

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Breno Marcel Gomes de Oliveira

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA PARA A PRODUÇÃO DE
RESISTÊNCIAS AQUECEDORAS PARA DESEMBAÇADORES DE VIDROS
UTILIZANDO PASTA CONDUTORA TRANSPARENTE**

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO - SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Breno Marcel Gomes de Oliveira

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA PARA A PRODUÇÃO DE
RESISTÊNCIAS AQUECEDORAS PARA DESEMBAÇADORES DE VIDROS
UTILIZANDO PASTA CONDUTORA TRANSPARENTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Rio Claro - SP

2023

O48a

Oliveira, Breno Marcel Gomes de

Avaliação da viabilidade técnica para a produção de resistências aquecedoras para desembaçadores de vidros utilizando pasta condutora transparente / Breno Marcel Gomes de Oliveira. -- Rio Claro, 2023

73 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Giovani Fornereto Gozzi

1. Polímero. 2. Condutor. 3. Transparente. 4. Tinta. 5. TRL. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

BRENO MARCEL GOMES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA PARA A PRODUÇÃO DE
RESISTÊNCIAS AQUECEDORAS PARA DESEMBAÇADORES DE VIDROS
UTILIZANDO PASTA CONDUTORA TRANSPARENTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. GIOVANI FORNERETO GOZZI
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. GREGÓRIO COUTO FARIA
FCM/GP - Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" – USP/São Carlos (SP)

Dr. RENAN COLUCCI
Max Planck Institute for Polymer Research – Mainz (Alemanha)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 23 de junho de 2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas fundamentais para a produção deste trabalho. Primeiro, no âmbito familiar, aos meus pais, Juvenal e Márcia, que apoiaram e incentivaram os estudos, desde minha infância. Pelo lado empresarial, agradeço a empresa parceira Ticon que acompanhou o processo da pesquisa e ao Guilherme Gomes, sócio fundador da Predikta, que colaborou com as medidas de termografia. Já no lado acadêmico, aos meus colegas de laboratório de Eletrônica Impressa, Danilo, Renger, Gabriel e Kubo, que contribuíram em diversas etapas do projeto, aos técnicos do Departamento de Física, Leandro, Geraldo e André, sempre muito solícitos e ao meu orientador Giovani, que sugeriu o tema e participou de toda elaboração do trabalho, com orientação e discussões relevantes que engrandecem o trabalho final. Por fim, ao Allan, que sempre foi um grande amigo e infelizmente veio a falecer em 2022.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original”.*

(Albert Einstein)

RESUMO

Um dos maiores desafios da eletrônica atualmente é a fabricação de eletrodos transparentes, tendo grande interesse na busca de materiais orgânicos e inorgânicos para a produção destes dispositivos. Esta dissertação faz uma análise da viabilidade técnica da produção de resistências aquecedoras para uso em desembaçadores, levando em consideração fatores como transmitância, uniformidade dos filmes, resistência de folha, taxa de aquecimento e tempo de vida. A tinta utilizada foi uma formulação comercial que possui proteção intelectual e tem como propriedade principal transmitância elevada, além de não apresentar risco ambiental pois é constituída de materiais não metálicos, atóxicos e pode ser impressa por serigrafia. A pesquisa envolveu diferentes concentrações de condutor, de modo em que fosse possível controlar propriedades extensivas como resistência de folha e transmitância de luz e propriedades intensivas, como condutividade elétrica e coeficiente de absorção óptico. As provas de conceito foram conduzidas em amostras depositadas em substratos de vidro, onde em função da potência elétrica, foram realizadas medidas de taxa de aquecimento, tempo de vida e desembaçamento de vidro. Os dados de desembaçamento foram comparados com uma réplica de desembaçador automotivo, na qual a formulação do trabalho apresentou tempo de desembaçamento cerca de seis vezes inferior.

Palavras-chave: Desembaçador, Serigrafia, Condutividade.

ABSTRACT

One of the biggest challenges in electronics today is the manufacture of transparent electrodes, with great interest in the search for organic and inorganic materials for the production of these devices. This dissertation makes an analysis of the technical feasibility of producing heating elements for use in demisters, taking into account factors such as transmittance, film uniformity, sheet resistance, heating rate and lifetime. The ink used was a commercial formulation that has intellectual protection and has high transmittance as its main property, in addition to not presenting an environmental risk since it is made of non-metallic, non-toxic materials and can be printed by serigraphy. The research involved different conductor concentrations, so that it was possible to control extensive properties such as sheet resistance and light transmittance and intensive properties, such as electrical conductivity and optical absorption coefficient. The proofs of concept were carried out on samples deposited on glass substrates, where, depending on the electrical power, measurements of heating rate, lifetime and glass defogging were performed. The defogging data were compared with a replica of an automotive defogger, in which the job formulation presented a defogging time about six times shorter.

Keywords: Defogger, Screen printing, Conductivity

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Impressão Serigráfica.....	15
3.2 Polímeros	16
3.2.1 Polímeros Condutores.....	17
3.3 Transporte de Carga em Materiais Desordenados	18
3.4 Teoria da Percolação.....	20
3.5 Condutividade Elétrica.....	22
3.6 Efeito Joule.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Materiais.....	24
4.1.1 Polímero Condutor	24
4.1.2 Espessante	24
4.1.3 Antiespumante	25
4.1.4 ORMOSIL	25
4.2 Métodos.....	26
4.2.1 Caracterização Elétrica	26
4.2.2 Espectrofotometria Uv-Vis.....	26
4.2.3 Caracterização Morfológica.....	27
4.2.4 Tempo de Vida.....	27
4.2.5 Taxa de Aquecimento	29
4.2.6 Câmara de Orvalho.....	29
4.2.7 Adesão ABNT	30
4.2.8 Limpeza de Substratos e Impressão	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 Caracterização Morfológica e Ensaio de Adesão.....	35
5.2 Caracterização Elétrica.....	39
5.3 Ensaio de Transmitância	42
5.4 Sumário de Resultados e Figura de Mérito.....	45

5.5 Aplicação dos Filmes Serigráficos	48
5.5.1 Ensaios de Taxa de Aquecimento.....	48
5.5.2 Modelagem Aquecimento.....	58
5.5.3 Teste Prático de Desembaçamento em Câmara de Orvalho.....	62
5.5.4 Tempo de Vida e Degradação.....	66
6 CONCLUSÕES.....	68
7 REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), a balança comercial do país no setor (Figura 1) foi de um déficit de mais de 38 bilhões em 2022¹ e com tendência de aumento de déficit nos últimos anos. Este déficit é fruto do grande mercado consumidor local e baixo investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D), cerca de 1% do PIB somando investimento público e privado², quase 5 vezes menos que a Coreia do Sul, país com o maior capital humano e pesquisa, segundo o Índice Global de Inovação de 2022³.

O presente projeto tem como objetivo a atuação neste setor, onde o investimento público e privado em P&D pode atuar de maneira positiva na balança comercial do país, auxiliando na negociação de insumos e produtos manufaturados, com a possibilidade de diminuição de importações e aumento de exportações.

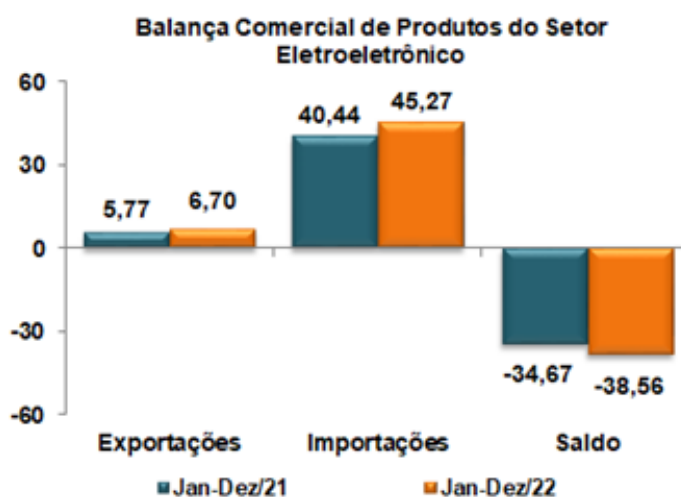


Figura 1- Balança comercial do setor, valor em bilhões. Fonte: ABINEE¹.

É possível dividir a classe de equipamentos elétricos e eletrônicos em diversos segmentos, onde podemos citar os eletrônicos e químicos, que são contemplados neste trabalho com o desenvolvimento de novos produtos com elevado grau tecnológico, em parceria com a Indústria de Tintas Condutivas TICON⁴, que produz pasta prata para aplicações em eletrônica impressa. Neste campo de estudo, um ponto a ser levado em consideração é a produção de dispositivos com baixo custo, podendo ser impressos por técnicas de deposição simples, de modo a depositar somente na área desejada e em diferentes substratos, que podem ter por exemplo, características flexíveis e sustentáveis.

Para a fabricação de grande parte dos dispositivos utilizados em eletrônica impressa, é necessário o uso de eletrodos transparentes que atualmente são produzidos na sua maioria por óxidos condutores transparentes TCO (*Transparent Conducting Oxides*) como por exemplo o índio dopado com estanho (ITO). Se por um lado, os eletrodos de ITO apresentam alta transmitância no espectro visível e condutividade elevada⁵, o uso destes materiais representa um aumento no custo final do dispositivo, uma vez que o elemento índio possui grande demanda para a produção industrial de monitores LCDs, cerca de 84% da produção global de índio, além de necessitar de técnicas mais elaboradas de impressão.

Desta maneira, buscam-se materiais mais abundantes e baratos que possam ser um substituto do ITO, mantendo uma boa relação de transmitância e condutividade. É neste cenário que polímeros condutores, aparecem como alternativa viável, dado que possuem alta transmitância e podem ser depositados em substratos flexíveis, apesar da condutividade não ser comparável aos materiais tradicionais. Atualmente, diversos dispositivos possuem polímeros condutores em seu interior, passando na maioria das vezes despercebidos. Podemos citar, por exemplo, proteção contra radiações eletromagnéticas (absorção e blindagem)⁶, capacitores⁷, instrumentos orgânicos para a emissão de luz (OLEDs)⁸, proteção contra corrosão em tintas⁹ e células solares¹⁰.

Neste projeto, foi proposta a avaliação da viabilidade técnica para a fabricação de resistências aquecedoras para desembaçamento de vidros utilizando uma pasta condutora obtida a partir da formulação inicial PCT (Pasta Condutora Transparente) 2.2 (Patente TICON/Unesp - BR 10 2019 026350 – 4)¹¹, a qual não apresenta risco ambiental, apresentado numa pasta à base de água, composta com materiais não metálicos e atóxicos.

Adicionalmente, o material PCT é um material de cura rápida, menos de 5 minutos a 120 °C, que pode ser processado pela técnica de impressão serigráfica, permitindo produção em larga escala e com baixo custo de processamento. Por outro lado, este material apresenta condutividade elétrica mais baixa que outros materiais utilizados para eletrodos, cerca de 250 S/cm e tempo de vida inferior aos compostos por materiais metálicos. Por esta razão a produção de resistências aquecedoras empregando-se o material PCT se apresenta como um desafio tecnológico, demandando pesquisa e desenvolvimento para a demonstração do conceito de aplicação.

Durante o projeto, a pasta condutora transparente¹¹ foi explorada com objetivo de controlar resistência, transmitância óptica e uniformidade, de modo que os filmes produzidos possam ser depositados por impressão serigráfica, ser uniformes macroscopicamente e possuir transmitância óptica superior à 70%, que é um valor adequado para aplicação em vidros automotivos, sendo mais exigente¹² neste termo quando comparado a câmaras frigoríficas e estufas de alimentos.

Na atualidade, os desembaçadores utilizados em carros e câmaras frigoríficas utilizam uma tecnologia comercial produzida a partir de filamentos metálicos depositados em substratos de vidro. Esta estrutura é geralmente composta de materiais a base de prata, que possuem elevados tempo de vida e condutividade elétrica. Em contraponto, apresentam duas limitações importantes, que são o impacto visual (Figura 2) e o alto tempo de desembaçamento da umidade adsorvida. Este tempo de desembaçamento alto acontece porque o desembaçador convencional não cobre toda superfície do vidro, necessita de uma potência aplicada muito alta, para que o aquecimento das finas faixas metálicas seja suficiente para aquecer regiões não revestidas.



Figura 2 - Exemplo de desembaçador automotivo em funcionamento. Fonte: Elaborado pelo autor.

O foco principal do trabalho é a aplicação automotiva, mas este material pode ter outras aplicações, como antenas, câmaras frigoríficas e aplicações diversas em eletrônica flexível¹³. Desta maneira existe o interesse de testar a tinta em substratos flexíveis, como está apresentado na Figura 3 em que a pasta deve possuir além das propriedades condutoras e transmitância adequada, adesão no substrato utilizado.

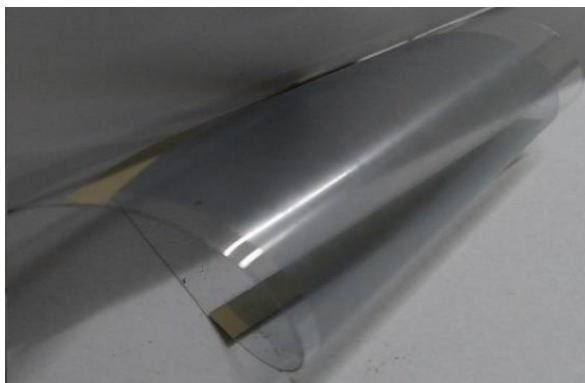


Figura 3 – Foto de amostra em substrato flexível de PET. Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a pesquisa pelo viés empresarial, é interessante relacionar a tecnologia pela Technology Readiness Levels¹⁴ (TRLs), uma metodologia desenvolvida pela NASA¹⁵ na década de 1970, pensando nos desafios da corrida espacial, onde pequenas falhas em equipamentos podem levar a grandes perdas. Com o passar dos anos, os TRLs passaram a ser adotados em todo mundo, primeiro pela agência espacial europeia (Figura 4), seguidos de diferentes empresas de pesquisa e desenvolvimento. Esta metodologia possui 9 níveis, que podem ser separadas em pesquisa, desenvolvimento e implantação, onde o estágio inicial (TRL 1) representa uma tecnologia com princípios básicos observados e relatados e o estágio final (TRL 9) um sistema real comprovado em ambiente operacional.

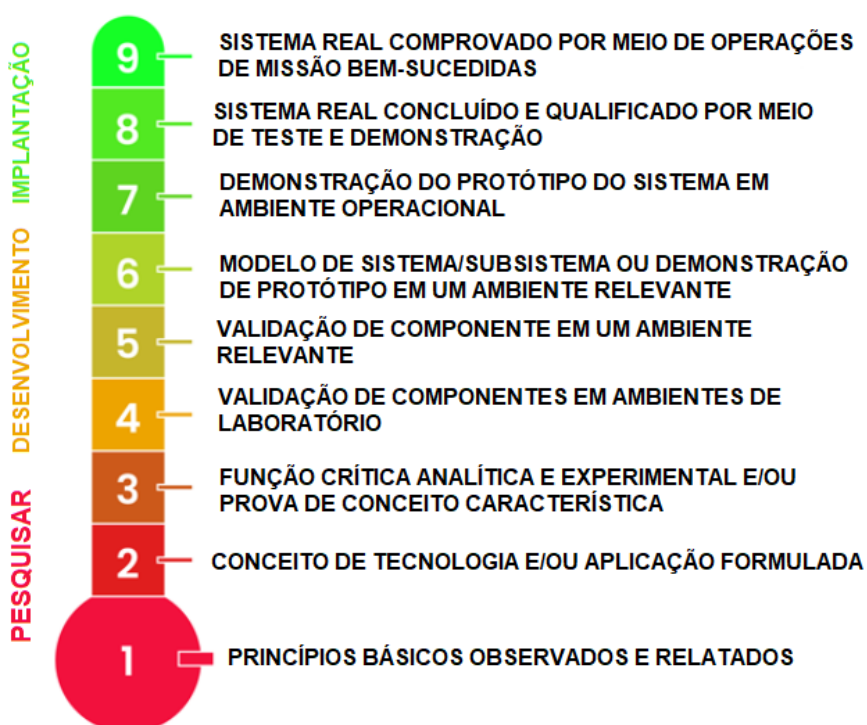


Figura 4 – Definição TRL da União Europeia. Adaptado de¹⁴

2 OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo a fabricação e caracterização da PCT¹¹ em laboratório, via impressão serigráfica. Foram construídos aparatos experimentais utilizando a plataforma Arduino, onde foram realizadas medidas de taxa de aquecimento, tempo de vida e tempo de desembaçamento. Os resultados obtidos foram comparados com uma réplica de desembaçador convencional produzido no laboratório, a base de pasta prata.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Impressão Serigráfica

Serigrafia é uma técnica muito utilizada em diversos setores, como pesquisa¹⁶, indústria¹⁷ e varejo¹⁸, sendo executada tanto de maneira manual como de modo automático. É extremamente versátil, pois permite a impressão sobre diversos substratos, como vidro, cerâmica, Politereftalato de etileno (PET), plástico entre outros.

Para realizar este procedimento de maneira manual, é necessário um quadro serigráfico com tela, onde se define a geometria da impressão, além de uma tinta com viscosidade adequada e uma espátula. Neste modo, é importante assegurar que o processo pode ser reproduzido, mantendo constantes os padrões de impressão, como tinta, lineatura de tela e força constante.

O processo de impressão pode ser dividido em 2 etapas: Inicialmente, a tinta deve preencher os orifícios da tela, utilizando uma espátula, onde deve ser aplicada uma força perpendicular à superfície, como apresentado na Figura 5. Neste momento, a viscosidade da tinta determina o quanto de tinta passará pela tela. Quanto maior a viscosidade, menos tinta se desgruda da tela.

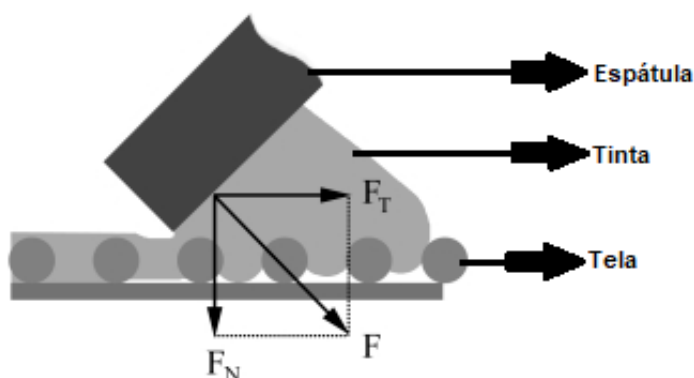


Figura 5 - Diagrama de forças serigrafia. Adaptado de¹⁹.

Na segunda etapa, ocorre a transferência da tinta para o substrato. Nesta etapa, a tela com tinta deve encostar no substrato, onde irão atuar as forças de coesão da tinta (entre as moléculas do líquido) e as forças de adesão entre a tinta e a tela e a tinta e a superfície da peça. Quando a espátula desencosta da tela, parte da tinta se desgruda da tela e permanece no substrato, como apresentado na Figura 6.



Figura 6 - Processo de transferência. Adaptado de¹⁹.

A escolha da tela deve ser feita levando em conta alguns pontos, entre eles: facilidade na reprodução do desenho, depósito da quantidade de tinta necessária e tempo de vida da tela. As telas mais utilizadas são feitas de um monofilamento de poliéster, que apresenta alta resistência mecânica e química, onde são classificadas por parâmetros de densidade e espessura, expressos por nº fios/cm e micrômetros, respectivamente. Com estes parâmetros é possível calcular abertura da malha (distância entre fios da tela) e volume teórico (cm^3/cm^2). Uma tela com um número pequeno de fios resulta numa menor definição da impressão, já que mais tinta passa pela tela. No contrário, uma tela com número alto de fios resulta em maior definição e menos tinta, sendo indicada para desenhos mais delicados.

3.2 Polímeros

Polímero é uma palavra derivada do grego, onde “poli” significa muitas e “mero” que significa partes. Estas partes se ligam entre si através de ligações covalentes, formando os polímeros. Estes materiais são amplamente utilizados devido a suas propriedades, como estabilidade mecânica, peso e condutividade. É possível classificar os polímeros quanto a sua natureza, onde existem os polímeros naturais, onde a formação ocorre na natureza, como a borracha, proteínas e celulose e os polímeros sintéticos ou artificiais, que são produzidos em laboratório, como polimetacrilato de metila (acrílico), poliestireno e policloreto de vinila (PVC).

3.2.1 Polímeros Condutores

Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa foram laureados com o Prêmio Nobel de Química do ano 2000 pela “descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores”²⁰, num artigo denominado “*Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*”²¹ que o poliacetileno dopado com iodo sofria uma mudança de 10 ordens de grandeza na condutividade elétrica, mudando a ideia que existia até os anos 70 de que os polímeros eram sinônimo de materiais isolantes. Os polímeros condutores desenvolvidos e estudados até a década de 90, considerados “polímeros condutores de primeira geração” estão apresentados na Figura 7 ao lado de suas respectivas condutividades elétricas.

