

Formulação e caracterização de pastas condutoras elastoméricas baseadas em solvente sustentável

Bruna Eduarda Garcia Soares (CTI) bruna.soares@cti.gov.br **Antonio C. C. do Amaral (CTI)** acamaral@cti.gov.br e **Fernando Ely (CTI)** fely@cti.gov.br

Resumo

As pastas condutoras são amplamente utilizadas em eletrônica impressa, como em circuitos flexíveis, sensores e dispositivos fotovoltaicos, devido à capacidade de unir condutividade elétrica e processabilidade. Tradicionalmente, essas pastas são formuladas com solventes orgânicos voláteis, que apresentam toxicidade, impactos ambientais e riscos à saúde humana. Uma alternativa ecológica é o Cireno, solvente sustentável e compatível com materiais à base de carbono. Neste estudo, desenvolveu-se uma pasta contendo grafite, negro de fumo e flocos de prata como cargas condutoras, látex como polímero e um surfactante fluorado como agente tensoativo. A deposição no tecido foi realizada por serigrafia. A formulação resultante apresentou excelente condutividade elétrica e boa flexibilidade mecânica. Análises em microscopia eletrônica (MEV) evidenciaram o recobrimento uniforme e aderente, confirmando a viabilidade da aplicação em eletrônicos têxteis.

Palavras-chave: Grafite; negro de fumo; Screen print; solventes verdes.

1. Introdução

As pastas condutoras são amplamente empregadas em eletrônica impressa, como em circuitos flexíveis, sensores e dispositivos fotovoltaicos, favorável por aliarem boa condutividade elétrica à facilidade de processamento. Tradicionalmente, essas formulações utilizam solventes orgânicos voláteis. Contudo, apresentam toxicidade, impactos ambientais e riscos à saúde humana. Nesse contexto, o uso de solventes verdes surge como uma alternativa promissora, pois diminuem a quantidade de resíduos, diminuindo o risco para o meio ambiente e para as pessoas (STINI, 2022).

Uma das alternativas de solventes ecológicos, para pastas condutoras mais segura e ambientalmente responsável, é o Cireno, que é um solvente sustentável, derivado da biomassa contendo celulose, que tem por características ser biodegradáveis e de baixa toxicidade (MENEZES, 2023). Além disso, é compatível com materiais condutores à base de carbono, como grafeno, nanotubos de carbono (CNTs) e negro de fumo (carbon black), que são amplamente utilizados na produção de tecidos eletrônicos devido às suas excelentes propriedades (elétricas, mecânicas, térmicas, ópticas, etc.) (HAZENDONK, ET AL., 2022). Outro benefício significativo do Cireno é sua compatibilidade com técnicas de impressão, como serigrafia, jato de tinta e impressão 3D, que são amplamente empregadas na fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis. (LIU et al., 2023).

No presente estudo, empregou-se a técnica de serigrafia (*screen printing*), reconhecida por seu baixo custo, processo de fabricação simples, além de ser uma abordagem versátil e ambientalmente mais sustentável para a deposição de materiais funcionais sobre diferentes substratos têxteis. As pastas utilizadas nesse processo geralmente apresentam uma formulação composta por: polímero, carga, tensioativo e veículo. (STOPPA ET AL., 2014) O polímero atua como matriz ligante, garantindo adesão e flexibilidade ao filme; a carga condutora é responsável pela condutividade elétrica; o tensioativo controla a molhabilidade, reduz a tensão superficial e favorece a dispersão homogênea das partículas; e o solvente ajusta a viscosidade e a reologia da pasta, permitindo uma deposição uniforme pela serigrafia. O desempenho final do filme impresso depende ainda de parâmetros de processamento, como a malha da tela, a pressão e a velocidade do rodo, bem como das condições de secagem ou cura, que influenciam diretamente a condutividade e a adesão ao substrato.

