

CAPÍTULO 11

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR TÉCNICAS *ROLL-TO-ROLL*

Giovana Rosso Cagnani¹ e Leonardo Dias Cagnani²

11.1 INTRODUÇÃO

O processamento *roll-to-roll* ou rolo-a-rolo (R2R) é utilizado há muito tempo na indústria gráfica para a impressão de jornais, revistas, embalagens, entre outros.³ Atualmente, esse tipo de processo despertou o interesse da comunidade científica por permitir que os materiais sejam processados em solução e com alta velocidade, o que aumenta a possibilidade de inserção em diferentes áreas tecnológicas, como: eletrônica orgânica, biomateriais, sensores, fotônica, materiais nanoestruturados, entre outros. Recentemente, o processo de impressão por rolos foi amplamente estudado para a produção de células solares orgânicas^{2,3} nas quais são depositados filmes finos dos mais diversos materiais, dentre eles polímeros semicondutores, nanofios de prata, grafeno e compostos inorgânicos, evidenciando, assim, a versatilidade de aplicação desta tecnologia.⁴

1 Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

2 DevelopNow Projetos de Software e Eletrônica

3 Neste capítulo, entende-se por tinta qualquer solução, suspensão e dispersão que tenham as características necessárias para serem depositadas.

Existe uma grande variedade de técnicas de deposição *roll-to-roll* e a decisão entre uma ou outra depende das operações unitárias envolvidas, das características da deposição (espessura e número de camadas) e das propriedades das tintas (viscosidade e tensão superficial).⁵ De modo geral, para que se tenha sucesso em qualquer processo de deposição, os aspectos técnicos de produção devem estar alinhados às particularidades da tinta, ou vice-versa. A composição da tinta deve atribuir propriedades físicas que levem a uma aplicação satisfatória e àquelas requeridas após a deposição. Isso implica em atributos que possibilitem o espalhamento da tinta sobre a superfície do substrato (obtenção de um filme regular); capacidade do filme úmido em permanecer onde é impresso (o filme não deve escorrer); e secagem uniforme do filme.⁶

Diante do exposto, serão apresentadas nos tópicos seguintes as técnicas de deposição de filmes finos compatíveis com o processamento *roll-to-roll*. Além disso, será abordada a relação entre as variáveis de processo e requisitos das tintas, assim como, a aplicabilidade, vantagens e limitações de uso de cada uma dessas técnicas.

11.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

11.2.1 FLUIDOS

Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando submetida à ação de uma tensão de cisalhamento (tangencial) de qualquer valor. Como o movimento do fluido continua sobre a aplicação dessa tensão, também define-se um fluido como uma substância que não pode sustentar uma tensão de cisalhamento quando em repouso.

11.2.2 TENSÃO SUPERFICIAL

Tensão superficial é um efeito físico que ocorre em qualquer interface, devido à descontinuidade de fase. Nos líquidos, em virtude de forças de coesão entre as moléculas semelhantes, a interface se comporta como uma membrana elástica, criando uma tensão na superfície. A membrana elástica exibe duas características: o ângulo de contato (θ) e o módulo da tensão σ . Essas características são dependentes do líquido e da superfície sólida com a qual compartilham a interface.

Em um processo de deposição, a energia superficial do substrato influencia consideravelmente o espalhamento das tintas na superfície. Para garantir uma boa molhabilidade do substrato, é necessário tentar igualar a tensão superficial da tinta e a energia superficial do substrato⁹⁻¹¹ (baixo ângulo de contato). A energia superficial crítica representa a tensão superficial máxima que um líquido deve ter para molhar completamente a superfície do substrato.

Nos casos que envolvem escoamento da tinta, a formação de um menisco entre o substrato e as ferramentas de deposição é, provavelmente, o efeito mais importante

proporcionado pela tensão superficial. Isso porque existe um balanço de forças que resultará no perfil do escoamento e conseqüentemente na uniformidade do filme depositado.

11.2.3 VISCOSIDADE

Viscosidade é a grandeza física que caracteriza a resistência ao escoamento de fluidos de baixo peso molecular, a uma dada temperatura. Segundo a lei de Newton da viscosidade⁸ temos que:

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial y} \quad (11.1)$$

Onde τ é a taxa de deformação angular do fluido e μ a viscosidade dinâmica.

11.2.4 TAXA DE CISALHAMENTO

O conceito de taxa de cisalhamento é usado para descrever o deslocamento das partículas ou moléculas de fluido devido à ação de um gradiente de velocidade. Para informações mais aprofundadas consultar em Bird et al.⁸

11.2.5 DEPOSIÇÃO, IMPRESSÃO E REVESTIMENTO

Todos os processos de produção de filmes finos em solução sobre substratos podem ser classificados como deposição. Esses processos de deposição se dividem em duas categorias principais: impressão e revestimento. As técnicas de impressão se caracterizam pelo contato íntimo entre a ferramenta de impressão e o substrato. Normalmente, são utilizadas para a deposição de padrões bem definidos em diferentes escalas. Rotogravura e flexografia são exemplos de técnicas de impressão. Nas técnicas de revestimento não existe contato entre a ferramenta de deposição e o substrato, logo não ocorre a formação de padrões,¹² ou seja, não é possível fazer desenhos, letreiros, logotipos etc. Esses processos são frequentemente utilizados na deposição de filmes contínuos. Dentre as técnicas de revestimento, podemos citar a *wire-bar* e *slot-die*.

Por outro lado, existem aquelas que permeiam as duas categorias e podem ser classificadas em ambos os grupos. A técnica de *spray*, por exemplo, que essencialmente é uma técnica de revestimento, permite a formação de padrões através do uso de moldes fixados ao substrato contendo o desenho desejado.

Posteriormente, cada técnica de deposição será abordada individualmente para melhor entendimento.

11.3 PROCESSAMENTO *ROLL-TO-ROLL*

Roll-to-Roll é um processo no qual um fino filme líquido é formado pelo movimento contínuo do substrato pela rotação de dois ou mais rolos, a partir do qual diferentes arquiteturas podem ser construídas de forma contínua.¹³ Do ponto de vista da mecânica dos fluidos, a definição funcional do processo *roll-to-roll* diz que este é um método a partir do qual o fluido escoar através do estreitamento existente entre um par de rolos giratórios, ou ferramenta de deposição, que controlam a espessura e a uniformidade do filme.⁵

Nesse processo estão envolvidos fenômenos físicos associados à interface ar-líquido, linhas de molhamento estático e dinâmico e a reologia dos fluidos, que na maioria das vezes não obedecem à lei de Newton da viscosidade.⁵ Entretanto, a maneira como esses fenômenos agem na formação dos filmes está diretamente relacionada à técnica utilizada, assim como às forças que dominam o processo, que são:

Viscosidade – arraste orientado na direção do fluxo;

Capilaridade – pela ação da tensão superficial na interface da superfície de revestimento;

Elástica – resistência à deformação da fase sólida; e

Externa – força aplicada para mover os rolos (rotação do substrato).

Para garantir que se tenha uma deposição satisfatória, os fatores físicos devem estar alinhados com os fatores de processo, uma vez que, no processamento *roll-to-roll*, o substrato é desenrolado a partir de um rolo, passa pelas ferramentas de impressão ou revestimento (onde atuam os fenômenos físicos) e é rebobinado na outra extremidade em um rolo distinto.¹² Além das operações de deposição, podem haver outros processos, como tratamento do substrato, secagem, cura por UV, entre outros.

Idealmente, o substrato deve entrar na máquina de processamento de um lado e o produto final deve emergir na outra ponta. Quanto mais integrado for o sistema, menores os danos de manipulação no filme e, conseqüentemente, maior o rendimento da linha de produção.¹² Contudo, antes que um processo seja completamente integrado, as variáveis de processo para cada técnica de deposição são previamente avaliadas em etapas discretas. Para um produto em que são necessárias três camadas de recobrimento, por exemplo, a distinção entre o processo discreto e o processo integrado é apresentada na Figura 11.1.

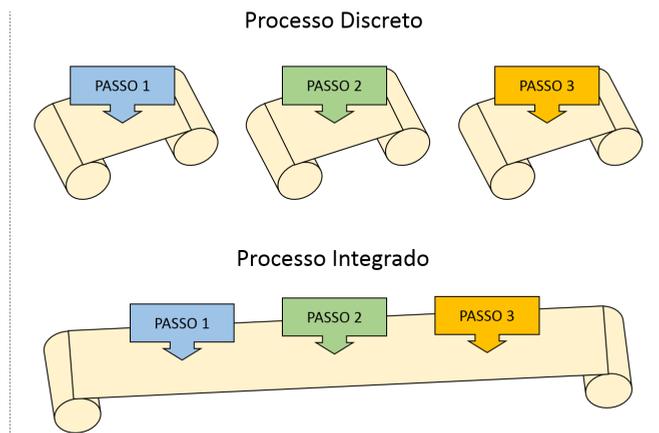


Figura 11.1 – Ilustração de um processo *roll-to-roll* para fabricação de um produto com três camadas na forma discreta (acima) e integrada (abaixo).

