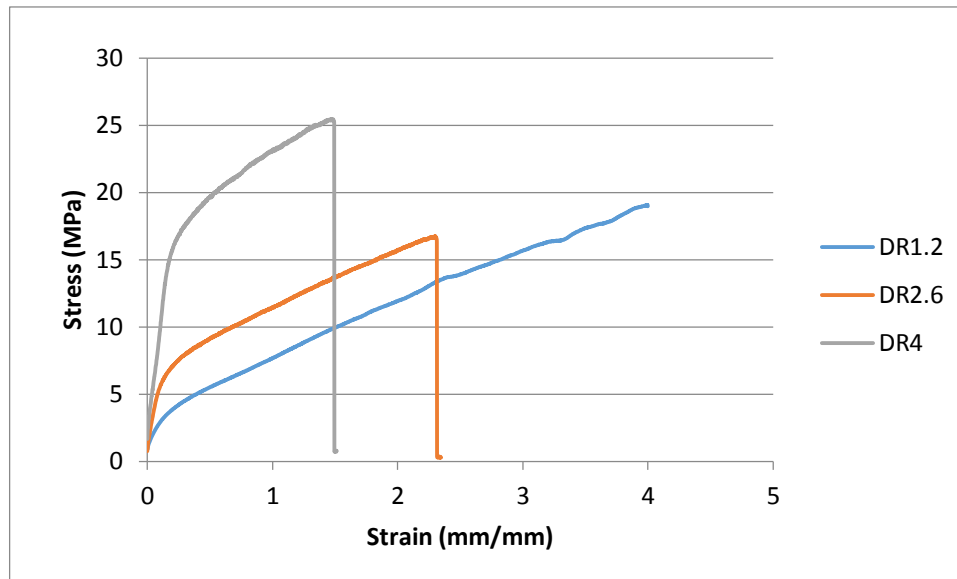


Figura 63. Gráfico típico de curva de tensão-deformação para os monofilamentos de TPU + 4% NTC com vários estiramentos

Tabela 39. Resultados do ensaio de tracção monofilamento TPU + 4% NTC

Razão de Estiramento	Módulo (MPa)	D.P.	Tensão de rutura (MPa)	D.P.	Deformação de rutura (%)	D.P.
1,2	36	4	20	1	-	-
2,6	86	8	15	2	160	97
4	152	51	26	2	148	21

Os monofilamentos produzidos com PLA + 4% NTC apresentam boas propriedades mecânicas, com um aumento substancial do módulo e tensão de rutura com o aumento da razão de estiramento. A deformação de rutura reduz ligeiramente quando aumentada a razão de estiramento.

Os monofilamentos de (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] produzidos por apresentam resultados para o ensaio de tração esperados para este tipo de material. Analisando o módulo de *Young* e tensão de rutura, estas propriedades não aparentam ter sido afetadas com o aumento do estiramento introduzido. A deformação de rutura apresenta um aumento significativo em função do aumento da razão de estiramento como é possível observar na Figura 62.

O monofilamento extrudido com o compósito TPU + 4% NTC apresentou propriedades de tração típicas deste tipo de materiais. O módulo de *Young* e a tensão de rutura apresentaram

melhorias consideráveis com o aumento de estiramento, sem apresentar significativa perda de deformação de rutura.

4.2.4 Resistividade elétrica

Um dos parâmetros de maior importância no presente estudo é a resistividade elétrica (ρ). A funcionalidade dos monofilamentos compósitos como sensores depende da sua capacidade para conduzir eletricidade, e da possibilidade de alterar esta capacidade através de um fator externo. Os filamentos selecionados para a preparação de tecidos sensores devem, então, apresentar uma resposta elétrica na gama dos materiais semicondutores. Na tabela 40, tabela 41 e na tabela 42 encontram-se os resultados obtidos para a resistividade, para os monofilamentos com diferentes níveis de estiramento.

Tabela 40. Resistividade elétrica volúmica dos filamentos de PLA + 4% NTC

Composição	Razão de estiramento	Diâmetro (mm)	Resistividade (Ω m)
PLA + 4% NTC	2,7	0,85	14
	4,5	0,61	211
	6,4	0,50	$8,81 \times 10^8$

Tabela 41. Resistividade elétrica volúmica dos filamentos de (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]

Composição	Razão de estiramento	Diâmetro (mm)	Resistividade (Ω m)
(PCL + 4% NTC)/PP [50/50]	3,5	0,95	8,7
	7,1	0,60	43
	11	0,52	347
	14	0,41	414

Tabela 42. Resistividade elétrica volúmica dos filamentos de TPU + 4% NTC

Composição	Razão de estiramento	Diâmetro (mm)	Resistividade (Ω m)
TPU + 4% NTC	1,2	1,03	13
	2,6	0,65	82
	4	0,54	50×10^2

De modo geral verifica-se, da análise de resultados, que os filamentos se podem classificar como materiais semicondutores.

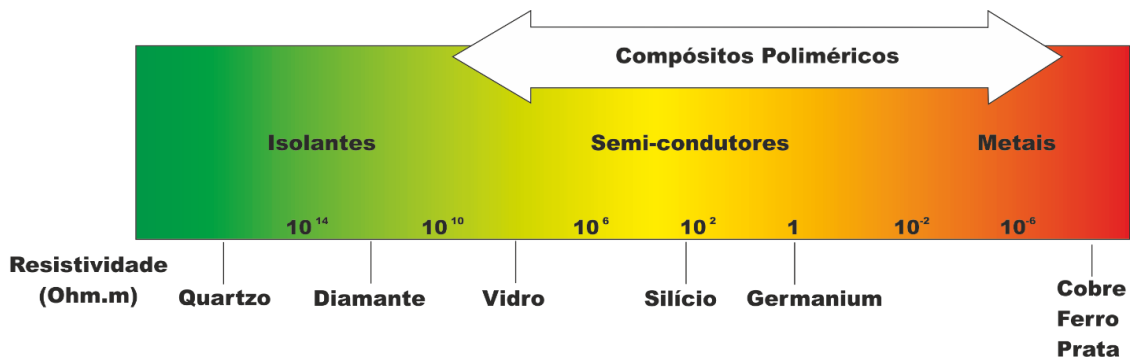


Figura 64. Posicionamento dos compósitos no espectro da resistividade elétrica [185]

É possível observar que o estiramento influencia diretamente a resistividade do material. Quando aplicado estiramento aos monofilamentos, a resistividade aumenta de forma quase exponencial. Em consequência, foi necessário utilizar os monofilamentos com menor estiramento nas etapas seguintes deste estudo, apesar de serem os menos adequados do ponto de vista da manipulação têxtil.

Verificou-se ainda que os monofilamentos de PLA + 4% NTC apresentam valores de condutividade elétrica reprodutíveis e estáveis ao longo do comprimento do filamento.

Os monofilamentos de TPU + 4% NTC produzidos com razões de estiramento de 1,2 e 2,6 apresentam resistividade elétrica baixa, enquanto os monofilamentos produzidos com razão de estiramento de 4,0 aumentam a resistividade elétrica significativamente.

A redução da condutividade elétrica dos filamentos estirados pode estar relacionada com o alinhamento dos NTC durante o estiramento, da mesma forma que se observa orientação molecular. Este alinhamento pode afastar os NTC e reduzir o número de NTC que formam a rede condutora. A produção do monofilamento deverá ser estudado como um sistema dinâmico onde será possível incrementar a concentração de reforço e/ou reduzir o estiramento.

Atendendo às características elétricas dos monofilamentos e à necessidade de aplicar monofilamentos semicondutores, foram selecionados os filamentos PLA + 4% NTC, (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] e TPU + 4% NTC para a aplicação têxtil.

4.3 Caracterização do comportamento sensorial

As publicações científicas respeitantes à determinação de condutividade elétrica em compósitos poliméricos condutores com NTC por extrusão são centradas num número reduzido de grupos de investigação. Du *et al.* (2005) obtiveram no seu estudo uma condutividade na ordem de grandeza de 10^{-5} S/m para compósitos de PMMA e nanotubos com 2% em massa [186]. Pöstche *et al.*(2005), num estudo similar, definiu um valor limite de 2% de NTC para fixar o limiar da condutividade. Abaixo desta concentração, o compósito com PC não apresenta valores de condutividade elétrica relevantes[187]. Porém, outros estudos anteriores com filmes compósitos em condições semelhantes com concentrações inferiores de NTC apresentam condutividade elétrica.

Estes estudos são importantes, dado que conseguiram definir e explicar o limiar de percolação para um determinado sistema. A dependência de condutividade elétrica do compósito polimérico condutor é descrita pela teoria da percolação que relaciona a variação de condutividade com a concentração de reforço. A concentração de reforço utilizada normalmente atinge um valor crítico. Nesta concentração existem reforços suficientes na composição para realizar uma rede “infinita” de transporte de eletrões e neste ponto a condutividade elétrica do compósito altera drasticamente o seu comportamento. A este valor é convencionalmente atribuído o nome de limiar de percolação [188]. O rompimento da rede condutora devido a alguma destas alterações é razoavelmente fácil de acontecer. Esta quebra/rompimento na rede do compósito no limiar da percolação pode ser despoletada por adição de uma variável ao sistema, como uma tensão mecânica, pressão, gás, humidade, líquidos. Este fenómeno pode ser utilizado como um mecanismo de deteção, uma resposta aos estímulos exteriores provocando uma alteração na condutividade dos compósitos condutores.

Os estudos em experiências nas décadas de 80 mostram grande potencial para a utilização deste fenómeno em materiais inteligentes [189, 190], nomeadamente têxteis inteligentes. A novidade passa por fundir sensores e materiais têxteis, para que estes possam mostrar sensibilidade a estímulos. Alterações na resistividade dos compósitos condutores em função do estímulo aplicado funcionam como um interruptor e/ou sensor. No caso de produtos elastómeros, por exemplo, são muitas vezes utilizadas reforços condutores que funcionam como sensores de tração.

O desenvolvimento deste conceito torna-se cada vez mais popular no meio dos têxteis inteligentes. Os produtos são geralmente equipados com miniaturizações, sensores flexíveis com potencialidades para biomonitorização de parâmetros vitais [191]. Um dos parâmetros vitais mais importantes é a temperatura corporal. As potencialidades de um sistema que permita determinar este parâmetro de uma forma exata e rápida são imensas [155].

O princípio de funcionamento de sensores de humidade é baseado na absorção da água [192] e na natureza dos materiais poliméricos utilizados. Nos polímeros particularmente, a água é absorvida devido à interação entre a água e o polímero. Uma alteração de humidade relativa (HR) no meio ambiente pode ser responsável pela variação dos parâmetros elétricos dos sensores. A movimentação dos iões no líquido da água absorvida nos capilares poliméricos pode ser também responsável por esta variação [193, 194].

Pötschke *et al.* (2010) estudou compósitos preparados a partir de PLA e NTC. Determinou o seu comportamento com a presença de líquidos por imersão das fibras obtidas por extrusão em diferentes líquidos, em particular a água. Depois de emergido em água, as propriedades elétricas do filamento alteram-se e é nitidamente visível um comportamento diferente entre a imersão e a emersão e posterior secagem [89].

Do mesmo grupo de estudos, Rentenberger *et al.*(2011) apresenta um estudo elaborado para determinar a sensibilidade de um compósito obtido a partir de PCL com 4 % de NTC e PLA (50%-50%). Estudou a sensibilidade a deteção de líquidos como etanol, acetona e acetato de etilo. O compósito foi extrudido e obtiveram-se multifilamentos que foram testados de forma cíclica nestes líquidos. Os resultados demonstraram maior capacidade de deteção para os líquidos mais solventes [87].