Neste trabalho apresentamos resultados preliminares do desenvolvimento de formulações de pastas condutoras elastoméricas à base de látex derivado de celulose. Como cargas condutoras, foram empregados pós de grafite, negro de fumo e flocos de prata, enquanto o Cireno foi utilizado como solvente e um surfactante fluorado como agente tensioativo. A pasta resultante exibiu excelente condutividade elétrica combinada a boa flexibilidade mecânica. Análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) evidenciaram um recobrimento uniforme e aderente da formulação sobre o tecido, confirmando sua viabilidade para aplicações em eletrônicos têxteis.

2. Metodologia

2.1 Materiais

Os materiais foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação prévia. Resina Aratex T 2364 (Resicryl), Fluor-surfactante (Novec, 3M), Cireno (99%, Sigma-Aldrich), Grafite (Sigma Aldrich), Negro de fumo (Cabot), Pó de prata (AgNF – flocos de prata doados pela empresa Ticon Tintas Condutoras Ltda.).

2.2 Equipamentos

Ultrassom de ponta (Sonic Omni-Ruptor 4000); Speed mixer (Hauschild SpeedMixer®, DAC 250.3), Perfilômetro (DektakXT - Bruker)

2.3 Preparações de pastas condutoras com Cireno

A pasta condutora para serigrafia foi formulada com 19% p/p de carga, composta pela proporção 3:1:1 de grafite, negro de fumo e flocos de prata, respectivamente. Os componentes sólidos foram inicialmente moídos em moinho de bolas. Em seguida, adicionou-se 75,9% p/p de solvente (Cireno), e a mistura foi homogeneizada em ultrassom de ponta por 30 minutos. Após a sonicação, incorporou-se 0,1% p/p de flúor surfactante, mantendo o processo no ultrassom de ponta por mais 30 minutos. Por fim, adicionou-se 5% de látex (polímero) à solução, a qual foi submetida ao speed mixer a 2000 rpm por 2 minutos, obtendo-se a pasta final.

2.4 Deposições dos filmes das pastas de grafite

Os tecidos comerciais utilizados como substratos para a deposição das tintas condutoras não passaram por tratamento prévio. A aplicação da tinta foi realizada por meio da técnica de serigrafia, utilizando tela SEFAR PA. A escolha da malha foi feita pela viscosidade da tinta nomeada como CG#35, empregou-se uma malha de 90 fios/cm com diâmetro de 48 μm . A

tela foi confeccionada em nylon. Após a deposição das tintas sobre os tecidos, os substratos foram submetidos à secagem em estufa a vácuo a 120 °C por 30 minutos, sendo posteriormente caracterizados.

3. Resultados e discussão

3.1 Condutividades elétrica e propriedades mecânicas do têxtil condutor

Na tabela 1, são apresentadas as espessuras dos filmes, a resistividade, calculada a partir da espessura do filme depositado em vidro multiplicada pela resistência em folha obtida no mesmo substrato. As medições de espessura foram realizadas em substratos de vidro, uma vez que a maleabilidade dos tecidos dificulta a medição utilizando o perfilômetro. A deposição das tintas condutoras em vidro foi realizada pela técnica *doctor blade*. Antes da aplicação, os substratos vítreos passaram por limpeza padrão em duas etapas: lavagem com solução de extran, seguida com um exangue, após isso passou por uma limpeza com isopropanol, sendo posteriormente secos com fluxo de nitrogênio.

Tinta	Espessura (μm)	Resistividade (Ohm.cm)	Condutividade - vidro (S/cm)
CG#35	9,59	$3,99 \times 10^{-2}$	25.06

