



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Inês Brandão Sequeira

Licenciado em Engenharia dos Materiais

Funcionalização de Fios para Têxteis Eletrónicos

MESTRADO EM ENGENHARIA DOS MATERIAIS

Universidade NOVA de Lisboa

Junho, 2022



FUNCIONALIZAÇÃO DE FIOS PARA TÊXTEIS ELETRÓNICOS.

INÊS BRANDÃO SEQUEIRA

Licenciada em Engenharia dos Materiais

Orientadora: Ana Catarina Bernardino Baptista,
Investigadora doutorada, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientadores: João Paulo Heitor Godinho Canejo,
Investigador doutorado, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Dr. Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento
Igreja,
Professor Auxiliar do DCM, FCT NOVA

Arguente: Dr. Ana Patrícia Correia Almeida,
Investigadora Doutorada, FCT NOVA

Orientador: Dr. Ana Catarina Bernardino Baptista,
Investigadora Doutorada, FCT NOVA

Funcionalização de Fios para Têxteis Eletrónicos

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

Dedico esta tese à minha família, em especial à minha avó.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer à Professora **Isabel Ferreira**, não só por me ter deixado utilizar os laboratórios da Faculdade de Ciência e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL), bem como (mas também) por ser tão atenta e prestável com todos os problemas com que me fui deparando. Mais importante, por me cumprimentar todas as manhãs com um sorriso na cara.

Também quero agradecer à minha orientadora de dissertação, **Ana Baptista** por todo o auxílio prestado, pela preocupação, pela paciência em organizar o meu balde de ideias. Mais importante que tudo, por não ter desistido de mim, por me ter dado uma segunda oportunidade e por fim por ter apostado em mim. Um enorme obrigado.

Quero também agradecer ao meu Coorientador, **João Canejo**, por todo o apoio, pelas palavras de motivação e pela paciência de sempre tentar arranjar uma solução, mesmo quando não era a sua área de experiência.

De seguida, quero agradecer à minha família. À minha mãe (Ana Maria Sequeira), pai (António Sequeira), avó (Matilde Correia), irmão (Gonçalo Sequeira), cunhada (Margarida Sequeira) e à minha doce sobrinha (Aurora Sequeira), pela força e por acreditarem mesmo quando os tempos que correram e correm são negros.

Por último, tenho de agradecer ao meu grupo de amigos e namorado, especialmente pelas boas noites descontraídas passadas a falar no *Discord*. Obrigado, **Amjid Rafique**, por me emprestar um pouco da sua motivação. Obrigada aos meus colegas de projeto **Mariana Moniz** e **Eduardo Oliveira** e ainda aos alunos de estágio, por me fazerem rir um pouco todas as manhãs. Obrigada à minha amiga **Rita Lobato** pela companhia e ajuda durante o percurso da tese.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto "All-Fiber Integrated Photovoltaic Storage Devices for e-Textiles" de referência PTDC/CTM-CTM/157/2020, financiado por fundos nacionais via FCT, IP.

"Instead of worrying about what you cannot control, shift your energy to what you can create". (Roy T. Bennett)

RESUMO

A área dos têxteis inteligentes tem suscitado um enorme interesse por parte da comunidade científica, não só por juntar duas indústrias lucrativas, como a eletrónica e têxteis, mas também pelas inúmeras possibilidades de aplicações.

Neste sentido, a presente dissertação enquadra-se na temática dos têxteis eletrónicos inteligentes, focando-se nas atuais necessidades de desenvolvimento de dispositivos de geração e armazenamento de energia, com características compatíveis com os tecidos convencionais, isto é, respirável, flexível e resistente a deformações mecânicas.

Assim, este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de supercondensadores em forma de fibra (configuração 1D) capaz de ser integrado facilmente num tecido eletrónico, tendo como base fios de carbono (FC) comerciais. Para formar os elétrodos, os FC foram funcionalizados com cobre (Cu) e polipirrole (PPy) para aumentar a sua área superficial. Primeiramente, foi realizado um estudo detalhado de diferentes processos de lavagem e de pré-tratamento dos FC, de modo a melhorar a adesão dos filmes de Cu e PPy aos mesmos. Para testar a adesão dos filmes foram efetuados ensaios de *peeling off* (PO), tanto manual como mecanicamente.

O separador é constituído por uma membrana de fibras de acetato de celulose (AC) e poliestireno (PS) produzida pela técnica de *Blowspinning*. Estudou-se a influência de diferentes parâmetros do processo na morfologia e propriedades eletroquímicas das membranas, como por exemplo, diferentes proporções de AC:PS, distância e tempo de deposição. Por fim, foram realizadas diferentes combinações de elétrodos e membranas separadoras para o fabrico de supercondensadores que foram electroquimicamente testados e avaliados na presença de uma solução de suor artificial.

Palavras chave: *Blowspinning*, Supercondensadores, Acetato de Celulose, Têxteis Eletrónicos, Fios de Carbono

ABSTRACT

The area of smart textiles has raised a huge interest in the scientific community, not only because it brings together two lucrative industries, such as electronics and textiles, but also due to the countless possibilities of applications.

In this sense, this dissertation is framed within the theme of intelligent electronic textiles, focusing on the current needs for developing energy generation and storage devices, with characteristics compatible with conventional fabrics, i.e. breathable, flexible and resistant to mechanical deformations.

Thus, this work has as main objective the development of fibre-shaped supercapacitors (1D configuration) able to be easily integrated in an electronic fabric, having as base commercial carbon filaments (CF). To form the electrodes, the CFs were functionalized with copper (Cu) and polypyrrole (PPy) to increase surface area. Firstly, a detailed study of different washing and pre-treatment processes of the CFs was carried out to improve the adhesion of Cu and PPy films. To test the adhesion of the films, peeling off (PO) tests were made, both manually and mechanically.

The separator consists of a cellulose acetate (CA) and polystyrene (PS) fibre membrane produced by Blowspinning technique. The influence of different process parameters on the morphology and electrochemical properties of the membranes was studied, such as different AC:PS ratios, distance to target and deposition time. Finally, different combinations of electrodes and separator membranes were made for the fabrication of supercapacitors that were electrochemically tested and evaluated in the presence of a simulated sweat solution.

Keywords: Blowspinning, Supercapacitors, Cellulose Acetate, Electronic Textiles, Carbon Fibers

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Têxteis Inteligentes.....	1
1.2	Fibras condutoras.....	2
1.3	Técnicas de produção de fibras.....	3
1.4	Aplicabilidade das fibras nos têxteis eletrônicos	4
2	MATERIAIS E MÉTODOS	7
2.1	Tratamentos dos fios	7
2.2	Deposições	8
2.3	Blowspinning.....	8
2.4	Caracterização Mecânica, Morfológica e Química	9
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
3.1	Estudo da influência dos tratamentos na adesão e resistência dos FC.....	11
3.1.1	Ensaio de tração	13
3.1.2	Ensaio de adesão.....	15
3.2	Blowspinning.....	22
3.2.1	Otimização do processo de BS.....	22
3.2.2	Estudo da influência da proporção AC:PS.....	23
3.2.3	Influência da distância aerógrafo-alvo e tempo de deposição.....	26
3.2.4	Estudo da influência da temperatura	27
3.2.5	Caracterização química das membranas de AC:PS	29

3.3	Condensadores em fios de carbono revestidos com separador AC:PS, obtidos por <i>BS</i>	30
3.4	Voltametria Cíclica	30
3.4.1	VC dos FC revestidos com filmes de PPy.....	32
3.4.2	VC dos FC revestidos com filmes de Cu.....	33
4	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 — Estatística de quantidade de artigos encontrados em <i>ScienceDirect</i> sobre <i>Smart Textiles</i> , ao longo dos últimos anos.....	1
Figura 1.2 — Esquema de filamentos condutores entrelaçados com fibras normais.....	3
Figura 1.3 — Demonstração da aerodinâmica em torno de alguns substratos.....	4
Figura 2.1 — Esquema da montagem do supercondensador.....	7
Figura 3.1.1 — Esquema dos vários tratamentos antes de cada deposição.....	12
Figura 3.1.2 — Imagens retiradas de MEV dos FC; a) FC originais com a escala de 200 μm ; b) FC originais com a escala de 40.0 μm ; c) FC limpos com a escala de 300 μm ; d) FC limpos com a escala de 50.0 μm	12
Figura 3.1.3 — a) Amostra com tratamento térmico (TT)+ Lavagens de acetona (LA)+ HNO_3 sem temperatura (s/ temp.) + Cu, antes do PO; b) Amostra com TT+ LA + HNO_3 com temperatura (c/ temp.) + Cu, antes do PO; c) Amostra com TT+ LA + HNO_3 C/temp.+ Cu, depois do PO; d) Fita cola após o PO da amostra c).....	15
Figura 3.1.4 — a) Amostra com TT+ LA+ HNO_3 s/ temp + PPy, antes do PO; b) Amostra com TT+ LA + HNO_3 s/ temp.+ PPy, depois do PO; c) Fita cola utilizada para fazer o PO da amostra a); d) Amostra com TT+ LA + HNO_3 c/temp.+ PPy, antes do PO; e) Amostra com TT+ LA + HNO_3 c/temp.+ PPy, depois do PO; f) Fita cola utilizada par fazer o PO da amostra e).....	16
Figura 3.1.5 — a) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 5%+ Cu, antes do PO b) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 5%+ Cu, depois do PO; c) Fita cola após o PO da amostra a); d) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 10%+ Cu, antes do PO; e) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 10%+ Cu, depois do PO; f) Fita cola após o PO da amostra e). g) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 5%+ PPy, antes do PO; h) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 5%+ PPy, depois do PO; i) Fita cola após o PO da amostra g); j) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 10%+ PPy, antes do PO; l) Amostra com TT+ LA+ H_2SO_4 10%+ PPy, depois do PO; m) Fita cola após o PO da amostra j).....	17

Figura 3.1.6 — a) Amostra com TT+ LA+ UV 15min+ Cu, antes do PO b) Amostra com TT+ LA+ UV 15min+ Cu, depois do PO; c) Fita cola após o PO da amostra a); d) Amostra com TT+ LA+ UV 30min + Cu, antes do PO; e) Amostra com TT+ LA+ UV 30min + Cu, depois do PO; f) Fita cola após o PO da amostra e). g) Amostra com TT+ LA+ UV 45min + Cu, antes do PO; h) Amostra com TT+ LA+ UV 45min + Cu, depois do PO; i) Fita cola após o PO da amostra g);	18
Figura 3.1.7 — Amostra com TT+ LA+ UV 30min + Cu, observadas a MEV a) e b) antes do PO; c) d) depois do PO.	19
Figura 3.1.8 — a) Amostra com TT+ LA+ UV 15min+ PPy, antes do PO b) Amostra com TT+ LA+ UV 15min+ PPy, depois do PO; c) Fita cola após o PO da amostra a); d) Amostra com TT+ LA+ UV 30min + PPy, antes do PO; e) Amostra com TT+ LA+ UV 30min + PPy, depois do PO; f) Fita cola após o PO da amostra e). g) Amostra com TT+ LA+ UV 45min + PPy, antes do PO; h) Amostra com TT+ LA+ UV 45min + PPy, depois do PO; i) Fita cola após o PO da amostra g);	19
Figura 3.1.9 — Amostra com TT+ LA+ UV 30min + PPy, antes do PO vista a MEV a) e b) .	20
Figura 3.1.10 — a) Amostra com TT+ LA+ UV 15min+ Cu, sem secagem; b) Amostra com TT+ LA+ UV 30min+ Cu, sem secagem; c) Amostra com TT+ LA+ UV 45min+ Cu, sem secagem; d) Amostra com TT+ LA+ UV 15min + Cu, com secagem; e) Amostra com TT+ LA+ UV 30min + Cu, com secagem; f) Amostra com TT+ LA+ UV 40min + Cu, com secagem	20
Figura 3.1.11 — Amostra com LA + Secagem 1 hora em placa + UV 30min+ Cu, antes do PO a) e d) Em MO; c) em MEV. Amostra com as mesmas condições de a), c) e d), depois do PO b) e e) em MO; f) em MEV	21
Figura 3.2.1 — a) e b) Deposição da solução num substrato de vidro resistente ao calor com a ajuda duma pistola de ar quente e verificação da aerodinâmica das fibras; c) Deposição da solução sem a pistola de ar quente	23
Figura 3.2.2 — Separador 40%AC:60%PS a) e b)	24
Figura 3.2.3 — Separador 50%AC:50%PS a) e b) .	24
Figura 3.2.4 — Separador 60%AC:40%PS a) e b)	25
Figura 3.2.5 — Separador 70%AC:30%PS a) e b) .	25
Figura 3.2.6 — Separador 80%AC:20%PS	25
Figura 3.2.7 — Separador 50%AC:50%PS, deposição durante a) e b) 1 min e c) e d) 5 min.	26
Figura 3.2.8 — a) Observação a MO da deposição da solução de AC pura num substrato de alumínio, sem pistola de ar quente; b) Observação a MO da deposição da solução de AC pura num substrato de alumínio, com pistola de ar quente c) Observação a MO da deposição da solução de PS pura num substrato de alumínio, sem pistola de ar quente	27

Figura 3.2.9 — a) FC já em cima referidos b) Imagem de MEV da membrana apresentada em a).....	28
Figura 3.2.10 — a) FC já em cima referidos em cima. b) Resultados de Raman da membrana apresentada na Figura a). c) FC já em cima referidos em cima. d) Resultados de Raman da membrana apresentada na Figura c). e) FC já em cima referidos em cima. f) Resultados de Raman da membrana apresentada na Figura e). g) Espectro de referência para o AC. b) Espectro de referência para o PS.....	29
Figura 3.3.1 — a) Curvas VC para todas as proporções de AC+PS b) Resultados da capacitância específica para todas as proporções de AC e PS.	31
Figura 3.3.2 — a) Dispositivo montado para testagem com elétrodos de FC originais e um separador 50%AC/50%PS; b) Voltametria Cíclica realizada no dispositivo a); c) Capacitância específica obtida por massa do dispositivo a).	32
Figura 3.3.3 — a) Dispositivo montado para testagem com elétrodos PPy/PPy e um separador 50%AC/50%PS; b) Voltametria Cíclica realizada no dispositivo a); c) Capacitância específica obtida por comprimento do dispositivo a).	33
Figura 3.3.4 — a) Esquema de dispositivo com elétrodos Cu/FC e um separador 50%AC/50%PS; b) Voltametria Cíclica realizada de um dispositivo do género de a); c) Capacitância específica obtida por comprimento de um dispositivo do género de a).....	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Módulo de Young médio obtido para os diferentes FC antes e após os diversos tratamentos descritos anteriormente	13
Tabela 2. Comparação dos vários processos de EF para a produção de nano fibras	44
Tabela 3. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 30%:70%.	51
Tabela 4. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 40%:60%.	53
Tabela 5. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 50%:50%.	54
Tabela 6. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 60%:40%.	55
Tabela 7. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 70%:30%.	56

SIGLAS

FC	Fios de Carbono
EF	Eletrofiação
BS	<i>Blowspinning</i>
PO	<i>Peeling Off</i>
UV	Ultravioleta
TT	Tratamento térmico
LA	Lavagem de acetona
S/ Temp.	Sem Temperatura
C/ Temp.	Com Temperatura
PPy	Polipirrole
AC	Acetato de celulose
PS	Poliestireno
DMF	N, N- Dimetilformamida
PEEK	Poli (éter-éter-cetona)
SSA	Solução de Suor Artificial
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
PMMA	Polimetilmetacrilato

SÍMBOLOS

π	Razão entre o perímetro de uma circunferência e o seu diâmetro, equivalente aproximadamente a 3,1416 (símbolo: π).
F	Qualquer agente externo que modifica o movimento de um corpo livre ou causa deformação num corpo fixo.
L	Aumento do comprimento segundo a direção em que atua uma força.
A	Área de um objeto.
σ	Grandeza de força de tração exercida por ou num objeto.
r	O raio de um círculo.
ε	Aumento do comprimento segundo a direção de aplicação de uma força tensora.
C_{cel}	Capacitância da célula
Q	Carga acumulada
V	Tensão
v	Velocidade de varrimento
I	Corrente
m	Massa

Motivação e Objetivos

A roupa é uma das invenções mais antigas que prevaleceram a nossa evolução. Os tecidos são utilizados tanto para revestimento do corpo humano, para manter uma temperatura estável, como para a proteção de objetos, como as capas de livros, ou até para nosso conforto, como os revestimentos de cadeiras de escritório. Esta é uma área que tem sofrido alterações ao longo dos anos e onde também seria interessante integrar um componente eletrônico.

Ao longo dos últimos anos, imensos tipos de dispositivos, como transístores[1], díodos emissores de luz[2] ou dispositivos de armazenamento de energia, têm sido produzidos em superfícies flexíveis, o que tem conduzido a um grande desenvolvimento dos Têxteis Inteligentes e as suas aplicações.

Inúmeros trabalhos focaram o seu desenvolvimento na produção de supercondensadores[3], dispositivos de acumulação de energia, não em tanta quantidade como uma bateria, mas melhor que um condensador. De modo que estes dispositivos sejam aplicados em tecidos eletrônicos, a sua constituição deve ter por base fibras flexíveis multifuncionais, que possuam propriedades mecânicas, elétricas ou térmicas melhoradas e compatíveis com os tecidos convencionais.

Esta dissertação tem como objetivo a produção de supercondensadores em forma de fibra (configuração 1D) compatíveis com tecidos eletrônicos. Para a produção destes elétrodos foi necessário estudar e melhorar a adesão de diversos materiais à superfície do fio de carbono (FC), tais como o cobre e o polipirrole e ainda, produzir um separador por Blowspinning, também foi necessário a otimização dos parâmetros do processo.

INTRODUÇÃO

1.1 Têxteis Inteligentes

A procura por materiais sustentáveis e amigos do ambiente, que satisfaçam as exigências do aumento da qualidade de vida do cidadão [4] tem sido crescente e conduzido à evolução de várias indústrias (Figura 1.1), nomeadamente da eletrónica e têxtil [5]. A fusão destas duas indústrias resulta em dispositivos inovadores designados de *Smart Textiles* (tecidos inteligentes), derivados do conceito de materiais inteligentes, os quais têm despertado uma grande atenção por parte da comunidade científica.

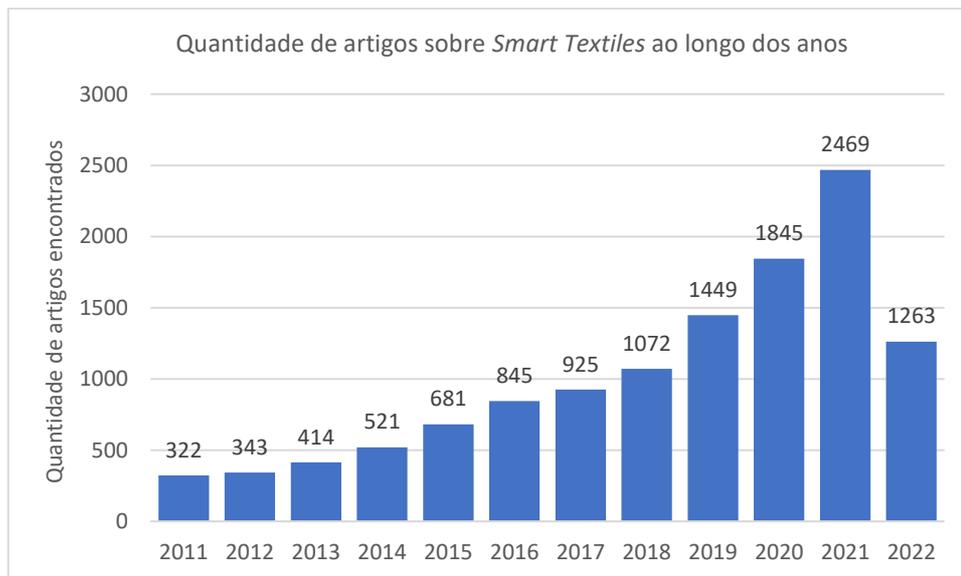


Figura 1.1: Estatística da quantidade de artigos encontrados em *ScienceDirect* [57] sobre *Smart Textiles*, ao longo dos últimos anos.

Por definição um material inteligente é um material que quando submetido a um estímulo, apresenta uma resposta de reação de uma forma útil, reproduzível e usualmente reversível [6].

Mais recentemente, os materiais têxteis têm tido aplicações inovadoras em diversas áreas[7]. Os têxteis são materiais fibrosos, de fácil utilização e proporcionam um elevado grau de conforto e segurança para o seu utilizador. Estas características conferem aos materiais têxteis um grande potencial e ainda os torna fortes candidatos a uma combinação com outros materiais condutores, materiais piezoelétricos, entre outros.

Os têxteis inteligentes podem ser repartidos em três grupos: têxteis inteligentes passivos, têxteis inteligentes ativos e por fim, têxteis reativos [8].

Os têxteis inteligentes passivos são aqueles que sentem um estímulo ou condição do meio ambiente. Estes apresentam uma complexidade baixa, pois é um simples sensor e estão presentes no nosso quotidiano como medidores de pressão, temperatura, entre outros. Acrescentando um atuador, ou seja, uma unidade de controlo central ao nosso sensor, fica-se com um tecido inteligente ativo.

Os têxteis ativo tornam-se mais complexos porque, não só conseguem detetar um estímulo exterior (como os tecidos passivos), mas também conseguem atuar e produzir uma resposta. Os materiais piezoelétricos são um dos materiais que já tem alguma aplicação para dispositivos com esta configuração [9]. Um exemplo destes têxteis são mascarar faciais que detetam temperatura e humidade [10].

Os têxteis reativos são os mais complexos dos três. Estes tecidos conseguem sentir os estímulos, providenciar uma resposta e adaptá-la consoante a necessidade do utilizador. Estes tecidos já são usados, por exemplo, materiais com mudança de fase, que aproveitam o calor do corpo humano, que pode ser armazenado ou libertado dentro de um limite de temperatura e podem ser integrados em têxteis [11].

Até agora nenhum material têxtil foi capaz de processar informação e por isso é que a componente eletrónica é necessária num tecido. O transporte de informação nos tecidos inteligentes passa pelas fibras do fato e pode transportar informação entre tecidos ou até entre o utilizador e o tecido [12].

1.2 Fibras condutoras

Inicialmente, fios condutores, integrados em tecidos, eram utilizados maioritariamente em áreas técnicas como aplicações anti estáticas ou como proteção a interferência eletromagnéticas[13]. Entretanto, a empresa Swiss-Shield® (Flums, Switzerland) [14] especializou-se na produção de monofilamentos metálicos que podem ser incorporados em fios de algodão, poliéster, entre outros, Figura 1.2.

Outra maneira de se conseguir um tecido condutor, é através da funcionalização dos tecidos, revestindo a superfície das fibras. Os métodos de revestimento mais conhecidos incluem *sputtering*, revestimento de fibras de polímeros condutores e deposição por evaporação.

