



**Tiago André da  
Fonseca Mota**

**Desenvolvimento de Tinta Condutora contendo  
Grafeno e Caraterização da mesma como Sensor de  
Proximidade/Toque**



**Tiago André da  
Fonseca Mota**

**Desenvolvimento de Tinta Condutora contendo  
Grafeno e Caraterização da mesma como Sensor de  
Proximidade/Toque**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros, Investigadora Principal do CICECO/Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Engenheiro José Manuel de Jesus Simões, Investigação e Desenvolvimento na empresa RIKOR – Tintas e Vernizes

o júri

**presidente**

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva  
Professor Associado, Universidade de Aveiro

Doutor Gil Alberto Batista Gonçalves  
Investigador, Departamento de Engenharia Mecânica –  
Universidade de Aveiro

Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros  
Equiparada a Investigadora Principal, Universidade de Aveiro

palavras-chave

## **Arduino, Capacitância, Descargas Eletrostáticas (ESD), Grafeno, Interruptores Elétricos, Tinta Condutora**

resumo

A descoberta do grafeno e das suas propriedades, em 2004, vieram abrir um novo mundo de oportunidades a nível tecnológico e industrial.

Sendo considerado um dos melhores condutores térmicos e eléctricos, aliado à sua escala nanométrica, está a chamar a atenção dos mais variados tipos de indústria. Uma delas é a indústria das tintas e revestimentos, que está a aplicar o grafeno em revestimentos térmicos, contra a corrosão e para proteção de descargas eletrostáticas (ESD).

Neste sentido, o objectivo desta dissertação foi o desenvolvimento de uma tinta acrílica condutora, baseada em grafeno para potencial aplicação como interruptor em habitações. O método de funcionamento destes interruptores é semelhante ao dos telemóveis/ecrãs táteis, ou seja, recorre ao uso da capacitância do corpo humano.

Formularam-se três tintas condutoras com diferentes conteúdos de grafeno: uma com 3 % (m/m) e que apresenta uma resistividade superficial ( $R_s$ ) de 9,2 k $\Omega$ ; outra com 5 % (m/m) e  $R_s$  de 810  $\Omega$  e por último, uma com 10 % (m/m) e  $R_s$  de 91  $\Omega$ . A compatibilidade do grafeno com os restantes componentes da tinta foi avaliada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) tendo-se observado uma distribuição homogénea dos diversos componentes na superfície da tinta aplicada, sinal de que indica uma boa dispersão do grafeno na matriz. De forma a registar a capacitância da tinta condutora depois de aplicada (traços condutores), utilizou-se um Arduino Uno e uma rotina que tem por base a biblioteca CapacitiveSense. Realizaram-se também ensaios para estudar a dependência da resistência face às variações de largura e espessura dos traços condutores (segunda a lei de Ohm). Por fim, realizaram-se vários esquemas de pintura para avaliar como esta deverá ser aplicada.

**keywords**

**Arduino, Capacitance, Conductive Paint, Electrical Switches, Eletrostatic Discharge (ESD), Graphene**

**abstract**

The discovery of graphene and its properties, in 2004, opened up a new world of technological and industrial opportunities.

Being one of the best thermal and electrical conductors and given its nanometric scale, it is calling the attention of all types of industries. One of them is the paint and coating industries, which are applying graphene in thermal, corrosion resistant and electrical static discharge resistant (ESD) coatings.

In this way, the main objective of this thesis was the development of an acrylic conductive paint, based on graphene, with the main intention to be used as an electrical switch in households. It works similarly to tactile phones/screens, which means, it uses human body capacitance.

We developed 3 conductive paints with different fractions of graphene: one with 3 % (w/w) with a sheet resistance  $R_s = 9,2 \text{ k}\Omega$ , other with 5 % (w/w) and sheet resistance  $R_s = 810 \Omega$ , and another one with 10 % (w/w) and sheet resistance  $R_s = 91 \Omega$ . Graphene compatibility with the others paint components was evaluated using scanning electronic microscopy (SEM), that showed a homogeneous dispersion of all components over the surface, which is a sign of good graphene dispersion in the matrix. To record the capacitance of the applied conductive paint (conductive traces), we used an Arduino Uno and a script based on the CapacitiveSense library. A few tests were made to verify the resistance dependence to variations in length and thickness in the conductive traces (Ohm second law). In the end, a few painting systems were made to understand how it has to be applied.

---

## Índice

Lista de Figuras .....	III
Lista de Tabelas .....	V
Nomenclatura.....	VII
1. Enquadramento .....	1
2. Introdução Teórica.....	3
2.1 Principais constituintes de uma tinta.....	3
2.1.1 Resinas .....	4
2.1.2 Solventes .....	4
2.1.3 Pigmentos .....	4
2.1.4 Aditivos .....	5
2.2 Classificação de tintas .....	6
2.3 Formulação de tintas .....	7
2.4 Produção e Aplicação.....	7
2.5 Formação do filme .....	8
2.6 Testes.....	8
2.7 Grafeno.....	10
2.7.1 Propriedades e Aplicações.....	11
2.7.2 Metodologia de produção.....	12
2.7.3 Combinação com outros materiais .....	13
2.8 Circuitos Elétricos .....	15
2.8.1 Resistência elétrica.....	15
2.8.2 Capacitância .....	16
2.8.2.1 Cálculo da Capacitância .....	18
2.8.2.2 O modelo do corpo humano .....	19
2.8.2.3 Sensores capacitativos.....	20
3. Materiais e métodos.....	23
3.1 Materiais.....	23
3.2 Métodos Experimentais.....	23
3.2.1 Preparação da tinta .....	23
3.2.2 Caraterização das tintas .....	24
3.2.3 Caraterização dos circuitos.....	25
4. Resultados experimentais e discussão .....	27
4.1 Caracterização das tintas .....	27
4.2 Princípio de funcionamento do esquema de pintura.....	31
4.3 Princípio de funcionamento do sensor .....	32
4.4 Caraterísticas do sensor .....	33

---

4.4.1	Distância de detecção.....	33
4.4.2	Tamanho do sensor.....	34
4.4.3	Forma do sensor .....	36
4.4.4	Largura do traço condutor.....	37
4.4.5	Resistência vs dimensões .....	38
4.5	Proteção contra interferências .....	40
4.5.1	Tinta comum .....	40
4.5.2	Material dielétrico .....	41
4.6	Esquema ativo de proteção contra ESD involuntário.....	44
4.6.1	Sobreposição de duas linhas condutoras separadas com tinta.....	46
4.6.2	Leitura de 2 sinais dispostos de forma paralela (coaxial).....	47
4.7	Influência de outros equipamentos na leitura do sinal .....	48
5.	Conclusões.....	51
6.	Bibliografia.....	53
7.	Anexos.....	57
7.1	Cálculo do Teor de Não-Voláteis.....	57

## Lista de Figuras

Figura 1 – (a) Painel presente na gruta de Altamira com mais de 13000 anos <sup>[9]</sup> e (b) painel de hieróglifos egípcios presente no museu Luxor, Egipto <sup>[12]</sup> .....	3
Figura 2 – Representação esquemática da interação entre os aditivos e os restantes componentes da tinta <sup>[23]</sup> .....	6
Figura 3 – Estrutura de uma folha de grafeno <sup>[30]</sup> .....	10
Figura 4 – Método ilustrativo da técnica de exfoliação mecânica de grafite utilizada por K. Novosolev e A. Geim <sup>[33]</sup> .....	10
Figura 5 – Representação das diferentes estruturas que o grafeno pode apresentar. Adaptado de <sup>[35]</sup> .....	11
Figura 6 – Representação esquemática das possíveis posições das partículas na matriz: a cinzento são partículas individuais, a branco aglomerados isolados de partículas e a preto aglomerados de partículas a formarem uma rede: rede de percolação. Adaptado de <sup>[59]</sup> .....	14
Figura 7 – Representação esquemática de um filme condutor.....	15
Figura 8 – Representação esquemática das interações eletrostáticas: a) estado de repouso dos corpos; b) aproximação dos materiais provoca organização de cargas – criação de campos eletrostáticos; c) toque entre materiais pode provocar troca de cargas – descargas eletrostáticas. Adaptado de <sup>[64]</sup> .....	16
Figura 9 – Representação de acoplamento capacitativo do corpo humano sobre um outro corpo. Adaptado de <sup>[60]</sup> .....	18
Figura 10 – Representação esquemática do modelo de pratos paralelos <sup>[65]</sup> .....	18
Figura 11 – Interações do corpo humano com a Terra, com um corpo e com o infinito. Adaptado de <sup>[60]</sup> .....	19
Figura 12 – Representação esquemática do método de 4 sondas <sup>[72]</sup> .....	24
Figura 13 – Material eletrónico utilizado.....	25
Figura 14 – Suporte utilizado para ajudar a um registo uniforme dos valores de capacitância.....	26
Figura 15 – Esquema utilizado na medição da distância de deteção.....	33
Figura 16 – Amostras com 1cm <sup>2</sup> – a), 25 cm <sup>2</sup> – b) e 100 cm <sup>2</sup> – c) de área pintada de sensor.....	35
Figura 17 – Características das amostras dos diferentes preenchimentos utilizados: a) – 5 riscas finas; b) – risas finas sem fundo; c) – riscas finas com fundo; d) – sem cobertura; e) – tudo coberto; f) – 4 riscas grossas.....	36
Figura 18 – Amostras utilizadas para o registo da variação da espessura do traço condutor: a) – 1 mm; b) – 2 mm e c) – 4 mm.....	37
Figura 19 – Esquema simples do sensor com tinta condutora (esquerda) e esquema com cobrimento da tinta condutora com 2 camadas de tinta vinílica (direita).....	40
Figura 20 – Esquema com tinta de titanato de bário a proteger a zona pretendida.....	41
Figura 21 – Esquemas de utilização da fita <i>Teflon</i> : a) sem cobrimento; b) com 3 camadas; com 10 camadas.....	42
Figura 22 – Utilização, como escudo, de uma amostra de tinta condutora em suporte papel, sobreposta ao traço principal para simular um cabo eléctrico com escudo.....	45
Figura 23 – Esquema de um interruptor com tinta condutora: Zona B – zona a proteger de toques/aproximações involuntárias; Zona A – Zona de (des)activação do dispositivo.....	47

Figura 24 – Esquema de sobreposição de duas linhas condutoras separadas com tinta de membrana elástica. ....	46
Figura 25 – Esquema com apenas um traço condutor à esquerda do traço principal. O verde representa a zona de (des)ativação, o amarelo representa os movimentos que serão detetados na zona a proteger e a vermelho os movimentos que gerarão falsas (des)ativações. ....	48
Figura 26 – Aplicação das tintas condutoras G2, G3 e G4 num substrato de papel. ....	27
Figura 27 – Evolução da estabilidade da tinta durante 28 dias. ....	29
Figura 28 – Imagem SEM das partículas de grafeno.....	29
Figura 29 – Imagens SEM das tintas base, B e C com ampliações x100 e x1000. ....	30
Figura 30 – Imagem SEM de corte transversal de uma amostra de tinta G3. ....	31
Figura 31 – Nestes esquemas de pintura, estão assinalados a verde as zonas sensoras e a vermelho as zonas susceptíveis a interferências, sejam elas por interferência humana ou por interferência de equipamentos de baixa ou elevada diferença de potencial elétrico.....	31
Figura 32 – Síntese do princípio de funcionamento do equipamento <sup>[74]</sup> .....	32
Figura 33 – Resultados da medição da resistência das tintas G2 e G3.....	39
Figura 34 – Representação esquemática dos revestimentos de um cabo elétrico <sup>[77]</sup> .....	44
Figura 35 – Ilustração do corte transversal do esquema preparado: zonas mais escuras representam os traços condutores e as zonas brancas representam as restantes camadas de tintas usadas. ....	47
Figura 36 – Ilustração do <i>cross-talk</i> entre o traço condutor principal e pelo traço escudo que levam à origem de interferências .....	47
Figura 37 – Ilustração do corte transversal do esquema preparado.....	48

---

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resistividade superficial das várias classes de materiais <sup>[60]</sup> .....	16
Tabela 2 – Série Triboelétrica. Tabela adaptada de <sup>[60]</sup> .....	17
Tabela 3 – Formulação tinta base e das tintas condutoras G1, G2, G3 e G4. ....	24
Tabela 4 – Propriedades das tintas base, G2 e G3. Propriedades medidas à temperatura de 22 °C. ....	28



## Nomenclatura

Símbolo	Designação	Unidades
VOC	Compostos orgânicos voláteis	
PMMA	Polimetilmetacrilato	
PS	Poliestireno	
PET	Poli(tereftalato de etileno)	
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)	
% (v/v)	Composição volúmica	
% (m/m)	Composição mássica	
G	Condutividade	S.m <sup>-1</sup>
R <sub>s</sub>	Resistividade superficial	Ω/□
R	Resistência	Ω
V	Diferença de potencial eléctrico	V
I	Corrente eléctrica	A
<b>l</b>	Distância entre traço principal e traço protetor	mm
C	Capacitância	pF

### 1. Enquadramento

O grafeno apesar de ser um material descoberto há relativamente pouco tempo (2004)<sup>[1]</sup>, é já considerado por muitos como o ouro negro do séc. XXI devido às suas propriedades únicas, nomeadamente propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. O grafeno tem sido extensivamente explorado no desenvolvimento de novos materiais funcionais inovadores para diferentes aplicações<sup>[2]-[4]</sup>. Uma das áreas onde as peculiaridades do grafeno têm sido exploradas é a indústria das tintas e revestimentos, com enorme notoriedade no desenvolvimento de revestimentos com maior eficiência energética<sup>[5]</sup>, proteção contra corrosão<sup>[6], [7]</sup>, entre outros.

Neste contexto, esta dissertação tem como principal objetivo a utilização de grafeno para desenvolver uma tinta condutora para potencial aplicação na construção civil e na decoração de habitações, como substituta de interruptores mecânicos, tornando os revestimentos mais interactivos, através da criação de zonas sensitivas ao toque e à proximidade do corpo humano.

Esta dissertação encontra-se organizada em 3 capítulos. O primeiro capítulo (Introdução Teórica) encontra-se subdividido em 3 partes sendo que na primeira parte descreve-se resumidamente os constituintes das tintas, bem como a classificação, caracterização e aplicação das tintas; na segunda parte resume-se as propriedades e as metodologias de obtenção de grafeno, bem como a sua adição a polímeros como forma de preparar novos materiais, e na terceira parte refere-se o funcionamento, algumas propriedades dos circuitos eléctricos, como é o caso da resistência eléctrica, da capacitância, e os sensores capacitivos. No segundo capítulo (Materiais e métodos) apresentam-se os materiais utilizados na preparação da tinta e posterior aplicação, encontrando-se também descritos os métodos de preparação e caracterização da tinta bem como a sua caracterização. No terceiro capítulo (Resultados experimentais) apresenta-se a análise e discussão dos resultados obtidos.

O trabalho realizado nesta dissertação foi desenvolvido na empresa Rikor-Tintas e Vernizes, sediada em Sever do Vouga, distrito de Aveiro, pertencente ao Grupo Lusoverniz. É uma empresa especializada na produção de tintas e vernizes para substratos como madeira, metal, vidro e plástico, servindo como solução para tratamento, proteção e/ou decoração.



### 2. Introdução Teórica

Os primeiros vestígios de utilização de tintas datam da pré-história, quando *os Homo Sapiens* pintavam nas paredes das cavernas os seus feitos. Para tal recorriam a pigmentos naturais, tais como ocre e óxido de magnésio<sup>[8]</sup>. Alguns desses vestígios mantiveram-se intactos até aos dias de hoje, como é o caso da gruta de Altamira<sup>[9]</sup> (Figura 1 (a)) em Espanha.

Posteriormente surgiram os hieróglifos egípcios (Figura 1 (b)) cujas cores se mantêm com bastante intensidade ainda nos dias de hoje sendo o branco, preto, vermelho, amarelo azul e verde as cores mais utilizadas. Ao mesmo tempo, na China era utilizada a tinta para escrita de manuscritos<sup>[10]</sup> enquanto os indígenas as utilizavam para pintar os corpos durante os seus rituais<sup>[11]</sup>.



Figura 1 – (a) Painel presente na gruta de Altamira com mais de 13000 anos<sup>[9]</sup> e (b) painel de hieróglifos egípcios presente no museu Luxor, Egípto<sup>[12]</sup>.

O desenvolvimento da maioria dos pigmentos sintéticos data da pós-Revolução Industrial, onde passaram a ser produzidos de forma sistemática e em grandes quantidades, sobretudo devido ao surgimento de novos métodos de construção civil, nomeadamente a utilização de cimento<sup>[11]</sup>, mas também devido ao desenvolvimento das indústrias petrolíferas e ao aparecimento e desenvolvimento da indústria automóvel.

#### 2.1 Principais constituintes de uma tinta

Para começar esta abordagem é importante reter que a tinta tem duas funções, a primeira é proteger as superfícies contra agentes agressores, como a radiação solar, a chuva e o vento, entre outros. Por outro lado, também tem a função de embelezar as superfícies onde é aplicada.

Neste contexto, quando é necessário proteger ou decorar alguma superfície, essa proteção é normalmente obtida pela utilização de uma tinta ou verniz. De uma maneira geral estes são bastante semelhantes em termos de composição, sendo a principal diferença a quantidade de pigmentos presente em cada um, sendo que o último apresenta pouca ou nenhuma quantidade de pigmentos. O verniz também poderá ser aplicado sobre uma camada de tinta como camada protectora<sup>[13]</sup>.

A composição de uma tinta depende bastante da sua aplicação final. Para tal é necessário conhecer a relevância das variáveis que poderão afetar a tinta antes e depois de

ser aplicada, nomeadamente o estado em que se encontra o substrato, restrições ambientais, métodos de aplicação entre outros<sup>[14]</sup>. Já os componentes básicos de uma tinta podem ser divididos em resinas, solventes, pigmentos e aditivos<sup>[14]</sup>.

### 2.1.1 Resinas

As resinas (ou ligantes) são componentes não voláteis, geralmente com elevada massa molecular, que conferem a maioria das características físico-químicas à tinta, tais como aderência dos pigmentos ao substrato e resistência à formação de bolhas e fendas e outros tipos de abrasão<sup>[8]</sup>. Dada a sua elevada massa molecular é necessário utilizar um solvente que permita manter as propriedades desejadas mas diminuindo a viscosidade do meio.

Geralmente são estruturas poliméricas amorfas e podem ser classificadas como naturais ou sintéticas. As resinas naturais provêm de animais ou plantas como é o caso dos derivados da colofónia (ou rosina)<sup>[15]</sup>, sendo esta a principal resina natural usada na indústria por ser um recurso renovável abundante (obtida maioritariamente a partir da resina do pinheiro)<sup>[15]</sup> e por poder ser facilmente modificada.

As resinas sintéticas são as mais utilizadas pela indústria e são produzidas de duas formas: por reações de poliadição e policondensação ou por polimerização de hidrocarbonetos insaturados originários da pirólise de carvão ou do craqueamento do petróleo<sup>[16]</sup>, das quais se destacam as resinas vinílicas, acrílicas, alquídicas e poliuretano.

### 2.1.2 Solventes

O solvente é tipicamente um líquido volátil logo não fará parte do filme final, depois da secagem, e tem como objetivo ajustar a viscosidade da tinta, bem como controlar a aplicação da mesma<sup>[17]</sup>. Para isso, as partículas sólidas são dispersas no solvente sem ocorrer reação química entre estes.

Além de ajustar a viscosidade, o solvente ou mistura de solventes contribui também para diminuir a incompatibilidade entre os componentes, aumentar o humedecimento dos pigmentos e das cargas, controlar a secagem do filme, a estabilidade de armazenamento e a fluidez da tinta<sup>[14]</sup>.

Apesar de a água ser o solvente mais desejado, são usados outros solventes, por exemplo, solventes aromáticos, álcoois, cetonas, entre outros que serão libertados para o meio ambiente durante o processo de cura (secagem). Para diminuir a libertação de Compostos Orgânicos Voláteis nocivos (*VOC's* do inglês *Volatile Organic Compounds*), têm sido implementadas leis para restringir a utilização de tais solventes e incentivar a substituição destes pela água<sup>[18], [19]</sup>.

### 2.1.3 Pigmentos

Os pigmentos são compostos insolúveis e os principais responsáveis por atribuir a cor desejada através da absorção/reflexão da luz visível e por conferir a textura e a resistência do filme, nomeadamente resistência à corrosão ou à degradação do substrato

pelos raios UV. Estes podem ser classificados como orgânicos (corantes, tonificadores) ou inorgânicos (p. ex.: óxidos, sulfitos, carbonatos).