Os materiais cerâmicos ou poliméricos têm sido objeto de estudo para a produção e comercialização de sensores de humidade. A vantagem deste tipo de materiais é a resistência a contaminantes, resposta linear, uma baixa dependência da temperatura de utilização e a vasta gama de deteção de humidade relativa [195-197]. Materiais cerâmicos como o Al_2O_3 , TiO_2 e $MgCr_2O_4$ originam sensores com elevada resistência mecânica e podem ser utilizados numa gama alargada de temperaturas [198].

Polímeros como a polianilina [199], poliestireno sulfurado de sódio [193], polipirol com TiO_2 [196], policarbonato sulfonado [200] são exemplos de polímeros adequados a produção de

sensores de humidade. Existem também outras vantagens na utilização dos polímeros como baixo custo económico, facilmente produzidos e com pequena histerese [196, 201].

Um grupo de estudo da *National Taiwan University* produziu sensores de temperatura com base em compósito de grafite e dimetil polissiloxano [202]. Estes sensores foram introduzidos num substrato flexível e em função da concentração da grafite, a variação de temperaturas pode ser monitorizada. As restantes aplicações existentes nos mercados são aplicações de sensores comuns digitais como circuitos integrados. Estes sistemas aliam a eletrónica e informática à têxtil para fornecer soluções funcionais. A flexibilidade é a grande desvantagem destes produtos mas por outro lado apresentam uma boa precisão e ótima repetibilidade.

Zhang *et al.*(2009) estudou o TPU com MWNT na produção de fibras. Atingiu um limiar de percolação muito baixo com valores perto de 0,13% em peso. No entanto, verificou ser necessário o aumento deste valor para valores aproximados de 3~4 % em peso quando se produzem monofilamentos a partir deste compósito para aplicações eletrónicas. Explicou este facto com o comportamento da percolação dinâmica da rede de ligações entre NTCs no compósito fundido [203].

Koerner *et al.* (2005) tinha estudado anteriormente a morfologia deste compósito, TPU. Chegou à conclusão que com uma concentração volúmica de 2.9% de NTC o compósito aumenta as propriedades mecânicas sem perder a sua capacidade de deformação de rutura (> 1000%) [204].

Em trabalhos anteriores, Zhang *et al.*(2007) estudaram um compósito de TPU/MWNTC produzido através de mistura via solvente. Neste estudo, produziram filme por extrusão do compósito. O compósito TPU/MWNTC apresentara um limiar baixo, a partir de 0.35% de MWNTC em peso e era sensível a alongamento mecânico até aproximadamente 80% [205].

Zhang *et al.* (2013) depois dos resultados anteriores, apresenta um novo estudo onde descreve o comportamento sensorial de um filme nanocompósito obtido por TPU com MWNTC. Conclui que com um alongamento até 5%, o sistema apresenta boa recuperação e boa reprodutibilidade, característica que se perde quando se aumenta o alongamento para valores superiores a 5% [81].

4.3.1 Determinação do comportamento sensorial a humidade

De modo a estudar a influência da variável humidade este ensaio deveria ser executado a uma temperatura constante. O registo de temperatura durante o ensaio apontou uma variação

entre 27,3 °C e 34,7 °C que se encontra na Figura 65. Apesar de algumas tentativas, não foi possível reduzir esta variação da temperatura e atribui-se este facto à própria operabilidade da câmara climática. Não foi possível observar a dependência direta entre a temperatura e a amplitude relativa da resistividade. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 65 e na Tabela 43.

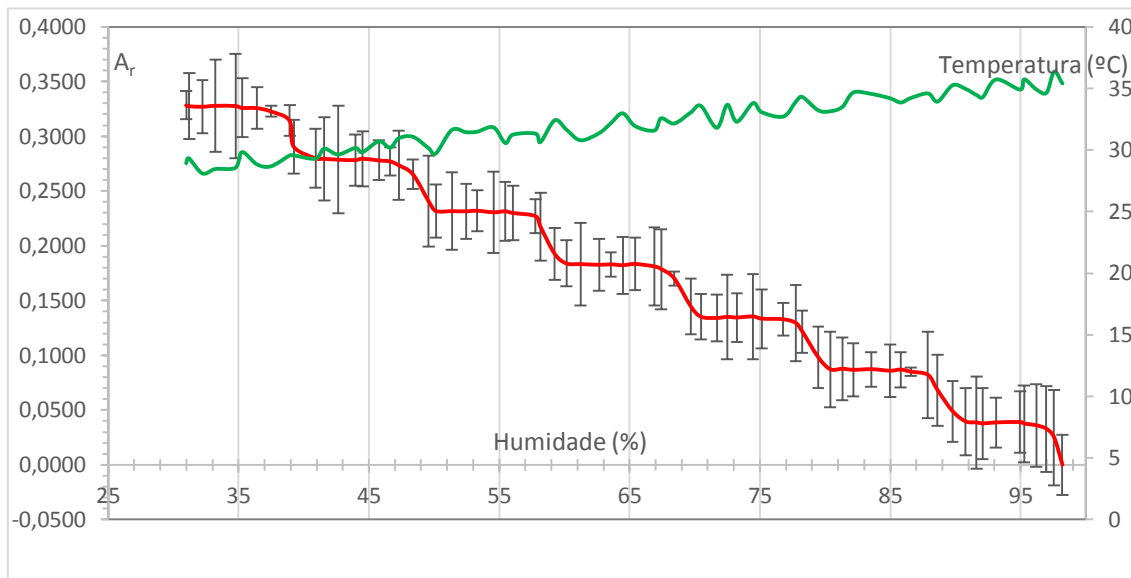


Figura 65. Amplitude relativa da resistividade em função da variação da humidade

Tabela 43. Valores da variação da resistividade com a exposição à humidade

Humidade (%)	Resistividade ($\Omega.m$)	Ar	Temperatura ($^{\circ}C$)
31,0	0,3283	0,8188	28,9339
35,3	0,3260	0,8165	29,8293
40,9	0,2800	0,7704	29,2960
45,8	0,2780	0,7685	30,6992
50,1	0,2318	0,7223	29,7180
55,5	0,2315	0,7220	30,5683
60,2	0,1839	0,6744	31,6605
65,4	0,1833	0,6738	31,9365
70,5	0,1351	0,6256	33,5762
75,1	0,1334	0,6239	33,0702
80,4	0,0871	0,5776	33,1372
85,8	0,0868	0,5773	33,8486
90,8	0,0395	0,5300	34,9456
95,3	0,0375	0,5280	35,7270
98,2	0	0,4905	35,3898

Foi realizada um ensaio complementar utilizando uma alteração na metodologia. Neste novo ensaio foi realizada uma análise com 5 ciclos consecutivos. O objetivo foi o de avaliar a reprodutibilidade dos valores dos sensores. Os resultados são apresentados nas Figura 66 e Tabela 44.

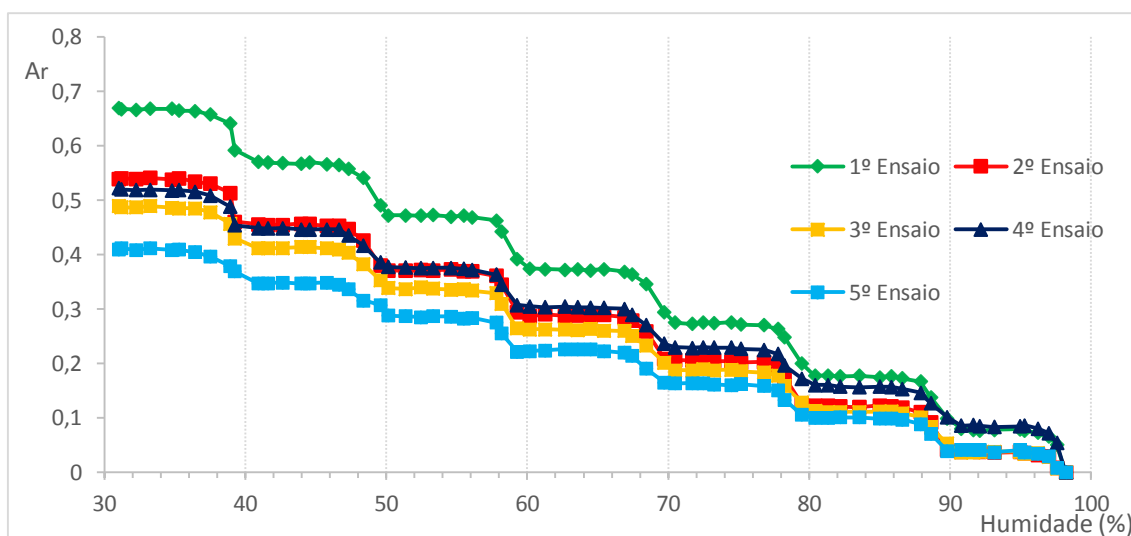


Figura 66. Amplitude relativa da resistividade em função da variação da humidade em 5 ciclos

Tabela 44. Valores de resistividade com a exposição à humidade com 5 ciclos

Humidade (%)	1º Ensaio		2º Ensaio		3º Ensaio		4º Ensaio		5º Ensaio	
	R (Ω.m)	Ar	R (Ω.m)	Ar	R (Ω.m)	Ar	R (Ω.m)	Ar	R (Ω.m)	Ar
31,0	0,8188	0,6693	0,7421	0,5387	0,6944	0,4898	0,6504	0,5222	0,6163	0,4097
35,3	0,8165	0,6646	0,7431	0,5407	0,6924	0,4853	0,6490	0,5190	0,6161	0,4094
40,9	0,7704	0,5708	0,7024	0,4562	0,6583	0,4122	0,6192	0,4492	0,5890	0,3473
45,8	0,7685	0,5667	0,7009	0,4532	0,6583	0,4122	0,6180	0,4464	0,5897	0,3489
50,1	0,7223	0,4727	0,6615	0,3715	0,6241	0,3389	0,5887	0,3777	0,5631	0,2882
55,5	0,7220	0,4719	0,6607	0,3699	0,6231	0,3368	0,5871	0,3740	0,5610	0,2832
60,2	0,6744	0,3749	0,6208	0,2871	0,5887	0,2628	0,5578	0,3054	0,5346	0,2229
65,4	0,6738	0,3738	0,6220	0,2896	0,5877	0,2607	0,5565	0,3024	0,5348	0,2233
70,5	0,6256	0,2755	0,5819	0,2065	0,5537	0,1877	0,5256	0,2302	0,5087	0,1637

75,1	0,6239	0,2720	0,5798	0,2020	0,5528	0,1859	0,5243	0,2272	0,5083	0,1626
80,4	0,5776	0,1776	0,5417	0,1232	0,5188	0,1129	0,4958	0,1605	0,4810	0,1002
85,8	0,5773	0,1771	0,5410	0,1217	0,5183	0,1118	0,4946	0,1575	0,4804	0,0988
90,8	0,5300	0,0805	0,5005	0,0377	0,4832	0,0366	0,4641	0,0861	0,4552	0,0412
95,3	0,5280	0,0765	0,4996	0,0358	0,4825	0,0350	0,4642	0,0863	0,4531	0,0364
98,2	0,4905	0	0,4823	0	0,4661	0	0,4273	0	0,4372	0

Como esperado devido aos ensaios preliminares, o monofilamento apresentou sensibilidade à variação da humidade relativa. O aumento da sensibilidade refletiu-se num aumento da condutividade elétrica, ou diminuição da resistência elétrica. Este facto pode ser atribuído:

- Ao aumento do número de caminhos condutores no PLA, na presença de água.
- Aos caminhos que a água consegue criar extra-matriz PLA.