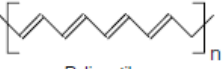
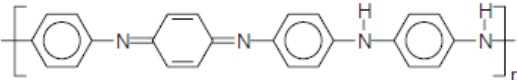
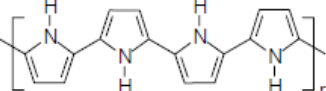
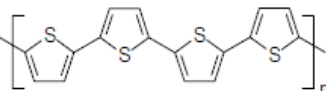
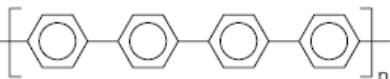
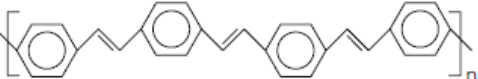
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 7 - Polímeros condutores de primeira geração e seus valores de condutividade²².

Estes polímeros condutores possuem como principal característica a estrutura conjugada, onde a alternância de ligações simples e duplas entre carbonos confere propriedades elétricas ao material. Estes carbonos possuem estado de hibridização sp^2 , sendo assim formados por três orbitais moleculares sp^2 e um orbital perpendicular (p_z) (Figura 8). Este orbital p_z é responsável pelas ligações π , que resultam num orbital molecular preenchido (ligante π) e outro orbital vazio (antiligante π^*)²³. Estes orbitais

formam um intervalo de energia, que é chamado de banda de energia e foi demonstrado em 1984 por Pireaux e Caudano²⁴. A banda superior é denominada de Banda de Condução e seu primeiro nível de energia é referenciado como *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), traduzido como Orbital Molecular não Ocupado de mais Baixa Energia. Já a banda inferior é denominada de banda de Valência e seu último nível de energia é conhecido como *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), traduzido como Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia. A diferença de energia entre HOMO e LUMO é o valor da banda de energia proibida do material e pode assumir valores até 3 eV, conferindo propriedades semicondutoras ao material.

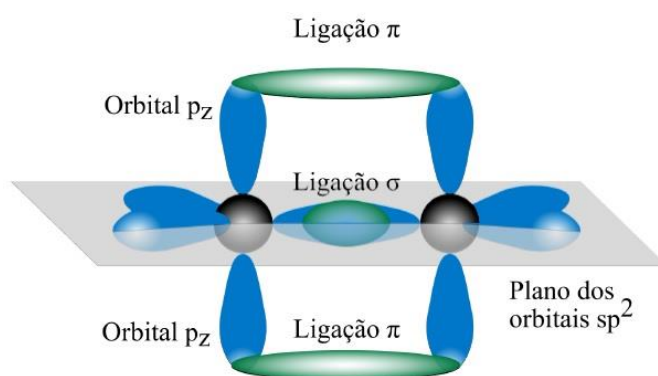


Figura 8 -Ilustração dos orbitais moleculares. Retirado de ²⁵.

3.3 Transporte de Carga em Materiais Desordenados

Um defeito num semicondutor pode ter diversas origens, como alterações numa região da amostra e adições de átomos num processo de dopagem, por exemplo. A presença de defeitos em uma rede cristalina introduz uma desordem aleatória na estrutura²⁶, que quebra a periodicidade do material (desordenado).

Em 1960, os físicos Abrahams e Miller escreveram uma teoria para a condução de impurezas²⁷, onde o transporte de cargas em materiais desordenados é descrito através de um tunelamento quântico assistido por fônons, que consiste num salto do portador de carga entre estados por meio de emissão ou absorção de fônons, num mecanismo denominado de hopping. Neste modelo, a proposta de estudo é o comportamento elétrico de semicondutores dopados do tipo n com baixa concentração de impurezas, onde os elétrons em estados ocupados, podem saltar para estados desocupados numa probabilidade descrita pela equação²⁷:

$$P \propto \exp\left(-\frac{2L}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

onde L é a distância entre os estados localizados, ΔE a diferença de energia entre os estados, ξ o comprimento de localização, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

O decaimento exponencial das funções de onda dos portadores de carga é descrito pelo termo $\exp\left(-\frac{2L}{\xi}\right)$, onde a probabilidade diminui à medida que a distância L aumenta. Para Miller²⁷, como o semiconductor possui baixa concentração de impurezas de maneira que não existe superposição das funções de onda de estados vizinhos, este termo pode ser ignorado. Deste modo, é esperado que os portadores de carga um “salto entre vizinhos mais próximos” ou *nearest-neighbour-hopping* onde a condutividade elétrica pode ser descrita em função da temperatura:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2)$$

onde A é uma constante que depende da concentração de impurezas.

Entretanto, em 1977 o físico inglês Nevil Francis Mott ganhou o prêmio Nobel de Física por seu trabalho sobre a estrutura eletrônica de sistemas magnéticos e desordenados, especialmente semicondutores amorfos. Nestas publicações²⁸, Mott observou que a condutividade elétrica do material, para temperaturas suficientemente baixas (próximo de 0 Kelvin), não possui um comportamento proporcional a $\exp\left(-\frac{1}{T}\right)$ e que o salto dos portadores de carga não era necessariamente para os sítios mais próximos, devido a um fenômeno chamado de *Variable Range Hopping (VRH)* ou saltos de alcance variável.

Neste cenário, a diminuição de temperatura promove uma diminuição dos fônons²⁹, de modo que poucos estados permanecem dentro da faixa de energia permitida, de maneira que o portador salta para sítios vizinhos mais afastados, mas com uma diferença de energia menor. Este processo possui a probabilidade dada pela mesma equação (1). Vale ressaltar que o salto possui caráter probabilístico, dependendo da probabilidade de tunelamento e ativação energética, de modo em que a carga salta para o estado mais provável.

Assim, a condutividade elétrica é descrita pelo fenômeno em função da temperatura como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left[\frac{T_0}{T}\right]^{D+1}\right) \quad (3)$$

$$T_0 = \frac{\beta}{N(E_F)\xi^D k_B} \quad (3.1)$$

onde D é a dimensionalidade (1,2 ou 3), T_0 a temperatura de hopping, σ_0 a condutividade para uma temperatura infinita, E_F a energia de Fermi, β uma constante que depende da dimensionalidade, que segundo a literatura³⁰ possui um valor de 21,2 para 3D e 13,8 para 2D.

3.4 Teoria da Percolação

A condutividade elétrica em materiais compósitos pode ser explicada pela teoria da percolação, que foi desenvolvida em 1957 pelos matemáticos Broabent e Hammersley³¹ para descrever fenômenos físicos considerados aleatórios como percolação de fluidos em meios porosos e fluxo de corrente elétrica através de materiais, utilizando ferramentas de análise estatística.

A condutividade elétrica dos compósitos formados por uma partícula condutora e uma matriz isolante depende criticamente da concentração de carga condutora adicionada à matriz^{31; 32}. Uma baixa concentração de condutor leva a uma maior distância média entre as partículas, que limita a condutividade do compósito. Quando uma quantidade suficiente de condutor é adicionada, as partículas estão suficientemente conectadas, formando um caminho condutor pela rede, que provoca um aumento exponencial da condutividade de várias ordens de grandeza. Este comportamento tem nome de concentração crítica, φ_c (ou limiar de percolação).

Deste modo, podemos definir que quando $\varphi < \varphi_c$ o sistema apresenta baixa condutividade, para $\varphi > \varphi_c$ o sistema tem alta condutividade e para $\varphi = \varphi_c$ o sistema percola, onde ocorre um aumento exponencial da condutividade. Vale ressaltar que podem existir muitos “caminhos percolados” entre as extremidades, mas este sistema já é considerado percolado com apenas um caminho, como na Figura 9 (b).

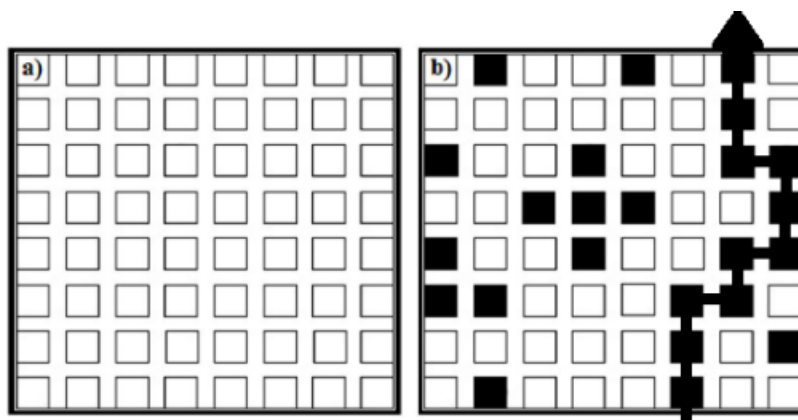


Figura 9 – Exemplo rede bidimensional, em preto partículas condutoras: a-) sítios desocupados b-) percolação. Adaptado de³³.

A concentração de percolação para filmes produzidos com material condutor dispersos em uma matriz isolante já foi calculada por Colucci³², num trabalho onde a concentração de condutor dos filmes produzidos de PEDOT:PSS e GPTMS variou de 10% a 100%, sendo possível calcular a condutividade em função da concentração do polímero condutor, como apresentado na Figura 10.

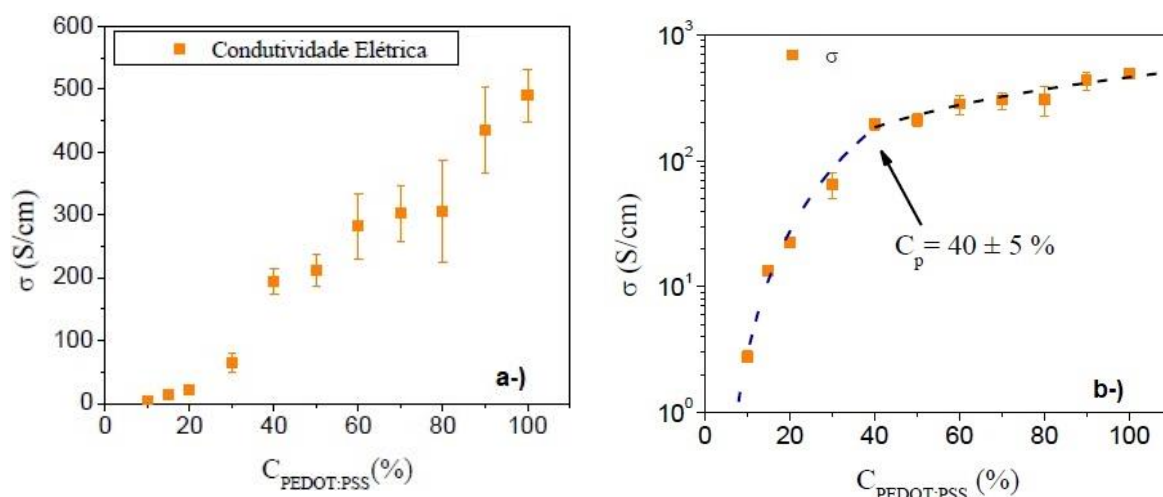


Figura 10 - Condutividade em função da concentração de PEDOT:PSS. a-) Escala linear. b-) Escala logarítmica. Adaptado de³².

Neste trabalho, a análise das curvas de condutividade em função da temperatura permitiu o cálculo da temperatura de hopping, onde um intervalo de concentração de condutor entre 10 e 40%, a temperatura de hopping segue um comportamento do tipo $T_0 \propto C^{-1}$ (temperatura de hopping cresce linearmente com o

inverso da concentração de PEDOT:PSS). Já para concentrações superiores, a temperatura de hopping pode ser aproximada por uma constante. Já a condutividade elétrica do material apresentou uma dependência $\sigma \propto \exp(-C^{\frac{1}{4}})$ com a concentração de PEDOT:PSS, de modo em que foi modelada considerando um material não percolado, cujo densidade de sítios de hopping é diretamente proporcional a fase condutora. Em concentrações superiores a 40%, o material apresentou uma dependência $\sigma \propto C$ (condutividade cresce linearmente com a concentração), uma característica de material percolado. Estes dados, levando em conta transporte de carga em materiais desordenados e teoria da percolação, levaram a um cálculo por meio de uma modelagem matemática de $40 \pm 5\%$ para a percolação da fase condutora.

3.5 Condutividade Elétrica

A primeira Lei de Ohm afirma que para um condutor mantido em temperatura constante, a razão entre tensão e corrente elétrica se mantém constante, denominada de resistência elétrica. Deste modo:

$$R = \frac{V}{I} \quad (4)$$

onde R é a resistência elétrica, V a diferença de potencial e I a corrente elétrica. Quando a equação (4) é respeitada temos um condutor ôhmico.

A segunda Lei de Ohm descreve a resistência elétrica de um condutor homogêneo, sendo equacionada como:

$$R = \frac{\varphi l}{A} \quad (5.1)$$

onde L é o comprimento da amostra, A é a área da seção transversal do filme e φ é a resistividade elétrica, uma propriedade intrínseca do material, que define a dificuldade de passar corrente elétrica nele, com unidade $\Omega \cdot m$. Como a área da amostra depende da espessura ω do filme e da largura h , é possível reescrever como:

$$R = \frac{\varphi L}{\omega h} \quad (5.2)$$

Dado que a condutividade elétrica é dada por $\sigma = 1/\varphi$, temos:

$$\sigma = \frac{L}{R\omega h} \quad (6.1)$$

que para um filme em razão de aspecto 1, a razão entre L e h pode ser simplificada, onde condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{1}{R\omega} \quad (6.2)$$

Na equação 6.2 fica evidenciado que a condutividade não depende da geometria do material.

3.6 Efeito Joule

O efeito Joule (também conhecido como efeito térmico) é um fenômeno que ocorre quando um condutor tem um aumento de temperatura ao ser percorrido por corrente elétrica, transformando energia elétrica em energia térmica. Ocorre devido as colisões dos elétrons com os átomos do condutor, onde parte da energia cinética do elétron é convertida em energia térmica.

Esta quantidade de calor pode ser expressa pela Lei de Joule:

$$Q = I^2 R t \quad (7)$$

onde Q é a quantidade de calor gerado, I a corrente elétrica, R a resistência elétrica e t o tempo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polímero Condutor

O poli 3,4-etilenodioxitiofeno:poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) é uma blenda polimérica³⁴ que é produzida a partir da polimerização oxidativa do monômero 3,4 etilenodioxitiofeno (EDOT)³⁵. A adição de poliestireno sulfonado (PSS) tem como objetivo a estabilização dos buracos da estrutura eletrônica, além de possibilitar a solubilidade do PEDOT em água.

Em termos de aplicação prática, pode ser considerado o polímero condutor de maior sucesso³⁵, apresentando um conjunto de propriedades que tornam sua utilização possível, como a transmitância acima de 90% para filmes de 100 nm, alta condutividade elétrica (podendo chegar a 1000 S/cm), viscosidade entre 10 e 500 mPa e boa capacidade de formação de filmes por técnicas de deposição versáteis. O PEDOT:PSS utilizado no trabalho foi fornecido pela Heraeus³⁶, de marca comercial *Clevios™ PH1000*. A Figura 11 é a estrutura química desta molécula, retirado do site da fabricante.

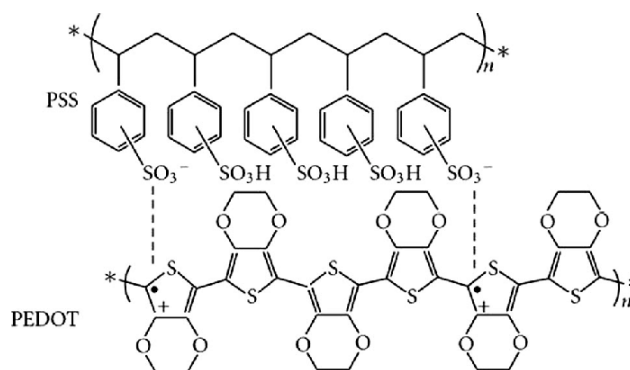


Figura 11 - Estrutura química PEDOT:PSS³⁶.

4.1.2 Espessante

Para impressão serigráfica, uma tinta de baixa espessura e viscosidade faz com que a tinta escorra e não fique no formato da tela. Já uma tinta de alta espessura e viscosidade tem dificuldade de passar pela tela, resultando em filmes muito finos. Desta maneira, existem materiais utilizados na indústria têxtil como espessantes,

alterando características reológicas da tinta ou pasta de impressão, sem alterar substancialmente outras propriedades. O material escolhido no presente trabalho foi o hidroxipropilcelulose (HPC), um derivado da celulose, facilmente encontrado na natureza, tendo como propriedades ser um material atóxico, com solubilidade orgânica³⁷, que foi fornecido pela empresa TICON.

4.1.3 Antiespumante

Antiespumantes ou agente anti-espuma são aditivos utilizados em processos industriais³⁸ em diferentes áreas, como farmacêutica, têxtil e petroquímica, com intuito de inibir a formação de espuma na superfície de líquidos, reduzindo a tensão superficial. A maioria dos antiespumantes são à base de silicone, éster e água. O uso deste aditivo não causa alterações nas propriedades reológicas da tinta e sua utilização foi necessária devido à formação de bolhas causado pela presença de PSS na blenda de PEDOT:PSS. O antiespumante utilizado na preparação das tintas é um éster derivado da celulose e foi fornecido pela empresa TICON.

4.1.4 ORMOSIL

O ORMOSIL utilizado no trabalho foi o alcóxido 3 – glicidoxipropil – trimetilsano (GPTMS) que possui três radicais orgânicos (CH_3) e um grupo orgânico epóxi. Foi adicionado na solução devido a sua estabilidade química, elevada transmitância e caráter vitrificador, que deixa a tinta insolúvel depois da secagem. Estas características do GPTMS justificam sua utilização na cerâmica e na óptica.

O GPTMS utilizado no trabalho foi fornecido pela empresa Sigma Aldrich³⁹, código 440167. A Figura 12 é a estrutura química desta molécula, retirado do site da fabricante.

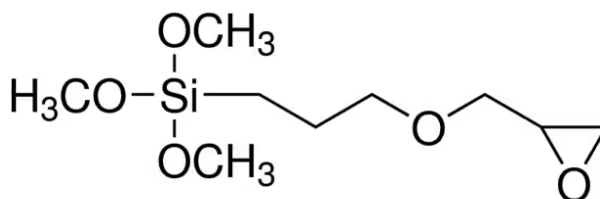


Figura 12 - Estrutura química GPTMS³⁹.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica DC dos filmes preparados com pasta condutora transparente foi realizada pela resistência de folha de filmes, onde a resistência elétrica nas regiões foi mensurada nos eletrodos de prata utilizando um multímetro e o valor referente a toda amostra foi calculado pelo coeficiente angular destas retas. A partir da equação 6.2 foi calculada a condutividade.

4.2.2 Espectrofotometria Uv-Vis

A transmitância dos filmes pode ser avaliada pela técnica de espectrofotometria Uv-Vis⁴⁰, onde é utilizada a absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível para determinar características ópticas do material, como transmitância, absorbância e emissão de luz. Estes fenômenos podem ser descritos pelas leis de Lambert⁴¹ e Lambert-Beer-Bouguer⁴².

A lei de Lambert relaciona a intensidade incidente com a intensidade transmitida pela amostra:

$$I = I_0 e^{-\alpha\omega} \quad (8.1)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida pela amostra, I_0 a intensidade inicial, α o coeficiente de absorção da amostra e ω a espessura dela.

A transmitância pode ser calculada pela razão entre intensidade inicial e intensidade transmitida, desta forma:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha\omega} \quad (8.2)$$

isolando o coeficiente de absorção óptico, temos:

$$\alpha = -\frac{\ln(I)}{\omega} \quad (9)$$

Já a lei de Lambert-Beer-Bouguer relaciona concentração de uma amostra com transmitância e absorbância, como:

$$-\ln(T) = A = \varepsilon c \omega \quad (10)$$

onde A é absorvância da amostra, c a concentração e ε é a absorbitividade molar.

Foi utilizado para a caracterização óptica das amostras um espectrofotômetro Uv-Vis, da marca VARIAN, modelo CARRY 50, onde um feixe de luz atinge a amostra, variando o comprimento de onda de 350 *nm* a 800 *nm*.

4.2.3 Caracterização Morfológica

Foi realizada uma caracterização morfológica dos filmes depositados em vidro e PET com um microscópio digital conectado a um computador, com ampliação em 15 vezes. Foram capturadas imagens em diferentes concentrações de PEDOT:PSS, com o intuito de analisar a uniformidade dos filmes.