Na prática, um processo integrado exige que as velocidades de processamento para cada etapa de deposição sejam semelhantes e isto, geralmente, não deve ser esperado na prática. Assim, a menos que o processo completo seja otimizado, é necessário utilizar o percurso discreto. Dessa forma, cada camada é processada individualmente e o rolo de material é transferido para o equipamento seguinte. Alternativamente, a bobina de substrato pode ser rebobinada no próprio equipamento e utilizada na etapa seguinte.

Um sistema de deposição R2R pode ser relativamente pequeno e compacto, com largura de banda estreita (banda de rolagem do substrato) e baixas velocidades, no caso de processos discretos, ou pode ser muito grande, com larguras de banda de grande porte e com alta velocidade de processamento, como no caso de sistemas integrados. Um sistema discreto comercial inclui ao menos desbobinador, unidade de deposição, secador e enrolador. Já sistemas integrados são grandes, complexos e envolvem, além das etapas convencionais, uma série de etapas, como controle do substrato, monitoramento de velocidade e tensão, limpeza, tratamentos superficiais, remoção da eletricidade estática (especialmente para substratos plásticos), aquecimento e alinhamento. O custo de operação desses equipamentos é relativamente alto e só é viável se forem atingidas largas escalas de produção. Na Figura 11.2 são apresentados os equipamentos de deposição discreta e integrada.

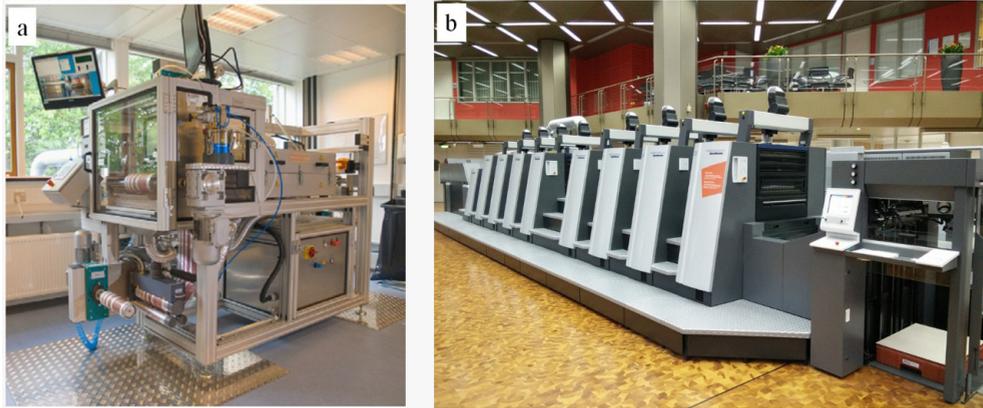


Figura 11.2 – Equipamentos de deposição comerciais. a) Equipamento discreto; e b) Equipamento integrado.

Existem também os equipamentos de escala laboratorial (Figura 11.3). Nesses equipamentos é possível avaliar os parâmetros de processamento para diferentes técnicas de deposição e secagem com pequenas quantidades de material. Essas características viabilizam a otimização dos processos e dos materiais envolvidos, até atingirem maturidade suficiente para serem aplicados em uma linha de produção.

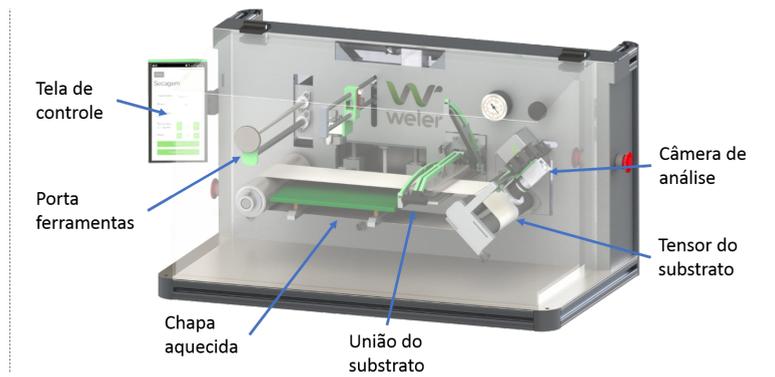


Figura 11.3 – Equipamento de deposição *roll-to-roll* laboratorial da marca Weler.¹⁴

11.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS COMPATÍVEIS COM O PROCESSAMENTO *ROLL-TO-ROLL*

11.4.1 SERIGRAFIA (*SILKSCREEN*)

A deposição serigráfica é um processo de impressão, ou seja, permite gravar padrões bem definidos através do contato da ferramenta de impressão com o substrato. Nesse processo se utiliza uma tela gravada com o padrão a ser impresso, na qual a tinta é pressionada através da tela por um rodo ou puxador, transferindo o desenho para o substrato abaixo. Os fios que compõem a tela (matriz serigráfica), normalmente de poliéster ou nylon, são esticados em um quadro de madeira ou alumínio. Essa matriz possui uma lineatura definida, ou seja, uma quantidade de fios por centímetro que corresponde à definição de pontos do desenho a ser gravado (Figura 11.4). A definição da impressão é calculada pela densidade de fios na trama.

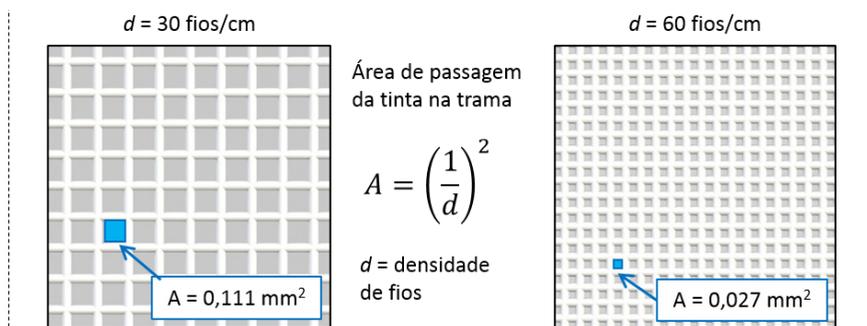


Figura 11.4 – Densidade de fios na trama que compõem uma tela serigráfica.

A preparação da tela serigráfica e gravação do padrão se dão pelo processo de foto-sensibilidade. O processo inicia pela cobertura de toda a matriz com uma emulsão fotossensível em ambiente escuro. Sobre a matriz é colocado um fotolito (filme transparente) com o padrão a ser gravado, sendo este conjunto colocado sobre uma mesa de luz, como indicado na Figura 11.5(A). As regiões escuras do fotolito bloqueiam a passagem da luz e correspondem aos locais que ficarão vazados na tela, permitindo a passagem da tinta pela trama do tecido. Já as regiões sem o padrão (onde a luz passará pelo fotolito atingindo a emulsão) são impermeabilizadas pela cura da resina e endurecimento da emulsão fotossensível exposta à luz, Figura 11.5(B).

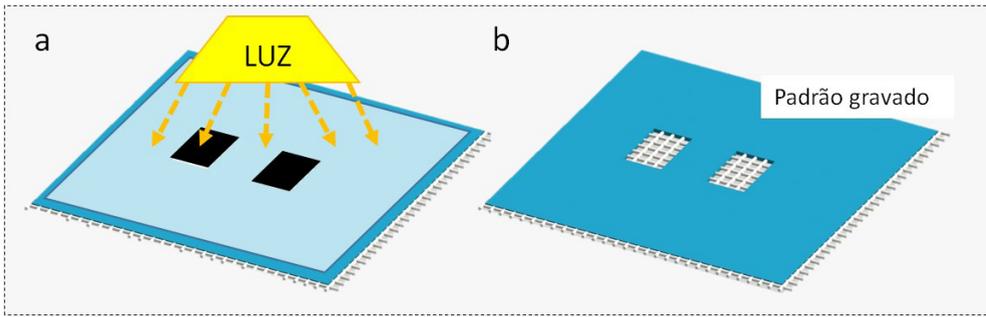


Figura 11.5 – Processo de gravação da tela serigráfica. a) Aplicação da luz sobre o fotolito; e b) Tela pronta com o padrão gravado.

Durante a impressão, a tela gravada é posicionada sobre o substrato sem tocá-lo, mantendo uma distância mínima (D) de poucos milímetros, conforme a Figura 11.6(A). A tinta é despejada em excesso sobre a matriz em um dos lados do quadro. Posteriormente, a tinta é arrastada por toda a tela, preenchendo o padrão de impressão. Devido à pressão aplicada com rodo sobre a tela, a tinta é vazada entre a trama de fios descoberta na matriz. A elasticidade da matriz permite o contato temporário da tela com o substrato. Após cessar a pressão de aplicação, a tela volta ao seu estado original e o padrão de impressão é transferido, Figura 11.6(B).