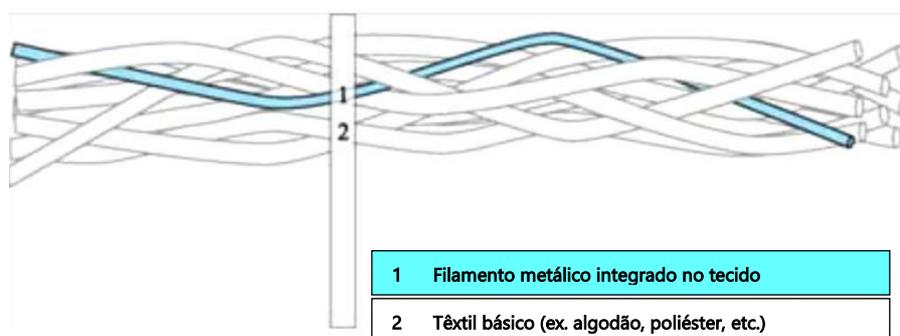


Figura 1.2: Esquema de filamentos condutores entrelaçados com fibras normais.[13]

1.3 Técnicas de produção de fibras

Existem vários métodos de formação de nano fibras, como *self-assembly* peptídea[15], separação de fase [16] e a eletrofiação (EF). A EF é a técnica que tem recebido mais atenção para a produção de nano fibras, pois permite a alongação uniaxial de uma solução viscoelástica com a ajuda de um campo elétrico [17]. Dependendo para que fim são as nanofibras, o método de EF pode apresentar diferentes configurações tais como a utilização de uma montagem convencional [18], uma montagem multi-axial [4][5], de uma montagem com um coletor modificado e rotação de alta velocidade [6][7] e, por fim, EF fusão [23]. As vantagens e limitações serão descritas na tabela 1 (Anexo A.1). Tem sido aperfeiçoada ao longo de 30 anos, quando Reneker[24] e colegas evidenciam o potencial desta técnica.

Apesar da EF ser o processo mais estudado para a formação de fibras e membranas, existem outros em desenvolvimento como o *Blowspinning* (BS), que é uma técnica ainda em desenvolvimento, mas tem ganhado um grande interesse pela comunidade científica. Comparando a técnica de BS com a de EF, os resultados variam em quase tudo, mas as diferenças mais notáveis encontram-se no tempo de deposição, na simplicidade da montagem e no preço de produção e da montagem. As vantagens da utilização do BS são: o aumento da segurança do utilizador (como não é necessário utilizar um campo elétrico, pois não há perigo de choque elétrico), o uso de um alvo não metálico é uma possibilidade; a porosidade e o tamanho dos poros na membrana resultante, aumentam em relação à EF. Alguns parâmetros mantêm-se entre o BS e a EF, como a reprodutibilidade dos ensaios, ou a versatilidade no uso de polímeros

e ainda a resposta das células aos fios resultantes de cada processo. Tal como existem resultados semelhantes entre os dois processos, também existem resultados completamente distintos entre as duas técnicas, como a morfologia das membranas resultantes, na medida em que a mudança de porosidade ou como a aerodinâmica dos jatos o que resulta num resultado final diferente, enquanto que na EF os fios são depositados como chegam ao alvo, no BS as fibras estão sujeitadas ao jato de ar que as transporta e dependendo do substrato, o seu com-

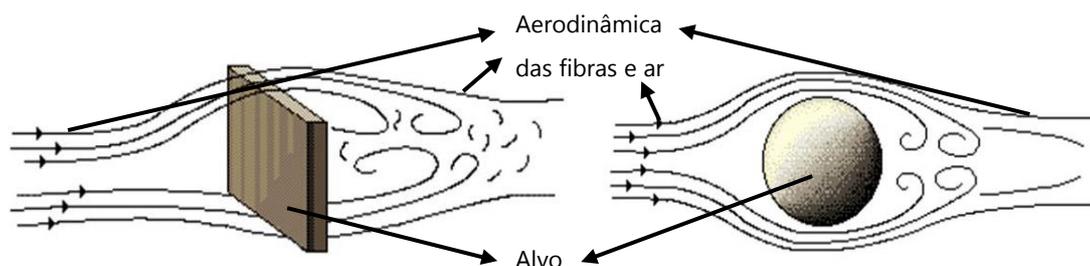


Figura 1.3: Demonstração da aerodinâmica em torno de diferentes substratos. [58]

portamento varia, como vemos na Figura 1.3.

O EF também ganha pelas propriedades mecânicas das membranas e também a versatilidade no controlo dos diâmetros das fibras resultantes.

Muitos trabalhos, já utilizam a técnica BS para a produção de fibras com vários materiais [25]. Khansari *et al.* [26], não só mostram a diferenças na morfologia das fibras, entre as variantes desta técnica, função dos materiais, mas também testaram as fibras resultantes mecanicamente. Num trabalho publicado por Dadol *et al.* [27], compararam as técnicas mantendo as soluções iguais ao longo das experiências, AC e Poliacrilonitrila, fazendo variar as proporções entre estas duas soluções.

Considerando todas as várias opções descritas em cima, o BS foi a técnica escolhida e estudada para esta dissertação, visando a otimização na produção de um separador compatível com um supercondensador em forma de fio (configuração 1D).

1.4 Aplicabilidade das fibras nos têxteis eletrónicos

Muitos cientistas investem no uso de polímeros devido à sua estabilidade térmica, energética e por serem de fácil processamento. A aplicabilidade e formas de processamento também conferem aos polímeros uma versatilidade que as outras famílias de materiais não têm. Um dos ramos onde as fibras têm adquirido um crescente interesse é na produção de tecidos inteligentes, que se espera que evoluam de duas maneiras distintas. A primeira, que é a que mais se verifica, a produção em massa de baixo custo de tecidos aplicados à roupa de moda, para a casa ou até para infraestruturas. A segunda evolução prende-se na produção de têxteis

para usos especializados e de valor acrescido, visando a sua aplicabilidade em medicina, segurança [28], [29], energia, entre outros [30].

Na área da medicina já existem várias aplicações de têxteis eletrônicos. Já se estuda o uso de tecido eletrônicos tanto para diagnóstico, como para terapias e prevenção [31]. A integração de sensores nos tecidos eletrônicos, como um método de diagnóstico é conveniente e de rápido acesso à informação de cada paciente. Dependendo do tipo de diagnóstico, já foram incorporados sensores biomecânicos [32], [33], óticos [34], térmicos [35], [36], entre outros. Para além de tecidos eletrônicos de diagnóstico e monitorização, os sensores têxteis podem ter muitas outras funcionalidades, incorporando num tecido, fototerapia [37], eletroterapia [38], libertação de fármaco [39], [40] ou tecidos com propriedades antimicrobianas [41] é possível diminuir o risco de morte do paciente. O facto de prevenir e diagnosticar quando uma pessoa está sobre stress ou com um ritmo cardíaco acelerado, já apresenta um fator de segurança para o utilizador.

Existem várias aplicações de têxteis eletrônicos, na área da segurança, normalmente mais focada na área militar[42].

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e procedimentos utilizados ao longo desta tese. Como anteriormente referido esta tese focou-se no revestimento e funcionalização de fios de carbono (FC), que formam os elétrodos de condensadores utilizando uma configuração 1D com estrutura indicada na Figura 2.1 e na produção de um separador constituído por fibras com capacidade de adsorver um eletrólito líquido.

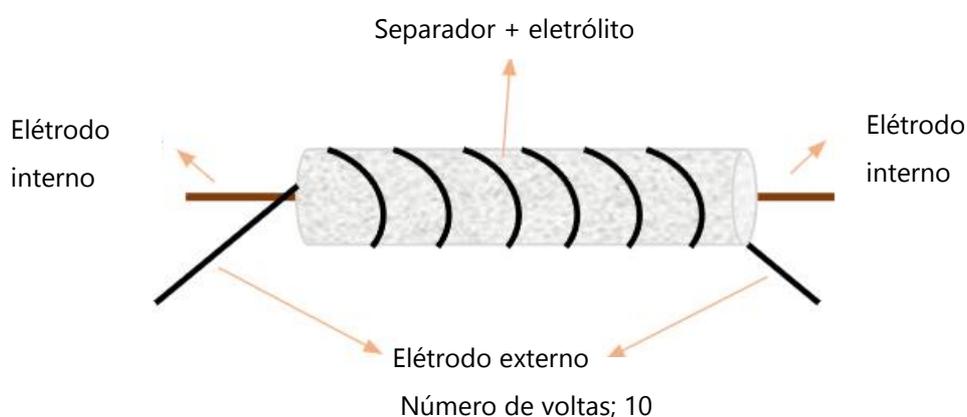


Figura 2.1. Esquema da montagem do supercondensador

Os materiais de base utilizados foram FC condutores (TenaxTM-E HTA40 E13 3K 200tex) foram funcionalizados com cobre e polipirrole para formar os elétrodos. O separador será composto por membranas de fibras de acetato de celulose (AC) e Poliestireno (PS) produzidos por BS.

2.1 Tratamentos dos fios

De modo a melhorar a adesão dos revestimentos de Cu e PPy aos FC, estes foram submetidos a diferentes tratamentos. A primeira etapa consistiu num tratamento térmico em que

se utilizou uma rampa de aquecimento de 9 °C/min, até atingir os 440 °C, mantendo-se nesse patamar de temperatura por 45 min, seguido de um arrefecimento gradual até atingir a temperatura ambiente. De seguida procedeu-se a lavagens em acetona durante 40 min, de modo a remover impurezas presentes na superfície do fio, seguida de uma secagem em placa de aquecimento a 80 °C durante 1 hora ou em vácuo a 80 °C durante 30 min. Posteriormente, estes fios seguiram diferentes etapas: (1) tratamento com ácido sulfúrico (LabChem) concentração de 5% e 10% (v/v); (2) com ácido nítrico (Sigma-Aldrich) com temperatura (80 °C) ou temperatura ambiente (20 °C) e (3) com radiação ultravioleta (Ossila, 20μW/cm²), tendo-se variado o tempo de exposição em 15, 30 e 45 min para cada um dos lados do fio. Para uma descrição mais detalhada do processo de limpeza e ativação da superfície do FC, consultar Figura 3.1.1.

2.2 Deposições

Após o tratamento anteriormente descrito, os FC foram revestidos com PPy e Cu. Utilizou-se a polimerização *in-situ* do pirrole (Py) para formar um filme de PPy na superfície do fio de carbono. Foi utilizado um rácio monómero/agente oxidante de 1:2, e um tempo de polimerização de 20 horas [43]. (Py (monómero): Sigma-Aldrich | FeCl₃ FeCl₃.6H₂O (agente oxidante): Chem-Lab NV).

O Cu foi depositado por eletrodeposição utilizando um FC a uma distância fixa de um eléctrodo de grafite de aproximadamente 2,5 cm. Utilizou-se uma solução de 17% (m/v) Cloreto de Cobre (CuCl₂: Acros Organics) em água. Neste processo enquanto o anião cloro é extraído para a grafite, o catião cobre é depositado na superfície fio. O outro procedimento foi similar, mas em solução de sulfato de cobre (CuSO₄: LabChem) com ácido sulfúrico (H₂SO₄: LabChem) e água. O FC foi ligado ao eléctrodo negativo enquanto um fio de cobre foi ligado ao eléctrodo positivo.

Para uma descrição mais pormenorizada consultar Anexo A.2.

2.3 Blowspinning

Soluções de AC (Sigma- Aldrich, Grupo acetile: 39.7 m%) e PS (Sigma- Aldrich) foram preparadas com uma concentração de 9% (m/v) de polímero em N, N-Dimetilformamida (DMF) (HCON(CH₃)₂: Sigma- Aldrich), foram deixadas a agitar durante 12h, até se obter uma

solução homogênea. Posteriormente, misturam-se ambas as soluções de acordo com os rácios requeridos: 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20.

A solução é colocada diretamente no copo da pistola e, pressionada a patilha, a passagem de ar é ativada, o que arrasta a solução para o exterior em direção ao alvo, como demonstra a Figura A.2.2, Anexo A2

O alvo utilizado foi um vidro revestido com folha de alumínio, de modo a prevenir eletricidade estática [44] e à frente deste uma moldura com um FC suspenso. De notar que o ar foi aquecido com uma pistola de ar quente, para que a evaporação do solvente seja mais rápida, levando à formação de fibras sólidas, ainda no trajeto entre a pistola e o alvo.

2.4 Caracterização Mecânica, Morfológica e Química

Os ensaios de *Peeling off* (PO) foram realizados utilizando duas metodologias: o método manual e o mecânico. Ambos os métodos se fazem de semelhante maneira, é necessário colar fita cola ao fio revestido e, seguidamente arrancar. No método manual, a extração do revestimento do fio é realizada sem controlar a velocidade de extração da fita cola (Anexo A.2 Figura A.2.3 a)) o que pode promover algumas variações entre ensaios. No método mecânico é utilizada uma máquina de tração para que se possa controlar a velocidade de extração (5mm/s) entre ensaios (Figura A.2.3 b), Anexo A2)

O método manual foi o mais utilizado para os fios revestidos com Cu através da solução de CuCl_2 e também para os fios revestidos com PPy. O método mecânico só foi utilizado para o FC revestido com Cu através da solução com CuSO_4 .

Para a análise da composição das fibras à superfície do FC, recorreremos a espectroscopia Raman (Witec Alpha 300 RAS), utilizando um laser com um comprimento de onda (λ) de 510 nm e potência de 0,6 mW. Trata-se de um ensaio que nos permite identificar a presença de determinadas ligações químicas.

Para o ensaio de VC (Voltametria Cíclica), o objetivo foi testar os supercondensadores com as seguintes configurações: FC/Separador (Várias concentrações) /FC, FC/PPy/Separador/FC, FC/PPy/Separador/PPy/FC, FC/Cu/Separador/FC e FC/Cu/Separador/Cu/FC. Com este ensaio pretende-se verificar a melhor proporção do separador e medir a capacitância específica.

Para verificação da morfologia dos FC, recorreu-se à microscopia ótica (Leica DMi 8) com as ampliações 500 μm e 30 μm . Também se recorreu a MEV (Hitachi SU3800) com

ampliações entre 500 μm e 30 μm . A preparação das amostras encontra-se em Anexo A.2, Figura A2.4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo da influência dos tratamentos na adesão e resistência dos FC

Tendo em vista o desenvolvimento de supercondensadores em forma de fio, este trabalho focou-se em dois aspetos essenciais: i) a funcionalização dos fios de carbono (FC) com cobre (Cu) e PoliPirrole (PPy) de modo a aumentar a área superficial dos elétrodos; e (ii) a produção de um separador utilizando um método rápido de produção, escalável e económico. A funcionalização com PPy teve por base trabalhos anteriores [43] mas a funcionalização com Cu foi testada pela primeira vez, neste trabalho. Deste modo, a adesão do PPy e Cu às fibras de carbono foi um dos aspetos de estudo principais, pois está diretamente relacionada com a performance do dispositivo final.

Os estudos referidos anteriormente mostraram que a funcionalização da superfície das fibras contribui para melhorar o desempenho do dispositivo final. Assim foi realizado um estudo que consistiu em uma sequência de lavagens e tratamentos à superfície dos FC com o objetivo de eliminar quaisquer impurezas e melhorar a adesão dos filmes de Cu e PPy à sua superfície.

O estudo efetuado inclui várias etapas sequenciais onde primeiro analisou-se a influência do tratamento térmico (440 °C durante 30 min). Após este tratamento, todos os fios foram submetidos a uma etapa de lavagem com acetona, seguindo-se um passo de secagem a 80 °C, tanto em placa durante 1 hora ou vácuo 30 min. Nestes fios foi ainda testado a influência

de diversos tratamentos químicos, como ácido nítrico e sulfúrico, e de radiação ultravioleta, conforme o esquema da Figura 3.1.

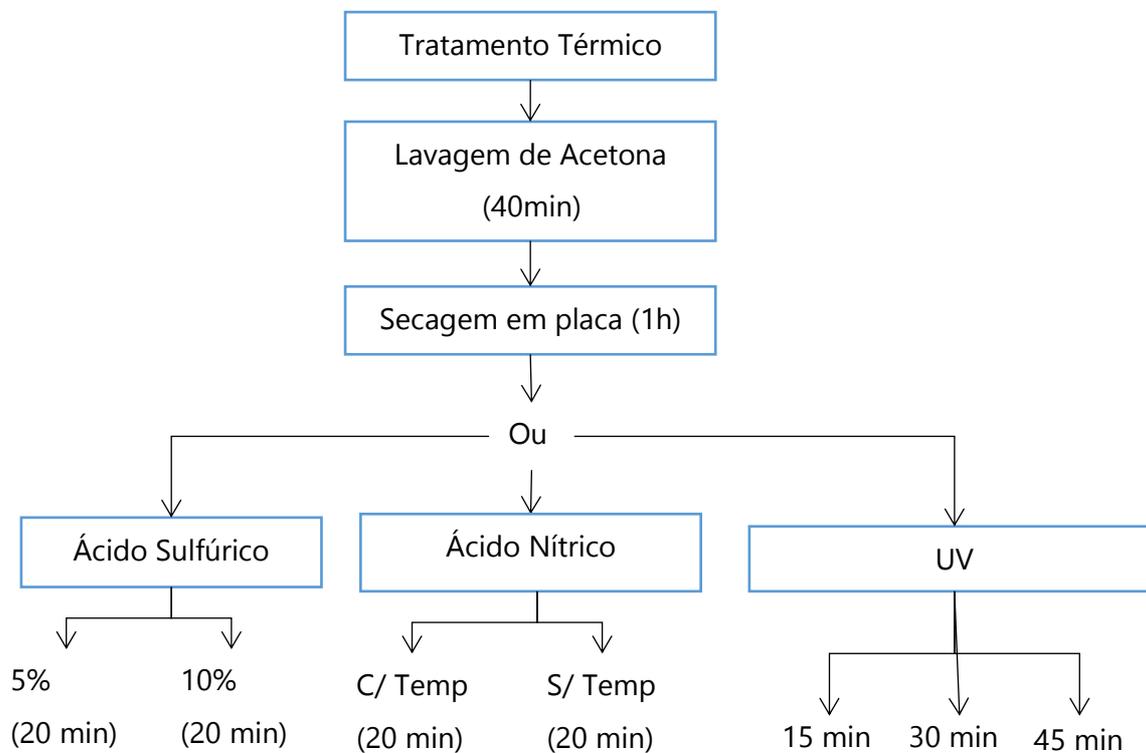


Figura 3.1.1 — Esquema dos vários tratamentos antes de cada deposição.

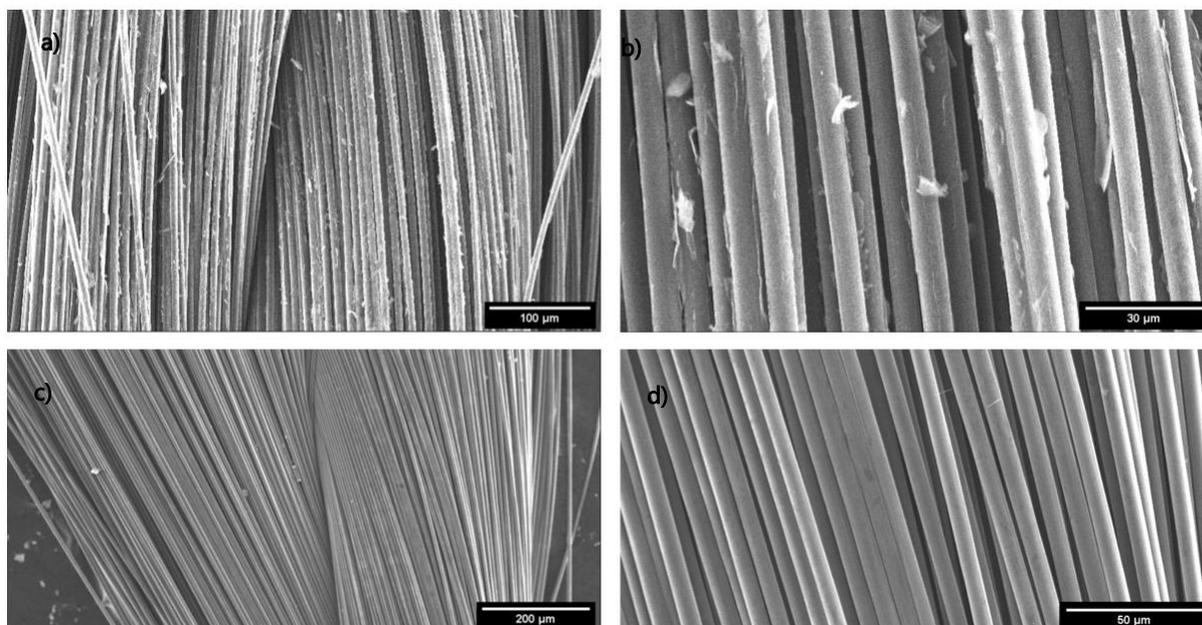


Figura 3.1.2 — Imagens obtidas com recurso a MEV dos FC; a) FC originais com a escala de 100 μm; b) FC originais com a escala de 30.0 μm; c) FC limpos com a escala de 200 μm; d) FC limpos com a escala de 50.0 μm.

Nas imagens de MEV da Figura 3.1.2, é possível verificar que os diversos tratamentos limpam a superfície dos FC. De facto, os fios comerciais são recebidos com um revestimento ou sujidade inerente ao seu fabrico ou no seu posterior armazenamento.

O efeito destes tratamentos nas propriedades mecânicas dos FC foi testado através de ensaios de tração que se detalham a seguir. A resistência dos fios foi medida de acordo com o descrito no procedimento experimental, mas inclui-se nesta parte alguns problemas surgidos com este ensaio e a forma como se resolveram.

3.1.1 Ensaios de tração

Houve alguns problemas na montagem das mostras nas garras, que está explicado em Anexo A.3. Para o cálculo de Módulo de Young foram considerados que os fios tinham o diâmetro indicado pelo fabricante, 0.007mm e com este dado foi calculado a área transversal da fibra através da fórmula (1), que foi igual para todas as amostras, $3,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2$. Durante os ensaios de tração também foi medido o valor da distância inicial entre garras L_0 , que varia de amostra para amostra. No ensaio de tração obtém-se a força (F) *versus* alongação (L), mas para calcular o módulo de Young, de modo que os resultados sejam independentes das dimensões da amostra, deve obter-se a tensão (σ) *versus* extensão (ϵ), utilizando as equações (2) e (3).

$$A = \pi r^2 \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \leftrightarrow \epsilon = \frac{(L-L_0)}{L_0} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

O Módulo de Young das amostras é obtido ajustando uma regressão linear na parte reta do gráfico e retirando o valor do declive. Estes valores foram adquiridos através da média de 12 amostras por tratamento. Os resultados obtidos encontram-se representados na tabela 2.

Tabela 2. Módulo de Young médio obtido para os diferentes FC antes e após os diversos tratamentos descritos anteriormente

Tratamento		Módulo de Young (GPa)
1)	Filamento Único Fio Original (FUOF)	123 ± 8,0
2)	Filamento Único Tratamento Térmico (FUTT)	133 ± 8,3
3)	Filamento Único Acetona Placa (FUACP)	143 ± 9,3
4)	Filamento Único Acetona Vácuo (FUACV)	143 ± 9,4
5)	Filamento Único Vácuo Ácido (FUVA)	128 ± 7,6
6)	Filamento Único Placa Ultravioleta (FUPUV)	160 ± 9,1

7)	Filamento Único Vácuo Ultravioleta (FUVUV)	155 ± 8,7
8)	Filamento Único Só Acetona Placa (FUSACP)	161 ± 8,3
9)	Filamento Único Só Acetona Vácuo (FUSACV)	162 ± 7,1
10)	Filamento Único Ultravioleta 2h (FUUV2)	160 ± 7,8

Comparando o valor do módulo de Young obtido nas experiências dos fios dos originais (123 GPa) e o valor indicado pelo fornecedor (240 GPa), verificamos que existe uma grande diferença no seu valor. Só depois de estudar a composição destes fios é que nos apercebemos que os filamentos são compostos por uma fibra de carbono e uma matriz de poli(éter-éter-acetona) (PEEK), 42% em massa (Anexo A.3, Figura A3.3).