As medidas de espessura dos filmes foram realizadas utilizando o perfilômetro de contato Dektak XT da Bruker, do grupo de Polímeros do Instituto de Física da USP de São Carlos. Desta maneira, foi mensurada a espessura e rugosidade dos filmes produzidos em diferentes concentrações de condutor. Nas medidas realizadas em substrato de vidro, o filme foi riscado utilizando um punção de aço, de modo em que retirasse todo o filme desta região, e o valor calculado é diferença entre substrato e a média da espessura no intervalo em que o aparelho faz a varredura. Já nas amostras depositados em substratos de PET, a varredura começou uma região onde não existia amostra depositada e terminou numa região dentro do filme.

4.2.4 Tempo de Vida

Surge como desafio tecnológico a ser superado num filme de PEDOT:PSS como desembraçador a baixa temperatura de degradação do condutor utilizado (150 °C⁴³) quando comparado com desembraçadores feitos de faixas metálicas. Nesse sentido, é necessário medir o tempo de vida das amostras numa situação de alto estresse, onde o condutor utilizado irá degradar, de modo que sua resistência de folha aumenta e por consequência, a potência aplicada ($P = V^2/R$) diminui. Foram testadas em amostras depositadas em substratos de vidro e PET, em que o PET se mostrou inviável, uma vez que o substrato de PET, quando aquecido em temperaturas acima de 55 °C, tem o local de contato perfurado pelo termopar, tornando impossível realizar a medida.

Utilizando um microcontrolador Arduino Uno, foi montado um aparato experimental para medir o tempo de vida. Além da placa, foram utilizados um DHT11 (Sensor de Temperatura e umidade ambiente), um termopar tipo K (Chromel e Alumel), um módulo MAX 6675, que é responsável pela leitura da diferença de potencial do Termopar e um módulo relé. O sistema está esquematizado na Figura 13.

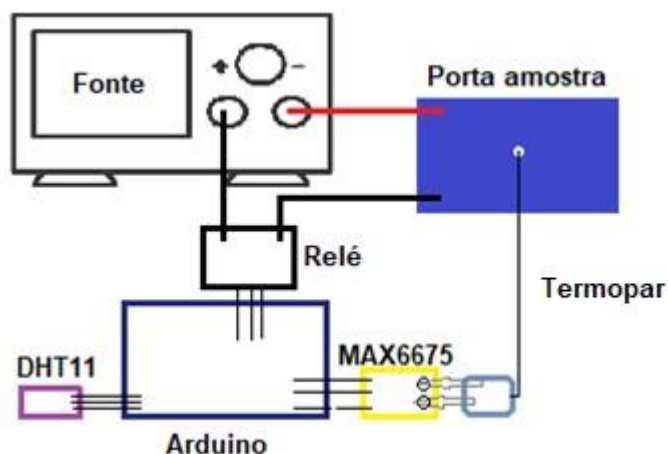


Figura 13 - Sistema tempo de vida. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 14 é o porta amostra utilizado, que foi construído numa impressora 3D, de maneira em que o substrato esteja em contato apenas com as bordas do suporte e que o termopar esteja centralizado na face que possui a pasta condutora transparente.



Figura 14 – Porta amostras. Fonte: Elaborado pelo autor.

Com este sistema, foi possível configurar que a amostra permanecesse em intervalos específicos de temperaturas (100, 80 e 60 °C) de modo em que o relé interrompesse a passagem de corrente para determinados valores de temperatura do

termopar. Uma vez definida a temperatura referência, as temperaturas de máximo e mínimo foram escolhidas como sendo uma diferença de 5 graus da referência.

Com estes dados, foi possível calcular a taxa de aquecimento $T_{aq} = \frac{T_{max} - T_{min}}{\Delta t}$ e resfriamento $T_{res} = \frac{T_{min} - T_{max}}{\Delta t}$ para amostra em diferentes temperaturas. Somando as taxas, é obtido a taxa de aquecimento fornecida pelo sistema, que diminui com o tempo, na medida em que a amostra vai degradando.

Para a temperatura de 100 °C, o sistema funcionou até o momento em que a amostra não conseguia mais atingir a temperatura do intervalo superior. Já para as temperaturas de 80 e 60 °C, o sistema coletou dados parcialmente e foi realizado um ajuste por um decaimento exponencial utilizando a função $y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x-x_0}{t_1}\right)$.

4.2.5 Taxa de Aquecimento

Utilizando um microcontrolador Arduino Uno, Termopar e o porta amostra (Figura 14) foi calculada taxa de aquecimento dos filmes para 4 potências diferentes, coletando dados de temperatura a cada 1 segundo. Desta maneira foi possível construir o gráfico de temperatura da amostra em função do tempo, em que a taxa de variação desta função é a taxa de aquecimento. Esta mesma medida foi realizada novamente utilizando uma câmera de termografia de infravermelho, que mede a intensidade da radiação infravermelha obtida da amostra, onde é possível identificar falhas na uniformidade e calcular a temperatura em diferentes pontos da amostra. A potência pode ser calculada pela Lei de Stefan Boltzmann:

$$P = \varepsilon \sigma A T^4 \quad (10)$$

onde P é potência da radiação emitida, σ a constante de Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$), ε a emissividade, que é definida como a capacidade deste material em radiar energia quando comparado a um corpo negro perfeito ($\varepsilon = 1$), T a temperatura e A área da superfície.

4.2.6 Câmara de Orvalho

Foi desenvolvido um sistema para medir o tempo de desembaçamento em função da potência aplicada na resistência desembaçadora. Para tal, foi utilizado um pote de plástico, onde uma amostra em substrato de vidro pode ser anexada na

tampa. No interior, foi incorporado um módulo de Arduino DHT11, para monitoramento de temperatura e umidade e um papel com os logos da Ticon e Unesp. Para embaçar a amostra, foi utilizado como metodologia padrão a adição de 40 ml de água a 50 °C no interior do recipiente, de modo em que exista uma diferença de temperatura e umidade para o exterior do recipiente, embaçando o lado interno. A medida foi realizada com uma câmera e um tripé, assim padronizando as medidas. A Figura 15 ilustra como foram feitas as medidas no aparato construído.



Figura 15 – Exemplo da medida com a Câmara de Orvalho, em diferentes potências. a-) Antes. b-) Depois do desembaçamento. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.7 Adesão ABNT

A norma ABNT NBR 11003⁴⁴ válida a partir de 29/10/2009 diz respeito a determinação de aderência de tintas em substratos, pelo método A (corte em X) e pelo método B (corte em grade). Neste trabalho foi utilizado o método B para determinar a adesão da tinta condutiva transparente em substrato de PET. Neste método, utiliza-se um dispositivo de corte, com um conjunto de seis gumes, com distância de 2 mm, que está ilustrado na Figura 16.

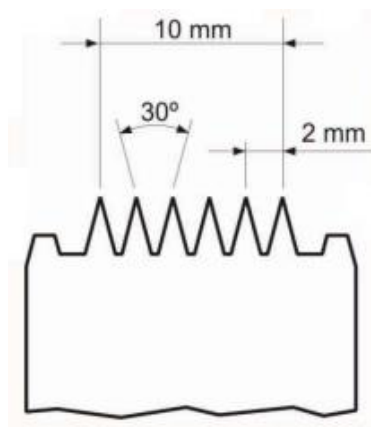
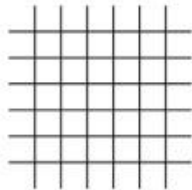
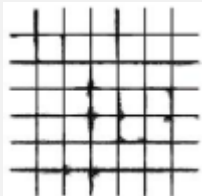
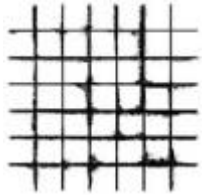
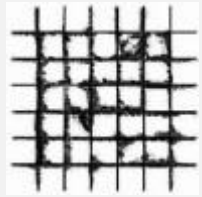
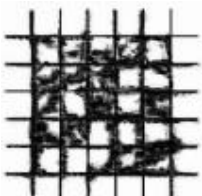


Figura 16 - Dispositivo de corte método B⁴⁴.

O ensaio deve ser realizado em temperatura ambiente de (23 ± 2) °C e umidade de (65 ± 5) % e em pelo menos 1% da área total pintada, selecionando uma área plana, livre de imperfeições, limpa e seca. Nesta área, são executados cortes cruzados em ângulo reto, formando-se grades de 25 quadrados. Estes cortes devem ser feitos em pressão normal em movimento uniforme e contínuo. Por fim, é aplicada 10 cm de fita sobre a área quadriculada. Esta fita deve possuir largura de 25 mm e espessura de 0,2 mm, além de adesão mínima no aço de 55 gf/mm e resistência a tração mínima de 4,6 kgf/mm. A fita é removida após 1 minuto, sendo puxada de maneira uniforme com velocidade aproximada de 20 cm/s e um ângulo próximo dos 180 °C.

A avaliação deve ser feita examinando a área destacada após a remoção da fita, classificando de acordo com a Tabela 1, onde o resultado desejado é que nenhuma área da película seja removida.

Tabela 1 - Classificação de adesão⁴⁴.

Código	Figura
<p style="text-align: center;">Gr_0</p> <p>Nenhuma área da película destacada</p>	
<p style="text-align: center;">Gr_1</p> <p>Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada</p>	
<p style="text-align: center;">Gr_2</p> <p>Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada</p>	
<p style="text-align: center;">Gr_3</p> <p>Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada</p>	
<p style="text-align: center;">Gr_4</p> <p>Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada</p>	

4.2.8 Limpeza de Substratos e Impressão

A limpeza do substrato foi realizada com intuito de retirar impurezas dele. Os substratos de PET foram colocados num béquer junto de detergente alcalino, que ficou na lavadora ultrassônica por 15 minutos. Em seguida, foram lavadas com água destilada e secadas com jato de ar. Já os substratos de vidro tiveram a mesma lavagem com detergente alcalino em banho ultrassônico e depois da secagem foram para outro béquer, desta vez com álcool isopropílico, que foi aquecido até entrar em ebulição. Após a retirada dos substratos do béquer, eles foram secados com jato de ar.

Os filmes foram depositados nos substratos pela técnica de impressão serigráfica, usando uma tela de 150 fios/cm² em temperatura ambiente e levados à estufa a 100 °C por uma hora para evaporação do solvente. Os eletrodos (barramento) foram depositados em cima deste filme, com uma tela de 120 fios/cm², utilizando tinta prata da Ticon, que foi a estufa a 100 °C por 10 minutos para retirada do solvente.

Os filmes foram depositados em duas razões de aspecto: A primeira em razão de aspecto 1 (Figura 17), com lado de 5 cm, foi utilizada para as provas de conceito, em medidas de tempo de vida, tempo de desembaçamento e taxa de aquecimento. O segundo formato foi em razão de aspecto 10 (Figura 18), utilizado para medidas de transmitância, resistência de folha e perfilometria, que foram padronizadas sempre nas mesmas regiões na amostra. Os substratos utilizados para amostras de razão de aspecto 1 possuem 35 cm² e espessura de 1,1 milímetro para vidro e 0,13 milímetro para PET.

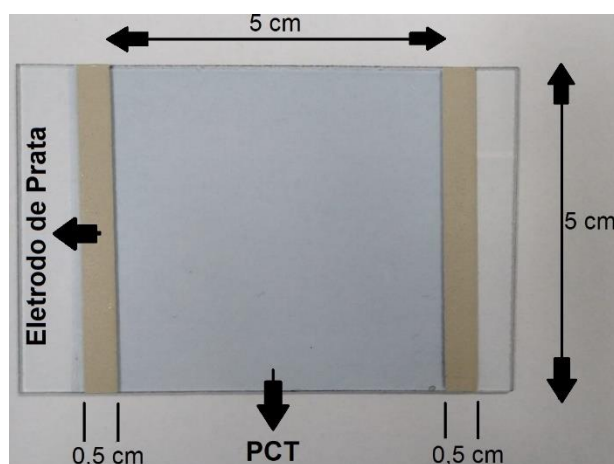


Figura 17 - Exemplo de amostra depositada em vidro, razão de aspecto 1. Fonte: Elaborado pelo autor.

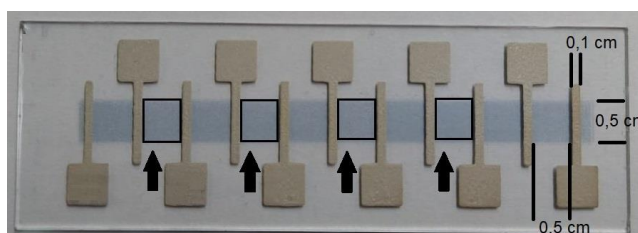


Figura 18 - Exemplo de amostra depositada em vidro, razão de aspecto 10, região destacada representa as medidas de perfilometria. Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de comparar os resultados de tempo de desembaçamento com o modelo convencional de desembaçador automotivo, foram produzidos desembaçadores metálicos (Figura 19), a base de tinta prata Ticon, utilizando como dimensão referência o desembaçador de um Fiat Palio, modelo 2013.

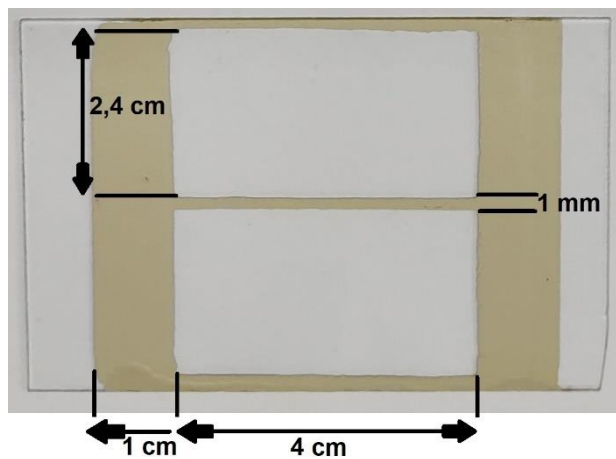


Figura 19 – Exemplo de desembaçador metálico. Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pasta condutora caracterizada no trabalho foi uma formulação comercial (PATENTE BR 10 2019 026350 – 4)^{11; 43} e aprimorada para este uso específico. Foi preparada uma solução com aditivos, composto por 2 ml de N – metil – 2 – pirrolidona (NMP), 150 mg de hidroxipropilcelulose, 60 μL de antiespumante e 200 μL de GPTMS hidrolisado por refluxo. A hidrólise⁴⁵ deste GPTMS foi preparada utilizando um balão de vidro conectado a um condensador, onde foram inseridos 20 ml do agente homogeneizante etanol e 54 ml do precursor GPTMS, de modo em que esta mistura foi agitada em condição de refluxo, permanecendo 30 minutos a 80 °C. A seguir, a hidrólise foi realizada pela adição de uma solução de 15 ml de água destilada e 1 ml do catalisador ácido nítrico (HNO_3 63%). A mistura permaneceu em agitação mecânica na condição de refluxo por 4 horas a 80 °C.

O polímero condutor utilizado foi o PEDOT:PSS da HERAEUS³⁶, onde foi removido 60% em massa da água presente na solução fornecida pelo fabricante. Em seguida, à solução resultante foi adicionada uma massa de etilenoglicol correspondente à metade da massa de água removida da solução inicial. A escolha deste solvente está relacionada a um aumento da condutividade⁴⁶ do PEDOT:PSS, onde ocorre uma mudança na microestrutura do filme, devido a separação da fase amorfa do PSS

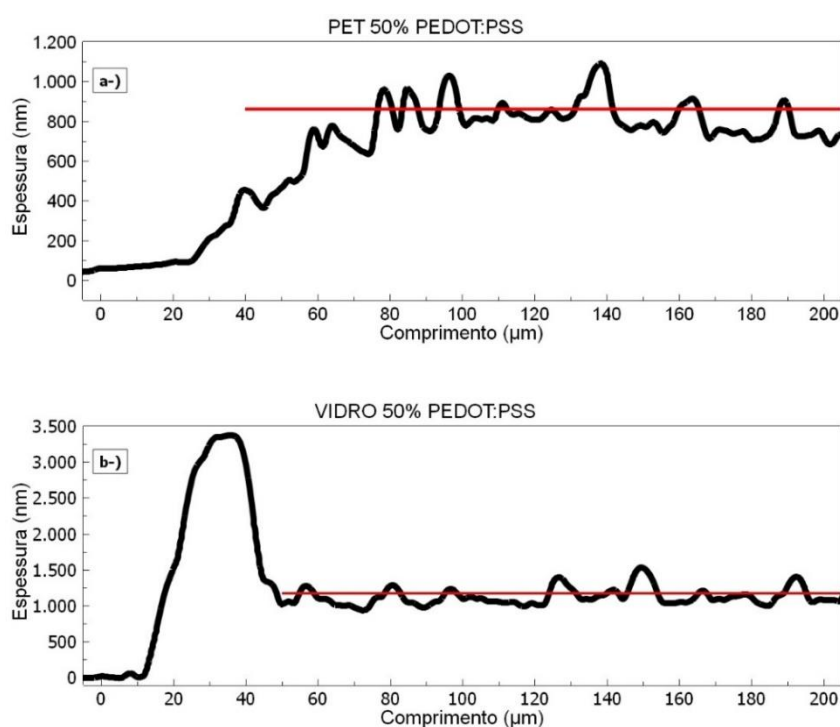
. Antes da deposição, a tinta foi homogeneizada com uso de uma ponteira ultrassônica VibraCell durante 30 segundos a potência de 80 Watts. Neste estudo, preparamos materiais com diversas concentrações de polímero condutor, onde a concentração em massa de polímero condutor foi determinada em relação à massa total de soluto. A concentração começou em 40%, um valor próximo da percolação⁴⁷ na literatura e foi até 90%, com incrementos de 10%.

5.1 Caracterização Morfológica e Ensaio de Adesão

A caracterização morfológica dos filmes produzidos foi realizada por microscopia óptica e perfilometria. Um conjunto representativo dos resultados obtidos por perfilometria está apresentado na figura 20 e os resultados de microscopia óptica

estão apresentados na Figura 21. Os resultados de microscopia óptica foram obtidos com ampliação de 15 vezes, permitindo uma avaliação qualitativa da uniformidade dos filmes produzidos numa área de aproximadamente 12 mm². Nestas imagens as regiões dos filmes com diferentes espessuras apresentam tonalidades distintas. A partir desses resultados é possível inferir que os filmes depositados apresentam estruturas, que podem ser vales ou picos, com extensão da ordem de dezenas de micrometros, distribuídas ao longo de toda a superfície analisada, afirmação corroborada pelos resultados de perfilometria. Contudo, não há formação de vales suficientemente profundos para atingir o substrato. Deste modo, verifica-se que os filmes produzidos revestem todo o substrato.

De maneira quantitativa, a espessura média dos filmes, bem como sua rugosidade foram determinadas a partir de medidas de perfilometria conforme apresentado nas Tabela 2 e 3. Nestes resultados, as incertezas apresentadas nas medições de espessura e rugosidade têm origem em 4 medições realizadas em regiões distintas das amostras, aproximadamente, 10 mm distantes umas das outras.



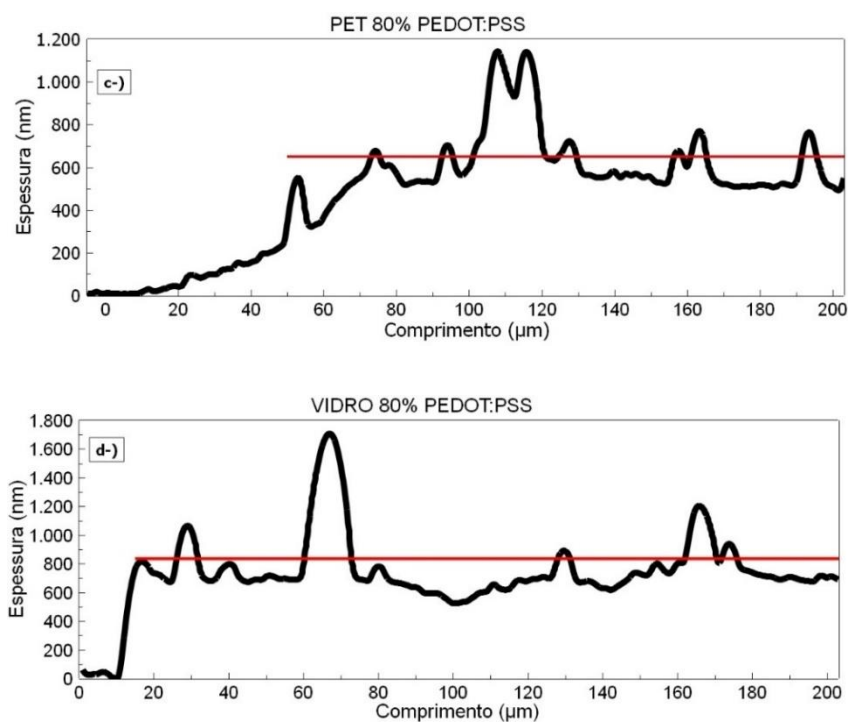


Figura 20 -) Perfilometria das amostras: a-) 50% PET. b-)50% vidro. c-) 80% PET. d-) 80% vidro.