A morfologia e a composição química dos pigmentos influenciam o brilho final do filme, ou seja a capacidade de refletir a luz<sup>[20]</sup>. Tipicamente, quanto maior a quantidade de pigmentos, menor será o brilho do filme obtido. A escala de brilho é construída tendo por base o índice PVC (concentração de volume de pigmento, em percentagem) que corresponde à razão entre o volume de pigmentos e cargas e o volume total de resina. As denominações e os valores de intervalo desse índice são: brilhante (<20 %), semi-brilhante (30-35 %), acetinada (35-45 %) e mate (45-80 %). Se for um verniz transparente, o seu índice PVC será inferior a 10%<sup>[13]</sup>.

O tamanho, geralmente entre 0,1 e 2,0  $\mu\text{m}$ <sup>[11]</sup> e a polidispersividade dos pigmentos influenciam a opacidade do revestimento e o empacotamento das partículas sólidas respetivamente, sendo que quanto maior o tamanho, maior será a opacidade e quanto maior a polidispersividade, melhor será o empacotamento das partículas.

Apesar da incorporação de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) aumentar consideravelmente o custo da tinta, este é o pigmento mais usado devido ao seu elevado poder de cobertura e elevada capacidade de dispersar a luz<sup>[21]</sup>. Adicionalmente, coloca-se também uma carga que adicione outras propriedades à tinta particularmente para modificar o poder de cobertura, a espessura, proteger a cor, aumentar resistência à abrasão ou simplesmente aumentar o volume da mistura e diminuir o seu preço final, uma vez que as cargas são normalmente materiais inertes e baratos (ex. talco, argila)<sup>[8]</sup>. Estas cargas têm um tamanho médio de 50  $\mu\text{m}$ <sup>[22]</sup>.

Os pigmentos podem apresentar 3 tipos de formas: nodular, acicular e laminar. Estes últimos por terem a tendência para se orientarem no filme, fazem aumentar os percursos de difusão dos promotores de corrosão, proporcionando assim um aumento das propriedades anticorrosivas à pintura e a diminuição da permeabilidade a alguns gases e líquidos<sup>[22]</sup>.

Se as tintas forem aplicadas sem pigmentos formarão uma camada transparente, em algo semelhante aos vernizes.

### 2.1.4 Aditivos

Os aditivos são substâncias utilizadas em pequenas quantidades mas que promovem um efeito significativo na modificação de algumas propriedades da tinta, seja durante a produção, armazenamento ou aplicação, bem como do seu custo e podem ser agrupados com base na sua função principal, como por exemplo<sup>[22]-[24]</sup>:

- Modificadores/ativadores de superfície (p. ex.: agentes de humedecimento/dispersantes, agentes anti-espuma, agentes de controlo de brilho);

- Agentes de nivelamento e de coalescência (p. ex.: agentes de nivelamento e de controlo de fluxo);

- Agentes catalíticos (p. ex.: catalisadores, controladores do tempo de secagem);

- E agentes de efeitos especiais (p. ex.: promotores da formação de filme, controladores de formação de filme, conservantes, espessantes, inibidores de corrosão, estabilizadores de luz).

Contudo, é necessário ter em conta que o uso de um aditivo pode ter efeitos secundários não desejáveis, sendo por vezes necessário adicionar ainda mais aditivos para contrariar tais efeitos. Assim é fundamental ter em conta a estabilidade, interações químicas e a solubilidade destes aditivos para com os restantes componentes da tinta (Figura 2).

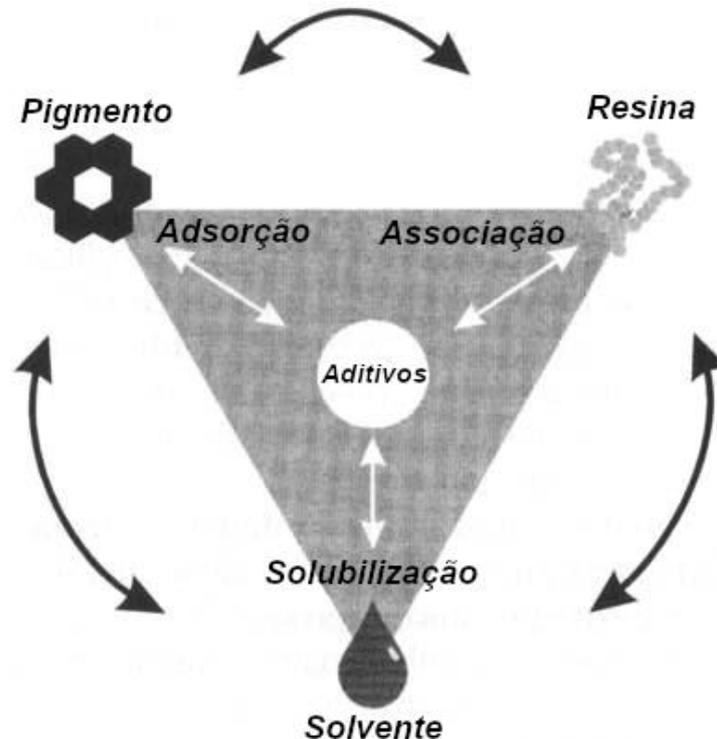


Figura 2 – Representação esquemática da interação entre os aditivos e os restantes componentes da tinta<sup>[23]</sup>.

### 2.2 Classificação de tintas

Existem várias formas de classificação de tintas. A primeira e mais simples é a classificação da tinta com base no tipo de resina principal que se encontra na tinta. Assim destacam-se os óleos de secagem, o látex e os derivados de silicone, bem como as resinas amínicas, alquídicas, vinílicas, acrílicas, epóxi, poliuretanos e poliésteres<sup>[25]</sup>.

Por outro lado, podemos classificar as tintas com base na habilidade técnica necessária para a sua aplicação. Assim elas podem ser: tintas industriais e tintas para venda<sup>[17]</sup>. As tintas industriais apresentam características e formas de aplicação muito específicas e são aplicadas por máquinas/profissionais especializados. Como exemplos temos as tintas para automóveis, tintas marítimas e tintas de impressão. O segundo tipo de tintas é usado no interior e exterior de habitações, e podem ser aplicadas por pessoal com reduzidas habilitações técnicas de aplicação. São tintas que na maior parte das vezes obedecem a propriedades como boa adesão, secagem rápida e durabilidade às intempéries, das quais se destacam as tintas alquídicas, as tintas acrílicas e as tintas epóxi.

Uma outra forma de classificação e talvez a mais utilizada é a classificação segundo a funcionalidade da tinta<sup>[26]</sup>. Como exemplo temos tintas anticorrosivas, tintas antibacterianas, entre outras.

### 2.3 Formulação de tintas

É necessário ter atenção aquando da formulação da tinta pois esta afeta diretamente as propriedades do filme particularmente as suas propriedades mecânicas como a resistência à abrasão, propriedades de barreira, como a permeação de gases e vapor de água (influenciam a resistência à corrosão), propriedades óticas como a cor, o brilho, resistência ao envelhecimento, nomeadamente à degradação causada pela exposição ao meio ambiente (humidade, exposição solar, variações de temperatura,...) e, principalmente, as propriedades de adesão ao substrato<sup>[17]</sup>.

Para tal costuma-se seguir uma metodologia simples<sup>[17]</sup>. Tipicamente começa-se por escolher as resinas e os solventes mais adequados para a situação em questão.

De seguida, é necessário verificar qual é a solubilidade da resina e/ou outros polímeros que sejam usados na tinta. É também necessário saber qual é a miscibilidade entre os possíveis solventes a usar, uma vez que pode ser necessário usar mais do que um solvente. Outro parâmetro que também deve de ser considerado é a temperatura a qual este(s) solvente(s) evapora(m) para se saber qual é o método de secagem mais apropriado.

Depois de se escolher o solvente (ou mistura de solventes), é necessário estimar a quantidade de *VOC's* libertados durante a secagem da tinta, bem como a tensão de superfície (de forma a minimizar o número de imperfeições) e a viscosidade (facilitar a aplicação da tinta).

Posteriormente, é feita uma otimização da mistura obtida através da relação das propriedades referidas anteriormente com o seu custo, de forma a minimizar este último.

Por fim, realizam-se testes experimentais de forma a se conhecer quais as propriedades reais da tinta e, se for necessário, realizar mais alguns ajustes.

### 2.4 Produção e Aplicação

Na indústria de tintas e revestimentos produzem-se essencialmente 4 tipos de produtos<sup>[14]</sup>: os vernizes com ou sem cor, tintas, revestimentos em pó e outros produtos especiais como massas e enchimentos. Esta produção é feita em descontínuo (processo *batch*) com várias operações unitárias que podem ser agrupadas em: preparação da base de moagem (pré-mistura), dispersão contínua, conclusão da formulação e correção/ajustes do produto final.

O método de aplicação de tintas depende de vários fatores como o local/objecto onde vai ser aplicada<sup>[26]</sup>, a temperatura, humidade, preparação da superfície, entre outros. Destes métodos destacam-se a aplicação a pincel, trincha, rolo, espátula, *spray*, atomização eletrostática, mergulho, derrame e centrifugação<sup>[17]</sup>. De notar que cada método usado poderá estar associado ao surgimento de problemas durante e/ou após a aplicação da tinta

como é o caso das marcas deixadas pelos pincéis/rolos e o aparecimento de fissuras e rugosidades causadas por excessiva aplicação de tinta<sup>[26]</sup>.

Primeiro define-se a quantidade de tinta e o equipamento a serem usados e depois prepara-se a superfície (limpeza de partículas presentes na superfície, camadas antigas de tinta, entre outros).

No momento de aplicação é necessário ter em conta o número de camadas de revestimento a aplicar. Se o revestimento for um sistema de multicamadas, começamos por aplicar um primário que prepara a superfície para a aplicação das outras camadas. De seguida, aplicam-se as camadas intermédias que corrigem algum erro de nivelamento na superfície e permitem a ligação entre a camada de primário e a camada de topo. Por último aplica-se uma camada de topo que conferirá proteção a todas as camadas de revestimento, bem como o seu aspeto final<sup>[12]</sup>.

As diferentes formas de aplicação permitem que as tintas sejam usadas numa enorme gama de aplicações nas mais variadas áreas<sup>[27][28]</sup>, nomeadamente: na construção civil; indústria automóvel, aplicação em veículos comerciais (comboios, camiões, aviões ...), aplicações marítimas (barcos, navios, ...), aplicações domésticas (máquinas de lavar loiça e roupa, frigoríficos, ...), embalagens, mobiliário, interior e exterior de edifícios e arte.

### 2.5 Formação do filme

Como o principal objetivo de uma tinta é a formação de uma camada protetora sobre o substrato, é necessário que o solvente evapore ou então que ocorram as reações necessárias para a fixação dos componentes. Este processo tem o nome de cura ou secagem e é orientado pela reologia da tinta e pode acontecer de forma física ou química<sup>[27][25]</sup>.

A primeira metodologia envolve a evaporação do solvente, que começa à superfície, aumentando assim a concentração de polímero nesta zona. O restante solvente que se encontra no interior do filme migrará até à superfície onde também evapora. No entanto o solvente não é completamente evaporado, ficando sempre algum resíduo preso no filme.

A segunda abordagem envolve reações químicas de auto-oxidação de grupos insaturados ou de condensação de grupos funcionais. No método de auto-oxidação, geralmente são usados óleos de secagem (compostos com cadeias de carbono longas com algumas ligações duplas) que oxidam quando entram em contacto com o oxigénio, enquanto pelo método de condensação, os grupos funcionais dos polímeros reagem entre si para formar estruturas tridimensionais com elevadas massas moleculares.

Uma terceira metodologia<sup>[26]</sup> passa pelo uso de resinas sólidas que são fundidas e posteriormente solidificam para formar uma camada protetora sobre o substrato.

### 2.6 Testes

De forma a certificar que o produto final apresenta as propriedades desejadas, é necessário fazer testes/análises antes, durante e após o processo de produção das tintas, dividindo-se, respetivamente em<sup>[26]</sup>: testes de avaliação, testes de controlo da produção e testes de controlo da aplicação.

Os primeiros estão relacionados com a recolha da informação necessária para o desenvolvimento da tinta, nomeadamente relativamente às propriedades necessárias a conferir à tinta, quais as matérias-primas a usar, normas a ter em conta, tipo de aplicação pretendida, entre outras.

Os testes de controlo da produção são efetuados para garantir que a composição da tinta se encontra de acordo com o pretendido, nomeadamente as quantidades de matérias-primas usadas, viscosidade e densidade da tinta, o tamanho das partículas, entre outras.

Os testes de aplicação são feitos, em pequena escala, para garantir que a tinta produzida se encontra dentro das especificações pretendidas. Para tal é necessário aplicar amostras num substrato adequado com uma determinada espessura de filme, para assim se determinar o poder de cobertura, o tempo de secagem do filme e analisar a separação individual dos componentes. Medem-se também algumas propriedades ópticas como o brilho e a cor, propriedades mecânicas como a adesão, dureza, flexibilidade e resistência à abrasão e propriedades químicas como as resistências à água, ao vapor, à corrosão, a líquidos e às condições climatéricas<sup>[29]</sup>. Claro que alguns testes serão mais importantes que outros, dependendo da função final da tinta.

## 2.7 Grafeno

Como referido anteriormente, os aditivos são componentes fundamentais das tintas, uma vez que permitem determinar qual será a sua função/caraterística final dependendo da aplicação pretendida. Atualmente, um aditivo que está a despertar um enorme interesse em I&D de tintas inovadoras é o grafeno, devido às propriedades que este pode conferir aos revestimentos.

O grafeno é um nanomaterial com estrutura aromática de duas dimensões à base de carbono (Figura 3).

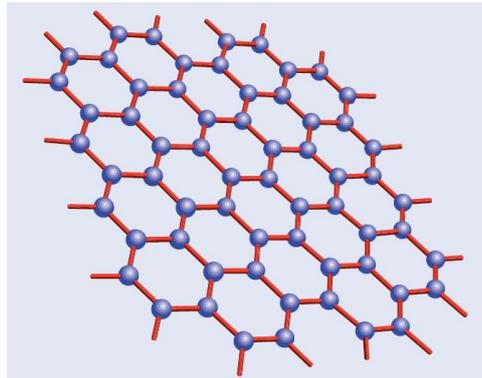


Figura 3 – Estrutura de uma folha de grafeno<sup>[30]</sup>.

Apesar de, em 1947, Philip Wallace ter demonstrado teoricamente a existência de estruturas estáveis de carbono de espessura atômica<sup>[31]</sup>, só em 2004 é que foi verdadeiramente categorizado por Konstantin Novoselov e Andre Geim<sup>[1]</sup> através da exfoliação mecânica de grafite (Figura 4), que lhes garantiu a atribuição do Prémio Nobel da Física em 2010<sup>[32]</sup>.

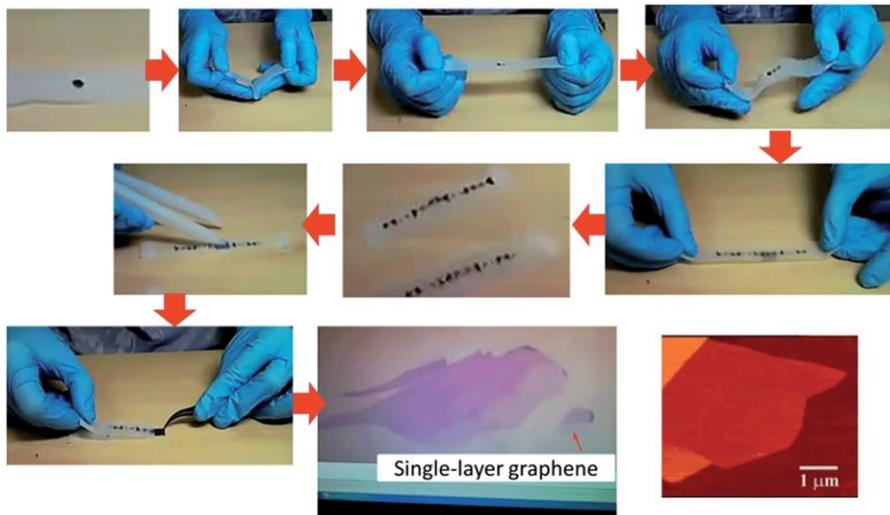


Figura 4 – Método ilustrativo da técnica de exfoliação mecânica de grafite utilizada por K. Novosolev e A. Geim<sup>[33]</sup>

Este material pode ser subdividido em 4 grupos, tendo em conta o número de camadas presentes na sua estrutura<sup>[34]</sup>: monocamada (1 camada), bicamada (2 camadas), poucas camadas (3 a 4 camadas) e multicamadas (5 a 10 camadas), sendo que o número de camadas afeta significativamente as propriedades do grafeno.

O grafeno é a base estrutural de outras estruturas consoante o arranjo/disposição espacial que lhe é conferido <sup>[34]</sup> (Figura 5): uma estrutura esférica zero-dimensional (0D) – fulereno; estrutura cilíndrica unidimensional (1D) – nanotubos e estrutura tridimensional (3D) através da sobreposição de mais de 10 camadas planas de grafeno – grafite.

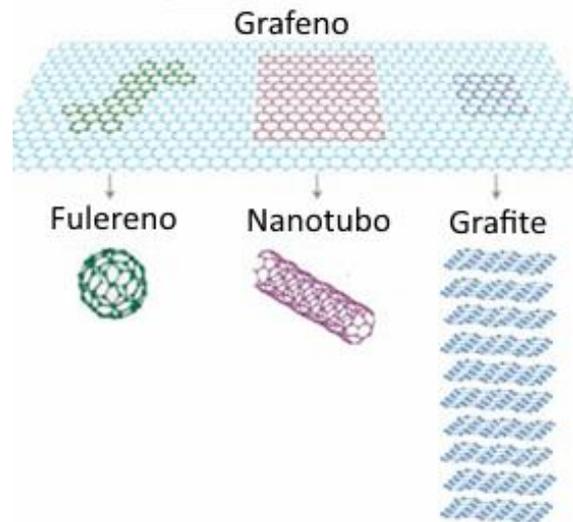


Figura 5 – Representação das diferentes estruturas que o grafeno pode apresentar. Adaptado de <sup>[35]</sup>.

### 2.7.1 Propriedades e Aplicações

São as propriedades intrínsecas do grafeno<sup>[36]</sup> que o tornam um material tão especial e que tem suscitado o interesse dos investigadores. Este apresenta uma estrutura bidimensional e hibridação  $sp^2$  (cada carbono faz 3 ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$  com os 3 carbonos mais próximos) com uma espessura na ordem atómica variável consoante o número de camadas, sendo que quando se produz um filme com uma monocamada, esta apresenta uma transmitância aproximada de 96,3%<sup>[37]</sup>.

É considerado o melhor condutor térmico da atualidade com uma capacidade térmica que pode chegar aos 5000 W/(mK)<sup>[38]</sup>, muito superior à capacidade térmica dos materiais que são atualmente utilizados como alma condutora (secção destinado à condução da corrente eléctrica) nos cabos eléctricos, especificamente cobre e alumínio ( $\approx 400$  W/(mK)). Apresenta também baixa resistência eléctrica à temperatura ambiente<sup>[39]</sup>, mais baixa que a prata e o cobre que eram os materiais com a menor resistência conhecida<sup>[40]</sup>, o que faz com que seja um excelente condutor eléctrico e seja dos materiais mais cobiçados para o desenvolvimento de novas aplicações na área da energia e da electrónica, nomeadamente na produção de ecrãs tácteis ou em outros dispositivos optoelectrónicos<sup>[37]</sup>, tintas condutoras<sup>[41]</sup>, sensores (de luz ou toque) ou como material para o desenvolvimento de baterias para incorporação em células solares<sup>[42]</sup>.

É um material ultraleve (200 vezes mais leve que o aço), com uma área específica de  $2600 \text{ m}^2/\text{g}^{[43]}$  (1g seria suficiente para cobrir um campo de futebol pequeno), com uma densidade semelhante à fibra de carbono, enorme flexibilidade e elasticidade, uma vez que pode enrolar para formar outras estruturas, alongar 10% do seu comprimento normal e dobrar 20% sem danificar a sua estrutura. Ainda assim é mais duro que o aço ou até mesmo o diamante (material que é considerado o mais duro da escala de dureza ou escala de Mohs), com uma tensão de rotura de  $42 \text{ N/m}^{[43]}$ , 100 vezes superior à do aço com a mesma espessura,  $0,40 \text{ N/m}$ , características estas que podem ser exploradas na área da construção civil para o desenvolvimento de novos revestimentos ou de materiais estruturais.

