



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

- Mestrado - Doutorado

**SENSIBILIDADE ELÉTRICA DOS REVESTIMENTOS
COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/QUASICRISTAIS PUROS
E RECICLADOS PRODUZIDOS VIA *SPIN COATING***

Por

Antonia Pamela de Sousa

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da
Paraíba para obtenção do grau de Mestre.*

João Pessoa - Paraíba

Dezembro, 2022

ANTONIA PAMELA DE SOUSA

**SENSIBILIDADE ELÉTRICA DOS REVESTIMENTOS
COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/QUASICRISTAIS PUROS
E RECICLADOS PRODUZIDOS VIA *SPIN COATING***

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Orientador(a): Profa. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante

Co-orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

João Pessoa -Paraíba

2022

Ficha catalográfica

Catálogo na publicação Seção de Catalogação e Classificação

S725s Sousa, Antonia Pamela de.

Sensibilidade elétrica dos revestimentos compósitos de poliamida 6/quasicristais puros e reciclados produzidos via Spin Coating / Antonia Pamela de Sousa. - João Pessoa, 2022.

114 f. : il.

Orientação: Danielle Guedes De Lima Cavalcante.

Coorientação: Ramon Alves Torquato.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Resistência elétrica - Revestimentos compósitos. 2. Quasicristal. 3. matriz de Poliamida 6 (PA6). 4. Materiais reciclados - Impureza residual. I. Cavalcante, Danielle Guedes De Lima. II. Torquato, Ramon Alves. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621.3.011.22(043)

Elaborado por ANNA REGINA DA SILVA RIBEIRO - CRB-15/24

ANTONIA PAMELA DE SOUSA

**INFLUÊNCIA DAS IMPUREZA DOS QUASICRISTAIS
RECICLADOS NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS
REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE POLIAMIDA
6/QUASICRISTAIS PRODUZIDOS VIA SPIN COATING**

por

ANTONIA PAMELA DE SOUSA

Dissertação aprovada em 12 de dezembro de 2022

Danielle Guedes de Lima Cavalcante

Profa. Dra. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE
Orientadora – UFPB

Ramon Alves Torquato

Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO
Coorientador - UFPB

Rodinei Medeiros Gomes

Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Examinador Interno – UFPB

Daniel Ferreira de Oliveira
Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
Examinador Externo – UFPB

Eliton S. Medeiros

Prof. Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS
Examinador Externo – UFPB

Eduardo Padron Hernandez

Prof. Dr. EDUARDO PADRON HERNÁNDEZ
Examinador Externo – UFPB

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a Deus, por ter me dado tanta coragem e não ter me deixado desistir.

Aos meus pais, Antonia Zita e Marcelino José, em especial minha mãe, que sempre acreditou nos meus sonhos e me incentivou para conquistar todos eles até aqui e com certeza os futuros.

As minhas irmãs, Maria Talita e Paloma Mota, que sempre se orgulharam do caminho que decidi seguir.

A todos os meus familiares que sempre torceram por minhas conquistas.

Ao meu noivo que escutou todos os meus risos, todos os meus choros durante esse período e que sempre me ajudou em cada fase, até mesmo antes de fazer parte da minha vida.

E a todos os meus colegas de curso e profissão, que assim como eu acreditam no poder da educação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por durante esses anos ter colocados pessoas incríveis no meu caminho para me ajudarem a realizar esse trabalho, pois sem elas nada disso seria possível e por jamais me deixar desacreditar mesmo quando parecia não dá certo.

Agradeço imensamente aos pais por terem se empenhado tanto na minha educação e da minha irmã, por confiarem em mim quando eu decidi fazer mestrado e por torcerem em cada etapa.

Agradeço, com um carinho especial a minha mãe, pôr em inúmeros momentos me lembrar que no final ia dar certo.

Agradeço demasiadamente a meu imã, Maria Talita por todo amor, cumplicidade e companheirismo. Por sempre acreditar que eu ia conseguir e por ter tanto orgulho de me chamar de professora.

Agradeço muito ao meu noivo, Fernando Trajano, por me incentivar a persistir, por estar ao meu lado nos dias que não parecia sensato continuar no mestrado. Por acreditar, às vezes, até mais do eu, que eu ia conseguir. Por todo amor, companheirismo e carinho.

Agradeço a todos da minha família, avós, tios, primos e primas, padrinhos e madrinhas que estiveram torcendo por mim, mesmo de longe.

Não poderia deixar de agradecer a todos os meus amigos, que me ouviram explodir de alegria, chorar, quase enlouquecer e agora festejar, durante esse mestrado. Em sua grande maioria estão distantes, mas se fazem presentes e me incentivam a ser sempre melhor e a conquistar meus objetivos. Em especial gostaria de agradecer a Carla Priscila, Camila Serapião, Dayanne Fernandes, Manuella Cardoso, Rebeka Colaço, Douglas Henrique, Ewerton Fernandes, Stephanie, Thaina Pala e Wilker Fonseca. Amo vocês e sei que esse é um sentimento recíproco. Obrigada por tanto.

Agradeço de coração aos meus colegas e companheiros de curso, que vivenciaram comigo essa jornada e sempre torceram pelas minhas conquistas. Em especial a Matheus Ferreira, Debora Eloy, Wictor e Caio Lopes pelo carinho, por acreditarem na minha capacidade e compartilharem comigo a sensação de não estar sozinha. Amo muito vocês e desejo todo sucesso do mundo.

Agradeço a minhas companheiras de apartamento, Claudiana Nobrega e Emanuelle por sempre terem uma palavra de apoio e pelos inúmeros aprendizados que passamos juntas.

Um agradecimento mais que especial, para Thais Liane, por além de amiga e confidente ter escutado todos os meus desabafos e permanecido firme me lembrando que: VAI DAR CERTO. Tenho certeza de que você vai conquistar o mundo!

Agradeço do fundo do coração aos meus professores do IFPE por acreditarem na minha “vocação” para Engenharia desde o momento que pisei lá, por serem grandes influenciadores da minha escolha profissional, por terem me ajudado imensamente durante esse mestrado como se eu ainda fosse aluna de lá, o que me honra muito. Em especial a professora Andrezza Carolina e a professora Lidice, que me acolheu de braços abertos quando eu solicitei um estágio docência com ela e me abriu portas para conseguir fazer várias análises quando eu precisei. Eu tenho muita sorte por ter vocês. Obrigada por tanto.

Agradeço a minha orientadora, Danielle Guedes, pela oportunidade, desde a graduação até aqui, pela confiança nas minhas escolhas e por me ajudar a tornar isso possível. Obrigada por tudo.

Ao meu co-orientador, professor Ramon Torquato, que aceitou prontamente a tarefa de me coorientar, por ser um incentivador, por me ouvir, por me acolher, me ajudar e acreditar nesse trabalho, sem isso, ele não seria possível.

Agradeço do fundo do coração ao professor Eliton Souto, que me ajudou durante as ideias para esse trabalho, acreditou em mim, me ouviu muitas vezes, me incentivou a persistir quando não tínhamos muitos resultados. Agradeço de coração por acreditar.

Ao professor Danniell Oliveira, por me ajudar a escrever artigos, acreditar que era possível e não desistir do meu trabalho.

Agradeço demasiadamente ao projeto de extensão Laboratório Lean-UFPB, em especial a professora Lígia por sempre ser impulsionadora dos alunos e inspiração. Pelas oportunidades que me deu e por todo carinho. Sou muito grata por toda amizade que construímos.

Agradeço também a Lucas Figueiredo, por ter me ajudado tanto na produção desses filmes, por todas as dicas e pela paciência comigo todos os dias no LAMAB.

Agradeço ainda a Lais e ao Lacom, por toda ajuda com as análises e por estar sempre pronta. E a Aline Karla, pelo incentivo e apoio durante esse período.

Agradeço imensamente ao professor Eduardo, da UFPE, por mesmo sem me conhecer ter me ajudado tanto.

Agradeço a todos do PPGEM, em especial Thiago e Rosangela, vocês foram muito pacientes comigo e me ajudaram muito durante esses anos no mestrado, poucas vezes vi servidores tão solícitos. Grata.

*“Na verdade, eles nos queriam amedrontar, pensando que iríamos abandonar a obra, deixando-a sem acabar. **Mas aí é que eu colocava mais coragem no trabalho...***

*As muralhas ficaram prontas no dia vinte e cinco do mês de Elu, após cinquenta e dois dias de trabalho. Quando nossos inimigos souberam e as nações vizinhas viram isso, ficaram muito admirados e reconheceram **que nosso Deus era autor dessa obra.**”*

- Ne 6: 9; 15-16.

- Bíblia Sagrada

“A educação não transforma o mundo.

Educação muda pessoas.

Pessoas transformam o mundo.”

- Paulo Freire

SENSIBILIDADE ELÉTRICA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/QUASICRISTAIS PUROS E RECICLADOS, PRODUZIDOS VIA *SPIN COATING*

RESUMO

Estudos a respeito de novos materiais eletrônicos, como revestimentos compósitos com matrizes poliméricas, assim como novas rotas de processamento, têm ganhado destaque devido ao aumento comercial de eletroeletrônicos, a flexibilidade e facilidade de processamento e redução dos custos. Pesquisas já apontam polímeros com propriedades elétricas através do acréscimo de cargas. Dentre as cargas e/ou reforços que têm sido estudadas atualmente estão as ligas quasicristalinas fazendo uso de materiais reciclados como precursores. Entretanto, uma das grandes preocupações com relação aos materiais reciclados é a presença de impurezas residuais. Impurezas essas, que contribuí para modificação de propriedades elétricas como condutividade e resistividade elétrica. Com isso, o objetivo deste trabalho consiste em desenvolver revestimentos compósitos com matriz de Poliamida 6 (PA6) e cargas quasicristalinas puras e recicladas (QC's), buscando analisar a influência das impurezas dos materiais precursores das ligas nas possíveis propriedades de resistência elétrica dos revestimentos compósitos. E para isso, foram produzidas ligas quasicristalinas puras e recicladas, tratadas e transformadas em pós. Foram realizadas caracterizações microestruturais nos pós quasicristalinos e em seguida produzidos revestimentos compósitos com fração volumétrica de 0-11% de QC, tanto para as cargas com quasicristal puro quanto para cargas com quasicristal reciclado, via técnica de *Spin Coating*. Através do UV-VIS foi visto que nas amostras de maiores percentuais de quasicristais houve uma redução de E_g e redução na resistência elétrica. Com MEV foi possível notar alteração na morfologia das amostras com incremento do percentual de QC, corroborando os resultados do DSC, que demonstraram modificação no grau de cristalinidade da matriz de PA6, com aumento o de fração de cargas do reforço, principalmente nos compósitos com cargas recicladas.

Palavras-Chave: Propriedades elétricas, PA6, Quasicristal, Reciclagem.

ELECTRICAL SENSITIVITY OF PURE AND RECYCLED POLYAMIDE 6/QUASICRYSTAL COMPOSITE COATINGS PRODUCED VIA SPIN COATING

ABSTRACT

Studies on new electronic materials, such as composite coatings with polymeric matrices, as well as new processing routes, have gained prominence due to the commercial increase of electronics, flexibility and ease of processing and cost reduction. Research already points to polymers with electrical properties through the addition of charges. Among the fillers and/or reinforcements that have been currently studied are the quasicrystalline alloys using recycled materials as precursors. However, one of the major concerns regarding recycled materials is the presence of residual impurities. These impurities, which contributed to the modification of electrical properties such as conductivity and electrical resistivity. Thus, the objective of this work is to develop composite coatings with a Polyamide 6 (PA6) matrix and pure and recycled quasicrystalline fillers (QC's), seeking to analyze the influence of impurities in the precursor materials of the alloys on the possible properties of electrical resistance of the composite coatings . And for that, pure and recycled quasicrystalline alloys were produced, treated and transformed into powders. Microstructural characterizations were carried out on the quasicrystalline powders and then composite coatings with a volumetric fraction of 0-11% of QC were produced, both for fillers with pure quasicrystal and for fillers with recycled quasicrystal, via the Spin Coating technique. Through UV-VIS it was seen that in samples with higher percentages of quasicrystals there was a reduction in E_g and a reduction in electrical resistance. With SEM, it was possible to observe changes in the morphology of the samples with an increase in the percentage of QC, corroborating the results of the DSC, which demonstrated a change in the degree of crystallinity of the PA6 matrix, with an increase in the fraction of reinforcement loads, mainly in composites with loads recycled.

Keywords: Electrical properties, PA6, Quasicrystal, Recycling.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xvi
LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE EQUAÇÕES	xx
LISTA DE SÍMBOLOS	xxi
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO AO TEMA	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1. Objetivo geral	3
1.2.2. Objetivos específicos do trabalho	4
CAPÍTULO II	5
REVISÃO LITERÁRIA	5
2.1. COMPÓSITOS	5
2.1.1. Fase dispersa reforçada com partículas	7
2.1.2. Matriz polimérica	8
2.1.3. Fatores que influenciam a interação e propriedades dos compósitos	9
2.1.4. O uso das poliamidas em materiais compósitos	11
2.1.5. O uso de quasicristal em materiais compósitos de matriz poliméricas	12
2.2. PROCESSAMENTO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS COM MATRIZES POLIMÉRICAS E SPIN COATING.....	12
2.3. MATERIAIS POLIMÉRICOS SUAS DINAMICAS DE CONDUÇÃO E PROPRIEDADES.....	14
2.4. POLIAMIDA	16
2.4.1. Poliamida 6	19
2.5. LIGAS QUASICRISTALINAS	20

2.5.1. Ligas quasicristalinas de AlCuFe	22
2.5.2. Processamento das ligas quasicristalinas	24
2.5.3. A importância de ligas quasicristalinas com matéria prima reciclada	26
2.5.4. Propriedades e aplicações	27
2.6. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS	29
2.7. SEMICONDUTORES	31
2.7.1. Importância das Impurezas	33
2.7.2. Classificação dos semicondutores	34
2.7.3. Semicondutores Extrínsecos	34
2.7.4. Uso de materiais compósitos e polímeros como semicondutores	36
2.7.5. O uso de materiais quasicristalinos em semicondutores	37
2.7.6. Mobilidade dos elétrons e lacunas com o acréscimo impurezas e sua relação com a resistividade e resistência para materiais cristalinos e poliméricos.....	38
CAPÍTULO III	41
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
3.1. MATERIAIS E MÉTODO	41
3.1.1. Materiais.....	42
3.1.2. Fabricação das ligas quasicristalinas AlCuFe	42
3.1.3. Tratamento térmico das ligas quasicristalina Al-Cu-Fe	44
3.1.4. Obtenção dos pós quasicristalinos Al-Cu-Fe	44
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS QUASICRISTALINAS DE Al-Cu-Fe.....	45
3.2.1. Difração de Raio X (DRX)	45
3.2.2. Análise Granulométrica a laser	45
3.3. FABRICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITO DE POLIAMIDA 6 E QU- ASICRISTAIS Al-Cu-Fe	46
3.3.1. Produção da solução Base PA6	46
3.3.2. Produção das soluções PA6/QCs	47
3.3.3. Fabricação dos revestimentos compósitos PA6/QCs	48
3.3.4. Amostras para medição de Resistencia elétrica	49

3.4. CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE PA6/QC PURO E PA6/QC RECICLADO	50
3.4.1. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.4.3. Espectroscopia do ultravioleta visível (UV-VIS)	51
3.4.4. Fluorescência de Raio X (FRX)	52
3.4.5. Ensaio de resistência elétrica	52
CAPÍTULO IV	53
RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1. LIGAS QUASICRISTALINAS	53
4.1.1 Difrátograma de Raio X dos pós quasicristalinos - (DRX)	53
4.1.2. Granulometria a Laser dos pós quasicristalinos	56
4.2. COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 E CARGAS QUASICRISTALINAS (QC'S)	57
4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
4.2.2. Fluorecencia de Raio X (FRX)	62
4.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63
4.2.4. Espectroscopia ultravioleta visível (UV-VIS)	65
4.2.5. Análise de Resistência Elétrica	70
CAPÍTULO V	72
CONCLUSÕES	72
5.1 CONCLUSÕES	72
CAPÍTULO VI	74
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
CAPÍTULO VII	75
REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO	75
6. Referências	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Representação da matriz e do reforço em materiais compósitos	6
Figura 2.2- Classificação dos materiais compósitos conforme o tipo e geometria da fase dispersa (D., C.J. W. 2020)	7
Figura 2.3- Representação gráfica da técnica de Spin Coating, (a) substrato e equipamento em rotação, (b) deposição da solução no substrato, (c) espalhamento da solução pelo substrato e (d) formação do revestimento ou filme	14
Figura 2.4- Representação de alguns polímeros termoplásticos e seu nível de performance (KÄMPF, G, 1996)	17
Figura 2.5- Representação de um mero da poliamida 6 e poliamida 6,6	17
Figura 2.6- Tabela apresentando tipos de poliamidas e características (Adaptando de BRYDSON, J.A.,1985)	18
Figura 2.7- Representação da polimerização da poliamida 6 (LEITE, A. M. D., 2011)	19
Figura 2.8- Representação do padrão de difração de elétrons de uma liga quasicristalina através da microscopia eletrônica de transmissão (adaptando de GRATIAS, D., 2012)	20
Figura 2.9- Representação da estrutura icosaédrica de ligas quasicristalinas (adaptando de GRATIAS, D., 2012)	22
Figura 2. 10- Algumas composições e estruturas de ligas quasicristalinas (SAARIVIRTA, E. H., 2004)	23
Figura 2. 11- Diagrama de fases desenvolvido por Bradley e Goldsmith para estudar a fase quasicristalina icosaédrica, representada na figura pela região estreita de Ψ	24
Figura 2.12- Representação esquemática de alguns dos processos de fabricação das ligas quasicristalinas (STADNIK, Z. M., 1998)	25
Figura 2. 13- Propriedades das ligas quasicristalinas em relação a outros materiais (Adaptando de JENKS et al., 1998)	28

Figura 2. 14- Representação esquemática das bandas de valência e bandas de condução dos materiais condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c) (Adaptado de ASKELAND, R. D, PRADEEP P. F AND WENDELIN J. W., 2010)	30
Figura 2. 15- Representação da interação atômica e combinação dos orbitais do tipo s para formação de outros estados de energia (Adaptado de BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018)	32
Figura 2. 16- Representação das bandas de energia de condução (E _e) e banda de energia de valência (E _h) (Adaptado de CHAVES, A., AZADANI, J.G., ALSALMAN, H. <i>et al.</i> , 2020)	32
Figura 2. 17- Representação esquemática das bandas para semicondutores extrínsecos do tipo n (a), semicondutores extrínsecos do tipo p (b) e semicondutores intrínsecos (c) (BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018)	36
Figura 2. 18- Ligas quasicristalinas com possíveis propriedades semicondutoras (K. Kirihara & K. Kimura, 2000)	38
Figura 2.19- O efeito da concentração total de impurezas na mobilidade dos portadores no silício à temperatura ambiente ((CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017)	39
Figura 3. 1-Forno de Indução. (a) interior do forno e (b) amostra dentro do cadinho.....	43
Figura 3.2 Moinho de bolas FRITSCH	44
Figura 3.3-Solução de Poliamida 6 sob agitação magnética	47
Figura 3.4-Solução de PA6/QC sob agitação magnética	48
Figura 3. 5- Equipamento de <i>Spin Coating</i> e substrato de placa de Petri de vidro.....	49
Figura 3.6- Revestimento composto PA6/QC sendo removido do substrato	49
Figura 3.7- Placas de fenolite com rasgos no centro, sendo preparadas para deposição do revestimento	50
Figura 4.1Difratogramas das ligas quasicristalinas AlCuFe puros (a) sem tratamento térmico (b) após o tratamento térmico	53

Figura 4. 2- Difractogramas da liga quasicristalina AlCuFe com Al reciclado (a) antes do tratamento térmico (b) após o tratamento térmico.....	55
Figura 4.3- Histograma da distribuição de partículas quasicristalinas (a) QC PURO e (b) QC RECICLADO	56
Figura 4.4- Amostras de revestimentos compósitos de PA6/QC. Sendo (a) 0% QC ou PA6 PURA (b) 4% QC PURO (c) 7% QC PURO (d) 11% QC PURO (e) 4% QC RECICLADO (f) 7% QC RECICLADO e (g) 11% QC RECICLADO	57
Figura 4.5- MEV das amostras de PA 6/QC PURO e PA 6/QC RECICLADO. (a) PA6 PURA; (b) PA 6/4% QC PURO; (c) PA 6/ 7% QC PURO; (d) PA 6/ 11% QC PURO; (e) PA 6/ 4% QC RECICLADO; (f) PA 6/ 7% QC RECICLADO; (g) PA 6/ 11% QC RECICLADO.....	58
Figura 4.6-Regiões interfaciais entre PA6 e partículas quasicristalinas. (a) e (b) partículas de QC PURO (c) e (d) partículas de QC RECICLADO	61
Figura 4.7- Termogramas das amostras de PA6 e dos revestimentos compósitos com cargas de QC puro e QC reciclado	63
Figura 4.8- Energia de banda proibida para as amostras de PA6 e seus compósitos com cargas quasicristalinas pura e recicladas	66
Figura 4.9- Gráfico de Resistência elétrica x percentual de cargas quasicriatalinas	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Classificação dos tipos de polímeros utilizados como matriz para os compósitos (T.G. Yashas Gowda, M.R. Sanjay, K. Subrahmanya Bhat, P. Madhu, P. Senthamarai Kannan & B. Yogesha, 2018)	9
Tabela 3.1- Informações técnicas da Poliamida 6 (Adaptado da PolyBrasil, 2018)	42
Tabela 3.2- Peso dos elementos precursores das ligas quasicristalinas com material precursor reciclado e com materiais precursores puros	43
Tabela 3.3 Parâmetros da moagem	45
Tabela 3.4 Formulação para solução PA6/QC	48
Tabela 4.1- Composição química dos revestimentos de PA6 e seus respectivos compósitos com cargas de QC PURO e QC RECICLADO	62
Tabela 4.2-Parâmetros de fusão obtidos, no segundo ciclo de aquecimento, para a poliamida 6 em função da adição de QC PURO	64
Tabela 4.3- Parâmetros de fusão obtidos, no segundo ciclo de aquecimento, para a poliamida 6 em função da adição de QC RECICLADO	65
Tabela 4.4- Valores de banda de gap das amostras.....	68
Tabela 4.5- Valores de resistência das amostras.....	71

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1	29
Equação 2.2	29
Equação 2.3	39
Equação 3.1	47
Equação 3.2	51
Equação 4.1	66

LISTA DE SÍMBOLOS

A- Fator de proporcionalidade;

BC- Banda de condução;

BV- Banda de valência;

Eg – Energia de gap;

Gap – Espaços entre as bandas de Condução e de Valência;

hv - energia que incide na amostra;

m- Massa;

n - Concentração de elétrons;

p - Concentração de lacunas;

q - Valor absoluto da carga de um elétron ou lacuna;

PA – Poliamida;

PA6 – Poliamida 6;

QC – Ligas quasicristalinas ou quasicristal;

QC PURO- Ligas quasicristalinas ou quasicristal cujos elementos precursores são puros;

QC RECICLADO- Ligas quasicristalinas ou quasicristal cujos elementos precursores são reciclados;

Rpm- rotação por minuto;

X_C - Grau de cristalinidade;

α – Forma cristalina da PA6 ou absorvância;

β representa a fração em peso de QC ou fase cristalina;

ΔH_m⁰ representa a entalpia de fusão média;

τ - Fase quasicristalina;

ρ– Densidade ou resistividade elétrica;

μn - Mobilidade dos elétrons;

μ_p – Mobilidade de lacunas;

σ – Condutividade;

γ – Forma cristalina da PA6;

Ω – Ohms;

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO AO TEMA

1. INTRODUÇÃO

Com os avanços tecnológicos, a reciclagem dos recursos e a inovação são essenciais no desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e que acompanhem o crescimento mundial. Com isso, estudos a respeito de novos materiais com características eletrônicas específicas, em especial, semicondutores, como filmes compósitos, que funcionam como diodo emissor de luz, têm ganhado destaque e revolucionado o mercado de eletrônicos, além da medicina, com estudos sobre semicondutores para detecção de (RETHWISCH, D. G., 2017; LENNERNAS, B.; ROSENGREN, B.; RIKNER, G. *et al.*, 2001; SABAH, F. A. *et al.*, 2020). Quase tudo que utilizamos atualmente são eletroeletrônicos, seja em computadores, celulares, cartões, miniprocessadores e diversas outras aplicações (SCHWAB, K., 2016; WSTS, 2014).