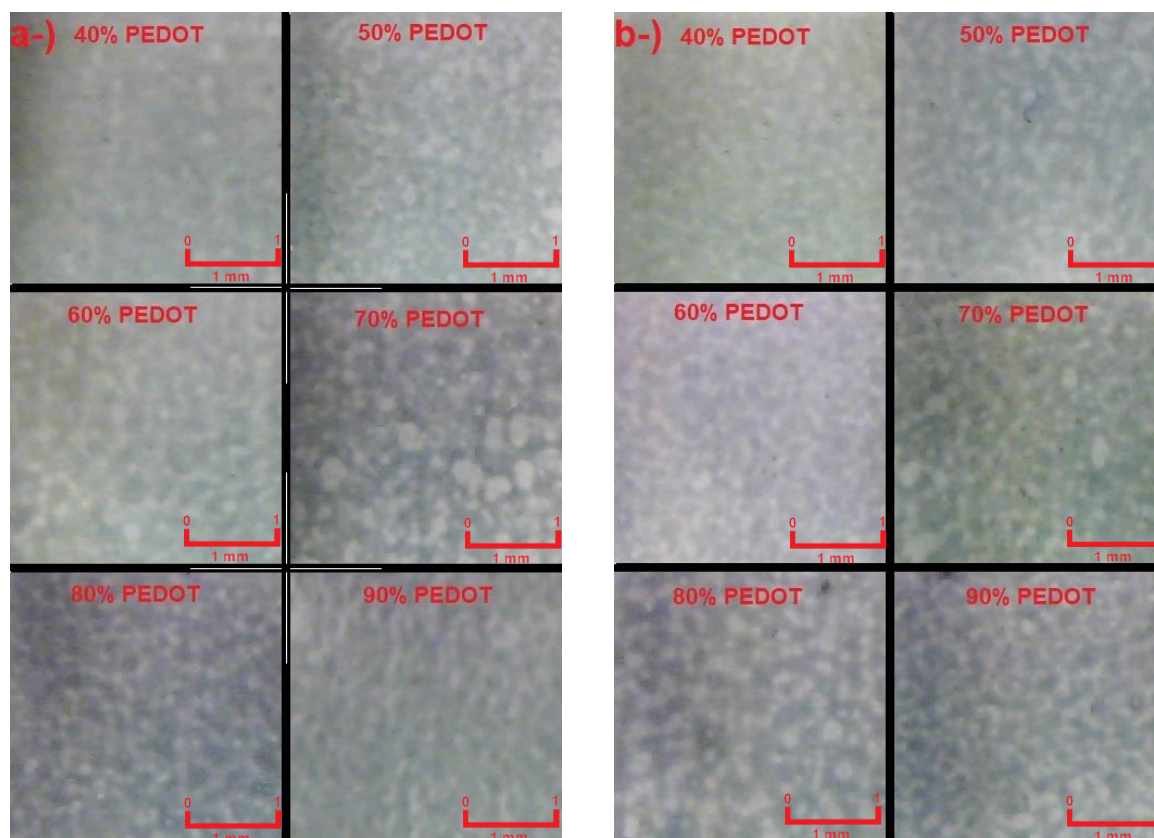


Figura 21 – Ampliação de 15 x com diferentes concentrações de condutor: a-) Deposição em PET. b-) Deposição em vidro.

Tabela 2 - Dados de espessura e rugosidade quadrática, amostras em vidro.

Amostra	Espessura (nm)	Rugosidade Quadrática (nm)
40% Vidro	1200 ± 300	700 ± 500
50% Vidro	900 ± 200	800 ± 300
60% Vidro	500 ± 100	600 ± 300
70% Vidro	900 ± 200	600 ± 300
80% Vidro	660 ± 70	400 ± 200
90% Vidro	520 ± 60	400 ± 100

Tabela 3 – Dados de espessura e rugosidade quadrática, amostras em PET.

Amostra	Espessura (nm)	Rugosidade Quadrática (nm)
40% PET	700 ± 300	150 ± 50
50% PET	500 ± 300	100 ± 50
60% PET	300 ± 200	40 ± 30
70% PET	800 ± 200	120 ± 40
80% PET	700 ± 50	130 ± 30
90% PET	500 ± 50	470 ± 50

Os ensaios de adesão foram realizados utilizando a norma ABNT 11003⁴⁴, para filmes depositados em PET curado a diferentes temperaturas. Deste estudo, foi possível determinar que filmes curados a uma temperatura de 60 °C apresentaram adesão foi mínima (Gr_4). Já para uma temperatura de cura de 75 °C, ou superior, a adesão foi máxima (Gr_0). Estes resultados podem ser verificados na Figura 22, onde para temperatura de cura de 60 °C mais de 65% da área dos filmes foi removida durante o teste de adesão, enquanto para amostras curadas a 75 °C nenhuma remoção de filme foi verificada. A figura 23 é a comparação das diferentes temperaturas de cura, onde o contraste da foto foi alterado para evidenciar as falhas.

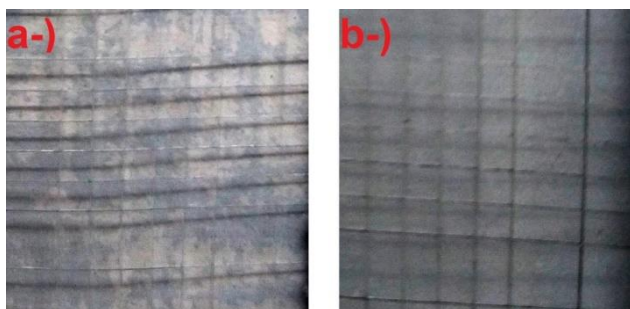


Figura 22 - Exemplo de amostra em PET pós teste de adesão: a-) 60 °C. b-) 75 °C.

5.2 Caracterização Elétrica

Utilizando as amostras com razão de aspecto 10, foi calculado a resistência de folha de todos os filmes produzidos em diferentes concentrações de polímero condutor, depositados sobre vidro e sobre PET. Estes resultados estão apresentados na Figura 23. Nesta figura se verifica resultados da resistência elétrica em função da razão de aspecto. Deste modo, a resistência de folha dos filmes pode ser determinada a partir do coeficiente angular destas curvas, como foi apresentado na seção 2.5. Nestes resultados, verifica-se que todas as composições apresentaram uma dependência linear da resistência em função da razão de aspecto (2ª Lei de Ohm), indicando um comportamento ôhmico para todos os filmes produzidos. Além disso, todos os resultados apresentaram uma tendência à resistência nula para razão de aspecto nula, indicando resistência de contato negligenciável em relação à resistência elétrica dos filmes. Deste modo, para a determinação da resistência de folha, consideramos o ajuste linear dos resultados por uma função linear com coeficiente linear nulo.

Utilizando esta metodologia, foi possível determinar a resistência de folha dos filmes como função da concentração de polímero condutor na formulação. Estes resultados estão apresentados graficamente na Figura 23 (c-d). De maneira geral, se verifica que filmes obtidos com material mais condutor apresentam resistência de folha inferior, contudo este comportamento não é sistemático devido às variações de espessura dos filmes obtidos. Embora para fins práticos a resistência de folha seja o parâmetro mais significativo, para uma análise mais rigorosa dos resultados obtidos foi determinada a condutividade elétrica dos materiais, conforme apresentado na Figura 24, a partir das resistências de folha e das espessuras dos filmes.

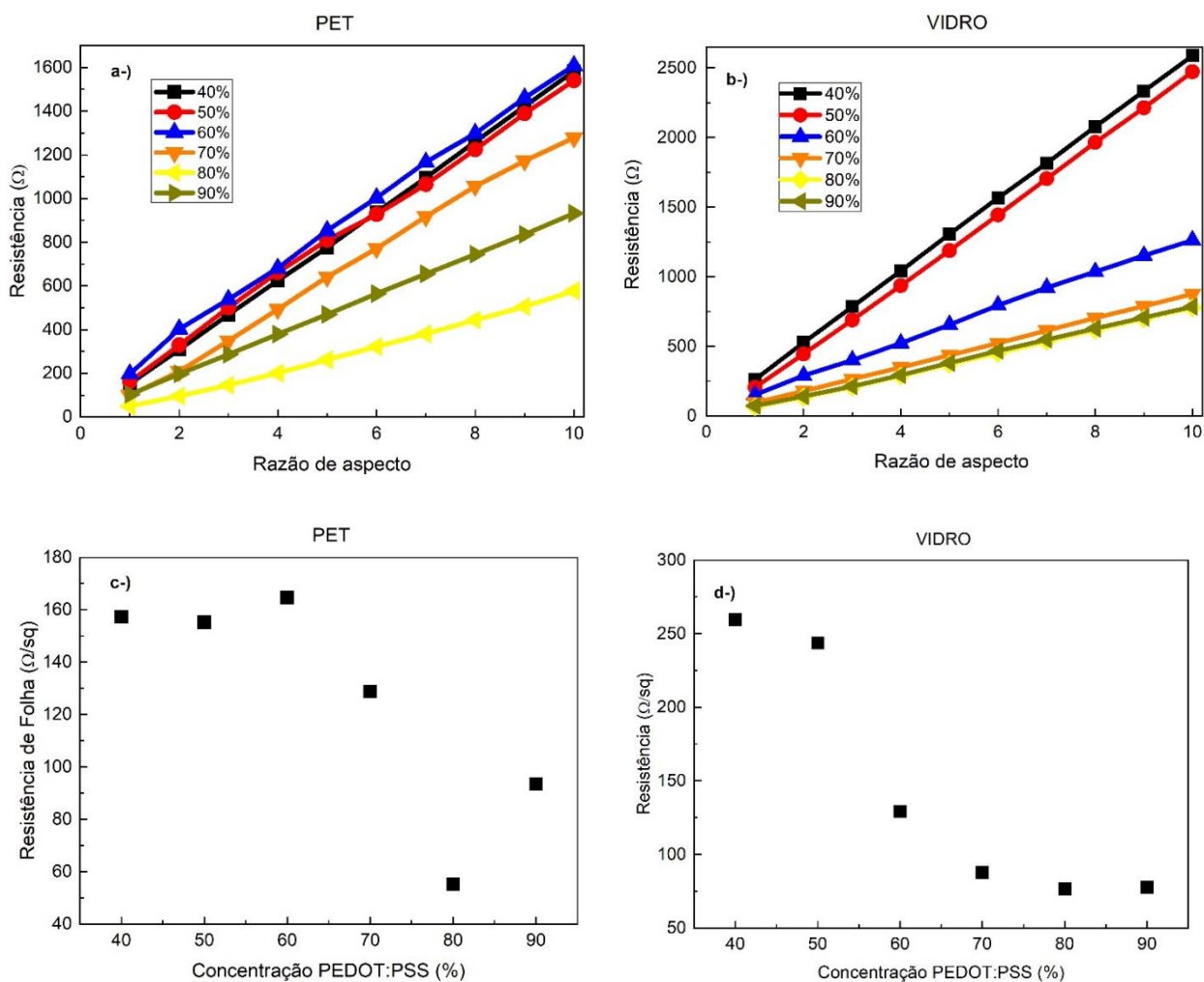


Figura 23: Resistência em função da razão: a-) Vidro. b-) PET. Resistência de folha em função da concentração de condutor: c-) Vidro. d-) PET.

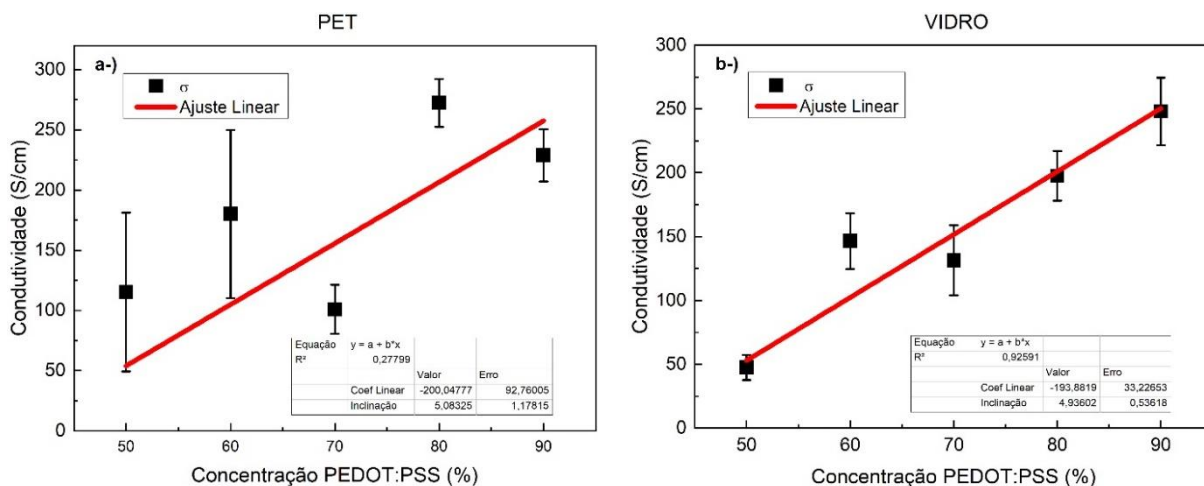


Figura 24 - Condutividade em função da concentração. a-) PET. b-) Vidro.

A condutividade elétrica dos materiais preparados com diferentes concentrações de polímero condutor apresentou um aumento linear em função da concentração da fase condutora para filmes preparados sobre substratos de vidro estando em conformidade com aqueles apresentados literatura, por se tratar de material preparado com concentração de polímero condutor além da concentração de percolação³² (Figura 24 - b). Nos substratos de PET, o ajuste linear calculado ($R^2=0,27$), não obteve o comportamento linear esperado (Figura 24 -a). Este resultado está relacionado a alta rugosidade dos filmes em PET, que dificulta as medidas de espessura do filme.

Tabela 4 - Tabela de dados caracterização elétrica em vidro.

Amostra	Rs (Ω/sq)	σ (S/cm)
40% Vidro	260 \pm 1	33 \pm 1
50% Vidro	244 \pm 2	50 \pm 10
60% Vidro	130 \pm 1	150 \pm 30
70% Vidro	88 \pm 1	130 \pm 30
80% Vidro	76 \pm 1	200 \pm 20
90% Vidro	78 \pm 1	250 \pm 30

Tabela 5 - Tabela de dados caracterização elétrica em PET.

Amostra	Rs (Ω/sq)	σ (S/cm)
40% PET	157 \pm 1	90 \pm 30
50% PET	155 \pm 1	120 \pm 60
60% PET	165 \pm 2	180 \pm 70
70% PET	129 \pm 2	100 \pm 20
80% PET	56 \pm 1	270 \pm 20
90% PET	94 \pm 1	230 \pm 20

Com o ajuste linear destes resultados, é possível determinar a concentração de percolação do polímero condutor no material produzidos, além de a constante de proporcionalidade da condutividade elétrica em relação à concentração de polímero

condutor. Utilizando a equação da reta de condutividade em função da concentração, foi realizada uma aproximação para a condutividade antes da percolação igual a zero. Esta aproximação permitiu calcular uma concentração de percolação (Figura 6). O resultado encontrado é igual (dentro do erro), para o valor encontrado na literatura por Colucci³², que foi de $40\% \pm 5\%$.

Tabela 6 – Concentração de percolação.

Substrato	$C_{percolação}$ (%)	Coef angular (S/cm. %)
Vidro	39 ± 8	5 ± 1
PET	40 ± 20	5 ± 2

5.3 Ensaio de Transmitância

Utilizando as amostras com razão de aspecto 10, determinamos a transmitância óptica dos filmes produzidos com diferentes concentrações de PEDOT:PSS, depositados sobre vidro e sobre PET. Estes dados estão apresentados na Figura 25 (a-b), onde apresentamos gráficos da transmitância óptica dos filmes em função do comprimento de onda da luz incidente. Nestes espectros, pode se verificar que as amostras produzidas apresentam absorção de luz mais intensa para comprimento de onda na região do vermelho. Este resultado está em conformidade com resultados previamente reportados na literatura⁴⁸, onde este padrão de absorção da luz visível é atribuído à absorção do PEDOT:PSS.

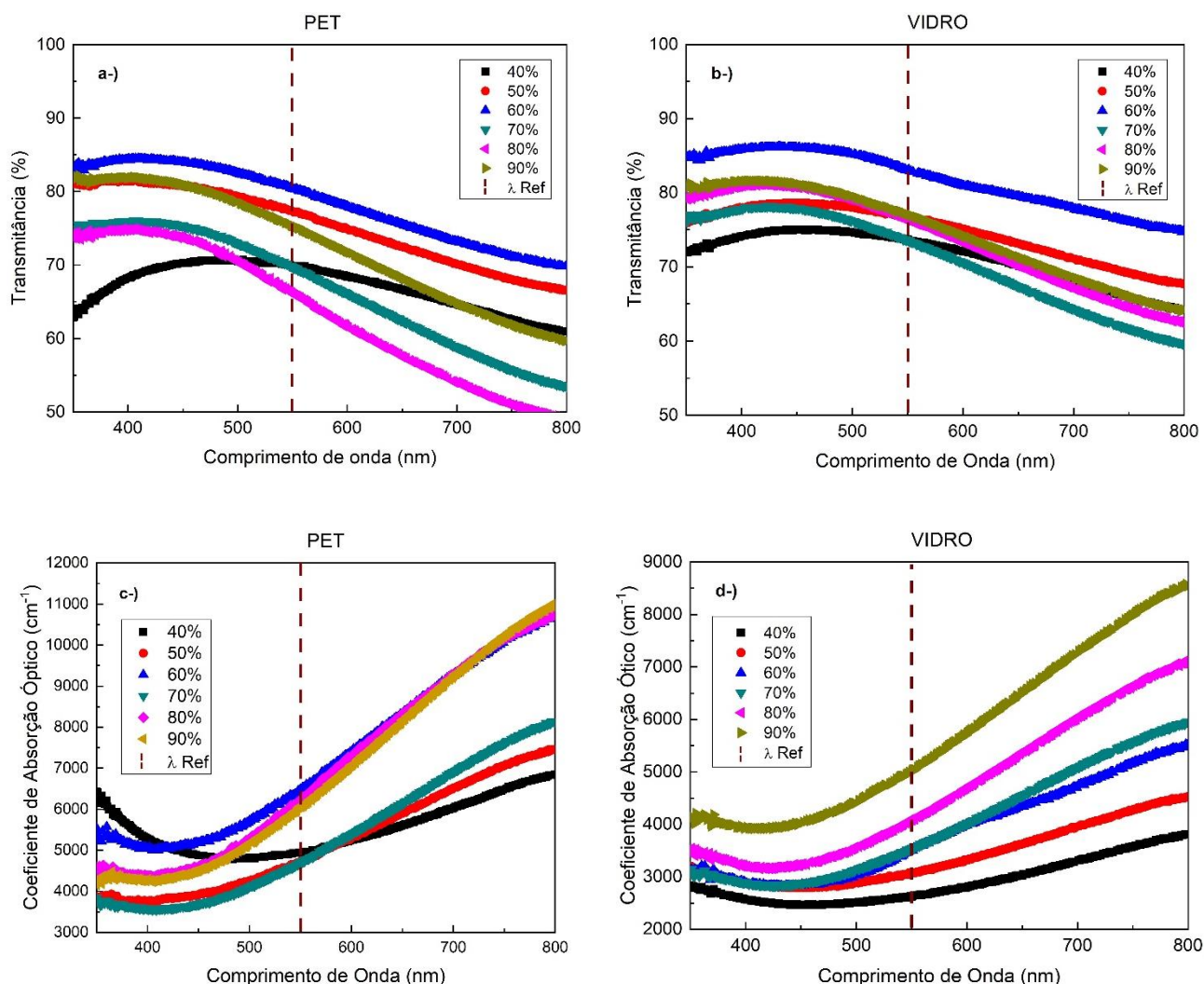


Figura 25: Transmitância em função do comprimento de onda: a-) PET. b-) Vidro. Coeficiente de absorção óptico em função do comprimento de onda: c-) PET. d-) Vidro.

Para fim prático, a transmitância óptica dos filmes foi avaliada para o comprimento de onda de 555 nm. Nestes resultados, verifica-se que foi possível produzir amostras com transmitância óptica entre 66% e 83%. A partir destes resultados e das medidas de espessura determinadas por perfilometria, foi calculado o coeficiente de absorção óptico para todas as formulações desenvolvidas num intervalo de 2600 a 6600 cm^{-1} . De maneira geral, é possível perceber que os filmes depositados em vidro, possuem um aumento do coeficiente de absorção óptico para uma maior concentração de polímero condutor. Por outro lado, os filmes depositados em PET parecem não ter essa relação, com os filmes de 60, 80 e 90% PEDOT:PSS possuindo valores muito próximos. Este resultado, pode estar relacionado com o PET

utilizado, que embora novo, possui riscos superficiais, que podem dificultar ou facilitar a passagem de luz.