A sua permeabilidade seletiva permite que o grafeno seja também utilizado em membranas ultra finas para a separação de misturas gasosas, por exemplo de hélio e vapor de água (impermeável ao hélio devido ao tamanho da partícula). O grafeno é também biocompatível e biocida, características que têm suscitado interesse na área da saúde<sup>[44]</sup>.

Uma propriedade que ainda se encontra em investigação é a sua capacidade de auto-regeneração<sup>[45]</sup>.

### 2.7.2 Metodologia de produção

Apesar de possuir diversas qualidades, como enumerado acima, o grafeno tem como principal limitação a sua obtenção com elevada qualidade e a baixo custo. O grafeno pode ser obtido por métodos físicos (exfoliação mecânica) ou químicos (exfoliação em solução, deposição química a partir da fase de vapor (*CVD* do inglês *Chemical Vapour Deposition*) e deposição de carbono no estado sólido), sendo que cada técnica produz grafeno com propriedades e em quantidades diferentes<sup>[46]</sup>.

A principal forma de obtenção de grafeno é a deposição química na fase gasosa, em que o carbono proveniente de fontes de carbono gasosas (metano, etileno,...) é depositado numa superfície metálica de níquel ou cobre a uma temperatura entre  $800\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , é arrefecido e posteriormente a superfície metálica é separada das camadas de grafeno através da dissolução dessa mesma superfície. Este é o método que permite obter o grafeno com maior qualidade e maiores dimensões, no entanto é o método mais dispendioso sobretudo devido aos custos energéticos necessários para se trabalhar na gama de temperaturas referidas ( $800\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[47]</sup> e pela inutilização da superfície metálica utilizada.

Outro método popular para obtenção de grafeno é a exfoliação física de grafite utilizando fita adesiva, que remove pequenas camadas de grafeno. Apesar de ser um processo barato e prático para uso a nível laboratorial, é pouco rentável a nível industrial e muito moroso<sup>[1][47]</sup>.

Os outros métodos não são tão utilizados uma vez que originam grafeno com alguns defeitos, como o é o caso da exfoliação em solução, que numa das etapas produz óxido de grafeno que possui propriedades inferiores às do grafeno, nomeadamente a condutividade<sup>[48]</sup>.

### 2.7.3 Combinação com outros materiais

Até ao momento, o uso de grafeno está essencialmente associado à sua adição a outros materiais, sendo estes maioritariamente matrizes poliméricas<sup>[49][50]</sup>, dada a dificuldade em isolar e utilizar exclusivamente folhas de grafeno de dimensões consideráveis. As matrizes mais reportadas são PMMA (Polimetilmetacrilato)<sup>[51][52][53]</sup>, Epóxi<sup>[54]</sup>, PS (Poliestireno)<sup>[49][55]</sup>, PET (Poli(tereftalato de etileno))<sup>[56]</sup> e PVDF (Poli(fluoreto de vinilideno))<sup>[57]</sup> devido à elevada afinidade que apresentam com o grafeno e à facilidade de processamento e manuseamento. As concentrações de grafeno adicionado às matrizes poliméricas referidas anteriormente variam entre 0,02% (v/v) e 10% (m/m) e os valores de condutividade oscilam entre  $10^{-5}$  e os  $10^{-1}$  S.m<sup>-1</sup>, chegando em alguns casos, a atingir valores na ordem dos  $10^3$  S.m<sup>-1</sup>.

Contudo, é necessário ter em conta alguns fatores que podem condicionar as propriedades do grafeno (principalmente a elétrica)<sup>[49][53]</sup> tais como a fraca dispersão do grafeno na matriz, uma vez que afeta de forma negativa as interações entre as folhas de grafeno (forças Van der Waals), a forma de adição do grafeno à matriz polimérica (polimerização *in situ* da matriz, mistura de solventes e fusão), a área de superfície das partículas utilizadas e a concentração de grafeno utilizado.

Relativamente à metodologia de adição de grafeno na matriz, o método que produz compósitos com maior condutividade elétrica são os formados por mistura de solventes ou polimerização *in situ*<sup>[49]</sup>, uma vez que permitem um melhor controlo da dispersão do grafeno, recorrendo para tal à utilização de solventes tais como dimetilformamida<sup>[58]</sup> (DMF), tolueno<sup>[55]</sup>, butanol<sup>[54]</sup>, entre outros. No entanto, estes solventes são geralmente tóxicos/nocivos e representam um perigo para o ambiente.

Outras formas de aumentar a condutividade elétrica<sup>[59]</sup> passam por aumentar da concentração de grafeno e a área superficial das partículas, uma vez que a condução nas partículas à escala nanométrica ocorre essencialmente por efeito túnel, dado que essas partículas estão envoltas em polímero, e não estão em contacto direto umas com as outras. Este efeito túnel é caracterizado pela passagem dos electrões de partícula em partícula através do material isolante (resistividade superficial geralmente superior a  $10^{14}$   $\Omega/\square$ <sup>[60]</sup>), neste caso, polimérico, quando a distância entre elas é, geralmente, inferior ao seu comprimento. Este efeito só começa a ser visível quando a concentração atinge o chamado limite de percolação<sup>[52]</sup> (*percolation threshold*), que corresponde ao valor de fração volumétrica que, quando ultrapassado, provoca um aumento significativo da condutividade do compósito, provocado pela formação de uma rede condutora tridimensional do grafeno na matriz polimérica: rede de percolação (Figura 6).



Figura 6 – Representação esquemática das possíveis posições das partículas na matriz: a cinza são partículas individuais, a branco aglomerados isolados de partículas e a preto aglomerados de partículas a formarem uma rede: rede de percolação. Adaptado de <sup>[59]</sup>.

## 2.8 Circuitos Eléctricos

Com o desenvolvimento tecnológico dos últimos anos estamos cada vez mais conectados, sejam conexões entre seres humanos ou entre seres humanos e máquinas/equipamentos. E nem nos apercebemos que há um fator que é comum aos dois: a electricidade. Esta pode-se manifestar de variadas formas, sendo as mais conhecidas e importantes a corrente eléctrica e a electricidade estática.

### 2.8.1 Resistência eléctrica

Qualquer material apresenta resistência à condução eléctrica ( $R$ ), que é definida, segundo a lei de Ohm<sup>[61]</sup>, pelo rácio entre a diferença de potencial eléctrico ( $V$ ) e a corrente ( $I$ ) que atravessa um corpo e é medida em ohm ( $\Omega$ ). Também pode ser explicada como sendo o inverso da condutividade ( $G$ ).

$$R = \frac{V}{I} = \frac{1}{G} \quad (1)$$

Esta resistência é dependente da forma (comprimento –  $L$  e área de secção -  $A$ ) e do tipo de material que este é feito (resistividade –  $\rho$ ).

$$R = \rho \times \left(\frac{L}{A}\right) \quad (2)$$

No entanto quando se trata de filmes condutores (Figura 7) com uma espessura muito reduzida podemos assumir que a condução eléctrica ocorrerá apenas numa direcção (ao longo do filme e não perpendicularmente) obtendo-se uma propriedade que é característica deste tipo de filmes, a resistividade superficial ( $R_s$ ), que pode ser calculada utilizando o método sonda de 4 pontas<sup>[62]</sup>.

$$R = \rho \times \left(\frac{L}{W \times t}\right) = R_s \times \left(\frac{L}{W}\right) \quad (3)$$

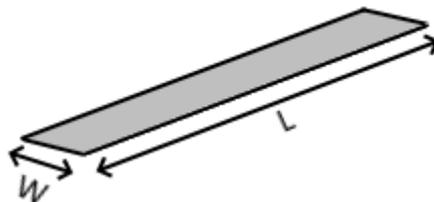


Figura 7 – Representação esquemática de um filme condutor.

Daqui podemos inferir que a resistência é proporcional à variação do comprimento do filme e inversamente proporcional à largura.

Desta forma, podemos classificar os materiais com base na sua capacidade de condução de corrente elétrica, por ordem decrescente de condutividade, como condutores, semicondutores e isolantes. Dentro dos semicondutores ainda podemos dividir estes em dissipadores de estática e antiestáticos. Para o caso de filmes condutores, a classificação e os respectivos intervalos de condutividade encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Resistividade superficial das várias classes de materiais<sup>[60]</sup>.

Material	Resistividade superficial ( $\Omega/\square$ )
Condutor	0 até $10^5$
Dissipador de estática	$10^5$ até $10^9$
Antiestático	$10^9$ até $10^{14}$
Isolante	$>10^{14}$

### 2.8.2 Capacitância

A capacitância, que pode ser descrita como a capacidade de armazenar cargas elétricas a uma determinada diferença de potencial, tem como unidade SI o *farad* (F), e resulta da interação eletrostática entre objectos.

Tal como os restantes materiais, o corpo humano também sofre/provoca interferências eletrostáticas, manifestando-se de 2 formas<sup>[63]</sup>: com carregamento/transferência estática (*static charging*) que é explicado pelo efeito triboelétrico e pelo acoplamento capacitativo com o ambiente que o rodeia.

A interação eletrostática resulta da aproximação de 2 ou mais corpos/materiais (Figura 8 – a)), provocando uma atração de cargas de forma oposta à sua polaridade nos extremos dos materiais (Figura 8 – b)). No entanto, esta orientação de cargas no material condutor não será permanente uma vez que estas têm tendência a se reorganizar rapidamente quando os materiais se voltam a afastar. Contudo, se os materiais se aproximarem bastante, pode ocorrer a transferência de cargas entre eles (Figura 8 – c)).

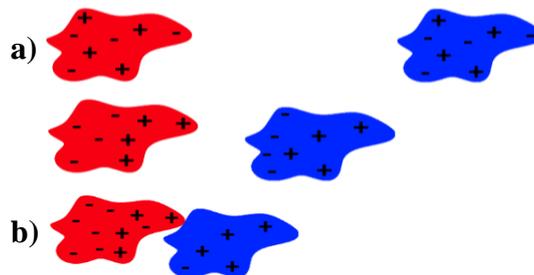


Figura 8 – Representação esquemática das interações eletrostáticas: a) estado de repouso dos corpos; b) aproximação dos materiais provoca organização de cargas – criação de campos eletrostáticos; c) toque entre materiais pode provocar troca de cargas – descargas eletrostáticas. Adaptado de <sup>[64]</sup>

## 2.8. Circuitos Elétricos

A série triboelétrica é designada como a capacidade relativa de um material aceitar ou ceder cargas relativamente a outro. Na Tabela 2, alguns desses materiais encontram-se listados pela ordem decrescente de cedência de cargas, cujo material no topo apresenta maior potencial para ceder cargas e o material no fundo maior afinidade para aceitar cargas. De notar que este não é o único fator que influencia a transferência de cargas, uma vez que, por exemplo, a distância, a pressão de contacto, a rugosidade, entre outros também afetam a transferência de cargas.

Tabela 2 – Série Triboelétrica. Tabela adaptada de<sup>[60]</sup>.

<b>POSITIVO</b>	
1. Ar	18. Borracha
2. Pele Humana	19. <i>Mylar</i>
3. Amianto	20. Vidro Epóxido
4. Vidro	21. Níquel, cobre
5. Mica	22. Latão, Prata
6. Cabelo humano	23. Ouro, Platina
7. <i>Nylon</i>	24. Espuma de poliestireno
8. Lã	25. Acrílico
9. Pele	26. Poliéster
10. Chumbo	27. Celulose
11. Seda	28. Orlon
12. Alumínio	29. Espuma de poliuretano
13. Papel	30. Polietileno
14. Algodão	31. Polipropileno
15. Madeira	32. PVC (cloreto de polivinilo)
16. Aço	33. Sílica
17. Cera	34. Teflon
<b>NEGATIVO</b>	

O acoplamento capacitativo ocorre quando um corpo se aproxima de um material carregado eletricamente ou de um circuito com corrente elétrica. Assim que a distância entre ambos é reduzida o suficiente, passa a haver uma partilha de cargas entre eles, tal como é demonstrado na Figura 9 pela interação de um corpo humano e um material condutor Figura 9.

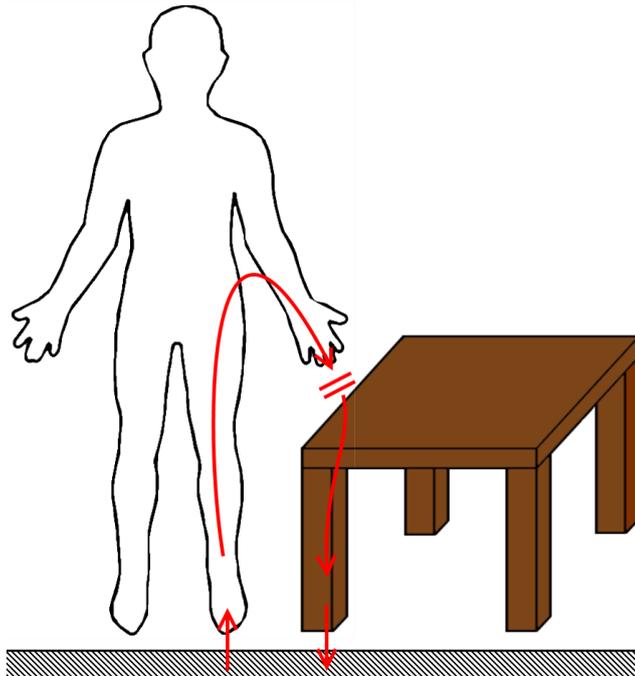


Figura 9 – Representação de acoplamento capacitivo do corpo humano sobre um outro corpo. Adaptado de <sup>[60]</sup>.

### 2.8.2.1 Cálculo da Capacitância

Uma vez que muitos corpos não têm forma definida e para facilitar o cálculo da capacitância, este fenómeno, geralmente, é reduzido a uma simples interação entre pratos paralelos (condensador):

$$C = \varepsilon \times \left( \frac{A}{d} \right) \quad (4)$$

Onde A representa a área superficial dos terminais (maior área de superfície implica maior armazenamento de cargas), d representa a distância a que estes se encontram (menor distância implica menor diferença de potencial e respetivamente maior capacitância) e  $\varepsilon$  corresponde à permissividade dielétrica do material que se encontra entre os terminais.

Tal como o nome indica, este modelo usa 2 “terminais” dispostos de forma paralela, conectados a uma fonte geradora de cargas (Figura 10).

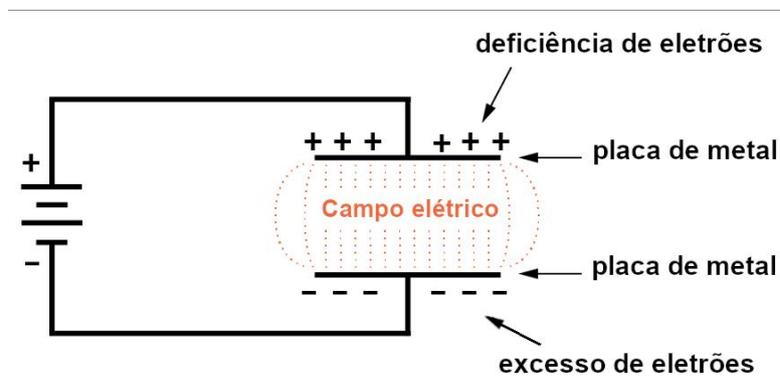


Figura 10 – Representação esquemática do modelo de pratos paralelos<sup>[65]</sup>.

O campo eléctrico (energia) é criado pela interação das cargas negativas e positivas que, sendo que cargas opostas, têm tendência a atrair-se, polarizando também o material que se encontra entre os pratos. Quanto maior for a quantidade de cargas acumuladas, maior será o campo eléctrico gerado. Assim que um dos pratos tem um excesso de carga (positiva/negativa), o outro prato, numa forma de contrariar tal excesso, remove da fonte geradora de cargas a mesma quantidade de cargas opostas.

### 2.8.2.2 O modelo do corpo humano

De forma a calcular a capacitância de todo o corpo humano para com o espaço livre<sup>[60]</sup>, admite-se que este se assemelha a uma esfera de aproximadamente 1 m de diâmetro, obtendo-se assim uma capacitância entre 50 e 100 pF. Este valor será semelhante numa interação entre o corpo humano e os restantes corpos no ambiente que o rodeiam (Figura 11).

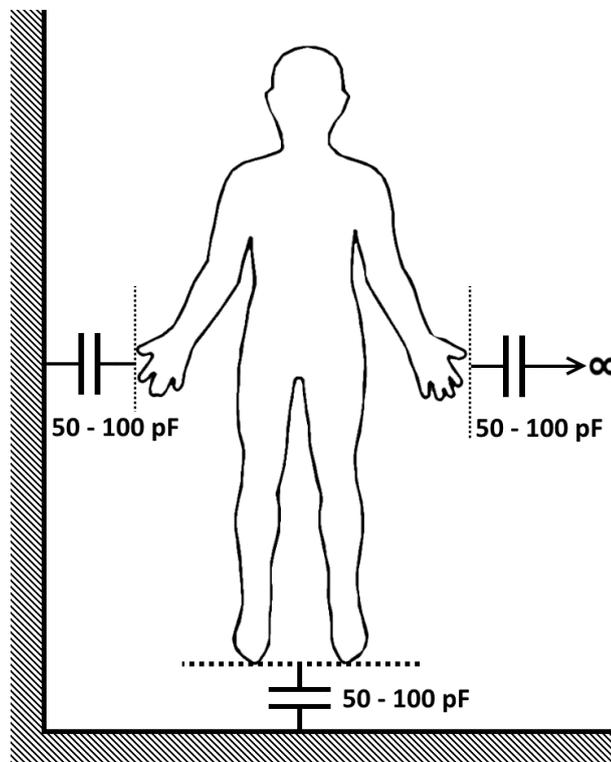


Figura 11 – Interações do corpo humano com a Terra, com um corpo e com o infinito. Adaptado de <sup>[60]</sup>.

É necessário ter em atenção que isto é apenas um modelo, não existindo um valor padrão definido e que nem todos os corpos podem apresentar valores iguais a estes, uma vez que uma pessoa pode gerar uma Descarga Eletrostática (*EDS* do inglês *Electrostatic Discharge*) de outra devido a vários fatores como humidade, tipo de contacto com o solo, entre outras<sup>[66]</sup>.

Estas descargas eletrostáticas verificam-se na prática quando uma pessoa caminha sobre um tapete (acumulação de carga) e posteriormente toca num objecto condutor

(libertação de carga) que esteja em contacto com o chão ou ligado ao fio terra como é o caso de uma mesa metálica ou até um computador<sup>[60][66]</sup>, fechando assim o circuito elétrico.

### 2.8.2.3 Sensores capacitativos

Tal como o seu nome sugere, estes sensores usam o fenómeno capacitativo para detetar a presença de um corpo/objecto. Dadas as suas características, como elevada precisão e desnecessidade de exercício de contacto ou pressão, são, atualmente, os tipos de sensores mais usados no desenvolvimento de painéis interactivos para os mais variados tipos de equipamentos, sejam eles para uso doméstico/pessoal, ou para uso industrial. Como principal exemplo do primeiro tipo temos os ecrãs tácteis, que utilizam este tipo de sensores para detetar a presença de um dedo sobre uma camada de vidro, e como exemplo do segundo tipo temos sensores para a contagem de produtos que passem numa determinada linha de produção ou para medição de níveis de líquidos em tanques.

Existem 3 métodos/modos de deteção em sensores capacitativo<sup>[67][68]</sup>: transmissão (*transmit*), desvio (*shunt*) e carga (*loading*). No primeiro método, a aproximação de um corpo condutor a um dos dois eléctrodo faz aumentar as dimensões destes, variando assim a capacitância medida entre eles. O segundo método, funciona de forma contrária, ou seja, um corpo colocado entre os eléctrodos impedirá a passagem de corrente entre eles. Por último, o método de carga funciona de forma semelhante ao modo de transmissão, mas apenas usa um único eléctrodo para gerar o campo eléctrico e para medir a capacitância que o corpo retira do eléctrodo.

Este último método de deteção permite criar sensores de dimensões pequenas, baixo custo e baixo consumo de energia, capazes de monitorizar a distância que uma pessoa ou outro corpo se encontra do sensor, uma vez que podem funcionar com sensores de toque ou de proximidade<sup>[69]</sup>.