Com o intuito de unir facilidade de processamento, leveza e propriedades elétricas inovadoras, o desenvolvimento de revestimentos compósitos ou poliméricos que apresentem tais características vem sendo muito estudado e tem proporcionado muitas descobertas, como por exemplo: os polímeros semicondutores, os transistores orgânicos de filmes, compósitos de matrizes poliméricas com propriedades semicondutoras, vistos nos trabalhos de CHOU, L. H. *et al.* (2020), ROCHA-FILHO, R. C. (2000) e SABAH, F. A. *et al.* (2020).

Muitos polímeros como poliacetileno, polianilina (PANI) têm se destacado em aplicações de semicondutores. Além deles é possível citar também a Polieterimida (PEI), Poliamida-Imida (PAI) e Poliamidas (REZENDE, S. M., 2014)

As poliamidas vêm se destacando em estudos a respeito de propriedades ópticas e elétricas quando acrescido cargas (RETHWISCH, D. G., 2017). Estudos indicam que, materiais poliméricos com propriedades semicondutoras apresentam certo grau de

cristalinidade e a modificação na cristalinidade dos materiais poliméricos, com o acréscimo de cargas, podem influenciar diretamente em suas propriedades elétricas (CHOU, L. H. *et al.*, 2020; LIM, J. A. *et al.*, 2010; ÖZEN, B. *et al.*, 2020).

As cargas mais comuns utilizadas para modificar a cristalinidade e consequentemente as propriedades elétricas de terminados materiais trata-se de óxidos, nitratos e carbetos, isto é, materiais cerâmicos, como por exemplo, TiO₂, ZnO, BN (SABAH, F. A. *et al.*, 2020; ZHOU, C. *et al.*, 2018). De modo que, ainda pouco se sabe a respeito da interação e modificação da cristalinidade de materiais poliméricos através da utilização de cargas quasicristalinas, com intuito de alterar suas propriedades elétricas.

As aplicações das ligas quasicristalinas são voltadas para cargas e/ou reforços de matrizes dúcteis, em especial para frigideiras. Além disso nos trabalhos de CIOS, G. *et al.* (2020) encontra-se uma aplicação peculiar no que diz respeito a pesquisas que indicam que essas ligas apresentam maior absorção de hidrogênio que as fontes de absorção de armazenagens convencionais (CAVALCANTE, D. G. L., 2011; INOUE, A., 2008).

O processamento das ligas quasicristalinas demandam elevado controle atmosférico e condições termodinâmicas favoráveis. Além disso, para a fabricação dessas ligas se faz necessário materiais precursores com grau de pureza de 99,99%, requerendo maior utilização de recursos naturais puros e aumentando o custo de produção (CHEUNG., Y., L. CHAN., K., C. ZHU., Y., H., 2021; CIOS, G. *et al.*, 2020; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004). Com o intuito de contribuir para esse problema, já existe estudo a respeito de fabricação de ligas quasicristalinas fazendo utilização de materiais precursores reciclados sem alterar suas propriedades (FONSECA JR, F. L. DE A., 2019; WRI BRASIL, 2019). Porém, pouco se sabe a respeito das demais propriedades que podem surgir com inovação nos estudos das ligas recicladas.

Sem contar que fontes comprovam, que a reciclagem de materiais como, Alumínio, Cobre e Ferro, materiais que fazem parte das ligas quasicristalinas ternarias mais trabalhadas mundialmente, demandam menor consumo energético e menor emissão de gases, logo, menor custo de produção, em comparação com utilização de matérias-primas de elevada pureza (ABAL, 2018; FONSECA JR, F. L. DE A., 2019; GERDAL, 2018; GROOT., D., R. e PISTORIUS., P., C., 2008).

Uma das grandes preocupações com relação ao processo de reciclagem é a presença de impurezas residuais nos materiais resultantes. Entretanto, para a principal propriedade que se pretende abordar nesse trabalho, propriedades elétricas e semicondutividade, a

presença de pequenos percentuais de impurezas contribui para modificação de suas características e propriedades (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E. e KIRCHAIN, R, 2012). Tornando a utilização de materiais quasicristalinos reciclados, uma alternativa para modificar essa realidade e contribuir para estudos em aplicações elétricas, como em semicondutores.

No trabalho de IWASAKI, Y.; KITAHARA, K. e KIMURA, K. (2021) é destacado propriedades semicondutoras em materiais quasicristalinos, em especial para ligas de Alumínio, como Al-Si-Ru, que foi considerado um dos poucos semicondutores aproximados obtidos até o momento. Como é possível observar, o Si é um dos materiais presentes nessa liga ternária, um dos principais materiais semicondutores e utilizado como dopante de inúmeros semicondutores, sendo também um dos principais resíduos de impurezas no processo de reciclagem (ZHANG, C. *et al.*, 2020).

Proporcionando assim, um interesse a mais na utilização de materiais quasicristalinos reciclados para serem utilizados como cargas em polímeros para promover a obtenção de novos materiais compósitos com propriedades elétricas. De modo que, essas descobertas acerca dos quasicristais, atreladas as propriedades da Poliamida e uma técnica de processamento inovadora, pode ser uma das formas de alterar as propriedades elétricas dos compósitos com matrizes poliméricas com cargas quasicristalinas, sendo assim, um interesse científico e tecnológico. Trazendo para este trabalho o intuito de analisar a influência das impurezas nas ligas quasicristalinas nas possíveis propriedades elétricas dos compósitos desenvolvidos.

1.2. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Desenvolver revestimentos compósitos com matriz de poliamida 6 e cargas quasicristalinas icosaedrais puras e recicladas, buscando analisar a influência das impurezas dos materiais precursores das ligas nas possíveis propriedades elétricas dos compósitos desenvolvidos, ampliando assim sua aplicabilidade e incentivando a sustentabilidade e reaproveitamento.

1.1.2. Objetivos específicos do trabalho

- Produção de pó quasicristalino a partir de elementos precursores puros e reciclados;
- Análise da presença das fases quasicristalinas icosaedrais nas ligas AlCuFe puros e AlCuFe reciclados, através de DRX;
- Análise da influência da granulometria das partículas dos pós quasicristalinos nas propriedades dos revestimentos compósitos;
- Fabricação dos revestimentos compósitos de Poliamida 6/ Quasicristal PURO e Poliamida 6/ Quasicristal RECICLADO via Spin Coating;
- Análise da morfologia e microestrutura dos compósitos de Poliamida 6/ Quasicristal PURO e Poliamida 6/ Quasicristal RECICLADO comparando suas características e no que isso influencia nas propriedades;
- Análise do percentual de impurezas e como essas impurezas influenciam nas propriedades elétricas dos compósitos;
- Análise do comportamento térmico e das alterações nas fases cristalinas da Poliamida 6 com o acréscimo das cargas quasicristalinas e a influência disto nas propriedades dos compósitos;
- Análise do tamanho de Gap de energia das amostras e a influência do tamanho do Gap de energia nas propriedades elétricas dos revestimentos compósitos;
- Análise da resistência elétrica dos revestimentos compósitos com o aumento percentual de carga.

CAPÍTULO II

REVISÃO LITERÁRIA

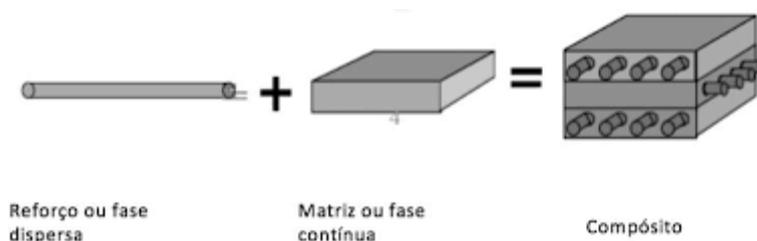
2.1. COMPÓSITOS

A demanda industrial por materiais que acompanhassem o desenvolvimento social e tecnológico, atendendo ao advento de aplicações cada vez mais complexas e suprissem a necessidade da relação menor custo-benefício e menor peso/resistência, fez com que no século XX fosse reconhecida uma nova classe de materiais, identificada como materiais compósitos, que vem proporcionando uma variedade de combinações de propriedades, que não conseguem ser atendidas por ligas metálicas, materiais poliméricos ou cerâmicos convencionais, tornando os compósitos, materiais de grande interesse para pesquisa e para indústria.

Os compósitos podem ser definidos como a mistura de pelo menos dois materiais diversos, multifásicos, que são insolúveis um no outro, variam suas propriedades, estruturas ou composições químicas e apresentem uma interface distinta, de modo que, as propriedades existentes em ambas às fases constituintes, combinadas, proporcionem a esse novo material propriedades ainda melhores do que as propriedades existentes nos materiais de origem (RETHWISCH, D. G, 2017, RANE, H. S.; BAGGA, S. K., 2021, MATTHEWS, F.L. e RAWLINGS, R.D., 1994)

Muitos compósitos são compostos por duas fases: a matriz e a fase dispersa (reforço ou carga), Figura 2.1. A matriz se caracteriza por ser a fase contínua, que envolve e preenche a estrutura do material, transferindo os esforços para a fase dispersa. Já a fase dispersa (reforço ou carga), caracteriza-se por conferir a esse material propriedades de força, resistência, rigidez, modificação estrutural, entre outras, de modo que, as propriedades dos compósitos estarão associadas as fases que vão constitui-lo, a quantidade das fases, geometria da fase dispersa, distribuição e orientação (RETHWISCH, D. G, 2017, D., C.J. W., 2020, LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C.,2018, VENTURA, A.M.F.M, 2009)

Figura 2.1 - Representação da matriz e do reforço em materiais compósitos.



Fonte: Google

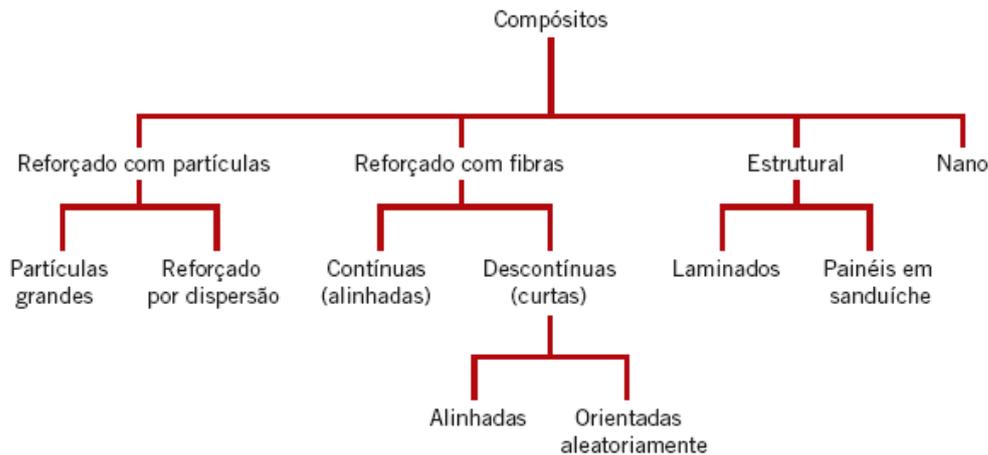
No que diz respeito ao tipo de matriz, os materiais compósitos podem ser classificados como compósitos de matriz metálicas, cerâmicas ou poliméricas. Normalmente as matrizes poliméricas são amplamente utilizadas, devido sua ductilidade, leveza e tolerância a danos. Porém, normalmente, os materiais compósitos são classificados conforme a o tipo e a geometria de sua fase dispersa em: reforçados com partículas; reforçados com fibras; estrutural e nano, como pode ser observado na Figura. 2.2 (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G, 2017, RANE, H. S.; BAGGA, S. K., 2021, D., C.J. W., 2020, JR., SANTOS, Z.I.G. D, 2019).

Quando nos referimos a matrizes poliméricas em que se adicionam cargas, podemos considerá-los como compósitos com partículas grandes, em que as cargas, atuam modificando as propriedades do material ou substituem parte do volume do polímero por cargas que tenham um valor menos oneroso. Apresentando os compósitos reforçados por partículas grande destaque quando utilizados com matrizes poliméricas, como por exemplo, o uso do negro de fumo na fabricação de pneus, a utilização de cargas quasicristalinas em matriz epóxi ou em polietileno de alta massa molecular (ANDERSON, B.C, BLOOM, P.D. et al, 2002, BARROS, T. P. D. S. *et al.*, 2019, JR.). Sendo a interação matriz e fase dispersa de grande importância para o desenvolvimento de compósito com boas propriedades.

As aplicações dos materiais compósitos são as mais diversas: indústria automotiva, equipamentos esportivos, como tacos de golfe, no filamento de carcaças de motores de foguetes, coletes e escudos a provas de bala, indústria aeronáutica, bens de consumo, dentre outros aplicações, que têm tornado essa classe de materiais requerida no mercado (RETHWISCH, D. G, 2017, GUO, Q. *et al*, 2021, RANE, H. S.; BAGGA, S. K., 2021).

As combinações de materiais e suas propriedades, conseqüentemente os avanços da ciência e tecnologias, ampliados pelo desenvolvimento de materiais compósitos.

Figura 2.2 - Classificação dos materiais compósitos conforme o tipo e geometria da fase dispersa.



Fonte: D., C.J. W. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. LTC, 10ª Ed. Rio de Janeiro, 2020 Grupo GEN, 2020.

Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637325/>.

Acesso em: 30 de ago. 2021.

2.1.1. Fase dispersa reforçada com partículas

Os compósitos reforçados com partículas podem ser subdivididos em: por partículas grandes e por dispersão. O que distingue essa subdivisão é mecanismo de reforço ou de aumento da resistência (JR., CALLISTER, WILLIAM D., 2019).

Quando se trata de compósitos reforçados por partículas grandes as interações entre as partículas-matriz não acontecem através do nível atômico ou molecular, de modo que a melhoria do comportamento e propriedade desses materiais vão depender da forte ligação que deve existir na interface matriz/partícula e seu mecanismo da regra da mistura (RETHWISCH, D. G, 2017, JR., CALLISTER, WILLIAM D., 2019, LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C.,2018).

É preferível que as partículas apresentem aproximadamente as mesmas dimensões em todas as direções, tenham granulometria mais finas e estejam distribuídas de forma homogênea por toda matriz. Outro quesito importante é a fração volumétrica das partículas, de modo que, quanto maior a fração volumétrica, melhor o comportamento de suas

propriedades mecânicas (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G, 2017, JR., CALLISTER, WILLIAM D., 2019, YANG, Z.; FAN, J.; LIU, Y. *et al.*, 2021).

Já as partículas reforçadas por dispersão apresentam diâmetros muito menores, com diâmetros entre 0,01 e 0,1 mm (10 e 100 nm). As interações acontecem em nível atômico ou molecular e o mecanismo do aumento da resistência é semelhante àquele do endurecimento por precipitação.

De modo, que a gama de fases dispersas na forma de partículas é muito maior que os demais tipos de reforços de compósitos, devido à facilidade de processamentos das partículas e o custo benéficos e as propriedades que esse tipo de reforço pode proporcionar ao compósito (DR. MARK V. BOWER, P, 2000).

2.1.2. Matriz polimérica

Atualmente, os polímeros têm ganhado espaço e substituíram, consideravelmente os demais materiais. No que diz respeito ao tipo de matriz, nos materiais compósitos, não foi diferente (T.G. YASHAS GOWDA, M.R. SANJAY *et al.*, 2018). Um dos tipos de matrizes mais utilizadas atualmente são as matrizes poliméricas, que consiste na utilização de um material polimérico como fase contínua do compósito, isso se deve as suas propriedades de fácil processamento, baixo custo, leveza e ductilidade. Esse fato contribui para a utilização desse tipo de matriz em uma variedade de aplicações de alto desempenho, como indústria aeroespacial, automotiva, esportiva e bens de consumo (GUO, Q. *et al.*, 2021).

Para que se consiga atingir as melhores propriedades dos compósitos, os materiais poliméricos utilizados na matriz, modificam suas propriedades através do acréscimo de cargas e fibras (T.G. YASHAS GOWDA, M.R. SANJAY *et al.*, 2018).

Os polímeros utilizados na matriz, podem ser classificados em termoplásticos e termofixos, conforme Tab. (2.1). Com destaque para o Nylon ou poliamidas, um dos polímeros mais versáteis da engenharia e de maior produção no território brasileiro, com aplicações que variam desde filmes, engrenagens, até carcaça de motores e atualmente, uma variedade de estudos a respeito de suas propriedades e aplicações em semicondutores consumo (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G, 2017, MARCOS, H., 2012, SABAHA, F. A. *et al.*, 2020).

Tabela 2.1- Classificação dos tipos de polímeros utilizados como matriz para os compósitos.

Polímeros

Termoplásticos	Termofixos
Nylon	Epóxi
Acetato de Celulose	Poliéster
Poliestireno (PS)	Poliuretano
Polipropileno (PP)	
Polietileno (PE)	
Policarbonato (PC)	
Policloreto de Vinila (PVC)	
Polieteretercetona (PEEK)	
Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)	

Fonte: Adaptado de T.G. Yashas Gowda, M.R. Sanjay, K. Subrahmanya Bhat, P. Madhu, P.

Senthamaraikannan & B. Yogesha, 2018.

2.1.3. Fatores que influenciam a interação e propriedades dos compósitos

Para que seja possível um bom desempenho do material compósito é necessário que alguns fatores de interação entre as fases (contínua e dispersa) sejam atendidos.

Dentre esses fatores podemos citar:

- A interação da interface matriz/reforço ou carga

Cada sistema gerando matriz/partícula ou carga vai apresentar características especificar em sua interface, de modo que a força ou energia gerada nessa região é resultado direto das forças intermoleculares existentes entre seus componentes (LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C.,2018). A região denominada interface compreende a região fronteira entre as duas fases, contínua e dispersa. Na região de interface corresponde ao local de acontecimentos ou não de adesão entre as fases. De modo que, se houver uma baixa adesão interfacial o material compósito pode não desempenhar suas funções e obter suas

propriedades de forma adequada (A. TRIKI, M. KARRAY, C. POILÂNE *et al.*, 2015, CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G, 2017, MIRAVETE A, 2003).

Os mecanismos de adesão interface matriz/reforço ou carga podem ser adesão mecânica, ligações químicas ou físicas, interdifusão, etc. E essas interações estão associadas as afinidades químicas dos materiais precursores da matriz e do reforço ou carga (KIM J K; MAI Y W, 1998).

Normalmente os compósitos que envolvem polímero/metal apresentam um mecanismo de adesão interfacial através de adesão mecânica. O mecanismo consiste no ancoramento na região de interface por meio dos materiais envolvidos, o que proporciona a essa região interfacial de baixa resistência e baixa adesão (LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C.,2018).

Sendo assim, caracterizar essa região de interface, permite identificar informações importantes a respeito dessa interação matriz/ reforço ou carga, no compósito. Alguns dos métodos ou técnicas disponíveis para obtenção de informações a respeito dessas interações podem ser: Difração de raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura ou de Transmissão, perfilometria, molhabilidade, energia superficial, entre outros (THOMAS, KURUVILLA JOSEPH, S. K. MALHOTRA *et al.*, 2012).

- Tamanho das partículas

As partículas, utilizadas como reforços ou cargas nos materiais compósitos, podem apresentar diferentes geometrias, entretanto, devem possuir aproximadamente as mesmas dimensões em todas as direções, isto é, estejam homogeneamente por toda matriz. Além disso, a fração volumétrica das partículas vão influenciar as propriedades finais do compósito. Sendo esperado que quanto maior a fração volumétrica, melhor as propriedades mecânicas do compósito. Outro ponto que pode ser mencionado é com relação ao diâmetro médio dessas partículas, que vai influenciar diretamente em propriedades como rugosidade e interação interfacial matriz/ reforço ou carga (OLIVEIRA *et al.*, 2015, YANG, Z.; FAN, J.; LIU, Y. *et al.*, 2021).

