



Síntese de tecido recoberto para adsorção de metais

Synthesis of covered fabric for metal adsorption

Melissa Giacomet Mezzalira¹, Havena Louise Pavan², Carlos Eduardo Cava³, Johny Paulo Monteiro⁴

RESUMO

Pensando no crescimento constante de inovações e tecnologias, este projeto visa a obtenção de tecidos de algodão condutores por meio do revestimento com polipirrol. Com o intuito de aumentar a condutividade dos tecidos, foram testadas diferentes condições de síntese utilizando grafite, óxido de grafeno reduzido, e polianilina. A condutividade da superfície dos tecidos foi medida através da resistência elétrica de folha, sendo esta grandeza inversamente proporcional à condutividade elétrica, e o método utilizado foi o de sonda quatro pontas. A avaliação da resistência elétrica de folha mostrou que o teste que obteve maior eficácia em produzir superfícies mais condutoras foi o que utilizou a dispersão de grafite potencializada pelo uso de surfactante P-123, obtendo os menores valores de resistência de folha. Por outro lado, a condição mais resistiva foi alcançada para a amostra produzida com dispersão de óxido de grafeno reduzido, sendo a mais desvantajosa para a produção de substratos têxteis condutores.

PALAVRAS-CHAVE: polímero condutor; polipirrol; tecido condutor.

ABSTRACT

Thinking about the constant growth of innovations and technologies, this project aims to deliver conductive cotton fabrics through polypyrrole coating. In order to increase the conductivity of the fabrics, different conditions were tested using graphite, reduced graphene oxide, and polyaniline. The conductivity of the fabric surface was measured through the sheet resistance, this quantity is inversely proportional to the electrical conductivity, and the method used was the four-point probe. The evaluation of the sheet resistance showed that the test that was most effective in producing more conductive surfaces was the one that used graphite dispersion enhanced by the use of surfactant P-123, obtaining the lowest values of sheet resistance. On the other hand, a more resistive condition was achieved for a sample produced with reduced graphene oxide dispersion, being the most disadvantageous for the production of conductive textile substrates.

KEYWORDS: Conductive polymer; polypyrrol; conductive fabric.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de produtos que envolvem diferentes áreas, criando soluções para desafios presentes hoje na sociedade é algo que vem sendo muito investigado pela a indústria têxtil, possibilitando a criação de substratos têxteis que possuem diferentes funcionalidades. (FERREIRA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2014).

¹Voluntária do PIVIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: melissagiacommet@gmail.com. ID Lattes: 3379801668570403.

²Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail:havena_pavan@hotmail.com. ID Lattes: 9205817444561372

³Docente no Curso Engenharia de Materiais/ Ciência e Engenharia de Materiais/ Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail:carloscava@utfpr.edu.br. ID Lattes: 2534829129105740

⁴Docente no Curso Licenciatura em Química/Química/Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: johnypmonteiro@gmail.com. ID Lattes: 5157402662010182.



Com essa crescente necessidade de inovação, diversas pesquisas visam o uso de polímeros condutores em inúmeras aplicações. O polipirrol (PPI) atrai a atenção dos pesquisadores, devido as suas propriedades elétricas, sendo um exemplo de um polímero condutor intrínseco, no qual através da realização de algum processo, o próprio polímero se torna condutor, sem a necessidade de inserção de cargas condutivas. (LIMA, et al, 2018). Além do PPI, a polianilina também se destaca como polímero condutor, devido as suas propriedades físicas e seu baixo custo, podendo ser aplicada para o desenvolvimento de novas tecnologias (FELIX, 2009). A combinação do PPI, por exemplo, que possui propriedades mecânicas pobres, com um substrato têxtil flexível, como o tecido de algodão, cria a possibilidade de produção de um tecido condutor, podendo ser empregado em diferentes áreas (ZHENQIAN, et al., 2022). Outra possibilidade é a utilização de nanomateriais de carbono, como o grafeno, para a produção de superfícies condutoras, já que possuem alta condutividade elétrica e moderada estabilidade. (CAMARGO, 2019)

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram preparadas soluções de pirrol (PI, pureza $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) e de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97\%$, Exôdo Científica) em água destilada com concentrações de 0,45 mol/L e 0,2 mol/L, respectivamente. Para a realização da polimerização do PI no tecido de algodão cru, em um balão de fundo redondo de 500 mL, adicionou-se 125 mL da solução de PI e quatro amostras do tecido (dimensões 3 cm x 8 cm), as quais permaneceram em repouso durante 4 h para penetração do monômero no tecido. Após, 125 mL da solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados, mantendo a solução sob agitação magnética por 2 h. Posteriormente, as amostras foram retiradas da solução e dispostas em uma placa de petri, mantendo-as em repouso por 24 h. Em seguida, os tecidos foram lavados com etanol P.A. (99,5%, Êxodo Científica) e secos ao ar ambiente durante 24 h.