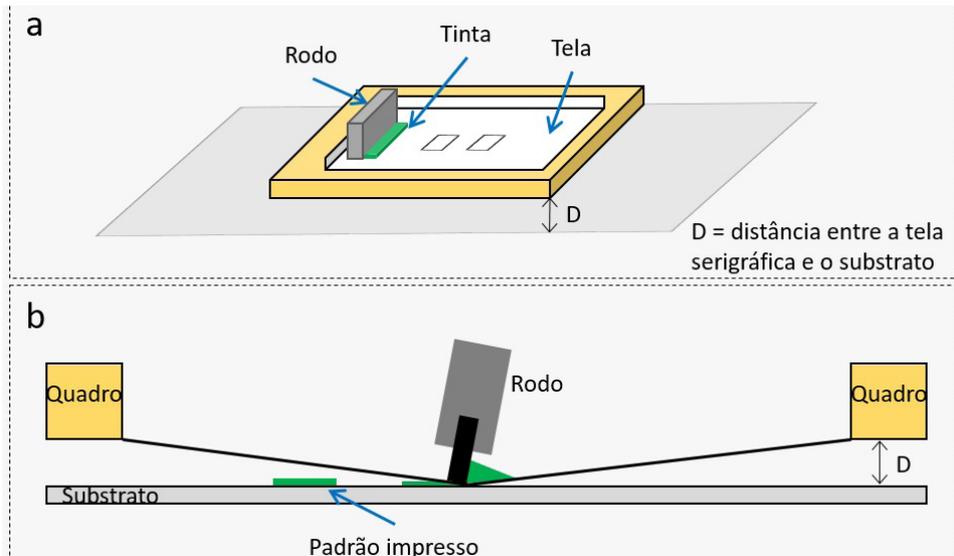


Figura 11.6 – Processo de impressão serigráfica. a) Posicionamento da tela sobre o substrato e aplicação da tinta; e b) Movimento de arrasto do rodo e impressão do padrão gravado.

A técnica serigráfica exige tintas com alta viscosidade, geralmente na forma de pastas, para evitar o vazamento através da matriz assim que esta é despejada sobre tela. Em função dos requisitos da tinta, o filme impresso costuma ser relativamente

espesso antes da secagem ($> 10 \mu\text{m}$).¹⁵ Por essa razão, recomenda-se a utilização de solventes com baixa taxa de evaporação, com o propósito de permitir a uniformização do filme impresso (sem marcas da trama de fios) e impedir a secagem precoce da tinta na matriz, o que pode causar entupimento da trama de fios. Características do substrato, material da matriz serigráfica, material do rodo, ângulo e velocidade de raspagem, distância entre a tela e o substrato, tipo de emulsão, são fatores que também podem interferir na espessura e qualidade do filme impresso.¹⁶

Para escalas de produção industrial existe uma variação da técnica conhecida como serigrafia rotativa, Figura 11.7(A). Nessa configuração, o padrão é gravado com pequenos furos em um cilindro de níquel (camisa). Assim como nas matrizes de fios, a lineatura define a quantidade de furos produzidos por centímetro linear. O cilindro gravado é posicionado no equipamento de produção com o rodo de aplicação de tinta alocado em seu interior, como ilustrado no esquema da Figura 11.7(B).

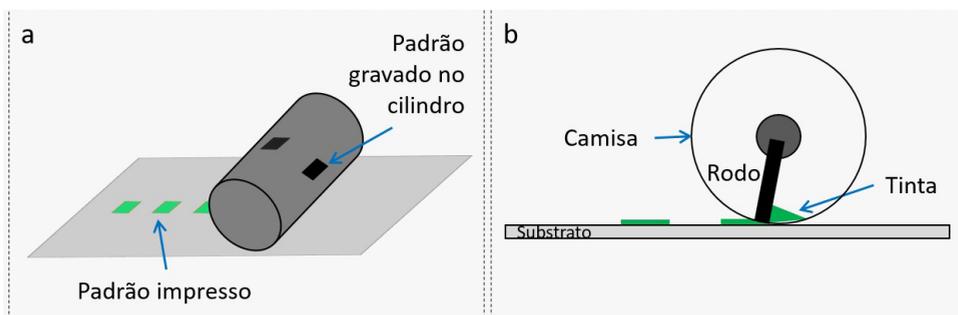


Figura 11.7 – Serigrafia rotativa. a) Representação do processo de impressão; e b) Corte transversal do cilindro de impressão em que aparece a posição do rodo de raspagem de tinta e camisa de impressão do padrão.

Na serigrafia rotativa, o substrato se movimenta sob o cilindro, que gira em sincronia, transferindo a tinta no padrão gravado. Assim como na serigrafia convencional, o rodo aplica pressão sobre a camisa e transfere a tinta para substrato. O tempo de contato entre ambos é determinado pela velocidade de rotação substrato. A espessura do filme é dependente da lineatura do cilindro, pressão do rodo (definida pelo ângulo entre o rodo e a camisa), viscosidade da pasta e pressão do cilindro sobre o substrato.¹⁵

As vantagens do processo serigráfico, seja o convencional ou rotativo, são baixo custo de operação, facilidade de troca do padrão de impressão e compatibilidade com a produção *roll-to-roll*. A dificuldade em obter filmes muito finos (menor que $1 \mu\text{m}$) e a necessidade de utilizar tintas com alta viscosidade são algumas limitações dessa técnica.

11.4.2 GRAVURA

A técnica de impressão por gravura é amplamente utilizada na indústria gráfica devido à durabilidade dos cilindros, alta velocidade de produção e qualidade de impressão. Em sua forma mais simples é constituída por um sistema de dois rolos; um rolo suporte e um de impressão, no qual o padrão é gravado. Esse cilindro é parcialmente inserido no banho de tinta para manter-se continuamente recarregado. O excesso de tinta é raspado por uma lâmina (*Dr. Blade*) antes de entrar em contato com o substrato. O rolo de impressão é tensionado contra o cilindro de suporte que orienta o substrato, e então, pelo contato entre o substrato e o rolo de impressão o padrão é transferido. Frequentemente, o rolo suporte é revestido por uma borracha dura para garantir um bom contato entre o substrato e o cilindro de impressão.¹⁷ A Figura 11.8 exibe o esquema de funcionamento da impressão por gravura.

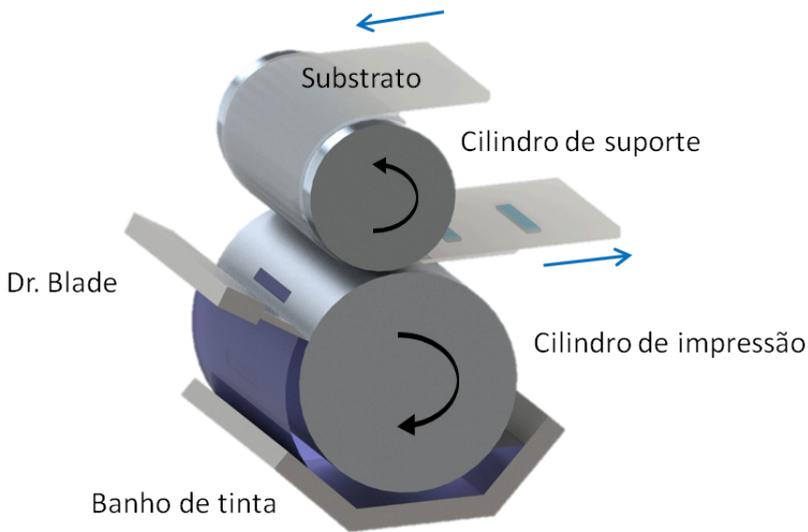


Figura 11.8 – Representação do processo de impressão por rotogravura.

O cilindro de impressão metálico, geralmente de aço, recebe banhos eletrolíticos (galvanoplastia) para deposição de níquel e cobre (80-100 μm de espessura) antes da gravação. Essa camada de cobre macio é polida e retificada para permitir a gravação da arte por técnicas como eletromecânica, química e laser. Os poros ou alvéolos podem ser gravados em diferentes geometrias (piramidal, quadrada, hexagonal), lineaturas (linhas/cm), profundidades (tonalidade) e ângulos, dependendo da tecnologia utilizada e da quantidade de filmes a serem sobrepostos. Após a gravação do padrão, realiza-se um banho de cromo (5-8 μm) para dar durabilidade e resistência ao rolo de impressão devido ao desgaste provocado pelo processo de raspagem da tinta.

Na impressão por gravura, diversos parâmetros definem a qualidade da impressão e espessura do filme depositado. Esses fatores podem ser divididos em três grupos: parâmetros de impressão, características das tintas utilizadas e gravação do cilindro.

Os parâmetros de impressão envolvem a velocidade de rotação dos rolos de impressão e suporte, o qual movimentava o substrato, pressão de contato entre os rolos e ângulo de inclinação da lâmina de raspagem da tinta. Já as características requeridas para as tintas abrangem propriedades como viscosidade – responsável por manter a tinta no poro; tensão superficial – garantir a entrada da tinta no poro; concentração de sólidos – relação com a espessura seca e o tipo de solvente – taxa de evaporação que permita a uniformidade do filme.

Na gravação dos cilindros entram fatores, como a tonalidade, que está diretamente relacionada à espessura. Quanto mais profundo o tom, maior quantidade de tinta e conseqüentemente maior espessura molhada. O tom é a profundidade em que são gravados os pontos no cilindro de impressão. O padrão de impressão é formado por um conjunto de pontos, definidos em porcentagem do volume total possível, que podem variar entre valores de 0% a 100%. Exemplos de tom são apresentados na Figura 11.9.