De acordo com Yang *et al.* (2002) serão dois os responsáveis pela redução da resistência elétrica das amostras. O primeiro facto responsável será a hidrólise da molécula de água que ocorre entre o ânodo e cátodo. O segundo será relativo ao transporte de protões H⁺[193].

Os sensores de humidade foram ensaiados na câmara de ensaios climáticos. Esta, mesmo funcionando a 98 % HR, apenas torna o ar húmido, sem nunca ser possível observar condensação. É de notar que no início do ensaio a 98 % HR, o sensor encontrava-se seco, não apresentando humidade perceptível ao toque. Verificou-se que nos 5 ciclos de humidade a 98% o sensor reagiu de forma semelhante à variação de humidade. É também visível que existe uma perda de sensibilidade do 1º ciclo para o 2º ciclo. Este fenómeno repete-se de forma menos pronunciada do 2º ciclo até ao 5º ciclo. É necessária uma avaliação mais detalhada desta performance do sensor neste aspeto, tendo como objetivo determinar a redução da reprodutibilidade dos sensores. No entanto, pode-se afirmar que apresenta uma histerese elevada que se manteve ao longo dos ensaios, mesmo que este valor tenha diminuído em função do acumular de números de ensaios. Após os 20 ensaios, o sensor continua a apresentar sensibilidade, mesmo que reduzida. Pela análise do gráfico, pode-se projetar que a sensibilidade tenderá para zero, aumentando o número de ciclos.

4.3.2 Determinação do comportamento sensorial à temperatura

A mediação de resistência Vs temperatura foi tomada na gama de temperaturas de 15 °C até aproximadamente 58 °C. Foi realizado um aquecimento de 15 °C até ~58 °C e depois um arrefecimento até aproximadamente 20 °C. Foi usado um gradiente de temperatura de 1 °C/min tanto para aquecimento como para arrefecimento. Os resultados experimentais são apresentados na Figura 67 e na Tabela 45.

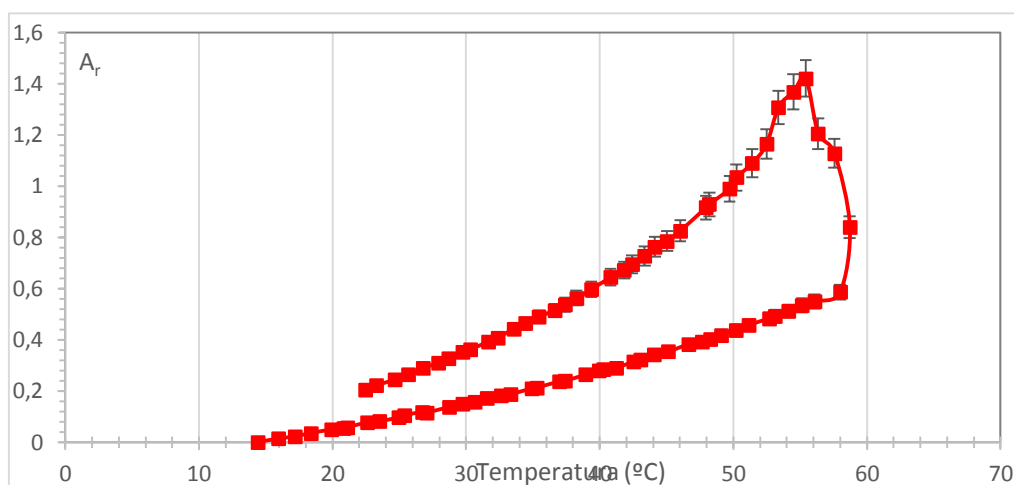


Figura 67. Amplitude relativa da resistividade em função da variação da temperatura

Tabela 45. Valores da variação da resistividade e da amplitude relativa com a exposição à temperatura

Temperatura (°C)	Resistividade ($\Omega \cdot M$)	Amplitude relativa	Tempo (min)
14,42	0,0273	0	0
22,59	0,0294	0,0772	5
27,06	0,0305	0,1155	10
27,06	0,0305	0,1155	15
37,41	0,0339	0,2384	20
42,55	0,0359	0,3139	25
47,64	0,0381	0,3922	30
52,68	0,0405	0,4827	35
57,99	0,0433	0,5859	40
54,5	0,0647	1,3676	45
49,72	0,0544	0,9889	50
44,13	0,0482	0,7625	55
39,37	0,0436	0,5959	60
34,42	0,0400	0,4632	65
29,76	0,0370	0,3523	70
25,68	0,0346	0,2649	75
22,44	0,0329	0,2045	80

Usando como referência o gradiente usado de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante o ensaio, apresenta-se os mesmos resultados segundo outra abordagem. Na Figura 68 (e na Tabela 45) é possível observar o comportamento sensorial do filamento em função do tempo percorrido.

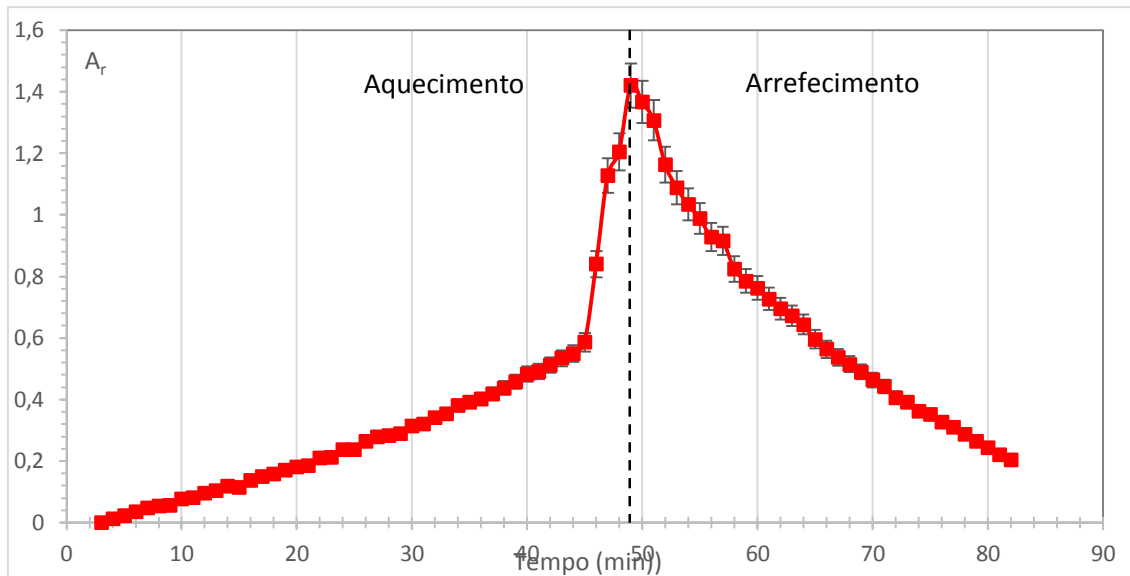


Figura 68. Amplitude relativa da resistividade em função da variação do tempo (min)

Em todos os ensaios, foi observada uma histerese no comportamento do compósito de (PCL + 4% NTC)/PP [50/50]. Atribuiu-se que este aumento momentâneo da resistividade seja causado pela reorientação local das cadeias de polímero perto da transição vítrea. Em particular, na Figura 68, é observável o comportamento diferenciado entre o aquecimento e o arrefecimento. Este efeito localizado poderá realizar um efeito nefasto nas ligações polímero-NTC reduzindo-as. Levando assim a um aumento de resistividade para valores de temperaturas iguais. Será talvez necessário realizar um procedimento conhecido com *annealing*, que pode ser descrito como um tratamento térmico sem aplicação de forças que permite introduzir alguma entropia, tendo como finalidade de reduzir esta histerese.

4.3.3 Determinação do comportamento sensorial à tração

O ensaio realizado conforme descrito seguindo a metodologia descrita em 3.4.5 Determinação do comportamento sensorial ao alongamento está representado na Figura 69 e Tabela 46.

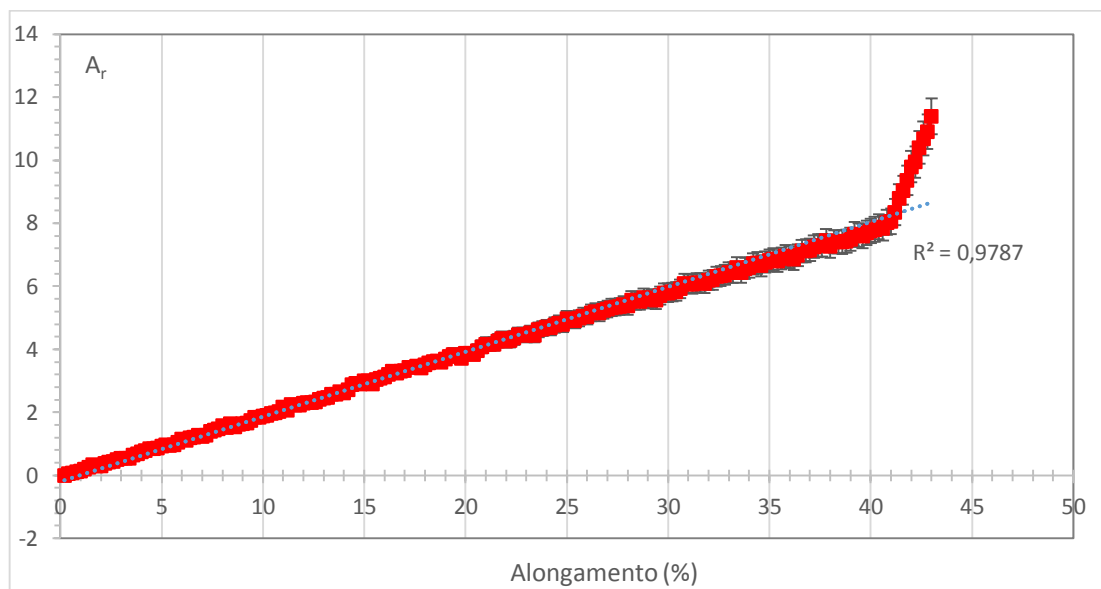


Figura 69. Amplitude relativa da resistividade em função da variação ao alongamento

Tabela 46. Valores da variação da resistividade com a exposição ao alongamento

Alongamento (%)	Resistividade média ($\Omega.m$)	Amplitude relativa
0,307	7,711	0
4,0	10,967	0,438
8,0	14,999	0,968
12,0	18,867	1,474
16,0	22,617	1,963
20,0	26,337	2,458
24,0	30,779	3,047
28,0	34,949	3,569
32,0	38,773	4,087
36,0	41,519	4,453
40,0	46,095	5,037
44,0	49,767	5,529
48,0	53,898	6,067
52,0	57,671	6,569
56,0	60,907	6,989
60,0	64,757	7,494
64,0	76,626	9,045

Da análise da Figura 69 e Tabela 46 verifica-se que:

- A sensibilidade à tração do TPU + 4% NTC tem um comportamento linear durante os 10 ensaios.
- O monofilamento mostra uma sensibilidade linear de 0% até aproximadamente 42% de alongamento ($R^2=0.9787$)
- O comportamento da resistividade do monofilamento é sensivelmente mais linear de 0% até 14% ($R^2 = 0,9948$) em comparação de 0% até 42%. Este facto poderá ser explicado pela características deste tipo de compósito apresentarem comportamento diferenciado a partir de 5%[81].