Para a realização da polimerização do PI na presença de grafite em pó (Synth) foram adicionados 125 mL da solução de PI 0,45 mol/L, quatro amostras de tecido e 0,25% (m/v) de grafite em um balão de fundo redondo de 500 mL, sendo este disposto em um banho ultrassônico, permanecendo durante 4h. Em seguida, as soluções foram retiradas do banho ultrassônico e foi adicionada a solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mantendo o sistema sob agitação por 2 h. Após o período de agitação, as amostras foram retiradas da solução e mantidas em repouso por 24 h em uma placa de petri. Posteriormente, foram lavadas com etanol e secas ao ar ambiente durante 24 h. O mesmo procedimento foi realizado utilizando o óxido de grafeno reduzido (rGO) em proporções iguais a do grafite.

Para o processo de dispersão, foi preparada uma solução de 125 mL utilizando 50 mg/mL de grafite e 0,5% m/v do surfactante P-123 (Sigma-Aldrich) em um bquer de 250 mL. O bquer foi disposto dentro de um banho ultrassônico, permanecendo por 15 ciclos de 480 s. Após o período de sonificação, foi preparada, a partir da dispersão produzida, a solução de PI 0,45 mol/L, seguindo os mesmos passos do procedimento para polimerização do PI no substrato têxtil.

A síntese da polianilina foi realizada pelo método químico. Inicialmente, foi preparada uma solução de anilina (99%, Sigma- Aldrich), dissolvendo 20 mL de anilina em 200 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl, 37%, Alphatec) 1 mol/L, sendo resfriada a 0°C. Em seguida, para a oxidação do monômero, foi preparada uma solução, dissolvendo 11,52 g de persulfato de amônio (APS, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) em 200 mL de uma solução de HCl 1mol/L, sendo resfriada a 0°C. O resfriamento das soluções foi realizado através de um



banho de gelo, controlando a temperatura durante todo o processo. A solução resfriada de APS foi gotejada lentamente sobre a solução de anilina. O sistema foi mantido a temperaturas entre 0 e 2°C e sob agitação constante durante 2 h. Em seguida, a solução foi filtrada em um funil de buchner e lavada com acetona (99,5%, Éxodo Científica) até que o líquido filtrante ficasse incolor, o precipitado produzido foi seco a ar ambiente.

O pó de cor verde escura, na forma de sal de esmeraldina, foi dissolvido em 1000 mL de uma solução de hidróxido de amônio (Qhemis) 1 mol/L mantendo a solução sobre agitação durante 16 h. Posteriormente, a solução foi filtrada em funil de buchner e lavada com acetona. O pó de cor azul escuro foi espalhado em uma placa de petri e seco sob vácuo em um dessecador por 24 h.

Para a produção dos filmes sob o substrato têxtil, o precipitado resultante foi utilizado para produzir uma solução a 1% em peso de polianilina em ácido fórmico a 98% (85%, Synth), mantendo-a sob agitação magnética durante 24 h. A solução de polianilina produzida foi submetida a um tratamento térmico a 100°C, a fim de evaporar cerca de 25% do ácido fórmico. Por fim, a solução foi espalhada sob 3 amostras de tecidos, sendo secos a ar ambiente.

Para a dopagem do filme de polianilina, as amostras foram imersas em solução de HCl 0,1 mol/L durante 30 min e secas ao ar ambiente durante 24 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a síntese de PPI foi possível observar, quando é adicionada a solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à solução de PI, que a cor inicial da solução, mais amarelada, passa para um tom verde, indicando a oxidação dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} . (CAMARGO, 2019). Ao final da reação, a solução se tornou preta, exibindo algumas partículas pretas suspensas, que consistem no PPI obtido. Além do PPI precipitar na solução, também se depositou uniformemente na superfície do tecido, comprovado pela cor preta presente em todo substrato têxtil.