Os principais pontos negativos deste tipo de sensores são o facto de serem muito susceptíveis a perturbações do meio em que se encontram, nomeadamente a perturbações de elevadas frequências e não serem capazes de distinguir com precisão entre diferentes pessoas/objetos<sup>[70]</sup>.

### Modo de funcionamento

Ao desenvolver sensores capacitativos tem-se como principal objetivo a sua capacidade funcional (deteção de variação de capacitância), a sua integração no produto final bem como a sua robustez e fiabilidade ao detetar os verdadeiros eventos de toque/proximidade e rejeitar os falsos.

Para isso será necessário entender conceitos como ruído, falsa margem de deteção, limite de deteção e sinal<sup>[71]</sup>.

O sinal corresponde à capacidade de medição de capacitância por parte do sensor. Os ruídos são variações de sinal que têm de ser acauteladas para não provocarem alterações de eventos/mudanças de estado do sensor. Este ruído pode ser do próprio processador, irradiado de fontes próximas do sensor ou pela proximidade deste a correntes alternadas

(CA) (grandes máquinas industriais). Os sensores têm maior probabilidade de captar ruído quando têm uma área sensível muito grande, quando estão bastante afastados dos processadores de sinal ou então quando são usados para efetuar medições a largas distâncias. O ruído pode ser reduzido fazendo variar a velocidade de recolha e de processamento de dados, tendo em conta que estes afetam de forma oposta a resposta do sensor, sendo necessário haver um equilíbrio entre eles para se obter um melhor desempenho do sensor.

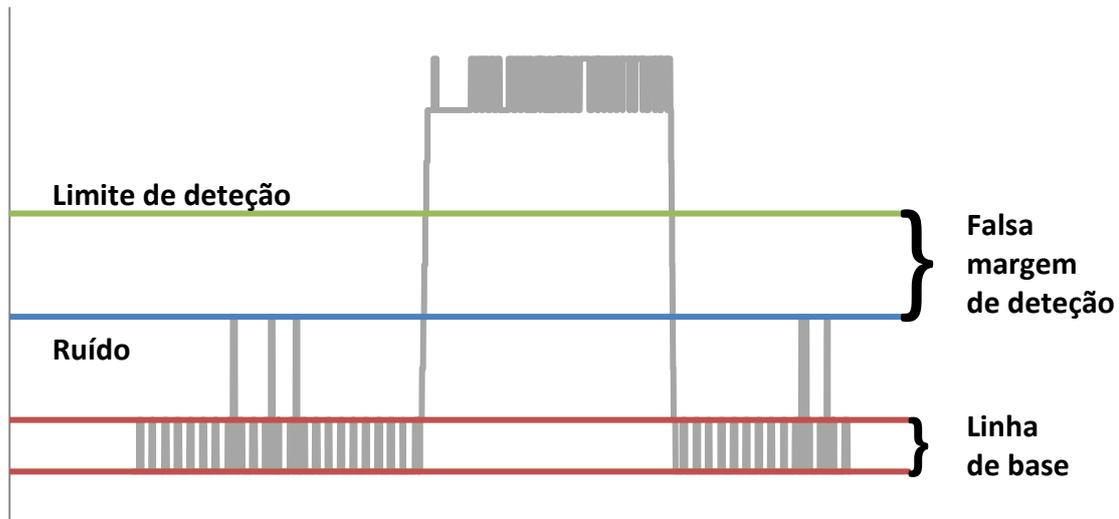


Gráfico 1 - Representação esquemática das principais características do registo de capacitância num sensor.

Os ruídos, quando indesejáveis, podem causar 3 tipos de erros nos equipamentos<sup>[60]</sup>: erros graves, erros leves, ou transtornos temporários. Os primeiros são caracterizados por causarem estragos físicos nos equipamentos (*hardware*), os segundos causam danos nos programas dos equipamentos (*software*) e os terceiros apenas provocam leituras falsas ou comunicações erradas aos equipamentos. Para evitar a ocorrência dos primeiros dois tipos de erros, é frequente isolar e diminuir as zonas mais susceptíveis, ou encontrar outros caminhos para eliminar o ruído. Os transtornos temporários podem ser prevenida dentro dos próprios programas usando rotinas de deteção de erros.

A linha de base corresponde ao valor mínimo detetado pelo sensor quando este não está a interagir com mais nenhum objecto nas suas proximidades correspondendo à capacitância parasita do sistema. Entre a linha de base e o limite de deteção encontra-se a falsa margem de deteção, também conhecida como margem de segurança. É este intervalo de valores que impede que o ruído provoque alterações de estado. Quanto menor for a falsa margem de deteção, mais sensível é o sistema, bem como mais susceptível a ruído.

O limite de deteção geralmente está associado à sensibilidade do sistema, uma vez que será este que determinará se ocorre ou não mudança de estado. Para tal, este tem de ser colocado ligeiramente abaixo do sinal a detetar.



### 3. Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a produção e caracterização da tinta condutora, bem como na produção do interruptor/sensor.

#### 3.1 Materiais

Neste estudo utilizaram-se duas resinas na formulação das tintas, nomeadamente uma resina acrílica (R1) e uma resina celulósica (R2), ambas usadas sem qualquer tratamento prévio, sendo que as resinas apresentam uma forma de pequenos grânulos e, de acordo com as fichas técnicas, apresentam alta compatibilidade entre si. Seguiram-se também as recomendações presentes nas fichas técnicas relativamente aos solventes orgânicos a utilizar, tendo-se utilizado uma mistura de 7 solventes (S1-S7), sendo estes acetatos, acetonas e álcoois.

Para estabilizar a tinta foram ainda adicionados alguns aditivos para aumentar a resistência a riscos e abrasão, para diminuição da tensão superficial e agentes mateante, antiespumante e de condutividade (A1-A5).

O grafeno utilizado neste estudo foi cedido pela Graphenest®, em que as partículas de grafeno apresentam um número de camadas inferior a 30, uma dimensão lateral inferior a 30 nanómetros e uma espessura de aproximadamente 3 nanómetros.

#### 3.2 Métodos Experimentais

##### 3.2.1 Preparação da tinta

Em primeiro lugar fez-se uma pesquisa sobre os principais componentes a usar na tinta, que conjuntamente com o *know-how* da equipa de I&D da empresa resultou na formulação base descrita seguidamente, estudando-se apenas os efeitos da variação da quantidade de grafeno. Começou-se por adicionar os solventes S1, S2 e S6, num copo com agitação a baixas rotações para evitar a evaporação dos solventes. Posteriormente, adicionou-se a resina celulósica R2 com agitação moderada até esta se dissolver, adicionando de seguida a resina acrílica R1. De seguida, adicionam-se os aditivos A1 e A2 com a mesma agitação até estes se dispersarem. Adicionaram-se os solventes S3, S4, S5 e S7 com agitação moderada, adicionando logo de seguida os aditivos A3, A4 e A5 com a mesma velocidade de agitação. A formulação descrita, doravante será denominada por tinta base.

O grafeno só é adicionado depois de a tinta base estar pronta, utilizando agitação para o dispersar. Uma vez incorporado na tinta base, esta passará a denominar-se por tinta condutora G1 (incorporação de 1% (m/m) de grafeno), G2 (incorporação de 3% (m/m) de grafeno), G3 (incorporação de 5% (m/m) de grafeno) ou G4 (incorporação de 10% (m/m) de grafeno). Na Tabela 3 encontra-se a composição da tinta base e das tintas condutoras com os respetivos intervalos das quantidades usadas.

Tabela 3 – Formulação mássica da tinta base e das tintas condutoras G1, G2, G3 e G4.

Componentes (em (m/m))	Base	G1	G2	G3	G4
S1	0,200	0,198	0,194	0,190	0,180
S2	0,190	0,188	0,184	0,181	0,171
R1	0,160	0,158	0,155	0,152	0,144
S3	0,105	0,104	0,102	0,100	0,095
S4	0,105	0,104	0,102	0,100	0,095
S5	0,076	0,075	0,074	0,072	0,068
S6	0,060	0,059	0,058	0,057	0,054
R2	0,041	0,041	0,040	0,039	0,037
S7	0,038	0,038	0,037	0,036	0,034
A1	0,010	0,010	0,010	0,010	0,009
A2	0,010	0,010	0,010	0,010	0,009
A3	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
A4	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
A5	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Grafeno	-----	0,010	0,030	0,050	0,100

### 3.2.2 Caraterização das tintas

A viscosidade das tintas foi medida utilizando um copo DIN 4, a temperatura foi medida com recurso a um termómetro digital, a densidade utilizando um picnómetro e as resistências elétricas das tintas foram medidas com recurso a um multímetro.

A resistividade superficial foi medida utilizando o método de 4 sondas. Esta técnica utiliza 4 sondas dispostas de forma linear sobre um filme fino de forma quadrada espaçadas um dado comprimento (Figura 12). Aplica-se uma corrente  $I$  nas sondas externas, registando-se a diferença de potencial  $\Delta V$  nas sondas internas. Assim, a resistividade superficial  $R_s$  é calculada com recurso à equação (5).

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{\Delta V}{I} \approx 4,53236 \times \frac{\Delta V}{I} \quad (5)$$

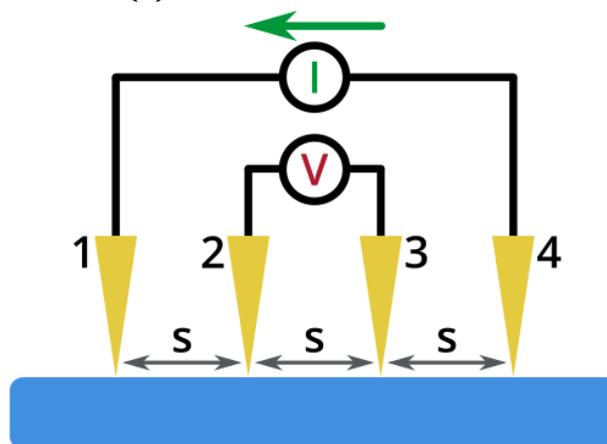


Figura 12 – Representação esquemática do método de 4 sondas<sup>[72]</sup>.

O teor de não voláteis das tintas foi determinado pelo método de diferença de massas, colocando as formulações num forno à temperatura de 70°C durante 2 horas. Especificamente, numa superfície limpa (tampa, placa de vidro...) colocou-se uma massa conhecida, aproximadamente 1 g de tinta bem espalhada por toda a superfície, registou-se o valor da massa de tinta e levou-se ao forno. Decorrido o tempo necessário para evaporar os compostos voláteis, retirou-se a amostra do forno e registou-se a massa que restou na superfície. O teor de não voláteis é assim calculado de acordo a equação (6).

$$\text{Teor Não Voláteis (\%)} = \frac{m_{\text{resíduos+superfície}} - m_{\text{superfície}}}{m_{\text{tinta}}} \times 100 \quad (6)$$

A estabilidade da tinta foi analisada visualmente deixando em repouso um frasco de tinta durante 28 dias à temperatura ambiente.

A análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*) foi realizada num microscópio SU-70 a 15 kV. As amostras de tinta e de grafeno foram colocadas num suporte sobre fita de carbono, e revestidas com uma camada de carbono.

#### 3.2.3 Caracterização dos circuitos

Para medir e processar a capacitância transmitida à tinta foi utilizado um processador Arduino Uno® e respetivo *software*, com uma rotina adaptada da biblioteca *CapSense*. Relativamente ao circuito montado (Figura 13), este utiliza um processador Arduino Uno®, um cabo USB, um PC/fonte de alimentação, 1 resistência de 1MΩ, 1 resistência de ≈200 Ω (opcional), um led (opcional), *jumpers* e crocodilos.

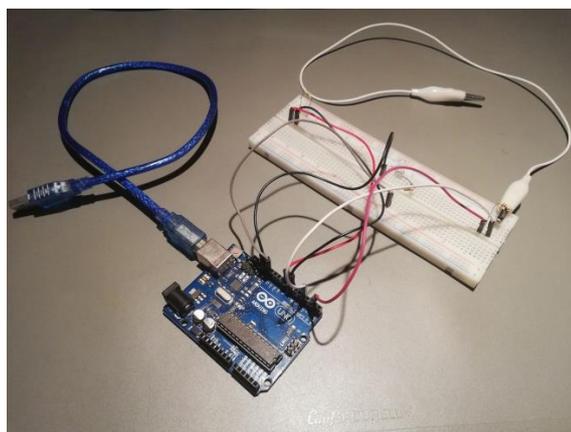


Figura 13 – Material eletrónico utilizado.

De forma a obterem-se registos com movimentos o mais semelhante possível, construiu-se um suporte com 2 cm de altura onde a mão pode deslizar a uma altura sempre constante (Figura 14).



**Figura 14 – Suporte utilizado para ajudar a um registo uniforme dos valores de capacitância.**

Produziram-se esquemas de pintura para: verificar qual a influência da área e da forma da zona sensora (Figura 22 a Figura 24), verificar a influência da área das linhas condutoras (Figura 25), minimizar interferências eletrostáticas adicionais (Figura 28 a Figura 35). Todos os esquemas/amostras foram realizados em substratos de faia com o auxílio de fita de papel para se obter as formas desejadas com precisão, sendo a tinta aplicada com recurso a um pincel.

## 4. Resultados experimentais e discussão

Com o objetivo de desenvolver uma tinta condutora baseada em grafeno, para aplicação como interruptor em habitações, este trabalho envolveu a formulação da tinta base e das tintas condutoras que foram caracterizadas essencialmente quanto à sua resistividade superficial e o desenvolvimento de um pequeno sensor capacitativo. Quando a tinta é aplicada, são analisadas as respostas do sensor relativamente à variação das distâncias de detecção, à influência do tamanho e forma da zona sensora e à variação da largura do traço condutor da zona sensora até ao sensor capacitativo. É ainda analisada a variação da resistência do traço condutor relativamente às suas dimensões. Numa fase seguinte, foram ainda avaliadas formas de protecção do sensor e da tinta condutora relativamente a interferências eletrostáticas.

### 4.1 Caracterização das tintas

Uma vez preparadas as diferentes tintas condutoras, passou-se para a caracterização destas relativamente à sua principal característica: condução/resistência elétrica. Para tal aplicaram-se as tintas em papel com uma área conhecida (Figura 15) para se poder calcular as respetivas resistências superficiais. Logo à partida excluiu-se a tinta condutora G1 uma vez que possuía uma quantidade reduzida de grafeno, apresentando uma resistividade superficial superior à da escala de leitura do multímetro utilizado. As restantes tintas condutoras apresentaram valores de resistividade superficial de  $R_{s(G2)} = 9,2 \text{ k}\Omega/\square$ ,  $R_{s(G3)} = 810 \text{ }\Omega/\square$  e  $R_{s(G4)} = 91 \text{ }\Omega/\square$ . Tendo em conta estes valores de resistividade superficial e os dados apresentados na Tabela 1 podemos afirmar que as tintas produzidas são classificadas de tintas condutoras.

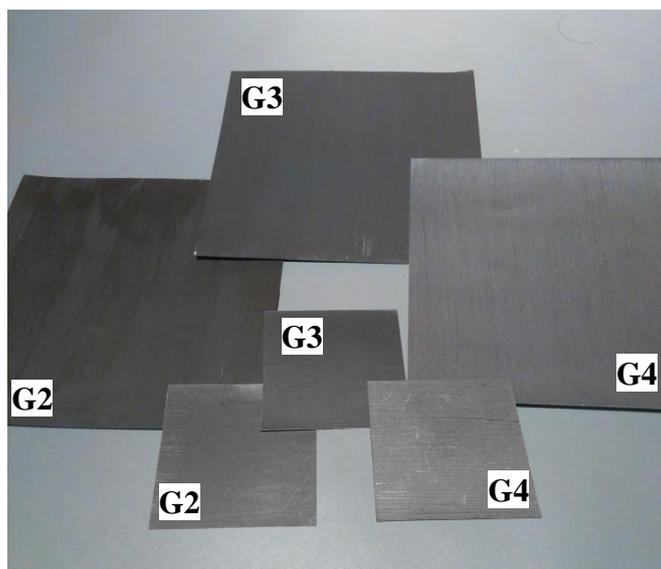


Figura 15 – Aplicação das tintas condutoras G2, G3 e G4 num substrato de papel.

#### 4.Resultados experimentais e discussão

Apesar da tinta G4 ser a tinta que apresenta a resistividade superficial mais baixa, excluiu-se a sua utilização, de forma a evitar um possível custo demasiado elevado na produção da tinta, passando-se a trabalhar apenas com as tintas condutoras G2 e G3.

Posteriormente, passou-se à caracterização das restantes propriedades das tintas, nomeadamente as densidades, as viscosidades, o teor de não voláteis, os pontos de *flash-off*, tempos de cura e resistência ao corte-cruzado, como sumariado na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades das tintas base, G2 e G3. Propriedades medidas à temperatura de 22 °C.

	<b>Tinta base</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,941	0,954	0,963
<b>Viscosidade (seg. DIN 4)</b>	24''	32''	48''
<b>Teor de não-voláteis (%)</b>	25,91	27,41	30,00
<b>Flash-off (min)</b>	4-5	6-7	9-10
<b>Tempo de cura total (min)</b>	----	60	60
<b>Cor</b>	Incolor	Preto	Preto
<b>Resistência ao corte-cruzado</b>	Excelente	Excelente	Excelente
<b>Condutividade (S/m)</b>	----	3,62	41,15

De uma maneira geral, a adição de grafeno aumentou a viscosidade da tinta, assim como o teor de não voláteis, pois o grafeno não solubiliza nem é volátil. A incorporação de grafeno também aumentou o *flash-off* da tinta e tornou-a preta devido à cor típica do grafeno. Contudo, a adesão de grafeno não afetou a resistência ao corte-cruzado certamente devido ao seu excelente desempenho mecânico.

Posteriormente, avaliou-se visualmente, durante 28 dias, a estabilidade ao armazenamento das tintas condutoras, à temperatura ambiente, tendo-se verificado que ao fim de 24 horas ocorre separação de fases, como demonstrado na Figura 16-a). Tendo em conta a aparência e a viscosidade da fase superior, podemos inferir que esta será constituída maioritariamente por solvente(s) que possua(m) menor afinidade para com os restantes componentes, permanecendo a matriz e o grafeno bem dispersos na fase inferior. No entanto, é possível homogeneizar novamente a tinta com agitação moderada durante 30-60 segundos.

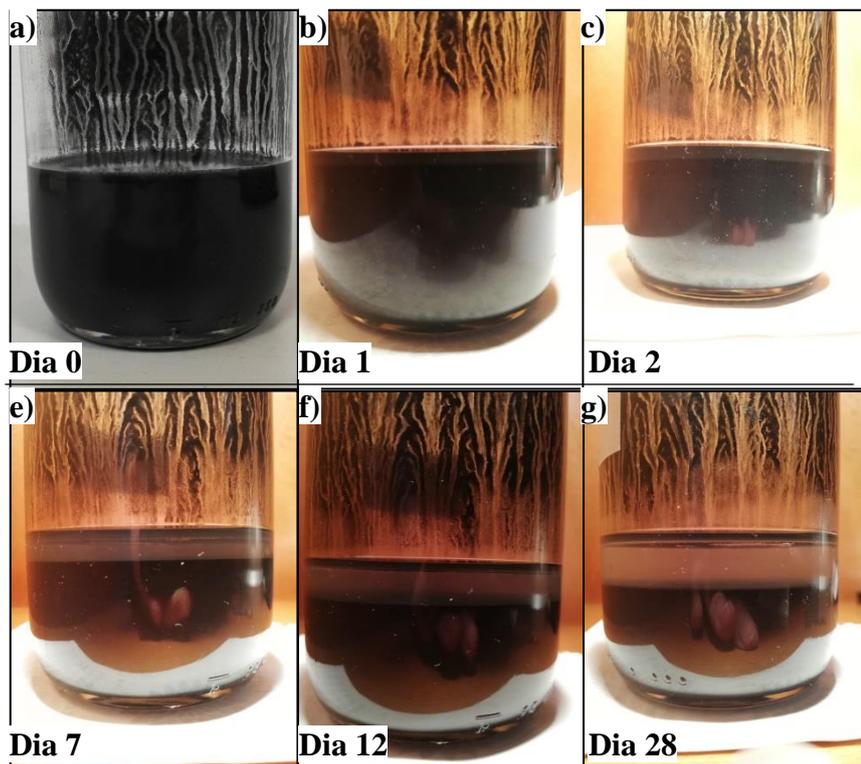


Figura 16 – Evolução da estabilidade da tinta durante 28 dias.