Verificou-se que o compósito para além das suas propriedades de elastómero não apresentava uma recuperação completa da sua elasticidade. Foi estudada esta particularidade e observou-se o que a recuperação se correspondia a 89% do comprimento inicial depois de aplicado um alongamento ao filamento de 50%, durante 24 horas. Observamos este fato, quando foram projetados novos testes complementares de determinação de comportamento sensorial.

4.3.4 Efeito de tecelagem na condutividade do monofilamento

Verificou-se também através de uma análise comparativa que o monofilamento tem uma perda considerável de condutividade atribuída provavelmente ao processo de fabricação de tecidos. Este valor é demasiado elevado para poder ser desprezado.

O

monofilamento PLA + 4% NTC foi analisado antes e depois de processo de tecelagem e verificou-se que diminui em cerca de aproximadamente 34% da sua sensibilidade. Este fenómeno poderá ser explicado pela quebra de ligações da malha condutora entre os NTC que acontece na introdução de força mecânicas consideráveis durante tecelagem e no pós-tecelagem com a contractura do monofilamento entre a teia. É possível observar que o monofilamento apresenta um comportamento semelhante quando estimulado, como é possível observar na Figura 70 e Tabela 47

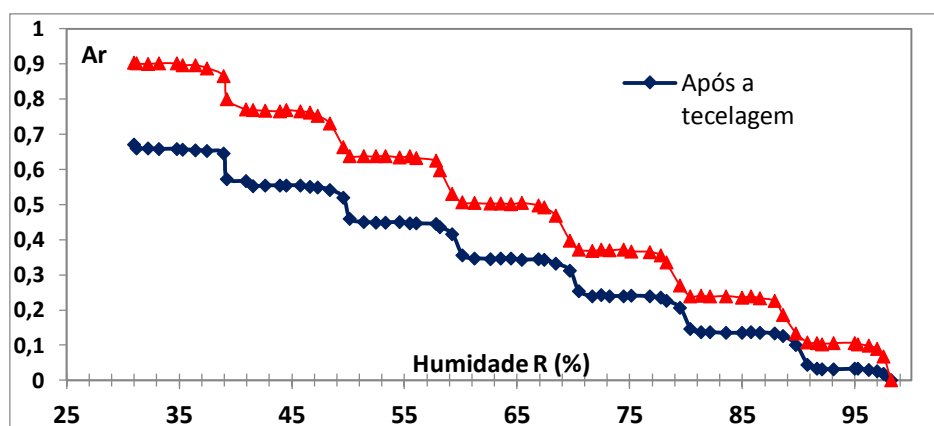


Figura 70. Efeito da tecelagem na variação da resistividade durante a exposição à variação da humidade

Tabela 47. Valores de resistividade da degradação da condutividade pela tecelagem durante a variação da resistividade com a exposição à humidade

Humidade (%)	Antes da tecelagem		Após a tecelagem	
	Resistividade ($\Omega \cdot M$)	Amplitude relativa	Resistividade ($\Omega \cdot M$)	Amplitude relativa
30,99	0,8188	0,9035	0,5989	0,6702
40,91	0,7704	0,7705	0,5680	0,5661
50,14	0,7223	0,6381	0,5365	0,4598
60,15	0,6744	0,5061	0,5056	0,3555
70,47	0,6256	0,3719	0,4755	0,2539
80,40	0,5776	0,2397	0,4436	0,1465
90,78	0,5300	0,1087	0,4134	0,0445

98,20	0,4905	0	0,4002	0
-------	--------	---	--------	---

No estudo do filamento de (PCL + 4% NTC)/PP [50/50], durante o aquecimento o filamento analisado antes e depois da tecelagem apresentam um comportamento semelhante, caracterizado por um aumento maior da amplitude relativa da resistividade em função do aumento da temperatura, fenômeno visível na Figura 71. Aproximadamente perto de 55°C, o comportamento dos filamentos diverge e o filamento analisado após processo de extrusão apresenta uma redução significativa da sensibilidade comparativamente com o filamento analisado antes da tecelagem. Isto implica que o processo de tecelagem, para além de aumentar a resistividade do filamento, também influencia a amplitude relativa da resistividade diretamente dependente do estímulo aplicado (aumento de temperatura). Durante o processo de arrefecimento, observa-se que os 2 monofilamentos estudados, antes e depois de tecelagem, mantem a tendência de divergência e reduzem a amplitude relativa. Foram analisadas as duas curvas e verificando-se que existe uma redução média de 34% da amplitude após o processo de tecelagem. No entanto, são as mesmas temperaturas que provocam alterações no comportamento sensorial. Os resultados são apresentados na Figura 71 e na Tabela 48.

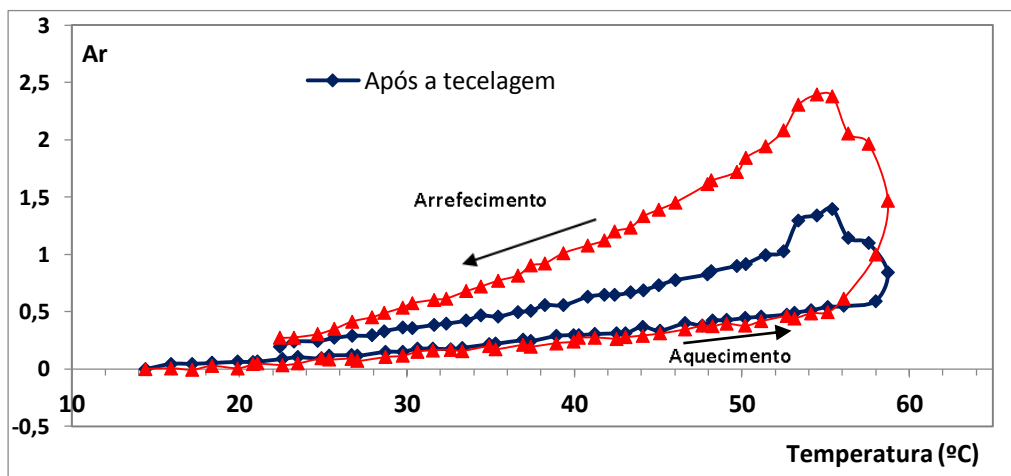


Figura 71. Efeito da tecelagem na variação da resistividade durante a exposição à variação da temperatura

É provável que o processo de tecelagem produza um efeito de quebra inicial de condutividade, bem como uma redução da sensibilidade no monofilamento, alterando ainda também a característica da resposta.

Tabela 48. Valores de resistividade da degradação da condutividade pela tecelagem durante a variação da resistividade com a exposição à temperatura

Temperatura (°C)	Após a tecelagem		Antes da tecelagem	
	Resistividade (Ω . M)	Amplitude relativa	Resistividade (Ω . M)	Amplitude relativa
15,16	0,0277	0	0,0276	0
18,38	0,0292	0,0532	0,0220	0,0259
24,05	0,0306	0,1032	0,0225	0,0484
29,55	0,0319	0,1500	0,0236	0,1035
33,97	0,0329	0,1855	0,0248	0,1578
39,15	0,0357	0,2887	0,0263	0,2252
43,34	0,0363	0,3101	0,0274	0,2767
48,54	0,0395	0,4238	0,0294	0,3734
53,67	0,0414	0,4928	0,0309	0,4417
59,58	0,0511	0,8441	0,0528	1,4657
53,54	0,0637	1,2972	0,0708	2,3052
48,77	0,0514	0,8533	0,0567	1,6447
44,04	0,0462	0,6669	0,0479	1,2352
38,55	0,0432	0,5585	0,0412	0,9235
33,81	0,0395	0,4231	0,0360	0,6788
29,62	0,0369	0,3310	0,0319	0,4886
24,15	0,0344	0,2397	0,0273	0,2751

Na análise ao gráfico da Figura 72 (Tabela 49) referente ao monofilamento de TPU + 4% NTC, é possível observar que existe uma diminuição de amplitude relativa após o processamento têxtil. Aparentemente as tensões mecânicas aplicadas durante o processo foram demasiado intensas para o filamento. Os resultados apontam para uma quebra de condutividade média aproximadamente de 17% comparativamente após introduzir o monofilamento no substrato.

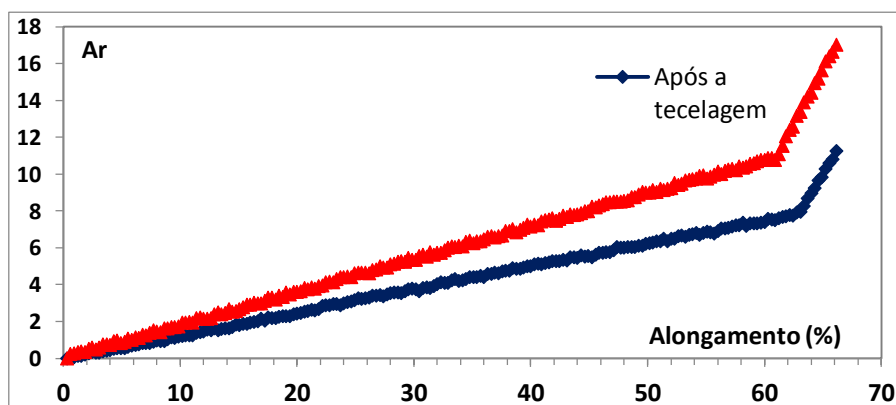


Figura 72. Efeito da tecelagem na variação da resistividade durante a exposição ao alongamento

Tabela 49. Valores do efeito da tecelagem na sensibilidade ao alongamento

Alongamento (%)	Antes da tecelagem		Após a tecelagem	
	Resistividade ($\Omega.m$)	Amplitude relativa	Resistividade ($\Omega.m$)	Amplitude relativa
0,307	4,9103	0	7,7111	0
4	8,4567	0,7222	10,9671	0,4223
8	12,0033	1,4445	14,9995	0,9452
12	15,3518	2,1264	18,8666	1,4467
16	19,0898	2,8877	22,6166	1,9330
20	22,5914	3,6008	26,3371	2,4155
24	26,5460	4,4062	30,7789	2,9915
28	29,9858	5,1067	34,9496	3,5324
32	32,9141	5,7030	38,7729	4,0282
36	36,5516	6,4438	41,5194	4,3844
40	40,0350	7,1532	46,0952	4,9778
44	43,1571	7,7891	49,7670	5,4540
48	46,7640	8,5236	53,8977	5,9896
52	50,2295	9,2294	57,6705	6,4789
56	54,6467	10,1289	60,9069	6,8986
60	57,7577	10,7625	64,7572	7,3979
64	75,7180	14,4202	76,6263	8,9372

Este fenômeno, tal como anteriormente, foi atribuído à quebra de ponto de ligação da malha condutora por ação das forças mecânicas aplicadas. Estas forças acabam por realizar tensões mecânicas levando ao rompimento dos pontos da malha condutora da cadeia. No entanto, este fenômeno é menos intenso comparativamente aos outros dois monofilamentos, admitindo que a característica elastômera da matriz polimérica utilizada neste caso seja a responsável.

Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões referidas ao longo do desenvolvimento de produtos têxteis inteligentes com filamentos compósitos com NTC. As principais conclusões da determinação da sensibilidade dos monofilamentos serão igualmente incluídas. Para terminar, serão apresentadas algumas sugestões para desenvolver este trabalho futuramente.