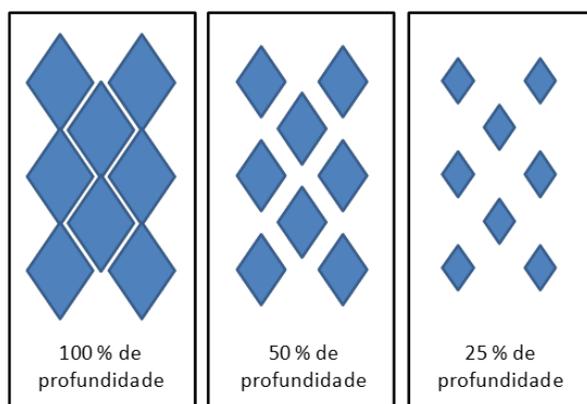


Figura 11.9 – Diferentes tonalidades de ponto, dependendo da profundidade da gravação no cilindro.

O processo de gravação é um dos principais limitantes dessa tecnologia, uma vez que a troca do padrão impresso exige a confecção e gravação de um novo cilindro, o que aumenta o custo de produção. Além disso, a impressão por gravura trabalha com tintas em uma faixa limitada de viscosidade e exige altas pressões para a transferência do padrão de impressão para o substrato. Por outro lado, exibe alta resolução nos filmes depositados e pode operar com tintas fabricadas a partir de diversos solventes.

11.4.3 FLEXOGRAFIA

Assim como a gravura, a técnica de impressão flexográfica é muito utilizada na indústria gráfica. Atualmente, despertou o interesse da academia por trabalhar com diversos tipos de substrato. A impressão por flexografia envolve três rolos (Figura 11.10): um cilindro cerâmico poroso – conhecido como Anilox; um cilindro de impressão – também chamado porta-clichê; e um cilindro de suporte – que garante a pressão do substrato contra o rolo de impressão.

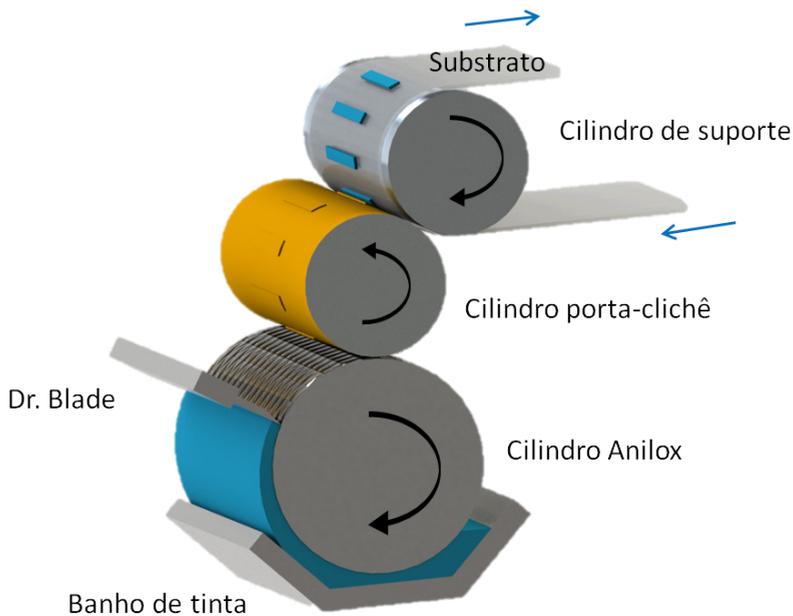


Figura 11.10 – Representação do processo de impressão por flexografia.

O processo inicia-se pelo fornecimento da tinta ao rolo anilox, um rolo cerâmico com microcavidades em sua superfície. Essas microcavidades possuem volume e espaçamento controlado, garantindo um volume específico de tinta por área. Essa grandeza é chamada de volume anilox. O cilindro anilox é continuamente abastecido pelo contato com um rolo de fornecimento ou parcialmente imerso num banho de tinta. O excesso de tinta no anilox é removido por uma lâmina de raspagem, que garante bom controle do volume de tinta transferida. Estabelecido o volume de tinta no rolo anilox, ocorre a transferência para o clichê de impressão. O clichê, que é o próprio padrão de impressão, normalmente é feito de borracha ou de um fotopolímero em alto relevo (como em um carimbo tradicional), e fixo ao cilindro de impressão com uma fita dupla-face especial. Tanto o clichê quanto a fita possuem variações de espessura e dureza bem definidas, indicadas de acordo com a aplicação. A impressão do padrão se dá pelo contato direto entre o clichê, carregado de tinta pelo rolo anilox e o substrato.

Assim como na gravura, o filme impresso por flexografia é formado por um conjunto de pontos, porém, ao invés de buracos temos aqui retículas. Se na gravura é possível atingir uma tonalidade de preenchimento variando a profundidade dos furos, na flexografia isso se dá pelo tamanho (AM) ou quantidade de retículas (FM). As duas abordagens, apresentadas na Figura 11.11, são utilizadas individualmente e algumas vezes combinadas.⁴

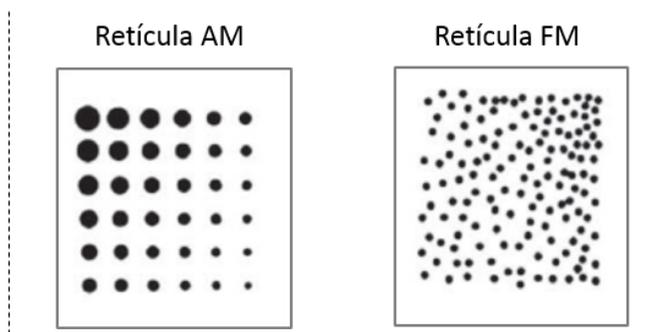


Figura 11.11 – Sistema de retícula na flexografia para aplicação de tonalidades.

Para que o filme impresso por flexografia apresente uniformidade, as tintas utilizadas devem possuir baixa viscosidade. Isso permite que a tinta flua rapidamente e uniformemente do alvéolo para o substrato. Tintas com viscosidade muito elevada impedem o correto preenchimento dos alvéolos e a transferência adequada para o substrato no ponto de impressão, devido ao efeito de tensão superficial criado nas paredes do alvéolo, ocasionando problemas como entupimento e perda de detalhes de impressão nos pontos mínimos.⁴ Além disso, recomenda-se que o formato dos pontos seja redondo para evitar o acúmulo de tinta, embora existam outras possibilidades.

11.4.4 SPRAY

A deposição por spray é considerada uma técnica de revestimento, uma vez que não existe contato da ferramenta de deposição com o substrato ou a transferência de algum tipo de padrão. Porém, a formação de padrões é possível através da utilização de máscaras sobre os substratos.

Nessa técnica, a tinta é fornecida ao bico de pulverização por uma mangueira e quando pressurizada, por meio da entrada controlada de ar, pequenas gotículas são lançadas sobre o substrato posicionado logo abaixo do bico (Figura 11.12). A energia cinética das gotículas ajuda a espalhá-las sobre o substrato no momento do impacto, forçando a formação de uma camada uniforme.

Existem diversos tipos de bicos de pulverização que mudam de acordo com o sistema de atomização, formato do jato e parâmetros de controle. Os dois principais sistemas de atomização são por pressão e ultrassônico. As diferenças entre os dois envolvem custo, sistema de controle e pressão de trabalho. No primeiro caso, a atomização é realizada pela pressão do ar sobre a saída de tinta. Essa pressão, aliada ao formato interno do bico, faz com que a tinta seja pulverizada em pequenas gotículas que são lançadas em grande velocidade contra o substrato. Os sistemas de controle, nesse caso, podem ser bem simples e baratos, disponíveis em pistolas de mão compactas até equipamentos automáticos industriais. No segundo caso, um sistema vibracional ultrassônico na saída da tinta gera a atomização. Esse processo utiliza baixa pressão de ar apenas para direcionar a névoa de gotículas até o substrato. A atomiza-

ção ultrassônica exige equipamentos de controle complexos e bicos especiais, mais caros que os sistemas por pressão. Todavia, gotas de tamanho menor lançadas em baixa velocidade contra o substrato podem ser vantajosas em algumas aplicações.

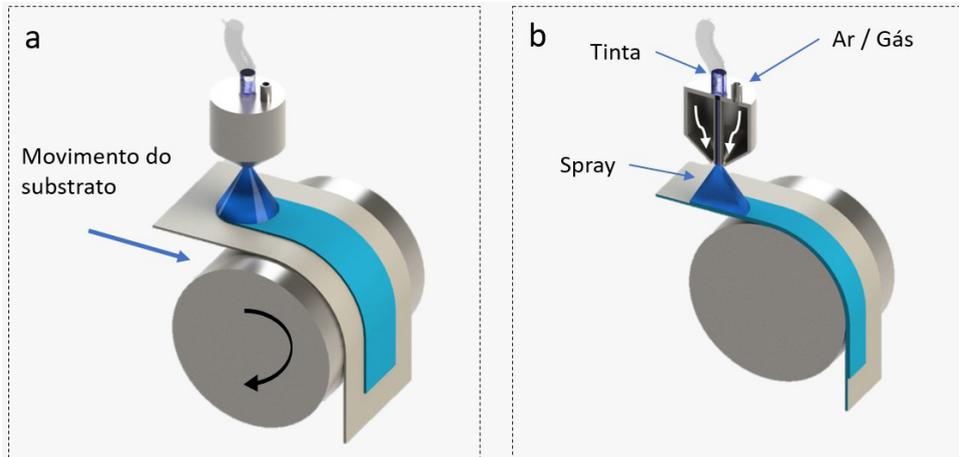


Figura 11.12 – Processo de deposição por Spray. a) Representação 3D do processo; e b) Corte transversal mostrando a entrada de tinta e ar no bico.