Assim, podemos concluir que o valor de Módulo de Young obtido está de acordo com o valor teórico para cada processo. Quase todos processos descritos pelos quais passam os FC são abrasivos para a matriz de PEEK, fazendo com que este seja corroído e prevaleça as fibras de carbono, pelo que faz aumentar o módulo de Young.

Através da comparação do módulo de Young dos fios originais com os fios sujeitos ao tratamento térmico, é possível observar um aumento no módulo de Young, de 123 GPa para 133 GPa (tabela 2: tratamento 1 e 2)). Considerando a constituição dos FC, é possível constatar que as fibras de carbono estão envoltas por uma matriz polimérica de PEEK que se degrada a temperaturas elevadas (343 °C). A partir destes resultados podemos considerar que existe um aumento do Módulo de Young devido à prevalência das fibras de carbono que têm um maior módulo de Young.

Relativamente ao efeito da lavagem dos FC com acetona, é de esperar que o valor do módulo de Young também aumente. Apesar de ser um polímero, o PEEK é resistente à ação da acetona[45], ainda assim, existe alguma remoção de PEEK.

Posteriormente, testaram-se dois tipos de secagem: a secagem em placa de aquecimento, e uma secagem em vácuo, ambas a 80 °C de modo a garantir a total evaporação da acetona (tabela 2, tratamento 3 e 4)). Os resultados dos testes mecânicos revelam que tanto no aquecimento em placa como em vácuo, os valores obtidos para o módulo de Young são semelhantes e, por isso optou-se por se submeter os fios apenas à placa de aquecimento, por se tratar de um método mais simples.

Em relação ao processo de lavagem com ácido sulfúrico, verificou-se uma ligeira diminuição do módulo de Young quando comparado com o FC sem qualquer tratamento (tabela 2, tratamento 5). Neste caso, não só está a degradar o polímero, como também a fibra de carbono e conseqüentemente o módulo de Young diminui.

Por fim, testou-se o processo da exposição dos FC a radiação UV verificou-se um aumento do módulo de Young (tabela 2, tratamento 6 e 7). Este aumento pode dever-se à degradação do PEEK pela radiação UV [46].

Paralelamente, também foi realizado um estudo em que apenas se expôs os FC à radiação UV (sem qualquer outro pré-tratamento). Os FC foram expostos a UV durante 2 horas, de cada lado (tabela 2, tratamento 10). Os resultados mostram que a exposição aos UV durante mais tempo, faz com que o módulo de Young se equipare aos fios anteriormente descritos.

3.1.2 Ensaios de adesão

Assim, após cada processo de limpeza e de tratamento da superfície dos FC, descritos anteriormente, estes foram revestidos com Cu e PPy. De modo a avaliar a adesão dos filmes aos FC, realizaram-se ensaios de PO, em que os resultados serão apresentados de seguida para cada tratamento.

Após a passagem dos FC por cada uma das soluções de ácido nítrico, foi depositado tanto PPy como Cu, num total de quatro fios. Para testar a adesão tanto do Cu, como do PPy, foram realizados ensaios de PO de modo manual.

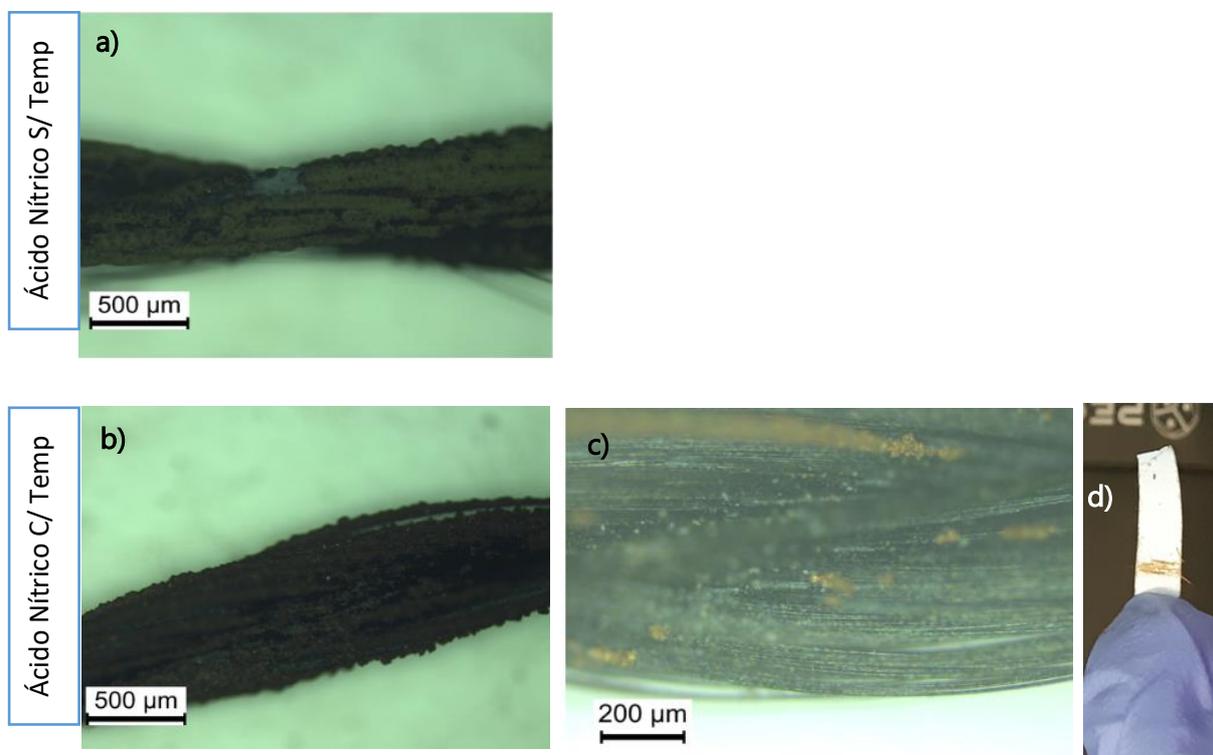


Figura 3.1.3 — **a)** Amostra obtida por MO, com tratamento térmico (TT)+ Lavagens de acetona (LA)+ HNO₃ sem temperatura (s/ temp.) + Cu, antes do PO; **b)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA + HNO₃ com temperatura (c/ temp.) + Cu, antes do PO; **c)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA + HNO₃ C/temp.+ Cu, depois do PO; **d)** Fita cola após o PO da amostra c).

Para os FC depositados com filme de Cu (a partir do precursor CuCl_2) é possível verificar que grande parte deste sai após o ensaio de PO (Figura 3.1.3, c) e d)). Como o filme de cobre e a fita cola apresentam cores bem distintas (Figura 3.1.3, d)), é visível que a quantidade retirada dos fios é grande. Também é perceptível que não só o filme é retirado dos FC mas, também algumas fibras saiem com este ensaio. Isto deve-se ao facto de a solução de cloreto de cobre pode ser corrosiva e deteriorar os fios durante o processo de eletrodeposição.

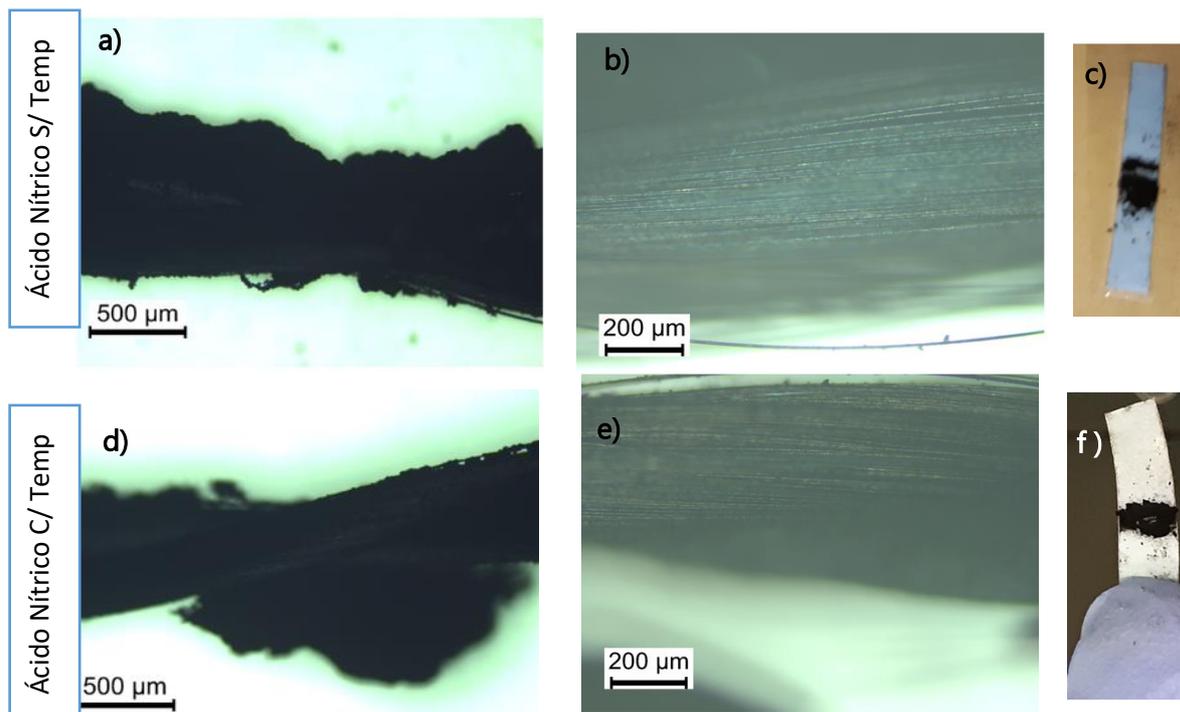


Figura 3.1.4 — a) Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ HNO_3 s/ temp + PPy, antes do PO; b) Amostra obtida por MO, com TT+ LA + HNO_3 s/ temp.+ PPy, depois do PO; c) Fotografia da fita cola utilizada para fazer o PO da amostra a); d) Amostra obtida por MO, com TT+ LA + HNO_3 c/temp.+ PPy, antes do PO; e) Amostra obtida por MO, com TT+ LA + HNO_3 c/temp.+ PPy, depois do PO; f) Fotografia da fita cola utilizada par fazer o PO da amostra e).

De modo idêntico, para os FC revestidos com um filme de PPy é visível que uma grande parte deste é removido (Figura 3.1.4). Mais uma vez, as cores da fita cola e do filme são bem distintas, permitido concluir que maior parte do PPy saiu com este ensaio. Com este ensaio não é possível verificar, pelo menos não só com as fotos de microscópio ótico, se ainda existe algum PPy na superfície do fio. Em relação à integridade a fibra, podemos concluir que não foi afetada.

Posteriormente, o mesmo estudo foi realizado utilizando soluções de ácido sulfúrico. Após a passagem dos FC por cada uma das soluções, foi depositado tanto PPy como Cu, seguidos de ensaios de PO aos fios revestidos, pelo método manual.

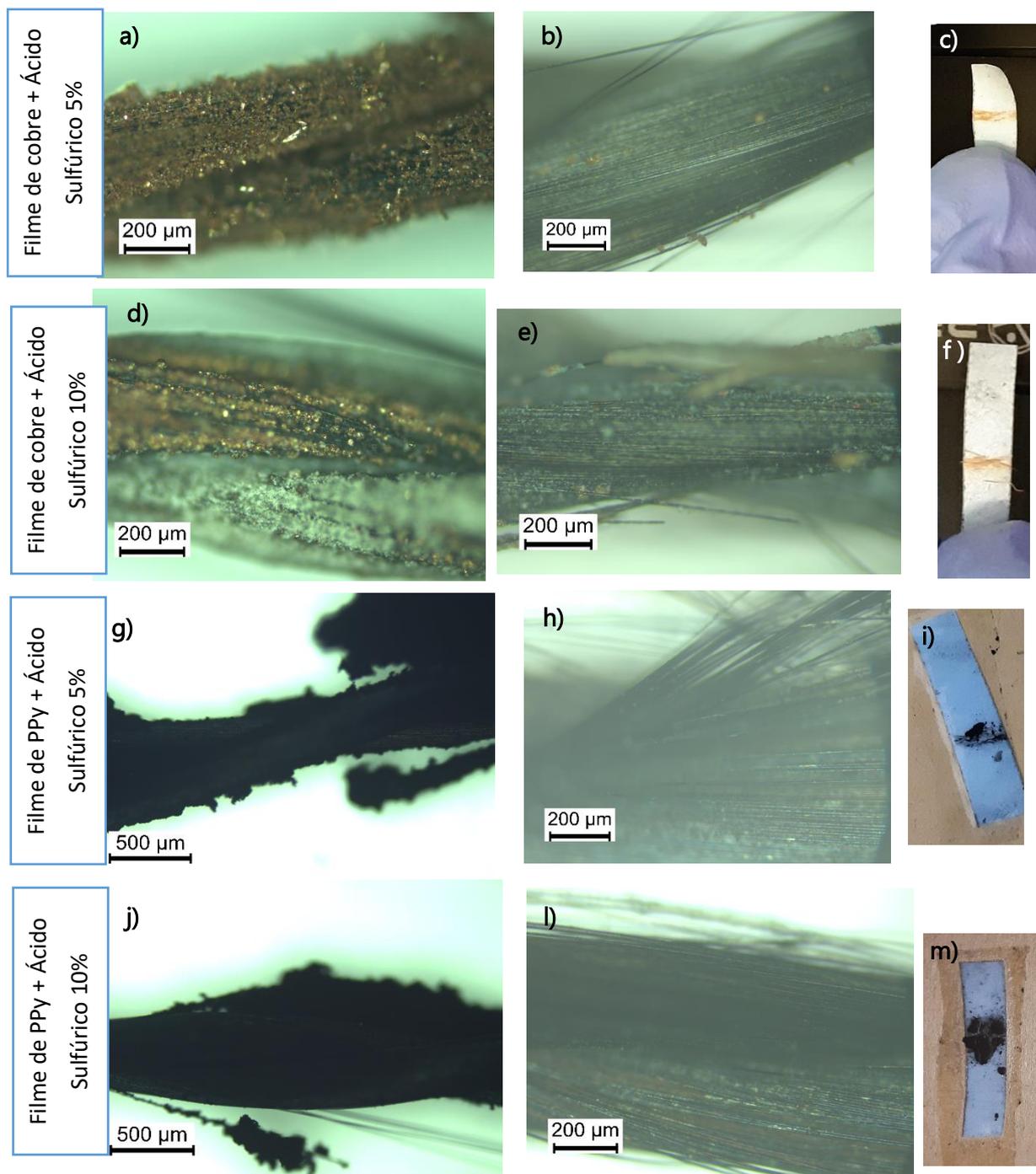


Figura 3.1.5 — **a)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 5%+ Cu, antes do PO **b)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 5%+ Cu, depois do PO **c)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra a); **d)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 10%+ Cu, antes do PO; **e)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 10%+ Cu, depois do PO; **f)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra e); **g)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 5%+ PPy, antes do PO; **h)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 5%+ PPy, depois do PO; **i)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra g); **j)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 10%+ PPy, antes do PO; **l)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ H₄SO₄ 10%+ PPy, depois do PO; **m)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra j).

Tal como observado para o tratamento com ácido nítrico, podem ser retiradas com a observação destes fios com o microscópio ótico, tanto antes e depois dos ensaios de PO, as mesmas conclusões para os fios cobertos tanto com o filme de PPy como de cobre.

A incidência de radiação UV, durante determinados períodos de tempo, também é um dos últimos processos a realizar na limpeza dos FC, antes das deposições de Cu e PPy. Depois de irradiados os fios durante 15, 30 e 45 min de cada lado, e depositados os filmes de Cu e PPy, o total de FC com filmes a testar são seis. Para testar a adesão dos filmes à superfície do filme foram realizados ensaios de PO, que se apresentam na Figura 3.1.6 em MO e na Figura 3.1.7 em MEV.

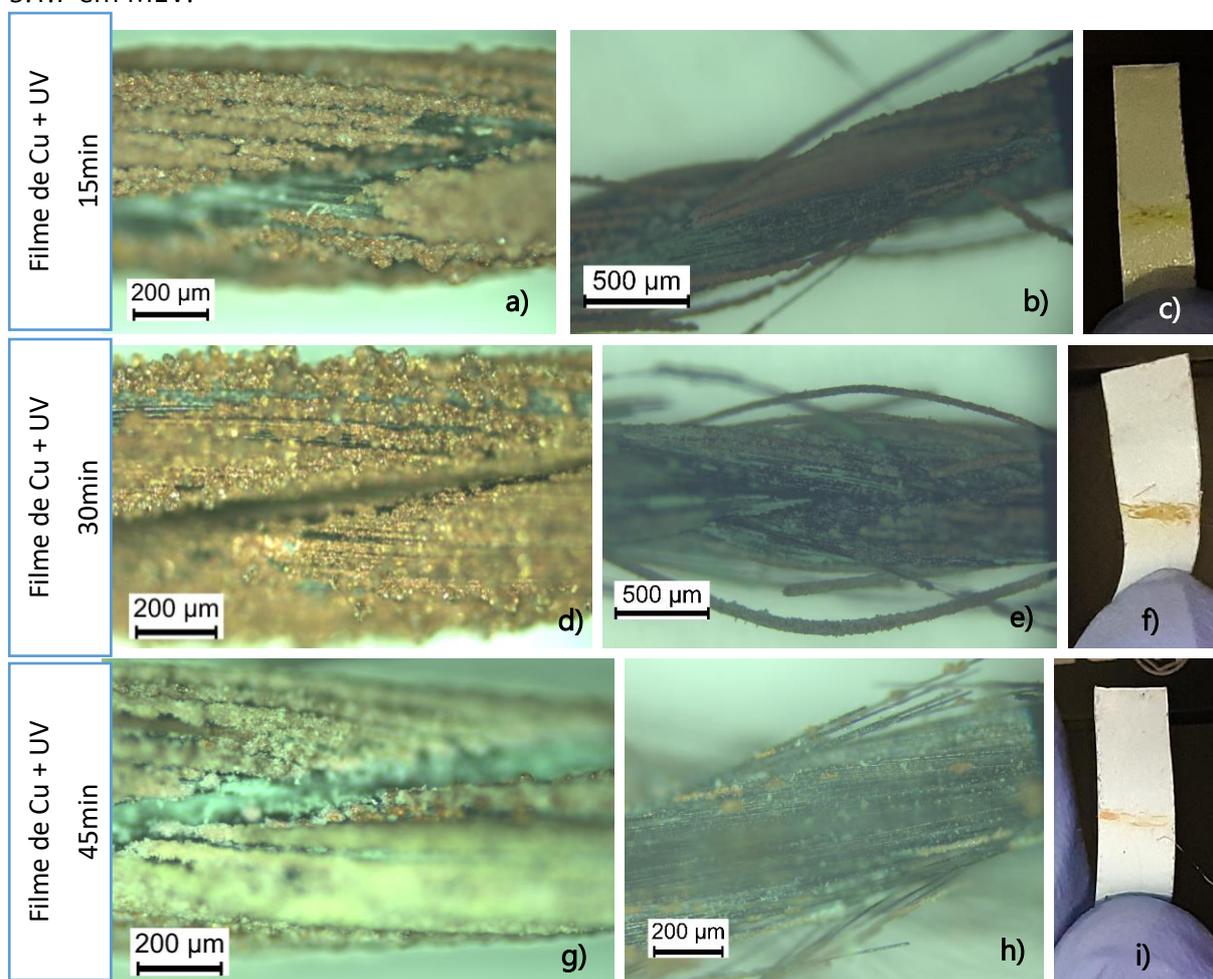


Figura 3.1.6 — **a)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 15min+ Cu, antes do PO **b)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 15min+ Cu, depois do PO; **c)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra a); **d)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 30min + Cu, antes do PO; **e)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 30min + Cu, depois do PO; **f)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra e); **g)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 45min + Cu, antes do PO; **h)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 45min + Cu, depois do PO; **i)** Fita cola após o PO da amostra g);

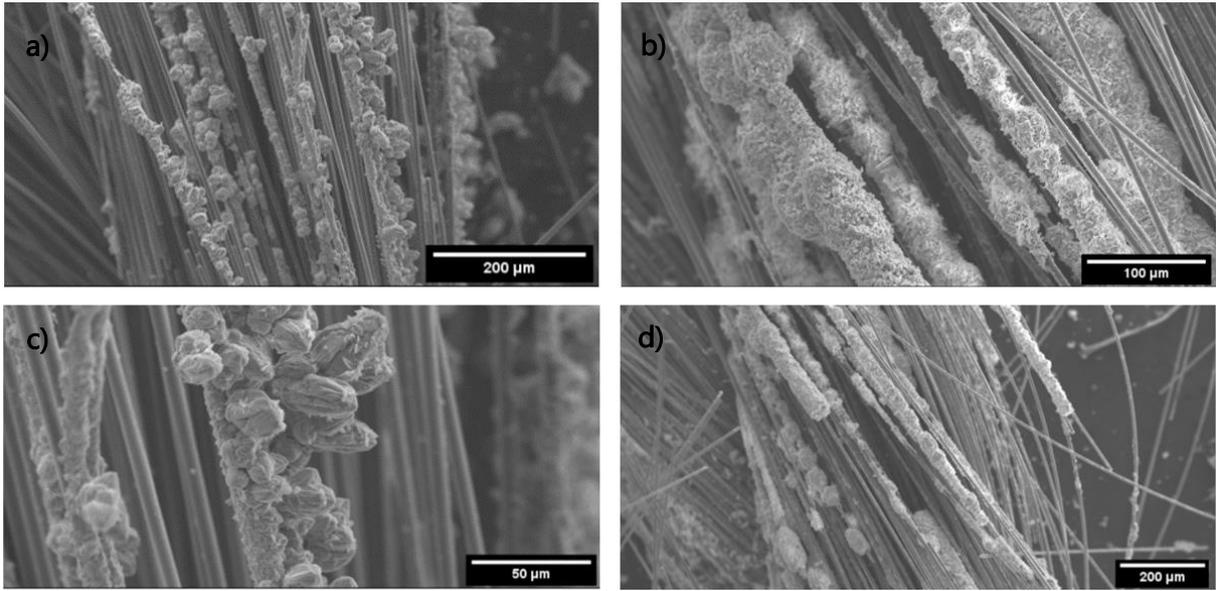


Figura 3.1.7 — Amostra com TT+ LA+ UV 30min + Cu, observadas a MEV a) e b) antes do PO; c) d) depois do PO.