Utilizando os dados de coeficiente de absorção óptico, é possível determinar a relação destes dados com a concentração de polímero condutor. Os ajustes dos resultados estão apresentados na Figura 26, onde se verifica um coeficiente de correlação entre o modelo e os dados experimentais de aproximadamente 92% para as amostras preparadas sobre vidro e de aproximadamente 15% para as amostras preparadas sobre PET. Os resultados para amostras depositadas em PET foram muito aquém do necessário para uma análise confiável. Por outro lado, os resultados obtidos para filmes depositados em vidro possuem alto coeficiente de correlação, onde os filmes preparados com diferentes concentrações de polímero condutor apresentaram um aumento linear com a concentração da fase condutora, o que revela dados robustos que estão em conformidade com a teoria (Lei de Lambert-Beer-Bouger) e de outros filmes produzidos⁴³ utilizando PEDOT:PSS e depositados em substratos de vidro.

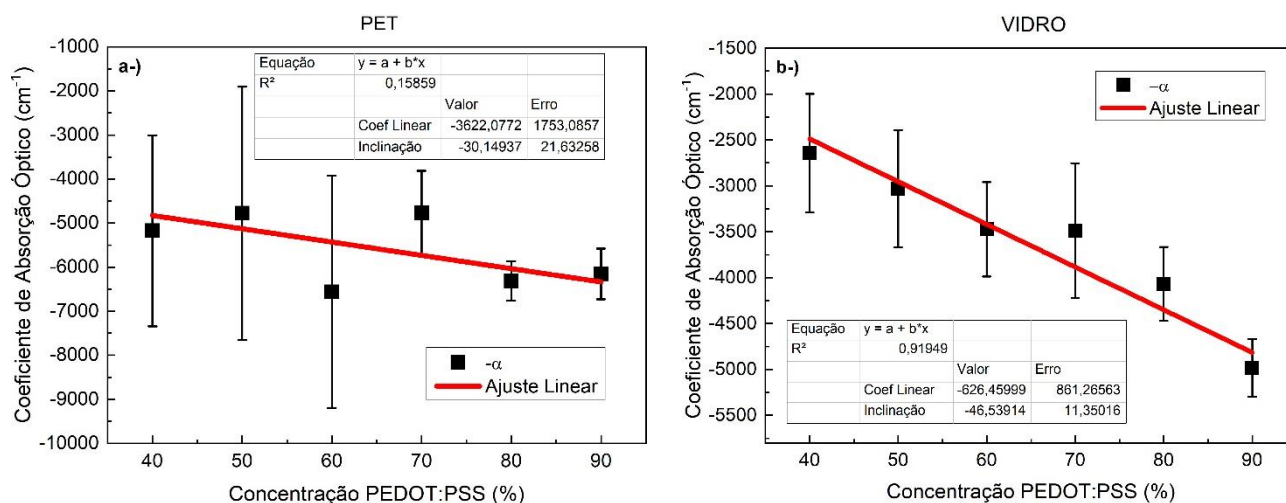


Figura 26 -) Coeficiente de absorção óptico em função da concentração: a-) PET. b-) Vidro.

Tabela 7 – Dados de transmitância e coeficiente de absorção óptico para as amostras em vidro.

Amostra	Transmitância (%)	α (cm^{-1})
40% Vidro	73,5	2600 \pm 700
50% Vidro	76,6	3000 \pm 700
60% Vidro	82,8	3500 \pm 500
70% Vidro	73,3	3500 \pm 800
80% Vidro	76,0	4100 \pm 400
90% Vidro	76,8	5000 \pm 400

Tabela 8 - Dados de transmitância e coeficiente de absorção óptico para as amostras em PET.

Amostra	Transmitância (%)	α (cm^{-1})
40% PET	69,3	5100 \pm 2200
50% PET	77,2	4700 \pm 2900
60% PET	80,2	6600 \pm 2600
70% PET	69,3	4800 \pm 900
80% PET	65,7	6300 \pm 500
90% PET	75,0	6200 \pm 600

5.4 Sumário de Resultados e Figura de Mérito

A escolha de uma concentração para ser trabalhada envolve algumas dificuldades, uma vez que é necessária uma relação entre alta transmitância óptica e baixa resistência de folha. Entretanto, um aumento da concentração de polímero condutor leva a uma redução da resistência de folha e transmitância. O mesmo ocorre para um aumento na espessura dos filmes. Deste modo, a escolha de concentração sempre envolve estes parâmetros, onde a transmitância não pode ser inferior a 70%¹².

Para correlacionar a transmitância óptica dos filmes com a resistência de folha pode-se considerar os comportamentos lineares da condutividade elétrica e do coeficiente de absorção óptica dos materiais com a concentração de polímero condutor. A partir destas dependências lineares das propriedades intensivas do material, pode-se determinar a dependência das propriedades extensivas dos filmes, resistência de folha e transmitância óptica, em função da concentração de material condutor e da espessura dos filmes, conforme apresentado nas equações (11) e (12).

$$\alpha = \alpha_A \mathbb{C} + \alpha_B \quad (9)$$

$$\sigma = \sigma_A \mathbb{C} + \sigma_B \quad (10)$$

$$R_s(\mathbb{C}) = \frac{1}{(\sigma_A \mathbb{C} + \sigma_B)w} \quad (11)$$

$$T(\mathbb{C}) = \exp[-(\alpha_A \mathbb{C} + \alpha_B)w] \quad (12)$$

Onde \mathbb{C} representa a concentração de condutor e as equações 11 e 12 determinam a resistência de folha e transmitância em função da concentração de polímero condutor. A partir destas equações pode-se determinar a dependência da transmitância óptica com a resistência de folha para filmes produzidos com um material com concentração de polímero condutor fixa e diferentes espessuras, conforme apresentado na equação (13). Para isso, a espessura do filme deve ser isolada na equação (11) e substituída na equação (12).

$$\ln(T) = [-(\alpha_A \mathbb{C} + \alpha_B) \frac{1}{(\sigma_A \mathbb{C} + \sigma_B)R_s}] \quad (13)$$

Analogamente, pode-se determinar a dependência da transmitância óptica com a resistência de folha para filmes produzidos com uma espessura fixa e diferentes concentrações de polímero condutor, equação (16), isolando a concentração na equação (11) e substituindo na equação (12).

$$\sigma_B + \sigma_A \mathbb{C} = \frac{1}{R_s} \frac{1}{w} \quad (14)$$

$$\mathbb{C} = \frac{1}{R_s \sigma_A} \frac{1}{w} - \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad (15)$$

$$T(\mathbb{C}) = \exp[-(\alpha_A (\frac{1}{R_s \sigma_A} \frac{1}{w} - \frac{\sigma_B}{\sigma_A}) + \alpha_B)w] \quad (16)$$

A partir destas equações, foi construído uma figura de mérito relacionando transmitância óptica e a resistência de folha para filmes produzidos com diferentes concentrações de polímero condutor e espessuras, como apresentado na Figura 27. As amostras de 50%, 70% e 90% PEDOT:PSS produzidas experimentalmente foram escolhidas para integrar a figura de mérito, devido a maior concordância do modelo teórico com o experimental. As amostras de 60% e 80%, por sua vez, não apresentarem uma correlação tão alta e estão parcialmente sobrepostas com as de 70% e 90%, respectivamente. Deste modo, se trata de uma escolha arbitrária, a fim de maximizar a qualidade da figura de mérito.

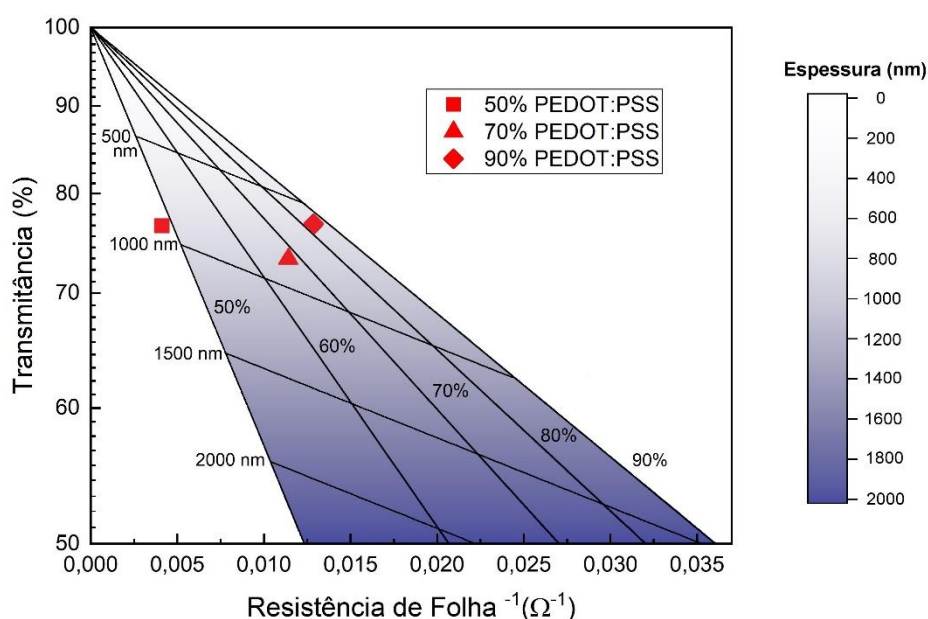


Figura 27 – Figura de mérito relacionando transmitância, resistência de folha e espessura. Amostras produzidas no trabalho em vermelho.

Pela figura de mérito, foram escolhidas as amostras com 50% e 80% de polímero condutor para as provas de conceito e com transmitância superior a 70%, assim respeitando a resolução do Contran nº 960 de 2022¹², que regula em no mínimo 70% a transmitância para áreas envidraçadas indispensáveis à dirigibilidade do veículo.

5.5 Aplicação dos Filmes Serigráficos

A demonstração do conceito de aplicação dos filmes serigráficos como desembraçadores foi realizada produzindo amostras contendo 50% e 80% de componente condutor, na razão de aspecto 1, em substrato de área 35 cm² e área do filme de 25 cm², depositados sobre vidro. Assim, a demonstração de conceito foi realizada por meio da taxa de aquecimento em função da potência elétrica (seção 5.51), medidas de tempo de desembraçamento (seção 5.53) e pela avaliação do tempo de vida das amostras em situação de alto estresse (seção 5.54). Estes ensaios foram apresentados em função da potência sobre área dos filmes, onde as medidas de taxa de aquecimento e tempo de desembraçamento foram realizadas para 6 amostras distintas, onde o erro apresentado é o desvio padrão do conjunto.

5.51 Ensaios de Taxa de Aquecimento

Os filmes produzidos pela tinta condutora transparente foram aquecidos em função da potência elétrica sobre área. As medidas foram realizadas num primeiro momento utilizando um termopar, onde a taxa de aquecimento foi calculada como o coeficiente angular de uma reta ajustada para os 60 segundos iniciais, considerando uma aproximação para tempos suficientemente curtos da curva exponencial como uma reta.

Os dados estão apresentados nas Tabela 9 e 10, onde ambas composições com diferentes concentrações de polímero condutor possuem a taxa de aquecimento nas potências estabelecidas, iguais dentro do desvio padrão. Além disso, um gráfico representativo foi gerado em amostras depositadas em PET e vidro na Figura 28. Neste gráfico, verifica-se alto ruído das medidas quando realizadas pelo termopar. O termopar, quando em contato com a amostra em PET aquecida em altas temperaturas (maior que 70 °C), perfura o substrato. Desta maneira, na Figura 28 (a-c), estão apresentadas somente as curvas de aquecimento para 0,05 e 0,1 W/cm².

Adicionalmente, na Figura 29 foi realizado um ajuste dos resultados por uma função linear com coeficiente linear nulo. Utilizando esta metodologia, foi possível perceber que os dados estão em conformidade com o efeito Joule (seção 3.6), onde a potência é diretamente proporcional com o calor irradiado na amostra.

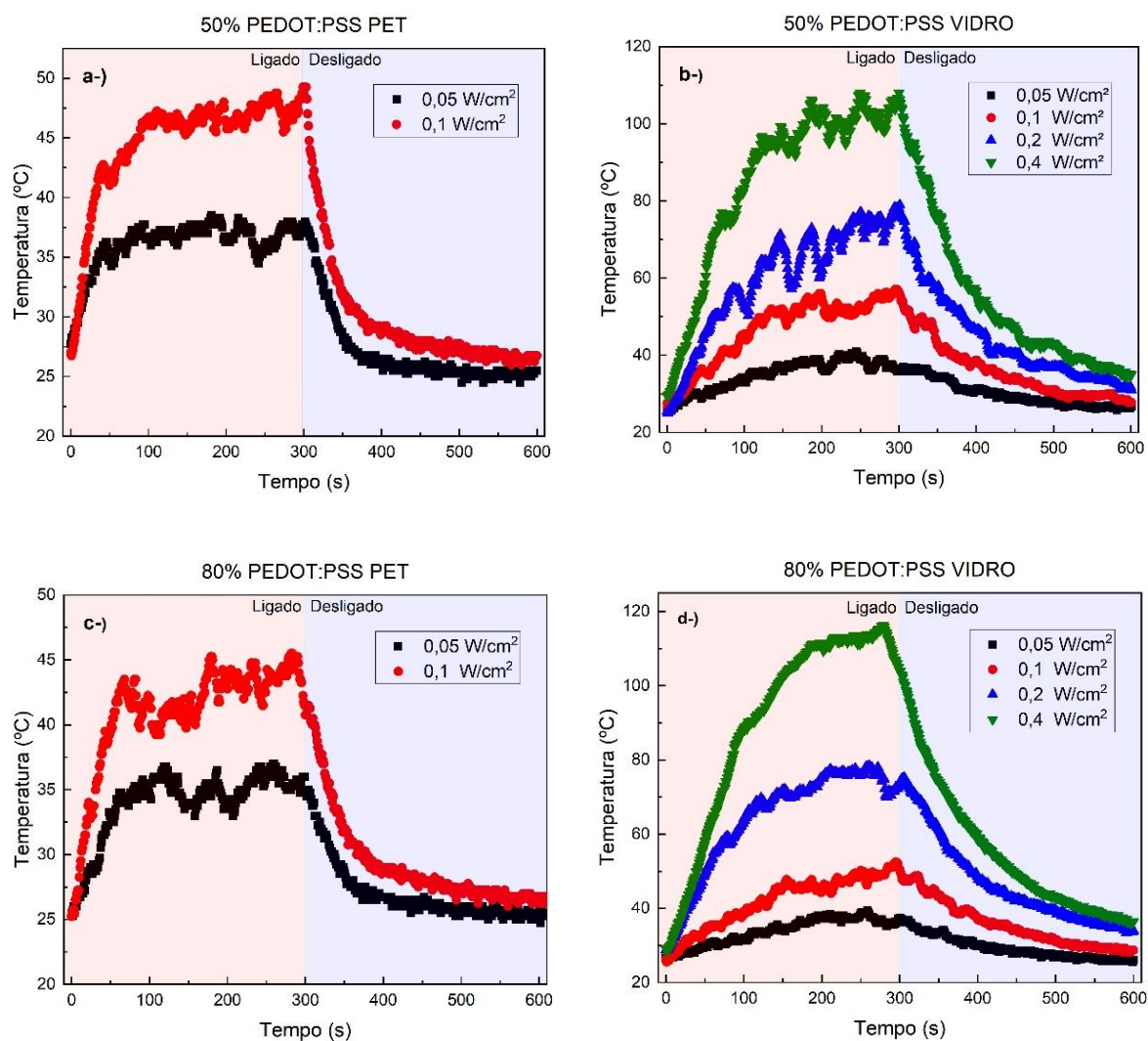


Figura 28 - Exemplo curvas de aquecimento para amostras PEDOT:PSS: a-) 50% PET. b-) 50% vidro. c-)80% PET. d-) 80% vidro.

Tabela 9- Taxa de Aquecimento em função da potência aplicada para amostras de 50% PEDOT:PSS.

Amostra	$0,05 \frac{W}{cm^2}$	$0,1 \frac{W}{cm^2}$	$0,2 \frac{W}{cm^2}$	$0,4 \frac{W}{cm^2}$
50.1	0,11	0,17	0,45	0,80
50.2	0,09	0,20	0,41	0,72
50.3	0,08	0,18	0,43	0,66
50.4	0,10	0,19	0,40	0,78
50.5	0,07	0,16	0,39	0,75
50.6	0,10	0,19	0,42	0,72
Média	$0,09 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,18 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,42 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,74 \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C/s}$

Tabela 10 - Taxa de Aquecimento em função da potência aplicada para amostras de 80% PEDOT:PSS.

Amostra	$0,05 \frac{W}{cm^2}$	$0,1 \frac{W}{cm^2}$	$0,2 \frac{W}{cm^2}$	$0,4 \frac{W}{cm^2}$
80.1	0,08	0,16	0,32	0,63
80.2	0,10	0,20	0,35	0,79
80.3	0,07	0,16	0,42	0,62
80.4	0,10	0,21	0,40	0,77
80.5	0,11	0,21	0,39	0,79
80.6	0,07	0,19	0,37	0,73
Média	$0,09 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,19 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,38 \pm 0,03 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,72 \pm 0,06 \text{ } ^\circ\text{C/s}$

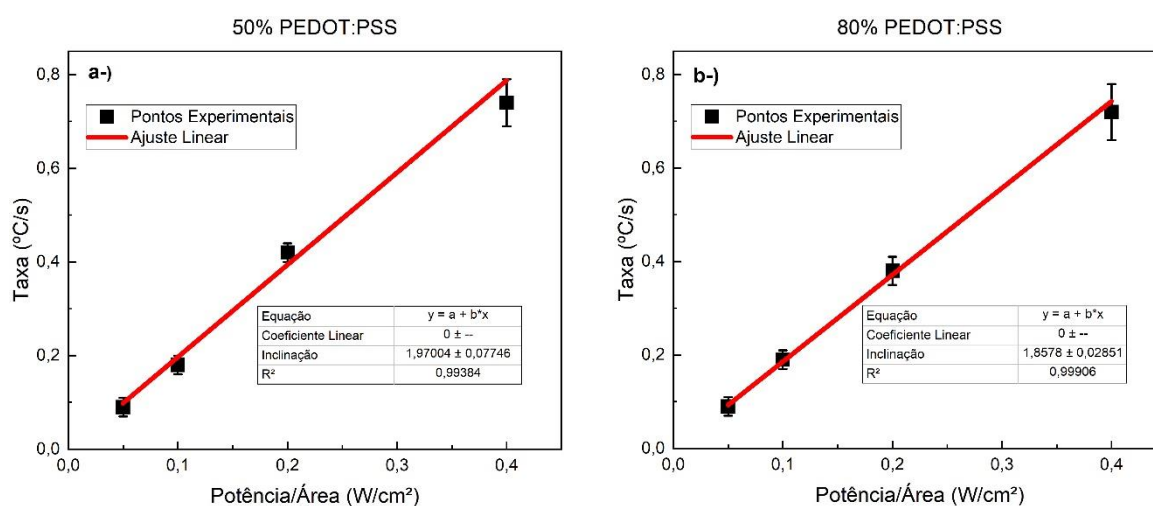


Figura 29 – Taxa de aquecimento em função da potência sobre área. a-) 50% PEDOT:PSS. b-) 80% PEDOT:PSS.

A medida de taxa de aquecimento dos filmes foi realizada de maneira análoga para a termografia de infravermelho, utilizando como o valor de temperatura uma média da temperatura da superfície da amostra, com a taxa de aquecimento sendo calculada pelo coeficiente angular de uma reta ajustada para os 20 segundos iniciais e o erro foi calculado pelo software gráfico. Entretanto, a técnica foi empregada em apenas 1 amostra para cada concentração de polímero condutor e substrato utilizado, o que para um estudo qualitativo é muito pouco, mas é um parâmetro interessante para analisar o efeito da inercia térmica de modo quantitativo quando comparada com

as medidas realizadas pelo termopar. Além disso, pelas medidas de termografia foi possível calcular a taxa de aquecimento para amostras depositadas em substratos de PET nas potências de 0,2 e 0,4 W/cm². Estes resultados estão apresentados na Figura 30, onde é possível verificar que as amostras de 50% polímero condutor, em substratos de PET e vidro, romperam, interrompendo a passagem de corrente elétrica.

Adicionalmente, na Figura 31 foi realizado um ajuste dos resultados por uma função linear com coeficiente linear nulo, onde a potência é diretamente proporcional ao calor irradiado na amostra.