De modo que, podemos citar a granulometria a laser, como uma técnica que pode ser utilizada para analisar o tamanho dessas partículas (KENNETH PYE, SIMON J BLOTT, 2004).

2.1.4. O uso das poliamidas em materiais compósitos

Com o desenvolvimento tecnológico, o uso dos materiais compósitos tem se tornado cada vez mais usual. Um dos tipos de compósitos mais utilizados, podemos citar os polímeros combinados a cargas ou reforços metálicos e cerâmicos, conferindo aos novos compósitos melhores propriedades mecânicas, propriedades elétricas e óticas, novas aplicabilidades com menores custos-benefícios e atendendo as demandas da era digital (BISCAINHO, C. A., 2019; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017)

Dentre os polímeros mais utilizados mundialmente, inclusive como matriz de materiais compósitos, temos a poliamida ou Nylon, cujas aplicações são as mais variadas, indo desde filmes e revestimentos, carcaça de motores até equipamentos médicos (LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C, 2018; MARCOS, H., 2012). Além disso, podem ser empregadas em uso de roletes de correia, engrenagens e diversas outras aplicações industriais (PIRAMIDAL). Normalmente, encontram-se muitos estudos a respeito das poliamidas com cargas cerâmicas, como por exemplo, poliamidas com cargas de TiO₂, ZnO, BN (SABAH, F. A. et al., 2020; ZHOU, C. *et al.*, 2018). É possível encontrar ainda, estudos a respeito de compósito de poliamida com carbono, melhorando propriedades elétricas e térmicas no compósito; compósitos de poliamida com outros polímeros para fabricação de filamentos; poliamida e Ouro (Au) sendo estudado para aplicações como catalisadores, dentre outras pesquisas (CHEN T. *et al.*, 2021; LAI G.H. *et al.*, 2021; XU T. *et al.*, 2021). Como é possível perceber que a poliamida e seus variados tipos possuem também uma vasta aplicabilidade e várias iniciativas de estudos, porém ainda pouco se sabe a respeito de sua interação com as cargas quasicristalinas, carga essas que tem sido bastante estudada atualmente, de modo que estudos com esses materiais podem abrir espaço para inovação em termos de ciência e desenvolvimento de materiais.

2.1.5. O uso de quasicristal em materiais compósitos de matriz poliméricas

As ligas quasicristalinas se destacam por apresentarem propriedades como resistência e elevada dureza, propriedades essas que também são responsáveis por direcionar suas aplicações como reforços ou cargas de matrizes dúcteis como por exemplo, os polímeros (CAVALCANTE, D. G. L., 2011). Com isso, vários estudos a respeito da utilização dos quasicristais têm sido desenvolvidos, como a utilização de resinas

termoplásticas com incorporação de reforços quasicristalinas, o que possibilitou o aumento da dureza, boa interface resina/QC e manteve as propriedades superficiais dos compósitos (BARROS, T. P. D. S. *et al.*, 2019). É possível citar também pesquisas a respeito de compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular com partículas quasicristalinas para aplicações em prótese, apresentando boas propriedades tribológicas (ANDERSON *et al.*, 2002). Segundo ALTIDIS *et al.* (2012), a utilização de cargas quasicristalinas e resina epóxi para avaliação de propriedades adesivas. Como é possível notar, há um vasto potencial aplicabilidade em diferentes áreas para utilização das ligas quasicristalinas como carga ou reforço em matrizes poliméricas. O que nos permite acreditar que novos estudos e testes com essas cargas e outros polímeros sejam bastante promissores.

2.2. PROCESSAMENTO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS COM MATRIZES POLIMÉRICAS E SPIN COATING

As inúmeras combinações de matriz polimérica com reforços ou cargas para o desenvolvimento de novos tipos de materiais compósitos, como filmes e revestimentos, a fim de obter melhores propriedades mecânicas, baixa densidade, propriedades elétricas, entre outras características tecnológicas, têm sido objetivo de diversos estudos (GOLOVKOVA, E. A. *et al.*, 2020, UFLYAND, I. E. *et al.*, 2019).

A forma de processamento dos materiais compósitos é chama de moldagem, processo que une a manufatura ao mesmo tempo que há formação do compósito, procedimento que torna os materiais compósitos ainda mais vantajosos em comparação com os materiais metálicos e cerâmicos (NETO, F. L. e PARDINI, L. C., 2016).

É possível classificar o processamento de compósitos quanto ao tipo de matriz a ser utilizada, que pode ser polimérica, cerâmicas e metálicas ou pelo tipo de processo de fabricação do material, que pode ser via fase líquida, via fase gasosa, via fase de partícula sólida ou ainda via solução. Para os processos de moldagem via fase líquida a matriz apresenta-se líquida durante a moldagem, sendo posteriormente submetida ao processo de consolidação e cura. Já nos processos de moldagem via fase gasosa, a matriz encontra-se na forma gasosa e é depositado continuamente a carga ou reforço. E via fase de partículas sólidas tanto a matriz quanto a carga ou reforço estão no estado sólido quando submetidos a moldagem (NETO, F. L. e PARDINI, L. C., 2016).

Para a maioria dos tipos de materiais compósitos o desenvolvimento utilizando processo de fabricação via fase líquida, via fase gasosa e via fase de partícula sólida há a utilização de ciclos de processamento com presença de temperatura, porém para a utilização e processamento via solução nem sempre se faz necessário a presença de temperatura. O que torna essa forma de processamento atrativa, visto que para os compósitos a forma de processamento equivale ao maior custo (NETO, F. L. e PARDINI, L. C., 2016).

Dentre as técnicas que fazem uso de polímero em solução podemos citar o *Dip Coating*, *Langmuir-Blodgett* e o *Spin Coating*. Tendo como destaque do *Spin Coating* ou revestimento por rotação, devido sua fácil processabilidade e ampla aplicabilidade, como fabricação de filmes poliméricos, compósitos, células solares e dispositivos eletrônicos (BRAGA, A. V. C. *et al.*, 2020, NGUYEN.N.T., 2020, SHOJAEIARANI, J. *et al.*, 2020, SUN, S. *et al.*, 2019).

A técnica de *Spin Coating* consiste em depositar um material em solução no centro de um substrato que estará em alta rotação, com velocidade angular constante. A aceleração do substrato possibilitará o espalhamento da solução por todo o substrato e a remoção do solvente, acarretando a formação de uma película com espessura uniforme, visto na Figura. 2.3 (NGUYEN.N.T., 2020, SHOJAEIARANI, J. *et al.*, 2020, WU, D. *et al.*, 2019).

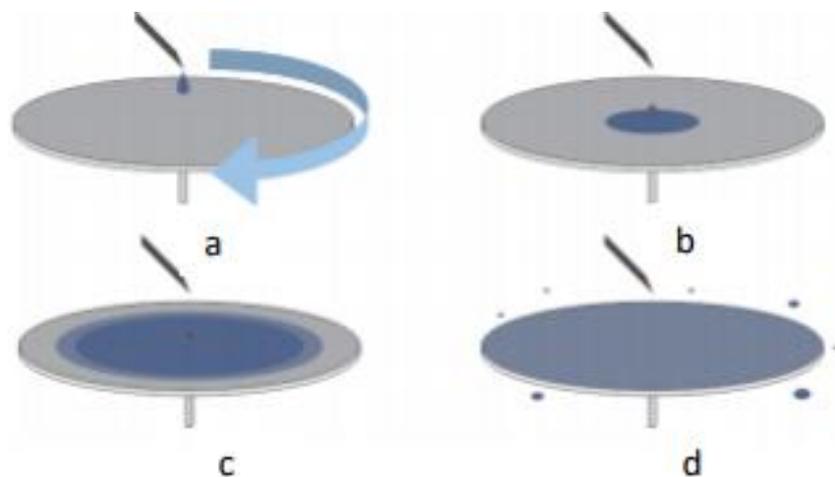


Figura 2.3- Representação gráfica da técnica de *Spin Coating*, (a) substrato e equipamento em rotação, (b) deposição da solução no substrato, (c) espalhamento da solução pelo substrato e (d) formação do revestimento ou filme.

O processamento através da técnica de *Spin Coating* é dividido em quatro etapas: deposição, spin-up, spin-off e evaporação de solventes. As etapas de deposição, spin-up,

spin-off são sequenciais, e a etapa de evaporação, geralmente, se sobrepõem à etapa de spin-off (SAHU, N. *et al.*, 2009).

Durante a etapa de deposição a solução é despejada sobre o substrato em rotação e na velocidade desejada, sendo a dispersão da solução possibilitada devido à força centrífuga. Essa etapa é finalizada quando a deposição do líquido acaba. Já a etapa seguinte, spin-up, acontece quando a velocidade da superfície ainda não é a desejada. De modo que consiste em acelerar o substrato para que atinja a velocidade desejada. A etapa de spin-off ou saída estável de fluido, representa o momento em que o substrato está girando a uma taxa constante de rotação e as forças viscosas do fluido vão contribuir para o afinamento e espalhamento do fluido. E por fim, a etapa de evaporação, que se sobrepõe ao spin-off, consiste na secagem do filme ou revestimento. No momento em que fluxo centrífugo se interrompe e a etapa de spin-off termina, o filme ou revestimento começa a encolher e soltar da superfície do substrato, devido a evaporação do solvente (SAHU, N. *et al.*, 2009).

Vários parâmetros definirão a espessura do revestimento ou filme e suas propriedades, como a velocidade de rotação, viscosidade da solução, taxa de secagem ou evaporação e tempo de evaporação. Já para o processo de produção dos revestimentos dois parâmetros são fundamentais: viscosidade e velocidade de centrifugação. Além disso, fatores como limpeza do substrato são importantes para facilitar a remoção do revestimento no substrato, evitar presenças de impurezas e qualquer tipo de modificação superficial (CHANG, C. C. *et al.*, 2005; HERRERA, M. A. *et al.*, 2014; SHEN, Y. *et al.*, 2010).

2.3. MATERIAIS POLIMÉRICOS SUAS DINÂMICAS DE CONDUÇÃO E PROPRIEDADES

Na sua grande maioria, os materiais poliméricos são utilizados como isolantes elétricos, porém com a descoberta de materiais poliméricos com propriedades condutoras, em 1970, os polímeros passaram a ser empregados em diversas aplicações como dispositivos eletroluminescentes e sensores (REZENDE, S. M., 2014, PIYALI MAITY, *et al.*, 2021).

Uma das grandes vantagens dos materiais poliméricos é que pequenas alterações na estrutura dos seus monômeros podem modificar as propriedades físico-químicas desses materiais.

Nos materiais poliméricos os tipos de ligações entre os átomos de Carbono e Hidrogênio são covalentes. E essas ligações covalentes existentes nos polímeros são muito

semelhantes aos tipos de ligação existente em alguns materiais semicondutores. Entretanto, apesar de as ligações ao longo das cadeias serem fortes, as ligações entre as cadeias vizinhas são fracas, dando aos polímeros configurações de cadeias amorfas entrelaçadas (REZENDE, S. M., 2014).

Para as aplicações de materiais poliméricos envolvendo propriedades elétricas é necessário que os polímeros apresentem uma ordem estrutural com certo grau de cristalinidade ou estrutura policristalina e seja dopado por cargas, provocando assim reações reversíveis nas cadeias poliméricas, gerando portadores deslocalizados. Processo semelhante aos dos semicondutores inorgânicos (FANG JIANG, *et al.*, 2018; 2020; MEDEIROS, E. S. *et al.*, 2012; SABAHA, F. A. *et al.*, 2020; ÖZEN, B. *et al.*).

De modo que, para que exista condução nos materiais poliméricos é necessário que haja a remoção ou adição de elétrons a cadeia polimérica, através das cargas, gerando portadores de carga (elétrons, buracos) que se movimentam por toda a cadeia polimérica dando origem à condução elétrica (MEDEIROS E. S., PATERNO L. G. e MATTOSO L. H. C, 2006; REZENDE, S. M., 2014).

Existem várias teorias de mecanismo de condução de materiais poliméricos, como o mecanismo de condução nos polímeros a partir da dopagem que é muito semelhante à teoria de bandas dos materiais inorgânicos, porém não explica o mecanismo de condução para todos os tipos de materiais poliméricos. Além desse mecanismo tem-se ainda o mecanismo através da formação dos sólitons que são defeitos ou radicais livres gerados devido as reações de oxidação e/ou redução durante os processos de síntese dos polímeros ou durante a dopagem, possibilitando o transporte de cargas via esses defeitos (MEDEIROS, *et al.*, 2012; YAMAMOTO, 2014). Outro mecanismo bem consolidado ao que diz respeito aos polímeros condutores é através da formação de pólaron, que se dá devido aos portadores causam deformação na rede molecular (YAMAMOTO, 2014). Com a remoção de elétrons essas distorções geram estados de energia próximos das bandas de condução, permitindo que os elétrons sejam transportados, e à medida que se aumenta o percentual de dopagem mais estados energéticos são criados (YAMAMOTO, 2014).

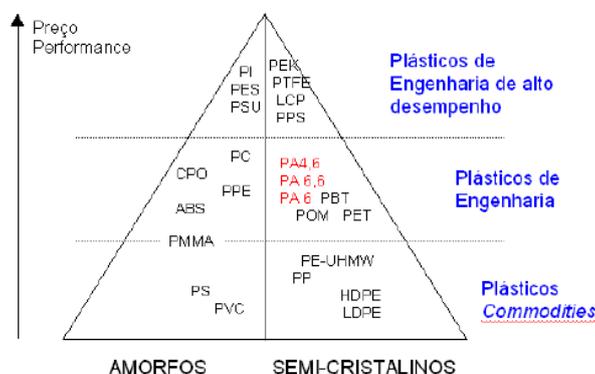
2.4. POLIAMIDA

Os materiais poliméricos são uma classe de materiais que tem ganhado destaque nos mais variados campos, peças industriais, utensílios domésticos, instrumentos musicais,

arquiteturas, equipamentos médicos, como matrizes em materiais compósitos e atualmente apresentando estudos sobre suas aplicações em semicondutores (CHOU, L. H. *et al.*, 2020; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C., 2018). Essa versatilidade se deve às suas características de baixa densidade, ductilidade, flexibilidade, facilidade de processamento em formas complexas, além disso apresentam baixo custo-benefício comparado aos demais materiais. Dentre os polímeros mais comuns podemos citar o Polietileno (PE), Cloreto de Polivinila (PVC), Silicone e as Poliamidas (PA) (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017). Sendo este último, as poliamidas, um dos polímeros que mais se destacam na indústria, por apresentarem resistência térmica, durabilidade, rigidez, resistência a impacto, baixa densidade, dentre outras características. Apresentando um consumo de mais de 24000 toneladas / ano em território brasileiro (MARCOS, H., 2012).

As poliamidas são materiais semicristalinos e consideradas termoplásticos de engenharia, pois apresentam propriedades elétricas, térmicas, químicas e mecânicas que contribuem para um desempenho superior desses materiais com relação a outros polímeros, Figura 2.4 (ARAÚJO, 2002). Elas podem ser poliamidas alifáticas ou Nylons, como são mais comumente conhecidas, e as poliamidas aromáticas ou aramidas, que se diferenciam das alifáticas por possuírem anéis aromáticos em sua cadeia. As poliamidas foram sintetizadas por Wallace H. Carothers, em 1935, pela Empresa DuPont, sendo amplamente difundido seu uso a partir de 1950 (ARAÚJO, 2002; BRYDSON, J.A., 1985; KÄMPF, G., 1996; KAUSAR, A., 2019).

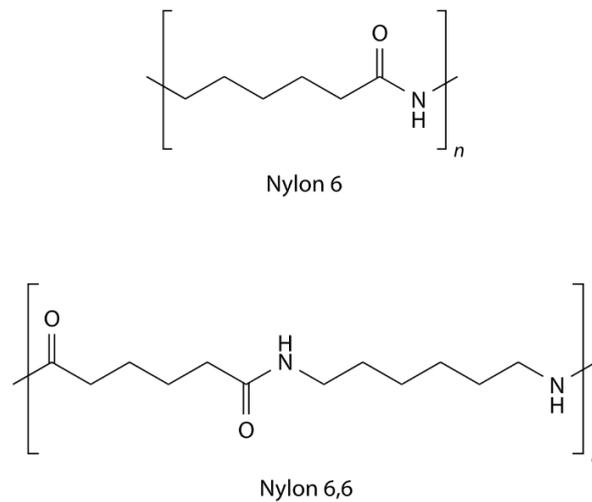
Figura 2.4 - Representação de alguns polímeros termoplásticos e seu nível de performance.



Fonte: KÄMPF, G, 1996.

Esses polímeros apresentam grupo amida, (-NH-CO-), em sua estrutura molecular, intercaladas pelo grupo (-CH₂-) ao longo de sua cadeia, Figura 2.5 (ARAÚJO, 2002; CANEVAROLO Jr., S. V., 2010). São considerados polímeros mais estáveis, devido às ligações entre os carbonos (-C-C-) (CANEVAROLO Jr., S. V., 2010; GARCÍA, J. M. *et al.*, 2010).

Figura 2.5 - Representação de um mero da poliamida 6 e poliamida 6,6



Fonte: Imagens do Google

Há uma variedade de tipos de poliamidas, sejam elas alifáticas ou aramidas, que se diferenciam pela quantidade de carbono em sua cadeia molecular e pelos reagentes do processo de polimerização, conferindo-as características específicas. As poliamidas mais comuns e consumidas entre as alifáticas são: as poliamidas 6 (PA6) ou Policaproamida e a poliamida 6,6 (PA 6,6) ou Poli-hexametileno adipamida, além delas podemos citar Poliundecanamida (PA 11), Polilauramida (PA12), poliamida 10,10, dentre outros tipos de poliamidas comercializadas. (ARAÚJO, 2002; MARCOS, H., 2012, KAUSAR, A., 2019; OZKAN, C., *et al.*, 2014)

As poliamidas apresentam ainda, baixa densidade, estabilidade dimensional e elevada temperatura de fusão, comparadas a outros polímeros. Sua elevada temperatura de fusão, acima de 200°C, se dá devido à elevada energia de coesão entre as moléculas e por apresentarem ligações secundárias de hidrogênio entre os grupos amida. Além disso, possuem rigidez, resistência à tração e compressão e resistência a hidrocarbonetos, dentro

outras características, sendo algumas delas observadas na Figura 2.6 (ARAÚJO, 2002; CANEVAROLO Jr., S. V., 2010; GARCÍA, J. M. *et al.*, 2010). Entretanto apresentam a capacidade de absorção de umidade devido à presença da ligação C-N que sofre hidrólise em contato com água, sendo as poliamidas materiais higroscópicos (CANEVAROLO Jr., S. V., 2010).

Figura 2.6 - Tabela apresentando tipos de poliamidas e características.

PROPRIEDADE	UNIDADE	PA 4,6	PA 6,6	PA 6	PA 6,10
Densidade	g/cm ³	1,18	1,14	1,13	1,09
Grau de cristalinidade (aprox.)	%	70	50	50	
Temperatura de fusão	°C	295	264	215	215
Temperatura de transição vítrea	°C	80	65	58	50
Absorção de umidade (em 50% RH)	%	3,7	2,3	2,8	1,3

Fonte: Adaptando de BRYDSON, J.A.,1985

As poliamidas vêm sendo estudadas em aplicações de matriz para compósitos de em componentes mecânicos, aplicações de componentes com propriedades elétricas, magnéticas e óticas, citamos também estudos sobre aplicações em nanocompósitos (GARCÍA, J. M. *et al.*, 2010; YUAN, S. *et al.*, 2019). Além disso, são bastante utilizadas como compósitos nas indústrias automotivas, aeronáuticas e aeroespaciais, em aplicações estruturais, sem contar nas indústrias têxteis (KAUSAR, A., 2019; OZKAN, C., *et al.*, 2014).

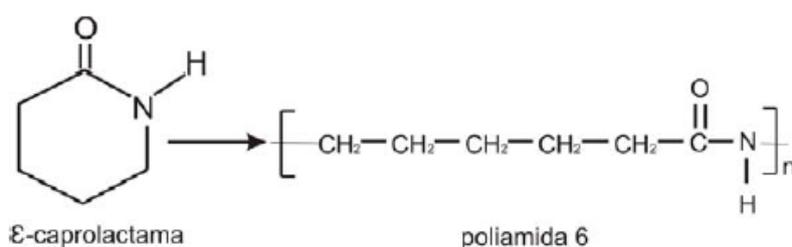
2.4.1. Poliamida 6

Dentre os tipos de poliamidas, uma das mais utilizadas comercialmente são as poliamidas 6 ou policaproamida, Figura 2.5. A poliamida 6 ou Nylon 6, como é comercialmente conhecida, é um polímero semicristalino, constituído por 6 carbonos dispostos ao longo de sua cadeia conectado a um grupo amida, Figura 2.5. E foi

comercializada a partir de 1929 pela empresa I.G. Faberindustrie. (ARAÚJO, 2002; KAUSAR, A., 2019; UTRACKI, L.A., 1995; VASILJEVIĆ, J. *et al.*, 2020)

O processo de polimerização das Poliamidas 6 acontece através da abertura do anel de ϵ -caprolactama transformando-o em uma cadeia linear, Figura 2.7, esse polímero vai apresentar duas formas cristalinas monoclinicas, que chamamos de α e γ . De modo que, a formação desses cristais vai depender de fatores como condições de processamento, adição de cargas esforços mecânicos, entre outros. (CANEVAROLO Jr., S. V., 2002; FORNES, T. D. *et al.*, 2001; LEITE, A. M. D., 2011). Além disso, podem ser solubilizadas a temperatura ambiente e apresentam como principais solventes o ácido fórmico, ácido acético, fenóis e cresóis (ARAÚJO, 2002; LEITE, A. M. D., 2011).