A condutividade das amostras foi determinada através da resistência média da folha do tecido, obtida por meio do método de sonda quatro pontas, utilizando um multímetro digital da marca Tektronix DMM 4020 5-1/2, 220 volts, que consiste em um método de caracterização elétrica. A resistência elétrica de um material é uma grandeza que demonstra a dificuldade com que as cargas se movimentam através do material quando é aplicado um campo elétrico, sendo assim inversamente proporcional a condutividade elétrica. (FELIX, 2009). As resistências médias para as 4 amostras de tecido recobertos com PPI estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 2 - Valores de resistência média de folha obtidos através do método de sonda quatro pontas para os tecidos revestidos com PPI

| | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Resistência média (ohm/sq) | 108,908 | 100,132 | 124,044 | 104,964 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A partir dos dados da Tabela 1, nota-se uma diminuição da resistência de folha das amostras revestidas com PPI, se comparadas com o tecido cru, a qual não é uma superfície condutora e sua resistência de folha tende ao infinito.



Em seguida, com o intuito de aumentar a condutividade das amostras, foram testadas 4 condições diferentes, modificando a síntese original de PPI sobre os tecidos. A primeira e a segunda condições testadas referem-se à aplicação de grafite em pó e de rGO nas soluções durante a obtenção de revestimento de PPI. As resistências médias de folha para as 4 amostras utilizadas em cada teste também foram medidas e estão apresentadas na Tabela 2 e na Tabela 3, referentes as condições testadas utilizando grafite e rGO, respectivamente.

Tabela 2 - Valores de resistência média de folha obtidos através do método de sonda quatro pontas para os tecidos revestidos com PPI, utilizando dispersão de grafite em pó

| | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 | Amostra 8 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Resistência média (ohm/sq) | 142,844 | 155,332 | 160,474 | 143,226 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Tabela 3 - Valores de resistência média de folha obtidos através do método de sonda quatro pontas para os tecidos revestidos com PPI, utilizando dispersão de rGO

| | Amostra 9 | Amostra 10 | Amostra 11 | Amostra 12 |
|-----------------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| Resistência média (ohm/sq) | 417,554 | 435,52 | 406,95 | 375,554 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A partir dos resultados obtidos, foi possível perceber que a adição de grafite e de rGO foram ineficazes para o aumento da condutividade dos tecidos, inclusive, a adição dos dois materiais fez aumentar a resistência da folha, o que demonstra a diminuição da condutividade elétrica. Durante a síntese, mesmo utilizando o banho ultrassônico, a fim de produzir dispersões de grafite e de rGO em solução de PI, ao final do período de 4 h de sonificação, apenas uma pequena quantidade dos materiais adicionados foram dispersos, o que acabou prejudicando a homogeneidade da superfície dos tecidos e interferiu negativamente na condutividade das superfícies.

A utilização do surfactante P-123 foi muito eficiente para a formação da dispersão de grafite, sendo que grande parte do material adicionado foi disperso. Entretanto, ao adicionar o PI na solução, foi possível perceber que parte do grafite disperso precipitou, formando clusters de grafite suspensos na solução. As amostras, ao final de todo processo, ficaram mais claras e a superfície menos homogênea, apresentando pequenas manchas de grafite. Novamente foi realizado o método de quatro sondas para a medição das resistências das 4 amostras testadas, sendo estes apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 - Valores de resistência média de folha obtidos através do método de sonda quatro pontas para os tecidos revestidos com PPI, utilizando o surfactante P-123 para produzir a dispersão de grafite

| | Amostra 13 | Amostra 14 | Amostra 15 | Amostra 16 |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Resistência média (ohm/sq) | 49,992 | 50,754 | 52,078 | 44,51 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Apesar das amostras terem ficado mais claras e menos homogêneas, houve uma grande diminuição dos valores de resistência média de folha obtidos, se comparadas com as amostras produzidas anteriormente, demonstrando um grande aumento da condutividade dos tecidos.