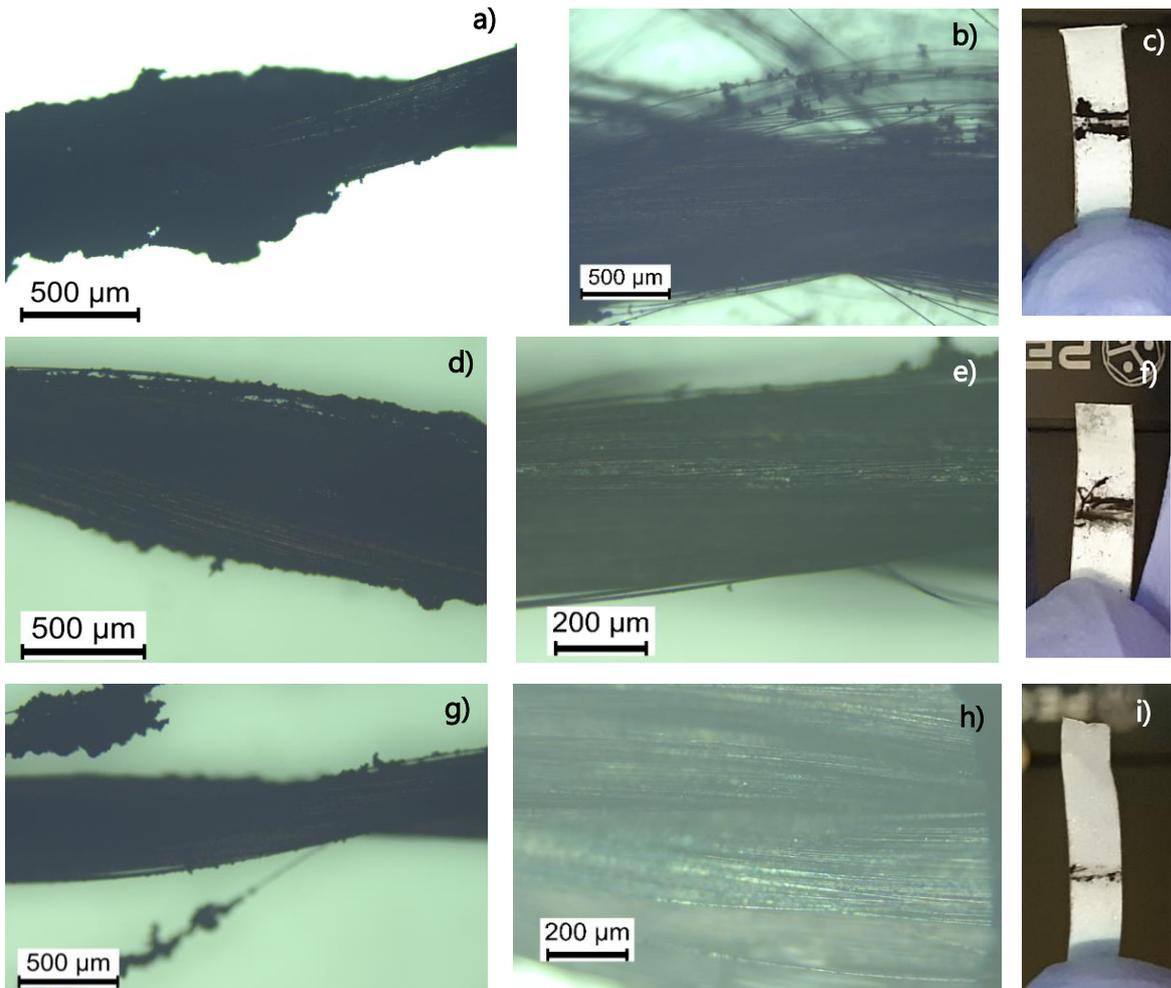


Figura 3.1.8 — **a)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 15min+ PPy, antes do PO **b)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 15min+ PPy, depois do PO; **c)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra a); **d)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 30min + PPy, antes do PO; **e)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 30min + PPy, depois do PO; **f)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra e). **g)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 45min + PPy, antes do PO; **h)** Amostra obtida por MO, com TT+ LA+ UV 45min + PPy, depois do PO; **i)** Fotografia da fita cola após o PO da amostra g);

Observando as imagens de MO (Figura 3.1.8) e MEV (Figura 3.1.9) da amostra de PPy é perceptível que a amostra aparenta não ter PPy na sua superfície, só em alguns fios. Isto explica-se com a montagem da amostra no porta-amostras para MEV (Figura A2.3, Anexo A2).

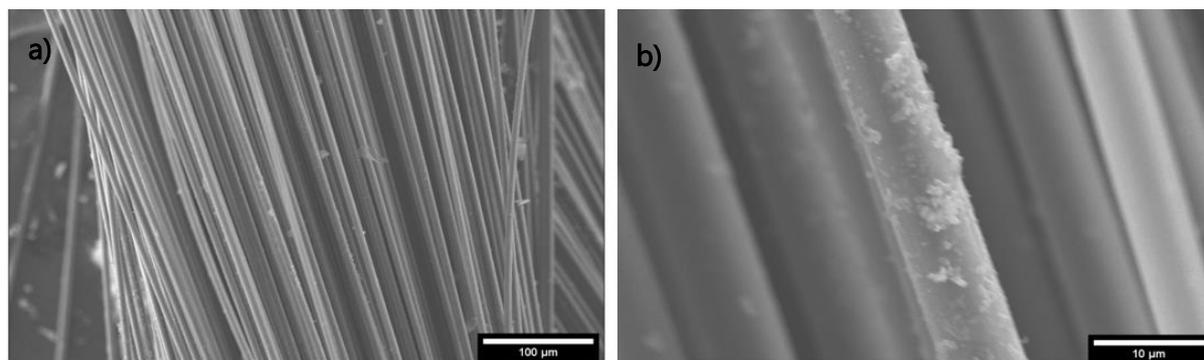


Figura 3.1.9 — Amostra com TT+ LA+ UV 30min + PPy, antes do PO vista a MEV, com a ampliação **a)** 100 μm e **b)** 10 μm.

Foi após a realização das amostras nestas condições anteriores, que é visível a ação da acetona quando em contacto com a deposição de cobre. A partir deste estudo em diante, foi sempre aplicado um passo de remoção da acetona, numa placa a 80 °C por 1h. Este passo extra torna-se importante como veremos na seguinte Figura 3.1.10.

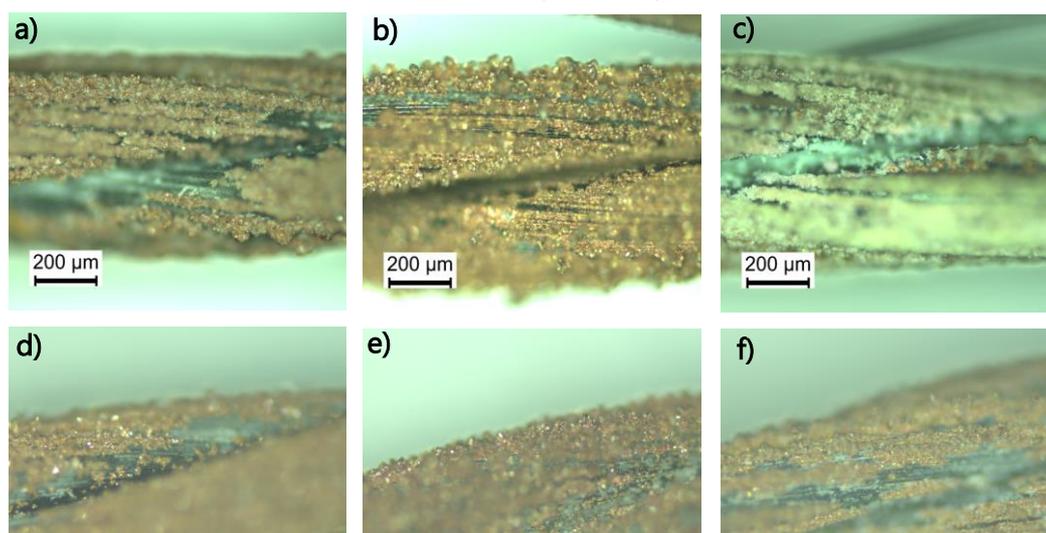


Figura 3.1.10— Amostra obtida por MO, com **a)** TT+ LA+ UV 15min+ Cu, sem secagem; **b)** TT+ LA+ UV 30min+ Cu, sem secagem; **c)** TT+ LA+ UV 45min+ Cu, sem secagem; **d)** TT+ LA+ UV 15min + Cu, com secagem; **e)** TT+ LA+ UV 30min + Cu, com secagem; **f)** TT+ LA+ UV 40min + Cu, com secagem

Neste caso, o processo de secagem só durou 10 min a 80 °C, mas depois de mais alguns estudos no âmbito do projeto, chegou-se à conclusão de que 1 hora a 80 °C é o tempo que basta para a acetona evaporar completamente.

Para fazer a deposição com a solução de sulfato de cobre, os fios tiveram uma preparação diferente dos descritos em cima. O único passo excluído dos vários tratamentos de superfície realizados nos fios anteriores foi o tratamento térmico. Tendo se verificado que uma das melhores condições finais foi a passagem dos fios por radiação UV 30 minutos, este foi o tratamento final escolhido para estes fios.

O ensaio de PO, desta vez foi realizado mecanicamente, ao contrário dos ensaios anteriores, com uma velocidade de 5mm/min. Os resultados são mostrados na Figura 3.1.11.

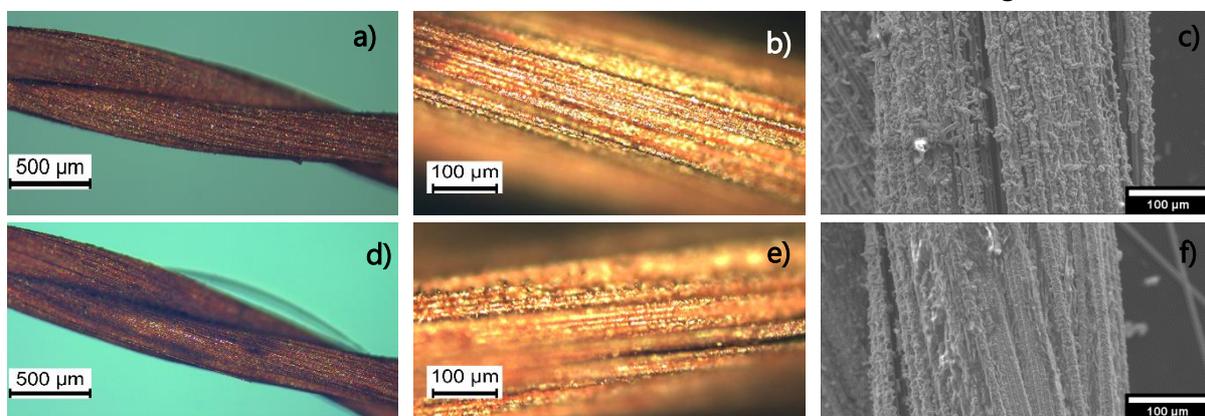


Figura 3.1.11— Amostra com LA + Secagem 1 hora em placa + UV 30min+ Cu, antes do PO **a)** e **b)** Em MO; **c)** em MEV. Amostra com as mesmas condições de a), c) e d), depois do PO **d)** e **e)** em MO; **f)** em MEV.

Apesar do ensaio ter decorrido de maneira diferente de todas as outras amostras podemos concluir que nada, ou quase nada foi extraído do fio depois do ensaio mecânico de PO. O facto de ter havido uma menor extração de Cu, prende-se com o facto de a solução para eletrodeposição ter sido alterada. Estes foram os melhores resultados obtidos e por essa razão os escolhidos para a formação dos dispositivos com filme de Cu, como veremos mais à frente.

Assim, após o estudo dos diversos tipos de tratamento realizados aos FC e do seu efeito quer nas propriedades mecânicas, quer na adesão dos revestimentos condutores à superfície dos mesmos, decidiu-se seleccionar o processo de tratamento lavagem de acetona, seguido de secagem em placa e exposição a UV por 30 min, como o tratamento a ter em conta a partir de aqui. Esta escolha deveu-se ao facto, de se ter observado que quando sujeitos a este tratamento, os FC se apresentam livres de impurezas e de PEEK, o que se espera que melhore a adesão dos filmes aos FC, não afetando as propriedades mecânicas dos mesmos. Relativamente aos ensaios de PO, tornou-se claro que a escolha do precursor durante a

eletrodeposição do cobre é muito importante. Verificou-se que quando se substituiu o cloreto de cobre por sulfato, o filme de cobre que se formou à superfície do fio apresentou uma morfologia bastante distinta afetando significativamente a adesão do filme à superfície do FC.

3.2 Blowspinning

A técnica de BS foi utilizada para produzir membranas de fibras a ser utilizadas como separador dos fios condutores no fabrico de condensadores. Relativamente a trabalhos anteriores [43] que utilizaram a técnica de EF para a produção destas membranas separadoras, o BS surge como uma alternativa industrial mais atrativa e economicamente viável. A grande vantagem desta técnica, comparativamente ao EF, é a sua elevada taxa de produção de fibras. No entanto, a produção de fibras apenas de AC é mais difícil devido à força necessária para a extrusão, pelo que se optou por de juntar um outro polímero como "*carrier*", o qual forma fibras por BS mais facilmente, como por exemplo o poliestireno (PS). Uma vez que a membrana separadora tem de absorver convenientemente o eletrólito, a proporção de AC e foi estudada de modo a não afetar as propriedades hidrofílicas da membrana final.

3.2.1 Otimização do processo de BS

As soluções de AC e PS em DMFA foram misturadas em várias concentrações. Para além deste estudo, foram também estudados alguns parâmetros como distância ao alvo e tempo de deposição. Parâmetros como a humidade, temperatura ambiente e pressão de deposição, que não são tão fáceis de controlar como os anteriores, foram também avaliados. Posteriormente, a substituição do PS por outro polímero, como o polimetilmetacrilato (PMMA) [47], a distância da pistola de ar quente ao jato ou ainda o tipo de gás utilizado no aerógrafo para ejeção da solução, são apresentados na próxima secção.

Uma vez que a pressão utilizada pelo compressor durante a deposição influencia todo o processo de produção de fibras, foi selecionada uma pressão constante de 15 psi (1,034 bar), correspondendo à velocidade 3 indicada nas especificações de funcionamento do equipamento. O fluxo de ar manteve-se em 10 mL/h.

Durante o processo de BS, para garantir uma secagem rápida e uniforme do DMFA, o jato deve estar a uma certa distância do alvo e a distância da pistola de ar quente também deve ser controlada de modo a garantir a evaporação da maioria do solvente e permitir a deposição de fibras no alvo.

De modo a melhorar a deposição de fibras, os FC (alvo) foram afixados numa moldura e por trás um vidro revestido com folha de alumínio. As fibras tendem a ser atraídas para a superfície metálica do alumínio, devido à eletricidade estática, em vez de dispersarem em todas as direções. A Figura 3.2.1 mostra a importância da utilização de aquecimento durante o processo de deposição de fibras.

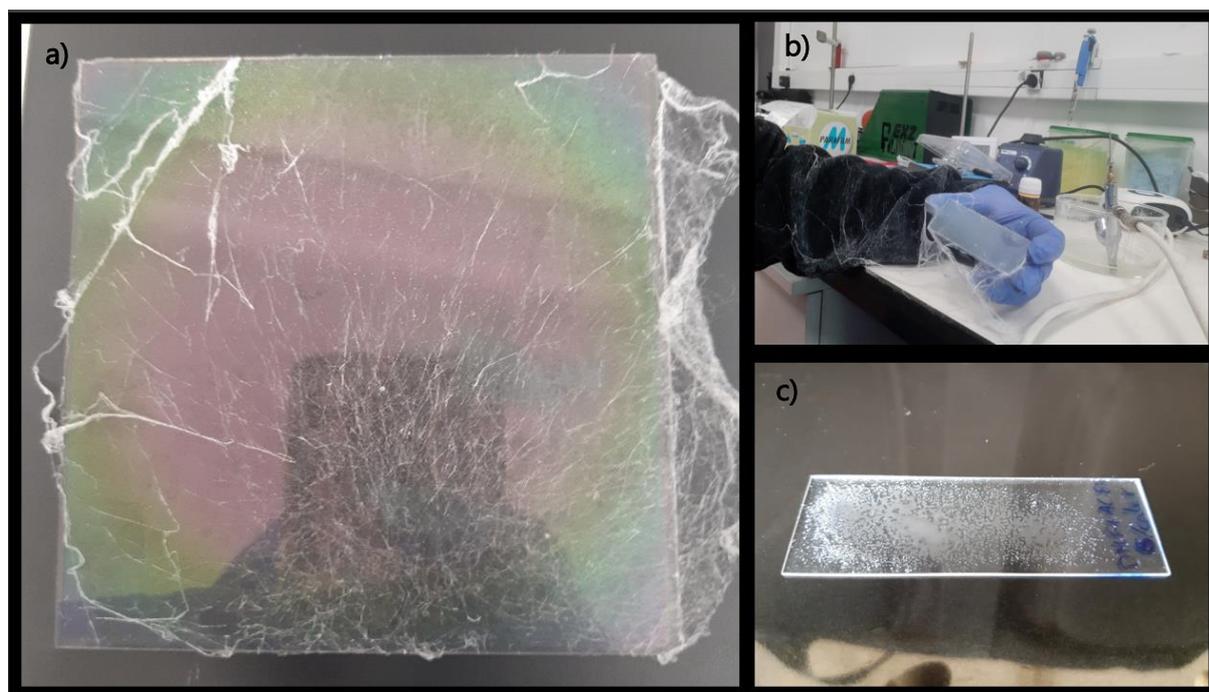


Figura 3.2.1 a) e b) Fotografias da deposição da solução num substrato de vidro resistente ao calor com a ajuda duma pistola de ar quente e verificação da formação das fibras; c) Fotografias da deposição da solução sem a pistola de ar quente.

3.2.2 Estudo da influência da proporção AC:PS

Foram estudadas diferentes proporções de AC:PS e a sua influência na formação de fibras por BS. Verificou-se que uma solução apenas de AC (AC100:PS0 %v/v) não produzia membranas compostas por fibras, tendo tendência a formar um filme. Assim, analisaram-se as seguintes proporções: AC30:PS70 %v/v, AC40:PS60 %v/v, AC50:PS50 %v/v, AC60:PS40 %v/v, AC70:PS30 %v/v e AC80:PS20 %v/v.

Para cada um dos rácios estudados foram analisados os efeitos quer da distância entre o aerógrafo e o alvo e o tempo de deposição. Estes resultados podem ser encontrados no anexo A.4. Verificou a formação de menos de 3 min de uma membrana capaz de revestir completamente o FC.

De modo a fazer um estudo mais focado, mantivemos os outros parâmetros do processo constantes (5/10cm de distância e 3 min de deposição) e estudamos as diferentes proporções AC:PS. As seguintes imagens de MEV mostram a morfologia das membranas produzidas para as diferentes proporções.

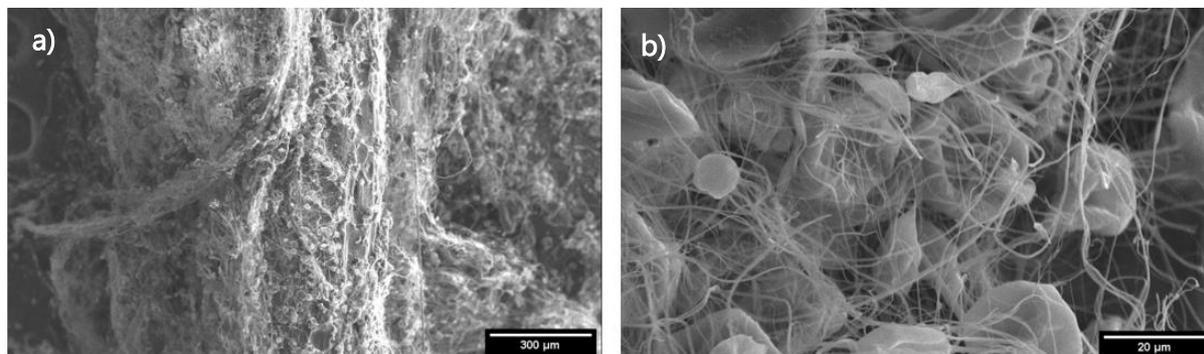


Figura 3.2.2 Imagens de MEV do separador AC40:PS60 %v/v em torno de um FC, à escala de **a)** 300 µm e **b)** 20 µm.

A deposição das membranas de AC40:PS60 %v/v foram uma das primeiras a ser depositadas sobre o FC e por isso a distância aplicada para esta amostra foi de 10 cm e tempo de deposição 3 min. Como é visível através da Figura 3.2.2, as membranas são constituídas tanto por fibras como por pérolas (segmentos de membrana mais alongada ou arredondada).

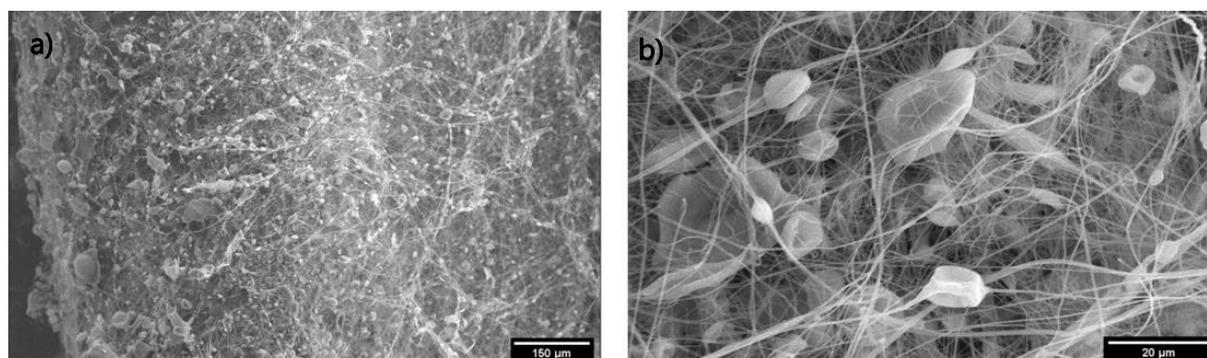


Figura 3.2.3 Imagens de MEV do separador AC50:PS50 %v/v em torno de um FC, à escala de **a)** 150 µm e **b)** 20 µm.

A deposição de AC50:PS50 %v/v foi alterada para 5 cm do alvo. A Figura 3.2.3 mostra uma morfologia semelhante à da Figura 3.2.2 sendo visível a presença de pérolas e de fibras. Apesar da quantidade de PS diminuir, ainda foi possível formar uma membrana contendo fibras.