5.1 Conclusão

O impacto económico e social dos têxteis é enorme. O advento dos têxteis inteligentes será um dos fatores que permitirá conduzir este sector, caracterizado como tradicional, para o patamar das indústrias de alta tecnologia. Este incremento de tecnologia em produtos têxteis só será possível com uma intensa cooperação entre várias áreas do conhecimento.

Existe já um lote diversificado de produtos com algumas destas características disponíveis comercialmente e vários grupos de investigação estão em processo de desenvolvimento de novas soluções, ideias ou produtos acabados.

Os materiais “inteligentes” ou “funcionais” fazem parte de um sistema com capacidade de sentir o seu ambiente e os seus efeitos e, se possuírem as devidas propriedades, responderem a estímulos externos através de mecanismos de controlo.

O principal objetivo geral deste projeto era produzir têxteis inteligentes e multifuncionais. Como objetivo específico do trabalho e enquadrado no âmbito do projeto *INTELTEX*, pretendeu-se conceber novos filamentos que contivessem NTC como base para o desenvolvimento de diferentes sensores têxteis, de acordo com o polímero usado nos diferentes compósitos, especificamente com sensibilidade à presença de humidade, à variação de temperatura e à deformação. Para cada um destes estímulos foram desenvolvidos filamentos com um polímero específico e NTC e foi medida a resposta destes filamentos compósitos ao estímulo aplicado.

Durante a preparação do compósito, verificou-se a existência de um significativo grau de aglomeração de NTC em locais específicos dos filamentos compósitos, o que originava alguns pontos onde as propriedades mecânicas se apresentavam diminuídas. Essas aglomerações localizadas levaram por vezes à rotura do filamento durante a sua produção. Recorreu-se à otimização de todas as variáveis do processo para se resolver este problema. A diminuição das propriedades mecânicas foi um entrave na elaboração de estruturas têxteis durante as etapas seguintes.

A dispersão dos NTC no polímero foi realizada durante o processo de extrusão. Este processo induz uma melhoria das propriedades mecânicas, mas provoca uma diminuição significativa das propriedades elétricas. A introdução dos NTC tinha como finalidade promover a condutividade elétrica do compósito, que pode ser diminuída durante o estiramento. As propriedades mecânicas e elétricas dos filamentos eram influenciadas pelas condições de processamento, tendo sido necessário um trabalho sistemático para identificar o conjunto de

condições que originavam um filamento com uma resposta elétrica próxima do limiar de percolação. Assim, os parâmetros de processamento foram ajustados de modo a que o limiar de percolação fosse atingido com a concentração de reforço mais baixa possível.

A preparação dos compósitos foi obtida recorrendo a técnica via fusão da matriz. É reconhecida como vantagem desta técnica a não utilização de solventes, além desta técnica ser utilizada também em ambiente de produção industrial.

O processo de produção de monofilamento por fusão do polímero revelou também ser um processo mais *ecofriendly*, baseando o processo na conformação de materiais plásticos em fibras/filamentos uniformes, auxiliado pelo processo de estiramento posterior do nanocompósito extrudido. Esta última fase é muito importante, pois permite conferir orientação nas macromoléculas, dando origem à melhoria das propriedades do filamento [205].

Os monofilamentos utilizados neste estudo não são fios ou filamentos com características comumente utilizadas na indústria têxtil. No entanto, a caracterização destes filamentos demonstrou que os mesmos são filamentos versáteis, pois podem ser aplicados com diversas finalidades. Aplicações têxteis técnicas, como os geotêxteis, por exemplo, já utilizam filamentos com características semelhantes.

Os processos têxteis tradicionais são caracterizados pela aplicação de grandes tensões e grandes velocidades de produção. Foram utilizadas várias tecnologias têxteis para ser introduzirem os monofilamentos. Recorreu-se à técnica da costura, à técnica dos entrançados e da tecelagem como tecnologias de introdução de monofilamento. Todas as tecnologias têxteis utilizadas apresentaram versatilidade para se obter um substrato com monofilamentos incorporados. Foi decidido utilizar a tecelagem nas etapas seguintes como técnica para produção dos sensores, dada a versatilidade desta técnica para construir sensores têxteis como menor desgaste mecânico do filamento.

Durante o estudo, e dado que a condutividade elétrica foi medida em várias etapas ao longo do trabalho, observou-se uma quebra acentuada da condutividade após o processo mecânico de tecelagem do monofilamento. Supõe-se a possibilidade de quebras pontuais de algumas ligações entre NTC, originando uma quebra da condutividade elétrica

Os filamentos de PLA + NTC (4%), (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] e TPU + NTC (4%) podem ser utilizados como sensores para detetar humidade, variação de temperaturas ou tensões

mecânicas, respetivamente. Pode-se afirmar que cada um dos compósitos propostos demonstrou desempenho como sensor, assim como a capacidade de inserção num tecido.

Existe ainda a possibilidade de estes nanocompósitos mostrarem sensibilidade a outros estímulos, como já apresentados em estudos semelhantes na bibliografia [87, 206, 207]. Neste estudo, estudaram-se as matrizes poliméricas em função dos estímulos que se pretendia detetar.

Foram observadas algumas particularidades no comportamento dos sensores quando submetidos aos estímulos. O sensor baseado em compósito de PLA + NTC (4%) apresentou bons resultados durante 6-7 ciclos, quando estudada a sua reprodutibilidade. A partir desse número de ciclos, o sistema deixa de apresentar reprodutibilidade desejável. Nos ciclos seguintes é ainda possível observar a reprodução do comportamento, mas a variação da resistividade nitidamente tende para valores muito baixos. No sensor têxtil baseado no compósito (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] foi observado que o ciclo estudado (aquecimento + arrefecimento) apresentava histerese. Atribui-se este fenómeno a reorientação local das cadeias de polímero perto da transição vítrea do PCL. Por ultimo, o sensor baseado em TPU + NTC (4%) mostrou comportamentos diferenciados em função do alongamento aplicado. Até perto de 14% de alongamento apresentou uma correlação dos valores superiores aos valores obtidos a partir destes.

Foi ainda possível observar que o processo de tecelagem provoca uma redução da condutividade elétrica e uma redução da amplitude relativa da resistividade. Este fenómeno foi observado nos três compósitos estudados e atribui-se como uma das possíveis causas as forças mecânicas introduzidas durante o processo de tecelagem.

Estes resultados vão de encontro do objetivo proposto: produzir três compósitos monofilamentos condutores com NTC, em ambiente pré-industrial têxtil, como resultado de produtos de investigações recentes. A produção a nível industrial sem limitações, é um desafio ousado. As velocidades utilizadas durante a produção industrial são incomparavelmente mais elevadas, o que implicará que todo o processo de produção dos filamentos, desde matrizes poliméricas, viscosidades, variáveis de fiação até ao processamento têxtil seja otimizado e reajustado.

Para além de se terem atingido objetivos concretos, com o desenvolvimento de sensores com o comportamento esperado e caracterização de um produto têxtil com desempenho de sensor, foi potenciada a versatilidade da indústria têxtil, caracterizada recorrentemente como

tradicional, mas que dispõe de capacidade e competência para rapidamente aplicar know-how vindo de áreas de investigação muito próximas, tal como dos materiais inteligentes.

5.2 Perspetivas de trabalhos futuros

O espírito criativo intrínseco, bem como a dinâmica vivida no seio da comunidade científica, não permite que qualquer trabalho científico seja encarado como definitivo e concluído, mas antes como uma plataforma de conhecimento, aberta a novas ideias de investigação, desenvolvimento e aplicação.

É neste contexto que a investigação na área dos têxteis inteligentes tem sofrido um crescimento sustentado nas últimas décadas. O conjunto de atributos que caracteriza estes materiais tem permitido, como já anteriormente foi referido, a sua aplicação num leque bastante vasto de produtos com valor acrescentado tão apetecíveis no contexto económico presente.

A partir dos resultados obtidos e dos testes de validação realizados pode-se concluir que alguns tópicos deverão ser reconsiderados para permitir a passagem de *know how* para a indústria.

- **Redução da concentração de reforço de NT a ser utilizada.**

Durante o estudo, os monofilamentos foram produzidos com concentrações de NTC tão baixas quanto possível, tendo-se definido uma concentração de 4% em massa. Este valor foi o considerado necessário para obter um filamento condutor. O preço dos NTC tem sofrido uma redução nos últimos anos, provavelmente devido a vários fatores como a produção em massa deste material, mas comparativamente com ao NF, este material é ainda mais caro. Para conseguir essa redução de custo ou redução de concentração, propõe-se várias possibilidades.

- a) Utilização de temperaturas de fusão mais altas**

Zhang *et al.* (2003) estudou a influência da temperatura de fusão do compósito em função da condutividade do polímero final. Baseado nesse estudo, o valor da concentração poderá ser reduzida se for aumentado a temperatura de fusão. Analisando os resultados do estudo de Zhang, atingiram a condutividade com uma concentração de 1% utilizando 240 °C com TPU [203].

- b) Utilização de um segundo reforço.**

A abordagem de introdução de um reforço secundário (p. ex. NF) teria a função de substituir parcialmente os NTC. O resultado seria um compósito igualmente condutor, com custos de produção inferior melhorando possivelmente a capacidade de processamento, e com propriedades dos compósitos finais melhoradas. Bilotti *et al.* (2013) estudou esta abordagem e obteve resultados interessantes utilizando um 2º reforço, NF, *nanoclay* (nanoargilas) ou sepiolite. Conseguiram demonstrar que a presença de um nano-reforço secundário permitiria reduzir a concentração de NTC para obter condutividade [206].

c) Utilização de rede co contínua

Pode-se aplicar outro método de redução de reforço, obtendo uma rede co-contínua. Este processo foi aplicado durante o estudo no monofilamento (PCL + 4% NTC)/PP [50/50] com um processo de produção de monofilamento bi-componente. Poderia ser estendida as outras composições e mesmo conjugando as diferentes matrizes utilizadas e verificadas o comportamento sensorial das mesmas. Esta técnica de sistema de mistura de polímero, localizando o reforço num dos polímeros já foi estudada e descrita pelo grupo de trabalho de Pötschke [207, 208].

d) Utilização de recobrimento condutor

Alguns dos estudos realizados pelo grupo de trabalho de Koning *et al.* (2004,2005) utilizou uma técnica em que recobrem o polímero com partículas de NTC existindo na conclusão do processo uma prensagem a quente. Este processo foi aplicado em filmes compósitos. A localização dos NTC na zona periférica de fundição do polímero permitiu obter um limiar de percolação com concentrações muito baixas, a partir de 0.1% concentração em massa de NTC [209, 210]. Num estudo similar, Zhang *et al.*(2006) atingiram um limiar de 0.6% com polietileno de alta densidade num processo muito semelhante [56].

- **Determinação de comportamento sensorial a outros estímulos**

Como abordado em 5.1, deverá ser estudado a sensibilidade dos monofilamentos a outros estímulos diferentes dos abordados durante a pesquisa. Algumas pesquisas já foram desenvolvidas com este objetivo fruto do projeto *INTELTEX* [87, 88].

- **Desenvolvimento das técnicas de intrusão dos filamentos em bordados**

Considera-se que a tecnologia dos bordados poderá ser de grande utilidade para a aplicação localizada destes sensores. A especificidade da técnica de bordados será certamente muito útil para se conseguir obter sensores de pequenas dimensões e com aplicabilidade específica. Devendo ser objeto de estudo esta abordagem considerando o comportamento dos monofilamentos nas costuras e o desempenho dos equipamentos.