Figura 2.7 - Representação da polimerização da poliamida 6



Fonte: LEITE, A. M. D., 2011.

As poliamidas 6 apresentam uma facilidade de processamento, podendo ser injetadas para produção de peças complexas, devido à sua fluidez. Apresentam, ainda, uma temperatura de fusão acima dos 200°C, boa resistência mecânica em elevadas temperaturas, resistência ao envelhecimento térmico, resistência química e à abrasão, resistência ao desgaste e propriedades de barreira, sem contar no fato de poderem ser recicladas (BRYDSON, J.A., 1985; GHANTA, TS, *et al.*, 2020; LEITE, A. M. D., 2011; VASILJEVIĆ, J. *et al.*, 2020)

Suas propriedades e características conferem às poliamidas 6 uma variedade de aplicações como por exemplo, produção de fios, engrenagens, filamentos, filmes para embalagens, peças e equipamentos automobilísticos etc., tornando-as uma promissora fonte de estudos e pesquisa. (LEITE, A. M. D., 2011; KOHAN I. M., 1995; VASILJEVIĆ, J. *et al.*, 2020).

2.5. LIGAS QUASICRISTALINAS

Com o desenvolvimento dos materiais compósitos, vários materiais têm sido estudados para serem aplicados como cargas ou reforços para matrizes poliméricas, dentre elas, uma importante descoberta da física do estado sólido, temos as ligas quasicristalinas (BISCAINHO, C. A., 2017; FIGUEIREDO, L. R. F., 2013; INOUE, A., 2008).

Os quasicristais foram observados pela primeira vez por Dan Shechtman, professor e pesquisador israelense, que observou uma estrutura que possuía simetria icosaédrica ou simetria “quinária”, nunca vista antes, Figura 2.8. Foi apenas, em 1984, que um artigo publicado por Dan Shechtman e seus colegas pesquisadores traz à tona esse novo material, uma liga binária de Al-Mn, com características peculiares, que posteriormente se chamaria quasicristais e forneceu a Shechtman, o prêmio Nobel em Química, no ano de 2011 (GRATIAS, D., 2012; STADNIK, Z. M., 1998).

Figura 2.8- Representação do padrão de difração de elétrons de uma liga quasicristalina através da microscopia eletrônica de transmissão

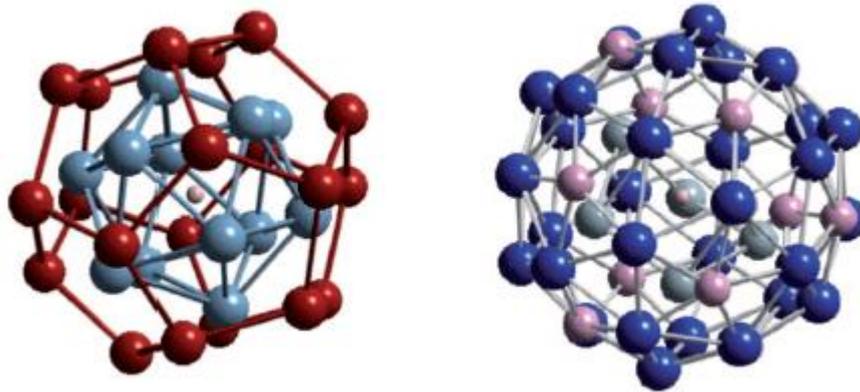


Fonte: adaptando de GRATIAS, D., 2012.

Com a descoberta desse novo material, um novo ponto foi colocado em questão: a determinação da estrutura atômica dessas ligas quasicristalinas. Com isso, novas pesquisas foram feitas e novas fases foram sendo descobertas, como fases decagonais e icosaedrais (GRATIAS, D., 2012; STADNIK, Z. M., 1998). As ligas quasicristalinas são consideradas ligas complexas por possuírem uma estrutura que preenche o espaço, porém não apresentam uma ordem de simetria de translação, possuem uma ordem de crescimento, entretanto não

apresentam uma periodicidade a longo alcance como os materiais cristalinos. Diferentemente do que a teoria dos cristais propõe, em que os eixos de simetria rotacional são de 2,4 ou 6, para os quasicristais esse eixo de simetria são de 5, 10, 12, de modo que essas ligas quasicristalinas vão apresentar estruturas icosaedrais, decagonais, dodecagonais, Figura 2.9, ao invés de células unitárias que formam uma repetição ao longo nas três dimensões no espaço (SAARIVIRTA, E. H, 2004; SHECHTMAN, D., 2014; SHECHTMAN, D., *et al.*, 1984). Os quasicristais são capazes de gerar picos de Bragg, porém as ligações entre as unidades têm orientações com maior liberdade, mas não aleatórias (SAARIVIRTA, E. H, 2004).

Figura 2.9 - Representação da estrutura icosaedrica de ligas quasicristalinas



Fonte: adaptando de GRATIAS, D., 2012.

De modo que, podemos considerar as ligas quasicristalinas sólidos cujas estruturas não apresentam a periodicidade clássica dos cristais, entretanto apresentam uma ordem de crescimento no espaço, que resulta em um espectro difração (GRATIAS, D., 2012).

2.5.1. Ligas quasicristalinas de AlCuFe

Desde a descoberta da primeira liga, inúmeras outras vêm sendo desenvolvidas e estudadas, sendo observada mais de 100 sistemas de ligas quasicristalinas diferentes sendo formados, dentre elas ligas a base de Alumínio, Cobre, Magnésio, Níquel, Titânio, entre outras (SAARIVIRTA, E. H, 2004). Entretanto, muitos elementos que compõem as ligas quasicristalinas são considerados caros, tóxicos ou de difícil disponibilidade, sendo na Rússia a descoberta da primeira liga quasicristalina, de composição AlCuFe, que modificou

isso, por apresentar elementos em sua composição de fácil acesso, não tóxicos e de fácil processamento e maior estabilidade que as demais ligas (MARTINS, M. A., *et al.*, 2016; SAARIVIRTA, E. H, 2004).

A liga quasicristalina de AlCuFe é considerada icosaédrica e foi investigada pela primeira vez Bradley e Goldschmidt (SAARIVIRTA, E. H, 2004; STADNIK, Z. M., 1998). Além dela, muitas outras ligas, em especial ternárias, tendo como base o alumínio e o cobre foram descobertos e estudadas, conforme Figura 2.10. (DUBOIS, Jean-Marie, 2005).

Figura 2. 10 - Algumas composições e estruturas de ligas quasicristalinas

Estrutura Quasicristalina	Liga
Icosaedral	<i>Al-Cu-Fe, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Mn-Cu, Al-Mn-Zn, Al-Cu-Ru, Al-Cu-Os, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, Al-Pd-Mg.</i>
Octagonal	<i>Ni-Cr-Si, Ni-V-Si, Mn-Si</i>
Decagonal	<i>Al-Mn, Al-Fe, Al-Pd, Al-Pd-Fe, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Os, Al-Os, Al-Co-Ni, Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe-Co, Al-Cu-Co-Si, Al-Co-Fe-Cr-O, Al-Cr-Si, Al-Ni-Fe, Al-Ni-Rh, Al-Cu-Rh, Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Sm, Zn-Mg-Ho</i>
Dodecagonal	<i>Ni-Cr, Ni-V, Ni-V-Si, Ta-Te, Co-Cu, Al-Co-Fe-Cr</i>

Fonte: SAARIVIRTA, E. H., 2004.

Para a fabricação das ligas de AlCuFe é necessária uma faixa estreita de composição, na média da região de $Al_{65}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$, Figura 2.11, que foi considerada uma fase formada pela reação peritética das fases β_2 e $AlFe_3$ com o líquido remanescente (SAARIVIRTA, E. H, 2004; STADNIK, Z. M., 1998). Também é necessário um elevado controle atmosférico, pois necessitam de condições termodinâmicas favoráveis, para que não ocorra alterações na composição durante sua fundição e solidificação e para permitir que se

atinja a homogeneidade da fase quasicristalina por toda a liga (CIOS, G. *et al.*, 2020; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004).

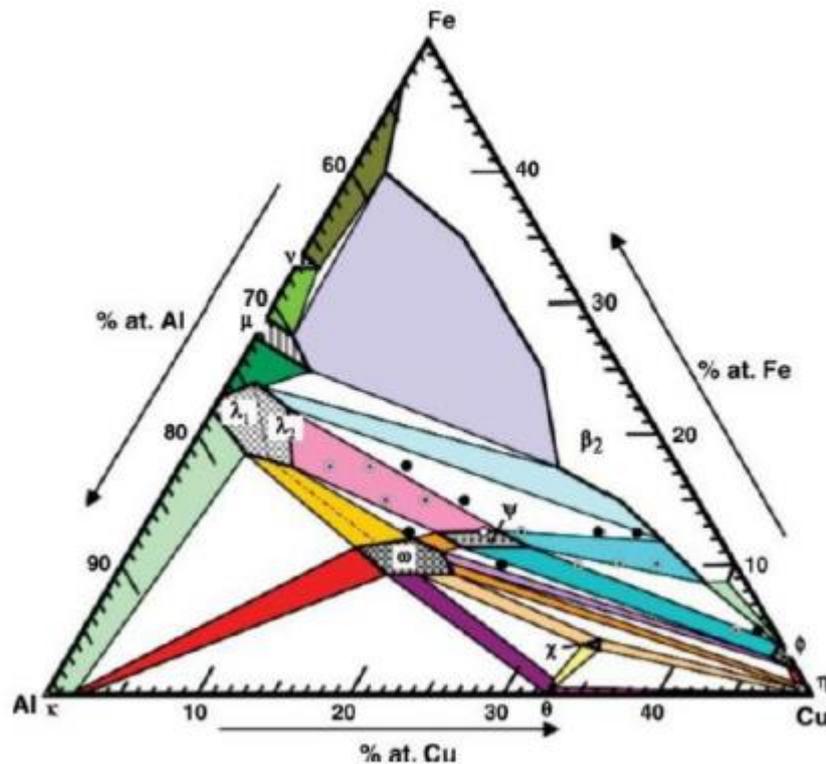


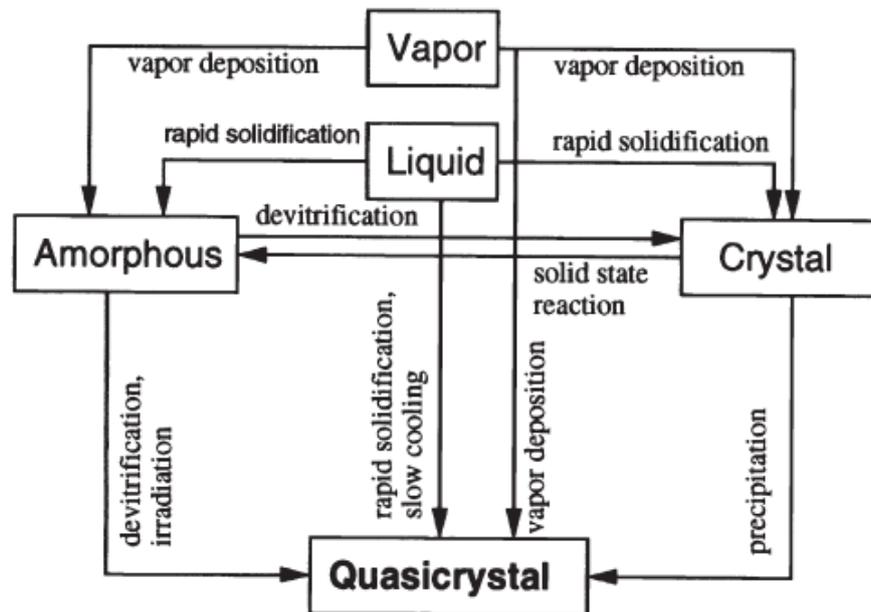
Figura 2. 11 - Diagrama de fases desenvolvido por Bradley e Goldsmith para estudar a fase quasicristalina icosaédrica, representada na figura pela região estreita de Ψ .

2.5.2. Processamento das ligas quasicristalinas

As ligas quasicristalinas podem ser processadas de diversas formas, dentre elas: solidificação de ligas fundidas, técnicas de têmpera rápida, fusão-fiação e atomização a gás, liga mecânica, eletrodeposição, deposição física de vapor, evaporação de gás, fusão superficial de laser ou feixe de elétrons e irradiação de elétrons, recozimento de baixa temperatura de fases amorfas ou o tratamento térmico de alta temperatura de fases intermetálicas, dentre outros processamentos, Figura 2.12 (MELE, A. *et al.*, 2002; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004). Entretanto, por apresentarem uma estrutura diferentes dos cristais e pelo fato de nem todo quasicristal ser estável, o processo de fabricação desse material requer um controle atmosférico e condições termodinâmicas

específicas para sua fabricação (CIOS, G. *et al.*, 2020; SAARIVIRTA, E. H, 2004; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004; STADNIK, Z. M., 1998).

Figura 2.12 - Representação esquemática de alguns dos processos de fabricação das ligas quasicristalinas.



Fonte: STADNIK, Z. M., 1998.

Um dos processos mais comuns para fabricação das ligas quasicristalinas é fusão e solidificação convencional. Geralmente a fusão é realizada sob vácuo ou atmosfera inerte, devido ao fato muitas ligas, dentre elas as ligas de Al–Cu–Fe, serem passíveis de oxidação durante a formação das fases. Além disso, para a fabricação dessas ligas a composição e pureza dos elementos precursores são de grande importância (CIOS, G. *et al.*, 2020; SAARIVIRTA, E. H, 2004; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004; STADNIK, Z. M., 1998).

Em especial para as ligas quasicristalinas a base de Al-Cu-Fe, quatro principais formas de processamento são as mais empregadas, como fundição e solidificação convencional, atomização a gás e *Mechanical alloying* (SAARIVIRTA, E. H, 2004; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004).

O processo de fusão e solidificação convencional é amplamente utilizado para fabricação de ligas quasicristalinas estáveis, que apresentam equilíbrio em temperaturas e

composições específicas, existindo mais de 10 ligas que são processadas dessa forma, dentre elas as ligas de Al-Cu-Fe. Quando os quasicristais são processados através de fusão e solidificação convencional, eles apresentam segregação e não homogeneidade na liga, sendo necessário um tratamento térmico posterior para solucionar isso (STADNIK, Z. M., 1998).

2.5.3. A importância de ligas quasicristalinas com matéria prima reciclada

Como foi mencionado, o processo de fabricação das ligas quasicristalinas demanda uma matéria-prima com alto grau de pureza e isso resulta em custos maiores na produção e maior exploração dos recursos naturais, de modo que, novas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com relação a fabricação de ligas quasicristalinas com matéria-prima reciclada, em especial as ligas de Alumínio (DE ARAUJO, A.P.M. *et al.*, 2021; FERREIRA, T., *et al.*, 2021; FONSECA JR, F. L. DE A., 2019). Sendo essa, uma forma de contribuir tanto para sustentabilidade, como para os avanços da ciência e processo de produção.

No Brasil, em 2018, estima-se uma emissão de 3,4% de CO₂, sendo grande parte desse percentual gerado pelo setor industrial e mais de 50 milhões de toneladas geradas pela produção de materiais metálicos (ANGELO, C. e RITTL, C., 2018; WRI BRASIL, 2019). A reciclagem de materiais como, Alumínio, Cobre e Ferro, materiais que fazem parte das ligas quasicristalinas ternárias mais trabalhadas mundialmente, demandam menor consumo energético e menor emissão de gases, logo, menor custo de produção de ligas quasicristalinas, sem contar que a utilização de materiais precursores reciclado não afeta as propriedades dessas ligas de uma forma negativa (ABAL, 2018; FONSECA JR, F. L. A., 2019; GERDAL, 2018; GROOT., D., R. e PISTORIUS., P., C., 2008). Além disso, para as ligas de Al-Cu-Fe, utilizadas nesse trabalho, é importante ressaltar que o Alumínio, pode ser reciclado inúmeras vezes sem perder suas propriedades e apresenta baixo consumo de energia durante o processo de reciclagem (ABAL, 2018; GROOT., D., R. e PISTORIUS., P., C., 2008). Já o aço (FeC) reciclado, apresenta uma redução energética de 36% em relação a produção primária, sem falar na redução da emissão de CO₂ (GERDAL, 2018; GROOT., D., R. e PISTORIUS., P., C., 2008; WORRELL., E., *et al.*, 2007). E por fim, o Cobre, que apresenta uma redução energética de 65% quando reciclado em relação a sua produção primária e nenhuma perda nas suas propriedades (GROOT., D., R. e PISTORIUS., P., C., 2008; PROCOBRE BRASIL, 2018). Como se pode notar, a reciclagem desses materiais tem um importante papel tanto na produção mais consciente e sustentável quanto custos de

processamento. Entretanto, uma das grandes preocupações com relação ao processo de reciclagem é a presença de impurezas residuais após a reciclagem, por ser essa uma das principais características da reciclagem de metais, em especial, impurezas de silício, que é um dos principais resíduos no processo de reciclagem (BARROSO, M. D. B., 2009; GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E. e KIRCHAIN, R, 2012).

O que pouco se aborda nesse caso, é que para determinadas aplicações, como semicondutores, a presença de pequenos percentuais de impurezas pode contribuir para ressaltar essa propriedade, introduzindo excessos de elétrons, o que pode resultar em uma semicondutividade extrínseca para as ligas quasicristalinas (BARROSO, M. D. B., 2009; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E. e KIRCHAIN, R, 2012; ZHANG, C. *et al.*, 2020). Inclusive, o silício é um dos principais semicondutores intrínsecos, juntamente com o germânio, sem contar no fato de o Al fazer parte do grupo V na classificação de doadores e aceitadores com relação a contribuição de elétrons para banda de condução ou de valência (YACOBI, B. G., 2003). Sendo, além de uma das principais impurezas do alumínio após reciclado, presente em uma das ligas quasicristalinas, Al-Si-Ru, considerada um semiconductor aproximado (IWASAKI, Y.; KITAHARA, K. e KIMURA, K., 2021). O que torna a pesquisa em ligas quasicristalinas com materiais precursores reciclados ainda mais atraente.

2.5.4. Propriedades e aplicações

As ligas quasicristalinas têm ganhado destaque por apresentarem elevada dureza, resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, quando em contato com outras superfícies, de modo a possuírem caráter antiaderente. Isso confere a esse material, aplicações de revestimentos, filmes e cargas ou reforços para materiais compósitos, tendo como aplicações sua atuação em revestimentos de painéis, em que as propriedades superficiais sejam solicitadas. Sem contar sua resistência à corrosão, não toxicidade, o que possibilita o uso desse material em camisas de cilindro e revestimentos de pistão em motores de automóveis (INOUE, A., 2008; STADNIK, Z. M., 1998).

Além disso, essas ligas apresentam baixa condutividade elétrica, em temperatura ambiente, porém apresentam uma sensibilidade no transporte de elétrons, com a variação da composição, tendo forte indícios de propriedades semicondutoras e variações nas

propriedades de magnetorresistência (KIRIHARA, K. e KIMURA, K., 2000; GRATIAS, D., 2012; STADNIK, Z. M., 1998).

Devido às suas propriedades peculiares, os quasicristais têm sido estudados para aplicações como catalizadores, células solares, absorvedores de luz, por apresentarem uma absorção de luz em cerca de 90% (SAARIVIRTA, E. H, 2004; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004).

O fato de os quasicristais apresentarem elevada temperatura de fusão, acima de 800°C, possibilita ainda, sua utilização em aplicações de alta temperatura. Podemos falar ainda, da formação de uma camada protetora de óxido de alumínio nas ligas de Al-Cu-Fe em ambientes oxidantes, conferindo a eles aplicações de revestimentos contra corrosão e desgaste (SAARIVIRTA, E. H, 2004; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004).

Podemos citar ainda, a biocompatibilidade das ligas quasicristalinas o que pode conduzi-lo a aplicações cirúrgicas como revestimento para reparo ósseo e próteses (ANDERSON, B.C, *et al.*, 2002; SAARIVIRTA, E. H, 2004; SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004).

A Figura 2. 13, mostra a comparação entre propriedades da liga quasicristalina e outros materiais.

Figura 2. 13- Propriedades das ligas quasicristalinas em relação a outros materiais.

PROPRIEDADES	VALORES	MATERIAL
Dureza vickers	6000 – 10000 750 – 1200 800 – 1000 700 – 800 70 – 200 40 – 105 25 – 45	Diamante Sílica Al-Cu-Fe (q) Al-Pd-Mn (q) Aço de baixo carbono Cobre Alumínio
Coefficiente de atrito	0,42 0,37 0,32 0,05 – 0,2	Cobre Ligas de alumínio Aço de baixo carbono Al-Cu-Fe (q)
Tenacidade à fratura (MPam ^{1/2})	4 1,5 1 0,3	Alumina Sílica Al-Cu-Fe (q) Al-Pd-Mn (q)
Módulo de elasticidade (MPa)	213600 199800 130900 68900 62000	Aço inox Al-Pd-Mn (q) Cobre Alumínio Al-Cu-Fe (q)
Condutividade térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	390 170 50 2	Cobre Alumínio Aço de baixo carbono Al-Cu-Fe (q)
Energia superficial (J/m ²)	2480 1830 50 24 – 25 17 – 18	Ferro Cobre Alumina Al-Pd-Mn (q) Teflon

Fonte: Adaptando de JENKS et al., 1998.

2.6. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS

Cerca de tudo que utilizamos atualmente são eletroeletrônicos, seja em computadores, celulares, cartões, miniprocessadores e diversas outras aplicações (SCHWAB, K., 2016; WSTS, 2014). Pesquisas estão tentando encontrar maneiras de fabricar pastilhas eletrônicas cada vez menores e dispositivos integrados, com o intuito de unir facilidade de processamento, leveza e propriedades elétricas, como condutividade (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017).

Cada tipo de material apresenta condutividade elétrica característica, como por exemplo, os metais que são materiais conhecidos pela sua facilidade de conduzir eletricidade, como prata, cobre, alumínio e ouro, que apresentam condutividades mais altas, cerca de $10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$. Já os materiais poliméricos que são considerados apresentam condutividade elétrica aproximadamente $10^{-14} (\Omega \cdot m)^{-1}$, valor muito menor que os materiais metálicos. Além disso, temos semicondutores, que apresentam condutividade intermediária entre 10^{-6} e $10^4 (\Omega \cdot m)^{-1}$.