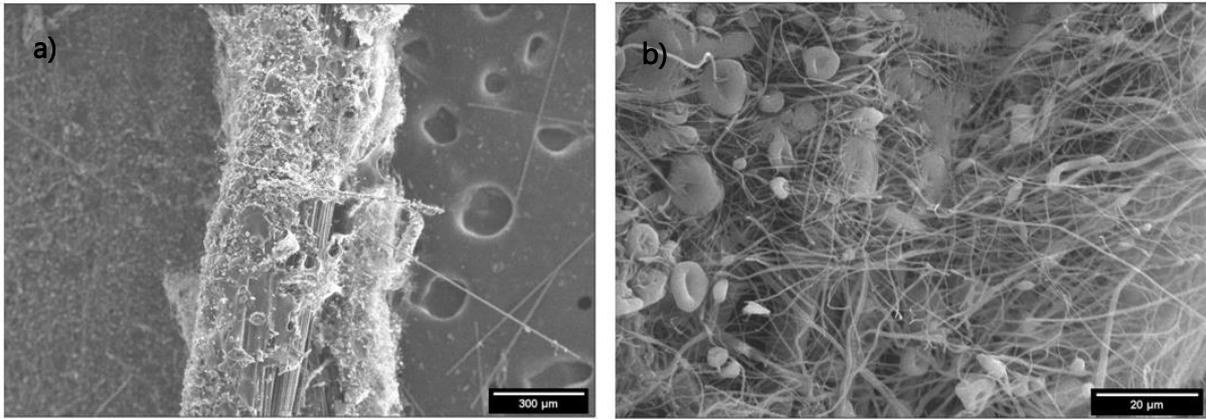


Figura 3.2.4 Imagens de MEV do separador AC60:PS40 %v/v em torno de uma FC, à escala de **a)** 300 μm e **b)** 20 μm.

A membrana de AC60:PS40 %v/v, foi realizada com uma distância de cerca de 5 cm. As Figuras 3.2.4 mostram que existe formação de fibra e de pérolas. A quantidade de membrana parece ser menor que nas amostras anteriores, o que nos leva a tirar a conclusão: o PS ajuda no estiramento das fibras. Tal é confirmado também pela diminuição da quantidade de membrana formada, para o mesmo tempo de deposição, como mostra a Figura 3.2.5, referente a uma membrana formada com maior proporção (70% AC) e Figura 3.2.6. referente a 80% AC.

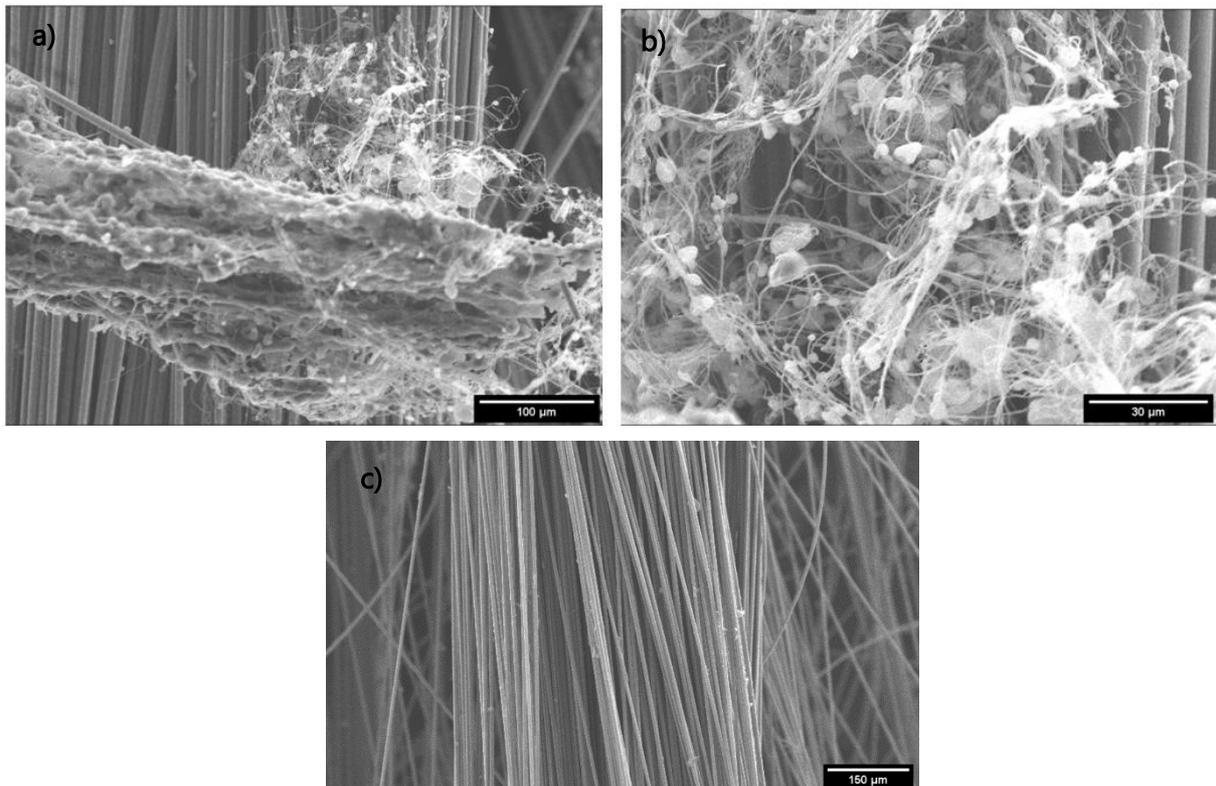


Figura 3.2.5 Imagens de MEV separador 70AC:PS30 %v/v em trono de um FC, à escala de **a)** 100 μm, **b)** 30 μm e **c)** separador AC80:PS20 %v/v, à escala de 150 μm.

3.2.3 Influência da distância aerógrafo-alvo e tempo de deposição.

Depois da análise morfológica às membranas, na secção acima e em Anexo A.4, foi selecionada a membrana que aparenta ser mais uniforme. A membrana com AC50:PS50 %v/v foi a escolhida para estudar a influência da distância entre aerógrafo e alvo e tempo de deposição.

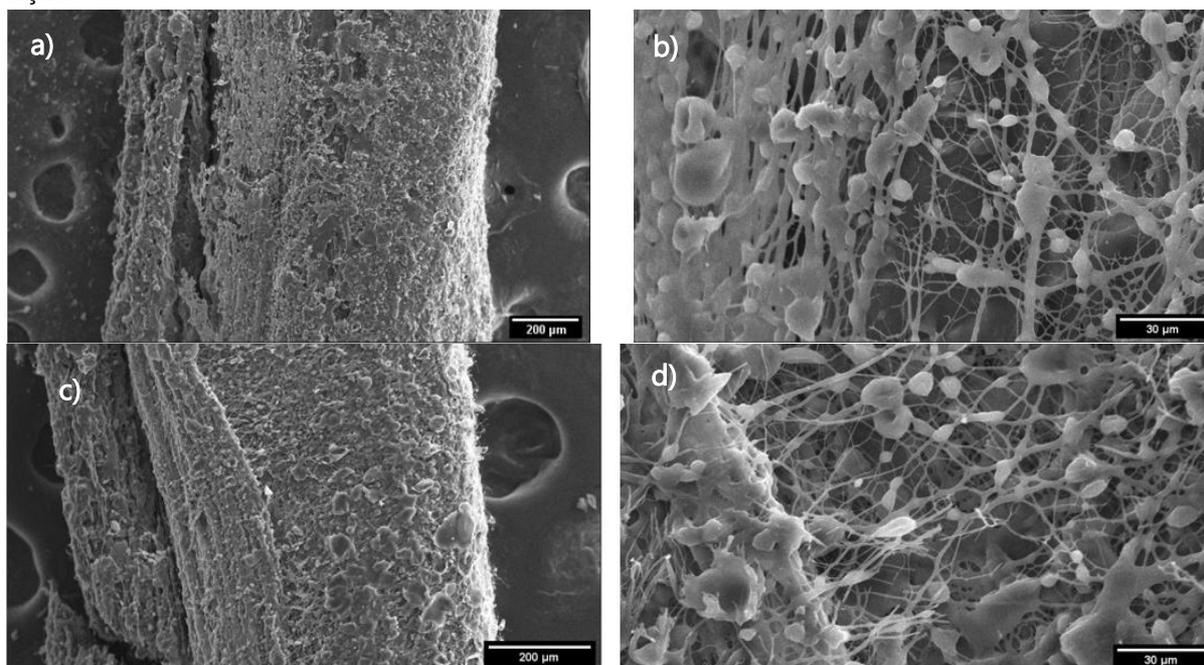


Figura 3.2.7 Imagens de MEV do separador AC50:PS50 %v/v em torno do FC. Deposição durante 1 min à escala de **a)** 200 μm e **b)** 30 μm. Deposição durante 5 min à escala de **c)** 200 μm e **d)** 30 μm.

A membrana com a solução de 50%AC foi depositada com uma distância aerógrafo-alvo de cerca de 5 cm. Para distâncias superiores não existe formação de fibra e esse efeito é visível na Figura A3.3 no Anexo A.3.

Também é perceptível, tanto pelas imagens de MEV acima (Figura 3.2.3 e 3.2.7) como pelas no Anexo A.3.3 que o tempo de deposição também influencia a quantidade de fibras presente nas membranas.

3.2.4 Estudo da influência da temperatura

Após a formação, com as várias proporções, das membranas no FC, também foi feita uma tentativa de depositar a solução de AC e a solução de PS individualmente, tanto num FC, como num substrato. Alguns ensaios foram realizados com a montagem para a deposição de fibras nos FC, ou seja, com o auxílio de uma pistola de ar quente, e outras sem. A Figura 3.2.8 mostra os resultados obtidos.

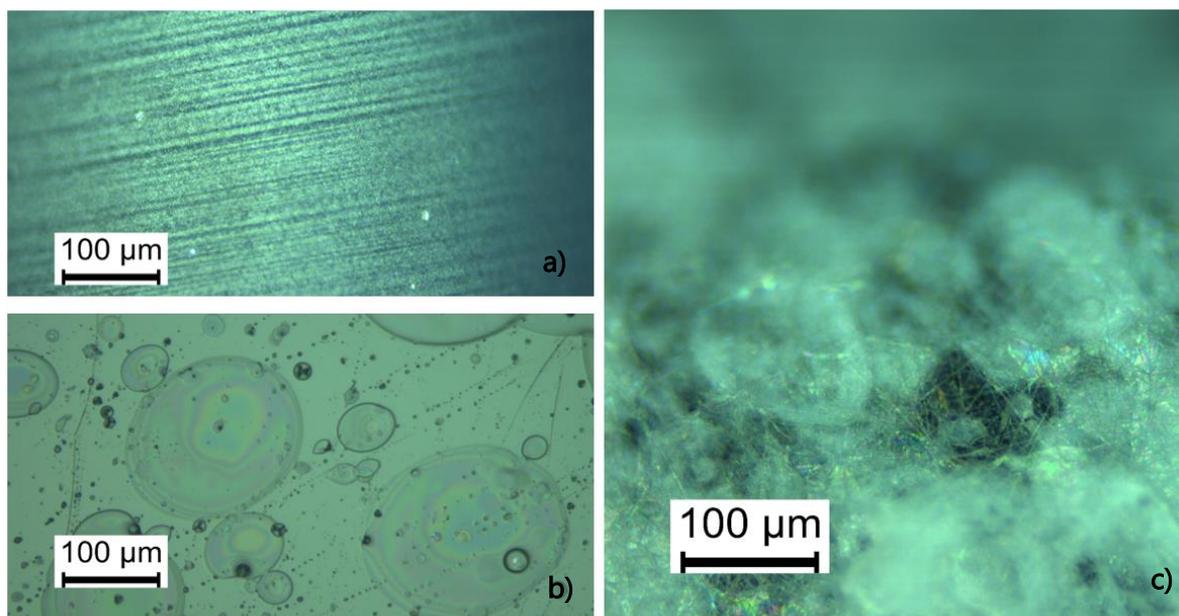


Figura 3.2.8 a) Observação a MO da deposição da solução de AC pura num substrato de alumínio, sem pistola de ar quente; b) Observação a MO da deposição da solução de AC pura num substrato de alumínio, com pistola de ar quente; c) Observação a MO da deposição da solução de PS pura num substrato de alumínio, sem pistola de ar quente

Em relação à solução de C Pura, foi verificado que é não possível depositar num FC, mas é possível depositar num substrato, tanto com calor (Figura 3.2.8 a)) como sem calor (Figura 3.2.8 b)).

Quando não existe o auxílio da pistola de ar quente, há formação de um filme sem fibras no substrato, em que o solvente ainda não evaporou e é necessário deixá-lo a secar durante algum tempo. Com a pistola de ar quente, as fibras a espalham-se e secam mais rapidamente.

Em relação à solução de PS pura, foi possível observar a formação de fibras sem aquecimento do ar (Figura 3.2.8 c)). É também visível que esta membrana contém fibras e pérolas, o que indica que o solvente não evaporou antes da deposição, pelo que a distância entre o substrato e o alvo é pequena. Quando utilizado a pistola de ar quente e a solução pura de PS,

não há deposição de fibras. Isto deve-se ao fato do ar quente ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) fundir o PS. Mesmo que o solvente evapore, forma-se um filme, mas de PS fundido.

De modo a analisar os diâmetros médios das fibras produzidas por BS, com o auxílio do programa *ImageJ*, determinou-se o diâmetro médio das fibras utilizando uma imagem de MEV da membrana produzida com a proporção AC50:PS50 %v/v (figura 3.2.11).

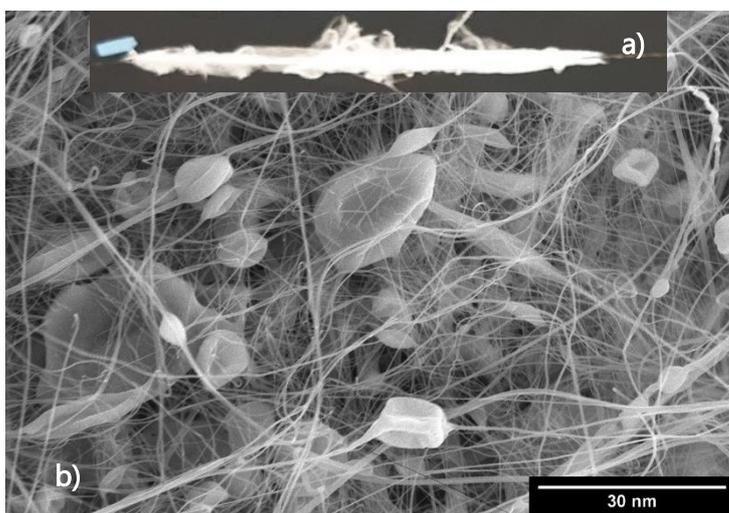


Figura 3.2.9 a) Fotografia dos FC, já em cima referidos; b) Imagem de MEV da membrana AC50:PS50 %v/v apresentada em a).

O diâmetro médio das fibras que compõem o separador é de $0,52 \pm 0,14 \mu\text{m}$, valor obtido através da medida do diâmetro de 25 fibras contidas no mesmo plano da imagem. Também é notório que as fibras apresentam vários aglomerados e por isso procedeu-se à sua caracterização química por espectroscopia de Raman.

3.2.5 Caracterização química das membranas de AC:PS

Foram realizadas análises por espectroscopia de Raman em 3 membranas com proporções diferentes de AC:PS. A amostra A (Figura 3.2.10 a)) é referente a uma membrana com AC40/PS60 %v/v, a amostra B (Figura 3.2.10 c)) a AC50:PS50 %v/v e a amostra C (Figura 3.2.10 e)) é uma membrana com AC50:PS50 %v/v, mas com um tempo de deposição diferente da amostra B. A área analisada foi sempre uma região contendo uma pérola.

Através da amostra com AC40:60PS %v/v, é possível verificar que as pérolas presentes na membrana são, de facto PS que reagiu com o calor da pistola. Comparando os picos obtidos com os de referência para o PS (612cm^{-1} ; 796 cm^{-1} ; 998cm^{-1} ; 1031 cm^{-1} ; 1185cm^{-1} ; 1450cm^{-1} ;

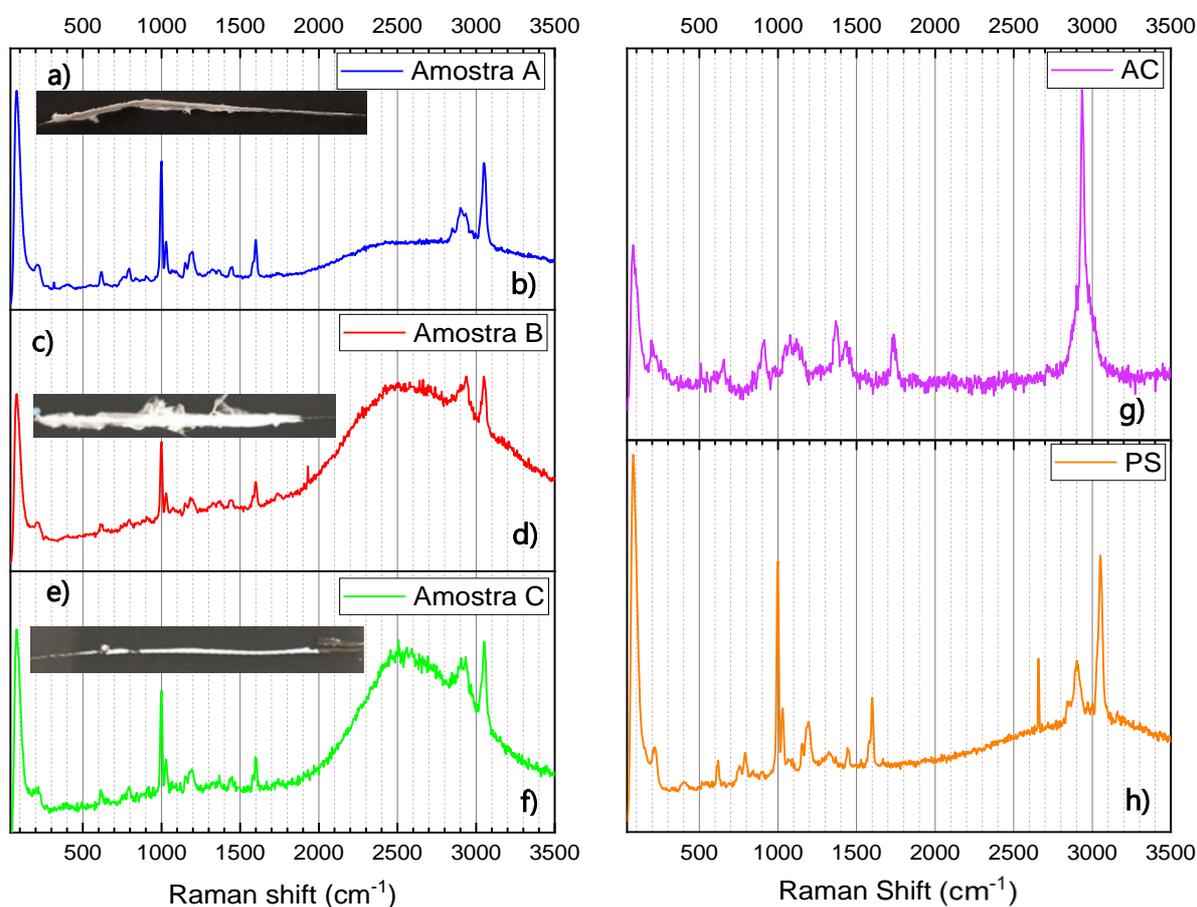


Figura 3.2.10 a) FC já em cima referidos em cima; b) Espectros dos resultados de Raman da membrana apresentada na Figura a); c) FC já em cima referidos em cima; d) Espectros dos resultados de Raman da membrana apresentada na Figura c); e) FC já em cima referidos em cima; f) Espectros dos resultados de Raman da membrana apresentada na Figura e); g) Espectro de referência para o AC; h) Espectro de referência para o PS. 1583cm^{-1} ; 1603cm^{-1} [48][49], (Figura 3.2.10 h)), é possível verificar que são coincidentes. Portanto o PS ao fundir, retrai e forma uma pérola. Apesar de a quantidade de PS diminuir e as condições de deposição variarem, comparando os gráficos dos picos das amostras B e C

(Figura 3.2.10 d) e f)) com os picos de referência do PS e AC (520cm^{-1} ; 650cm^{-1} ; 903cm^{-1} ; 1122cm^{-1} ; 1340cm^{-1} ; 1380cm^{-1} ; 1481cm^{-1} ; 1740cm^{-1}) [50][51] (Figura 3.2.10 g) e h)) é notável que ambas as amostras apresentam uma maior presença de PS.

3.3 Condensadores em fios de carbono revestidos com separador AC:PS, obtidos por BS

Após a produção das membranas por BS, estas foram utilizadas num condensador com elétrodos de FC. A montagem dos dispositivos consiste na utilização de um elétrodo exterior com o mesmo comprimento que o interior. A área útil do elétrodo revestida com separador é de $7,5 \pm 0,5\text{cm}$ e foi estipulado que em torno do separador, realizar-se-iam 10 voltas do outro elétrodo. Apesar do elétrodo ter toda a sua área funcional, devido à montagem para a deposição de separador, só uma parte, igual para todas as amostras, é coberto e vai ser utilizada. É necessário ter algum cuidado no enrolamento do elétrodo. Em alguns casos, quando enrolados com força excessiva, parte do separador pode quebrar e originar curto-circuito.

Como eletrólito usou-se $50 \mu\text{L}$ de uma solução de suor artificial (SSA)[52]. O processo de encapsulamento foi feito com *kapton* (fita cola de poliamida), para evitar a evaporação do SSA.

3.4 Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica do dispositivo realizou-se por VC, tendo-se obtidos a capacitância específica. Esta análise teve como objetivo verificar qual a membrana que melhor funciona como separador no condensador. O primeiro dispositivo testado consistiu na utilização de dois elétrodos de carbono.

A capacitância específica (C_{sp}) foi calculada a partir das curvas de VC utilizando as expressões 4) e 5). A capacitância da célula (C_{cel}), é calculada através da carga acumulada (Q) dividindo-a pela tensão (V), ou seja, da curva I vs V (Figura 3.3.1 a)), determina-se a área para cada dispositivo, dividindo-a pelo scan rate (v) e a tensão. Para conseguirmos obter a capacitância do dispositivo dividimos a capacitância da célula pela massa dos elétrodos (m), equação 5).

$$C_{cel} = \frac{Q}{2V} = \frac{1}{2Vv} \int_{V^-}^{V^+} i(V)dV \quad (4)$$

$$C_{sp} = \frac{C_i}{m} = \frac{2C_{cel}}{m} \quad (5)$$

Os testes com velocidades de varrimento mais baixas resultam em capacitâncias específicas mais altas. Este comportamento deve-se ao facto de para varrimentos mais baixos, as cargas têm mais tempo de se moverem e acumularem nos elétrodos do dispositivo. Outro aspeto importante de realçar sobre as curvas VC realizadas é que dentro das taxas de varrimento experimentadas, cada ciclo resultou em uma curva semelhante, indicando que o dispositivo possui estabilidade eletroquímica.