Em relação ao formato do jato, existem dezenas de possibilidades. Os formatos mais comuns, ilustrados na Figura 11.13, são cônico, plano (no formato de uma linha) e direcional (focado em um ponto). Quanto aos parâmetros de controle presentes no bico, tem-se o ajuste da entrada de ar, volume de tinta, posição da mistura ar/tinta no interior do bico e a abertura de saída do fluido atomizado, além da tensão e frequência de operação no caso de spray ultrassônico. Dependendo da aplicação, o bico pode apresentar mecanismos de controle de algumas ou todas essas variáveis.

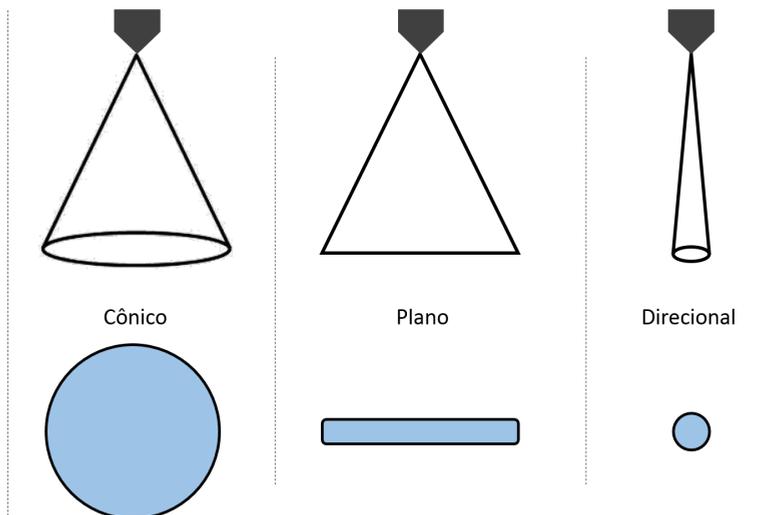


Figura 11.13 – Principais formatos de jato formado no bico spray. Abaixo, a forma do filme depositado por cada bico.

A espessura do filme fabricado pela técnica de spray é determinada a partir da distância entre o bico de pulverização e o substrato, da velocidade de revestimento e do número de camadas pulverizadas. Propriedades da tinta como tensão superficial, densidade e viscosidade, do fluxo de gás e o desenho do bico, são fatores que influenciam o processo de atomização e conseqüentemente a qualidade do filme de revestimento. Nessa técnica, a temperatura de secagem do filme deve ser escolhida com cuidado para evitar a evaporação rápida do solvente, o que pode ocasionar defeitos como formação de bolhas no filme, delaminação e secagem das gotículas sem que ocorra a uniformização do filme.

A desvantagem de utilizar o revestimento por spray é limitação quanto à viscosidade das tintas. Tintas muito viscosas provocam entupimento de bico de pulverização. Tem-se ainda, o desperdício moderado de material, dificuldade de limpeza e custo elevado de operação devido à baixa velocidade de produção.

11.4.5 DEPOSIÇÃO WIRE-BAR

A deposição *wire-bar* recebe este nome, pois utiliza para espalhar a tinta um fio, normalmente de aço inox, envolto em uma barra metálica (*wire* = fio; *bar* = barra). O processo de deposição consiste na passagem do substrato através de dois rolos, um deles o rolo *wire-bar*, que limita a passagem da tinta e estabelece a espessura do filme produzido. A espessura da camada úmida é governada pela área da seção transversal entre o fio e o substrato, visto que é diretamente proporcional ao diâmetro do fio utilizado. A distância entre os anéis do fio enrolado na barra metálica determina a quantidade precisa de tinta que irá passar.¹⁸ Assim, quanto maior o diâmetro do fio enrolado, maior a cavidade entre os anéis e conseqüentemente maior acúmulo de tinta. Logo, maior espessura do filme úmido.

Existem dois tipos de rolos *wire-bar*: o rolo convencional e o de super-revestimento. No rolo convencional o fio é enrolado de forma que os anéis fiquem extremamente próximos uns dos outros e a área seção transversal é formada conforme a Figura 11.14(A). Já no rolo de super-revestimento são utilizados dois fios com diâmetros diferentes. O fio de maior diâmetro é enrolado primeiro na barra metálica e sobre este o fio de menor diâmetro. A área da seção transversal do rolo de super-revestimento é apresentada na Figura 11.14(B).

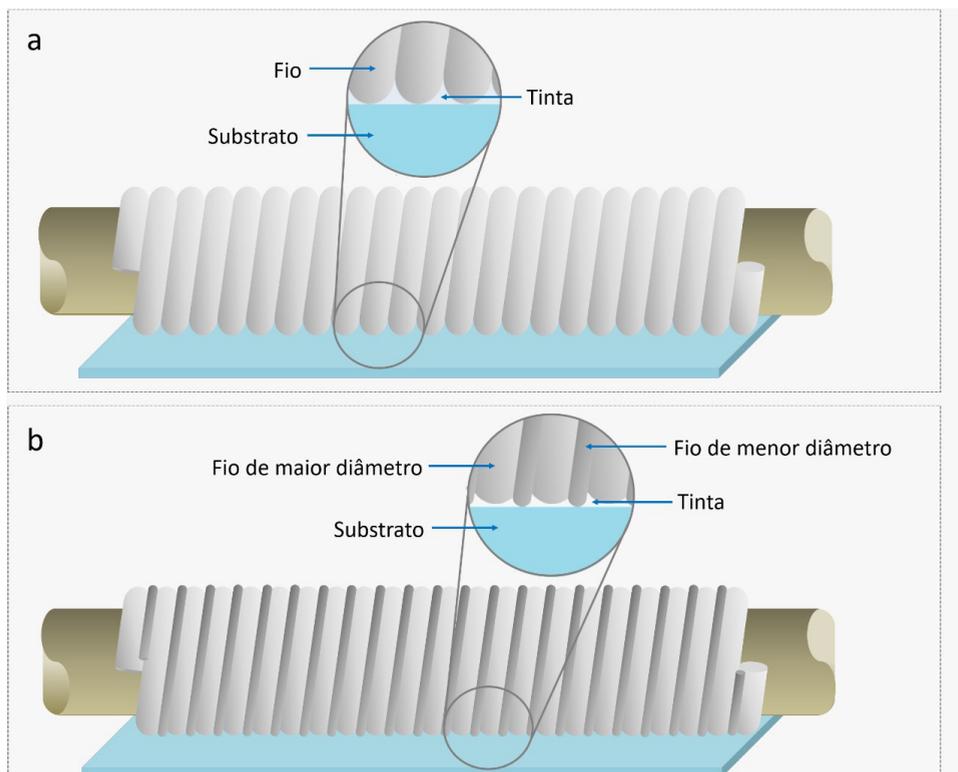


Figura 11.14 – Rolos utilizados na deposição *wire-bar*. a) Rolo *wire-bar* convencional e respectiva área de seção transversal; e b) Rolo *wire-bar* de super-revestimento e respectiva área de seção transversal.

Inicialmente, o filme úmido é formado por uma série de listras, espaçadas de acordo com a distância dada pelos anéis do fio enrolado. No entanto, quase imediatamente após passar pelo rolo *wire-bar*, a tensão superficial normal atua na união dessas listras, promovendo a formação de um filme úmido uniforme,¹⁹ pronto para secar em temperatura ambiente ou sob aquecimento. A Figura 11.15 apresenta o esquema de formação do filme úmido para o rolo *wire-bar* convencional (Figura 11.15(A)) e de super-revestimento (Figura 11.15(B)).