- **Desenvolvimento de um protótipo funcional**

Durante a descrição apresentada, foi relatada a construção de um protótipo. Como trabalho futuro, propõe-se a construção de um protótipo funcional. A utilização destes sensores tem potencialidade para serem aplicados por exemplo na farda de bombeiros ou num lençol de uma cama de hospital. Por exemplo, numa farda de bombeiro os sensores poderiam informar

quando a temperatura do corpo ultrapassa determinado valor, ou quando a sua farda se rasgar. Os sensores também terão funcionalidade se inseridos num lençol de cama de hospital. Aqui poderiam ser atribuídas funções de monitorização do movimento dos doentes com a utilização de sensores sensíveis a alongamento mecânico, funções de monitorização da temperatura corporal e/ou ainda determinação de zonas húmidas.

Referências Bibliográficas

- [1] (23-01). *Intellex-Intelligent multi-reactive textiles*. Available: <http://www.inteltex.eu/>
- [2] E. R. Post and M. Orth, "Smart fabric, or "wearable clothing"," in *Wearable Computers, 1997. Digest of Papers., First International Symposium on*, 1997, pp. 167-168.
- [3] R. F. Service, "Electronic Textiles Charge Ahead," *Science*, vol. 301, pp. 909-911, August 15, 2003 2003.
- [4] K. E. Drexler, C. Peterson, and G. Pergamit, *Unbounding the future: the nanotechnology revolution*. Morrow, 1991.
- [5] J. A. Schwarz, C. I. Contescu, and K. Putyera, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. M. Dekker, 2004.
- [6] R. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom," A. m. o. t. A. P. Society, Ed., ed. California Institute of Technology (Caltech): Caltech Engineering and Science, 1959, pp. 22-36.
- [7] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," *Bulletin of the Japan Society of Precision Engineering*, pp. 18-23, // 1974.
- [8] C.A de Rouvre, J. Scemla, and A. Sion, "Welcome to the Nanoworld : From micro to nano," ed: Le Taxi Brousse, 2009.
- [9] R. Chang, *Chemistry*. Mc Graw-Hill Companies, Inc., 2002.
- [10] H. O. Pierson, "Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties, processing, and applications," ed: Noyes Publications, 1993.
- [11] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat Mater*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [12] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, "A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1421-1432, 2007.
- [13] W. Brandl, G. Marginean, V. Chirila, and W. Warschewski, "Production and characterisation of vapour grown carbon fiber/polypropylene composites," *Carbon*, vol. 42, pp. 5-9, 2004.
- [14] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, *et al.*, "Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 041301, 2005.
- [15] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and T. Rantell, "Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, pp. 1008-1017, 2002/12/01 2002.
- [16] A. K.-T. Lau and D. Hui, "The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 33, pp. 263-277, 2002.
- [17] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [18] M. S. P. Shaffer and J. K. W. Sandler, "Processing and properties of Nanocomposites," ed: World Scientific Publishing, 2006.
- [19] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 1899-1912, 2001.
- [20] W. Beckman. (2007, 01/10). *UC Researchers Shatter World Records with Length of Carbon Nanotube Arrays*. Available: <http://www.uc.edu/News/NR.aspx?ID=5700>

- [21] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 306, pp. 1362-1364, November 19, 2004 2004.
- [22] S. Weber. (2004). *Crystallography Picture Book - Nanotubes and Nanocones*.
- [23] M. J. Green, N. Behabtu, M. Pasquali, and W. W. Adams, "Nanotubes as polymers," *Polymer*, vol. 50, pp. 4979-4997, 10/9/ 2009.
- [24] N. Behabtu, M. J. Green, and M. Pasquali, "Carbon nanotube-based neat fibers," *Nano Today*, vol. 3, pp. 24-34, 2008.
- [25] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 382, pp. 54-56, 07/04/print 1996.
- [26] V. Choudhary, B. P. Singh, and R. B. Mathur, *Carbon Nanotubes and Their Composites*, 2013.
- [27] J.-O. Lee, C. Park, J.-J. Kim, J. Kim, J. W. Park, and K.-H. Yoo, "Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, p. 1953, 2000.
- [28] "7. Electrical Properties," in *Methods in Experimental Physics*. vol. Volume 6, Part B, K. Lark-Horovitz and A. J. Vivian, Eds., ed: Academic Press, 1959, pp. 1-143.
- [29] C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, and L. Forró, "Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 69, pp. 283-295, 1999.
- [30] A. G. Mamalis, L. O. G. Vogtländer, and A. Markopoulos, "Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes," *Precision Engineering*, vol. 28, pp. 16-30, 2004.
- [31] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes," *Science*, vol. 277, pp. 1971-1975, September 26, 1997 1997.
- [32] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science*, vol. 287, pp. 637-640, January 28, 2000 2000.
- [33] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes," *The Journal of chemical physics*, vol. 104, pp. 2089-2092, 1996.
- [34] C. Li and T.-W. Chou, "Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1517-1524, 8// 2003.
- [35] J. Hone, "Carbon Nanotubes: Thermal Properties," in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. vol. null, ed: Taylor & Francis, 2007, pp. 603-610.
- [36] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, "Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications," *Science*, vol. 297, pp. 787-792, August 2, 2002 2002.
- [37] M. C. Paiva, B. Zhou, K. A. S. Fernando, Y. Lin, J. M. Kennedy, and Y. P. Sun, "Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 42, pp. 2849-2854, 2004.
- [38] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, *et al.*, "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization," *Chemical Physics Letters*, vol. 303, pp. 467-474, 4/16/ 1999.
- [39] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, *et al.*, "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 282, pp. 95-98, October 2, 1998 1998.

- [40] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, *et al.*, "Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping," *Chemical Physics Letters*, vol. 342, pp. 265-271, 7/13/ 2001.
- [41] F. Hauke and A. Hirsch, "Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 135-198.
- [42] Y. Zhang, Y. Bai, and B. Yan, "Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications," *Drug Discovery Today*, vol. 15, pp. 428-435, 6// 2010.
- [43] P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, *et al.*, "Reversible sidewall functionalization of buckytubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 310, pp. 367-372, 9/3/ 1999.
- [44] H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, C. Kramberger, and T. Pichler, "Functionalization of carbon nanotubes," *Synthetic Metals*, vol. 141, pp. 113-122, 2004.
- [45] S.-J. Oh, H.-J. Lee, D.-K. Keum, S.-W. Lee, D. H. Wang, S.-Y. Park, *et al.*, "Multiwalled carbon nanotubes and nanofibers grafted with polyetherketones in mild and viscous polymeric acid," *Polymer*, vol. 47, pp. 1132-1140, 2006.
- [46] J. C. Grunlan, A. R. Mehrabi, M. V. Bannon, and J. L. Bahr, "Water-Based Single-Walled-Nanotube-Filled Polymer Composite with an Exceptionally Low Percolation Threshold," *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 150-153, 2004.
- [47] P. G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, and P. Avouris, "Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 3128-3131, 2001.
- [48] R. Haggemueller, F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites," *Polymer*, vol. 47, pp. 2381-2388, 2006.
- [49] M. D. Frogley, D. Ravich, and H. D. Wagner. (2002) Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. *Composites Science and Technology*. 1647-1654.
- [50] B. P. Grady, F. Pompeo, R. L. Shambaugh, and D. E. Resasco. (2002) Nucleation of Polypropylene Crystallization by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 5852-5858.
- [51] V. Skákalová, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth, "Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA," *Synthetic Metals*, vol. 152, pp. 349-352, 2005.
- [52] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, *et al.*, "Nanotube composite carbon fibers," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 1329-1331, 1999.
- [53] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 2868-2870, 2000.
- [54] R. Haggemueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods," *Chemical Physics Letters*, vol. 330, pp. 219-225, 2000.
- [55] J.-C. Huang, "Carbon black filled conducting polymers and polymer blends," *Advances in Polymer Technology*, vol. 21, pp. 299-313, 2002.
- [56] Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, and P. J. Lemstra, "Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique," *Carbon*, vol. 44, pp. 778-785, 2006.

- [57] P. Pötschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul, "Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites," *Polymer*, vol. 43, pp. 3247-3255, 2002.
- [58] Z. Ounaies, C. Park, K. E. Wise, E. J. Siochi, and J. S. Harrison, "Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1637-1646, 2003.
- [59] S.-M. Yuen, C.-C. M. Ma, C.-L. Chiang, J.-A. Chang, S.-W. Huang, S.-C. Chen, *et al.* (2007) Silane-modified MWCNT/PMMA composites – Preparation, electrical resistivity, thermal conductivity and thermal stability. *Composites: Part A*. 2527–2535.
- [60] S. Ghose, K. A. Watson, D. M. Delozier, D. C. Working, E. J. Siochi, and J. W. Connell, "Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into high temperature resin using dry mixing techniques," *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 465-475, 2006.
- [61] J. Y. Kim, H. S. Park, and S. H. Kim, "Multiwall-carbon-nanotube-reinforced poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by melt compounding," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, pp. 1450-1457, 2007.
- [62] K. Q. Xiao, L. C. Zhang, and I. Zarudi, "Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 177-182, 2007.
- [63] Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W.-D. Zhang, "Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 7214-7222, 2004/09/01 2004.
- [64] K. W. K. Miyasaka, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa, "Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content," *Journal of Materials Science*, vol. 17, pp. 1610-1616, 1982.
- [65] A. F. R. De Toledo Piza, *Mecânica Quântica Vol. 51*: EDUSP, 2003.
- [66] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, and A. Sarkar, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers," *Carbon*, vol. 33, pp. 873-881, 1995.
- [67] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, "Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 45, pp. 8863-8870, 2004.
- [68] T. J. Mali, "Thermoplastic composites for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates," 2007.
- [69] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Reviews of Modern Physics*, vol. 45, pp. 574-588, 10/01/ 1973.
- [70] R. Zallen, "The Percolation Model," in *The Physics of Amorphous Solids*, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, pp. 135-204.
- [71] J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, *et al.*, "Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite," *Physical Review B*, vol. 58, pp. R7492-R7495, 1998.
- [72] A. Eitan, F. T. Fisher, R. Andrews, L. C. Brinson, and L. S. Schadler, "Reinforcement mechanisms in MWCNT-filled polycarbonate," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1162-1173, 2006.
- [73] B. K. Satapathy, R. Weidisch, P. Pötschke, and A. Janke, "Tough-to-brittle transition in multiwalled carbon nanotube (MWNT)/polycarbonate nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 867-879, 2007.