A condutividade Elétrica (σ) de um material em um sólido pode ser definida como o inverso da resistividade elétrica, de acordo com a Eq. (2.1).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

Onde, σ é a condutividade elétrica e ρ é a resistividade elétrica. E em que as unidades de condutividade elétrica são dadas por $(\text{ohm-metro})^{-1} = (\Omega \cdot m)^{-1}$.

A resistividade elétrica (ρ) está diretamente ligada a resistência elétrica (R) através da Eq. (2.2).

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.2)$$

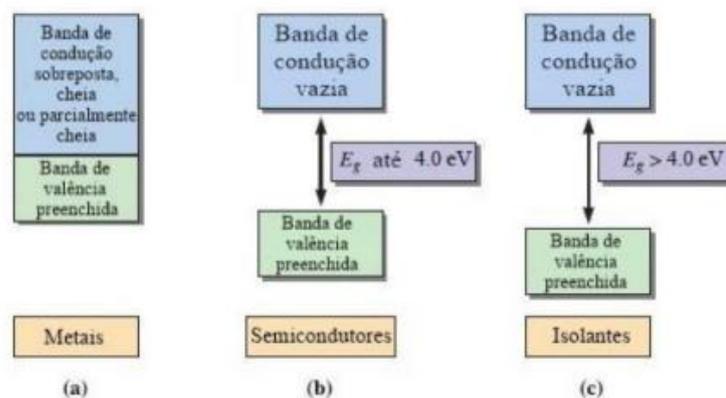
Onde R é resistência elétrica, ρ é resistividade elétrica, l é comprimento e A é a seção trans- versal.

De modo que, quanto maior a resistividade (ρ), maior a resistência (R) e menor a condutividade (σ). E quanto maior resistência (R), menor é a corrente circulada (i).

As propriedades elétricas dos materiais sólidos são influenciadas diretamente pela estrutura das bandas de energia eletrônica que são estados eletrônicos espaçados entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV).

Nos metais as bandas de valência e a banda de condução são extremamente próximas ou até sobrepostas. Com isso, seus elétrons conseguem ser transportados facilmente de uma banda para outra. Para os isolantes, caracteristicamente, o espaçamento entre as bandas, ou seja, o gap é muito grande, quando não possuem propriedades condutoras, dificultando assim a mobilidade dos elétrons de uma banda para outra. Já para os semicondutores o distanciamento ou gap entre as bandas de condução e de valência é pequeno, menor que 4eV, a 300K, possibilitando assim que alguns elétrons no topo da banda de valência consigam alcançar a banda de condução, Figura 2. 16, sendo esse um dos diferenciais desse tipo de material (HASSANIEN A. S. e SHARMA I., 2019).

Figura 2. 14- Representação esquemática das bandas de valência e bandas de condução dos materiais condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c).



Fonte: Adaptado de ASKELAND, R. D, PRADEEP P. F AND WENDELIN J. W., 2010.

Estando isso diretamente ligado à quantidade de impurezas e à facilidade de mobilidade dos elétrons e/ou buracos.

Para os sólidos e conseqüentemente para os compósitos, visto que o mecanismo é semelhante, o aumento da concentração de impurezas, juntamente com o estado energético dessas impurezas, pode contribuir para o aumento da resistividade do material. Isso ocorre pois os átomos de impurezas atuam como pontos de espalhamento, que dificultam a

mobilidade de elétrons, pois com o fenômeno de espalhamento os elétrons perdem energia cinética quando se chocam com as impurezas, mudando de direção e reduzindo o fluxo de mobilidade e aumentando a resistência elétrica (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017).

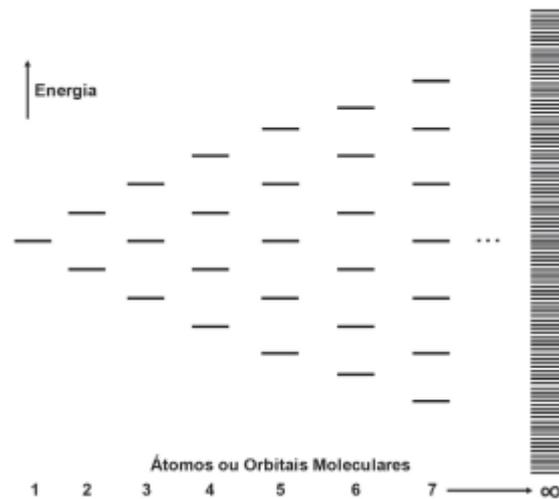
2.7. SEMICONDUTORES

Um marco nos avanços da indústria de eletroeletrônicos foi o desenvolvimento dos materiais semicondutores, no século XX (REZENDE,2004). Atualmente, praticamente tudo que nos cerca tem a presença de sistemas eletrônicos e com eles, semicondutores. Os eletroeletrônicos, sejam celulares, computadores, miniprocessadores, entre outros, têm crescido nas últimas décadas, apresentando crescente perspectiva para os próximos anos, com a indústria 4.0 e 5.0 (ANÔNIMO, 2016; SCHWAB, K., 2016; WSTS, 2014).

Os semicondutores são considerados uma classe de materiais avançados, formado por átomos de um ou mais elementos, que apresentam um intermédio das combinações das propriedades elétricas de materiais condutores e isolantes, de modo que sua condutividade varia entre $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (BUENO, R. et al., 2019; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017). Isso, torna suas aplicações cada vez mais variadas desde dispositivos óptico, eletrônicos, transistores, circuitos complementares, até células solares (Sun H. *et al.*, 2020).

Essas características elétricas dos semicondutores estão relacionadas ao comportamento da estrutura eletrônica dessa classe de material, conhecida como modelo de banda de energia. De modo que, quanto maior o número de átomos, maior a quantidade de estados ou níveis de energia gerados, conforme pode ser observado na Figura 2. 15 (BUENO, R. *et al.*, 2019; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017).

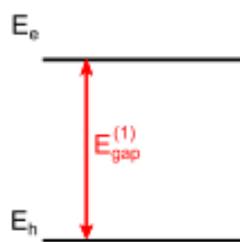
Figura 2. 15- Representação da interação atômica e combinação dos orbitais do tipo s para formação de outros estados de energia.



Fonte: Adaptado de BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018.

As bandas de energia podem ser subdivididas em banda de energia de condução e de valência. As bandas de condução localizam-se em regiões de orbitais de maior energia e superior à banda de valência e para onde ocorre o transporte de elétrons livres. Já a banda de valência compreende as regiões de orbitais de menor energia e com maior probabilidade de ocupação, Figura 2.15 (REIF, F., 1965; MADHUSUDAN REDDY, K. *et al.*, 2002).

Figura 2. 16- Representação das bandas de energia de condução (E_c) e banda de energia de valência (E_v).



Fonte: Adaptado de CHAVES, A., AZADANI, J.G., ALSALMAN, H. *et al.*, 2020.

De modo que, os semicondutores podem ser caracterizados e diferenciados dos condutores e isolantes através da dimensão do espaço entre as bandas e da energia entre essas bandas, que chamamos de banda proibida ou Gap (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G, 2017; ASKELAND, R. D, *et al.*, 2010).

Além do distanciamento entre as bandas de energia, outro fator que influencia nas propriedades elétricas dos semicondutores é o acréscimo de impurezas. Mesmo as menores quantidades de impurezas provocam alterações nas propriedades dos semicondutores, criando níveis energéticos entre as bandas, o que possibilita a esses materiais uma vasta adaptabilidade em termos de propriedades elétricas e conseqüentemente aplicabilidade. Sendo essa uma das características que os tornam tão especiais na indústria atual (ASKELAND, R. D, *et al.*, 2010; BUENO, R. *et al.*, 2019; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017).

2.7.1. Importância das Impurezas

Impurezas são átomos de elementos estranhos presentes na estrutura de um átomo hospedeiro (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017). Sabe-se que não há material cristalino que seja isento de defeitos e/ou impurezas (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; MANNODI-KANAKKITHODI, A. *et al.*, 2020). Entretanto, uma das grandes preocupações e problemáticas das indústrias de reciclagem atuais é justamente a presença de impurezas residuais nos materiais após a reciclagem, principalmente no processamento de materiais metálicos como alumínio (Al) (ANÔNIMO, 2018; WORRELL., E. *et al.*, 2007). Em muitas ocasiões, considera-se impurezas em um material algo prejudicial, porém, a adição intencional (ou não) de impurezas, de forma controlada, também é responsável por conferir propriedades e características desejadas aos materiais, que lhe permitam alcançar uma ampla possibilidade de aplicações no mercado industrial, isso é o que acontece nas ligas metálicas e em semicondutores, por exemplo (ASKELAND, R. D, 2010; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; YACOBI, B. G., 2003). Abrindo assim um leque de discussões, estudos e pesquisas a respeito do reaproveitamento de materiais reciclados nessa área (FONSECA JR, F. L. DE A., 2019; NGUYEN.N.T., 2012).

No que se refere aos semicondutores, a incorporação de impurezas, mesmo em pequenas quantidades, é uma das características mais importantes para poder controlar a condutividade e suas características optoeletrônicas e, portanto, o seu desempenho (FUMIYASU OBA e YU KUMAGAI, 2018; MANNODI-KANAKKITHODI, A., 2020; YACOBI, B. G., 2003).

2.7.2. Classificação dos semicondutores

Os semicondutores podem ser classificados de diversas maneiras, com relação a estrutura da banda eletrônica, tabela periódica, propriedades elétricas, de Gap direto e Indireto, entre outras classificações, e através da presença de impurezas (ASKELAND, R. D., 2010).

Baseado na presença ou não de impurezas, os semicondutores podem ser classificados como semicondutores intrínsecos ou extrínsecos (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017).

Os semicondutores intrínsecos trata-se de materiais que não apresentam impurezas ou defeitos na sua estrutura, ou seja, elementos puros, que apresentam propriedades elétricas inerente ao próprio elemento, de modo que, quando excitados os elétrons saem da banda de valência em direção a banda de condução deixando um buraco livre na banda de origem e um elétron livre na banda de condução, gerando assim uma densidade de elétrons e buracos iguais. Tendo como exemplo de semicondutores intrínsecos o Silício e o Germânio, que apresentam energia de gap (E_g) de 1,12 eV e 0,67 eV, respectivamente (BUENO, R. et al., 2019; CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; YACOBI, B. G., 2003). Já os semicondutores extrínsecos são aqueles cujas propriedades são alteradas baseada no acréscimo intencional ou não de impurezas ou dopantes, como se costuma chamar, o que conferem a esses tipos de semicondutores as propriedades requeridas (REZENDE, S. M., 2004; YACOBI, B. G., 2003).

Daremos um destaque para os materiais semicondutores extrínsecos, pois apresentam uma condutividade favorável para aplicações em dispositivos eletrônicos e em produtos atuais de forma geral (JACOBUS W. S., 2008; VAN ZEGHBROECK, s.a).

2.7.3. Semicondutores Extrínsecos

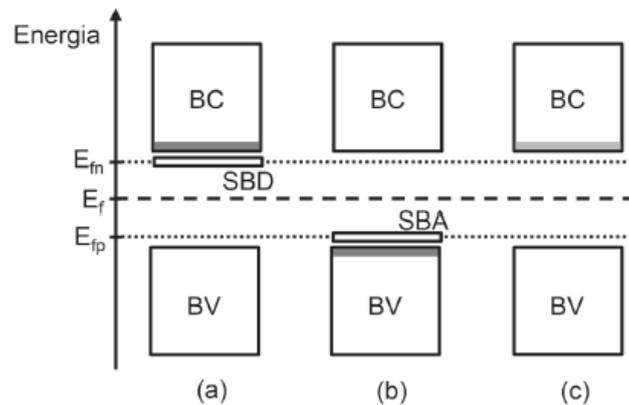
Como mencionado anteriormente, os semicondutores extrínsecos se caracterizam pelo processo de dopagem. A dopagem é um processo que possibilita ou por meio de difusão ou através de implantação de íons, a adição de átomos de impurezas, nas menores concentrações, na estrutura desses materiais. De forma que, esses portadores livres do processo de dopagem contribuem ou doando ou aceitando elétrons. Esse processo de ionização de vai depender da energia térmica e da posição do nível de impureza no gap de

energia. Sendo assim, esses átomos que são adicionados podem apresentar elétrons a mais ou a menos na camada de valência, influenciando nas suas propriedades (VAN ZEGHBROECK, s.a; YACOBI, B. G., 2003).

Os Semicondutores extrínsecos podem ser subdivididos em dois tipos: semicondutores extrínsecos do tipo p e do tipo n . Os do tipo n são dopados com elétrons a mais na camada de valência, facilitando o processo de doação desses elétrons para a banda de condução, levando a um excesso de elétrons móveis. De modo que, o elétron ou os elétrons a mais, que não possuem qualquer ligação específica, vão ocupar o nível de energia logo abaixo da banda de condução e estando eles mais próximos da banda de condução, a energia necessária para ele se tornar livre é menor, o que favorece o aumento da condutividade elétrica desse tipo de material (ASKELAND, R. D., 2010; BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018; JACOBUS W. S., 2008; VAN ZEGHBROECK, s.a.; YACOBI, B. G., 2003).

Já os do tipo p apresentam impurezas aceitadoras, impurezas que possuem insuficiência de elétrons, de modo que eles capturam elétrons facilmente, gerando a formação de espaços vazios, denominado de lacuna ou buracos, acarretando um transporte de carga majoritariamente por lacunas e gerando uma sub-banda receptora logo acima da banda de valência, Figura 2. 17. Sendo assim, os semicondutores extrínsecos do tipo n , os elétrons são portadores majoritários e os buracos são portadores minoritários. Em contrapartida para os semicondutores extrínsecos do tipo p , os elétrons são portadores minoritários e buracos são portadores majoritários (BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018; YACOBI, B. G., 2003).

Figura 2. 17 - Representação esquemática das bandas para semicondutores extrínsecos do tipo n (a), semicondutores extrínsecos do tipo p (b) e semicondutores intrínsecos (c).



Fonte: BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018.

Onde, BC: banda de condução; BV: banda de valência; E_f : nível de Fermi do semicondutor intrínseco; E_{fn} : nível de Fermi do semicondutor n; E_{fp} : nível de Fermi do semicondutor p; SBD: sub-banda doadora; SBA: sub-banda aceptora. Diagrama esquemático representado à temperatura ambiente ($\approx 298,15$ K). Sombreamento cinza gradual apontando a presença de níveis acessíveis para transporte de carga (BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018).

A variedade de possibilidades de dopagens nos semicondutores extrínsecos torna-se o mais estudado para as mais variadas aplicações em dispositivos eletrônicos, filmes e outros (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; JACOBUS W. S., 2008; VAN ZEGHBROECK, s.a).

2.7.4. Uso de materiais compósitos e polímeros como semicondutores

Com a tecnologia, a era digital e a globalização, mudam-se as necessidades, estimulando assim, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades eletrônicas e elétricas, em especial, os semicondutores (LENNERNAS, B.*et al.*, 2001; SABAH, F. A. *et al.*, 2020). Essas propriedades ópticas e elétricas tornando-os atraentes para aplicações em engenharia, como por exemplo: células solares, sensores de gás e super capacitores (MELQUIADES M. O., 2021). Além disso, esses materiais têm ganhado destaque para aplicações em potenciais filmes finos e revestimentos, sem contar nos filmes e revestimentos compósitos (PIYALI MAITY, *et al.*, 2021).

Atualmente, compósitos fazendo uso de materiais poliméricos como poliacetileno, polianilina (PANI) e o PPV, tem se destacado nas pesquisas para novas aplicações de

semicondutores, devido a fácil adaptabilidade, baixo custo, capacidade de ajustes em propriedades, propriedades mecânicas, flexibilidade, entre outras. Tornando-os candidatos cada vez mais eficientes em aplicações de sensores, lasers e até aplicações médicas (ALI BADAWI, *et al.*, 2020; REZENDE, S. M., 2014). Tudo isso, através de descobertas de polímeros com propriedades semicondutoras e transistores de filmes orgânicos, por exemplo (CHOU, L. H. *et al.*, 2020; ROCHA-FILHO, R. C., 2000; SABAH, F. A. *et al.*, 2020).

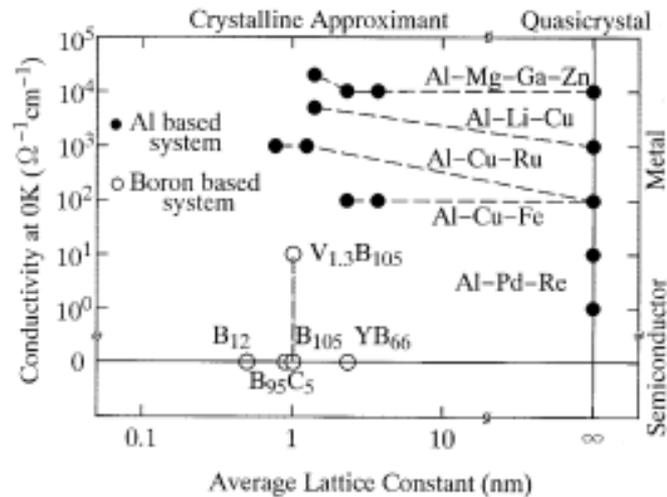
Outros polímeros que vem se destacando com potenciais aplicações semicondutoras podemos citar a Polietirimida (PEI), Poliamida-Imida (PAI) entre outras Poliamidas, que através do acréscimo de cargas e modificações em sua cristalinidade e estrutura, influenciam assim, suas propriedades, contribuindo para o avanço da ciência e engenharia (FANG JIANG, *et al.*, 2018; SABAH, F. A. *et al.*, 2020; ÖZEN, B. *et al.*, 2020; YUAN, C., *et al.*, 2020). Como se pode perceber, as aplicações para esse tipo de material são as mais variadas possíveis e estão em constante desenvolvimento, principalmente ao que refere a utilização de compósitos e polímeros.

2.7.5. O uso de materiais quasicristalinos em semicondutores

Os quasicristalinos são uma classe de materiais que tem ganhado destaque em estudos e aplicações como cargas e reforços de matrizes dúcteis devido a suas propriedades de resistência ao desgaste, baixa energia de superfície, resistência a corrosão etc. (BARROSO, M. D. B., 2009; CAVALCANTE, D. G. L., 2011; CIOS, G. *et al.*, 2020; INOUE, A., 2008). Em consequência da sua complexidade e suas excelentes propriedades, pesquisas a respeito dessas ligas tem se ampliado e levando várias ligas quasicristalinas a serem estudadas com possíveis propriedades e aplicações semicondutoras. Dentre elas podemos citar as ligas de Alumínio (Al), que quando dopadas apresentam potenciais propriedades termoelétricas, como por exemplo, as ligas de AlRhIr (Alumínio- Ródio-Irídio), AlGaPdMn (Alumínio- Gálio- Paládio- Manganês) e AlSiRu (Alumínio-Silício-Rutênio), que é uma das ligas com maior potencial semicondutor estudado (IWASAKI, Y., *et al.*, 2021). Além dessas, temos também as ligas AlMnSi (Alumínio-Manganês-Silício) e AlPdRe (Alumínio-Paládio-Rênio). De forma geral, algumas ligas quasicristalinas icosaédricas a base de Alumínio e Boro tem se destacado nos estudos a respeito de transporte de elétrons, propriedades semicondutoras e termoelétricas, sendo possível observar algumas delas na Figura 2. 18 (KIRIHARA, K. e KIMURA, K., 2000). O que nos leva a acreditar em

estudos promissores a respeito das ligas quasicristalinas de AlCuFe (Alumínio-Cobre-Ferro) com materiais precursores reciclados.

Figura 2. 18- Ligas quasicristalinas com possíveis propriedades semicondutoras

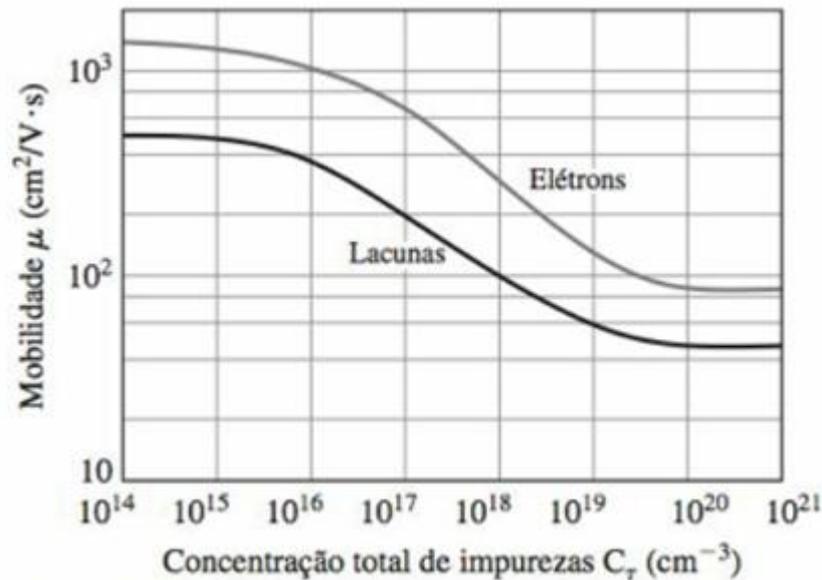


Fonte: K. Kirihara & K. Kimura (2000)

2.7.6. Mobilidade dos elétrons e lacunas com o acréscimo impurezas e sua relação com a resistividade e resistência para materiais cristalinos e poliméricos

À medida que há um aumento do percentual de impurezas nos materiais semicondutores, há também uma influência na mobilidade dos elétrons e/ou lacunas, chamados de portadores, existentes nesses materiais, pois o percentual de impurezas, influencia diretamente no tempo de colisão dos elétrons (REZENDE, S. M., 2014). De modo que, a mobilidade dos elétrons e/ou lacunas é reduzida com o aumento de impurezas, pois com o aumento de impurezas há a redução do tempo de colisão dos elétrons, devido a colisões com as impurezas. E isso fazendo com que não tenha variação significativa na energia de gap (BUENO, R. *et al.*, 2019; REZENDE, S. M., 2014; YACOBI, B. G., 2003). Como por exemplo, como é possível observar na Figura 2.19, que traz a mobilidade dos portadores (lacunas e elétrons) para o silício (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017).