Tabela 1. Medidas de espessuras, resistividade e condutividade do vidro

A espessura do vidro, é uma espessura consideravelmente moderada, o que ajuda a obter uma condutividade alta e uma resistência baixa. Comparando os resultados (fig. 1a e 1b) em tecidos com os vidros, observamos que em tecido a resistência em folha aumenta consideravelmente, isso acontece devido às características intrínsecas dos substratos têxteis, que favorecem maior resistência elétrica, além disso, comparando os resultados obtidos de tecido em fileira (fig. 3a), com o padrão inteiro, podemos observar que o padrão completo (fig. 2c) tem um aumento considerado na resistência em folha, e isso provavelmente acontece pela geometria da tecla mudar, por exemplo, no quadrante 1, o quadrado é todo preenchido, enquanto no quadrante 2 e 4 o modelo é “espaçado” dificultando provavelmente a passagem de elétron. Após isso, fizemos testes em PET também, para verificar o comportamento da pasta, e podemos analisar (fig. 1b), que teve uma diminuição considerada, porém não mais baixa que em vidro, sendo assim, não demos continuidade com os testes seguintes. Além disso, para os filmes depositados em vidro, obteve-se uma condutividade expressiva, em torno de 25,06 S/cm evidenciando o bom desempenho elétrico da formulação.

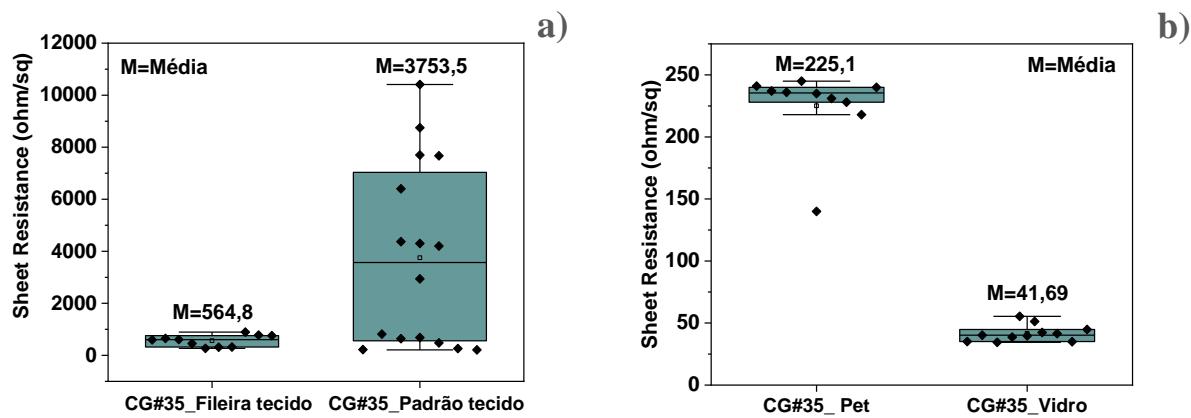


Figura 1. Medidas de resistência elétrica

Na figura 2a apresentada, observa-se que a tinta CG#35 apresenta uma viscosidade baixa. Isso é evidenciado nos filmes depositados (Fig. 2 b e c), nos quais se nota que a tinta extravasa o padrão em algumas regiões do filme. Ocorrendo isso, provavelmente tem uma aderência mais profunda nas fibras do tecido que torna o filme mais fino, tendo um aumento na resistência elétrica. Isso ocorre porque a passagem de elétrons através de uma camada fina é mais dificultada do que através de uma camada espessa, devido à menor área disponível para a passagem da corrente.