- [74] Y. T. Sung, C. K. Kum, H. S. Lee, N. S. Byon, H. G. Yoon, and W. N. Kim, "Dynamic mechanical and morphological properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 46, pp. 5656-5661, 2005.
- [75] M. Abdel-Goad and P. Pötschke, "Rheological characterization of melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 128, pp. 2-6, 2005.
- [76] O.-K. Park, T. Jeevananda, N. H. Kim, S.-i. Kim, and J. H. Lee, "Effects of surface modification on the dispersion and electrical conductivity of carbon nanotube/polyaniline composites," *Scripta Materialia*, vol. 60, pp. 551-554, 2009.
- [77] R. Haggemueller, F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites," *Polymer*, vol. 47, pp. 2381-2388, 2006.
- [78] M. Penza, F. Antolini, and M. V. Antisari, "Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 100, pp. 47-59, 2004.
- [79] M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, and V. Teteris, "Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, pp. 1125-1128, 2007.
- [80] C. Aubry, "Développement et mise en oeuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone: application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants," Lille 1, 2009.
- [81] R. Zhang, H. Deng, R. Valenca, J. Jin, Q. Fu, E. Bilotti, *et al.*, "Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading," *Composites Science and Technology*, vol. 74, pp. 1-5, 2013.
- [82] Q. Li, Siddaramaiah, N. H. Kim, G.-H. Yoo, and J. H. Lee, "Positive temperature coefficient characteristic and structure of graphite nanofibers reinforced high density polyethylene/carbon black nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 40, pp. 218-224, 2009.
- [83] M. Castro, B. Kumar, J.-F. Feller, Z. Haddi, A. Amari, and B. Bouchikhi, "Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 159, pp. 213-219, 2011.
- [84] K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, and P. Pötschke, "Liquid sensing of melt-processed poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, pp. 787-795, 2008.
- [85] P.-G. Su and S.-C. Huang, "Electrical and humidity sensing properties of carbon nanotubes-SiO₂-poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate) composite material," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, pp. 142-149, 1/17/ 2006.
- [86] L. Niu, Y. Luo, and Z. Li, "A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol)," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, pp. 361-367, 2007.
- [87] R. Rentenberger, A. Cayla, T. Villmow, D. Jehnichen, C. Campagne, M. Rochery, *et al.*, "Multifilament fibres of poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactic acid) blends with multiwalled carbon nanotubes as sensor materials for ethyl acetate and acetone," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, pp. 22-31, 2011.
- [88] P. Pötschke, K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, M. C. Paiva, and J. A. Covas, "Liquid sensing properties of melt processed polypropylene/poly(ϵ -caprolactone) blends

- containing multiwalled carbon nanotubes," *Composites Science and Technology*, vol. 71, pp. 1451-1460, 2011.
- [89] P. Pötschke, T. Andres, T. Villmow, S. Pegel, H. Brünig, K. Kobashi, *et al.*, "Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 343-349, 2010.
- [90] M. Weiser, "The computer for the 21st century," *Scientific American*, vol. 265, pp. 66-75, 1991.
- [91] A. Ferreira, F. Ferreira, and M. C. Paiva, "Textile Sensor Applications with Composite Monofilaments of Polymer / Carbon Nanotubes," *Advances in Science and Technology*, vol. 80, pp. 65-70, 2012.
- [92] A. Ferreira, F. Ferreira, M. C. Paiva, B. Oliveira, and J. A. Covas, "Monofilament composites with carbon nanotubes for textile sensor applications," presented at the Autex, Mulhouse, 2011.
- [93] X. Xie, L. Hu, M. Pasta, G. F. Wells, D. Kong, C. S. Criddle, *et al.*, "Three-Dimensional Carbon Nanotube–Textile Anode for High-Performance Microbial Fuel Cells," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 291-296, 2011/01/12 2010.
- [94] A. Andres Leal, J. M. Deitzel, and J. W. Gillespie Jr, "Assessment of compressive properties of high performance organic fibers," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2786-2794, 10// 2007.
- [95] Yanping Liu, Hong Hu, J. K. C. Lam, and Su Liu, "Negative Poisson's Ratio Weft-knitted Fabrics," *Textile Research Journal*, vol. 80, pp. 856-863, June 1, 2010 2010.
- [96] F. R. Oliveira, M. Fernandes, N. Carneiro, and A. Pedro Souto, "Functionalization of wool fabric with phase-change materials microcapsules after plasma surface modification," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, pp. 2638-2647, 2013.
- [97] N. K. Vu, A. Zille, F. R. Oliveira, N. Carneiro, and A. P. Souto, "Effect of Particle Size on Silver Nanoparticle Deposition onto Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Functionalized Polyamide Fabric," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 10, pp. 285-296, 2013.
- [98] J. McCann and D. Bryson, *Smart Clothes and Wearable Technology*. Elsevier Science, 2009.
- [99] M. J. Burke and D. T. Gleeson, "A micropower dry-electrode ECG preamplifier," *IEEE transactions on bio-medical engineering*, vol. 47, pp. 155-162, 2000.
- [100] R. Wijesiriwardana, K. Mitcham, W. Hurley, and T. Dias, "Capacitive fiber-meshed transducers for touch and proximity-sensing applications," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 5, pp. 989-994, 2005.
- [101] S. Jang, J. Cho, K. Jeong, and G. Cho, "Exploring Possibilities of ECG Electrodes for Bio-monitoring Smartwear with Cu Sputtered Fabrics," in *Human-Computer Interaction. Interaction Platforms and Techniques*. vol. 4551, J. Jacko, Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 1130-1137.
- [102] A. Gruetzmann, S. Hansen, and J. Müller, "Novel dry electrodes for ECG monitoring," *Physiological Measurement*, vol. 28, p. 1375, 2007.
- [103] M. V. M. R. M. Divya, S.N.Kartik, Dr.S.Muttan, K.Mohanvelu, "Development of capacitive coupling based electrodes for bio-potential measurements," presented at the International Conference on Computing and Control Engineering, 2012.
- [104] F. P. Jaime M. Lee, Andrew D. Hibbs, Robert Matthews, and Craig Morrisette, "Evaluation of a Capacitively-Coupled, Non-Contact (through Clothing) Electrode or ECG Monitoring

- and Life Signs Detection for the Objective Force Warfighter," presented at the RTO HFM Symposium, St. Pete Beach, USA, 2004.
- [105] J. J. D. Enderle and J. D. Bronzino, *Introduction to Biomedical Engineering*: Academic Press, 2011.
- [106] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*: Cambridge University Press, 1999.
- [107] S. Mondal, "Phase change materials for smart textiles – An overview," *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, pp. 1536-1550, 8// 2008.
- [108] A. Lendlein and S. Kelch, "Shape-Memory Polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, pp. 2034-2057, 2002.
- [109] H. Meng and G. Li, "A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites," *Polymer*, vol. 54, pp. 2199-2221, 4/19/ 2013.
- [110] Y. K. Wen, *Intelligent Structures 2: Monitoring and Control*: Elsevier Applied Science, 1992.
- [111] S. Baurley, "Interactive and experiential design in smart textile products and applications," *Personal Ubiquitous Comput.*, vol. 8, pp. 274-281, 2004.
- [112] X. Tao, *Smart Fibres, Fabrics, and Clothing*: Woodhead Publishing, 2001.
- [113] L. a. H. Van Langenhove, Carla and CATRYSSE, M and PUERS, R and van Egmond, Hendrik and Matthys, Dirk, "The use of textile electrodes in a hospital environment," presented at the Proceedings of 3rd Autex Conference, 2003.
- [114] X. M. Tao, *Wearable Electronics and Photonics*: Woodhead, 2005.
- [115] D. De Rossi, A. Della Santa, and A. Mazzoldi, "Dressware: wearable hardware," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 7, pp. 31-35, 1999.
- [116] X. Tao, L. Tang, W.-c. Du, and C.-I. Choy, "RETRACTED: Internal strain measurement by fiber Bragg grating sensors in textile composites," *Composites Science and Technology*, vol. 60, pp. 657-669, 4// 2000.
- [117] L. Van Langenhove and C. Hertleer, "Smart clothing: A new life," *International Journal of Clothing Science and Technology*, vol. 16, pp. 63-72, 2004.
- [118] G. Cho, *Smart Clothing: Technology and Applications*: Taylor & Francis, 2009.
- [119] J. Nielsen, *Usability Engineering*: Acad. Press, 1994.
- [120] J. Nielsen, "Designing to seduce the user," *Software, IEEE*, vol. 13, pp. 18, 20, 1996.
- [121] L. G. a. R. Merrick, "No wires attached: Usability challenges in the connected mobile world," *J-IBM-SYS-J*, vol. 42, pp. 639–651, 2003.
- [122] J. Cho, J. Moon, M. Sung, K. Jeong, and G. Cho, "Design and evaluation of textile-based signal transmission lines and keypads for smart wear," *Proceedings of HCI International2007*, pp. 1078–1085, 2007.
- [123] J. Cho, S. Jang, and G. Cho, "Effects of fabric elasticity on performance of textile-based ECG-monitoring smart wear," *Proceedings of 2007 Spring Conference of Korean Society for Emotion and Sensibility*, pp. 39–41, 2007.
- [124] S. Park, K. Mackenzie, and S. Jayaraman, "The wearable motherboard: a framework for personalized mobile information processing (PMIP)," presented at the Proceedings of the 39th annual Design Automation Conference, New Orleans, Louisiana, USA, 2002.
- [125] Y. Yang and G. Cho, "Novel Stretchable Textile-Based Transmission Bands: Electrical Performance and Appearance after Abrasion/Laundrying, and Wearability," in *Human-Computer Interaction. Ambient, Ubiquitous and Intelligent Interaction*. vol. 5612, J. Jacko, Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 806-813.
- [126] K. L. Hatch, *Textile Science: With Supplement*: Atexinc Corporation, 2000.

- [127] A. Schwirtz, "The Comfort Assessment of Wearable Computers," presented at the Proceedings of the 6th IEEE International Symposium on Wearable Computers, 2002.
- [128] J. F. Knight and C. Baber, "A Tool to Assess the Comfort of Wearable Computers," *Human Factors: The Journal of the Human Factors and Ergonomics Society*, vol. 47, pp. 77-91, Spring 2005 2005.
- [129] K. Bodine and F. Gemperle, "Effects of Functionality on Perceived Comfort of Wearables," presented at the Proceedings of the 7th IEEE International Symposium on Wearable Computers, 2003.
- [130] Peratech. (2012). *QTC™ Material*. Available: <http://www.peratech.com/qtc-material.html>
- [131] M. Rothmaier, M. Luong, and F. Clemens, "Textile Pressure Sensor Made of Flexible Plastic Optical Fibers," *Sensors*, vol. 8, pp. 4318-4329, 2008.
- [132] J. Meyer, P. Lukowicz, and G. Troster, "Textile Pressure Sensor for Muscle Activity and Motion Detection," in *Wearable Computers, 2006 10th IEEE International Symposium on*, 2006, pp. 69-72.
- [133] H. Eun-Soo, S. Jeong-Hoon, and K. Yong-Jun, "A Polymer-Based Flexible Tactile Sensor for Normal and Shear Load Detection," in *Micro Electro Mechanical Systems, 2006. MEMS 2006 Istanbul. 19th IEEE International Conference on*, 2006, pp. 714-717.
- [134] M. B. Schubert and J. H. Werner, "Flexible solar cells for clothing," *Materials Today*, vol. 9, pp. 42-50, 2006.
- [135] A. Ferreira, F. Ferreira, and F. R. Oliveira, "Têxteis Inteligentes – Uma Breve Revisão da Literatura," *REDIGE*, vol. 5, 2014.
- [136] E. R. Post, "Smart Fabric, or "Wearable Clothing"," 1997, pp. 167-167.
- [137] S. Jung, C. Lauterbach, M. Strasser, and W. Weber, "Enabling technologies for disappearing electronics in smart textiles," in *Solid-State Circuits Conference, 2003. Digest of Technical Papers. ISSCC. 2003 IEEE International*, 2003, pp. 386-387 vol.1.
- [138] E. J. Lind, R. Eisler, G. Burghart, S. Jayaraman, P. Sungmee, R. Rajamanickam, *et al.*, "A sensate liner for personnel monitoring applications," in *Wearable Computers, 1997. Digest of Papers., First International Symposium on*, 1997, pp. 98-105.
- [139] M. Ishijima, "Cardiopulmonary monitoring by textile electrodes without subject-awareness of being monitored," *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 35, pp. 685-690, 1997.
- [140] D. De Rossi, A. D. Santa, and A. Mazzoldi, "Dressware: wearable piezo- and thermoresistive fabrics for ergonomics and rehabilitation," in *Engineering in Medicine and Biology Society, 1997. Proceedings of the 19th Annual International Conference of the IEEE*, 1997, pp. 1880-1883 vol.5.
- [141] D. Rossi and R. Paradiso, "Future Direction: E-Textiles," in *Wearable Monitoring Systems*, A. Bonfiglio and D. De Rossi, Eds., ed: Springer US, 2011, pp. 147-162.
- [142] P. Lekpittaya, N. Yanumet, B. P. Grady, and E. A. O'Rear, "Resistivity of conductive polymer-coated fabric," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, pp. 2629-2636, 2004.
- [143] D. Kincal, A. Kumar, A. D. Child, and J. R. Reynolds, "Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors," *Synthetic Metals*, vol. 92, pp. 53-56, 1/15/ 1998.
- [144] J. Wu, D. Zhou, C. O. Too, and G. G. Wallace, "Conducting polymer coated lycra," *Synthetic Metals*, vol. 155, pp. 698-701, 12/15/ 2005.
- [145] K. W. Oh, H. J. Park, and S. H. Kim, "Stretchable conductive fabric for electrotherapy," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 1225-1229, 2003.