Figura 2.19 - O efeito da concentração total de impurezas na mobilidade dos portadores no silício à temperatura ambiente.



Fonte: (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017)

Em materiais sólidos e pós, a mobilidade dos elétrons (μ_n) e lacunas (μ_p) estão diretamente relacionadas a condutividade elétrica (σ), de modo que, quanto menor a mobilidade menor a condutividade, conforme Eq. (2.3).

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (2.4)$$

Onde, n é concentração de elétrons, p é a concentração de lacunas e q é valor absoluto da carga de um elétron ou de uma lacuna, $1,60 \times 10^{-19}$ C (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017).

Como a condutividade (σ) é proporcional a mobilidade dos elétrons ou lacunas, Eq. (2.3), e inversamente proporcional a resistividade (ρ), Eq. (2.1), quanto menor mobilidade, menor a condutividade e maior a resistividade. Sendo a resistividade proporcional a resistência, Eq. (2.2), quanto maior a resistividade, maior a resistência. Sendo assim, quanto menor a mobilidade maior a resistência (R).

Quando se trata de materiais poliméricos, a mobilidade dos elétrons é ainda mais baixa, sendo na ordem de $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, um valor bem mais baixos que os semicondutores inorgânicos (REZENDE, S. M., 2014).

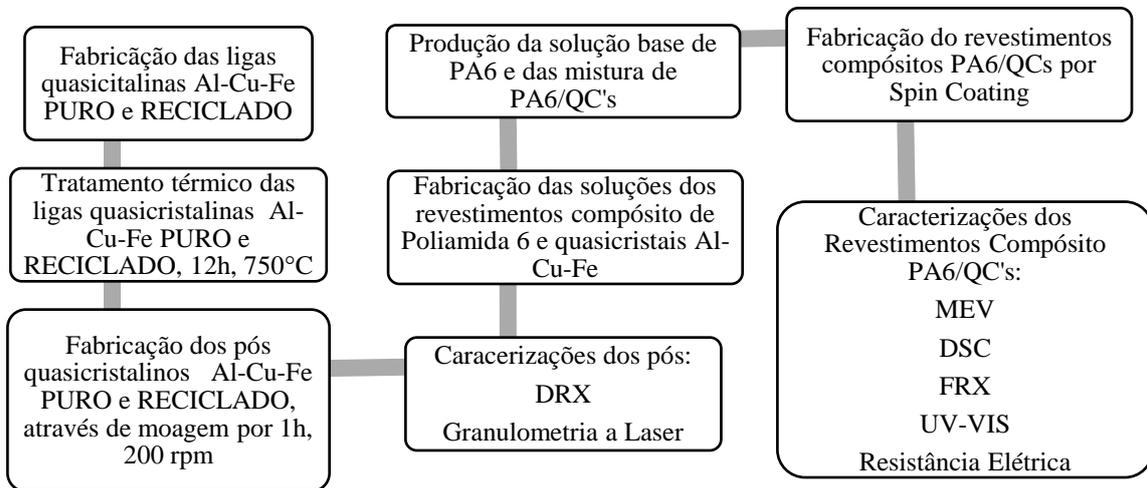
De modo que, para materiais compósitos a relação mobilidade e condutividade é bem semelhante. Tendo como influência significativa a baixa mobilidade de elétrons característica dos materiais polimérico, o mecanismo de condução para esses materiais e influência das cargas que são utilizadas (REZENDE, S. M., 2014).

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. MATERIAIS E MÉTODO

No fluxograma 1 é possível observar a sequência utilizada para realização de todo procedimento experimental. Iniciando na fabricação e tratamento das ligas quasicristalinas de AlCuFe, passando pela produção dos revestimentos compósitos de PA6/QC até as caracterizações e análises feitas nas amostras.



Fluxograma 1- Fluxo de todas as etapas do procedimento experimental do trabalho.

3.1.1. Materiais

Foi utilizado liga quasicristalina (QC), Al-Cu-Fe, com Al reciclado de sucata (QC RECICLADO), o que não fornece um grau de pureza específico, e composição nominal $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$. Foi utilizado também a liga quasicristalina (QC), Al-Cu-Fe, com todos os elementos precursores puros (QC PURO), pureza em cerca de 99% e composição nominal, também, de $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$. Foi utilizado ainda, Poliamida 6 (PA6), cedida pelo Laboratório Multiusuário de Materiais e Biosistemas (LAMAB-UFPB). Informações sobre a Poliamida 6 Tab. (3.1).

Tabela 3.1- Informações técnicas da Poliamida 6

PROPRIEDADES	UNIDADES	MÉTODO NA	VALORES TÍPICOS
FÍSICAS			
DENSIDADE	g/ cm ³	1183	1,13
NÚMERO	DE ml/ g	307	140 – 160
VISCOSIDADE			
ABSORÇÃO	DE %	-	2 – 4
UMIDADE (EQUILÍBRIO)			
CONTRAÇÃO	APÓS %	-	0,5 – 0,65
MOLDAGEM			
PROCESSAMENTO	UNIDADES	MÉTODO NA	VALORES TÍPICOS
TEMPERATURA/ TEMPO	DE ° C/ Hs	-	80 – 100/ 2 – 6
ESTUFAGEM			
TEMPERATURA	DE ° C	-	220 – 260
INJEÇÃO			
TEMPERATURA	DE ° C	-	60 – 80
MOLDE			
HIDRATAÇÃO	° C/ Hs	-	60 – 100/ 4 – 6

Fonte: Adaptado da PolyBrasil, 2018.

3.1.2. Fabricação das ligas quasicristalinas AlCuFe

Os componentes precursores das ligas quasicristalinas pura e com material reciclado, na composição atômica de $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$ foram pesados, conforme Tab. (3.2), e depois fundidos por fusão e solidificação convencional, em um forno de indução, instalado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB, formas de processamentos dessa liga mais comuns e de fácil acesso. Utilizou-se atmosfera de gás argônio, pois, as ligas quasicristalinas, dentre elas as ligas de Al–Cu–Fe, são passíveis de oxidação durante a formação das fases (CIOS, G. et al., 2020; SAARIVIRTA, E. H, 2004). Figura 3.1.

Tabela 3.2 - Peso dos elementos precursores das ligas quasicristalinas com material precursor reciclado e com materiais precursores puros.

Elementos da liga QC com material precursor reciclado	Elemento da liga QC com materiais precursores puros	Quantidade (g)
Alumínio Reciclado (Alr)	Alumínio (Al)	4,210837
Ferro (Fe)	Ferro (Fe)	1,72349
Cobre (Cu)	Cobre (Cu)	4,065672
Total	Total	10

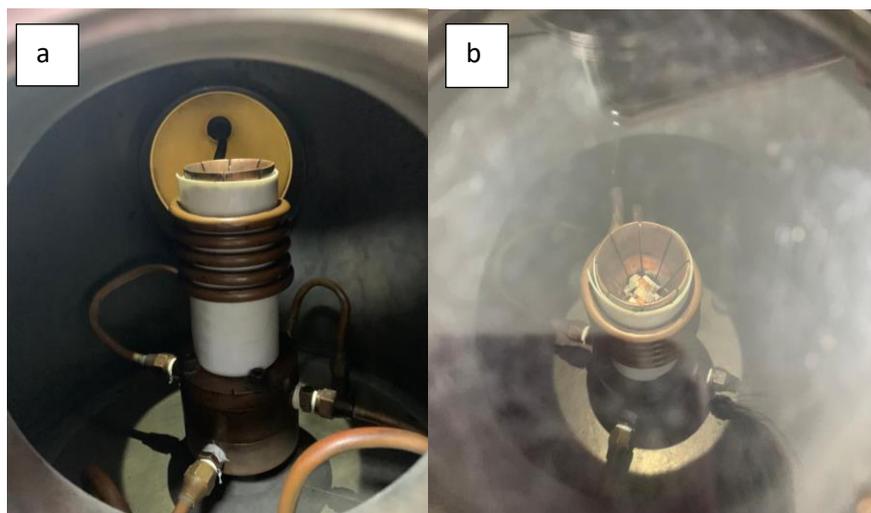


Figura 3. 1- Forno de Indução. (a) interior do forno e (b) amostra dentro do cadinho.

3.1.3. Tratamento térmico das ligas quasicristalina Al-Cu-Fe

Durante o processamento há formação da fase quasicristalina e de fase cristalina, havendo assim, uma heterogeneidade na liga produzida, típica do processo de solidificação utilizado, sendo necessário a realização do tratamento térmico para homogeneizar a fase quasicristalina na liga, também em atmosfera inerte (BARROS, T. P. D. S. *et al.*, 2019). De modo que, as ligas quasicristalinas, QC PURO e QC RECICLADO, foram submetidas a tratamento térmico durante 12h, temperatura 750 °C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera controlada de argônio, no forno Radiante NA8000, da marca Analogica, para homogeneização das fases quasicristalinas nas ligas. Sendo esses parâmetros já reproduzidos em trabalhos anteriores e apresentando bons resultados na homogeneidade da liga.

3.1.4. Obtenção dos pós quasicristalinos Al-Cu-Fe

Devido ao fato de as ligas quasicristalinas apresentarem propriedade de elevada resistência e dureza, essas ligas são utilizadas na maioria das vezes como cargas ou reforços para materiais compósitos, se fazendo necessário a redução das ligas em pós, possibilitando a essas ligas as aplicações como cargas (INOUE, A., 2008).

Tanto a liga quasicristalina de QC PURO quanto a liga quasicristalina QC RECICLADO foram moídas, em um moinho de esferas planetário, da marca FRITSCH, com 4 jarras cilíndricas, instalados no laboratório do LSR- UFPB, conforme Figura 3. 2, rotação de 200 rpm por 1h, obtendo assim, os pós quasicristalinos, processo semelhante ao utilizado por DOS SANTOS BARROS, T. P. *et al.*, 2019, porém com menor tempo de moagem.



Figura 3.2- Moinho de bolas FRITSCH.

Os parâmetros utilizados na moagem foram baseados nos experimentos testados em trabalhos anteriores e são possíveis observar na Tab. (3.3).

Tabela 3.3 - Parâmetros da moagem.

COMPOSIÇÃO DA LIGA	TIPO DA LIGA	MASSA DA LIGA (g)	TEMPO (h)	ROTAÇÃO (rpm)
Al_{6,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}	QC PURO	24	1	200
Al_{6,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}	QC RECICLADO	24	1	200

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS QUASICRISTALINAS DE Al-Cu-Fe

3.2.1. Difração de Raio X (DRX)

Através da técnica de Difração de Raio -X é possível medir a distância entre planos da estrutura cristalina, juntamente com o ângulo entre os planos, permitindo assim identificar os parâmetros cristalinos e os ângulos inter axiais de um cristal, e através disso identificar fases dos materiais, estrutura cristalina, tamanho médio do cristalito, parâmetro de orientação, coeficiente de textura, grau de cristalinidade, defeitos do cristal etc. (PANDEY, A. *et al.*, 2021). De modo que, foi realizado análise de DRX nas amostras de QC PURO e QC RECICLADO após a moagem, com intuito de identificar a presença da fase quasicristalina na liga. Para isso, utilizou-se o Difrátômetro D5000 da SIEMENS, localizado no LSR-UFPB, cujos parâmetros empregados para análise foram: ângulo de 2θ variando de 20° até 100° , passo de $0,01^\circ$, radiação $K\alpha$ de $1,5406 \text{ \AA}$, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.2.2. Análise Granulométrica a laser

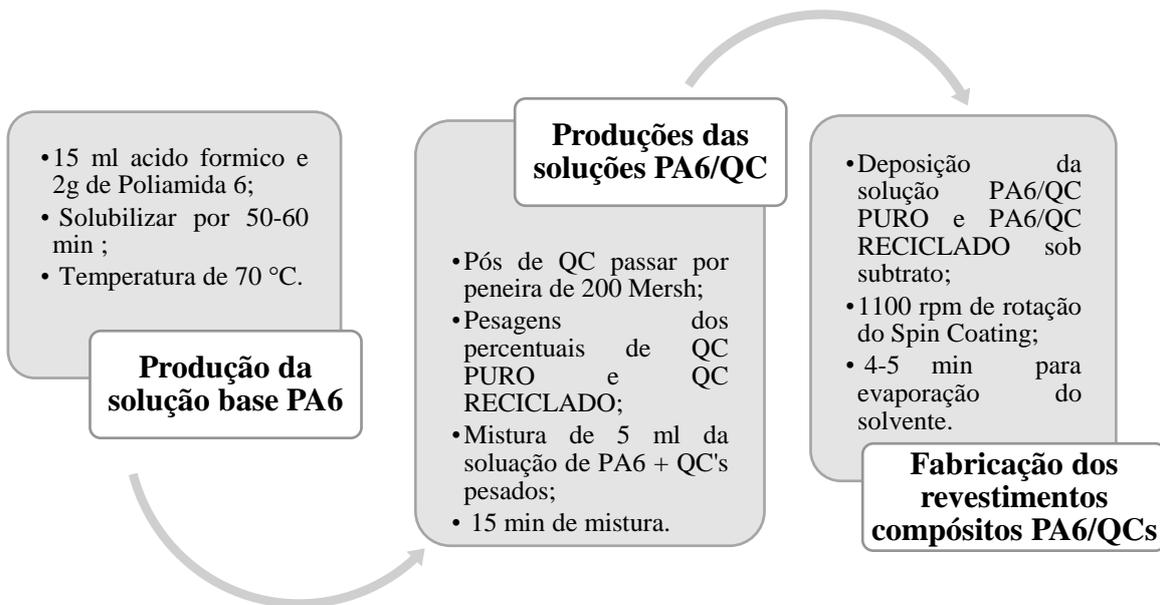
Com o intuito de analisar a distribuição média do tamanho das partículas, utilizou-se a análise de granulometria a laser (MILLOGO, M. *et al.*, 2018). Após a moagem, os pós

de QC PURO e QC RECICLADO foram submetidos a análise granulométrica, sendo utilizado o equipamento CILAS DB1, em uma faixa de 0,10 μm -500 μm / 100 classes.

3.3. FABRICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITO DE POLIAMIDA 6 E QUASICRISTAIS Al-Cu-Fe

A fabricação dos filmes compósitos consistiu em 3 etapas citadas abaixo, vistas no fluxograma 2 e desenvolvidas nos subtópicos 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3:

- A produção da solução base de PA6;
- A produção das soluções de PA6/QCs;
- E por fim, a fabricação dos revestimentos compósitos PA6/QCs, conforme diagrama abaixo.



Fluxograma 2- Fluxo das etapas de fabricação dos filmes.

3.3.1. Produção da solução Base PA6

Para a fabricação da solução base de PA6 foram utilizados de 15 ml de ácido fórmico e 2g da poliamida 6, Figura 3.3 , que foi solubilizada durante 50-60 min em um béquer, sob agitação magnética em uma temperatura de cerca de 70°C, tomando como base os trabalhos de DEVARAJU, N. G. *et al.*, 2005, NALBANT, A, *et al.*, 2013 e OLIVEIRA

et al.,2011, que utilizaram poliamida 6 solubilizada com ácido fórmico e a técnica de *Spin Coating* para fabricação de filmes, além de utilização da temperatura para redução do tempo de solubilização.



Figura 3.3 - Solução de Poliamida 6 sob agitação magnética.

3.3.2. Produção das soluções PA6/QCs

Os pós das ligas de QC PURO e QC RECICLADO passaram por uma peneira de 200 mesh. Em seguida, utilizou-se a Eq. (3.1) para calcular a fração volumétrica de QC para cada revestimento, tendo como base o procedimento experimental utilizado por FIGUEIREDO, L. R. F. *et al.*, 2022, que também utilizou pós quasicristalinos para produção de compósitos.

$$\phi_f = \frac{\frac{m_{QC}}{\rho_{QC}}}{\frac{m_{QC}}{\rho_{QC}} + \frac{m_{PA6}}{\rho_{PA6}}} \times 100 \quad (3.1)$$

Após isso, os pós de QC PURO e QC RECICLADO foram pesados, conforme Tab. (3.4), e cada percentual foi adicionado a 5ml da solução de PA6 base e misturados dentro de um béquer durante 15 min, sob agitação magnética sem a presença de temperatura, formando assim uma solução de PA6/QC's com peso médio de 10,32g, visto em Figura 3. 4, tomando como referência de tempo de mistura o trabalho de MEENA, M. K. *et al.*, 2019, em que foi adequado com um tempo maior para nosso experimento devido à diferença de cargas, para fabricação de cada uma das amostras de revestimentos.

Tabela 3.4- Formulação para solução PA6/QC

SOLUÇÃO DE PA6 (ml)	QC PURO (g)	QC	FRAÇÃO
		RECICLADO (g)	VOLUMÉTRICA QC (%)
5	0	0	0
5	0,1	0,1	4
5	0,2	0,2	7
5	0,3	0,3	11

**Figura 3.4-** Solução de PA6/QC sob agitação magnética.

3.3.3. Fabricação dos revestimentos compósitos PA6/QCs

A fabricação do revestimento compósito se dá através da técnica de *Spin Coating*, em que se faz necessário a utilização de um substrato para deposição da solução (NGUYEN.N.T., 2020, SHOJAEIARANI, J. *et al.*, 2020). Dessa forma, como substrato utilizou-se uma placa de Petri de vidro com diâmetro de 8,8 cm, que foi lavada 3 vezes com água deionizada, para evitar contaminação, e fixada no suporte do *Spin Coating*,

procedimento adaptando de HERRERA, M. A. *et al.*, 2014, Figura 3. 5., em que não foi utilizado acetona nem temperatura no processo de limpeza das placas.



Figura 3. 5 - Equipamento de *Spin Coating* e substrato de placa de Petri de vidro.

Posteriormente, cada solução de PA6/QC, tanto QC PURO quanto QC RECICLADO, foram depositadas no substrato, com 1100 rpm de rotação, por meio de uma pipeta, de 100 μ l. Sendo necessário à espera de 4-5 min para remoção do solvente e posterior desprendimento do revestimento composto PA6/QC do substrato, com peso médio de 0,088 g, Figura 3. 6, adaptado os procedimentos experimentais de DEVARAJU, N. G. *et al.*, 2005 e NALBANT, A. *et al.*, 2013, em que se utilizou uma rotação maior para possibilitar um menor tempo de remoção do solvente através do aumento da rotação.



Figura 3.6 - Revestimento composto PA6/QC sendo removido do substrato.

3.3.4. Amostras para medição de Resistência elétrica

Para realizar o ensaio de resistência elétrica nos revestimentos compósitos de PA6/QC's foram utilizadas 7 placas de fenolite com altura média de 54,11 mm, largura média de 25,95 mm e espessura média de 1,61 mm. Essas placas apresentam uma fina camada de Cobre (Cu), onde foi realizado um rasgo ou chanfro ao longo da largura das placas com uma lâmina de espessura com cerca de 0,65 mm, procedimento experimental adaptado da dissertação de ZARATE, R. P. L (2022), conforme Figura 3.7.



Figura 3.7 – Placas de fenolite com rasgos no centro, sendo preparadas para deposição do revestimento.

Foi utilizado um multímetro digital minipa ET 1005 para medir a resistência elétrica antes e após a realização do rasgo, sendo constatado que ao fazer o rasgo não havia passagem de corrente.

Em seguida, essas placas fenolite foram presas em uma placa de petre para que pudesse ser depositado sobre as placas de fenolite as soluções de PA puro e seus compósitos de 4%, 7% e 11% QC's PURO e RECICLADO, via técnica de Spin Coating, utilizando os mesmos parâmetros utilizados para a produção dos revestimentos compósitos, Figura 3.6. Sendo formado assim, um revestimento sobre a placa de fenolite, preenchendo o rasgo criado. Para que em seguida fosse realizado o ensaio de resistência elétrica.

3.4. CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE PA6/QC PURO E PA6/QC RECICLADO

3.4.1. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória foi realizada no LAMAB-UFPB. Os parâmetros utilizados foram: temperatura variando da temperatura ambiente até 300°C, taxa de aquecimento de 10°C / min e atmosfera controlada de Nitrogênio. Utilizou-se o equipamento DSC 60 Plus. O equipamento é conectado a um computador, que permite salvar os dados. Em seguida foi utilizado o programa Origin Pro para plotar os gráficos e foi possível determinar as temperaturas de fusão (temperaturas dos picos endotérmicos 1 e 2, T_{m1} e T_{m2} , respectivamente), entalpia de fusão (áreas dos picos endotérmicos 1 e 2, ΔH_{m1} e ΔH_{m2} , respectivamente), temperatura de cristalização (temperatura do pico exotérmico, T_c), entalpia de cristalização (área do pico exotérmico, ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c , que foi calculado através da Eq. (3.2), procedimentos semelhante aos trabalhos de FIGUEIREDO, L. R. F. *et al.*, 2022 e FORNES, T. D., and DONALD R. P., 2003).

$$X_c = \frac{(\Delta H_{m1} + \Delta H_{m2})}{[(1 - \beta) \cdot \Delta H_m^0]} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde, β representa a fração em peso de QC e ΔH_m^0 representa a entalpia de fusão média de $\Delta H_{m(\alpha)}^0$ e $\Delta H_{m(\gamma)}^0$, e vale 240 J/g (FORNES, T. D., and DONALD R. P., 2003).

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para esse trabalho a Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com o auxílio do Departamento de Física, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Em que as amostras foram metalizadas com 10 nm de ouro, em seguida, foi utilizado o equipamento AURICA Compact, da marca ZEISS, com uma distância de trabalho de 12 mm e tensão entre 5-8 kV.