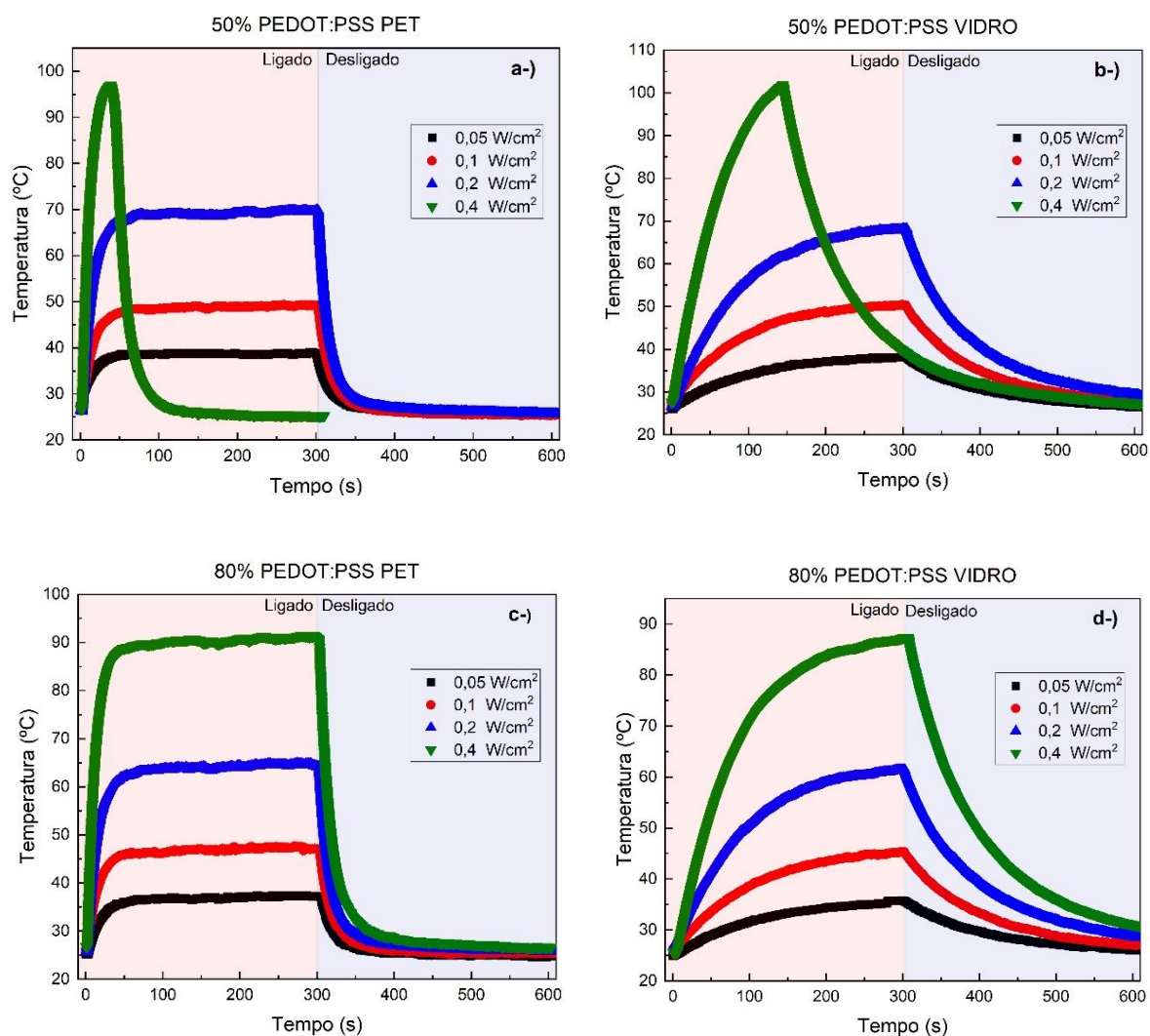


Figura 30 – Curvas de Aquecimento por termografia: a-) 50% PET. b-)50% vidro. c-)80% PET. d-)80% vidro.

Tabela 11- Taxa de Aquecimento em função da potência aplicada realizada por termografia.

Amostra	$0,05 \frac{W}{cm^2}$	$0,1 \frac{W}{cm^2}$	$0,2 \frac{W}{cm^2}$	$0,4 \frac{W}{cm^2}$
50% PET	$0,41 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,91 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$1,85 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$3,45 \pm 0,03 \text{ } ^\circ\text{C/s}$
50% Vidro	$0,12 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,25 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,46 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,99 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$
80% PET	$0,46 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,84 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$1,62 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$2,87 \pm 0,03 \text{ } ^\circ\text{C/s}$
80% Vidro	$0,09 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,19 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,38 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$	$0,81 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C/s}$

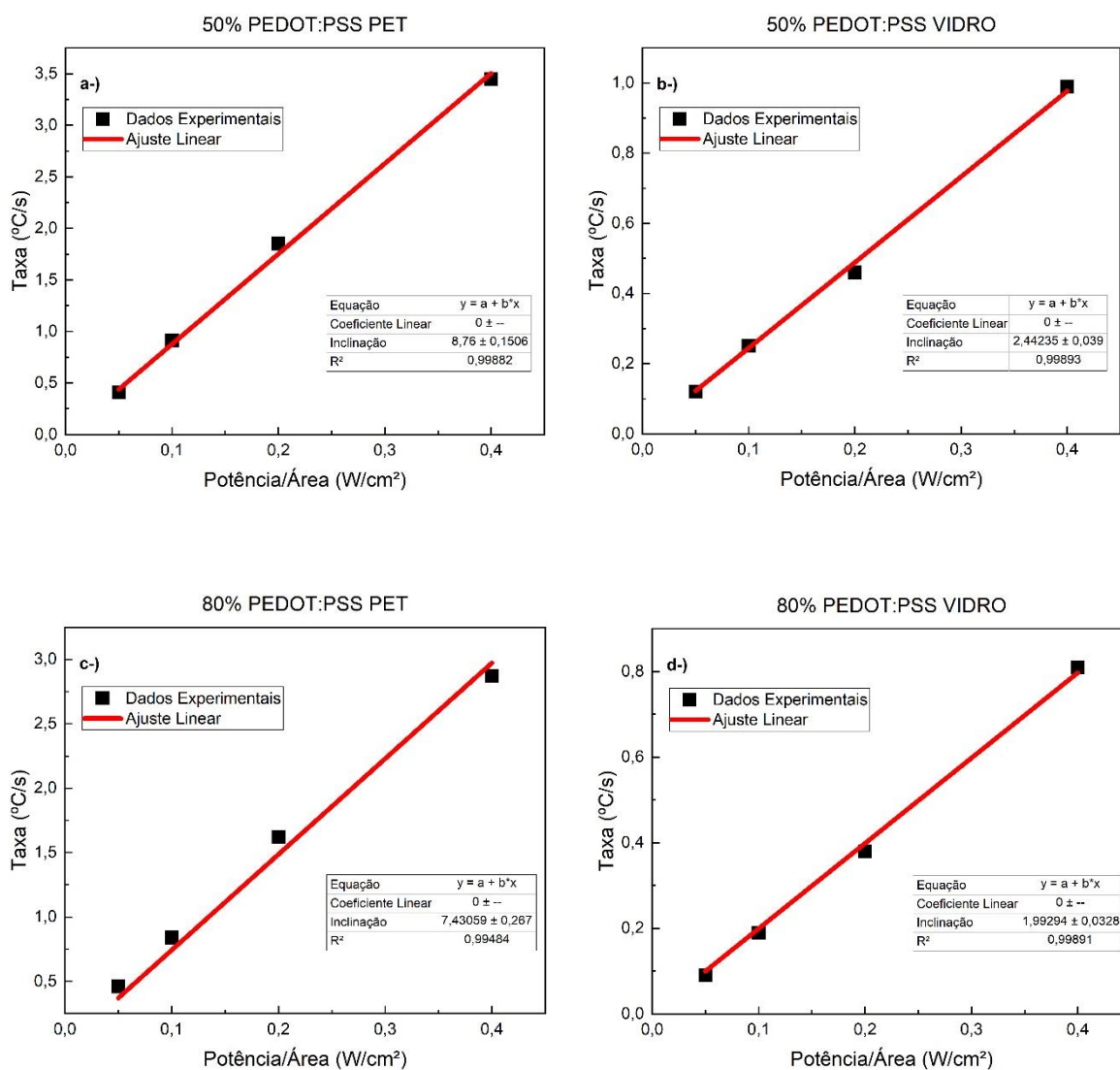


Figura 31 – Taxa de Aquecimento em função da potência, medida realizada por termografia: a-) 50% PET. b-) 50% Vidro. c-) 80% PET. d-) 80% Vidro.

A comparação dos resultados obtidos por termografia e com uso de um termopar estão apresentados na Figura 32, onde a taxa de aquecimento é apresentada como função da potência elétrica. Os dados utilizados nesta comparação, são de $0,1 \text{ W/cm}^2$ nas amostras depositadas em PET e $0,4 \text{ W/cm}^2$ nas amostras depositadas em vidro.

Nesta figura verifica-se que as medidas de termografia apresentam uma temperatura superior, além de uma taxa de aquecimento maior do que as medidas realizadas utilizando um termopar, que é ocasionado pela inercia térmica do mesmo. O comportamento da medida de termografia de infravermelho da amostra com 80% de polímero condutor depositado em vidro na tensão de $0,4 \text{ W/cm}^2$ destoou das demais medidas, se tratando provavelmente de um erro na montagem do sistema.

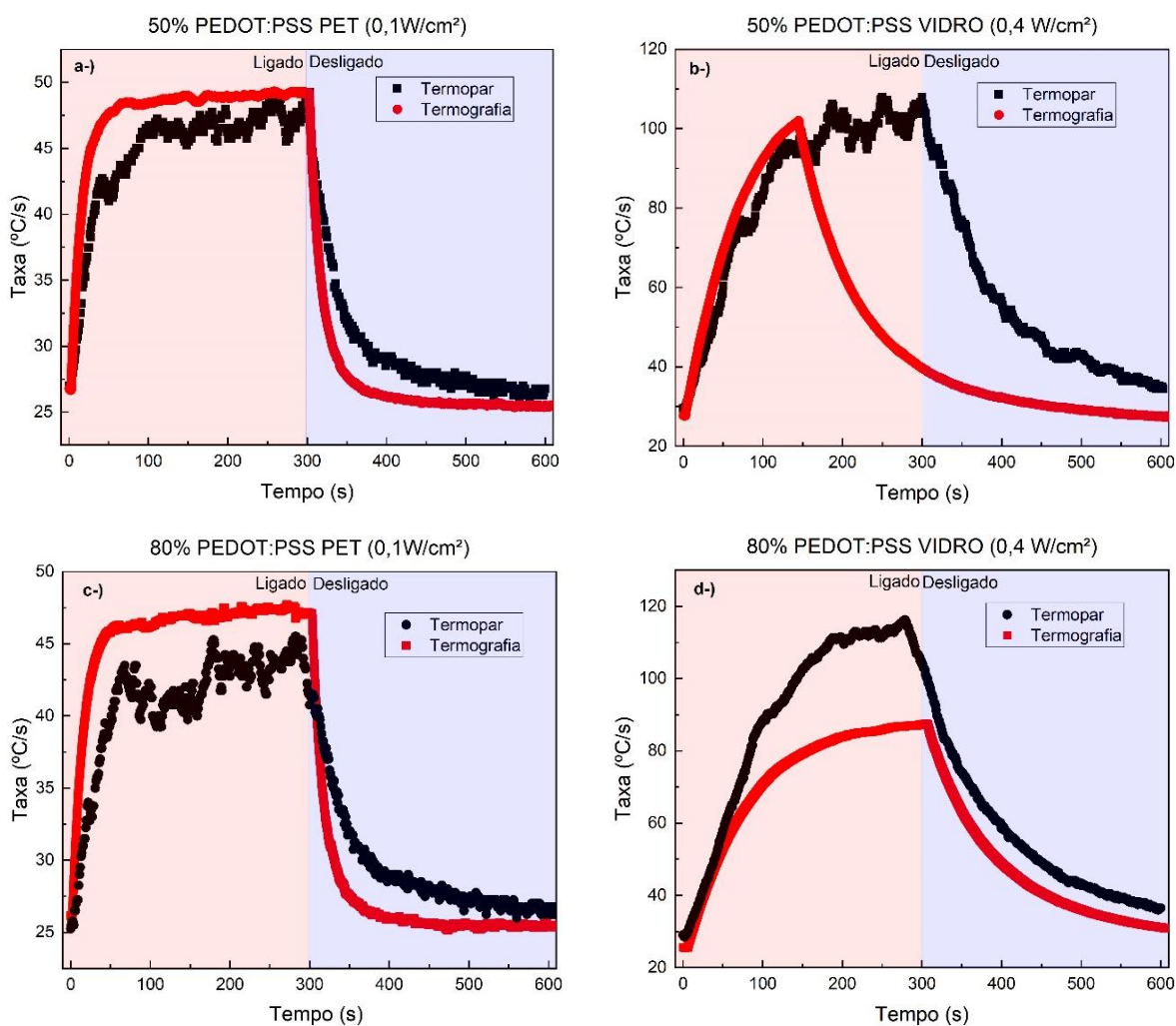


Figura 32 – Comparação taxa de aquecimento termopar e termografia: a-) 50% PET. b-) 50% Vidro. c-) 80% PET. d-) 80% Vidro.

Adicionalmente, as medidas realizadas por termografia permitem a avaliação da uniformidade de aquecimento das amostras. As Figura 33, 34, 35 e 36 apresentam imagens obtidas em diferentes momentos da experimentação (tempo = 0, 10, 20 e 30 segundos), onde a escala de temperatura esta apresentada à direita da imagem. De modo quantitativo, os filmes depositados em substratos de vidro possuem maior uniformidade na radiação térmica do que os filmes depositados em PET e neste lote de amostras, a amostra com concentração de condutor de 80% apresenta a região mais uniforme.

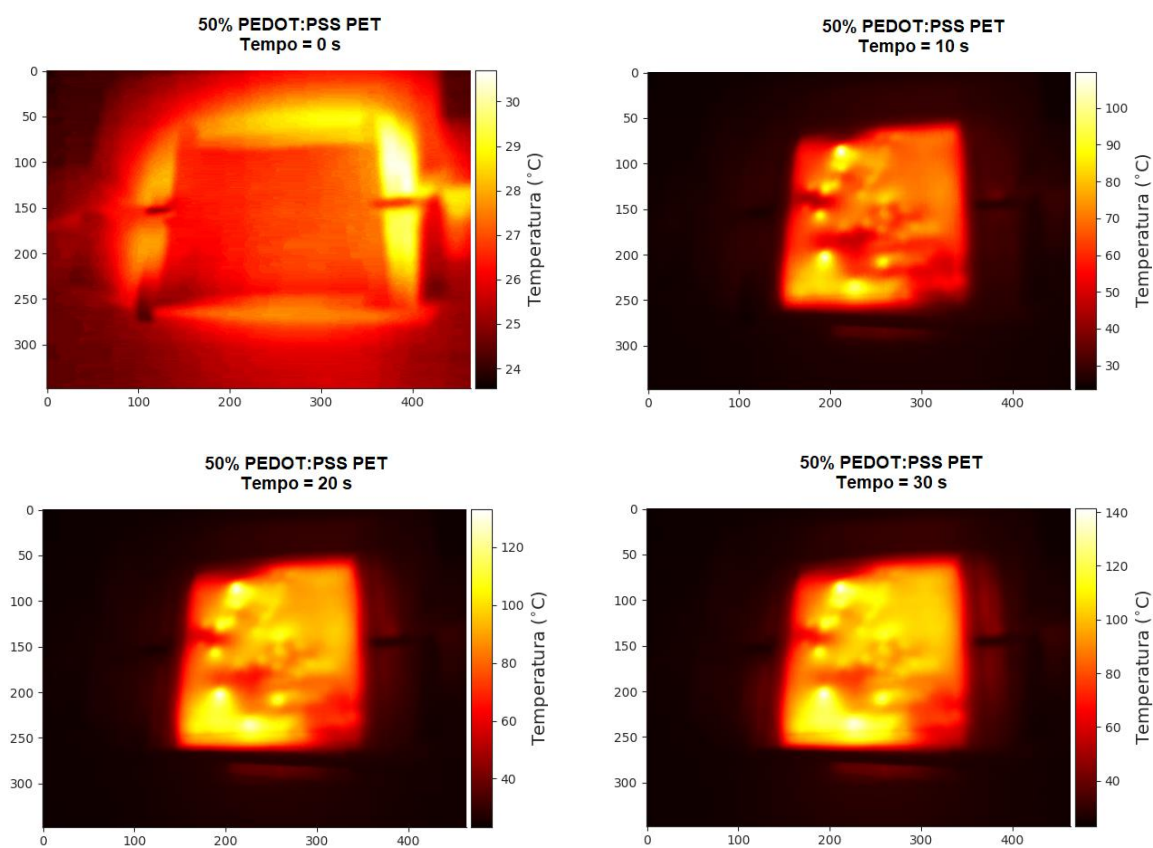


Figura 33 – 50% PEDOT:PSS em substrato de PET.

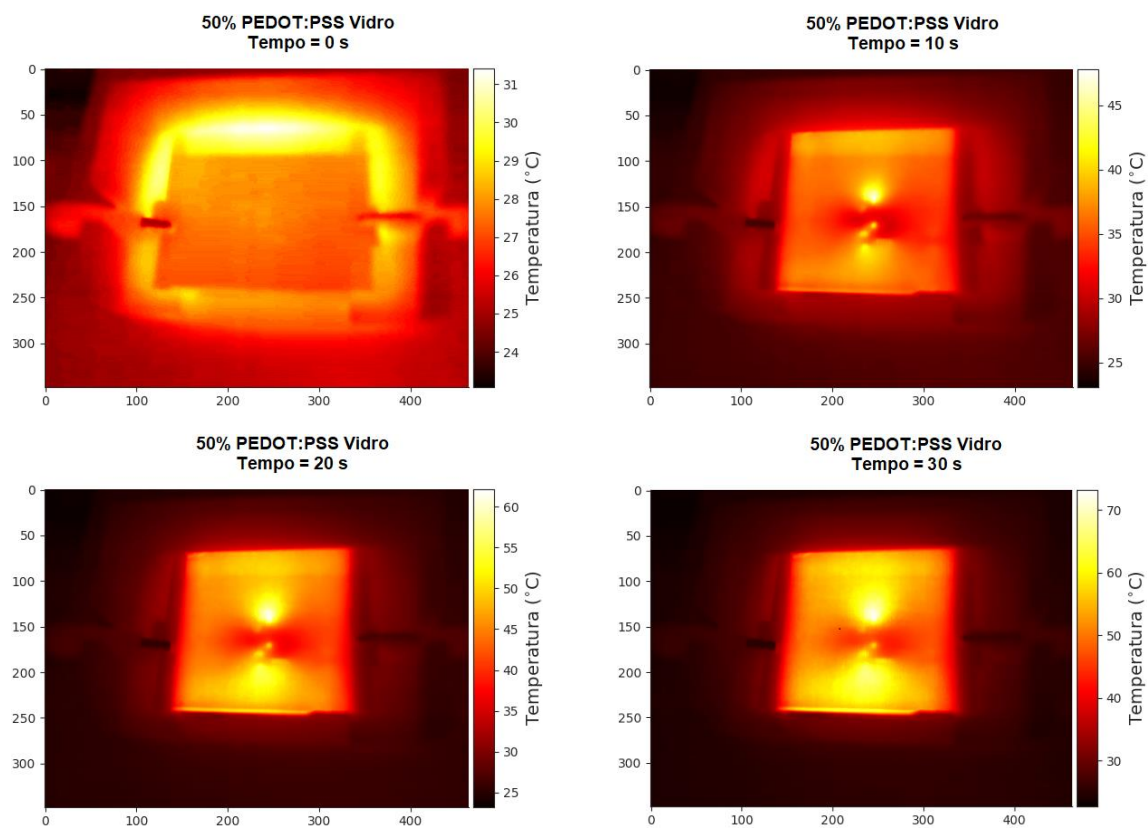


Figura 34 – 50% PEDOT:PSS em substrato de vidro.