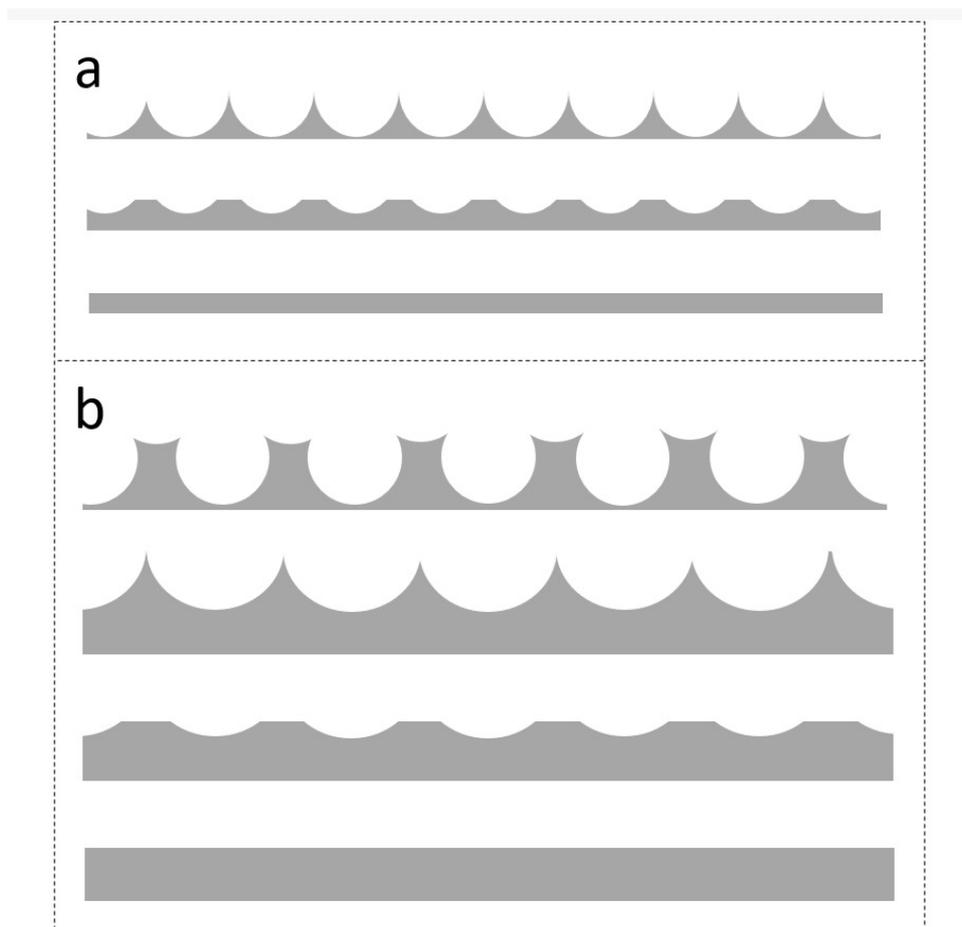


Figura 11.15 – Esquema de deposição da tinta pela técnica *wire-bar*. a) Perfil de deposição do rolo *wire-bar* convencional; e b) Perfil de deposição do rolo *wire-bar* de super-revestimento.

Para obter a espessura do filme seco, deve-se considerar a quantidade de sólidos presentes na tinta. Na Tabela 11.1 são apresentados valores de espessura do filme úmido e seco de acordo com o percentual de sólidos e diâmetro do fio utilizado na barra metálica.

Tabela 11.1 – Relação entre o diâmetro do fio e a espessura do filme úmido e o diâmetro do fio e a espessura do filme seco de acordo com o percentual de sólidos na tinta²⁰

Tamanho do fio	Espessura do filme úmido		Espessura do filme seco em função do % de sólidos				
	in	Mm	Mils	µm	25%	50%	100%
3	0,003	0,08	0,3	7,62	1,91	3,81	7,62
4	0,004	0,1	0,4	10,16	2,54	5,08	10,16
5	0,005	0,13	0,5	12,7	3,18	6,35	12,7

6	0,006	0,15	0,6	15,24	3,81	7,62	15,24
7	0,007	0,18	0,7	17,78	4,45	8,89	17,78
8	0,008	0,2	0,8	20,32	5,08	10,16	20,32
9	0,009	0,23	0,9	22,86	5,72	11,43	22,86
10	0,01	0,25	1	25,4	6,35	12,7	25,4
11	0,011	0,28	1,1	27,94	6,99	13,97	27,94
12	0,012	0,3	1,2	30,48	7,62	15,24	30,48
13	0,013	0,33	1,3	33,02	8,26	16,51	33,02
14	0,014	0,36	1,4	35,56	8,89	17,78	35,56
15	0,015	0,38	1,5	38,1	9,53	19,05	38,1
16	0,016	0,41	1,6	40,64	10,16	20,32	40,64
17	0,017	0,43	1,7	43,18	10,8	21,59	43,18
18	0,018	0,46	1,8	45,72	11,43	22,86	45,72
19	0,019	0,48	1,9	48,26	12,07	24,13	48,26
20	0,02	0,51	2	50,8	12,7	25,4	50,8
21	0,021	0,53	2,1	53,34	13,34	26,67	53,34
22	0,022	0,56	2,2	55,88	13,97	27,94	55,88
23	0,023	0,58	2,3	58,42	14,61	29,21	58,42
24	0,024	0,61	2,4	60,96	15,24	30,48	60,96
25	0,025	0,64	2,5	63,5	15,88	31,75	63,5
26	0,026	0,66	2,6	66,04	16,51	33,02	66,04
27	0,027	0,69	2,7	68,58	17,15	34,29	68,58
28	0,028	0,71	2,8	71,12	17,78	35,56	71,12
29	0,029	0,74	2,9	73,66	18,42	36,83	73,66
30	0,03	0,76	3	76,2	19,05	38,1	76,2
31	0,031	0,79	3,1	78,74	19,69	39,37	78,74
32	0,032	0,81	3,2	81,28	20,32	40,64	81,28
33	0,033	0,84	3,3	83,82	20,96	41,91	83,82
34	0,034	0,86	3,4	86,36	21,59	43,18	86,36
35	0,035	0,89	3,5	88,9	22,23	44,45	88,9
36	0,036	0,91	3,6	91,44	22,86	45,72	91,44
37	0,037	0,94	3,7	93,98	23,5	46,99	93,98
38	0,038	0,97	3,8	96,52	24,13	48,26	96,52
39	0,039	0,99	3,9	99,06	24,77	49,53	99,06
40	0,04	1,02	4	101,6	25,4	50,8	101,6
45	0,045	1,14	4,5	114,3	28,58	57,15	114,3
50	0,05	1,27	5	127	31,75	63,5	127
55	0,055	1,4	5,5	139,7	34,93	69,85	139,7
60	0,06	1,52	6	152,4	38,1	76,2	152,4

65	0,065	1,65	6,5	165,1	41,28	82,55	165,1
70	0,07	1,78	7	177,8	44,45	88,9	177,8
75	0,075	1,91	7,5	190,5	47,63	95,25	190,5
80	0,08	2,03	8	203,2	50,8	101,6	203,2
85	0,085	2,16	8,5	215,9	53,98	107,95	215,9
90	0,09	2,29	9	228,6	57,15	114,3	228,6
95	0,095	2,41	9,5	241,3	60,33	120,65	241,3

Além do diâmetro do fio, da quantidade de sólidos presentes na tinta e do formato do rolo *wire-bar*, outros fatores podem influenciar na espessura do filme, como a tensão superficial, molhabilidade e a ação de cisalhamento da tinta.¹⁹

A ação de cisalhamento pode provocar a adesão da tinta sobre o fio, que diminui a seção de escoamento da tinta e promove o aparecimento de irregularidades na espessura do filme depositado. A tensão superficial e a molhabilidade estão associadas ao espalhamento da tinta. Para que um substrato seja revestido é necessário que a tinta molhe suficientemente sua superfície, ou seja, se a tensão superficial na interface do líquido for maior que a do substrato, quando depositada pelo método *wire-bar*, as listras de tinta inicialmente formadas não serão unidas.¹⁸ Outro aspecto importante nessa técnica é o fornecimento da tinta. O rolo *wire-bar* deve sempre trabalhar com excesso de tinta a montante, a fim de garantir que a cavidade entre os fios seja totalmente preenchida.

Em um processo de produção em larga escala, a espessura do filme também pode ser influenciada pela velocidade de rotação do substrato. Velocidades muito altas podem não fornecer o tempo necessário para que as listras formadas pelo rolo de deposição se nivelem antes que sejam secas individualmente.¹⁹

O revestimento por *wire-bar* é um dos métodos mais populares em uso hoje. Isso se deve ao fato da técnica oferecer inúmeras vantagens:

- a substituição dos rolos desgastados e a mudança de um rolo para outro é barata e rápida;

- o tempo de inatividade do sistema para trocar os rolos ou limpá-los pode ser medido em minutos em vez de horas; e

- a mudança da espessura é realizada apenas pela seleção do rolo, sem alterar a formulação das tintas.

Por outro lado, existem limitações quanto às viscosidades das tintas. O rolo *wire-bar* convencional funciona melhor com líquidos de baixa viscosidade, que fluirão facilmente pelas cavidades entre os anéis do fio. Para fluidos com viscosidades mais altas, os rolos de super-revestimento são os mais indicados para o recobrimento.

11.4.6 DEPOSIÇÃO SLOT-DIE

O revestimento por *slot-die* é um processo versátil e amplamente utilizado para a produção de filmes finos e uniformes. Durante o processo de revestimento com uma matriz de *slot-die* convencional, a tinta é bombeada através de uma fenda com dimensões definidas, preenchendo a lacuna existente entre a matriz e o substrato,² chamada de lacuna de revestimento. À medida que o substrato é movimentado, a tinta presente na lacuna de revestimento forma um filme úmido, previamente delimitado pelos meniscos a montante e a jusante da lacuna, na direção do deslocamento. Após a evaporação do solvente ou solidificação, um filme seco pode ser obtido sobre a superfície do substrato.²¹ O esquema do processo de revestimento por *slot-die* é apresentado na Figura 11.16.