3.4.3. Espectroscopia do ultravioleta visível (UV-VIS)

Os semicondutores podem se caracterizar e diferenciar dos materiais condutores e isolantes através da energia entre as bandas de valência e condução, que chamamos de banda proibida ou Gap (ASKELAND, R. D, *et al.*, 2010). E com intuito de analisar a energia de gap das amostras realizou-se o UV-VIS.

A caracterização foi realizada com o auxílio do Laboratório de Combustíveis e Materiais-UFPB (LACOM). Sendo utilizado um o espectrofotômetro SHIMADZU UV- 2550 na faixa de comprimentos de onda entre 200 e 800 nm. E em seguida sendo realizada a plotagem do dos gráficos através do programa Origin Pro e utilizado o método proposto por Tauc (MELQUIADES, *et al.*, 2021) para encontrar os valores da energia de banda proibida.

3.4.4. Fluorescência de Raio X (FRX)

O FRX é uma técnica capaz de detectar e quantificar as concentrações de elementos presentes na amostra e que possuem número atômico maior ou igual a 12, através dos raios X sem contaminar ou destruir a amostra (NASCIMENTO-DIAS, B. L. do, 2017). De modo que foi utilizado a FRX para identificar a presença de impurezas nas amostras, visto que, o objetivo do trabalho consiste em saber a influência das impurezas da matéria prima reciclada de QC nas propriedades elétricas dos compósitos.

A realização do FRX foi realizada no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) utilizou-se um equipamento EDX-8000, da marca SHIMADZU, com um colimador de 10 mm, um filamento de Tungstênio e um tubo com Ródio.

3.4.5. Ensaio de resistência elétrica

O ensaio realizado utilizou o Microohm e Ponte de Kelvin, com variação de precisão de 0,25% em temperaturas variando de 15 a 35°C.

A escala utilizada foi de 0-200 miliohms, sendo necessário, em algumas amostras, amostras com QC PURO, a modificação de escala para 0-0,2 ohms.

As amostras nas placas de fenolite foram posicionadas entre as garras do equipamento, possibilitando assim a leitura da resistência elétrica, a partir de onde foi gerado um gráfico resistência elétrica por percentual de carga.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. LIGAS QUASICRISTALINAS

4.1.1 Difratoograma de Raio X dos pós quasicristalinos - (DRX)

Na Figura 4.1 é possível observar os difratogramas da liga quasicristalina com materiais precursores puros, antes e após o tratamento térmico.

Antes do tratamento térmico, Figura 4.1a, foi possível visualizar a presença de duas fases: fase cristalina β , em 2θ aproximadamente 43° , e fase ι , que representa a fase quasicristalina icosaedral, característica da liga AlCuFe, com maior intensidade em 2θ , equivalente a 45° . (JAMSHIDI, L. C. L. A; RODBARI, R. J., 2018 e SAARIVIRTA, E. H, 2004). Após o tratamento térmico, Figura 4.1b, observou-se o aumento de intensidade dos picos de fase ι (quasicristalina) e o desaparecimento do pico proeminente de fase β . Isso se deve ao fato de a formação da fase quasicristalina ser através da reação peritética das fases β_2 e AlFe₃ e ser necessário condições termodinâmicas estreitas e favoráveis para formação de quasicristal, sendo preciso a realização de tratamento térmico para que se atinja a homogeneidade da fase quasicristalina por toda a liga (CIOS, G. *et al.*, 2020).

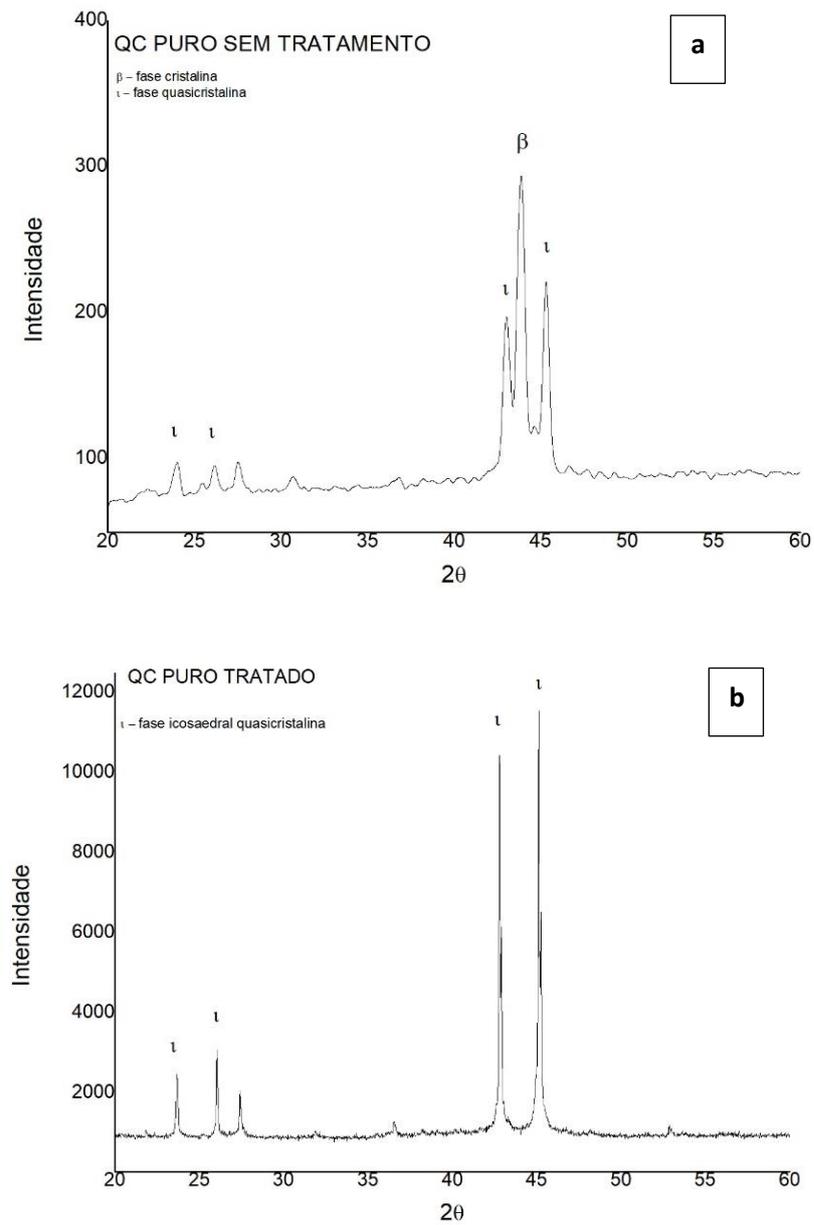


Figura 4.1 - Difratomogramas das ligas quasicristalinas AlCuFe puros (a) sem tratamento térmico (b) após o tratamento térmico.

Já na Figura 4.2 é possível visualizar os difratogramas de quasicristal com Al reciclado antes e após o tratamento térmico.

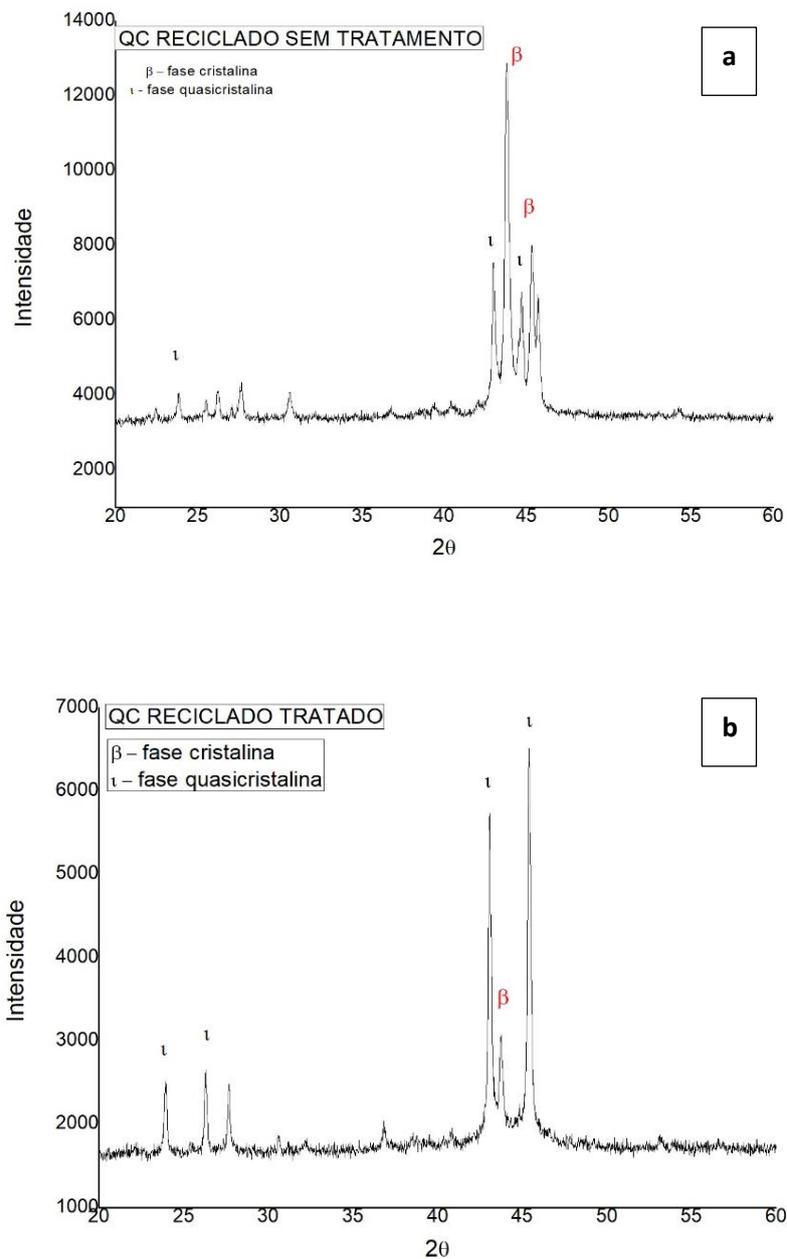


Figura 4. 2- Difratomogramas da liga quasicristalina AlCuFe com Al reciclado (a) antes do tratamento térmico (b) após o tratamento térmico

Como é possível observar, mesmo utilizando Al reciclado como elemento precursor da liga, há formação de fase τ , quasicristalina. Nota-se ainda, que mesmo após o tratamento térmico há resquícios de fase cristalina β . De acordo com BARROS (2015) e CAVALCANTE (2011) a fase β e a fase τ coexistem quando as condições termodinâmicas não são totalmente favoráveis para total transformação da fase quasicristalina e que em um percentual menor que 1%, a fase β não vai interferir nas propriedades da liga quasicristalina,

pois são fases próximas, o que possibilita a existência de um percentual de fase β mesmo após o tratamento.

4.1.2. Granulometria a Laser dos pós quasicristalinos

É possível observar na Figura 4.3, a distribuição granulométrica dos pós quasicristalinos puro (QC PURO) e reciclado (QC RECICLADO).

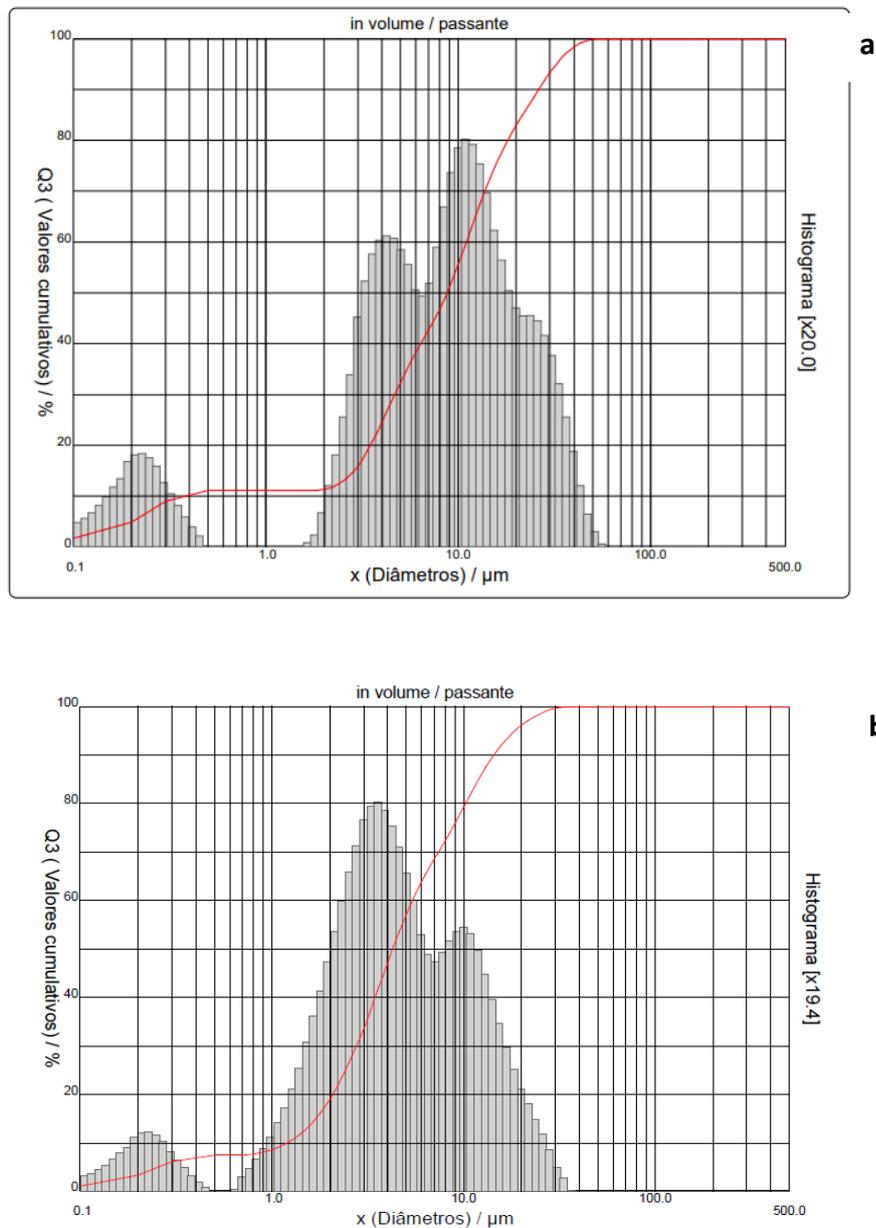


Figura 4.3 - Histograma da distribuição de partículas quasicristalinas (a) QC PURO e (b) QC RECICLADO.

Na Figura 4.3a, que representa a distribuição de partículas do quasicristal puro, nota-se uma distribuição variando de 0,10 μm a 50 μm e um diâmetro médio de partícula de 11,35 μm . Já na Figura 4.3b, que representa a distribuição de partículas do quasicristal reciclado, observou-se uma distribuição variando 0,1 a 30 μm , com um diâmetro médio de 6,33 μm . Notou-se assim, uma redução significativa do tamanho médio das partículas do QC PURO para o QC RECICLADO. Isso se deve, possivelmente, a alguma alteração ou falha durante o processo de moagem em que ambas as amostras passaram, conforme secção de materiais e método. Tendo em vista que, o tamanho médio de partículas e sua distribuição, influenciam diretamente na qualidade e nas propriedades dos compósitos, essa diferença entre o tamanho médio das partículas pode influenciar diretamente as propriedades dos compósitos descritas em seguida, visto que partículas menores favorecem a região de interface do compósito (BARROS, 2015; VERBEEK, C. J. R., 2003).

4.2. COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 E CARGAS QUASICRISTALINAS (QC'S)

Na Figura 4.4 é possível observar todas as amostras dos revestimentos compósitos de Poliamida 6 (PA6) e cargas quasicristalinas (QC), tanto QC PURO quanto para QC RECICLADO, em suas diferentes formulações em frações volumétricas, corroborando com os resultados de FRX, no subtópico, 4.2.2.

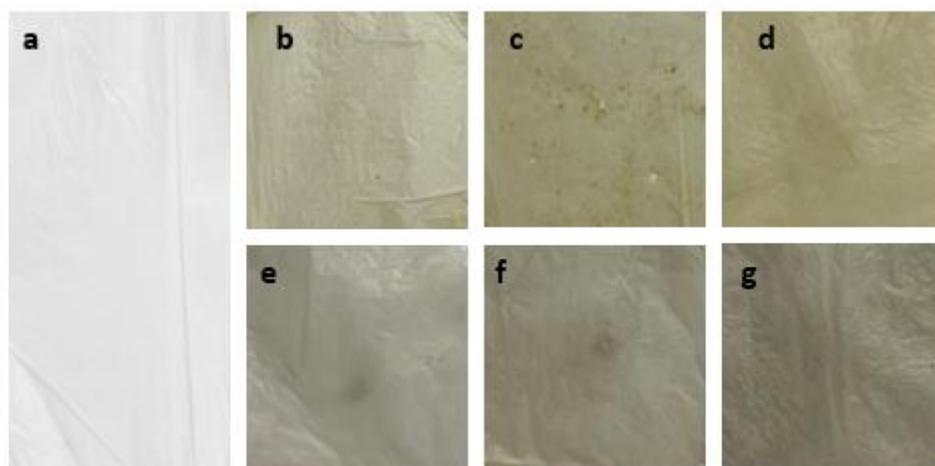


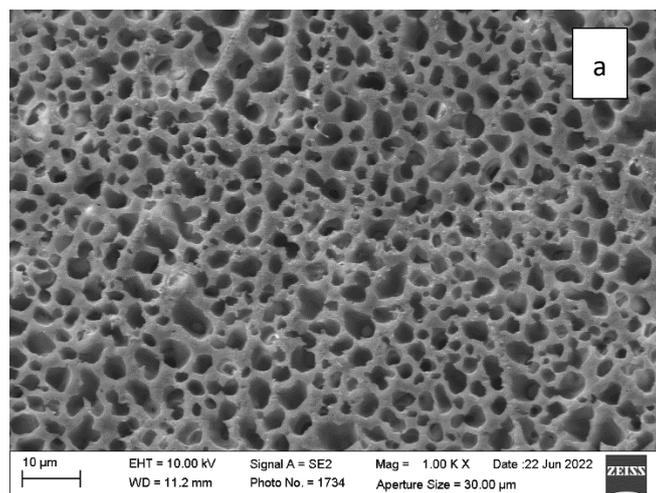
Figura 4.4 - Amostras de revestimentos compósitos de PA6/QC. Sendo (a) 0% QC ou PA6 PURA (b) 4% QC PURO (c) 7% QC PURO (d) 11% QC PURO (e) 4% QC RECICLADO (f) 7% QC RECICLADO e (g) 11% QC RECICLADO.

Através de soluções, com em média, 10,32 g foi possível a fabricação dos revestimentos compósitos de PA6/QC, com cerca de 0,088 g e espessura média de 0,18 mm.

Nota-se a diferença de coloração entre as amostras à medida que se aumenta o teor de cargas quasicristalinas, isso é devido a coloração característica das cargas quasicristalinas (BARROS, 2015). Além disso, observou-se a diferenciação na coloração com relação as mostras de QC PURO e QC RECICLADO, assim como poros na amostra de 7% QC PURO, que pode estar associado ao fato de as partículas de QC PURO terem um tamanho médio superior as partículas de QC RECICLADO e durante a etapa do espalhamento do fluido no processamento via Spin Coating essas partículas não formarem uma boa interação e desprenderem com mais facilidade da matriz polimérica, não gerando uma distribuição homogenia de partículas (SAHU, N. *et al.*, 2009; VERBEEK, C. J. R., 2003).

4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 4.5 é possível observar as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de PA6 Pura e dos compósitos de QC PURO e QC RECICLADO com seus respectivos percentuais de frações volumétricas.



QC PURO

QC RECICLADO

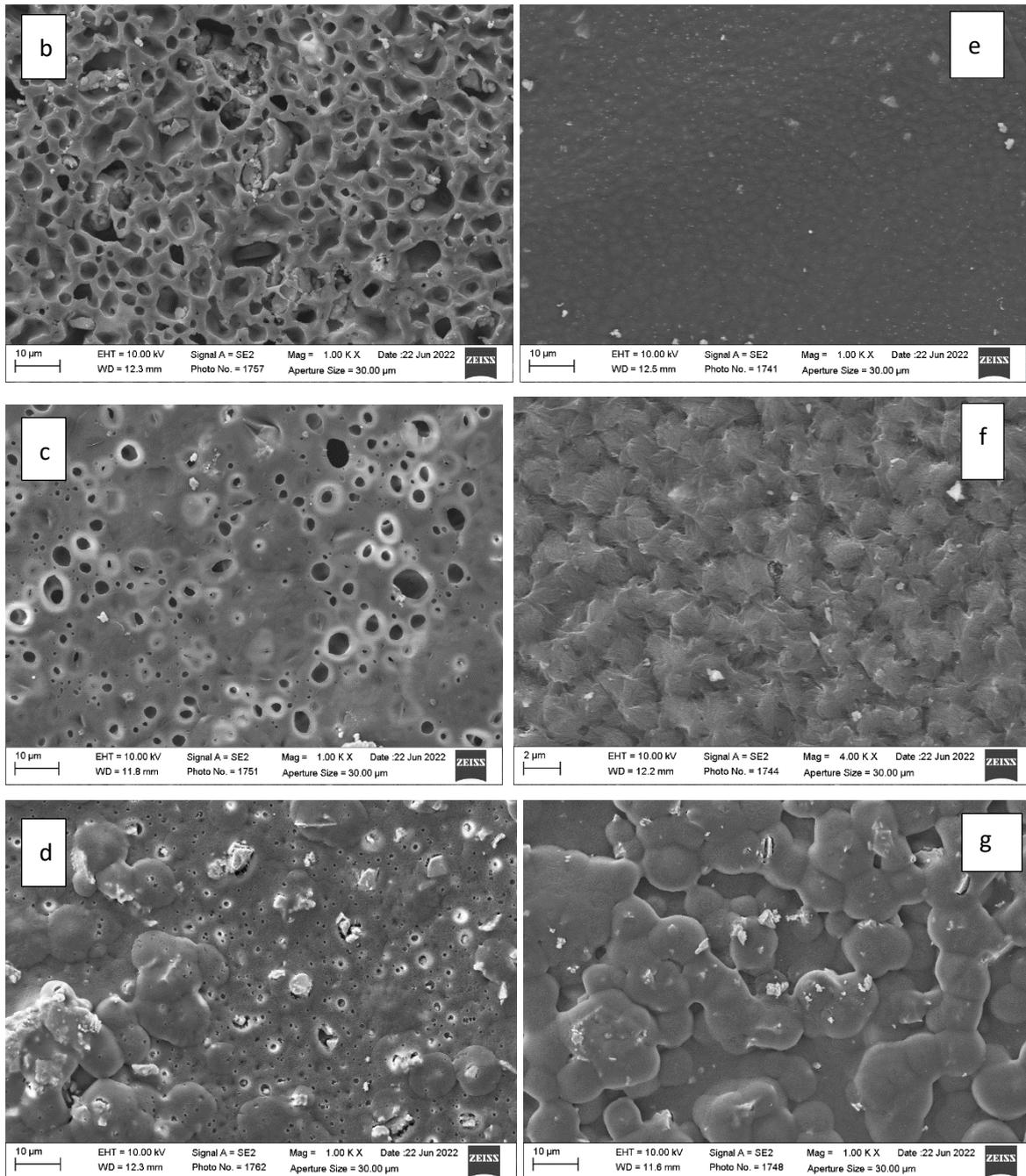


Figura 4.5 - MEV das amostras de PA 6/QC PURO e PA 6/QC RECICLADO. (a) PA6 PURA; (b) PA 6/4% QC PURO; (c) PA 6/ 7% QC PURO; (d) PA 6/ 11% QC PURO; (e) PA 6/ 4% QC RECICLADO; (f) PA 6/ 7% QC RECICLADO; (g) PA 6/ 11% QC RECICLADO.