Pensando em potencializar a condutividade de tecidos recobertos com PPI+grafite (obtido por dispersão em P-123), um recobrimento extra das amostras de tecido foi realizado utilizando polianilina (PAN). Durante a síntese de PAN, inicialmente obteve-se um pó de cor verde escuro, evidenciando a formação do polímero. Essa cor é característica do seu estado condutor, conhecido como sal de esmeraldina. Em seguida, ao tratar o precipitado resultante com o hidróxido de amônio, a solução tornou-se azul escuro, cor característica da base de esmeraldina, que é o estado não condutor da PAN, comprovando, assim, a desdopagem do polímero (ZOPPEI, 1999). Após solubilizar o pó desdopado em ácido fórmico, a solução tornou-se verde novamente, característica do sal de esmeraldina, devido a capacidade do reagente de protonação das iminas da cadeia. Após o tratamento térmico da solução, esta foi pingada e espalhada sobre os tecidos recobertos com PPI+grafite, condição mais condutora até então. Após a secagem das amostras, notou-se uma coloração azulada por cima da camada de polipirrol, caracterizando a desdopagem da polianilina, porém, mesmo após a realização de diversas tentativas de dopagem dos filmes, utilizando imersões das amostras em solução de HCl 0,1 mol/L, a cor azul permaneceu nos tecidos. Por fim, foi realizado o método de sonda quatro pontas, obtendo os valores de resistência elétrica para as 3 amostras revestidas com PPI+grafite+PAN, as quais estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de resistência média de folha obtidos através do método de sonda quatro pontas para os tecidos revestidos com PPI e polianilina

| | Amostra 13 | Amostra 14 | Amostra 15 |
|----------------------------|------------|------------|------------|
| Resistência média (ohm/sq) | 58,86 | 51,67 | 52,96 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A partir dos valores obtidos, nota-se que não houve uma diminuição extra da resistência elétrica, o que demonstraria um aumento na condutividade elétrica das amostras. Uma explicação para este resultado é a ineficácia da dopagem da PAN sob os tecidos, já que os resultados demonstraram que a PAN permaneceu na forma de base de esmeraldina (cor azul), estado não condutor do polímero, mesmo após sucessivas tentativas de dopagem. A PAN, na forma de base esmeraldina, possivelmente adotou uma forma estável devido ao estabelecimento de interações químicas com espécies presentes no tecido recoberto com PPI+grafite. Isso impediu a sua conversão em sal de esmeraldina (forma condutora).

CONCLUSÃO

Amostras de tecido revestidos com Polipirrol foram produzidas de maneira eficaz, aumentando a condutividade elétrica em relação aos tecidos de algodão crus. O uso de grafite e rGO dispersos diretamente na solução aquosa de síntese foram ineficazes na obtenção de tecidos mais condutores. Já o revestimento do tecido com PPI+grafite produziu superfícies mais condutoras, se comparadas com as condições anteriores. Foi possível ainda obter PAN via síntese química e uma solução dopada do polímero também produzida. Contudo, filmes de PAN sobre os tecidos já revestidos com PPI+grafite não contribuíram para melhora da condutividade. Não foi possível obter êxito na dopagem da PAN presente no tecido (conversão para a forma condutora do polímero). Estratégias experimentais diferentes precisarão ser testadas para contornar esse aspecto.



Agradecimentos

Os autores agradecem à UTFPR-AP e ao grupo “Laboratório de Materiais Macromoléculas e Compósitos – LAMMAC”.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CAMARGO, Fernanda Rodrigues de. Obtenção de tecido revestido com polipirrol e nanotubos de carbono para obtenção de tecido condutor. 2019. 64 f. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)** - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.

FELIX, Jorlandio Francisco. Síntese e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco e Polianilina para Aplicações em Heterojunções Semicondutoras. 2009. **Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

FERREIRA Alexandre José Sousa; FERREIRA, Fernando Batista Nunes; OLIVEIRA, Fernando Ribeiro. Têxteis Inteligentes-Uma breve revisão da literatura. Redige: **Revista de Design, Inovação e Gestão estratégica**, v. 5, n. 1, 2014.

LIMA, Pedro Henrique Correia, et al. Polímeros condutores com propriedades eletrocromáticas: Uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, América do Sul, v.13 n. 1, 2018.

ZHENQIAN, Lu, et al. Polypyrrole-coated recycled polyphenylene sulfite nonwoven fabric with high electrical conductivity for heat generation - **Journal of Industrial Textiles**, 2022.

ZOPPEI, Reinaldo Takara. Polianilina: Síntese, Filmes, Dopagem e Condução DC. Dissertação (Mestrado) – **Instituto de Física de São Carlos**, 1999.