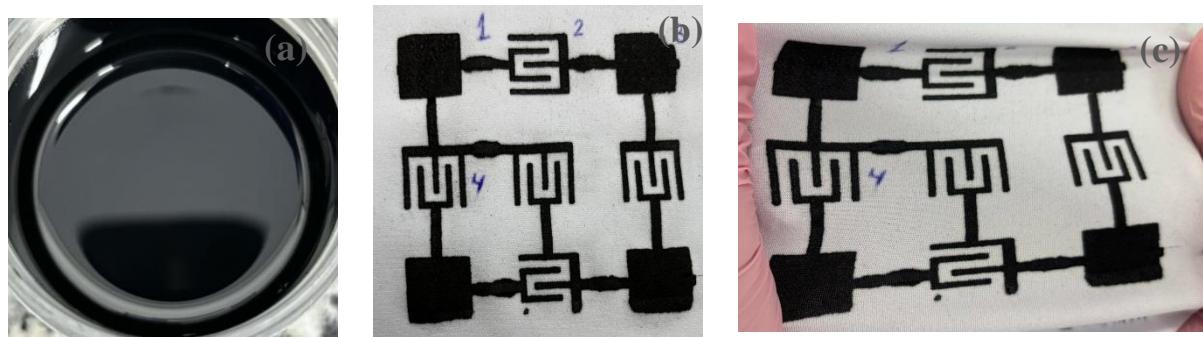


Figura 2. Tinta finalizada (a), Imagens das tintas impressas em um tecido elástico sequencialmente (b) e sendo esticadas (c).

3.2 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise de MEV, foi cortado o tecido em tira, na metade. Após isso, foi depositado uma camada de 7 nm de ouro. A (fig. 3b) é a pasta depositada por cima do tecido, com ela conseguimos ver que a tinta teve um ótimo recobrimento no tecido (por toda a área). Nas (figs. 3 c e d) as imagens são obtidas com uma aproximação de 10 kx e 50kx, respectivamente, nas quais dá para identificar o grafite, o negro de fumo e os flocos de prata. Nas imagens (e, f e g) é possível ver as estruturas dos pós de grafite, negro de fumo e de flocos de prata, respectivamente.

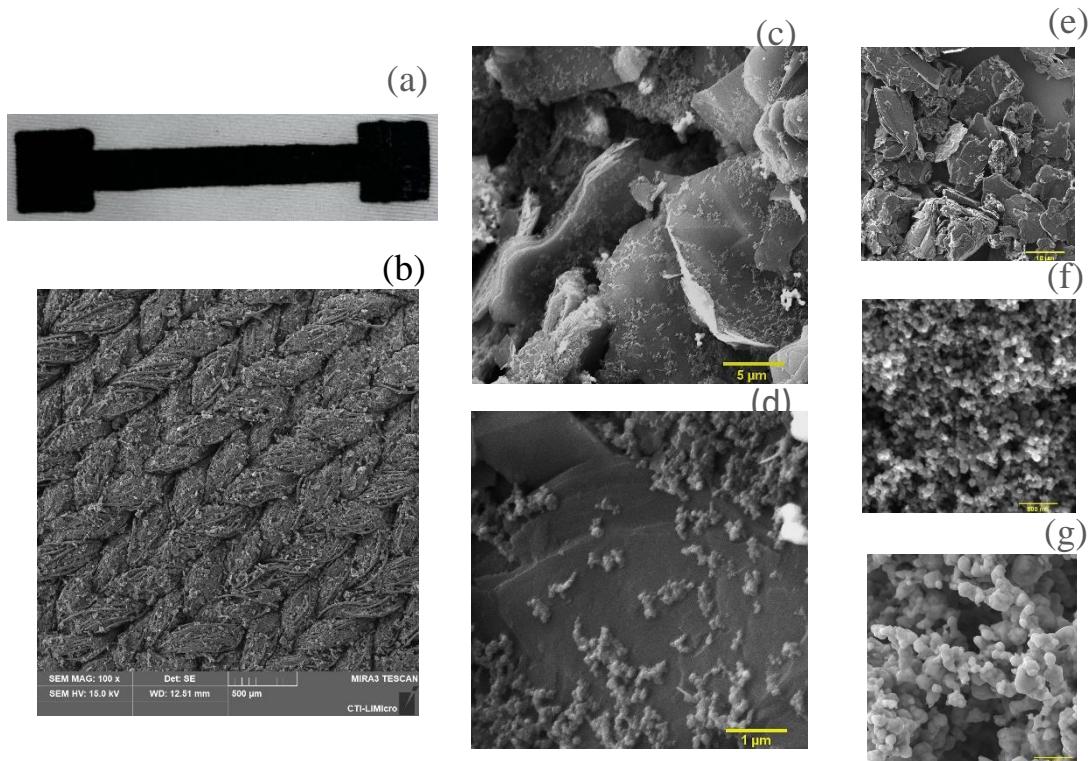


Figura 3. Filme em tira CG#35 para medidas de resistência (a), Tecido com a pasta, analisado a 100x pelo MEV (b) filme com a pasta depositada com magnificação de 10kx e 50kx (c) e (d) análise microscópica do pó de grafite a 5kx (e), de negro de fumo a 100kx (e) e flocos de prata a 50kx (g)