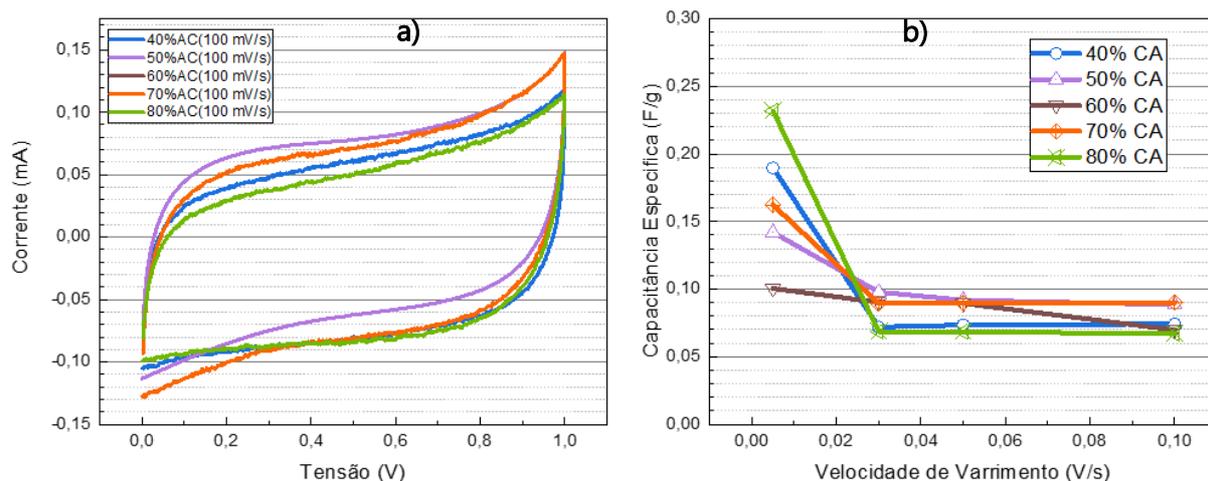


Figura 3.3.1 Representação gráfica de **a)** Curvas VC para todas as proporções de AC+PS; **b)** Resultados da capacitância específica para todas as proporções de AC e PS.

Através do gráfico da Figura 3.3.1 a), verificamos que os voltamogramas são semelhantes entre si, independentemente da percentagem de AC na membrana. A diferença entre as curvas pode apenas dever-se a diferenças na massa do separador utilizado. Conclui-se que, tal como esperado para este tipo de dispositivo, a acumulação de carga baseia-se num mecanismo electrostático e não tem reações redox. A capacitância específica, para velocidades menores apresenta valores maiores para a maior percentagem de AC, mas 40% de AC tem um valor ligeiramente inferior, o que leva a concluir que não é o AC o fator predominante para se obter melhor capacitância específica no dispositivo.

Uma vez que o impacto das diferentes proporções de AC:PS não se mostrou relevante no desempenho do dispositivo, optou-se por seleccionar a percentagem 50%AC:50%PS uma vez que esta permite manter um equilíbrio entre a proporção de AC de "carrier" utilizado, não afetando a hidrofiliçidade do separado e apresentando uma morfologia uniforme das fibras que o compõem.

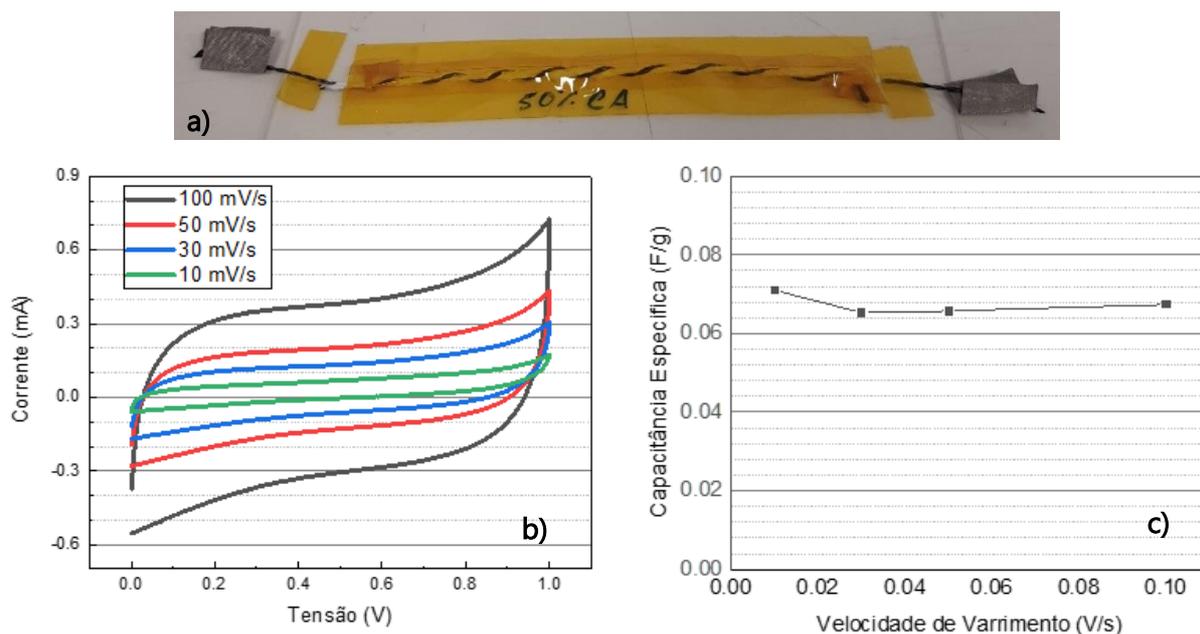


Figura 3.3.2 a) Fotografia do dispositivo montado para testagem com elétrodos de FC originais e um separador 50%AC/50%PS; **b)** Voltametria Cíclica realizada no dispositivo a); **c)** Capacitância específica obtida por massa do dispositivo a)

A Figura 3.3.2 a) e b) referentes a um condensador com a configuração FC/Separador/FC, apresenta os resultados obtidos quando é utilizada uma membrana com 50%AC:50%PS, realçando a influência da velocidade de varrimento quer nos valores de corrente, quer na capacitância específica do dispositivo.

3.4.1 VC dos FC revestidos com filmes de PPy

Para os FC revestidos com PPy, idealizou-se realizar duas configurações com revestimentos de PPy, uma configuração simétrica FC|PPy/Separador/PPy|FC e uma configuração assimétrica FC|PPy/Separador/FC. A configuração assimétrica não foi possível de estudar pois ambos os testes realizados resultaram em curto-circuito.

Contudo, os resultados dos dispositivos com a configuração simétrica, revelaram-se promissores, sendo estes apresentados na Figura 3.3.3. A maneira de montagem variou (mV/s) relação à montagem de testagem dos dispositivos anteriores, o comprimento destes fios é menor e o número de voltas também diminuiu.

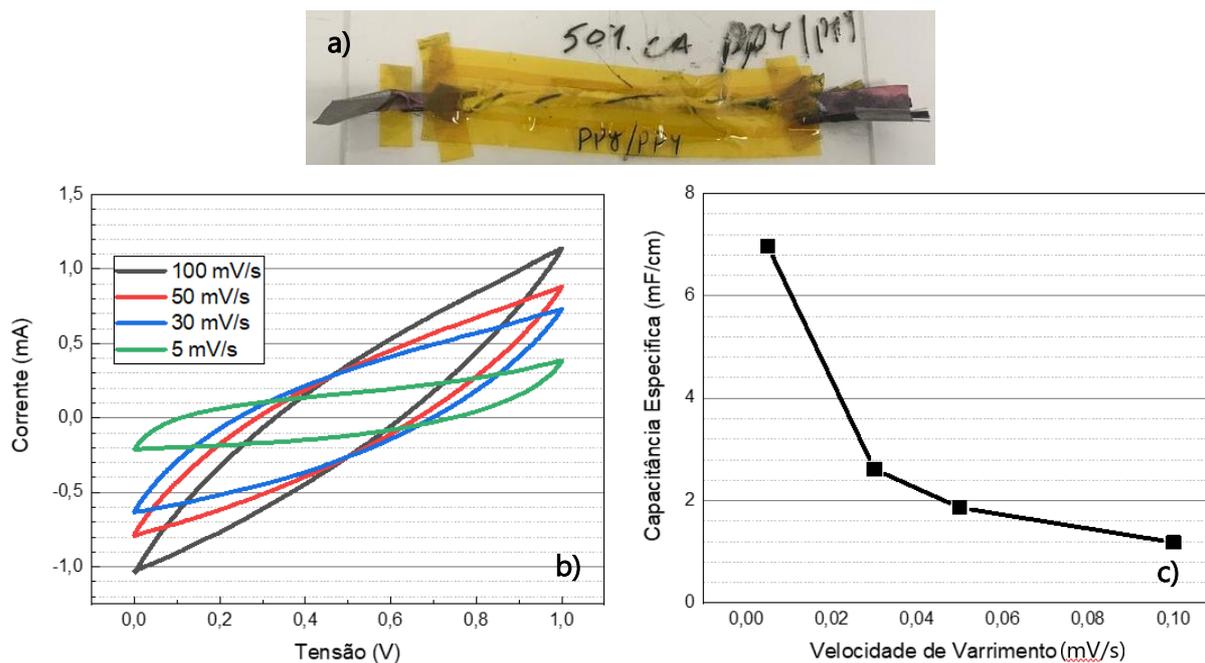


Figura 3.3.3 a) Fotografia do dispositivo montado para testagem com elétrodos PPy/PPy e um separador 50%AC/50%PS; b) Voltametria Cíclica realizada no dispositivo a); c) Capacitância específica obtida por comprimento do dispositivo a)

A capacitância deste dispositivo teve de ser medida através do comprimento do elétrodo. Para este dispositivo o procedimento de fabrico dos elétrodos mudou, ficando mais curto e conseqüentemente menos pesado.

O resultado da VC apresentada na Figura 3.3.3, mostra que estes dispositivos têm um comportamento semelhante à de um semiconductor [53]. Isto deve-se à presença de PPy no fio. Comparando o gráfico da Figura 3.3.3 b) e o gráfico da Figura 3.3.2 b) o comportamento é bem diferente, isto pode-se dever a dois factos: 1) a presença de PPy à superfície dos elétrodos ou 2) o facto do FC revestido com o filme de PPy ter levado alguns tratamentos antes da deposição.

3.4.2 VC dos FC revestidos com filmes de Cu

Para o estudo de VC nos fios com filme de Cu começou-se por utilizar uma janela de 0 a 1 V, que se encontra em Anexo A5.1. Os resultados VC mostram que o Cu sofre uma reação de oxidação por volta dos 0.35V. Isto deve-se ao facto de o Cu reagir com o sal presente no SSA e por isso reduziu-se a janela do gráfico de 0,35V até 1V, como apresenta a Figura 3.3.4.

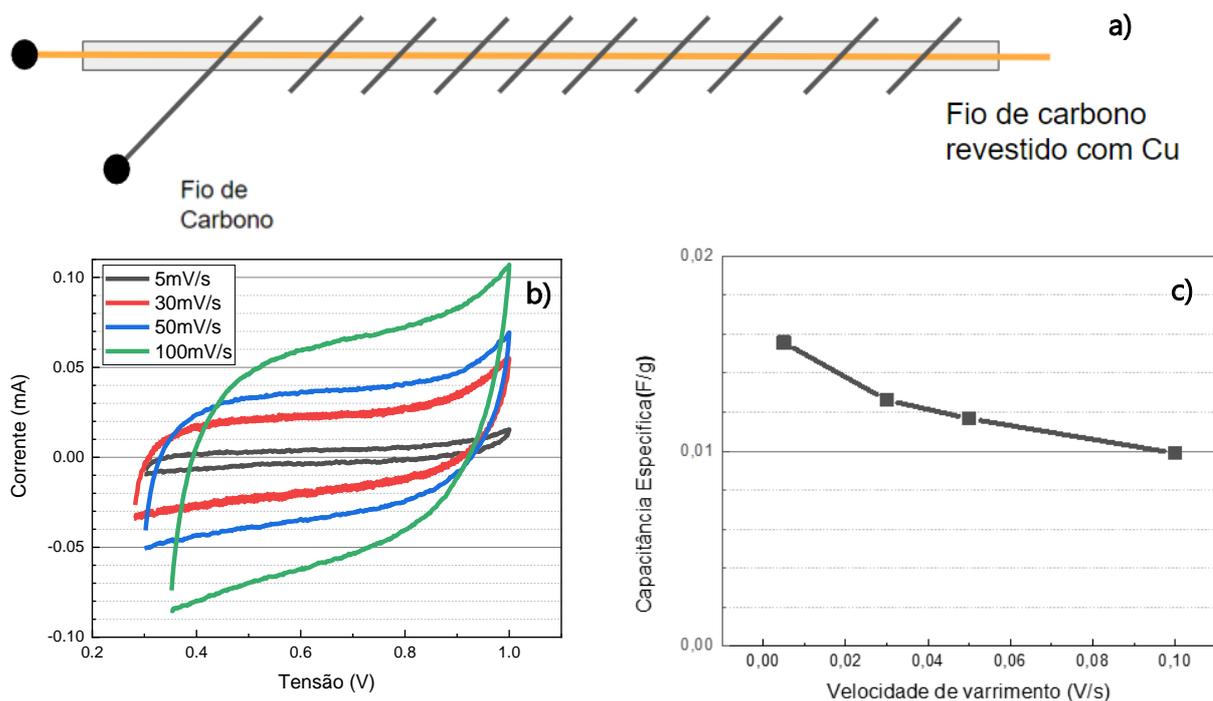


Figura 3.3.4 a) Esquema de dispositivo com elétrodos Cu/FC e um separador 50%AC/50%PS; **b)** Voltametria Cíclica realizada de um dispositivo do género de a); **c)** Capacitância específica obtida por comprimento de um dispositivo do género de a).

A capacitância específica deste dispositivo é bastante menor que as dos outros dispositivos. Isto deve-se provavelmente ao facto de o cobre revestir os FC e fazer diminuir a área superficial das fibras.

Comparando os resultados entre todas as configurações, verificamos que os dispositivos com melhor desempenho são os FC com PPy. Apesar do cálculo da capacitância específica para o dispositivo de PPy ter sido realizado através do comprimento do elétrodo, em vez da massa, os resultados com massa são geralmente maiores porque o fio é muito leve. Na realidade 1 cm de fio correspondem aproximadamente a 1,2mg. Donde se conclui que a capacitância específica dos dispositivos de PPy é de 0,8 F/g para uma velocidade de Varrimento de 0,1 mV/s, o que é bastante superior aos 0,01 F/g obtidos para o Cu, ou aos 0,07 F/g para o dispositivo apenas com FC.

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Este trabalho visou o estudo de possíveis eléctrodos e separador como componentes de um supercondensador na forma de fio (configuração 1D), para ser aplicado em tecidos inteligentes. Para atingir este objetivo, primeiramente foram realizados vários procedimentos de limpeza de superfície de fios de carbono comerciais de modo a aumentar a adesão de filmes de cobre e polipirrole. Do estudo realizado verificou-se que o fio necessita de ser limpo para melhorar. O melhor tratamento de limpeza foi o de UV 30 min procedido (1) por eletrodeposição com o precursor de sulfato de cobre para a deposição de Cu e (2) *polimerização in-situ* para a deposição de PPy.

Em relação ao separador, o estudo efetuado da influência da percentagem de AC nas membranas de BS foi útil para perceber que desde que sejam formadas membranas de fibras entre 30% e 80% de AC é pouco revelante no comportamento eletroquímico dos dispositivos. Verificou-se qual a melhor distância (alvo-aerógrafo) de 5 cm e que maior pressão de ar no aerógrafo produz maior quantidade de fibras. Não foi possível obter fibras com concentrações de AC mais elevada (90% e 100%). A solução utilizada para a deposição do separador é de acetato de celulose e de poliestireno, em que este último funciona como transportador e por ser mais fácil o seu estiramento. Este resultado poderá também ser atingido com outros polímeros que possuam facilidade de estiramento.

Os revestimentos de PPy e Cu, bem como as membranas de BS, foram utilizadas na formação de condensadores em fio, tendo-se testado as seguintes configurações: 1) FC/Separador/FC; 2) FC|PPy/Separador/PPy|FC; 3) FC|Cu/Separador/FC. Os resultados mostraram que a melhor configuração foi a 2) a qual apresenta uma corrente maior embora na voltametria cíclica o efeito restivo seja mais visível. No entanto a capacitância específica é a mais elevada. Esta conclusão está de acordo com os resultados obtidos anteriormente com membranas de acetato de celulose produzidas por electro fiação cujo valor para a mesma configuração é de cerca de 1,2F/g[43]. Portanto a principal conclusão é que as membranas de BS estudadas são compatíveis com a produção de condensadores de fibras a um baixo custo, pois o tempo de produção das membranas por BS foi de 3 min, o que é bastante menor que as 5h de

eletrofição. Deste estudo exploratório abrem-se portas para a otimização desta técnica e das membranas por ela produzidas. com vista a aplicações em condensadores em fio e até em baterias.

Como trabalho futuro, deve ser testada a resistência mecânica das membranas produzidas por esta técnica e também as lavagens, tendo em vista a aplicação em têxteis. Deve-se também otimizar o processo de BS, como distâncias aerógrafo-alvo, temperatura e humidade controladas, com maior precisão. Outros polímeros e soluções podem também ser testados.

Para além disso, o estudo incidiu na realização de membranas de fibras e fios condensadores, mas as membranas podem ser aplicadas também em condensadores planos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Hamedi, L. Herlogsson, X. Crispin, R. Morcilla, M. Berggren, and O. Inganös, "Fiber-embedded electrolyte-gated field-effect transistors for e-Textiles," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 5, pp. 573–577, Feb. 2009, doi: 10.1002/adma.200802681.
- [2] Y. Wu, S. S. Mechael, C. Lerma, R. S. Carmichael, and T. B. Carmichael, "Stretchable Ultrasheer Fabrics as Semitransparent Electrodes for Wearable Light-Emitting e-Textiles with Changeable Display Patterns," *Matter*, vol. 2, no. 4, pp. 882–895, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.matt.2020.01.017.
- [3] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58. Elsevier Ltd, pp. 1189–1206, May 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [4] V. J and P. R, "An Overview of Recent Developments in the Field of Wearable smart textiles," *Journal of Textile Science & Engineering*, vol. 08, no. 04, 2018, doi: 10.4172/2165-8064.1000368.
- [5] K. Cherenack and L. van Pieteron, "Smart textiles: Challenges and opportunities," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 9. Nov. 01, 2012. doi: 10.1063/1.4742728.
- [6] K. Liu, M. Tebyetekerwa, D. Ji, and S. Ramakrishna, "Intelligent Materials," *Matter*, vol. 3, no. 3, pp. 590–593, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.MATT.2020.07.003.
- [7] M. Toriello, M. Afsari, H. K. Shon, and L. D. Tijing, "Progress on the fabrication and application of electrospun nanofiber composites," *Membranes*, vol. 10, no. 9. MDPI AG, pp. 1–35, Sep. 01, 2020. doi: 10.3390/membranes10090204.

- [8] H. Ramlow, K. L. Andrade, and A. P. S. Immich, "Smart textiles: an overview of recent progress on chromic textiles," *Journal of the Textile Institute*, vol. 112, no. 1. Taylor and Francis Ltd., pp. 152–171, 2021. doi: 10.1080/00405000.2020.1785071.
- [9] K. C. Galloway, P. Polygerinos, C. J. Walsh, and R. J. Wood, "Mechanically programmable bend radius for fiber-reinforced soft actuators," 2013. doi: 10.1109/ICAR.2013.6766586.
- [10] "CeNTI - Centre for Nanotechnology and Smart Materials - Masks4Safety." <https://www.centi.pt/projetos/saude-bem-estar/masks4safety> (accessed Feb. 10, 2022).
- [11] S. Mondal, "Phase change materials for smart textiles - An overview," *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, no. 11–12, pp. 1536–1550, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2007.08.009.
- [12] L. van Langenhove and C. Hertleer, "Smart clothing: A new life," *International Journal of Clothing Science and Technology*, vol. 16, no. 1–2, pp. 63–72, 2004, doi: 10.1108/09556220410520360.
- [13] M. Stoppa and A. Chiolerio, "Wearable electronics and smart textiles: A critical review," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 7. MDPI AG, pp. 11957–11992, Jul. 07, 2014. doi: 10.3390/s140711957.
- [14] "Yarns / Textiles: Swiss Shield." <https://www.swiss-shield.ch/applications/yarns-textiles/> (accessed Jan. 10, 2022).
- [15] S. H. Kim *et al.*, "Self-assembling peptide nanofibers coupled with neuropeptide substance P for bone tissue engineering," *Tissue Engineering - Part A*, vol. 21, no. 7–8, pp. 1237–1246, Apr. 2014, doi: 10.1089/ten.tea.2014.0472.
- [16] J. Zhao *et al.*, "Preparation, structure and crystallinity of chitosan nano-fibers by a solid-liquid phase separation technique," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no. 4, pp. 1541–1546, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.10.009.
- [17] A. R. Unnithan, R. S. Arathyram, and C. S. Kim, "Electrospinning of Polymers for Tissue Engineering," in *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*, Elsevier Inc., 2015, pp. 45–55. doi: 10.1016/B978-0-323-32889-0.00003-0.

- [18] G. C. Rutledge and S. v. Fridrikh, "Formation of fibers by electrospinning," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 59, no. 14, pp. 1384–1391, Dec. 10, 2007. doi: 10.1016/j.addr.2007.04.020.
- [19] X. Ji *et al.*, "Coaxially electrospun core/shell structured poly(L-lactide) acid/chitosan nanofibers for potential drug carrier in tissue engineering," *Journal of Biomedical Nanotechnology*, vol. 9, no. 10, pp. 1672–1678, Oct. 2013, doi: 10.1166/jbn.2013.1665.
- [20] Y. Yang, W. Li, D. G. Yu, G. Wang, G. R. Williams, and Z. Zhang, "Tunable drug release from nanofibers coated with blank cellulose acetate layers fabricated using tri-axial electrospinning," *Carbohydrate Polymers*, vol. 203, pp. 228–237, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.09.061.
- [21] X. He *et al.*, "Uniaxially aligned electrospun all-cellulose nanocomposite nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Scaffold for tissue engineering," *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 2, pp. 618–627, Feb. 2014, doi: 10.1021/bm401656a.
- [22] A. Anindyajati, P. Boughton, and A. Ruys, "The Effect of Rotating Collector Design on Tensile Properties and Morphology of Electrospun Polycaprolactone Fibres", doi: 10.1051/C.
- [23] B. Zhang, X. Yan, H. W. He, M. Yu, X. Ning, and Y. Z. Long, "Solvent-free electrospinning: Opportunities and challenges," *Polymer Chemistry*, vol. 8, no. 2. Royal Society of Chemistry, pp. 333–352, Jan. 14, 2017. doi: 10.1039/c6py01898j.
- [24] J. Doshi and D. H. Reneker, "ELSEVIER Journal of Electrostatics 35 (1995) 151o160 Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers."
- [25] G. C. Dadol *et al.*, "Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications," *Materials Today Communications*, vol. 25, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101656.
- [26] S. Khansari, S. Sinha-Ray, A. L. Yarin, and B. Pourdeyhimi, "Biopolymer-based nanofiber mats and their mechanical characterization," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 43, pp. 15104–15113, Oct. 2013, doi: 10.1021/ie402246x.
- [27] G. C. Dadol, K. J. A. Lim, L. K. Cabatingan, and N. P. B. Tan, "Solution blow spinning-polyacrylonitrile-assisted cellulose acetate nanofiber

- membrane," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 34, Aug. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab90b4.
- [28] S. Scataglini, G. Andreoni, and J. Gallant, "A review of smart clothing in military," in *WearSys 2015 - Proceedings of the 2015 Workshop on Wearable Systems and Applications*, May 2015, pp. 53–54. doi: 10.1145/2753509.2753520.
- [29] R. Nayak, L. Wang, and R. Padhye, "Electronic textiles for military personnel," in *Electronic Textiles: Smart Fabrics and Wearable Technology*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 239–256. doi: 10.1016/B978-0-08-100201-8.00012-6.
- [30] G. M. M. Coelho, "Wearable Integrated Devices for Sustainable Energy: Self Powered e-Cloths," 2020.
- [31] G. Chen, X. Xiao, X. Zhao, T. Tat, M. Bick, and J. Chen, "Electronic Textiles for Wearable Point-of-Care Systems," *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 3. American Chemical Society, pp. 3259–3291, Feb. 09, 2022. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00502.
- [32] S. Chen, S. Liu, P. Wang, H. Liu, and L. Liu, "Highly stretchable fiber-shaped e-textiles for strain/pressure sensing, full-range human motions detection, health monitoring, and 2D force mapping," *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 4, pp. 2995–3005, Feb. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1644-y.
- [33] W. Fan *et al.*, "A P P L I E D S C I E N C E S A N D E N G I N E E R I N G Machine-knitted washable sensor array textile for precise epidermal physiological signal monitoring," 2020. [Online]. Available: <http://advances.sciencemag.org/>
- [34] C. A. Bunge *et al.*, "Textile Multitouch Force-Sensor Array Based on Circular and Non-Circular Polymer Optical Fibers," *IEEE Sensors Journal*, vol. 20, no. 14, pp. 7548–7555, Jul. 2020, doi: 10.1109/JSEN.2020.2985328.
- [35] F. Suarez, A. Nozariasbmarz, D. Vashaei, and M. C. Öztürk, "Designing thermoelectric generators for self-powered wearable electronics," *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 6, pp. 2099–2113, Jun. 2016, doi: 10.1039/c6ee00456c.
- [36] T. Ding *et al.*, "Scalable thermoelectric fibers for multifunctional textile-electronics," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19867-7.