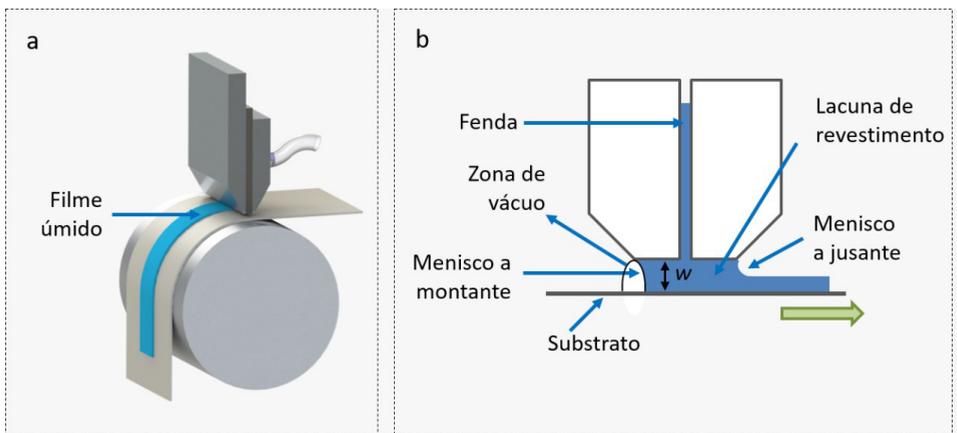


Figura 11.16 – a) Representação 3D do revestimento slot-die; e b) Corte transversal da matriz de slot-die.

A grande vantagem da técnica de revestimento *slot-die*, é que se trata de um processo pré-medido, o que significa que a espessura úmida pode ser predefinida e controlada com precisão através do ajuste dos parâmetros de processamento, conforme apresentado na Equação 11.1. Já a espessura aproximada do filme seco, pode ser obtida pelo produto entre a Equação 11.1 e a relação entre concentração de sólidos na tinta e densidade da tinta, Equação 11.2.¹²

$$d = \frac{f}{v \times w} \quad (11.2)$$

$$d = \frac{f}{v \times w} \times \frac{c}{\rho} \quad (11.3)$$

onde d corresponde à espessura em cm, f à taxa de fluxo em cm^3/min , v à velocidade do substrato em cm/min , w à largura da fenda da matriz *slot-die*, c à concentração de sólidos na tinta em g/cm^3 e ρ à densidade do filme seco em g/cm_3 .

Todavia, para que a espessura se mantenha uniforme ao longo de todo o filme, o processo de revestimento deve ocorrer dentro dos limites operacionais que determinam a faixa apropriada dos parâmetros de processamento como velocidade de rotação do substrato, taxa de fluxo de tinta, altura da lacuna de revestimento, pressão de vácuo, viscosidade do líquido e tensão superficial, para cada tipo de matriz de *slot-die*. Essa região, a qual o filme revestido está livre de defeitos, é chamada de janela de revestimento. Fora da janela, a espessura do filme varia inaceitavelmente em virtude de defeitos como estrias, ondulações, entrada de ar no menisco, desestruturação do menisco, entre outros. Pode não existir nem mesmo uma camada contínua cobrindo o substrato.²² A Figura 11.17 apresenta a região livre de defeitos para uma matriz de *slot-die* convencional e os defeitos de revestimento.

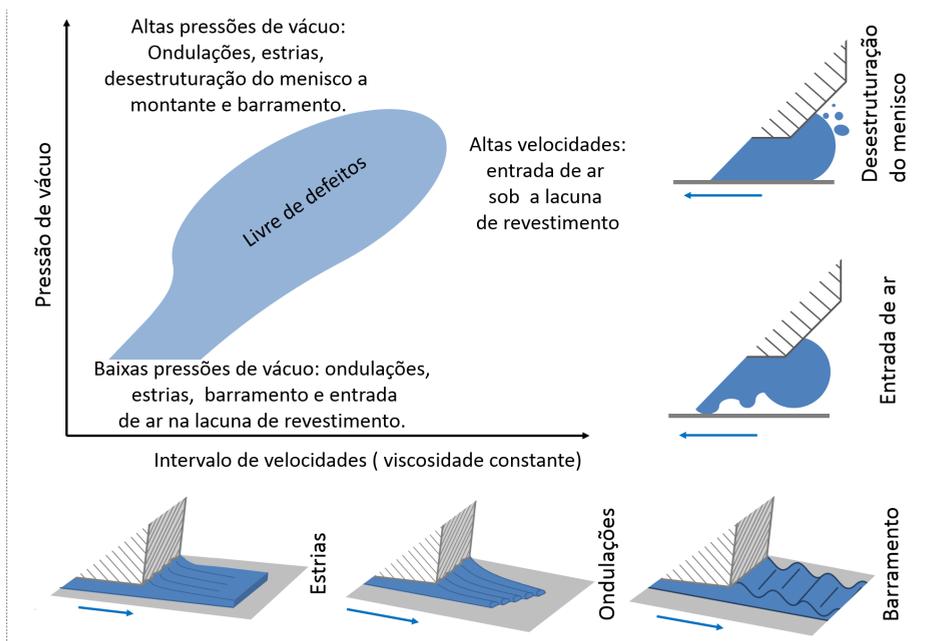


Figura 11.17 – Janela de revestimento: região livre de defeitos. Exemplos de defeitos que podem ocorrer em determinados limites de operação utilizando a matriz de revestimento *slot-die*. Figura adaptada da referência.²²

Em geral, a região da janela de revestimento está relacionada, além dos parâmetros de processamento e propriedades físicas, com o formato da matriz *slot-die* e a distância entre a matriz e o substrato.²³ Para tintas com baixa viscosidade, por exemplo, é necessário modificar o design da matriz de revestimento para aumentar a taxa de cisalhamento, suavizar o fluido na lacuna de revestimento e forçar a deposição do filme sem que a matriz atue como uma barreira. Já para fluidos viscosos, o design da matriz deve ser tal que a taxa de cisalhamento não atue negativamente na formação do filme. Para escolher adequadamente o tipo de matriz *slot-die* e promover a deposição de diferentes filmes em substratos variados, as seguintes informações são necessárias:¹⁵

Curva de reologia – prevê o nível de viscosidade de um fluido em uma determinada taxa de cisalhamento;

Taxa de fluxo ou faixa de taxas de fluxos;

Densidade do material em temperaturas de processamento: e

Características gerais do material, como degradabilidade por calor ou tixotropicidade.⁴

Estabelecidas essas informações, a escolha da matriz de *slot-die* pode ser realizada de acordo com a taxa de cisalhamento requerida. A Figura 11.18 apresenta a relação entre o modelo de matriz *slot-die* e a taxa de cisalhamento.

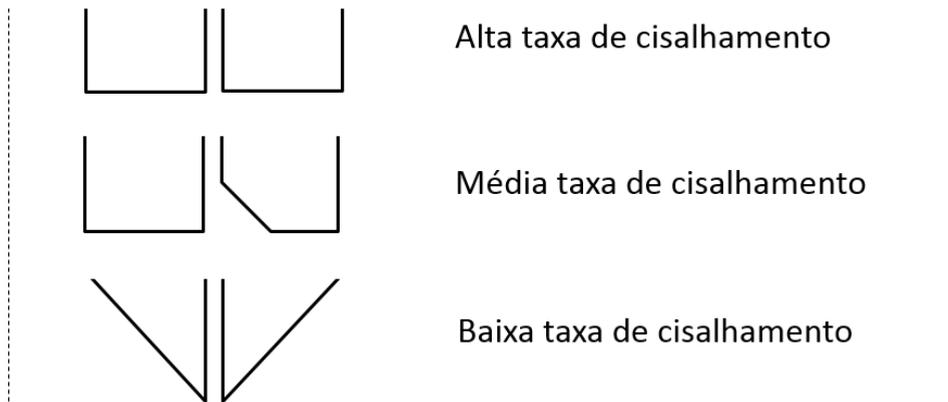


Figura 11.18 – Modelos de matrizes slot-die e a taxa de cisalhamento inerente a cada uma delas.

A distância da matriz ao rolo ou substrato é, em geral, determinada pela espessura do filme e pela viscosidade da tinta a ser aplicada. Materiais com baixa viscosidade ou difíceis de suavizar, necessitam de menor lacuna de revestimento, ou seja, menor distância entre a matriz e o substrato.

11.5 SECAGEM

A secagem é uma das etapas mais importantes para definir a qualidade final do filme depositado, já que durante o processo podem ocorrer defeitos, como perda do padrão de impressão, formação de bolhas, aglomeração do material, contração do filme, delaminação, entre outros. A taxa de evaporação do solvente é um parâmetro crítico e responsável por muitos desses defeitos. Isso porque, a evaporação depende de propriedades físicas, como pressão de vapor à temperatura de processamento, calor específico do solvente, entalpia de vaporização, velocidade de fornecimento de calor, tensão superficial, massa molecular do solvente, turbulência atmosférica e umidade na atmosfera.