3.3 Ciclos de testes de esticamento-compressão.

Além das medições em 4 pontas, realizou-se também uma análise do filme sob estiramento e compressão. O sistema desenvolvido para essa medição é apresentado na figura 4. Na parte (a), o tecido é fixado por atuadores mecânicos e, em cada extremidade, são posicionadas ponteiras para medir a resistência elétrica. Na parte (b), observa-se o conjunto completo, composto por motor de passos, microcontrolador e circuito de corrente constante. Durante o ensaio, a amostra presa aos atuadores é esticada e comprimida até uma distância definida, enquanto o microcontrolador, por meio de um software, controla o funcionamento do sistema e regista no computador a resistência ôhmica em função do alongamento.

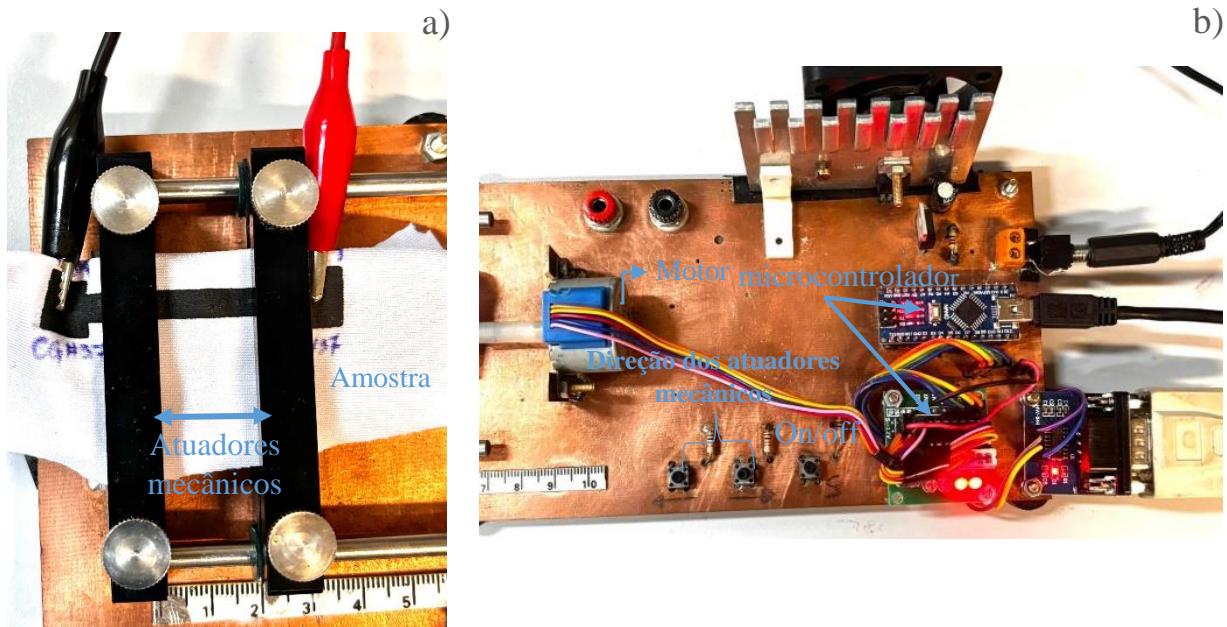


Figura 4. Sistema de medição dinâmica de resistência elétrica

A Figura 5 apresenta resultados preliminares das medidas elétricas dinâmicas para a pasta CG#35 depositada sobre o tecido (spandex). Na Fig. 5a observa-se que a resistência elétrica aumenta progressivamente à medida que o filme é esticado. Esse comportamento ocorre, porque ao acompanhar a deformação do tecido, o filme condutivo sofre rupturas ou afastamento entre trilhas condutivas, resultando no aumento da resistência. Já no gráfico da compressão (Fig. 5b), nota-se o comportamento inverso: conforme o material retorna ao seu estado original, as trilhas condutivas se recompõem, favorecendo novamente a condução elétrica e levando à redução da resistência.