Finalmente, de forma a analisar a dispersão das partículas de grafeno depois de aplicar a tinta sobre um substrato, recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento. Para tal analisaram-se amostras de grafeno, tinta base e ambas as tintas condutoras G2 e G3.

A Figura 17 mostra as partículas de grafeno utilizadas, onde é possível observar que o tamanho das partículas é igual ou inferior a 30  $\mu\text{m}$

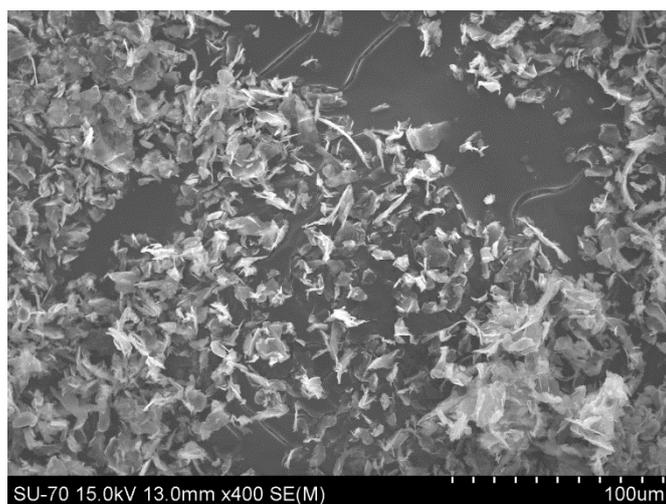


Figura 17 – Imagem SEM das partículas de grafeno.

#### 4.Resultados experimentais e discussão

Na Figura 18, além de se notar a diferença visual da adição do grafeno, passando de um filme contínuo homogêneo (**a** e **b**) para uma morfologia superficial mais rugosa (**c,d, e e f**), é possível também observar a boa dispersão das partículas de grafeno em ambas as tintas condutoras, pois caso tal não acontecesse notar-se-iam aglomerados de grafeno. Também pode-se notar que a tinta é bastante estável pois não se degrada aquando da projecção do feixe de electrões, sendo uma boa indicação da sua resistência à radiação.

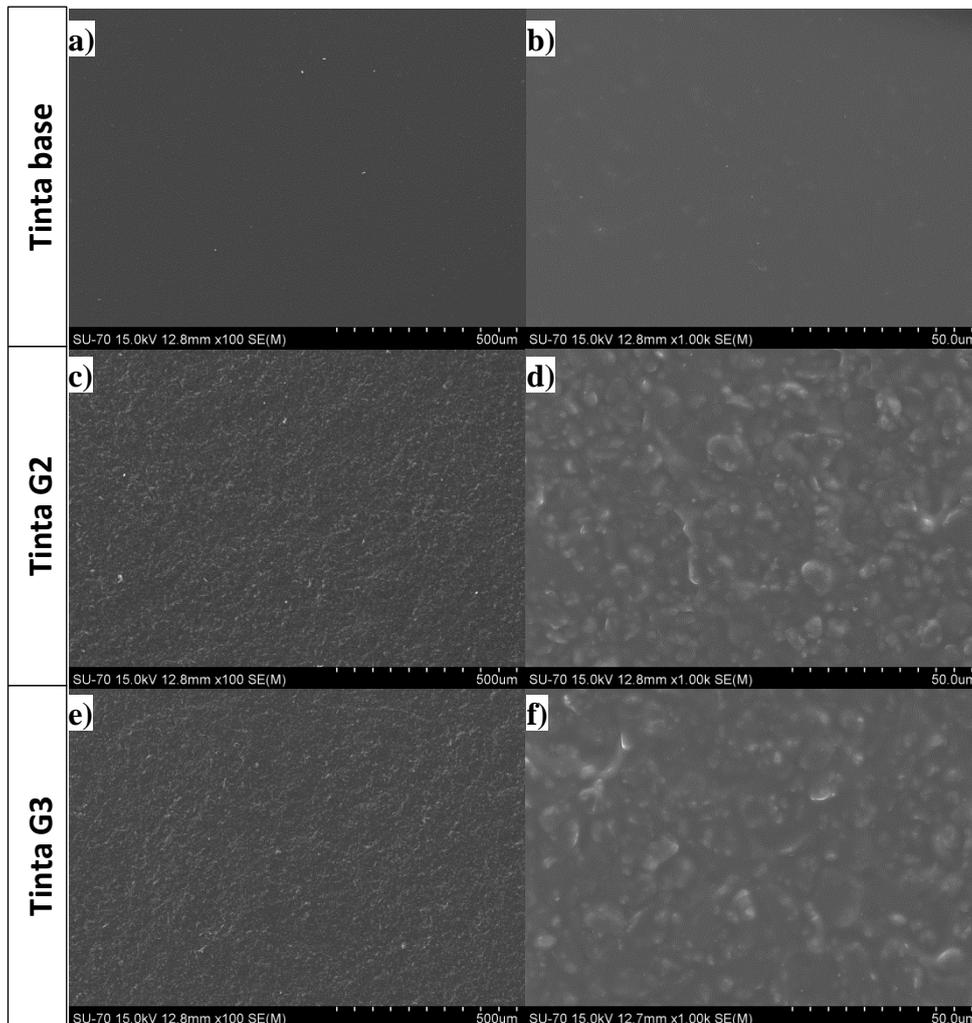


Figura 18 – Imagens SEM das tintas base, B e C com ampliações x100 e x1000.

Através da análise de corte transversal do filme de tinta (Figura 19) é possível observar a boa afinidade entre a matriz acrílica/celulósica e o grafeno, bem como a sua dispersão verificando-se a criação de uma estrutura contínua, fundamental para a condutividade elétrica.

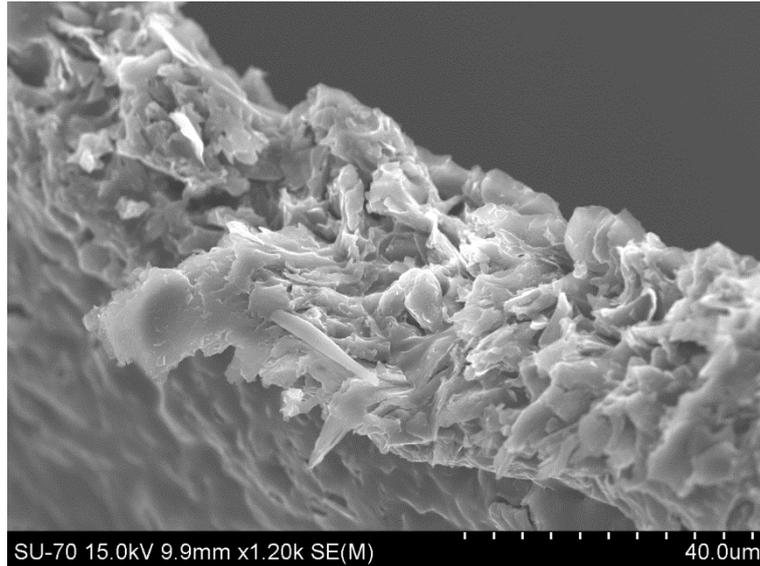


Figura 19 – Imagem SEM de corte transversal de uma amostra de tinta G3.

## 4.2 Princípio de funcionamento do esquema de pintura

Como o principal objetivo é proceder à substituição de interruptores mecânicos através da criação de sensores/interruptores sensitivos, será conveniente que o esquema de pintura possua uma zona com sensibilidade elétrica que fará a (des)activação de um dispositivo, e uma zona de baixa sensibilidade que conecta a zona anterior ao processador. Uma vez que, ao contrário dos atuais interruptores mecânicos cujos cabos de conexão entre o interruptor e a lâmpada encontram-se protegidos dentro das paredes, evitando assim (des)ativações involuntárias do dispositivo, esta zona com baixa sensibilidade pode ser opcional caso a distância entre o sensor e o processador seja inferior a 10 cm (valor mínimo que se definiu para o espaço necessário para realizar o movimento de deslocamento da mão na zona sensora tal, como apresentado na Figura 20).

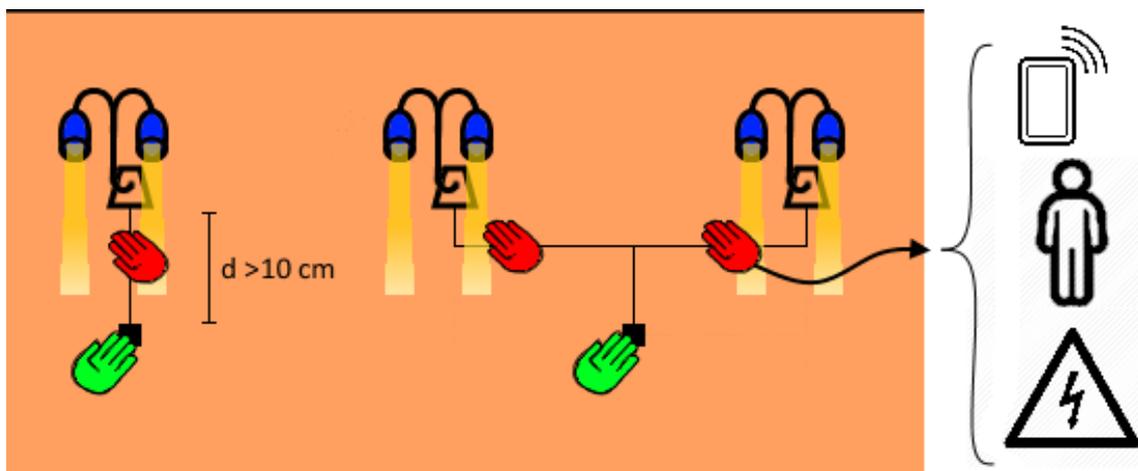


Figura 20 – Nestes esquemas de pintura, estão assinalados a verde as zonas sensoras e a vermelho as zonas susceptíveis a interferências, sejam elas por interferência humana ou por interferência de equipamentos de baixa ou elevada diferença de potencial elétrico.

### 4.3 Princípio de funcionamento do sensor

Para detetar a proximidade do corpo humano ao sensor (isto é, a sua capacitância) (Figura 21) o processador envia um sinal pelo pin de envio (*send pin*) e regista o tempo necessário para este chegar até ao pin de receção (*receive pin*). Este tempo, ou constante de tempo, é definida como  $R \times C$  em que R corresponde ao valor da resistência adicionada ao circuito e C, ou será a capacitância gerada apenas pelo circuito ou será a soma da capacitância do circuito com a capacitância do corpo que está próximo do sensor<sup>[73][74]</sup>.

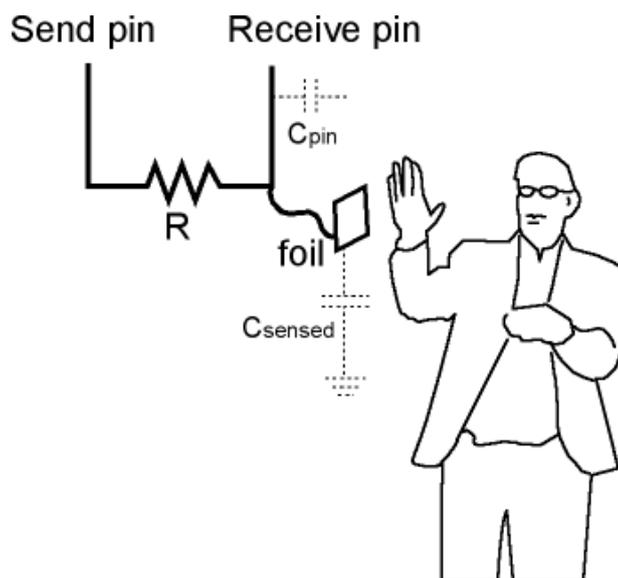


Figura 21 – Síntese do princípio de funcionamento do equipamento<sup>[74]</sup>.

De forma a registar essa capacitância adicional que será “sentida” pela tinta condutora, utilizou-se um processador Arduino Uno<sup>®</sup> e respetivo *software* livre disponível na internet, em conjunto com a biblioteca de capacitância *CapSense* desenvolvida por Paul Badger<sup>[74]</sup>. A ideia da utilização deste *software* e *hardware* partiu da visualização de um projeto no site *Instructables*<sup>[75]</sup> que mostra como preparar um interruptor capacitivo ao toque e à proximidade a partir de qualquer superfície metálica.

De forma a otimizar o registo da capacitância e a incluir uma zona protetora, melhorou-se a rotina disponibilizada de forma a incluir um registo do sinal capacitivo, um suavizador de sinal, um valor de activação/limite de deteção, um valor de proteção e um contador de falsos positivos. O suavizador de sinal ou filtro (*low-pass filter*) é adicionado para diminuir algum ruído captado pelo sensor, nomeadamente ruído com elevadas frequências. Neste caso foi utilizado uma média em movimento como filtro, fazendo-se variar o número de amostras para se controlar a instabilidade da resposta. O valor de activação (*threshold*) corresponde ao valor mínimo de capacitância necessário para considerarmos que ocorreu uma mudança de estado da resposta. Este valor é obtido experimentalmente por repetição, até se obter um valor constante. O valor de proteção é utilizado como inibidor do valor de activação na zona que se pretende proteger. O contador de falsos positivos (*buffer*) permite armazenar um determinado número de leituras que

passaram o valor de activação antes de enviar o sinal definitivo ao *output* desejado. Desta forma evitamos um *spam* de respostas no output causado pela ligeira oscilação do sinal.

A resistência principal pode ser substituída por resistências com outros valores<sup>[75]</sup>, o que fará variar a distância a que se detetará o sinal capacitativo na tinta condutora. No entanto, um aumento elevado da resistência diminuirá a capacidade de processamento do processador, podendo levar à indução de erros. Se, por contrário, o valor das resistências diminuir bastante, poderá tornar a tinta apenas sensível ao toque. Na montagem deste circuito é necessário ter em conta a necessidade de ligar o *PC* ou outra fonte de alimentação a um *ground* mais intenso, como por exemplo o *ground* das habitações, de forma a diminuir a acumulação de cargas electrostáticas no *PC*/fonte de alimentação e no esquema montado que possam induzir em erros.

### 4.4 Caraterísticas do sensor

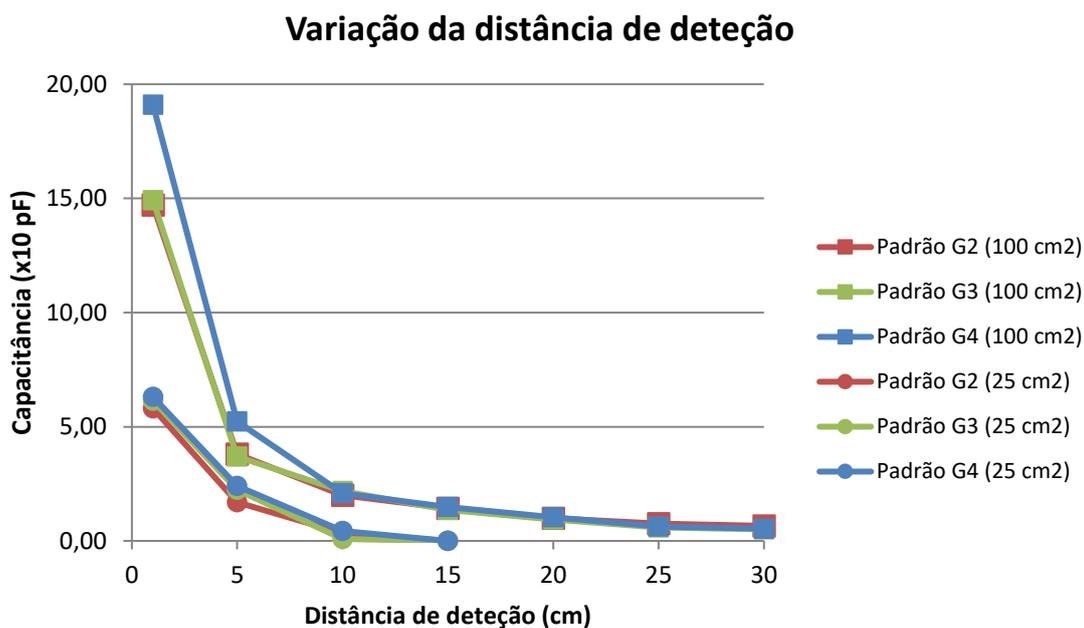
Uma vez que qualquer variação de comprimento e/ou largura (forma) das áreas pintadas com tinta condutora provocam variações no comportamento do dispositivo, é necessário categorizar estas alterações.

#### 4.4.1 Distância de deteção

Inicialmente realizaram-se testes para verificar qual seria a distância ideal para detetar a mão sobre o sensor. Para tal montou-se um esquema apropriado (Figura 22), registando-se os valores de capacitância para uma dada altura como se pode verificar no Gráfico 2.



Figura 22 – Esquema utilizado na medição da distância de deteção.



**Gráfico 2 – Resultados do registo da variação de distância de deteção dos sensores de área 100 e 25 cm<sup>2</sup> com tinta condutora G2, G3 e G4.**

Como se verifica no Gráfico 2, a capacitância registada aumenta com a proximidade da mão ao sensor. Nota-se ainda que o sensor de maior área (100 cm<sup>2</sup>) consegue detetar um valor residual da presença da mão a distâncias superiores do que o sensor de 25 cm<sup>2</sup> (distância de 25-20 cm comparativamente à distância de 15-10 cm do sensor mais pequeno). Contudo, só a partir do intervalo 5-1 cm é que se começam a obter valores mais fáceis de separar da linha de base e que possam ser usados para (des)activação de sistemas. De tal modo, considera-se que a distância 2-3 cm será a distância ideal para operação do sensor.

#### 4.4.2 Tamanho do sensor

De seguida realizou-se um ensaio para determinar o tamanho ideal do sensor relativamente à sua resposta obtida quando realizados movimentos diferentes (à mesma altura) com uma mão sobre ele. Para tal utilizaram-se amostras de 1, 25 e 100 cm<sup>2</sup> com uma forma quadrangular (Figura 23).

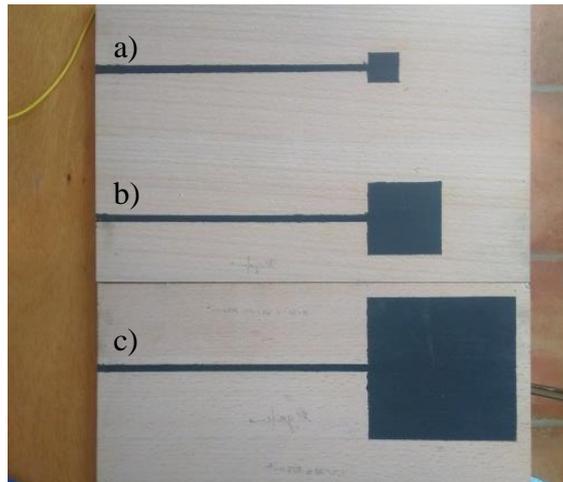


Figura 23 – Amostras com 1cm<sup>2</sup> – a), 25 cm<sup>2</sup> – b) e 100 cm<sup>2</sup> – c) de área pintada de sensor.

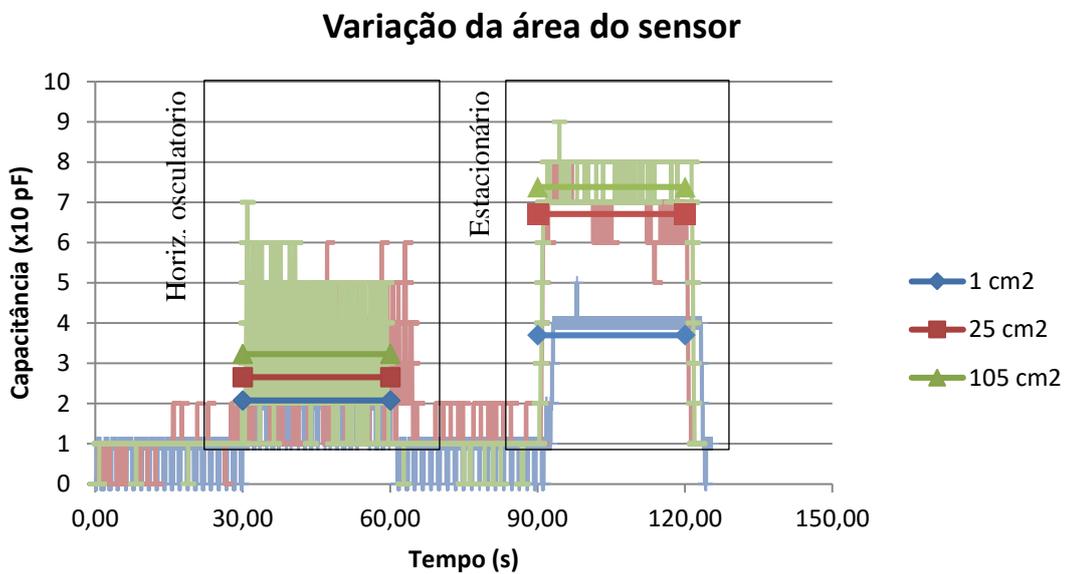


Gráfico 3 – Resultados da variação da área do sensor para as áreas 1, 25 e 100 cm<sup>2</sup> e respectiva resposta a 2 tipos de movimentos sobre o sensor: horizontalmente oscilatório e estacionário.