⁴ Propriedade de certos fluidos de diminuir a viscosidade devido à ação de forças de cisalhamento.

Existem diversas técnicas de secagem, as mais comumente utilizadas são chapa aquecida, forno, ultravioleta e infravermelho. A escolha da técnica de secagem ocorre em virtude das características da tinta utilizada e da técnica de deposição empregada. Algumas tintas utilizam cadeias poliméricas que sofrem um processo de cura quando expostas à luz ultravioleta; logo, se explica o uso dessa técnica no processo de secagem. Em contrapartida, a escolha do módulo de secagem em razão da escolha da técnica de deposição está relacionada com a espessura do filme depositado e a resolução do padrão de impressão.

Na chapa de aquecimento, uma chapa metálica aquecida próxima ou encostada na face oposta ao lado de deposição do substrato é responsável pela secagem do filme. O módulo é formado por uma resistência, chapa de cobre e chapa de acabamento, como apresentado na Figura 11.19. A resistência é o elemento responsável por fornecer calor ao conjunto através da aplicação de uma tensão. A chapa de cobre tem a função de distribuir uniformemente a temperatura em toda a extensão do sistema. Para finalizar, uma chapa de alumínio, inox ou cerâmica faz o acabamento da peça. O tamanho das chapas de aquecimento depende da taxa de secagem pretendida e da velocidade que o substrato se move.

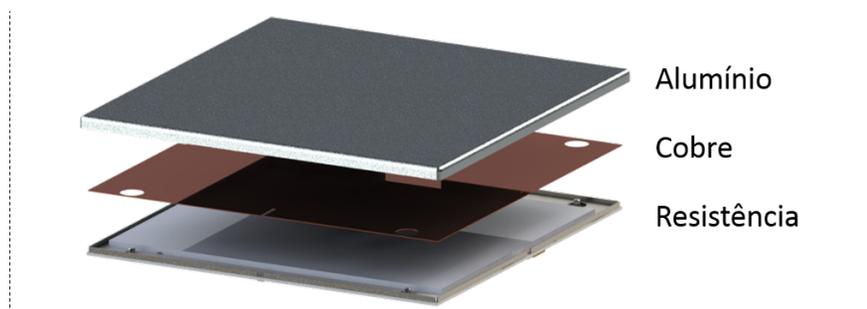


Figura 11.19 – Vista explodida de uma chapa aquecida.

No forno de aquecimento, o processo de secagem ocorre pela passagem do substrato através de um ambiente fechado (Figura 11.20), no qual um conjunto de resistências elétricas mantêm a temperatura uniforme, promovendo a evaporação controlada do solvente. Os fornos podem apresentar um sistema de circulação de ar com objetivo de aumentar a taxa de vaporização dos solventes.

Módulos de secagem infravermelho e ultravioleta utilizam ambientes fechados, assim como nos fornos. Porém, as resistências elétricas são trocadas por fontes de emissão no espectro desejado.



Figura 11.20 – Sistema de secagem por forno. Secagem do filme através da passagem do substrato por um ambiente com temperatura controlada.

11.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O capítulo apresentou o processamento rolo a rolo (*roll-to-roll*) que trata da produção de filmes finos em larga escala. De modo geral, o processamento rolo a rolo é composto pelas etapas de desbobinamento, alinhamento, limpeza, deposição, secagem, encapsulamento e enrolamento – que podem aparecer uma ou mais vezes ao longo do processo conforme a necessidade. No entanto, são as etapas de deposição e secagem que demandam maior atenção, visto que, influenciam diretamente a qualidade das camadas produzidas. A etapa de deposição envolve a seleção de uma técnica de revestimento ou de impressão; a escolha entre uma ou outra depende das propriedades das tintas e das características requeridas para o filme (formação de um padrão ou filme contínuo). Serigrafia, gravura e flexografia foram as técnicas de impressão apresentadas neste capítulo. Já, as técnicas de revestimento abordadas foram *spray*, *wire-bar* e *slot-die*. Para cada técnica citada se destacou os parâmetros de processo que interferem na deposição. A secagem é importante para definir as características finais dos filmes produzidos, uma vez que, nessa etapa podem ocorrer muitos defeitos. O domínio do processamento rolo a rolo fornecerá ferramentas para fabricação de filmes finos poliméricos em produtos economicamente viáveis.

11.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Quais as principais diferenças entre impressão e revestimento? Em qual categoria a deposição por *spray* se encaixa?

Questão 2

Um equipamento de revestimento por *slot-die* utiliza matriz de deposição com uma fenda de 2 cm de largura. A velocidade do substrato é fixa em 30 cm/min. Qual deve ser o fluxo de tinta para atingir uma camada úmida de 20 μm ?

Questão 3

Utilizando uma barra de *wire-bar* número 12, qual a espessura molhada esperada do filme? Se a tinta utilizada possui 5% de sólidos, qual a espessura seca do filme?

Questão 4

Um operador que utiliza um equipamento de serigrafia precisa imprimir um padrão com resolução mínima de 0,04 mm². Qual densidade de fios na trama é necessária para fabricar a tela de impressão?

Questão 5

Como é possível variar a quantidade de tinta e, conseqüentemente, a espessura do filme impresso na técnica de gravura?

REFERÊNCIAS

1. Bahia, B. J. *Jornal, História e Técnica - História da Imprensa Brasileira*; 5th ed.; Mauad, 2009; Vol. 1.
2. Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C.; *Materials Today* 2012, 15, 36.
3. Søndergaard, R. R.; Hösel, M.; Krebs, F. C.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2013, 51, 16.
4. **MANUAL DE IMPRESSÃO FLEXOGRÁFICA 2018.**
5. Coyle, D. J. In *Modern coating and drying technology*; Cohen, E. D. and Guttoff, E. B.: New York, NY, 1992.
6. Leach et al., R. H. In *The Printing Ink Manual*; Robert H. Leach: Netherlands, 2007.
7. Fox, R. W.; Pritchard, P. J.; McDonald, A. T. *Introduction to fluid mechanics*; 7th ed.; Wiley: Hoboken, N.J, 2009.
8. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport phenomena*; Rev. 2. ed.; Wiley: New York, 2007.
9. Zisman, W., A. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*; Fowkes, F. M., Ed.; *Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, D.C., 1964; Vol. 43.
10. Bonn, D.; Eggers, J.; Indekeu, J.; Meunier, J.; Rolley, E.; *Reviews of Modern Physics* 2009, 81, 739.
11. Cagnani, G. R.; Spada, E. R.; Cagnani, L. D.; Torres, B. B. M.; Balogh, D. T.; Bardosova, M.; Faria, R. M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 588, 124389.

12. Krebs, F. C.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009, 93, 394.
13. Morse, J. D. Boston, MA., 2011; p. 31.
14. WELER - Roll-to-roll Lab <https://www.developnow.com.br/weler> (accessed Feb 14, 2021).
15. *Coatings technology: fundamentals, testing, and processing techniques*; Tracton, A. A., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
16. Carter, S. In *Organic Light-Emitting Materials and Devices*; Li, Z.-R.; Meng, H., Eds.; *Optical Science and Engineering*; CRC Press, 2006; Vol. 111.
17. Subramanian, V.; Vornbrock, A. F.; Molesa, S.; Soltman, D.; Tseng, H.-Y. In *Organic Electronics II: More Materials and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012; pp. 235–254.
18. In *Coatings technology: fundamentals, testing, and processing techniques*; MacLeod, D. M., Ed.; Arthur A. Tracton: Boca Raton, FL, 2007.
19. MacLeod, D. M. In *Coatings technology handbook*; Arthur A. Tracton.
20. Size selection https://cdn.shopify.com/s/files/1/1041/6642/files/RDS_Size_Selection_Chart.pdf?259604833367182272 (accessed Nov 16, 2020).
21. Ding, X.; Liu, J.; Harris, T. A. L.; *AIChE J.* 2016, 62, 2508.
22. Sartor, L. *Slot coating: fluid mechanics and die design*, University of Minnesota, 1990.
23. Carvalho, M. S.; Kheshgi, H. S.; *AIChE J.* 2000, 46, 1907.

SOBRE OS AUTORES



Giovana Rosso Cagnani Possui graduação em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, mestrado em Engenharia Química com ênfase em processos industriais pela Universidade Federal de São Carlos e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo. Atualmente é da Universidade de São Paulo e atua nos seguintes temas: roll-to-roll, sensores e biosensores impressos, plasma de superfície, SERS, cristais fotônicos e microscopia FT-IR.



Leonardo Dias Cagnani Possui graduação em Engenharia Eletrônica pela Universidade de São Paulo, mestrado e doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais também pela Universidade de São Paulo – São Carlos. Pioneiro nas pesquisas de produção de filmes finos por técnicas gráficas no Brasil, atuante desde 2010. Atualmente é sócio proprietário das empresas DevelopNow e Aeris Tecnologia, ambas do setor eletrônico. Possui experiência em pesquisa e desenvolvimento de hardware, firmware e modelagem 3D.