- [146] J. Molina, F. R. Oliveira, A. P. Souto, M. F. Esteves, J. Bonastre, and F. Cases, "Enhanced adhesion of polypyrrole/PW120 403- hybrid coatings on polyester fabrics," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, pp. 422-433, 2013.
- [147] C. Ataman, T. Kinkeldei, G. Mattana, A. Vásquez Quintero, F. Molina-Lopez, J. Courbat, *et al.*, "A robust platform for textile integrated gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, pp. 1053-1061, 2// 2013.
- [148] N. V. Bhat, D. T. Seshadri, M. M. Nate, and A. V. Gore, "Development of conductive cotton fabrics for heating devices," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 4690-4695, 2006.
- [149] I. Kang, K. Y. Joung, G.-R. Choi, M. J. Schulz, Y.-S. Choi, S.-H. Hwang, *et al.*, "The Bulk Piezoresistive Characteristics of Carbon Nanotube Composites for Strain Sensing of Structures," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, pp. 3736-3739, // 2007.
- [150] C. Burger and B. Chu, "Functional nanofibrous scaffolds for bone reconstruction," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 56, pp. 134-141, 4/15/ 2007.
- [151] Y. Zhang, C. Lim, S. Ramakrishna, and Z.-M. Huang, "Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 16, pp. 933-946, 2005/10/01 2005.
- [152] J. Edmison, M. Jones, Z. Nakad, and T. Martin, "Using piezoelectric materials for wearable electronic textiles," in *Wearable Computers, 2002. (ISWC 2002). Proceedings. Sixth International Symposium on*, 2002, pp. 41-48.
- [153] Interactivewear. (2008, 08 Janeiro). *Know Where Jacket*. Available: http://interactivewear.de/cms/front_content.php?client=1&changelang=3&parent=&subid=&idcat=58&idart=88
- [154] C. Gopalsamy, S. Park, R. Rajamanickam, and S. Jayaraman, "The Wearable Motherboard™: The first generation of adaptive and responsive textile structures (ARTS) for medical applications," *Virtual Reality*, vol. 4, pp. 152-168, 1999.
- [155] P. Sungmee and S. Jayaraman, "Enhancing the quality of life through wearable technology," *Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE*, vol. 22, pp. 41-48, 2003.
- [156] S. Jayaraman. (15-06-2012). *Smartshirt*. Available: <http://www.smartshirt.gatech.edu/>
- [157] Vivometrics. (05-01). *Lifeshirt*. Available: <http://vivometrics.com/products/sensors/lifeshirt/>
- [158] Biodevices. (23-11-2012). *VitalJacket*. Available: <http://www.biodevices.pt/>
- [159] L. D. Ernest M. Reimer, "Pressure sensor based on illumination of a deformable integrating cavity."
- [160] "Prototipo Biotex," 2009.
- [161] H. Tsuji and Y. Ikada, "Properties and morphologies of poly(l-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(l-lactide)," *Polymer*, vol. 36, pp. 2709-2716, 1995.
- [162] M. L. Di Lorenzo, "Determination of spherulite growth rates of poly(l-lactic acid) using combined isothermal and non-isothermal procedures," *Polymer*, vol. 42, pp. 9441-9446, 2001.
- [163] C.-S. Wu and H.-T. Liao, "Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites," *Polymer*, vol. 48, pp. 4449-4458, 2007.

- [164] T. Villmow, P. Pötschke, S. Pegel, L. Häussler, and B. Kretschmar, "Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix," *Polymer*, vol. 49, pp. 3500-3509, 2008.
- [165] N. W. LLC, "Ingeo™ Biopolymer 6201D Technical Data Sheet ", ed, 2014.
- [166] L. E. Polymers, "Estane 58315 TPU," 2013.
- [167] E. polyurethanes, "PROVISIONAL DATASHEET – DEVELOPMENT PRODUCT," 2014.
- [168] B. MaterialScience, "Desmon TPU Product Range - Reference Data," Bayer, Ed., ed, 2014.
- [169] Perstorp, "Product data sheet Capa™ 6400," 2013.
- [170] DOW, "DOW H777-25R Polypropylene Resin," 2003.
- [171] Nanocyl. Nanocyl® 7000 series Datasheet Multi-Wall Carbon Nanotubes [Online].
- [172] ISO, "Textiles – Yarn from packages – Determination of linear density (mass per unit length) – Skein method," vol. ISO 2060:1972, ed, 1972.
- [173] B. P. Saville, *Physical Testing of Textiles*. Elsevier Science, 1999.
- [174] J. Hu, *Fabric Testing*. Elsevier Science, 2008.
- [175] A. International, "Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials," vol. ASTM D257, ed, 2005.
- [176] J.-S. Sun, H. S. Gokturk, and D. M. Kalyon, "Volume and surface resistivity of low-density polyethylene filled with stainless steel fibres," *Journal of Materials Science*, vol. 28, pp. 364-366, 1993/01/01 1993.
- [177] W. Bauer, G. D. Westfall, and H. Dias, *Física para Universitários - Relatividade, Oscilações, Ondas e Calor*. McGraw Hill Brasil, 2013.
- [178] M. de Araújo and E. M. de Melo e Castro, *Manual de engenharia têxtil*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- [179] W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, and T. Liu, "Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 256-259, 2004/01/01 2003.
- [180] J. C. Kearns and R. L. Shambaugh, "Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, pp. 2079-2084, 2002.
- [181] T. D. Fornes, J. W. Baur, Y. Sabba, and E. L. Thomas, "Morphology and properties of melt-spun polycarbonate fibers containing single- and multi-wall carbon nanotubes," *Polymer*, vol. 47, pp. 1704-1714, 2006.
- [182] Y. S. Song and J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon*, vol. 43, pp. 1378-1385, 2005.
- [183] A. R. Bhattacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, *et al.*, "Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite," *Polymer*, vol. 44, pp. 2373-2377, 2003.
- [184] F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, and K. Schulte, "Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites," *Chemical Physics Letters*, vol. 370, pp. 820-824, 2003.
- [185] B. Nordén and E. Krutmeijer, "Conductive polymers," *The Royal Swedish Academy of Sciences, The Nobel Prize in Chemistry*, 2000.
- [186] F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites," *Physical Review B*, vol. 72, p. 121404, 2005.
- [187] P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke, D. Fischer, and D. Jehnichen, "Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning," *Polymer*, vol. 46, pp. 10355-10363, 2005.

- [188] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory*. Taylor & Francis, 1994.
- [189] J. Kost, M. Narkis, and A. Foux, "Resistivity behavior of carbon-black-filled silicone rubber in cyclic loading experiments," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 29, pp. 3937-3946, 1984.
- [190] B. Lundberg and B. Sundqvist, "Resistivity of a composite conducting polymer as a function of temperature, pressure, and environment: Applications as a pressure and gas concentration transducer," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, pp. 1074-1079, 1986.
- [191] M. Billinghamurst and T. Starner, "Wearable devices: new ways to manage information," *Computer*, vol. 32, pp. 57-64, 1999.
- [192] P. M. Faia, C. S. Furtado, and A. J. Ferreira, "AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, pp. 353-359, 2005.
- [193] M. J. Yang, Y. Li, N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, A. Martelli, and G. Ridolfi, "Polymer electrolytes as humidity sensors: progress in improving an impedance device," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 86, pp. 229-234, 2002.
- [194] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, M. J. Yang, M. Zhen, X. W. Zhan, and A. D'Aprano, "Charge transport mechanism in pressed pellets of polymer proton conductors," *Solid State Ionics*, vol. 100, pp. 217-224, 1997.
- [195] P.-G. Su and L.-N. Huang, "Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 501-507, 2007.
- [196] P.-G. Su and C.-S. Wang, "Novel flexible resistive-type humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 1071-1076, 2007.
- [197] Y. Hao, J. Wang, and Z. Chen, "Investigation on preparation of nano-size Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} material and its humidity sensing properties," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 1361-1365, 2010.
- [198] S. Ke, H. Huang, H. Fan, H. L. W. Chan, and L. M. Zhou, "Structural and electric properties of barium strontium titanate based ceramic composite as a humidity sensor," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1632-1635, 2008.
- [199] F.-W. Zeng, X.-X. Liu, D. Diamond, and K. T. Lau, "Humidity sensors based on polyaniline nanofibres," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 143, pp. 530-534, 2010.
- [200] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells," *Journal of Membrane Science*, vol. 225, pp. 63-76, 2003.
- [201] Y. S. Chen, Y. Li, and M. J. Yang, "A fast response resistive thin film humidity sensor based on poly(4-vinylpyridine) and poly(glycidyl methacrylate)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, pp. 3470-3475, 2007.
- [202] W.-P. Shih, L.-C. Tsao, C.-W. Lee, M.-Y. Cheng, C. Chang, Y.-J. Yang, *et al.*, "Flexible Temperature Sensor Array Based on a Graphite-Polydimethylsiloxane Composite," *Sensors*, vol. 10, pp. 3597-3610, 2010.
- [203] R. Zhang, A. Dowden, H. Deng, M. Baxendale, and T. Peijs, "Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1499-1504, 2009.
- [204] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, and R. A. Vaia, "Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites," *Polymer*, vol. 46, pp. 4405-4420, 5/26/ 2005.

- [205] R. Zhang, M. Baxendale, and T. Peijs, "Universal resistivity–strain dependence of carbon nanotube/polymer composites," *Physical Review B*, vol. 76, p. 195433, 2007.
- [206] E. Bilotti, H. Zhang, H. Deng, R. Zhang, Q. Fu, and T. Peijs, "Controlling the dynamic percolation of carbon nanotube based conductive polymer composites by addition of secondary nanofillers: the effect on electrical conductivity and tuneable sensing behaviour," *Composites Science and Technology*, vol. 74, pp. 85-90, 2013.
- [207] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, "Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate," *Polymer*, vol. 44, pp. 8061-8069, 2003.
- [208] P. Pötschke, B. Kretzschmar, and A. Janke, "Use of carbon nanotube filled polycarbonate in blends with montmorillonite filled polypropylene," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 855-860, 2007.
- [209] N. Grossiord, J. Loos, and C. E. Koning, "Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 2349-2352, 2005.
- [210] O. Regev, P. N. B. Elkati, J. Loos, and C. E. Koning, "Preparation of Conductive Nanotube–Polymer Composites Using Latex Technology," *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 248-251, 2004.