À esquerda do Gráfico 3 encontra-se a resposta das amostras quando a mão se movimenta horizontalmente sobre o sensor (menor tempo para deteção da mão) e do lado direito do gráfico quando esta está estável sobre o sensor (maior tempo de deteção da mão). Verifica-se que em ambas as situações a resposta dos sensores de 25 e 100 cm<sup>2</sup> são bastantes similares, verificando-se ainda que estes dois conseguem “sentir” a mão estável sobre o sensor com maior resolução que o sensor de 1 cm<sup>2</sup>. Tal deve-se ao facto do sensor de 1 cm<sup>2</sup> ser demasiado pequeno comparativamente ao tamanho da mão, não registando assim toda a capacitância da mão.

Tendo em conta as duas últimas análises, considerou-se que o sensor com 25 cm<sup>2</sup> e com uma distância de deteção de 2 a 3 cm será a configuração de sensor mais adequada

neste caso, uma vez que este minimiza a quantidade de tinta a usar e mantém a uniformidade na deteção de movimento.

#### 4.4.3 Forma do sensor

De seguida realizaram-se ensaios para investigar qual seria a forma/preenchimento do sensor mais adequada. Para tal produziram-se sensores com características adequadas (Figura 24). Novamente, registaram-se 2 tipos de sinal, um com a mão em movimento (parte esquerda do gráfico) e outro com a mão parada sobre o sensor (parte direita do gráfico), Gráfico 4.

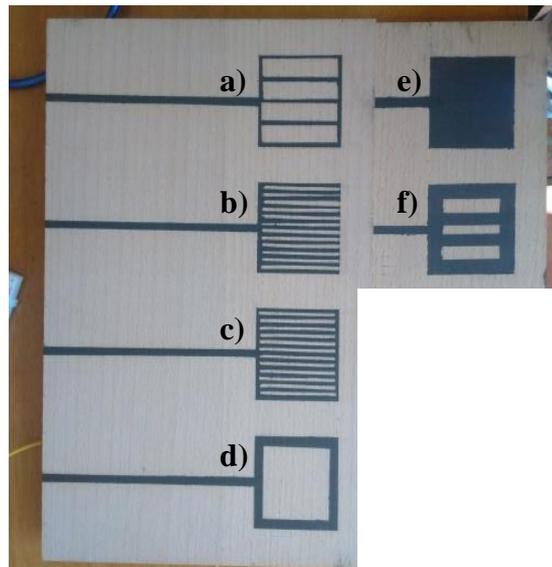


Figura 24 – Características das amostras dos diferentes preenchimentos utilizados: a) – 5 riscas finas; b) – riscas finas sem fundo; c) – riscas finas com fundo; d) – sem cobertura; e) – tudo coberto; f) – 4 riscas grossas.

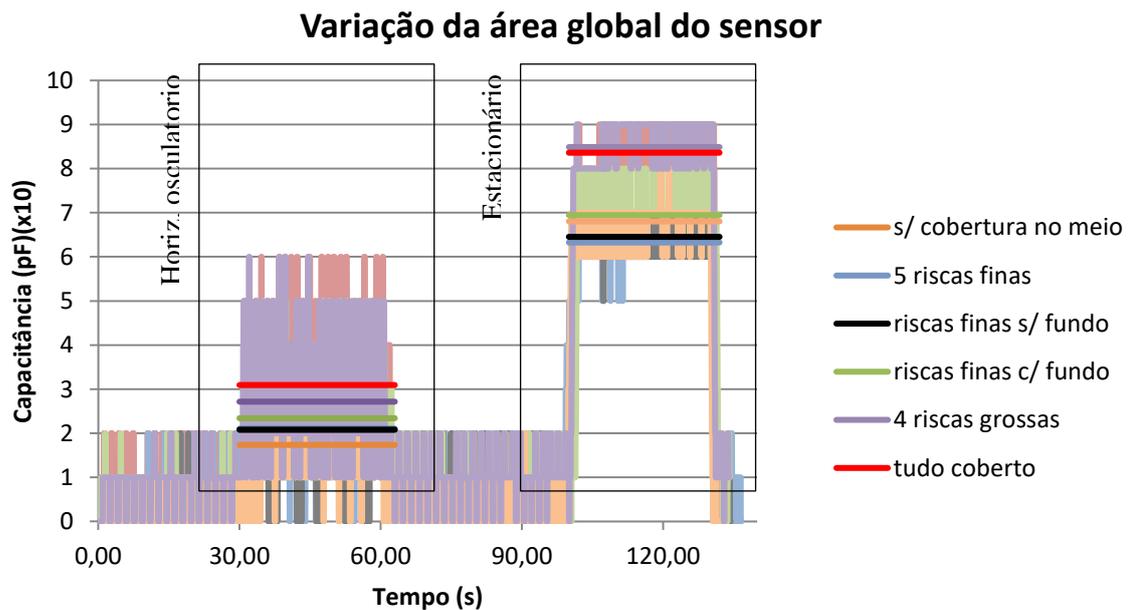


Gráfico 4 – Resultados da influência da área global na capacitância final (tipos de sensor (interior))

A partir da análise dos resultados do Gráfico 4 podemos observar que para criar um sensor basta desenhar um quadrado com umas linhas finas (Figura 24 – a)). No entanto, perde-se alguma definição de sinal comparativamente a um sensor totalmente repleto de tinta (Figura 24 – e)). Esta situação verifica-se tanto quando a mão está parada sobre os sensores e quando esta se movimenta sobre ele.

Assim, de todos os tipos de preenchimento usados, continuar-se-á a utilizar o sensor com preenchimento completo uma vez que é dos que oferece um sinal mais consistente e com menor susceptibilidade a ruídos.

### 4.4.4 Largura do traço condutor

Por vezes pode ser necessário criar um sensor afastado da zona de processamento, utilizando assim um traço condutor (de reduzidas dimensões) para conduzir o sinal da área sensora até ao processador. Para verificar qual é interferência da largura do traço condutor no sinal medido pelo sensor, preparam-se 3 amostras em que apenas se fez variar a largura do traço condutor (4 mm, 2 mm e 1 mm – Figura 25) e, de igual modo, registou-se o sinal obtido quando a mão se movimenta horizontalmente sobre o sensor (parte esquerda do gráfico) e quando esta está parada sobre o mesmo (parte direita do gráfico).



Figura 25 – Amostras utilizadas para o registo da variação da espessura do traço condutor: a) – 1 mm; b) – 2 mm e c) – 4 mm.

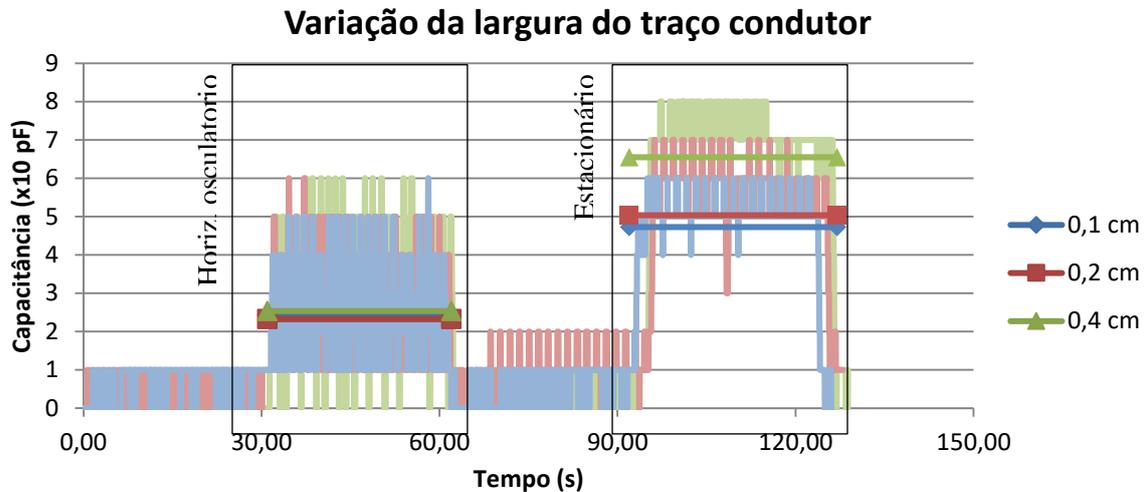


Gráfico 5 – Resultado da variação da espessura do traço condutor

Como se verifica no Gráfico 5, a espessura do traço condutor não afeta significativamente o sinal quando a mão está em movimento sobre o sensor. O mesmo não se verifica quando a mão está sobre o sensor, sendo que o traço mais largo consegue detetar um sinal maior que os restantes traços.

#### 4.4.5 Resistência vs dimensões

A maior parte das tintas condutoras são desenvolvidas para serem aplicadas por sistemas mecânicos, como impressoras, que conseguem repetir inúmeras vezes de forma exata o método de aplicação. No caso da tinta condutora desenvolvida neste trabalho, será aplicada maioritariamente com recurso a pinceis, manuseados por seres humanos, e como tal provocará variações na forma de aplicação que são mais complicadas de prever, ou seja, duas linhas condutoras com dimensões teoricamente iguais, apresentarão resistências ligeiramente diferentes, mesmo na própria linha, 2 distâncias iguais apresentarão resistências iguais. Numa forma de antecipar estas variações, foram preparadas várias amostras com dimensões variáveis (entre 1,4 e 30 mm de largura e 10 e 1500 mm de comprimento) com ambas as tintas, registando-se as respetivas resistências medidas de extremo a extremo. Se atentarmos na equação de cálculo da resistência (Equação(3)) e considerarmos que a fração comprimento/largura pode ser considerada como um rácio ( $k$ ), podemos registar a variação da resistência em função deste rácio (Equação (7)).

$$R = R_s \times \left(\frac{L}{W}\right) = R_s \times k \quad (7)$$

Posteriormente compararam-se os valores de resistência obtidos com valores teóricos, calculados utilizando a Equação (7) para as mesmas proporções e tendo em conta os valores de resistividade superficial obtidos inicialmente.

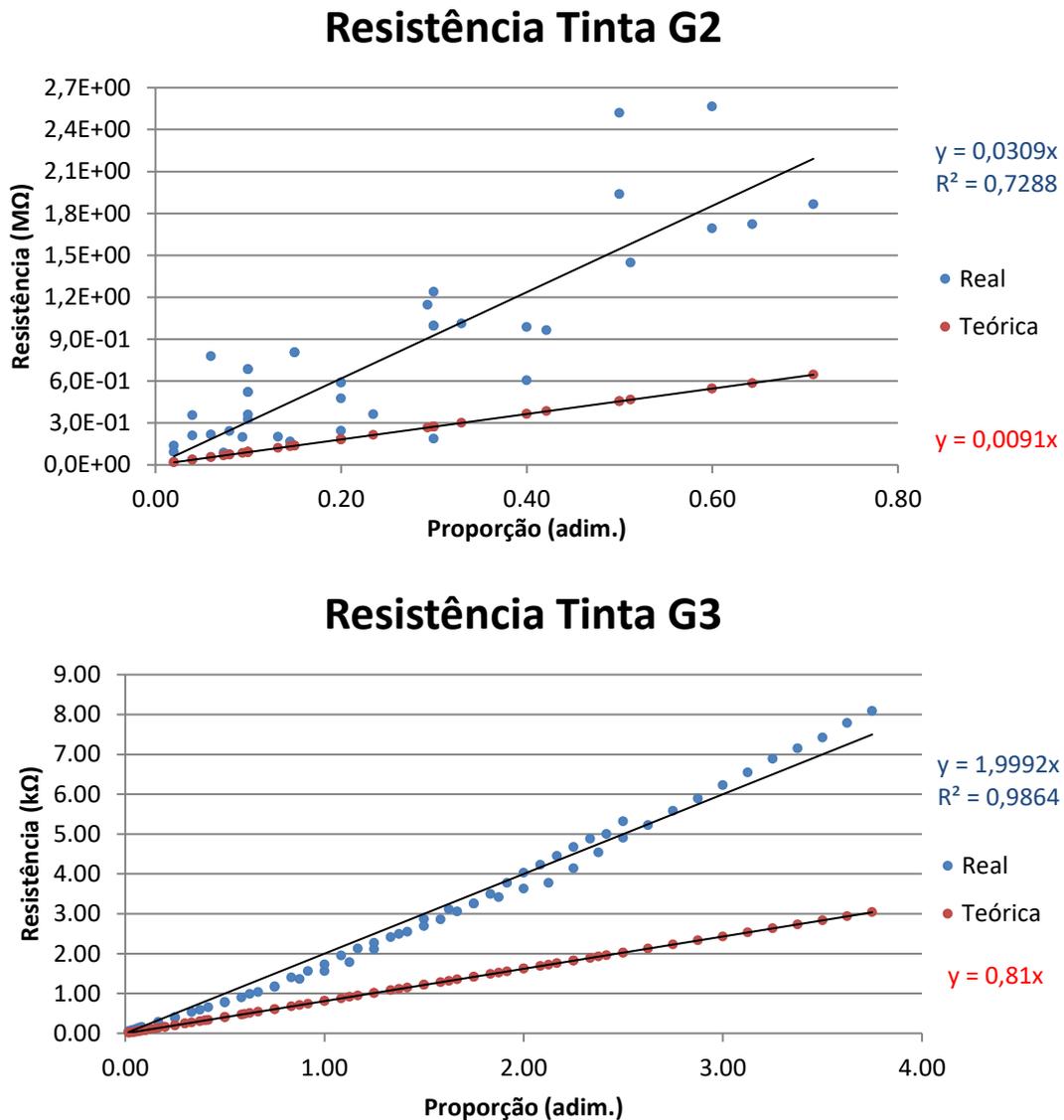


Figura 26 – Resultados da medição da resistência das tintas G2 e G3.

Como esperado a resistência apresenta uma tendência linear crescente, obtendo-se no entanto uma resistividade superficial superior à teórica ( $R_{s,B} = 0,0309 \text{ M}\Omega/\square$  e  $R_{s,C} = 1,9992 \text{ k}\Omega/\square$ ), que poderá ser explicada pela existência de deformações na rede condutora de grafeno que são cumulativas ao longo dos traços condutores, provenientes do método de aplicação, nomeadamente a uniformidade da largura.

Ao longo do processo de caracterização dos sensores, verificou-se uma dificuldade de aplicação da tinta G2 nomeadamente na produção dos primeiros sensores e traços condutores sem interrupções de caminho eléctrico, tendo-se assim optado por fazer a caracterização apenas com a tinta G3. Este problema também foi observado no gráfico das resistências, onde os resultados da tinta G2 se encontram muito mais dispersos que os da tinta G3.

## 4.5 Proteção contra interferências

Como referido anteriormente, pode ser necessário produzir um sensor afastado do processador. E como tal pode ser conveniente proteger o traço condutor ou até mesmo disfarçar/esconder o interruptor, sendo a pintura um dos métodos mais práticos.

### 4.5.1 Tinta comum

Assim, numa primeira fase de proteção dos traços condutores, cobriu-se estes com diferentes tintas de acabamento existentes em armazém, nomeadamente tinta vinílica, tinta acrílica e tinta de poliuretano com diferentes camadas ( $\leq 3$ ) e diluições ( $\leq 10\%$ ) (Figura 27).



Figura 27 – Esquema simples do sensor com tinta condutora (esquerda) e esquema com cobertura da tinta condutora com 2 camadas de tinta vinílica (direita).

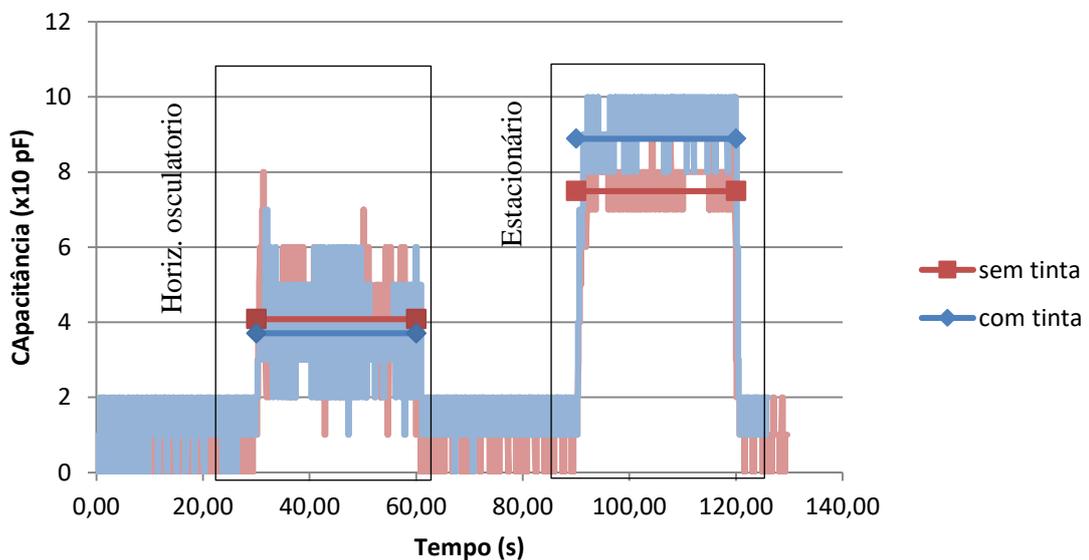


Gráfico 6 – Resultados da comparação entre as amostras com e sem cobertura de tinta.

Com este estudo podemos concluir que este tipo de tintas poderá ser usada apenas para disfarçar/encobrir os traços condutores e a zona sensora uma vez que o sistema

continua a apresentar sensibilidade ao toque e à proximidade sem variações significativas que possam ser atribuídas ao cobrimento com a tinta.

### 4.5.2 Material dielétrico

Como um dos principais fatores de geração de eletrostática assenta na diferença das propriedades dielétricas do meio, utilizaram-se várias tintas com diferentes concentrações de material dielétrico, nomeadamente titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), uma vez que este tipo de substâncias diminui a força do campo eléctrico quando colocado entre os eléctrodos<sup>[76]</sup>. Assim colocou-se a tinta com titanato de bário sobre a zona a proteger (Figura 28).

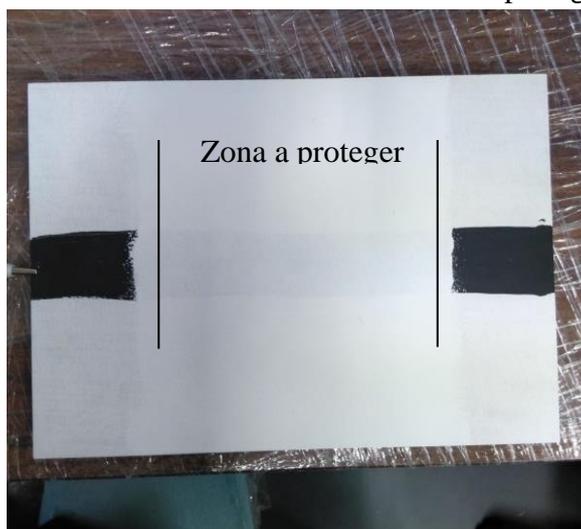


Figura 28 – Esquema com tinta de titanato de bário a proteger a zona pretendida.

Nos ensaios realizados verificou-se que na zona pintada com a tinta dielétrica, há uma redução significativa dos valores de capacitância de toque (zona marcada no Gráfico 7), enquanto na capacitância de aproximação não se verificam alterações. Esta técnica poderia ser viável, mas as concentrações de material dielétrico são elevadas sendo necessário criar uma camada de tinta bastante espessa, o que começa a reduzir drasticamente as propriedades da tinta, tornando-a mais quebradiça, com pouca aderência, entre outros problemas quando aplicada.