- [37] B. M. Quandt *et al.*, "POF-yarn weaves: controlling the light out-coupling of wearable phototherapy devices," *Biomedical Optics Express*, vol. 8, no. 10, p. 4316, Oct. 2017, doi: 10.1364/boe.8.004316.
- [38] M. Liu *et al.*, "Electronic textiles based wearable electrotherapy for pain relief," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 303, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.sna.2019.111701.
- [39] M. Nazari *et al.*, "Metal-Organic-Framework-Coated Optical Fibers as Light-Triggered Drug Delivery Vehicles," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 19, pp. 3244–3249, May 2016, doi: 10.1002/adfm.201505260.
- [40] P. Mostafalu *et al.*, "A Textile Dressing for Temporal and Dosage Controlled Drug Delivery," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 41, Nov. 2017, doi: 10.1002/adfm.201702399.
- [41] A. A. Hebeish, M. M. Abdelhady, and A. M. Youssef, "TiO₂ nanowire and TiO₂ nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile," *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, no. 2, pp. 549–559, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.08.068.
- [42] J. Berzowska, "Electronic Textiles: Wearable Computers, Reactive Fashion, and Soft Computation," *TEXTILE*, vol. 3, no. 1, pp. 58–75, Jan. 2005, doi: 10.2752/147597505778052639.
- [43] N. Lima, A. C. Baptista, B. M. M. Faustino, S. Taborda, A. Marques, and I. Ferreira, "Carbon threads sweat-based supercapacitors for electronic textiles," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-64649-2.
- [44] R. Atif *et al.*, "Solution blow spinning of polyvinylidene fluoride based fibers for energy harvesting applications: A review," *Polymers*, vol. 12, no. 6. MDPI AG, Jun. 01, 2020. doi: 10.3390/polym12061304.
- [45] "Chemical resistance, PEEK | Materials | Polyfluor - Polyfluor." <https://www.polyfluor.nl/en/chemical-resistance/peek/> (accessed Feb. 16, 2022).
- [46] G. H. Melton, E. N. Peters, and R. K. Arisman, "Engineering Thermoplastics," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier Inc., 2011, pp. 7–21. doi: 10.1016/B978-1-4377-3514-7.10002-9.

- [47] L. A. Mercante *et al.*, "Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as an efficient dye adsorbent," *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 17, pp. 9087–9094, 2017, doi: 10.1039/c7nj01703k.
- [48] A. Palm, "Houdry Pioneer 3, S o," McGraw-Hill Book Company, Inc, 1948.
- [49] D. M. Chipara, J. MacOssay, A. V. R. Ybarra, A. C. Chipara, T. M. Eubanks, and M. Chipara, "Raman spectroscopy of polystyrene nanofibers - Multi-walled carbon nanotubes composites," in *Applied Surface Science*, Jun. 2013, vol. 275, pp. 23–27. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.116.
- [50] K. Zhang, A. Feldner, and S. Fischer, "FT Raman spectroscopic investigation of cellulose acetate," *Cellulose*, vol. 18, no. 4, pp. 995–1003, 2011, doi: 10.1007/s10570-011-9545-8.
- [51] A. C. Baptista, M. Brito, A. Marques, and I. Ferreira, "Electronic control of drug release from gauze or cellulose acetate fibres for dermal applications," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 9, no. 16, pp. 3515–3522, Apr. 2021, doi: 10.1039/d1tb00249j.
- [52] C. Callewaert, B. Buysschaert, E. Vossen, V. Fievez, T. van de Wiele, and N. Boon, "Artificial sweat composition to grow and sustain a mixed human axillary microbiome," *Journal of Microbiological Methods*, vol. 103, pp. 6–8, 2014, doi: 10.1016/j.mimet.2014.05.005.
- [53] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner, and M. F. Mousavi, "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1272–1341, Mar. 07, 2019. doi: 10.1039/c8cs00581h.
- [54] Y. Li *et al.*, "Developments of Advanced Electrospinning Techniques: A Critical Review," *Advanced Materials Technologies*, vol. 6, no. 11. John Wiley and Sons Inc, Nov. 01, 2021. doi: 10.1002/admt.202100410.
- [55] K. B. Mahat, I. Alarifi, A. Alharbi, and R. Asmatulu, "Effects of UV Light on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced PPS Thermoplastic Composites," *Macromolecular Symposia*, vol. 365, no. 1, pp. 157–168, 2016, doi: 10.1002/masy.201650015.
- [56] S. Tu, X. Ren, J. He, and Z. Zhang, "Stress–strain curves of metallic materials and post-necking strain hardening characterization: A review," *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, vol. 43, no. 1. Blackwell Publishing Ltd, pp. 3–19, Jan. 01, 2020. doi: 10.1111/ffe.13134.

- [57] "ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books." <https://www.sciencedirect.com/> (accessed Jan. 11, 2022).
- [58] "Aerodynamics of Formula 1 Car – Xingal Engineering." <https://xingalengineering.wordpress.com/2017/09/02/aerodynamics-of-formula-1-car/> (accessed Jan. 16, 2022).
- [59] "Aerógrafo Profissional Dupla Ação 0,2mm Caneta Metálico | Leroy Merlin." https://www.leroymerlin.com.br/aerografo-profissional-dupla-acao-0,2mm-caneta-metalico_1567877513 (accessed Feb. 15, 2022).

A.1 Informações da introdução

Tabela 1. Comparação dos vários processos de EF para a produção de nano fibras.[54]

Técnica de EF	Vantagens	Desvantagens
Convencional	- Método versátil	- Pouca resistência à tração - Fibras sem padrão (amorfas) Variação do diâmetro das fibras
Multi-axial	- Efeito lubrificante previne entupimentos - Estrutura Core-Shell - Bom para libertação de fármaco, permite que vários materiais fiquem imóveis.	- Pouca infiltração de células - Solventes tóxicos
Coletor modificado e rotação de alta velocidade	- Boas propriedades mecânicas - Estrutura alinhada - Diminuição do diâmetro das fibras	- Solventes tóxicos - Pode acontecer entupimentos ou instabilidades no jato -Montagem complexa
Derretimento	-Aumento do tamanho dos poros - Método amigo do ambiente - Estruturas tridimensionais. - Intervalos de diâmetros	- Mais caro pelos instrumentos extra - Degradação térmica - Maioritariamente fibras amorfas

A.2 Deposições de filmes nos FC (continuação)

De modo a aumentar a área superficial dos elétrodos do supercondensador, os FC foram sujeitos a um revestimento de cobre por eletrodeposição e um revestimento de PPy por polimerização *in situ* (Figura A2.1 b)).

Na deposição de cobre, os fios são mergulhados numa solução de 17% CuCl_2 em água, juntamente com uma mina de Grafite a uma distância fixa. Tanto o FC como a Grafite são presos a um crocodilo que estão ligados a uma fonte de tensão (Figura A2.1 a)). A tensão deve permanecer constante por volta dos 2,40V e a corrente dos 15,0mA. A Grafite deve ser ligada ao terminal positivo para atrair o anião Cl^- para o C, ligando assim, o terminal negativo ao fio para podermos atrair o catião Cu^+ . A eletrodeposição ocorre por 20 minutos e no final, os FC são secos à temperatura ambiente

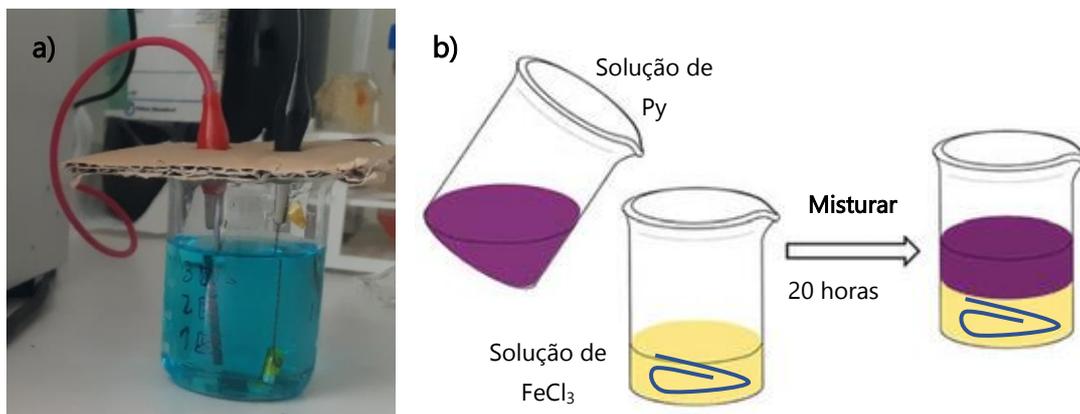


Figura A2.1 a) Fotografia do procedimento de eletrodeposição de Cu no FC; **b)** Esquema do procedimento de polimerização *in-situ* de polipirrole no FC.

Depois de um estudo mais aprofundado da otimização deste processo, vários parâmetros foram alterados, como a solução precursora de Cu, a tensão aplicada ou o tempo de deposição. Desta vez, os fios são submersos numa solução de CuSO_4 onde é realizada reação de oxidação-redução, em que o fio é um elétrodo e o contra elétrodo é um fio de Cu. Na fonte a corrente deve permanecer nos 20mA e a tensão é de aproximadamente 0,5V. Ao final de 15 minutos, os fios são retirados da solução e postos a secar.

Para a polimerização do PPy é necessário deixar os FC mergulhados na solução de agente oxidante durante 10 minutos de modo a impregná-los. Posteriormente, foi adicionado lentamente a solução de 0,069%(v/v) pirrol em água à solução de FeCl_3 (m/v), onde os FC estavam a ensopar. A polimerização ocorre durante 20 horas. Para estagnar a reação, os FC são retirados e lavados em água e etanol de modo a remover subprodutos e excesso de reagentes.

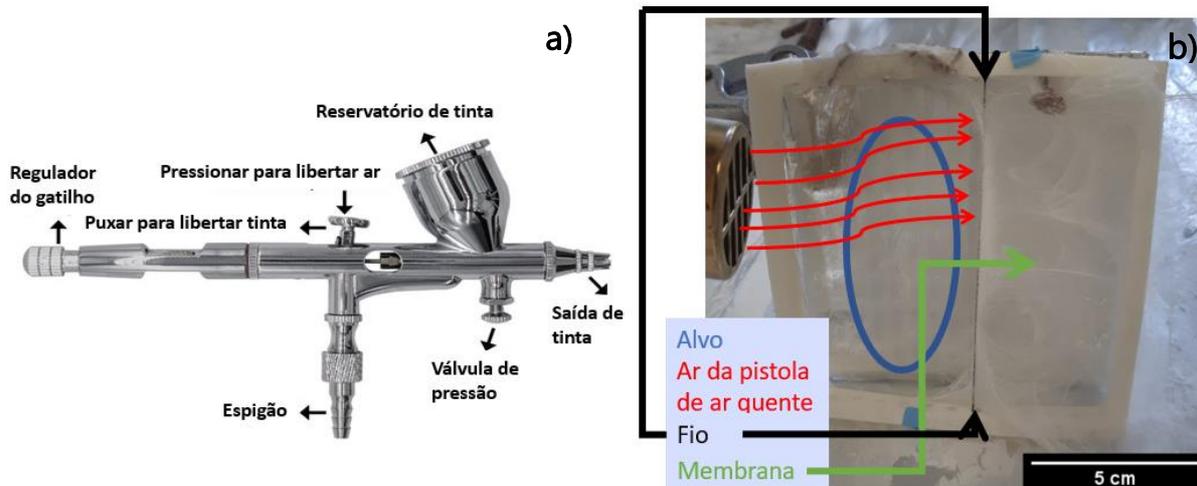


Figura A2.2 a) Esquema demonstrativo do funcionamento de um aerógrafo baseado em [59]; **b)** Fotografia tirada com telemóvel do ensaio de Blowspinning realizada com o aerógrafo.



Figura A2.3 a) Realização dos ensaios de PO de modo manual; **b)** Realização de ensaios de PO de modo mecânico com auxílio de uma máquina de tração.

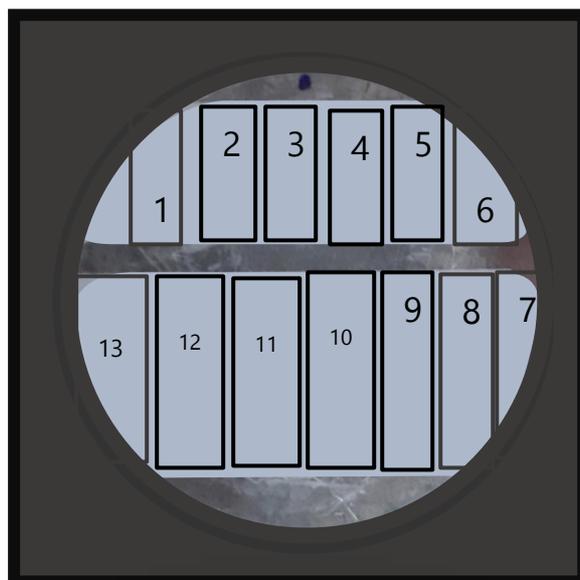


Figura A2.4. Montagem das amostras no substrato para MEV.

A.3 Ensaio de tração

Como os tratamentos submetidos aos FC podem ter afetado as suas propriedades mecânicas, procedeu-se a uma avaliação da sua resistência aos antes e após os tratamentos. Os ensaios foram realizados a uma velocidade constante de 5mm/min, os resultados mostram uma grande variabilidade entre amostras pelo que foi necessário considerar diferentes *setups* de modo a garantir uniformidade de medição entre amostras e valores comparáveis com os valores apresentados pelo fornecedor, como vem explicado a seguir.

Assim, começou-se por proceder à tração dos fios tal como vinham do fornecedor, mas deparamo-nos com um problema recorrente na literatura[55], uma vez que os filamentos que compõem os FC estes quebram-se, mas não na totalidade, fazendo com que as fibras que ficaram intactas a escorreguem entre si, como mostram a Figura A3.1 a) e b). Inicialmente pensou-se que o problema residia na fita cola, mas ao mudar a máquina de tração, apesar de os valores do módulo de Young terem aumentado, não foram o suficiente para estar ainda em conformidade com os resultados do fornecedor. Também foi experimentado colocar os fios

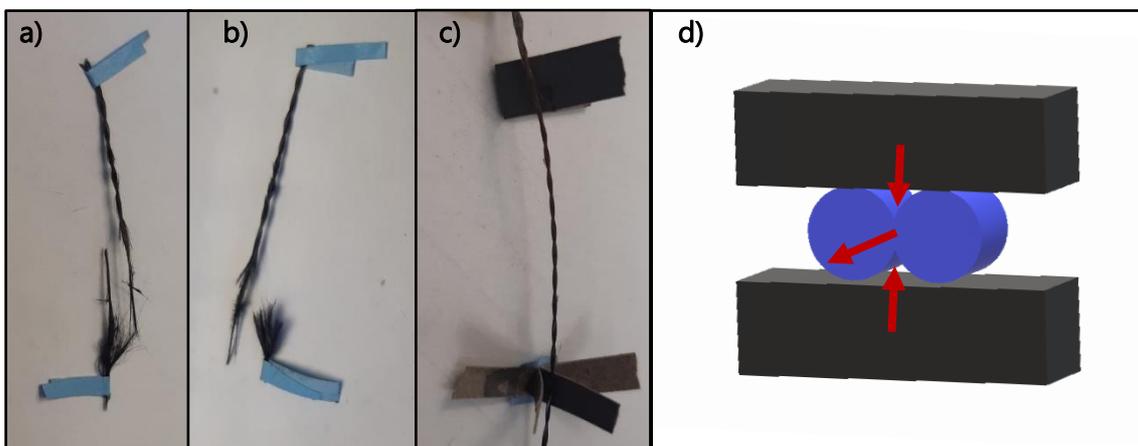


Figura A3.1- a) e b) Deslizamento de fibras depois de um ensaio de tração aos FC; c) Foto grafia exemplar do ensaio com lixas nas pontas dos FC; d) Figura demonstrativa dos FC durante um ensaio de tração quando apertados demais na garra.

entre lixas de modo a aumentar a aderência destas à garra, ainda assim a lixa não cobre todos os fios, por isso o problema persistiu, como apresenta a Figura A3.1 c).

Outros dos problemas que se pensou que estivesse a ocorrer foi o facto de os fios não estarem bem presos às garras na máquina de tração, que a força de aperto podia não estar a

ser exercida em todos os fios. Quando apertadas as garras, os fios continuavam a ter o mesmo problema e outro surgia também, o facto de pudermos estar a criar um modelo tri-axial (Figura A3.1 d)) em vez de um uniaxial[56], como desejado nestes ensaios.

Como não era possível agarrar todas as fibras e continuavam a escorregar, optou-se por desfazer o entrelaçado dos FC e fazer ensaios de tração aos filamentos que compõem as fibras. De início tentamos colocar várias fibras em molduras, agarrando as a um lado ao outro com fita cola, mas ainda assim, deparamo-nos com outros problemas como apresentado na Figura A3.2 a) e b), em que 1) nem todos os fios podiam estar esticados, 2) outros até podiam estar esticados, mas não perpendicular à força exercida, 3) alguns fios podiam estar agarrados à fita cola de um dos lados, mas não ao outro e 4) alguns também podiam romper antes do ensaio começar.

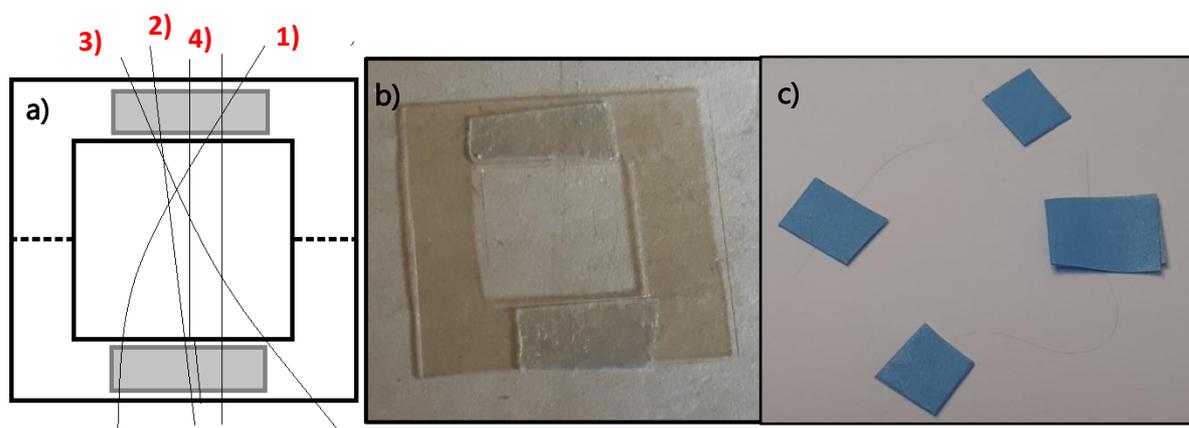


Figura A3.2 — a) Figura demonstrativa dos vários problemas encontrados na realização dos ensaios de tração com o auxílio de moldura; b) Moldura real com alguns fios colocados; c) Fibras *Filamento Único* (FU) melhor solução para os ensaios de tração.

Para obter os melhores resultados, aplicamos outro método de montagem mais simples (Figura A3.2 c)). Verificando que o problema dos primeiros ensaios não era a fita cola, mas sim os fios, voltamos a aplicar fita cola nas pontas das fibras, mas desta vez, fibra a fibra. O maior problema encontrado para este método é o manuseamento das fibras, pois são muito frágeis e demasiado finas para serem observadas a olho nu, contudo os valores do módulo de Young obtidos estão em conformidade com os do fornecedor.

Brand name	Tenax®	
Production site	E (Europe)	
Product name	TPCL PEEK-HTA40	
Product designation	Tenax®-E TPCL-PEEK-4-40-HTA40 E13 3K DT-5HS-285	
Fiber	Tenax®-E HTA40 E13 3K 200tex	Density: 1.76 g/cm ³
Matrix	PEEK (Polyetheretherketon)	Density: 1.30 g/cm ³

Semi-finished product

Fabric	5HS
Prepreg areal weight	485 g/m ²
Fiber areal weight	285 g/m ²
Matrix content	42 wt%
Nominal ply thickness (52 % FVC ⁽¹⁾)	0.31 mm

Thermoforming recommendations

Consolidation temperature	390 ± 30 °C 734 ± 54 °F
Consolidation time	≤ 5 min
Consolidation pressure	25 ± 15 bar 363 ± 218 psi
Cooling-down rate	≤ 120 °C/min ≤ 248 °F/min

Figura A3.3- Folha com as especificações dos FC do produtor.

A.4 Análise de cada ratio AC:PS, distância e tempo de deposição

Solução de 30% AC e 70% PS

Para a mistura destas soluções, fez-se um total de 9 deposições, como mostra a Figura A3.1.