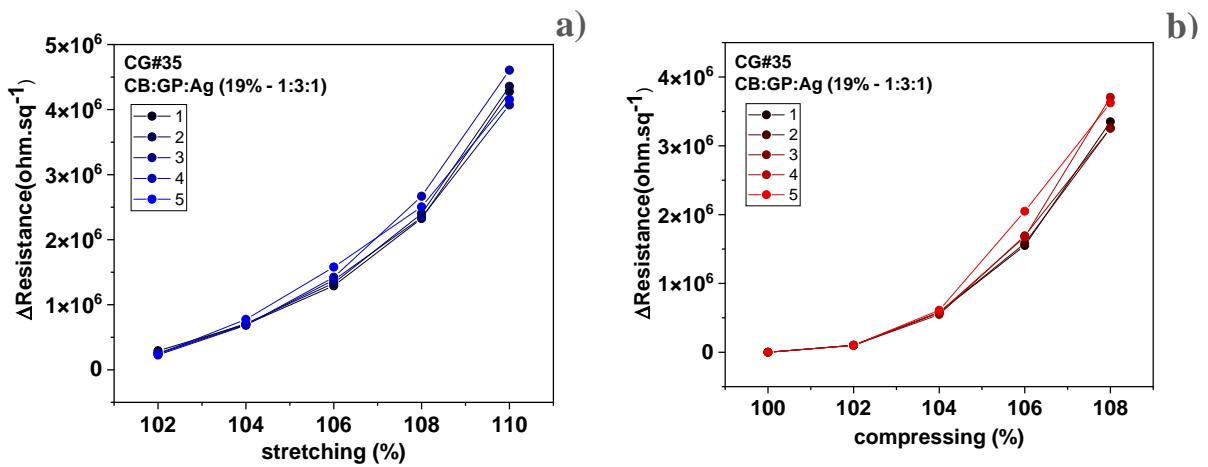


Figura 5. Medidas de resistência elétrica em função do esticamento e da compressão do tecido contendo a tinta CG#35

4. Conclusão

Conclui-se que o desenvolvimento da pasta CG#35, foi baseado em uma formulação menos prejudicial ao meio ambiente, tendo uma ótima dispersão e tendo como objetivo sua aplicação em têxteis eletrônicos. A partir disso, verificamos uma alta resistência em tecido, porém em vidro tem uma resistência baixa, o que mostra que a pasta teve um bom desempenho elétrico, então uma opção seria a verificação de outros tecidos, que possam se adaptar melhor a pasta. Além disso, a pasta tem uma boa aderência e recobrimento nos tecidos, comprovados por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Com base nisso, futuramente pode ser feito testes para a aplicação dessa pasta em sensores ou em um *LED display*.

Referências

- Hazendonk, L et al.** Printed stretchable graphene conductors for wearable technology. *Chemistry of materials*, p. 8031-8042, 2022.
- Liu, Y., et al.** (2023). Advances in eco-friendly solvents for inkjet-printed wearable electronics. *Advanced Functional Materials*, 33(15), 2213456.
- Menezes JR, Thedy MEC, Gularate MM, Azeredo JB.** Avanços Recentes na Aplicação de Solventes Verdes Oriundos de Fontes Naturais em Síntese Orgânica. *Revista virtual de química*. P. 1-24, 2023.
- Stini NA, Gkizis PL, Kokotos CG.** Cyrene: a bio-based novel and sustainable solvent for organic synthesis. *Green Chemistry* 2022; 24:6435–49.
- Stoppa, M e Chiolerio, A.** Wearable electronics and smart textiles: A critical review. *Sensors*, 14(7), 11957–11992.