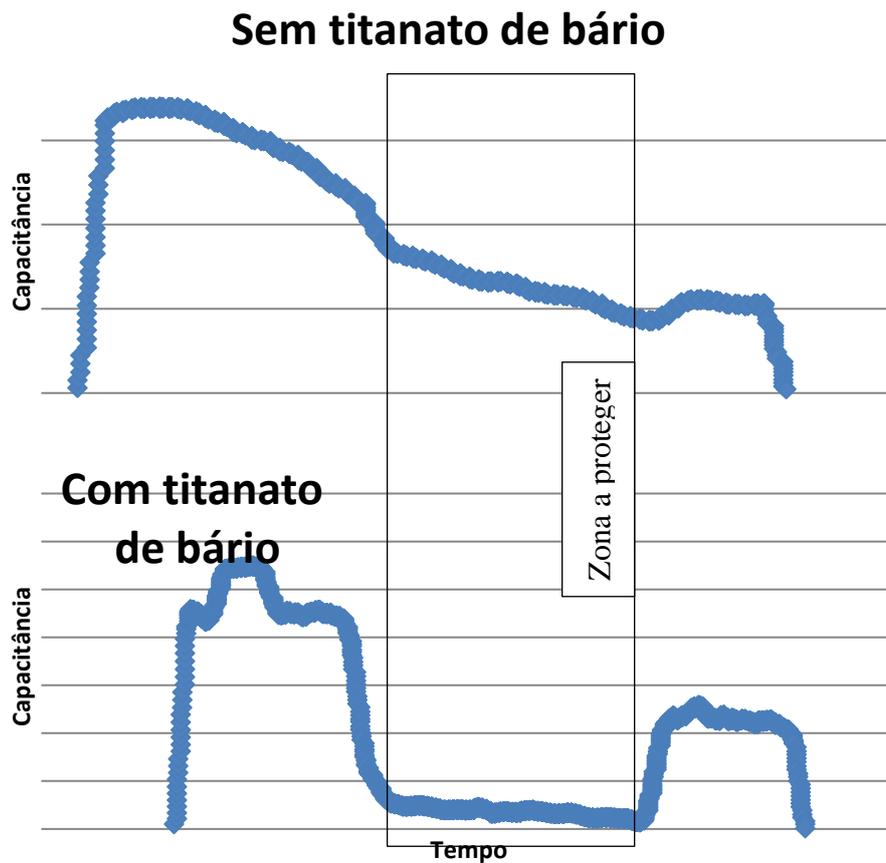


Gráfico 7 – Comparação do resultado do toque na zona coberta

Continuando na tentativa de isolar os traços condutores de forma passiva, pensou-se em utilizar uma tinta à base de *Teflon*. Mas como os materiais necessários para a produção desta tinta não se encontravam disponíveis, recorreu-se a fita isolante de *Teflon*, geralmente utilizada pelos eletricitistas no isolamento dos fios eléctricos (Figura 29).

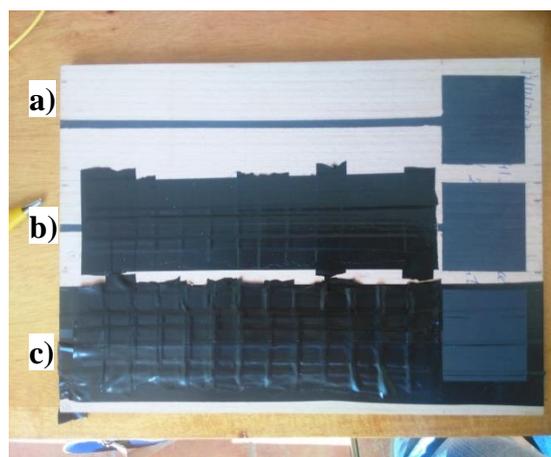


Figura 29 – Esquemas de utilização da fita *Teflon*: a) sem cobertura; b) com 3 camadas; com 10 camadas.

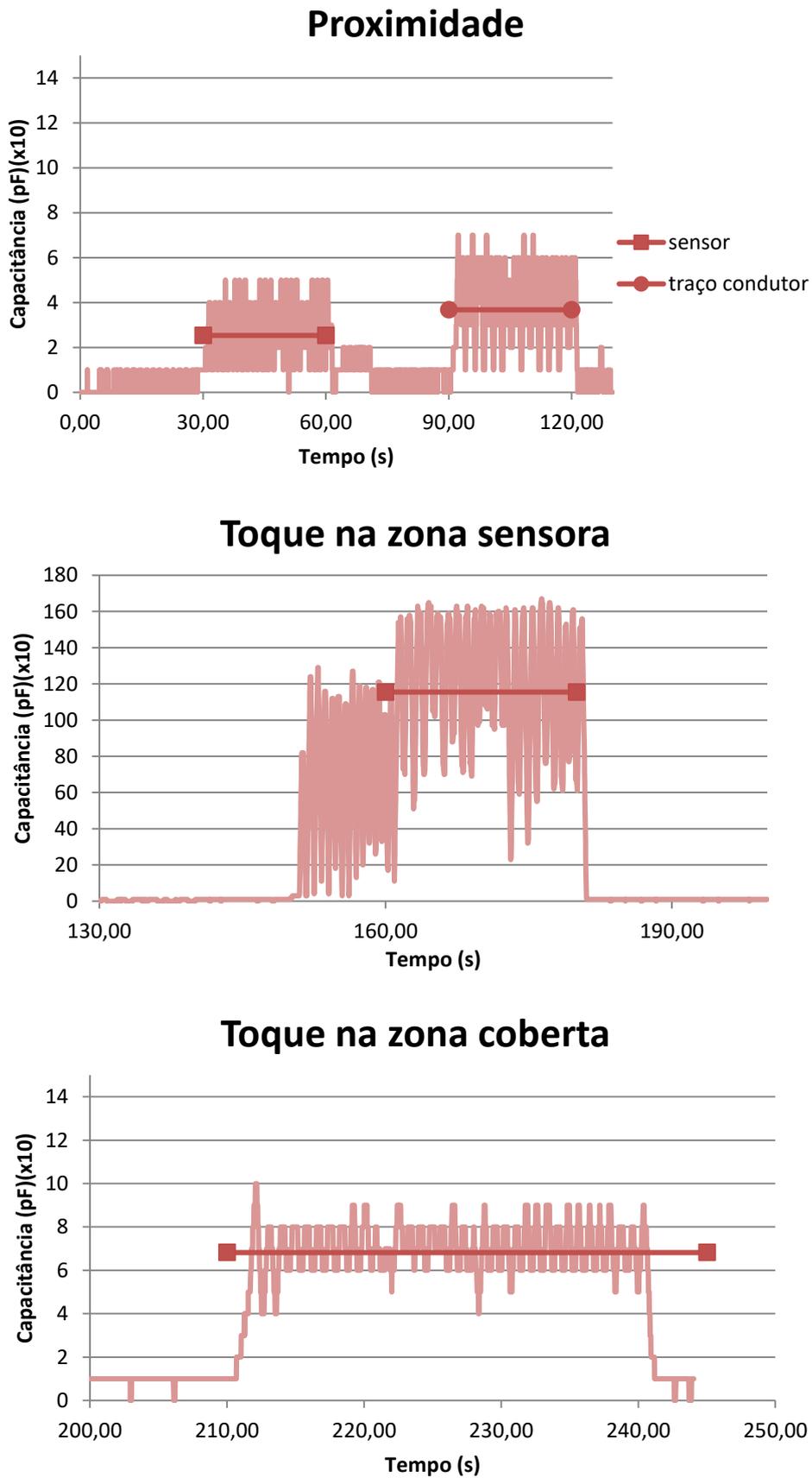


Gráfico 8 – Registo do sinal de proximidade e de toque no esquema com camadas de fita *Teflon*

Quando se compara o registo de proximidade do esquema com fita *Teflon* e do esquema normal (Gráfico 8), podemos ver que não há basicamente nenhuma diferença entre eles. No entanto, quando comparamos os registos de toque, principalmente na zona coberta, podemos ver que há uma redução da capacitância superior a 10x comparativamente aos registos da zona sensora. Tal deve-se às propriedades de isolamento elétrica do *Teflon*. Contudo, estas propriedades não são boas o suficiente para a aplicação em causa, uma vez que o número de camadas de fita usadas produziu uma camada espessa e voluptuosa sobre o traço condutor, sendo que se pretende algo mais discreto.

Esta técnica é um tanto quanto interessante pois apesar de não conseguir impedir ou diminuir a sensibilidade à proximidade, conseguiu diminuir bastante a sensibilidade ao toque, com apenas 2 ou 3 camadas de fita isolante (aproximadamente 2 a 3 mm de espessura), como pode ser observado no Gráfico 8.

### 4.6 Esquema ativo de proteção contra ESD involuntário

Uma vez que as técnicas passivas de proteção dos traços condutores não estavam a gerar os resultados pretendidos, passou-se para a utilização de técnicas ativas.

A primeira técnica utilizada é bastante semelhante ao que acontece num cabo de uma antena de rádio ou televisão, que consiste em colocar um material condutor em volta do cabo principal para captar toda a EDS que possa interferir no sinal, funcionando como um escudo<sup>[60]</sup> (Figura 30).

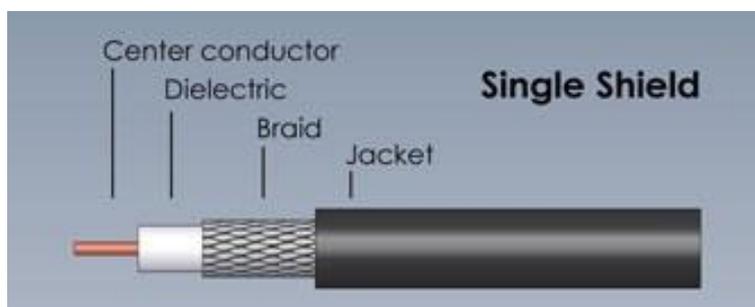


Figura 30 – Representação esquemática dos revestimentos de um cabo elétrico<sup>[77]</sup>.

Assim de forma a imitar este fenómeno começou-se por colocar uma das amostras produzidas anteriormente, ligada ao “fio terra”, sobre o filme condutor principal (Figura 31).

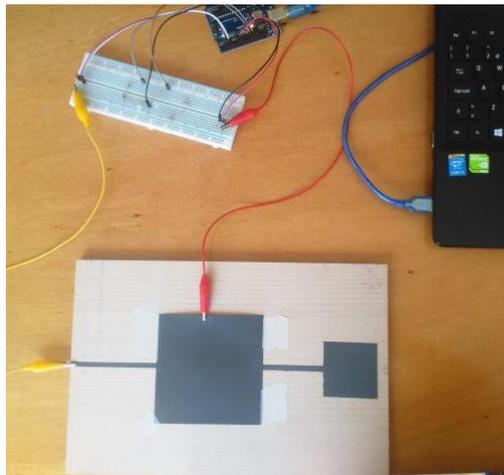


Figura 31 – Utilização, como escudo, de uma amostra de tinta condutora em suporte papel, sobreposta ao traço principal para simular um cabo eléctrico com escudo.

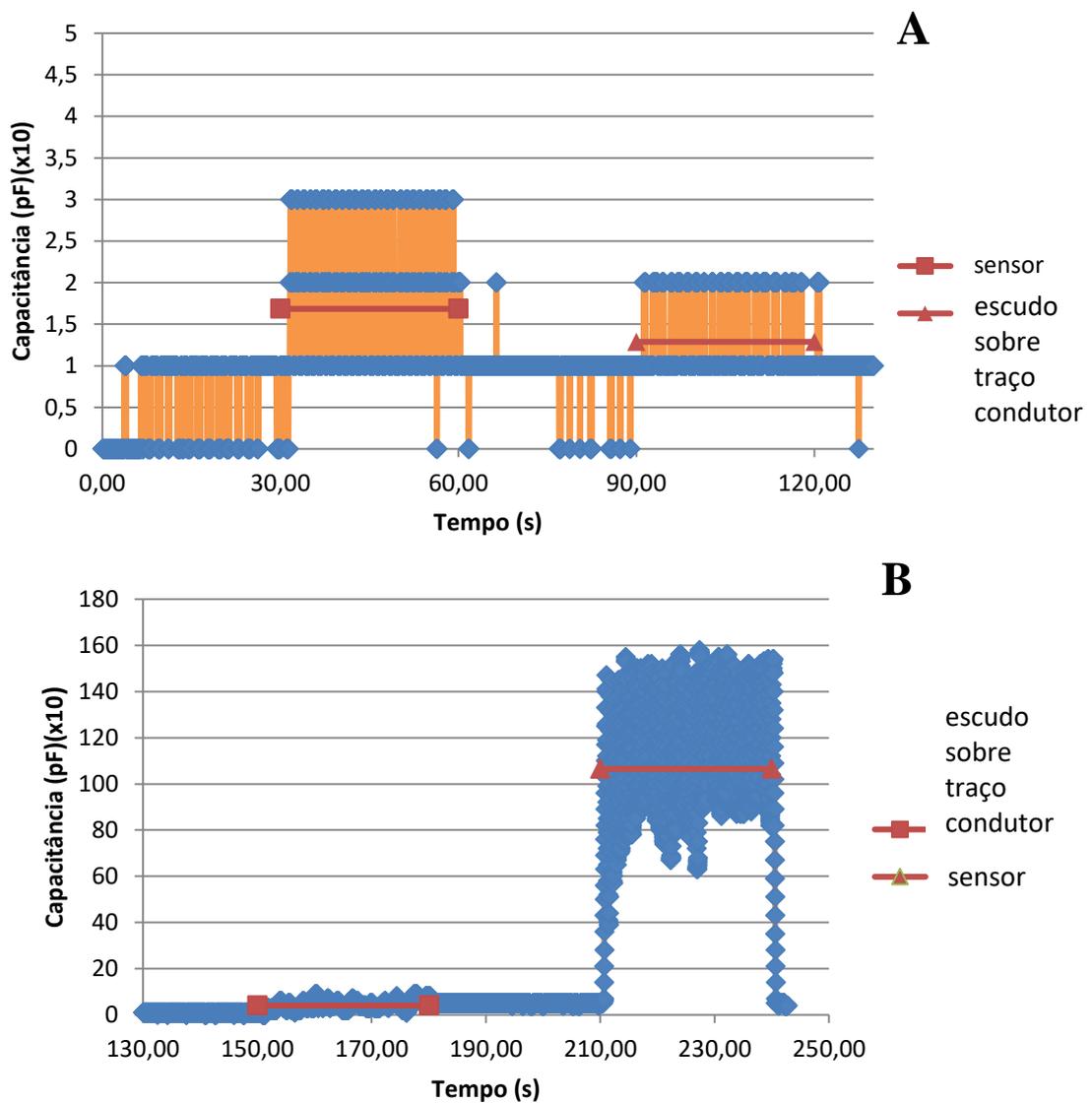


Gráfico 9 – Registo do sinal de proximidade (A) e de toque (B) do esquema de funcionamento do escudo.

Este método foi suficiente para diminuir bastante a detenção de eletrostática sobre esta zona tal como se pode verificar no Gráfico 9B, onde se observa que o toque na zona protegida com o escudo provoca apenas uma pequena interferência quando comparada ao sinal registado aquando do toque na zona sensora. A partir daqui tentou-se replicar este método utilizando apenas esquemas de pintura, que serão posteriormente descritos.

### 4.6.1 Sobreposição de duas linhas condutoras separadas com tinta

Uma das estratégias desenvolvidas passou por colocar um traço condutor mais externo ligado ao *ground* e sobreposto ao traço condutor que transporta o sinal, apenas separados por uma camada de tinta (Figura 32 e Figura 33). Esta técnica permite obter um sinal, no entanto o mesmo não é de todo estável, não sendo viável utilizá-lo para (des)activação de um dispositivo, demonstrando que por vezes ocorrem pequenos curto-circuitos entre os 2 traços condutores (Figura 34), o chamado *cross-talk* ou acoplamento capacitativo, fazendo com que sinal do escudo circule no traço condutor inferior bloqueando assim o processador.

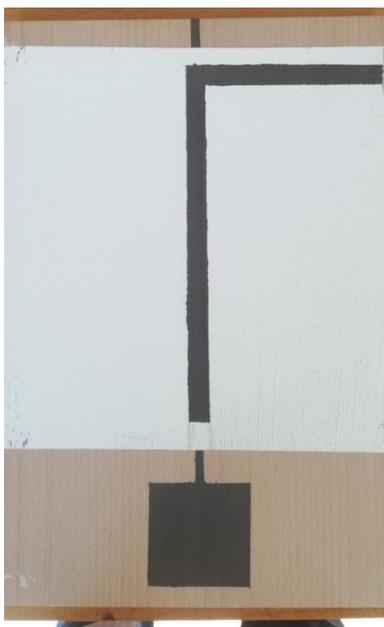


Figura 32 – Esquema de sobreposição de duas linhas condutoras separadas com tinta de membrana elástica.

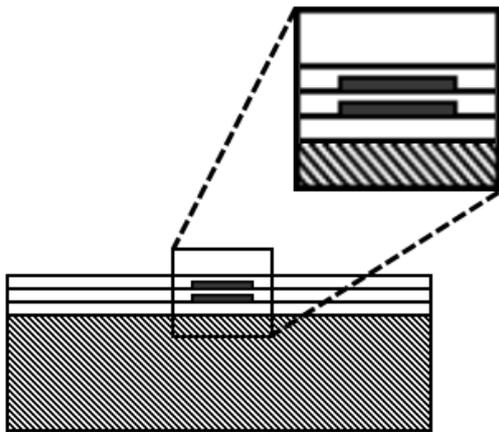


Figura 33 – Ilustração do corte transversal do esquema preparado: zonas mais escuras representam os traços condutores e as zonas brancas representam as restantes camadas de tintas usadas.

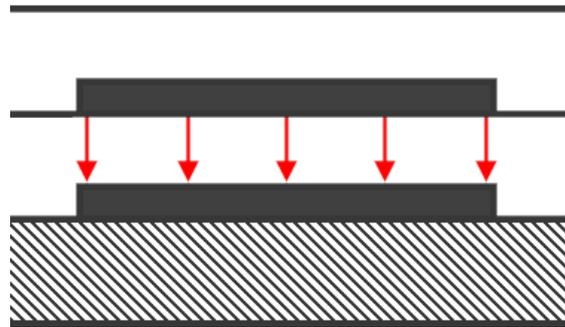


Figura 34 – Ilustração do *cross-talk* entre o traço condutor principal e pelo traço escudo que levam à origem de interferências

#### 4.6.2 Leitura de 2 sinais dispostos de forma paralela (coaxial)

Ainda utilizando a analogia com os cabos de antenas, esta técnica é um tanto semelhante ao *grounding* num extremo de dois cabos coaxiais<sup>[60]</sup> (utiliza uma rede condutora a envolver a alma condutora do cabo tal como na Figura 30, sendo que a rede encontra-se ligada a um *ground* seja ele na origem do sinal ou no receptor para reduzir o ruído em volta do sinal), mas por sua vez procede-se à leitura de dois sinais para (des)ativar um dispositivo. Este método consiste em ter dois traços condutores paralelos, o traço principal (P1) onde corre o sinal que (des)ativa o dispositivo e o traço protetor (P2) é desenhado apenas na parte onde se pretende ter uma inibição de sinal a toques/aproximações involuntários, tal como representado na Figura 35.

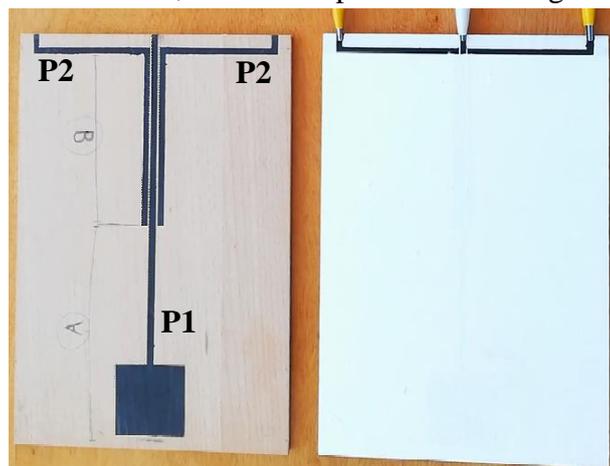


Figura 35 – Esquema de um interruptor com tinta condutora: Zona B – zona a proteger de toques/aproximações involuntárias; Zona A – Zona de (des)ativação do dispositivo.