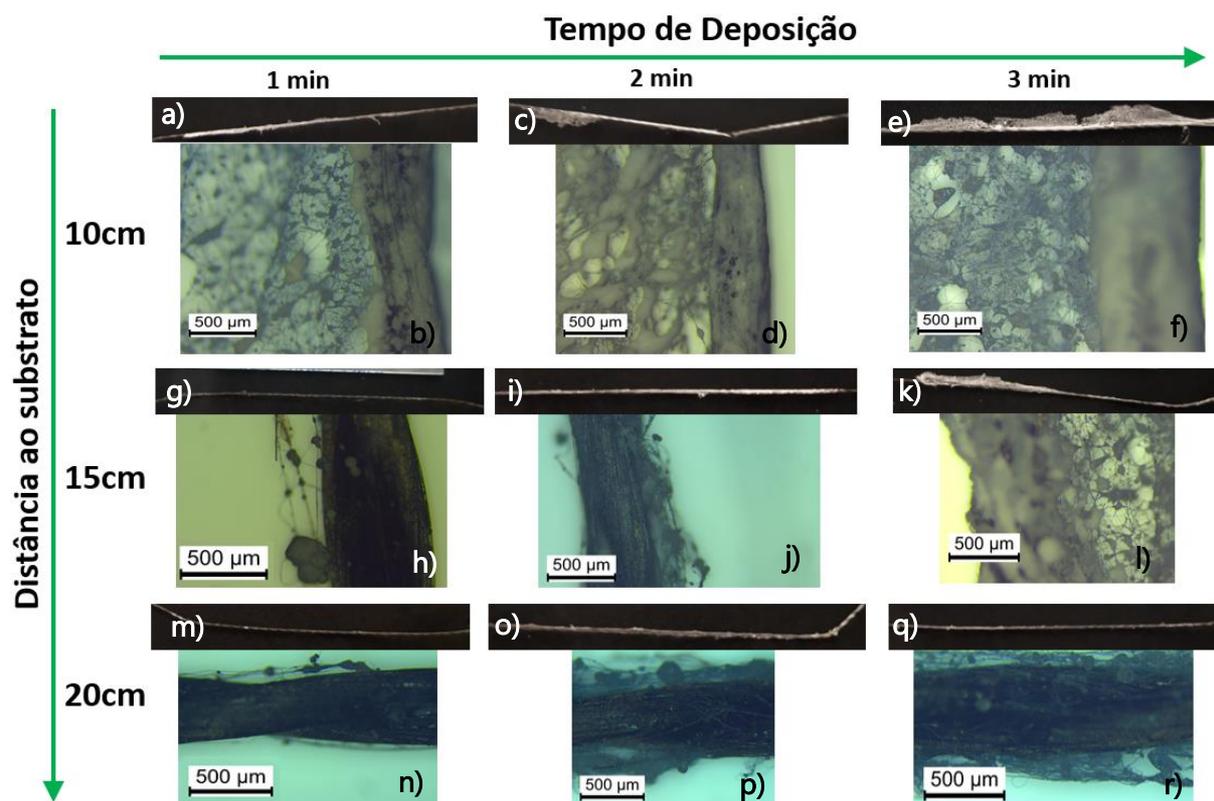


Figura A3.1 a) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a 10 cm de distância; (b) imagem de MO da membrana resultante; c) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 2 min, a 10 cm de distância; (d) Imagem de MO da membrana resultante; e) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a 10 cm de distância; (f) Imagem de MO da membrana resultante; g) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a 15 cm de distância; (h) Imagem de MO da membrana resultante; i) fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 2 min, a 15 cm de distância; (j) imagem de MO da membrana resultante; k) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a 15 cm de distância; (l) Imagem de MO da membrana resultante; m) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a 20 cm de distância; (n) Imagem de MO da membrana resultante; o) fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 2 min, a 20 cm de distância; (p) Imagem de MO da membrana resultante; q) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a 20 cm de distância; (r) imagem de MO da membrana resultante.

Através da Figura A3.1, mantendo o tempo de deposição constante e comparando as amostras em relação à distância entre o alvo e o aerógrafo, é notável que quanto menor for a

distância, mais fibras são depositadas no FC. Esta conclusão é observável através da comparação das imagens da Figura A3.1 f), l) e r), em que o FC com menos fibras trata-se da deposição a 20 cm de distância (Figura A3.1 r)) e a que contem mais deposição trata-se da deposição que ocorreu a 10 cm de distância (Figura A3.1. f))

Tabela 1. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 30%:70%.

30% AC		1 min		2 min		3 min	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
10 cm	Humidade	47%	47%	46%	46%	43%	44%
	Temperatura ambiente	22°C	22°C	22°C	22°C	24°C	24°C
15 cm	Humidade	50%	50%	49%	48%	46%	45%
	Temperatura ambiente	16°C	16°C	17°C	18°C	18°C	19°C
20 cm	Humidade	50%	48%	57%	54%	57%	46%
	Temperatura ambiente	23°C	24°C	21°C	22°C	21°C	25°C

Obviamente, que o tempo de deposição também influencia a deposição o que é bem visível também através dos vários ensaios da Figura 3.2.2. Esta conclusão é observável se comparamos os ensaios com uma mesma distância e fazendo variar o tempo de deposição (Figura 3.2.2 b), d) e f)). Podemos chegar a esta conclusão verificando que a que contem menos fibras trata-se da amostra que teve 1 minuto em deposição e a que contém mais fibras é a de 3 min de deposição.

Solução de 40% AC e 60% PS

Para a misturas destas soluções obteve-se um total de 9 deposições, como mostra a Figura A3.2.

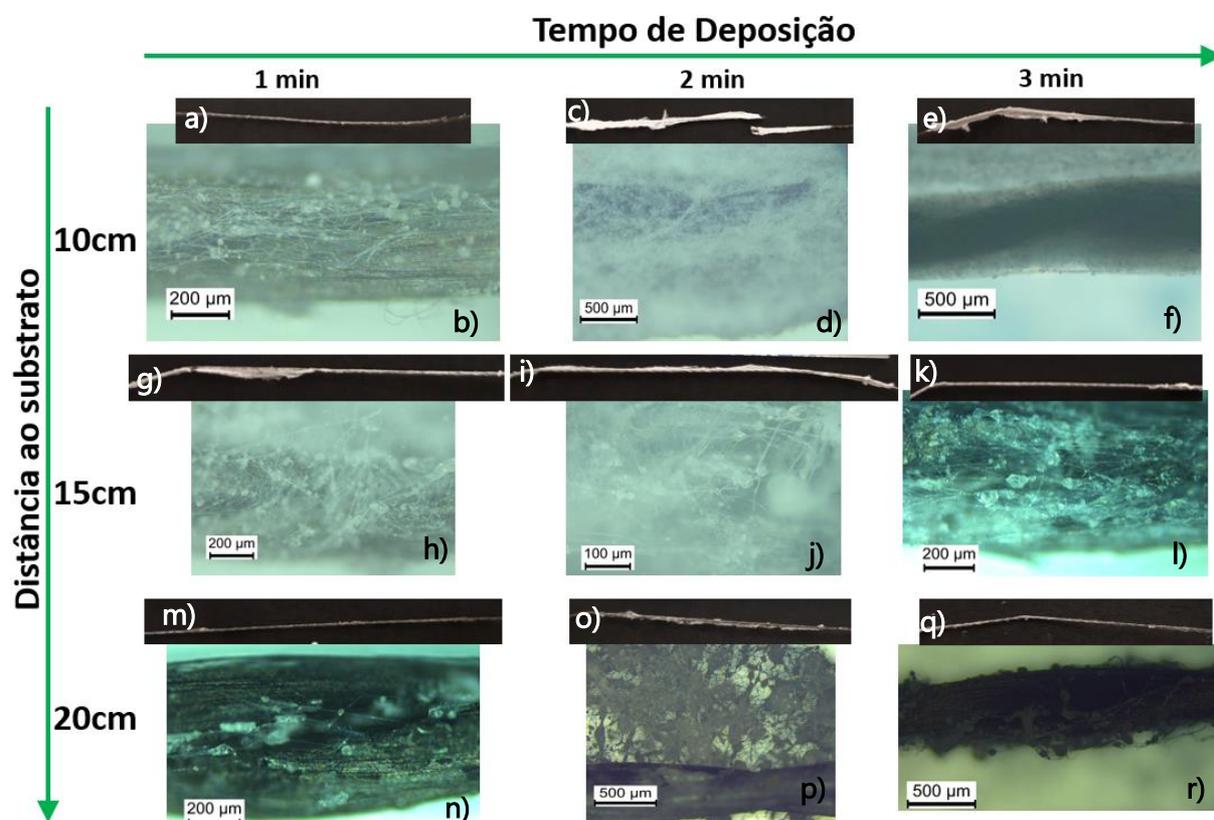


Figura A3.2 **a)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a 10 cm de distância; **(b)** Imagem de MO da membrana resultante; **c)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 2 min, a 10 cm de distância; **(d)** Imagem de MO da membrana resultante; **e)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a 10 cm de distância; **(f)** Imagem de MO da membrana resultante; **g)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a 15 cm de distância; **(h)** Imagem de MO da membrana resultante; **i)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 2 min, a 15 cm de distância; **(j)** Imagem de MO da membrana resultante; **k)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a 15 cm de distância; **(l)** Imagem de MO da membrana resultante; **m)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a 20 cm de distância; **(n)** Imagem de MO da membrana resultante; **o)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 2 min, a 20 cm de distância; **(p)** Imagem de MO da membrana resultante; **q)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a 20 cm de distância; **(r)** Imagem de MO da membrana resultante.

Para as amostras com a misturas das soluções de 40% AC + 60% PS, as conclusões retiradas deviam ser as mesmas que para a mistura das soluções 30% AC+ 70% PS, mas muitas das conclusões anteriores não se aplicam aqui, como é visível a partir da Figura A3.2. Ainda

assim 4 podemos concluir, verificando as imagens d), j) e p) que a distância continua a influenciar a quantidade de fibras que são depositadas no FC. Quando menor a distância ao alvo (Figura A3.2 d)), maior a quantidade de fibras presente no FC.

Foi com a realização destas amostras que se verificou a necessidade da mudança da folha de alumínio, no substrato de vidro, após cada deposição. Também é de notar que como a instalação é caseira, é possível que o utilizador tenha apontado o jato diretamente para o fio, depondo assim solução e não fibras. De todas as soluções testadas, esta foi a primeira a ser realizada e, por isso também os resultados são os mais dispares, devido à otimização da técnica.

Tabela 2. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 40%:60%.

40% AC		1 min		2 min		3 min	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
10 cm	Humidade	50%	41%	46%	34%	50%	51%
	Temperatura ambiente	17°C	19°C	19°C	23°C	21°C	29°C
15 cm	Humidade	42%	41%	39%	31%	35%	33%
	Temperatura ambiente	22°C	24°C	23°C	30°C	25°C	28°C
20 cm	Humidade	70%	64%	60%	62%	53%	53%
	Temperatura ambiente	19°C	21°C	25°C	21°C	22°C	22°C

Solução de 50% AC e 50% PS

Para a misturas destas soluções obteve-se um total de 4 deposições, como mostra a Figura A3.3. Foi após a tentativa de deposição de fibras, com estas proporções das duas soluções e para as distâncias anteriormente estipuladas, que a formação de fibra deixou de se dar. Também foi a partir destas amostras que se alterou o tempo de deposição, mantendo o tempo dos melhores resultados das anteriores amostras, como vamos ver na Figura A3.3.

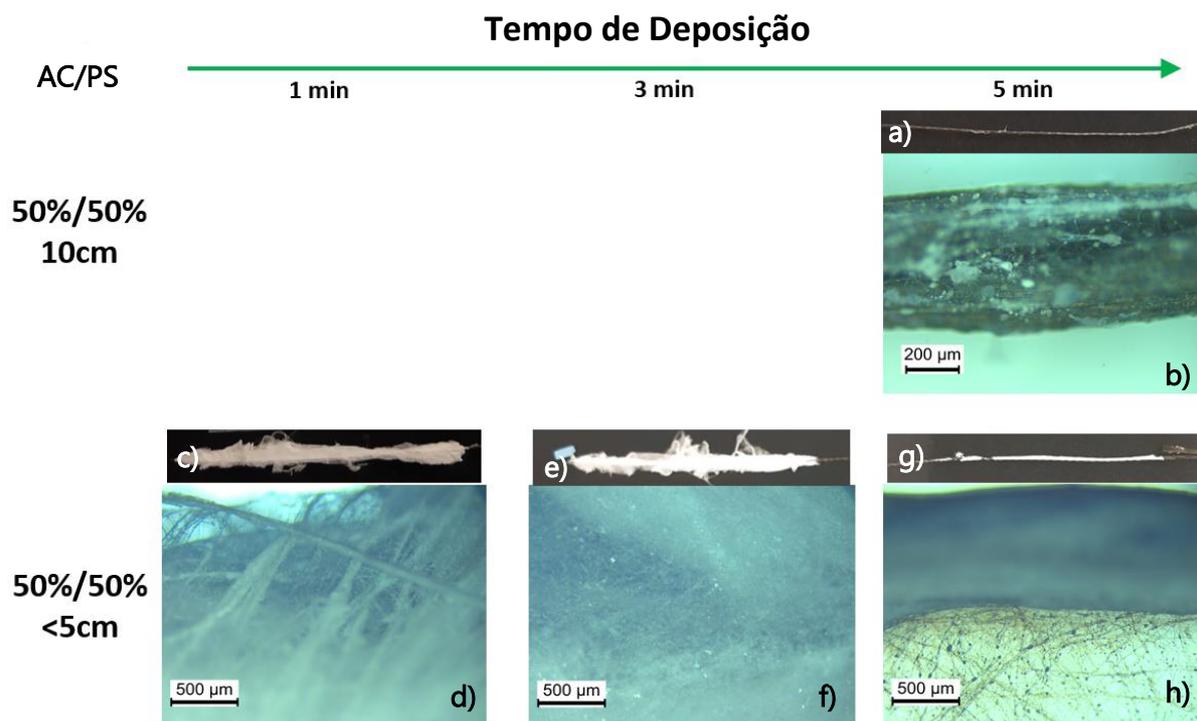


Figura A3.3 a) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 5 min, a 10 cm de distância; (b) Imagem de MO da membrana resultante; c) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a menos de 5 cm de distância; (d) Imagem de MO da membrana resultante; e) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a menos de 5 cm de distância; (f) Imagem de MO da membrana resultante; g) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 5 min, a menos de 5 cm de distância; (h) Imagem de MO da membrana resultante.

Para a solução com a mistura de 50% AC +50% PS verificamos que a formação de fibra por este método não comporta as distâncias anteriormente estipuladas. Só aproximando mais o jato do substrato é que foi possível a formação de fibra para esta mistura.

Tabela 3. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 50%:50%.

50% AC		1 min		3 min		5 min	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
> 5 cm	Humidade	47%	47%	46%	46%	43%	44%
	Temperatura ambiente	22°C	22°C	22°C	22°C	24°C	24°C

Como já referido anteriormente, descartámos a distância entre o substrato e o aerógrafo, mas ainda conseguimos retirar conclusões em relação à influência do tempo na deposição de fibras. Podemos verificar, observando as imagens c) e) e g) da Figura 3.2.4 que a amostra de 1 e 3 min contém muito mais fibra que a e 5 min, mais uma vez, isto deve-se a um erro humano do utilizador, em que apontou o aerógrafo diretamente ao fio. Comparando estas amostras com as obtidas com as soluções anteriores, é seguro dizer que a distância muito influenciou a resultado final.

Solução de 60% AC e 40% PS

Para a misturas destas soluções obteve-se um total de 3 deposições, como mostra a Figura A3.4

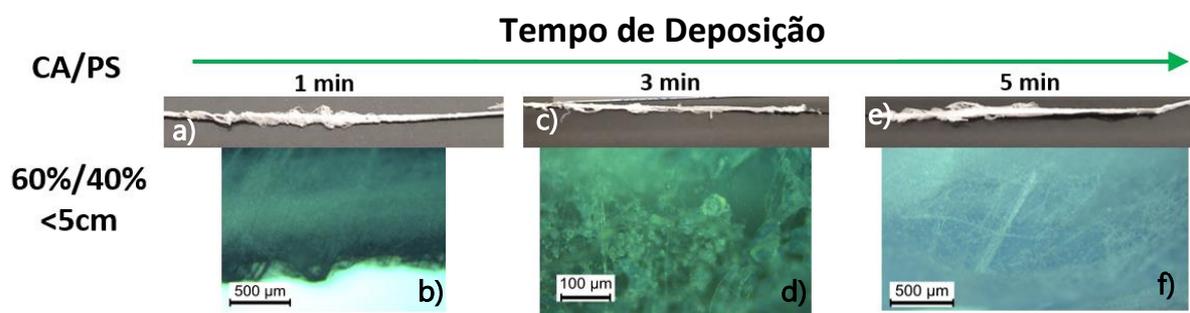


Figura A3.4 a) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 1 min, a menos de 5 cm de distância; (b) Imagem de MO da membrana resultante; c) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a menos de 5 cm de distância; (d) Imagem de MO da membrana resultante; e) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 5 min, a menos de 5 cm de distância; (f) Imagem de MO da membrana resultante.

Observando os resultados obtidos a partir destas amostras, voltamos a constatar que existe um resultado um tanto fora do esperado, mais uma vez, provavelmente por erro do utilizador. Ainda assim verifica-se que existe formação de fibras.

Tabela 4. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 60%:40%.

60% AC		1 min		3 min		5 min	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
> 5 cm	Humidade	38%	34%	35%	35%	36%	33%
	Temperatura ambiente	20°C	22 C	20°C	21°C	21°C	23°C

Solução de 70% AC e 30% PS

Para a misturas destas soluções obteve-se um total de 2 deposições, como mostra a Figura A3.5.

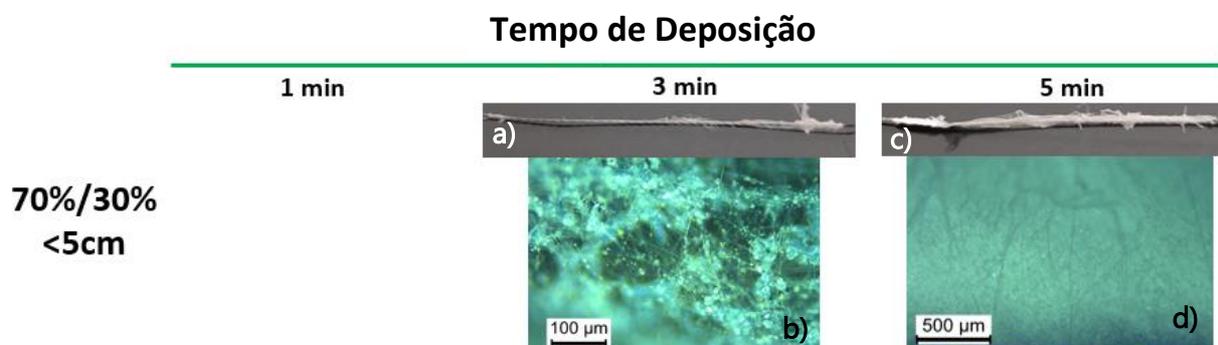


Figura A3.5 a) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a menos de 5 cm de distância; (b) Imagem de MO da membrana resultante; c) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 5 min, a menos de 5 cm de distância; (d) Imagem de MO da membrana resultante.

É a partir destas proporções que se começa a notar a formação de um filme de AC em vez de fibra, principalmente com a Figura A3.5 b). Apesar do filme que as membranas apresentam, também ainda apresentam fibras. Comparando o ensaio com a duração de 3 min (Figura A3.5 a) e b)) e com o ensaio realizado durante 5 min (Figura A3.5 c) e d)) é possível constatar que, mais uma vez, o tempo de deposição influencia a quantidade de fibras na membrana.

Tabela 5. Valores das condições ambientais no início e final de cada deposição para 70%:30%.

70%		1 min		3 min		5 min	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
> 5 cm	Humidade	---	---	35 %	34 %	32 %	31 %
	Temperatura ambiente	---	---	21 °C	22 °C	22 °C	23 °C

Solução de 80% AC e 20% PS

Para a misturas destas soluções obteve-se um total de 2 deposições, como mostra a figura A3.6.

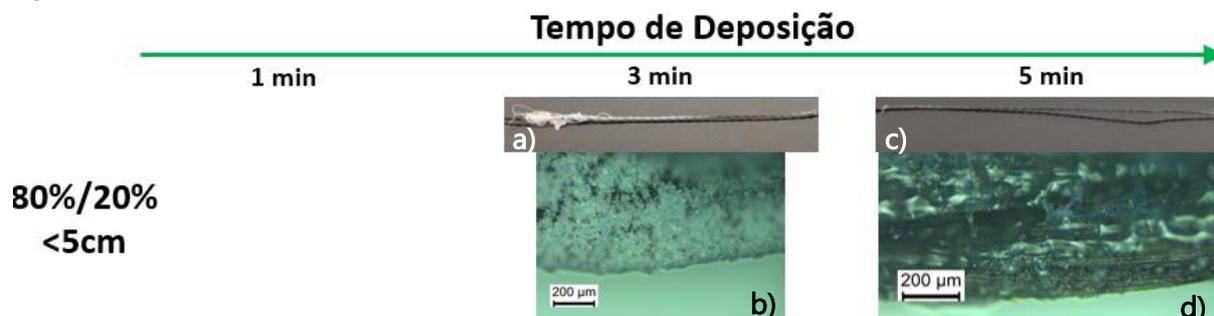


Figura A3.6 a) Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 3 min, a menos de 5 cm de distância; **(b)** Imagem de MO da membrana resultante; **(c)** Fotografia do FC revestido com fibras depositadas durante 5 min, a menos de 5 cm de distância; **(d)** Imagem de MO da membrana resultante.

Esta foi a última deposição porque é notável que, com esta solução, já não se dá deposição de fibras, mas sim de filmes (Figura A3.6 d)).

Por último, é possível observar que as imagens das amostras vistas a MO contêm muitas fibras, mas também contêm muitas pérolas. As pérolas nas fibras parecem diminuir com quantidade de AC. Quando comparando as primeiras amostras (30% AC + 70% PS) com as últimas realizadas onde se formou fibra (70% AC + 30% PS) é possível verificar que houve uma diminuição de perolas presentes na membrana que reveste o FC.

A.5 Voltametria Cíclica

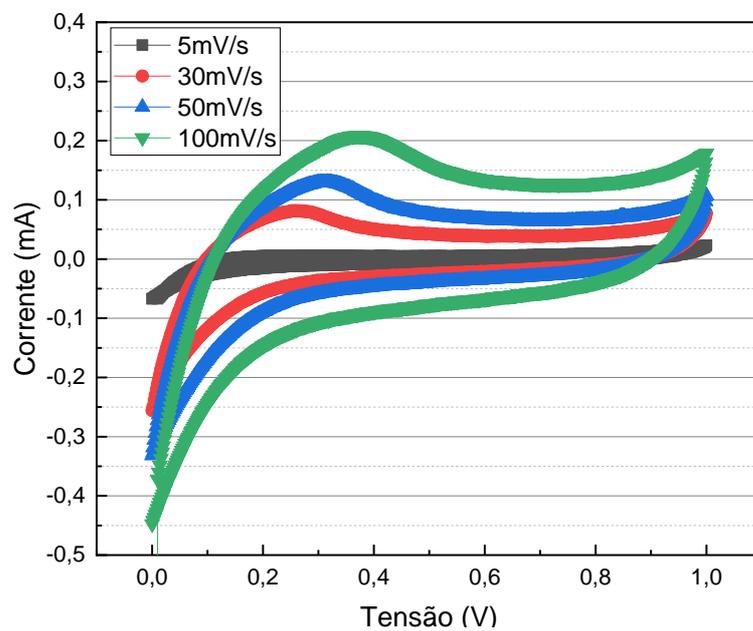


Figura A5.1. Estudo inicial de VC ao dispositivo revestido com CU e com janela de 0 a 1 volts



2022

INÉS SEQUEIRA

FUNCIONALIZAÇÃO DE FIOS PARA TÊXTEIS ELETRTRÓNICOS