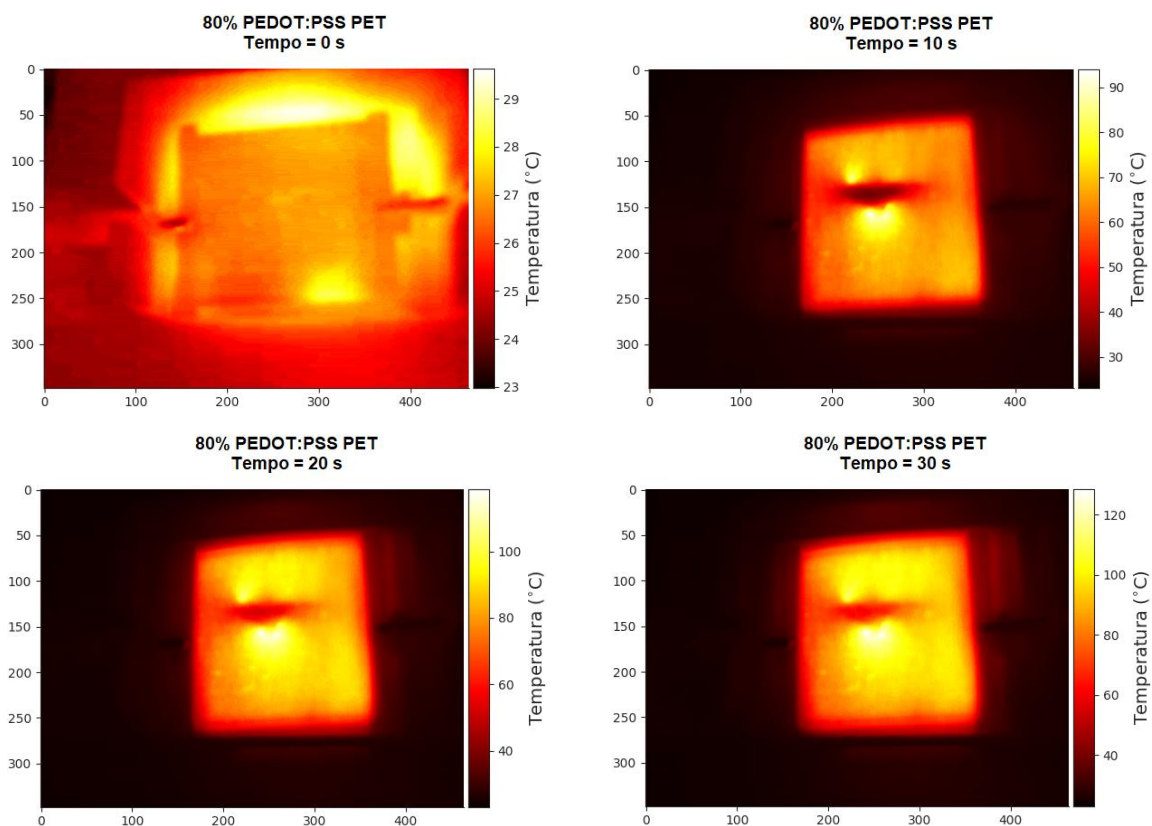


Figura 35 – 80% PEDOT:PSS em substrato de PET.

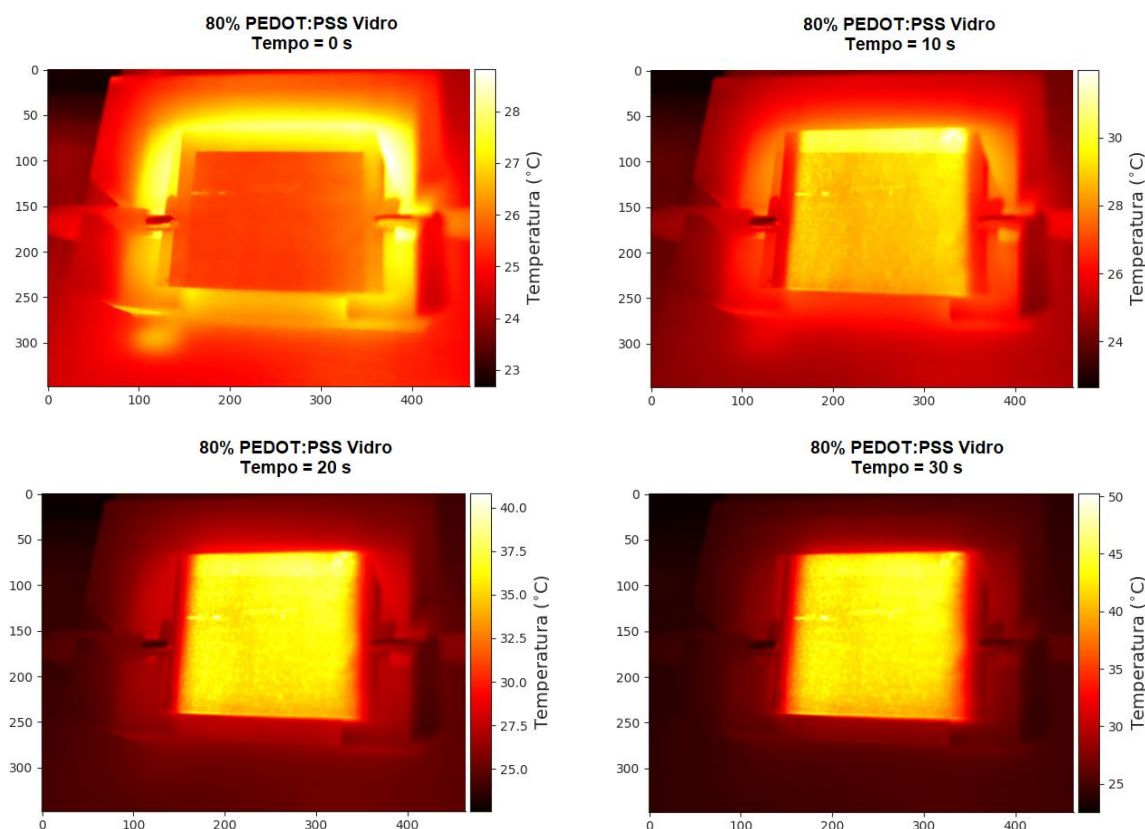


Figura 36 – 80% PEDOT:PSS em substrato de vidro.

A tinta com concentração de polímero condutor de 80%, depositadas em substratos de vidro, foram escolhidos para a deposição em diferentes áreas de tinta (1, 4, 9 e 16 cm²), em substratos da mesma dimensão, de modo a verificar a viabilidade de diferentes áreas e calcular e comparar resultados de taxa de aquecimento, condutividade térmica e capacidade térmica. Os gráficos de taxa de aquecimento estão apresentados na Figura 37, e os respectivos valores de taxa de aquecimento na Tabela 12.

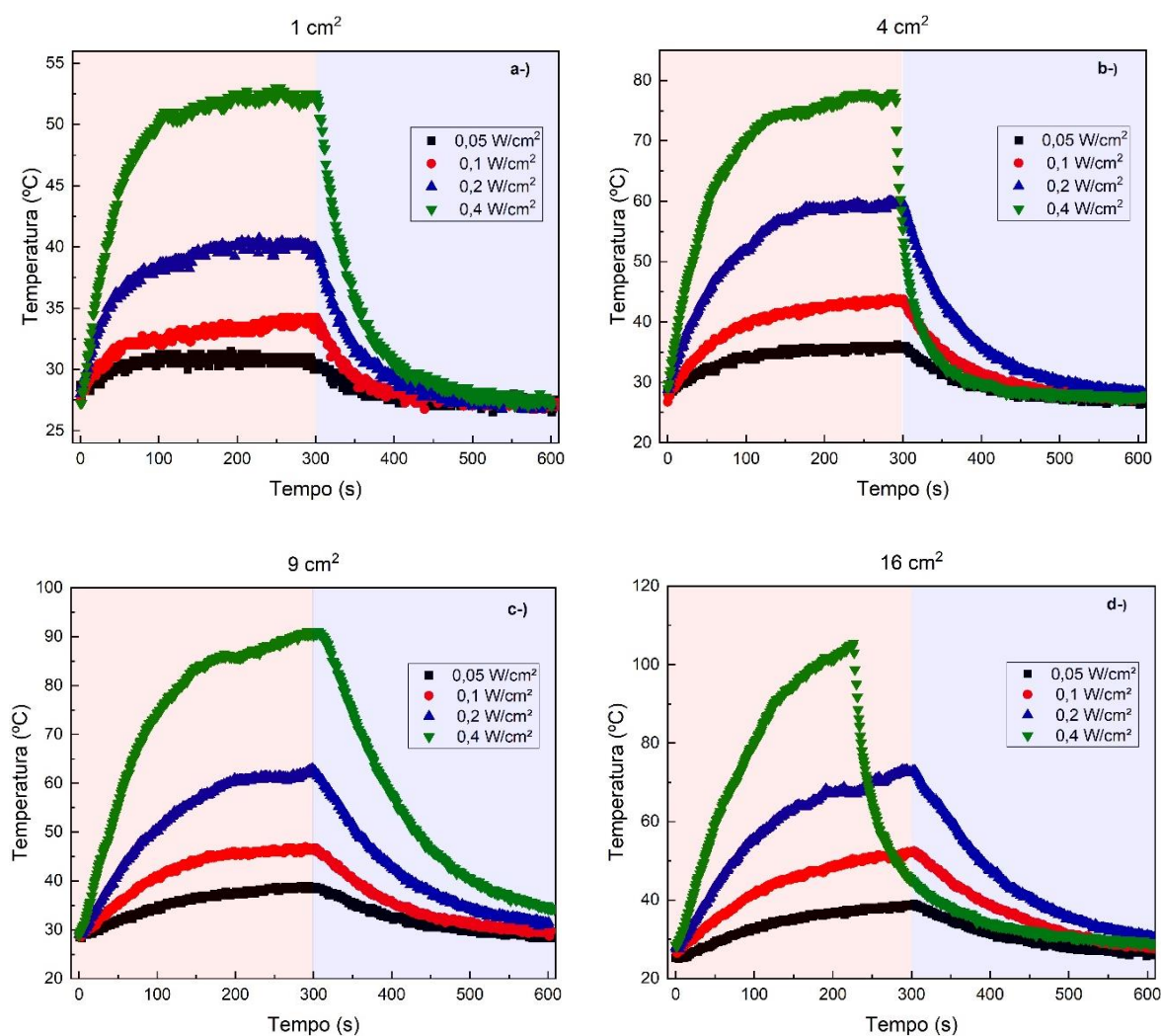


Figura 37 – Taxa de Aquecimento para amostra de 80% PEDOT:PSS em substrato de vidro, em função da área. a-) 1 cm². b-) 4 cm². c-) 9 cm². d-) 16 cm².

Tabela 12 – Taxa de aquecimento para diferentes áreas.

Amostra	0,05 W/cm ²	0,1 W/cm ²	0,2 W/cm ²	0,4 W/cm ²
1 cm ²	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,33 ± 0,01
4 cm ²	0,07 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,55 ± 0,01
9 cm ²	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,55 ± 0,01
16 cm ²	0,08 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,64 ± 0,01

5.5.2 Modelagem Aquecimento

Os dados de Taxa de aquecimento permitem uma modelagem por meio de equações diferenciais, onde é possível determinar a capacidade térmica e a condutividade térmica. Essencialmente, o sistema pode ser descrito:

$$P_{el}dt - K\Delta Tdt = C\Delta T \quad (17.1)$$

Onde P_{el} é a potência elétrica fornecida em determinado intervalo de tempo pela fonte, K é a condutividade térmica, que equivale numericamente ao calor transmitido por unidade de tempo e C a capacidade térmica, uma grandeza física que determina a relação entre quantidade de calor fornecida ao corpo e a variação de temperatura observada, uma propriedade extensiva, definida pela razão do calor em específico pela massa.

A equação (17.1) pode ser simplificada dividindo todos os termos pelo intervalo infinitesimal de tempo (dt), levando a:

$$P_{el} - K\Delta T = C \frac{d}{dt} \Delta T \quad (17.2)$$

resultando em uma equação diferencial ordinária (E.D.O.) de primeira ordem, que possui uma solução exponencial em função de constantes α e β :

$$\Delta T = \alpha(1 - \exp(-\frac{t}{\beta})) \quad (18.1)$$

$$\frac{d}{dt} \Delta T = \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\frac{t}{\beta}) \quad (18.2)$$

onde, substituindo (18.1) e (18.2) em (17.2):

$$P_{el} - K \alpha(1 - \exp(\frac{t}{\beta})) = C \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\frac{t}{\beta}) \quad (19)$$

para um tempo suficientemente grande:

$$P_{el} - K \alpha = 0 \quad (20.1)$$

$$\alpha = \frac{P_{el}}{K} \quad (20.2)$$

substituindo (20.2) na equação (19):

$$P_{el} - P_{el} + P_{el} \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right) = C \frac{P_{el}}{K\beta} \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right) \quad (21)$$

$$P_{el} = -C \frac{P_{el}}{K\beta} \quad (22.1)$$

$$\beta = \frac{C}{K} \quad (22.2)$$

desta maneira, com os parâmetros definidos, a temperatura (equação 18.1) pode ser reescrita como:

$$T = T_0 + \frac{P_{el}}{K} (1 - \exp(-\frac{tK}{C})) \quad (23)$$

Este mesmo resultado dos parâmetros α e β pode ser obtido através da curva de resfriamento, onde não existe potência elétrica aplicada na amostra:

$$-K \Delta T \cdot dt = C \cdot \Delta T \quad (24.1)$$

onde a derivada temporal de ambos os lados da equação leva em:

$$-K\Delta T = C \frac{d}{dt} \Delta T \quad (24.2)$$

Novamente, uma E.D.O:

$$\Delta T = \alpha \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right) \quad (25.1)$$

$$\frac{d}{dt} \Delta T = -\frac{\alpha}{\beta} \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right) \quad (25.2)$$

Substituindo as equações (25.1) e (25.2) em (24.2):

$$K\alpha \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right) = C \frac{\alpha}{\beta} \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right) \quad (26.1)$$

$$K = \frac{C}{\beta} \quad (26.2)$$

$$\beta = \frac{C}{K} \quad (26.3)$$

desta maneira, a temperatura pode ser escrita como:

$$T = T_0 + T_{max} \cdot \exp\left(-\frac{tK}{C}\right) \quad (27.1)$$

$$T = T_0 + \left(\frac{P_{el}}{K} - T_0\right) \exp\left(-\frac{tK}{C}\right) \quad (27.2)$$

A equação 23 foi utilizada para um ajuste exponencial dos dados de aquecimento no software OriginPro, onde foi calculado o valor das constantes α e β , que são determinados a partir da potência elétrica conhecida nas equações 20.2 e 22.2. Os dados de condutividade térmica e capacidade térmica estão apresentados em função da potência elétrica na Figura 38 e em função da área do filme na Figura 39. Os dados apresentam nível muito alto de ruído, principalmente quando a temperatura é mensurada pelo termopar em amostras de PET. Para amostras de mesma área, condutividade térmica e capacidade térmica possuem comportamento que pode ser aproximado por constante em função da potência para este intervalo de temperatura. Já para diferentes áreas, a condutividade térmica decresce exponencialmente em função do aumento da área.

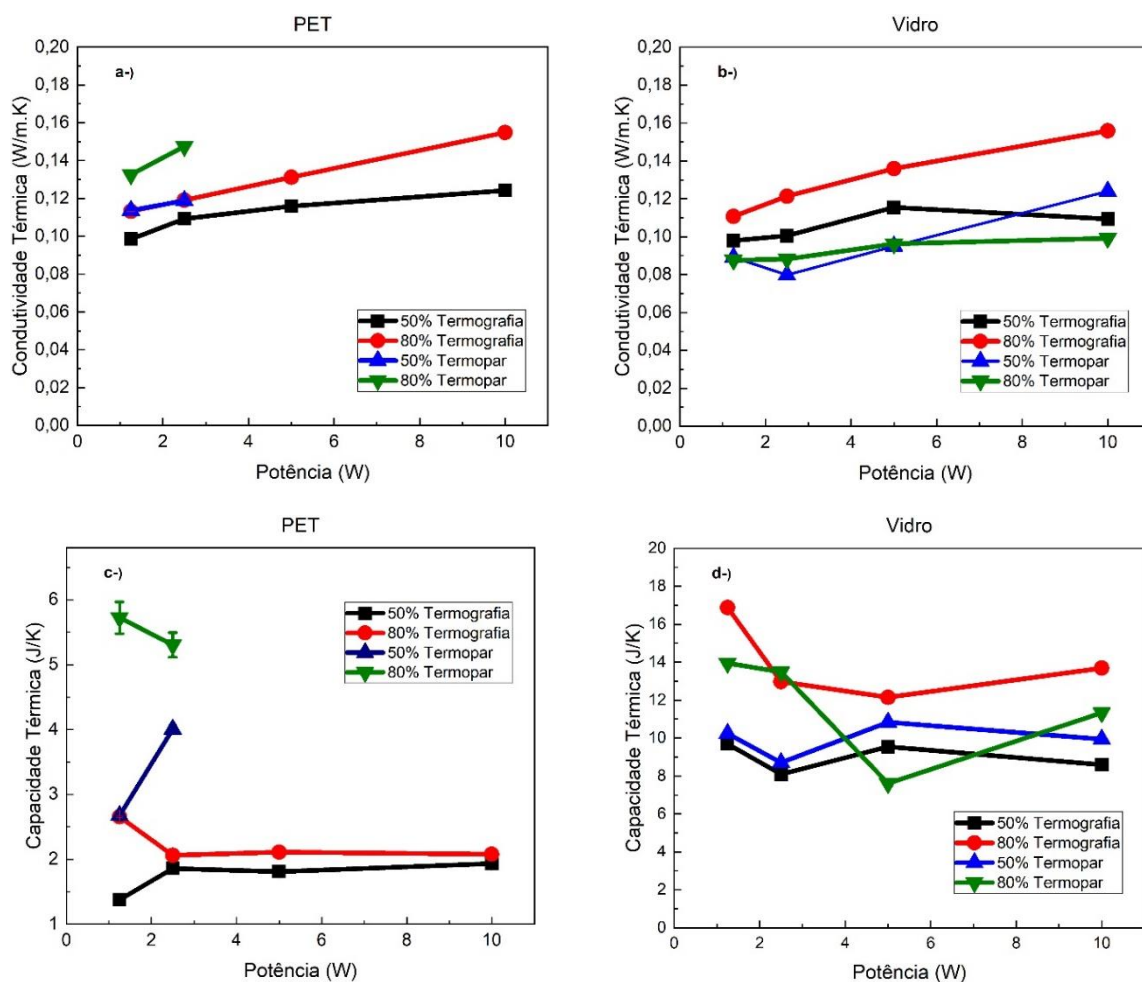


Figura 38 – Condutividade Térmica, amostras depositadas em: a-) PET. b-) Vidro. Capacidade Térmica, amostras depositadas em: c-) PET. d-) Vidro.

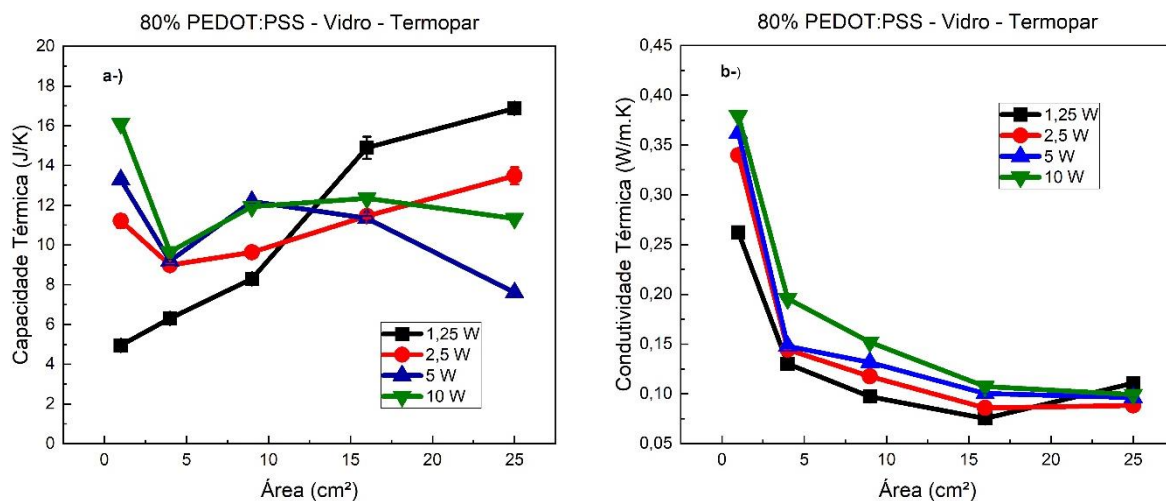


Figura 39 – a-) Capacidade térmica, amostras depositadas em vidro. b-) Condutividade térmica, amostras depositadas em vidro.

O calor específico foi calculado pela razão entre calor específico e massa da amostra, utilizando como referência para um substrato de vidro ($m = 10$ g) e substrato de PET ($m = 1,9$ g). Os dados estão apresentados na Tabela 13, onde os dados encontrados pelo cálculo do trabalho estão cerca de 20% superiores com o encontrado na literatura.

Tabela 13 – Valores téóricos e experimentais do calor específico.