Os traços protetores devem de estar a uma distância  $l$  o mais próximo possível do traço principal, mas sem que estes se toquem ou que ocorra acoplamento entre eles, e o traço principal deve de ser o mais estreito possível para que uma aproximação perpendicular a este seja detetada também pelos traços protectores (Figura 37). No caso do esquema abaixo representado, os traços protetores encontram-se a aproximadamente  $l = 1$  mm de distância do traço principal, estando estes colocados em ambos os lados de forma a maximizar as hipóteses de deteção do deslocamento da mão. Se apenas existir um traço protetor de um dos lados do traço principal, como na Figura 36, os movimentos efetuados pelo lado esquerdo serão detetados e bloqueados a tempo, enquanto os movimentos pelo lado contrário não.

Esta foi a técnica que permitiu obter um interruptor com funcionamento o mais semelhante a um interruptor mecânico.

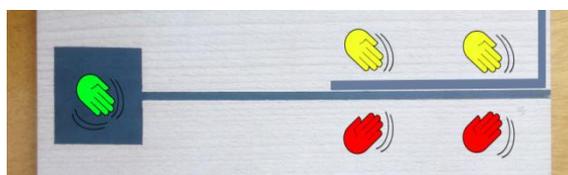


Figura 36 – Esquema com apenas um traço condutor à esquerda do traço principal. O verde representa a zona de (des)ativação, o amarelo representa os movimentos que serão detetados na zona a proteger e a vermelho os movimentos que gerarão falsas (des)ativações.

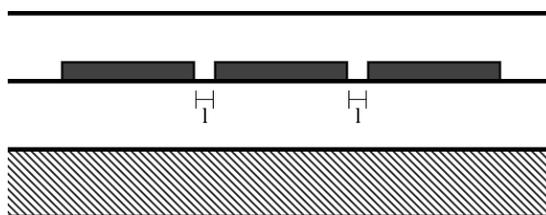


Figura 37 – Ilustração do corte transversal do esquema preparado.

### 4.7 Influência de outros equipamentos na leitura do sinal

Ao longo da realização dos vários ensaios descritos anteriormente, confirmou-se a existência de algumas das interferências que os sensores costumam sofrer, nomeadamente a ligação do *hardware* a um *ground* geral ou a um equipamento que esteja conectado, como é o caso de um *PC*, para evitar o acumular de electricidade estática no processador<sup>[74]</sup>. Verificou-se também que equipamentos que utilizem baixa diferença de potencial elétrico como o caso dos telemóveis apenas causam interferências a distâncias inferiores a 5 cm da zona sensora, já equipamentos que usem elevadas diferenças de potencial elétrico como é o caso de uma exaustão industrial ou outra máquina industrial, provocam interferências a distâncias inferiores a 2 m. Estas interferências foram detetadas pela mudança do valor na linha de base aquando do registo do sinal.

Numa tentativa de utilizar a corrente elétrica doméstica (220V) juntamente com o dispositivo criado para (des)ativar lâmpadas domésticas convencionais utilizou-se um *relay* como conversor do sinal enviado do processador (5V) à lâmpada (220V). Contudo

verificou-se que o *relay* produz interferências quando ocorre uma alteração de estado (*on/off*) interferindo no registo de capacitância. Acredita-se que esta interferência pode ser minimizada otimizando o sistema eléctrico utilizado, bem como o *software*.



### 5. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma tinta condutora com grafeno para criar maior interactividade entre o usuário e os revestimentos funcionando sobre o princípio da capacitância, uma vez que os sensores capacitativos têm uma vida útil mais longa dada a inexistência de contacto entre o sensor e o objecto a detetar (mão).

Numa fase inicial de recolha de informação da literatura para a produção da tinta base verificou-se que o melhor tipo de tinta a utilizar seriam as resinas acrílicas, sendo este tipo de resinas as mais utilizadas na produção de compósitos com grafeno/grafite.

Com o *know-how* interno da empresa preparou-se uma tinta base com todos os componentes adequados, tendo-se posteriormente preparado 4 tintas com diferentes concentrações de grafeno, 1%, 3%, 5% e 10 %, tendo-se avaliado apenas as propriedades físicas tais como densidade, viscosidade, teor de voláteis, *flash-off*, tempo de cura, resistividade superficial e estabilidade de armazenamento, das tintas com 3% e 5%,. Com a exceção do tempo de cura que se manteve inalterado ( $\pm 60$  min), verificou-se que a adição de grafeno provoca um aumento em quase todas elas: a viscosidade da tinta de 5% grafeno duplicou (48" DIN 4) face à viscosidade da tinta base (24" DIN 4), tal como o tempo de *flash-off* (de 5min na tinta base para 10min na tinta com 5% de grafeno). Apenas a resistividade superficial diminuiu de  $9,2 \text{ k}\Omega/\square$  para  $810 \text{ }\Omega/\square$  com o aumento de 3% para 5% de grafeno. Ao fim de 24 horas após a produção da tinta verificou-se uma separação de fases, sendo esta mais pronunciada ao fim de 28 dias. No entanto, basta agitar novamente a tinta para que esta fique homogénea e possa ser utilizada de novo.

Realizou-se ainda uma análise SEM para verificar o tamanho médio das partículas, a boa dispersão do grafeno na tinta base bem como a constituição de uma estrutura continua entre as partículas fundamental para a condução eléctrica.

Posteriormente, foi necessário recorrer a equipamento electrónico e a respetivo *software* para criar um dispositivo que fosse capaz de medir e registar a capacitância sentida pelo revestimento condutor e de executar as mudanças de estado (neste caso a lâmpadas LED).

Seguidamente verificou-se de que forma as características físicas do sensor afetam a resolução do sinal. Verificou-se que o sensor é capaz de detetar o aproximar da mão a distâncias inferiores a 10 cm, sendo a distância óptima inferior a 5 cm. Posteriormente verificou-se que um sensor com área igual ou superior a metade da área da mão ( $\approx 25 \text{ cm}^2$ ) é capaz de gerar um sinal com melhor definição do que sensores com áreas mais pequenas. Verificou-se ainda que uma diminuição da área efetiva do sensor afeta de forma negativa a resolução do sinal.

Caso se pretenda distanciar o sensor do restante equipamento eléctrico, produziram-se amostras com traços condutores que prolongam o sensor até aos restantes componentes eléctricos, onde se verificou que o aumento da largura dos traços condutores aumenta a resolução do sinal. Por outro lado, o aumento do comprimento dos mesmos atua de forma oposta.

Foi também avaliado dois tipos de movimento do corpo a detetar (mão): movimento horizontal sobre o sensor e posicionamento estacionário. Verificou-se que este último gera um sinal com melhor resolução uma vez que dá mais tempo ao sensor para gerar o sinal.

Posteriormente, avaliou-se o sinal do sensor quando se cobre o mesmo com tinta comum, do qual não se verificou diferenças significativas. Com a realização do teste de corte cruzado observou-se uma boa adesão entre as camadas de tinta, criando assim a possibilidade de proteção do sensor do meio ambiente.

De seguida tentou-se criar um isolamento para os traços condutores para evitar mudanças de estado involuntárias. Para tal utilizou-se uma tinta com titanato de bário e fita de *Teflon*. Ambos os materiais são conhecidos por serem bons materiais dielétricos. No entanto, não conseguem reduzir o campo eléctrico gerado pela mão. Depois foram utilizadas 2 técnicas de proteção ativa dos traços condutores: sobreposição de duas linhas condutoras e leitura de 2 sinais paralelos. A primeira técnica não mostrou bons resultados uma vez que os traços sofriam de *cross-talk*, bloqueando o processador. A segunda técnica permite realizar a leitura do sinal de um traço condutor secundário o mais próximo possível do traço condutor principal ( $\approx 1$  mm de espaçamento entre os traços). Assim podemos bloquear o traço principal quando o traço secundário for ativado por alguma perturbação.

Como trabalho futuro propõe-se a utilização de um grafeno com menos camadas, para melhorar as propriedades da tinta, a realização de outros testes à tinta nomeadamente de resistência química, humidade e de temperatura de forma a verificar a utilização da tinta no exterior, bem como uma optimização do equipamento electrónico e do *software* para precaver possíveis bloqueios e interferências.

## 6. Bibliografia

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* (80-. ), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] Q. Zheng, Z. Li, J. Yang, and J. K. Kim, “Graphene oxide-based transparent conductive films,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 64, pp. 200–247, 2014.
- [3] Z. Bo *et al.*, “Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–8, 2014.
- [4] L. Zhong and K. Yun, “Graphene oxide-modified zno particles: Synthesis, characterization, and antibacterial properties,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 10, pp. 79–92, 2015.
- [5] A. Li, C. Zhang, and Y. F. Zhang, “Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 9, pp. 1–17, 2017.
- [6] A. C. Stoot, L. Camilli, S. A. Spiegelhauer, F. Yu, and P. Bøggild, “Multilayer graphene for long-term corrosion protection of stainless steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 293, no. February 2018, pp. 846–851, 2015.
- [7] C. Wang, F. Tang, Q. Li, Y. Zhang, and X. Wang, “Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 514, pp. 236–242, 2017.
- [8] H. Pinto, “Dossier formação 2014,” 2014.
- [9] “Gruta de Altamira.” [Online]. Available: <https://goo.gl/JNcSUR>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [10] A. Jandrey, “A história das tintas.” [Online]. Available: <https://goo.gl/a8usHq>. [Accessed: 07-Mar-2018].
- [11] “História da Pintura e da Cor - Tintas e Pintura.” [Online]. Available: <https://goo.gl/BM57wE>. [Accessed: 07-Mar-2018].
- [12] “Hieróglifos Egípcios Luxor Museum.” [Online]. Available: <https://bit.ly/2wpI8YK>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [13] B. Müller and U. Poth, *Coatings Formulation: An International Textbook*. 2012.
- [14] S. Dieter, W. Funke, and L. Hoppe, “Paints and Coatings,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [15] Kl. Fiebach and L. R. Kraemer, “Resins, Natural,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [16] G. Collin, R. Mildengerg, and M. Zander, “Resin, Synthetic,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [17] J. A. Klein and D. T. Wu, “Principles of Solvent Selection in Point Formulations,” in *Surface Coatings: science an technology*, Second., S. Paul, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [18] “ISO 11890-1:2007 - Paints and varnishes -- Determination of volatile organic compound (VOC) content -- Part 1: Difference method.” [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/41101.html>. [Accessed: 08-Oct-2018].
- [19] “ISO 11890-2:2013 - Paints and varnishes -- Determination of volatile organic compound (VOC) content -- Part 2: Gas-chromatographic method.” [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/61298.html>. [Accessed: 08-Oct-2018].
- [20] A. M. Gueli, G. Bonfiglio, S. Pasquale, and S. O. Troja, “Effect of particle size on

- pigments colour,” *Color Res. Appl.*, vol. 42, no. 2, pp. 236–243, 2017.
- [21] M. Skocaj, M. Filipic, J. Petkovic, and S. Novak, “Titanium dioxide in our everyday life; Is it safe?,” *Radiol. Oncol.*, vol. 45, no. 4, pp. 227–247, 2011.
- [22] S. Paul, “Pigments,” in *Surface Coatings: science an technology*, Second., S. Paul, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [23] J. Bieleman, *Additives for Coatings*. 2000.
- [24] S. Al-Malaika, F. Axtell, and R. Rotheron, “Additives for Plastics,” *Brydson’s Plast. Mater.*, pp. 127–168, Jan. 2017.
- [25] S. Paul, “Paint Properties and their Evalutation,” in *Surface Coatings: science an technology*, Second., S. Paul, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [26] G. E. Weismantel, *Paint Handbook*. McGraw-Hill, 1981.
- [27] Z. W. Wicks, F. N. Jones, and S. P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [28] S. Paul, “Types of Coatings,” in *Surface Coatings: science an technology*, Second., S. Paul, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [29] D. M. Mattox, “Non-Elemental Charaterization of Films and Coatings,” in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Second., R. F. Bunshah, Ed. Los Angels, California: Noyes Publications, 1994.
- [30] A. C. Neto, F. Guinea, and N. M. Peres, “Drawing conclusions from graphene,” *Phys. World*, vol. 19, no. 11, pp. 33–37, 2006.
- [31] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, May 1947.
- [32] “The Nobel Prize in Physics 2010.” [Online]. Available: <https://goo.gl/dk8ceJ>. [Accessed: 29-Oct-2018].
- [33] M. Yi and Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene,” pp. 11700–11715, 2015.
- [34] G. R. Jian, *Graphene-synthesis, characterization, properties and applications*. 2011.
- [35] F. Giannazzo, S. Sonde, and V. Raineri, “Electronic Properties of Graphene Probed at the Nanoscale,” no. May, 2014.
- [36] J. A. Gabaldón, “El grafeno: propiedades y aplicaciones,” 2017.
- [37] Z. G. Wang *et al.*, “Flexible graphene-based electroluminescent devices,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7149–7154, 2011.
- [38] B. Tang, G. Hu, H. Gao, and L. Hai, “Application of graphene as filler to improve thermal transport property of epoxy resin for thermal interface materials,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 85, pp. 420–429, 2015.
- [39] “Electrons Can Travel Over 100 Times Faster In Graphene Than In Silicon, Physicists Show -- ScienceDaily.” [Online]. Available: <https://goo.gl/UChFLc>. [Accessed: 13-Mar-2018].
- [40] “Table of Resistivity.” [Online]. Available: <https://goo.gl/JdprBL>. [Accessed: 13-Mar-2018].
- [41] W. Yang and C. Wang, “Graphene and the related conductive inks for flexible electronics,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 30, pp. 7193–7207, 2016.
- [42] S. Casaluci, M. Gemmi, V. Pellegrini, A. Di Carlo, and F. Bonaccorso, “Graphene-based large area dye-sensitized solar cell modules,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 9, pp. 5368–5378, 2016.
- [43] M. Aliofkhazraei, N. Ali, W. I. (William I. . Milne, C. S. Ozkan, S. Mitura, and J. L. Gervasoni, *Graphene science handbook. Nanostructure and atomic arrangement. .*
- [44] C. Park, C. Lee, O. Kwon, C. S. Park, C. Lee, and O. S. Kwon, “Conducting

- Polymer Based Nanobiosensors,” *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 7, p. 249, Jun. 2016.
- [45] Y. Du, D. Li, L. Liu, and G. Gai, “Recent achievements of self-healing graphene/polymer composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 2, 2018.
- [46] G. Burwell and O. J. Guy, “Fabrication Considerations for Graphene Devices,” *Graphene Science Handbook*. 2016.
- [47] R. Kumar, R. K. Singh, and D. P. Singh, “Synthesis Strategies for Graphene,” *Graphene Science Handbook*. 2016.
- [48] S. Mikhailov, *PHYSICS AND APPLICATIONS OF GRAPHENE I THEORY Edited by Sergey Mikhailov*. 2011.
- [49] S. Stankovich *et al.*, “Graphene-based composite materials,” vol. 442, no. July, 2006.
- [50] J. Zhang, J. Qiu, and J. Liu, “Electrical Conductivity of Graphene / Polymer Nanocomposites,” vol. 3, pp. 48–65, 2014.
- [51] G. Chen, W. Weng, D. Wu, and C. Wu, “PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties,” *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 12, pp. 2329–2335, Dec. 2003.
- [52] S. K. Swain, G. Prusty, A. S. Ray, and L. Behera, “Dispersion of nanoplatelets of graphite on PMMA matrix by in situ polymerisation technique,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 9, no. 3, pp. 240–248, 2014.
- [53] P. N. Khanam and D. Ponnammam, “Electrical Properties of Graphene Polymer Nanocomposites.”
- [54] S. H. Kim, “Improving Water Barrier Properties of Epoxy Coatings with Addition of Graphene Oxide,” 2017.
- [55] H. Hu *et al.*, “Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 484, no. 4–6, pp. 247–253, 2010.
- [56] H. Bin Zhang *et al.*, “Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding,” *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 5, pp. 1191–1196, 2010.
- [57] P. He *et al.*, “Processable Aqueous Dispersions of Graphene Stabilized by Graphene Quantum Dots,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 218–226, Jan. 2015.
- [58] H. Kim, Y. Miura, and C. W. MacOsco, “Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3441–3450, 2010.
- [59] A. B. Oskouyi, U. Sundararaj, and P. Mertiny, “Tunneling conductivity and piezoresistivity of composites containing randomly dispersed conductive nanoplatelets,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2501–2521, 2014.
- [60] H. W. Ott, *Noise reduction techniques in electronic systems*. .
- [61] F. Zandman, P.-R. Simon, and J. Szwarz, *Resistor theory and technology*. Vishay Intertechnology, Inc., 2001.
- [62] H. Chandra, S. W. Allen, S. W. Oberloier, N. Bihari, J. Gwamuri, and J. M. Pearce, “Open-source automated mapping four-point probe,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 2, pp. 1–17, 2017.
- [63] T. Grosse-Puppenthal *et al.*, “Platypus-Indoor Localization and Identification through Sensing Electric Potential Changes in Human Bodies,” vol. 16.
- [64] C. R. Paul, *Introduction to electromagnetic compatibility*. Wiley, 1992.
- [65] “Electric Fields and Capacitance | Capacitors | Electronics Textbook.” [Online]. Available: <https://goo.gl/CYhHbr>. [Accessed: 10-Jan-2019].

- [66] *Electrical overstress/electrostatic discharge (EOS/ESD) guidelines*. RAC, 1995.
- [67] J. Smith, T. White, C. Dodge, J. Paradiso, N. Gershenfeld, and D. Allport, "Electric field sensing for graphical interfaces," *IEEE Comput. Graph. Appl.*, vol. 18, no. 3, pp. 54–59, 1998.
- [68] M. Valtonen, J. Mäentausta, and J. Vanhala, "TileTrack: Capacitive Human Tracking Using Floor Tiles."
- [69] A. Arshad, S. Khan, and R. Tasnim, "Simple Capacitive Floor Occupancy Sensor for Determining the Pattern of a Walking Person," pp. 4–7.
- [70] L. K. Baxter and IEEE Industrial Electronics Society., *Capacitive sensors : design and applications*. IEEE Press, 1997.
- [71] A. Report, "Capacitive Sensing : Ins and Outs of Active Shielding," no. February, pp. 1–13, 2015.
- [72] "Sheet Resistance: A Guide to Theory – Ossila." [Online]. Available: <https://goo.gl/YD86F6>. [Accessed: 21-Jan-2018].
- [73] "Capacitive Touch Tests MCU Flexibility | DigiKey." [Online]. Available: <https://goo.gl/DMQ2Sd>. [Accessed: 15-Dec-2018].
- [74] "Arduino Playground - CapacitiveSensor." [Online]. Available: <https://goo.gl/Q4t63Q>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [75] "Arduino Tutorial: Capacitive Touch Sensors: 21 Steps (with Pictures)." [Online]. Available: <https://goo.gl/28sGoW>. [Accessed: 06-Mar-2018].
- [76] "Dielectric constant | physics | Britannica.com." [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/dielectric-constant#ref216281>.
- [77] "Choosing the Right RF Cable Assembly | White Paper | RF Industries." [Online]. Available: <https://goo.gl/KSMVBp>. [Accessed: 11-Dec-2018].

## 7. Anexos

### 7.1 Cálculo do Teor de Não-Voláteis

Na Tabela A.1 encontram-se os registos efetuados da medição de massas da superfície vazia, da superfície com resíduo e da amostra de tinta usada.

Tabela A.1 – Registo das massas para o cálculo do Teor de Não-Voláteis.

	m <sub>vazia</sub>	m <sub>tinta</sub>	M <sub>residuo+vazia</sub>	Teor de Não-Voláteis	
				individual	médio
Base	20,39	0,99	20,66	27,27	25,91
	20,23	1,10	20,50	24,55	
B	20,34	1,06	20,63	27,36	27,41
	20,45	1,02	20,73	27,45	
C	20,40	1,00	20,70	30,00	30,00
	20,42	1,10	20,75	30,00	

**Exemplo de cálculo com os valores do ensaio 1 da tinta base:**

$$\text{Teor Não Voláteis (\%)} = \frac{m_{\text{resíduos+superfície}} - m_{\text{superfície}}}{m_{\text{tinta}}} \times 100 \quad \text{A.1}$$

$$\text{Teor Não Voláteis (\%)} = \frac{20,66 - 20,39}{0,99} \times 100 = 27,27 \quad \text{A.2}$$