Material	$C_{médio}$ (J/K)	$C_{teórico}$ (J/g.K)	$C_{experimental}$ (J/g.K)
PET	$2,80 \pm 0,04$	$0,84 - 1,26^{49}$	$1,47 \pm 0,02$
Vidro	$11,11 \pm 0,07$	$0,85 - 1,00^{50}$	$1,11 \pm 0,01$

5.5.3 Teste Prático de Desembaçamento em Câmara de Orvalho

As amostras produzidas com a pasta condutora transparente nas concentrações de 50 e 80% de polímero condutor, em substratos de vidro, foram anexadas na câmara de orvalho (seção 4.2.6 Câmara de Orvalho). Como metodologia padrão para embaçar o vidro, foi adicionado 40 ml de água à 50 °C e deixado em repouso por 120 s. Este tempo foi escolhido pois é um tempo suficiente para a temperatura e umidade no interior da câmara estabilizar. Foi gerado um gráfico representativo dessa situação em formato de climograma na Figura 40. É possível verificar que a adição de água neste sistema representa uma situação de alto estresse, uma vez que a temperatura apresenta um aumento de 4 °C e a umidade um aumento percentual de 34% (dados da Figura 40). As medidas foram realizadas em 6 amostras diferentes para cada concentração de material condutor.

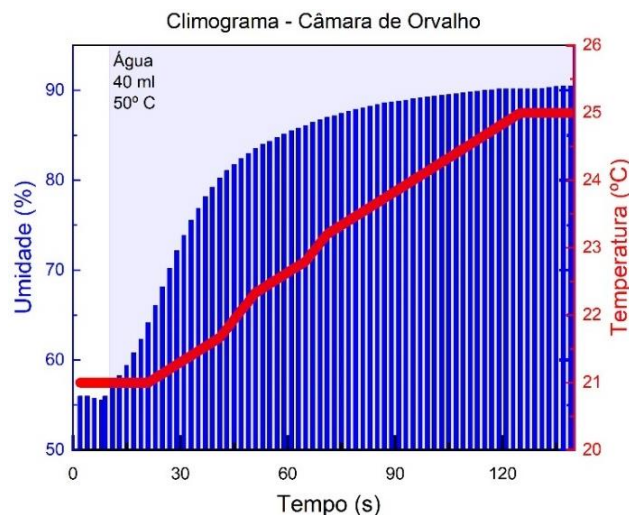


Figura 40 – Exemplo de climograma para câmara de orvalho.

Os tempos de desembaçamento e condições de umidade e temperatura antes e depois da situação de estresse estão apresentados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17, na qual os resultados obtidos permitem uma avaliação quantitativa da tinta serigráfica para o desembaçamento de vidros, onde o valor final é a média aritmética e o erro calculado é o desvio padrão do conjunto. Nestes dados, verificou-se que o tempo de desembaçamento, dentro do erro é muito semelhante para ambas as composições escolhidas, quando os ensaios são realizados para mesma potência. Adicionalmente, na Figura 41 foi realizado um ajuste por um decaimento exponencial na forma de $y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x-x_0}{t_1}\right)$ com um coeficiente de correlação entre o modelo e os dados experimentais superior a 0,96 para ambas as amostras.

Tabela 14 - Tempo de Desembaçamento para amostras de 50% PEDOT:PSS.

Amostra	0,05 $\frac{w}{cm^2}$			0,1 $\frac{w}{cm^2}$		
	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
50.1	160	21 → 25	56 → 90	75	21 → 25	56 → 90
50.2	158	21 → 28	57 → 91	80	21 → 28	66 → 91
50.3	165	22 → 27	48 → 89	81	21 → 25	42 → 88
50.4	155	21 → 25	50 → 90	73	22 → 26	51 → 90
50.5	159	23 → 27	52 → 90	83	21 → 25	53 → 90
50.6	163	22 → 28	61 → 91	82	21 → 27	59 → 90
Média	160 ± 4			79 ± 4		

Tabela 15 - Tempo de Desembaçamento para amostras de 50% PEDOT:PSS.

Amostra	$0,2 \frac{W}{cm^2}$			$0,4 \frac{W}{cm^2}$		
	$0,2 \frac{W}{cm^2}$	Temperatura (°C)	Umidade (%)	$0,4 \frac{W}{cm^2}$	Temperatura (°C)	Umidade (%)
50.1	50	22 → 26	67 → 90	33	21 → 25	56 → 90
50.2	46	25 → 29	44 → 90	29	20 → 27	60 → 91
50.3	46	22 → 24	55 → 89	28	26 → 30	53 → 90
50.4	48	24 → 29	51 → 90	28	21 → 24	49 → 90
50.5	54	21 → 24	56 → 91	35	20 → 24	52 → 91
50.6	51	23 → 27	48 → 89	32	23 → 26	46 → 89
Média	49 ± 3			31 ± 3		

Tabela 16 - Tempo de Desembaçamento para amostras de 80% PEDOT:PSS³².

Amostra	$0,05 \frac{W}{cm^2}$			$0,1 \frac{W}{cm^2}$		
	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
80.1	184	22 → 26	45 → 90	119	23 → 27	44 → 90
80.2	150	23 → 27	50 → 90	115	23 → 28	54 → 90
80.3	165	25 → 29	54 → 90	125	25 → 29	51 → 90
80.4	173	23 → 26	49 → 90	112	23 → 26	50 → 90
80.5	192	22 → 28	59 → 91	130	27 → 30	58 → 90
80.6	160	22 → 25	48 → 90	128	21 → 26	49 → 90
Média	171 ± 16			122 ± 7		

Tabela 17 - Tempo de Desembaçamento para amostras de 80% PEDOT:PSS.

Amostra	$0,2 \frac{W}{cm^2}$			$0,4 \frac{W}{cm^2}$		
	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
80.1	60	22 → 27	47 → 90	31	21 → 26	55 → 90
80.2	50	23 → 29	57 → 90	35	30 → 33	37 → 89
80.3	55	22 → 26	42 → 89	30	25 → 29	51 → 90
80.4	58	21 → 26	51 → 90	36	24 → 29	44 → 90
80.5	62	24 → 28	55 → 90	36	25 → 27	48 → 90
80.6	61	23 → 27	59 → 91	31	21 → 24	53 → 90
Média	58 ± 5			33 ± 3		

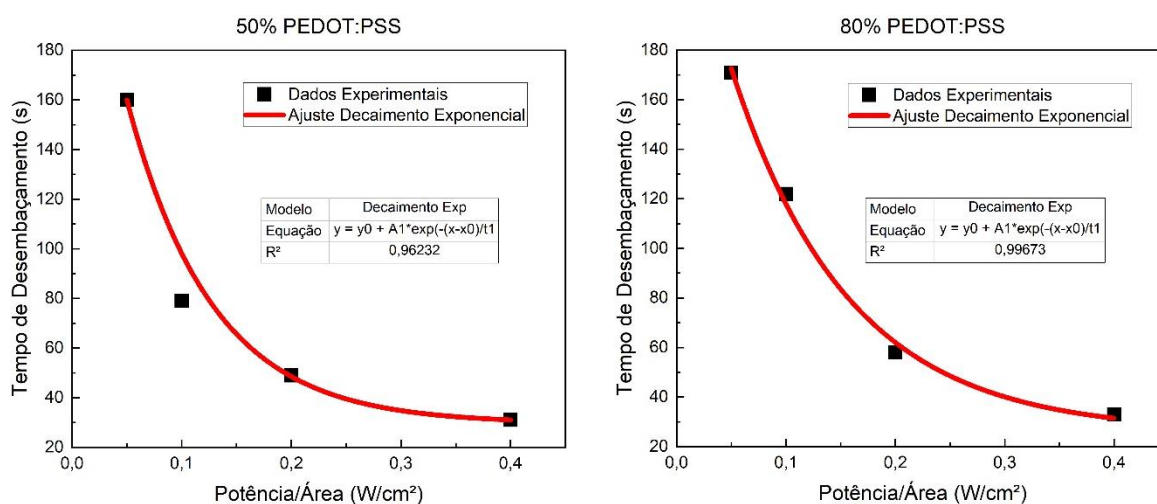


Figura 41 – Gráfico de Tempo de desembaçamento em função da potência/área, ajustado por um decaimento exponencial. a-) Amostra 50%. b-) Amostra 80%.

Os tempos de desembaçamento do desembaçador metálico estão apresentados na Tabela 18. Para os valores de potência 0,05 e 0,1 W/cm² não foi possível desembaçar o substrato. Já para potências maiores, o resultado foi cerca de um tempo 6 vezes superior ao encontrado para a pasta condutora transparente. Estes dados evidenciam que um filme que reveste todo o substrato é mais eficaz que o desenho convencional de desembaçador, com as linhas horizontais.

Tabela 18 – Tempo de Desembaçamento para desembaçador metálico.

Potência (W/cm ²)	Tempo de Desembaçamento (s)
0,05	-
0,1	-
0,2	202
0,4	153

5.5.4 Tempo de Vida e Degradação

O tempo de vida dos filmes produzidos pela pasta condutora transparente foi caracterizado para uma potência de $0,4 \text{ W/cm}^2$, em amostras de substrato de vidro. Os valores de tempo de vida estão apresentados na Tabela 19, onde o valor foi calculado para o tempo em que a amostra atingiu 33% da taxa de aquecimento inicial. Os dados coletados apresentam alto grau de ruído, principalmente em situações em que a temperatura ambiente oscilou de maneira abrupta. A Figura 42 é um exemplo representativo destas medidas. O erro foi calculado pelo software gráfico, para um ajuste de decaimento exponencial para $y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x-x_0}{t_1}\right)$.

As medidas podem ser analisadas de maneira quantitativa, onde para as três faixas de temperaturas analisadas, as amostras de 80% PEDOT:PSS apresentaram tempo de vida superior as de 50% PEDOT:PSS. A metodologia utilizada apresenta alguns problemas, como a inércia térmica do termopar, onde a temperatura na superfície da amostra é superior a temperatura na extremidade do termopar (Figura 32). Adicionalmente, o ponto de maior temperatura não é necessariamente no centro da amostra (Figura 33, 34, 35 e 36), que é a região em contato com o termopar, dificultando as medidas.

Tabela 19 - Tempo de vida para as amostras.

Potência Fornecida ($\frac{W^2}{cm^2}$)	Temperatura (°C)	Tempo de Vida 50% PEDOT:PSS (h)	Tempo de Vida 80% PEDOT:PSS (h)
0,4	100	14 ± 3	24 ± 2
0,4	80	82 ± 1	163 ± 3
0,4	60	1530 ± 30	2600 ± 100

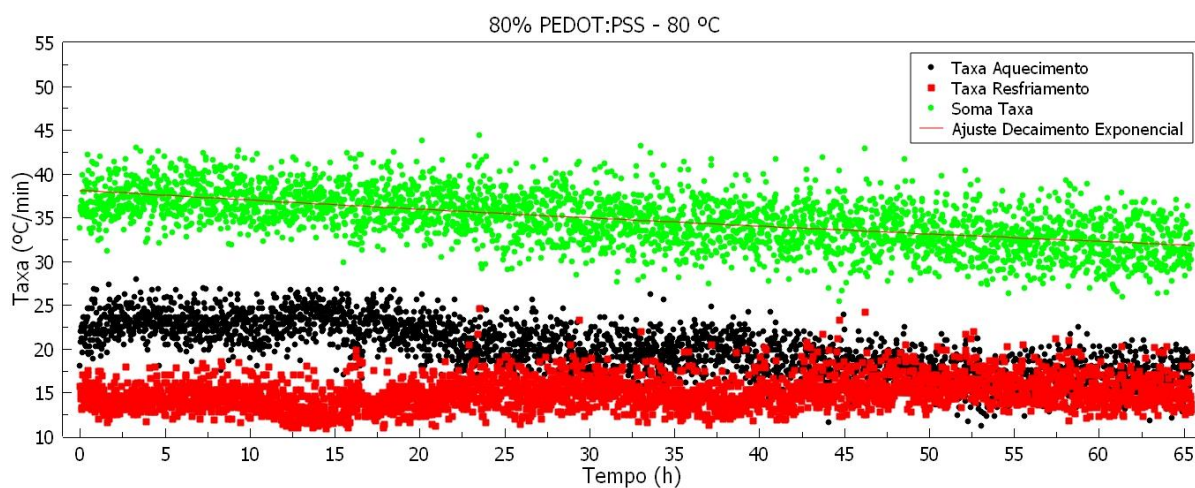


Figura 42 – Curvas de tempo de vida, amostra 80% PEDOT:PSS a 80 °C.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho a tinta caracterizada foi depositada em filmes finos em diferentes concentrações de condutor pela técnica de serigrafia. Os dados de morfologia apresentaram baixa uniformidade, obtendo filmes de alta rugosidade. A caracterização óptica e elétrica revela que condutividade e coeficiente de absorção óptico crescem linearmente com o aumento da concentração de material condutor. A concentração de condutor escolhida, para uma potência aplicada de 10 Watts, foi capaz de desembaçar um substrato de vidro em 33 ± 1 segundos, possui taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ e tempo de vida de 2600 ± 100 h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Analisando estes dados, é possível dizer que a pasta condutora transparente caracterizada se mostra viável para aplicações como resistência desembaçadora, onde é possível controlar resistência de folha e transmitância pela concentração de condutor e espessura dos filmes, de modo a se ajustar para as necessidades da aplicação. Por outro lado, para um salto comercial e industrial neste material, ainda existem desafios a serem superados, como um aumento de uniformidade e tempo de vida. Adicionalmente, os resultados em substratos poliméricos ficaram aquém do necessário para ser viável, necessitando de novas pesquisas e possivelmente mudanças na formulação utilizada.

7 REFERÊNCIAS

- 1 ABINEE. Balança Comercial de Produtos do Setor Elétrico e Eletrônico - Janeiro-Dezembro/2022 - DECON. . 2023. Disponível em: < <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon11.htm> >. Acesso em: 04/03/2023.
- 2 DINO. Brasil investe, em média, 1% do PIB em ciência e tecnologia Valor Econômico, 2022. Acesso em: 17/05/2023.
- 3 WIPO. Global Innovation Index (GII). 2022. Acesso em: 01/06/2023.
- 4 TICON. Sobre nós. Disponível em: < <https://www.ticon.com.br/sobre-nos/> >. Acesso em: 19/08/2022.
- 5 MONTEIRO, A. P. M. et al. ÍNDIO: UMA VISÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE UM METAL ESTRATÉGICO. **Química Nova**, v. 42, 2019.
- 6 EPSTEIN, A. J. et al. **Electromagnetic radiation absorbers and modulators comprising polyaniline**. USA. nº US5563182. 1996.
- 7 FONSECA, C. M. N. P. D. **Desenvolvimento de um Capacitor Eletroquímico Polimérico**. 1997. Tese de Doutorado Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Unicamp, Campinas.
- 8 ALMEIDA, Á. D. M.; JR., C. C. M. F.; LENZ, D. M. Aplicações tecnológicas da Polianilina - Um polímero condutor. **Revista de Química Industrial**, v. 701, 1995.
- 9 HA, J. M. et al. **Polyaniline in the form of an easily dispersible powder and its use in corrosion protection and electrostatic dissipation**. USA. nº US6060116. 2004.
- 10 OLIVATI, C. D. A. **Efeito Fotovoltaico e Fotocondutividade em Dispositivos Poliméricos**. 2000. Dissertação de Mestrado Curso de Pós-Graduação em Engenharia, UFSCar
- 11 GOZZI, G. et al. **Composição de tinta condutora de eletricidade, filmes condutores e uso dos filmes condutores**. Patente INPI: BR 10 2019 026350 4 Data de depósito: 11/12/2019.
- 12 CONTRAN. **RESOLUÇÃO CONTRAN Nº 960, DE 17 DE MAIO DE 2022. 50000.005495/2022-55**. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO: Órgão: Ministério da Infraestrutura/Conselho Nacional de Trânsito. 50000.005495/2022-55 2022.
- 13 SOUZA, A. M. D. S.; VASCONCELOS, S. B. B. D. **PCIFLEX - A Fabricação de Placas de Circuito Impresso Flexível** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte - Campus Natal Zona Norte

- 14 PALLISTER, B. How to use Technology Readiness Levels (TRLs). 2023. Disponível em: < <https://innovolo-group.com/misc/how-to-use-technology-readiness-levels-trl/> >. Acesso em: 18/05/2023.
- 15 TZINIS, I. Technology Readiness Level. 2021. Disponível em: < https://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/technology_readiness_level >. Acesso em: 10/06/2023.
- 16 DOS SANTOS, S. M. et al. Eletrodos Impressos Construídos por Serigrafia Utilizando Negro de Fumo como Material Condutor. **Revista Virtual de Química**, v. 9, 2017.
- 17 FIGUEIREDO, W. S. et al. Automatização De Uma Retificadora Industrial Para Cilindros De Serigrafia. **Augusto Guzzo Revista Acadêmica**, v. 1, p. 156-172, 2015.
- 18 JENSEN, E.; SCHNEIDER, E. L. O processo serigráfico e suas possibilidades criativas na impressão. **Revista Liberato**, v. 16, p. 45-56, 2015.
- 19 SANZ, V. et al. Influência da Serigrafia sobre a Variação de Tonalidade de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, 1999.
- 20 NOBELPRIZE.ORG. The Nobel Prize in Chemistry 2000. Disponível em: < <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/popular-information/> >. Acesso em: 19/10/2022.
- 21 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 16, p. 578, 1977.
- 22 FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, 2000.
- 23 BENVENHO, A. R. V. **Caracterização Elétrica e Óptica de Novos Poli(bifenileno) e utilização do poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno) na Construção de Dispositivos Emissores de Luz com Novas Combinações de Materiais**. 2005. Ciências Exatas, UFPR, Curitiba.
- 24 PIREAUX, J. J.; CAUDANO, R. Experimental picture of the band structure formation in a solid. **American Journal of Physics**, v. 52, p. 822 - 826, 1984.
- 25 COLUCCI, R. **Estudo do transporte misto em transistores eletroquímicos orgânicos de PEDOT:PSS**. 2021. IFSC, USP - São Carlos
- 26 CHIQUITO, A. J.; JR, F. L. Super-redes semicondutoras: Um laboratório de Mecânica Quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v. 26, p. 315-322, 2004.
- 27 MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. **PHYSICAL REVIEW**, v. 120, 1960.

- 28 MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Materials**. Oxford University Press, 1971.
- 29 CARR, O. **Caracterização e Aplicação da Blenda PEDOT:PSS/PVA na Construção de Eletrodos Transparentes e Dispositivos Eletroluminescentes**. 2015. Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista (UNESP)
- 30 SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. Electronic processes in doped semiconductors. **Springer-Verlag**, 1984.
- 31 BROADBENT, S. R.; HAMMERSLEY, J. M. Percolation processes. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 53, n. 3, p. 629–641, 1957.
- 32 COLUCCI, R. **Desenvolvimento de um composto contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes**. 2016. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro.
- 33 COELHO, P. H. D. S. L.; MORALES, A. R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, v. 27, p. 1-13, 2017.
- 34 SIMIELLI, E. R. Edson Roberto Simielli **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 45-49, 1993.
- 35 SUN, K. et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 7, p. 4438–4462, 2015.
- 36 **Heraeus Epurio Clevios™**. Disponível em: < https://www.heraeus.com/en/hep/products_hep/clevios/clevios_prod/clevios_1.html >. Acesso em: 19/10/2022.
- 37 ZHANG, L. M. Cellulosic Associative Thickeners. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 1-10, 2000.
- 38 **Antiespumantes Industriais**. CLARUS Technology., Disponível em: < <https://brclarus.com/divisao/manufatura/linha/antiespumantes/produto/antiespumante-inibidor-de-bolhas> >. Acesso em: 15/11/2022.
- 39 **(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane**, Disponível em: < <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/440167> >. Acesso em: 25/10/2022.
- 40 PERKAMPUZ, H.-H. **UV-VIS Spectroscopy and Its Applications**. Springer: 1992.

- 41 UFRGS. Conceito da lei de Lambert-Beer. Disponível em: <
https://www.ufrgs.br/leo/site_espec/conceito.html>.
- 42 KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. **Molecular Sieves: Science and Technology**. Springer, 2003.
- 43 MARQUES, A. H. F. **Desenvolvimento de Protótipos com Compósitos de GPTMS/PEDOT:PSS (BR 10 2015 024848 2): Antena para RFID e Resistência Desembaçadora de Vidros**. 2018. Dissertação de Mestrado Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro.
- 44 **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11003: Tintas - Determinação da aderência**. Rio de Janeiro. . 2009.
- 45 QUADROS, M. H. **Propriedades Ópticas e Elétricas de Materiais Híbridos de Sílica/Orgânico à base de GPTS:TEOS preparados pelo método sol-gel**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso Física, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro.
- 46 OUYANGA, J. et al. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. **Polymer**, v. 45, p. 8443–8450, 2004.
- 47 COLUCCI, R. et al. On the charge transport mechanism of cross-linked PEDOT:PSS films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 16864–16872, 2019.
- 48 ŁAPKOWSKI, M.; PRON', A. Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — “in situ” conductivity and spectroscopic investigations. **Synthetic Metals**, v. 110, p. 79-83, 2000.
- 49 MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Blucher, 1991.
- 50 WIGGINTON, M. **Glass in Architecture**. Phaidon Press, 2002.