Através das imagens, foi possível observar a presença das cargas quasicristalinas com formatos irregulares, em sua grande maioria, representadas pelas regiões mais claras, que se intensificam com o aumento das cargas, corroborando com os DRXs apresentados Figura 4.1 e 4.2 e na análise de FRX, Tab. (4.1) (AMINI, M. *et al.*, 2020; SHEN, Y. *et al.*, 2010).

Foi possível observar também, a diferença na morfologia das amostras à medida que se aumenta o percentual de cargas quasicristalinas tanto para as amostras com cargas de QC PURO quanto para as de QC RECICLADO. Nota-se o aparente aumento nos tamanhos médios dos grãos dos compósitos, Figuras 4.5b-4.5g, quando comparados com a PA6 PURA, Figura 4.5a, para ambos os tipos de cargas adicionadas (QC PURO e QC RECICLADO), entretanto tendo uma maior homogeneidade superficial para os compósitos com QC RECICLADO. Indicando que pode haver uma alteração na estrutura e cristalinidade da poliamida 6 com o acréscimo dos quasicristais, pois de acordo com ARAÚJO, (2002) e SABAH, F. A. *et al.*, (2020) a poliamida 6 é um polímero semicristalino, em que através do acréscimo de cargas é possível a modificação em sua cristalinidade e estrutura.

Foi possível observar, ainda, a presença de poros e aglomerados tanto para as amostras com a presença de QC PURO, Figura 4.5b-4.5d, quanto para as amostras de QC RECICLADO, Figura 4.5e-4.5g, tendo as amostras de QC PURO apresentado de forma mais evidente poros, Figura 4.5c, e aglomerados, Figura 4.5d, que as amostras de QC RECICLADO. Isso se deve, possivelmente, ao desprendimento das partículas quasicristalinas no momento da evaporação do solvente, comportamento observado para os compósitos PA6 e materiais argilosos, vistos nos trabalhos de SINHA RAY, S. e OKAMOTO, M., (2003) e ZHAO, X. Y. e ZHANG, B. Z. (2010).

Sem contar que, o tamanho médio das partículas de QC PURO, 11,35 μm , e sua distribuição média de 0,10 μm a 50 μm , são maiores que os das amostras de QC RECICLADO, 6,33 μm , o que favorecem a formação de aglomerados, assim como o aumento o aumento do percentual de fração volumétrica. E isso também proporcionam poros muito mais evidentes quando desprendidos pela ação da evaporação do solvente no momento da rotação do equipamento (BARROS, T. P. D. S. *et al.*, 2019).

Além disso, é percebido uma região interfacial com maior interação entre a PA6 e as partículas quasicristalinas para ambos os tipos de cargas (QC PURO e QC RECICLADO), como é possível observar na Figura 4.6.

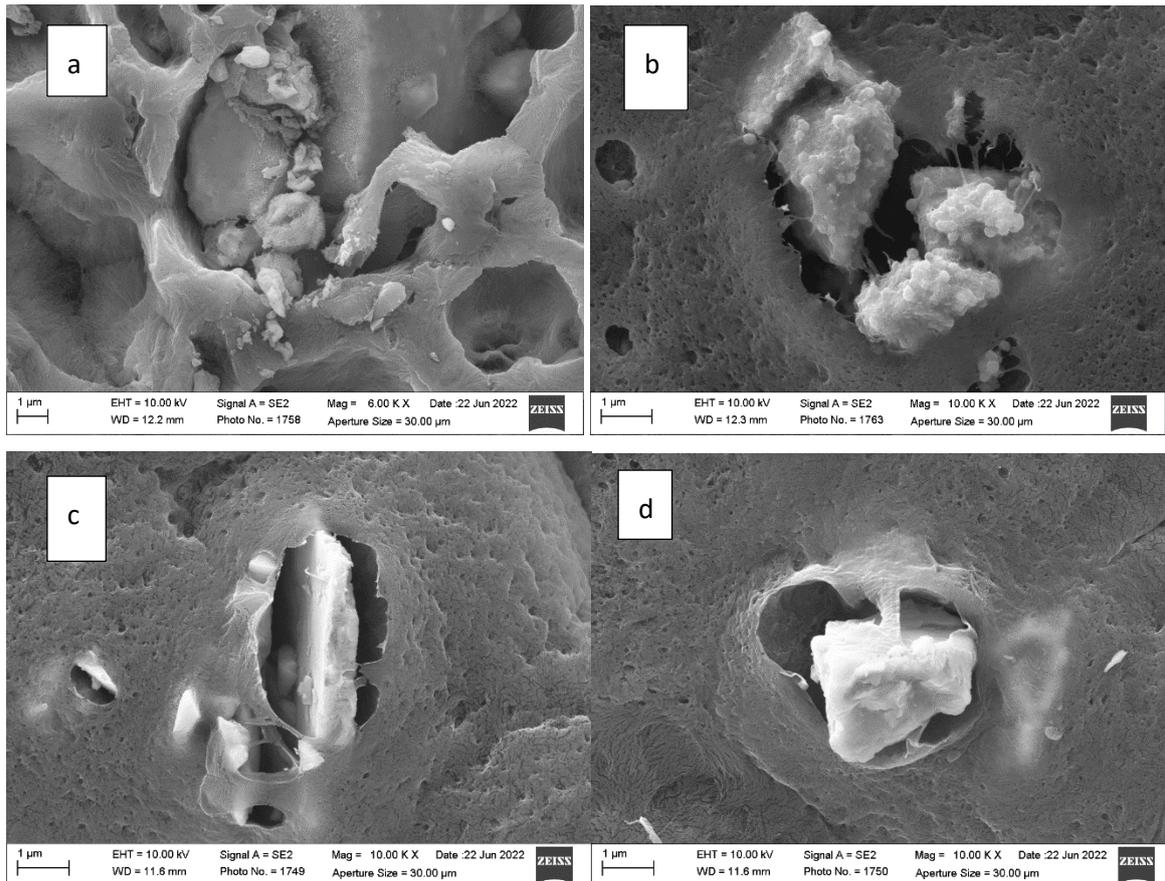


Figura 4.6 - Regiões interfaciais entre PA6 e partículas quasicristalinas. (a) e (b) partículas de QC PURO (c) e (d) partículas de QC RECICLADO.

Apesar de a maioria dos compósitos de matrizes poliméricas com cargas metálicas apresentarem um mecanismo de adesão através de ligações mecânicas com ancoramento interfacial de baixa resistência (FIGUEIREDO, L. R. F., 2013 e NETO, F. L.; PARDINI, L. C., 2016), foi possível observar um comportamento em que a matriz de PA6 envolve as partículas quasicristalinas, comportando-se como se as cadeias se ligassem ou prendessem as partículas de quasicristal, corroborando o trabalho de BARROS, T. P. D. S. *et al.*, (2019).

Possivelmente o método de processamento dos compósitos via Spin Coating favoreceu essa interação, pois de acordo com NETO, F. L. e PARDINI, L. C. (2016), o grau de rugosidade das partículas atrelado ao processamento do compósito, provocam tensões internas ou residuais, que proporcionam um acoplamento matriz e carga/reforço influenciando na adesão entre ambos.

4.2.2. Fluorescência de Raio X (FRX)

Através da Tab. (4.1) é possível encontrar a análise da composição química semiquantitativa por Fluorescência de Raio X das amostras de revestimento de PA6 e seus compósito com cargas de QC PURO e QC RECICLADO, em percentual de massa de óxidos, normalizados a 100%.

Tabela 4.1 - Composição química dos revestimentos de PA6 e seus respectivos compósitos com cargas de QC PURO e QC RECICLADO.

Determinações (%)	PA 6	4 % QC	4 % QC RECICLADO	7% QC	7% QC RECICLADO	11% QC	11% QC RECICLADO
		PURO		PURO		PURO	
Al ₂ O ₃	1,981	64,043	80,090	2,229	2,404	4,412	2,955
SiO ₂	0,678	1,017	1,041	-	0,011	0,010	0,012
SO ₃	0,336	1,095	0,814	0,009	0,009	0,009	0,009
CaO	0,053	0,584	0,245	0,003	0,002	0,004	0,003
CuO	0,011	5,989	11,226	0,077	0,091	0,109	0,112
Fe ₂ O ₃	0,006	3,940	6,341	0,082	0,085	0,107	0,106
MnO	0,004	-	0,043	-	0,001	-	0,001
C	96,895	23,015	0,010	97,599	97,398	95,34	96,802
						3	
Outros	0,036	0,028	0,19	-	-	-	-

Foi possível observar que os elementos que aparecem em maior percentual representaram Carbono (C), proveniente da composição característica da matriz polimérica de PA6 (CANEVAROLO Jr., S. V., 2010; GARCÍA, J. M. *et al.*, 2010). Aparecem também, óxido de alumínio (Al₂O₃), Óxido de Cobre (CuO) e óxido de Ferro (Fe₂O₃), que são elementos da composição característica das ligas quasicristalinas ternárias AlCuFe, que está sendo trabalhada (MARTINS, M. A., *et al.*, 2016; SAARIVIRTA, E. H, 2004).

Além disso, na análise de composição dos compósitos foi observado também a presença de impurezas, dentre elas o óxido de silício (SiO₂) e óxido de manganês (MnO). Esses óxidos estão presentes principalmente nas amostras de QC RECICLADO, isso se deve ao fato de o Alumínio precursor da liga de QC RECICLADO, ter sido reciclado de latinha de refrigerante, que apresenta em sua composição impurezas residuais de processamento

como Mn, Mg, Si, corroborando com o que foi encontrado na análise (ABAL, 2018; GAUSTAD, G., OLIVETTI, E. e KIRCHAIN, R., 2012). De modo que, a presença desses pequenos percentuais de impurezas pode contribuir para modificar características e propriedades dos compósitos.

4.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 4.7 mostram os termogramas das amostras de PA6 pura e seus respectivos revestimentos compósitos com cargas de QC PURO e QC RECICLADO, em que foi observado a presença de dois picos endotérmicos. O primeiro pico endotérmico, está relacionado a fusão da forma cristalina γ enquanto o segundo pico endotérmico correspondente a fusão da forma cristalina α , característicos da matriz de PA6, resultados que corroboram com os obtidos em outros estudos, que também usaram uma matriz de PA 6 e cargas de material argiloso (DE OLIVEIRA, M. F. L. *et al.*,2011; KOHAN I. M, 1995).

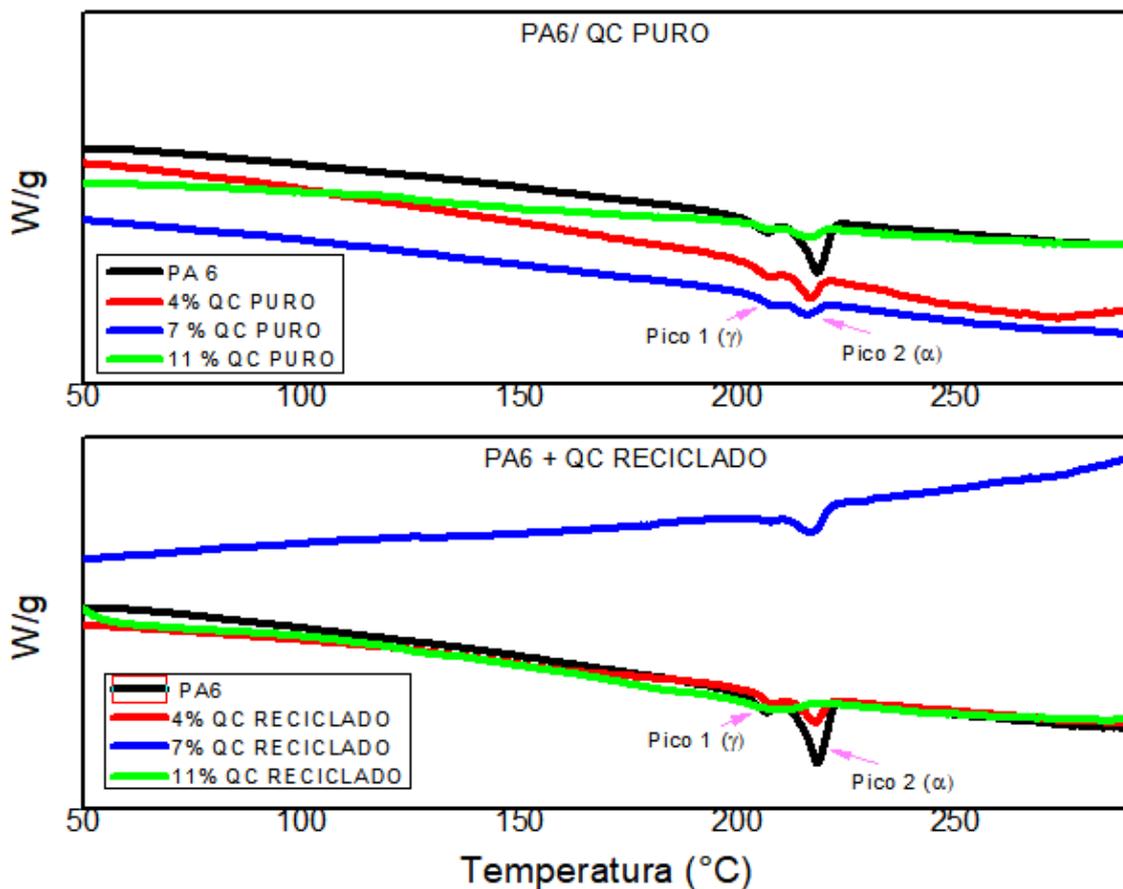


Figura 4.7- Termogramas das amostras de PA6 e dos revestimentos compósitos com cargas de QC puro e QC reciclado.

Analisando as curvas da Figura 4.7, observou-se que à medida que se aumenta o teor de cargas quasicristalinas nos revestimentos compósitos há uma redução nos picos endotérmico da forma cristalina γ e α , tanto para as cargas de QC PURO quanto para as cargas de QC RECICLADO. Provocando o desaparecimento total do primeiro pico, forma cristalina γ , para a amostra de 11% QC RECICLADO, o que não acontece para amostra de 11% QC PURO.

Foi possível notar ainda, que o alargamento do pico α para as amostras de QC RECICLADO é mais acentuado que para as amostras de QC puro. Isso indica que o acréscimo de QC suprimiu a formação da forma cristalina γ e conseqüentemente promoveu o alargamento do segundo pico, relativo à forma cristalina α , principalmente para as amostras de QC RECICLADO.

Esse fato, pode estar relacionado a própria estrutura das partículas quasicristalinas, que não apresentam o nível cristalinidade conhecido das ligas metálicas, ao tamanho médio das partículas das amostras de QC RECICLADO, que são aproximadamente 2 vezes menores que as amostras de QC PURO, e durante o processamento a interação interfacial existente entre as partículas quasicristalinas e as camadas e a poliamida 6, podem ter atuado diminuindo a mobilidade das cadeias, interferindo assim no comportamento de cristalização da forma cristalina γ (LINCOLN, D. M. *et al.*, 2001; SAARIVIRTA, E. H, 2004; SHECHTMAN, D., 2014; SHECHTMAN, D., *et al.*, 1984).

As Tab. (4.2) e (4.3) apresentam as propriedades térmicas do PA6 e seus compósitos quanto as temperaturas de fusão (temperaturas dos picos endotérmicos 1 e 2, T_{m1} e T_{m2} , respectivamente), entalpia de fusão (áreas dos picos endotérmicos 1 e 2, ΔH_{m1} e ΔH_{m2} , respectivamente), temperatura de cristalização (temperatura do pico exotérmico, T_c), entalpia de cristalização (área do pico exotérmico, ΔH_c) e grau de cristalinidade X_c .

Tabela 4.2 - Parâmetros de fusão obtidos, no segundo ciclo de aquecimento, para a poliamida 6 em função da adição de QC PURO.

<i>PERCENTUA</i>								
<i>L</i>	<i>T_{M1}</i>	<i>T_{M2}</i>	<i>ΔH_{M1}</i>	<i>ΔH_{M2}</i>	<i>ΔH_{M1+2}</i>	<i>X_C</i>	<i>T_C</i>	<i>ΔH_C</i>
	(°C)	(°C)	(J/G)	(J/G)	ΔH _{M2} (J/G)	(%)	(°C)	(J/G)

DE VOLUME**DE QC (%)**

0	206,82	214,34	25,0	60,0	85,0	35,42	185,35	-59,68
4	210,61	216,84	17,0	40,0	57,0	26,39	173,03	-41,00
7	208,31	211,87	7,0	31,0	38,0	19,79	168,4	-13,00
11	203,05	216,39	5,0	28,0	33,0	19,64	167,0	-15,00

Tabela 4.3 - Parâmetros de fusão obtidos, no segundo ciclo de aquecimento, para a poliamida 6 em função da adição de QC RECICLADO.

PERCENTUA

L DE VOLUME DE QC (%)	T_{M1} (°C)	T_{M2} (°C)	ΔH_{M1} (J/G)	ΔH_{M2} (J/G)	ΔH_{M1+} ΔH_{M2} (J/G)	X_C (%)	T_C (°C)	ΔH_C (J/G)
0	206,82	214,34	25,0	60,0	85,0	35,42	185,35	-59,68
4	207,87	218,56	12,0	51,00	63,0	29,17	184,03	-44,00
7	207,5	216,72	2,0	48,0	50,0	26,04	180,92	-69,00
11	–	211,36	–	17,0	17,0	10,12	177,960	-54,00

Através das Tab. (4.2) e (4.3) foi possível observar que tanto para as amostras com acréscimo de QC PURO quanto para as amostras com acréscimo de QC RECICLADO as temperaturas de fusão, T_{m1} e T_{m2} , das duas fases cristalinas, mantiveram-se em cerca de 220°C para fase α e 210 °C para a fase γ , valor referentes as temperaturas de fusão da PA6 (DE OLIVEIRA, M. F. L., *et al.*, 2011).

Foi possível notar ainda, que há uma redução nas entalpias de fusão das amostras de compósitos, com o aumento do acréscimo de QC, tanto RECICLADO quanto PURO, em relação a PA6, o que implica em uma redução no grau de cristalinidade das amostras de compósitos. De modo que, é possível inferir que a presença do quasicristal influenciou a cristalinidade da poliamida, ficando mais evidenciado nas imagens do MEV, Figura 4.5 e através do percentual do grau de cristalinidade vistos nas Tab. (4.2) e (4.3).

4.2.4. Espectroscopia ultravioleta visível (UV-VIS)

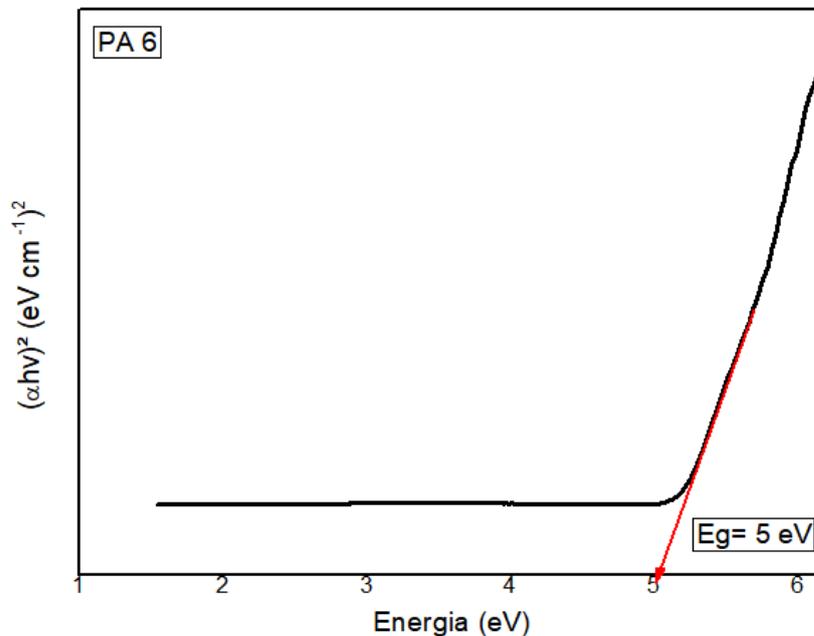
Na Figura 4.8 foi possível observar resultados da espectroscopia na região ultravioleta e visível (UV-VIS) para o revestimento de PA6, seus respectivos compósitos

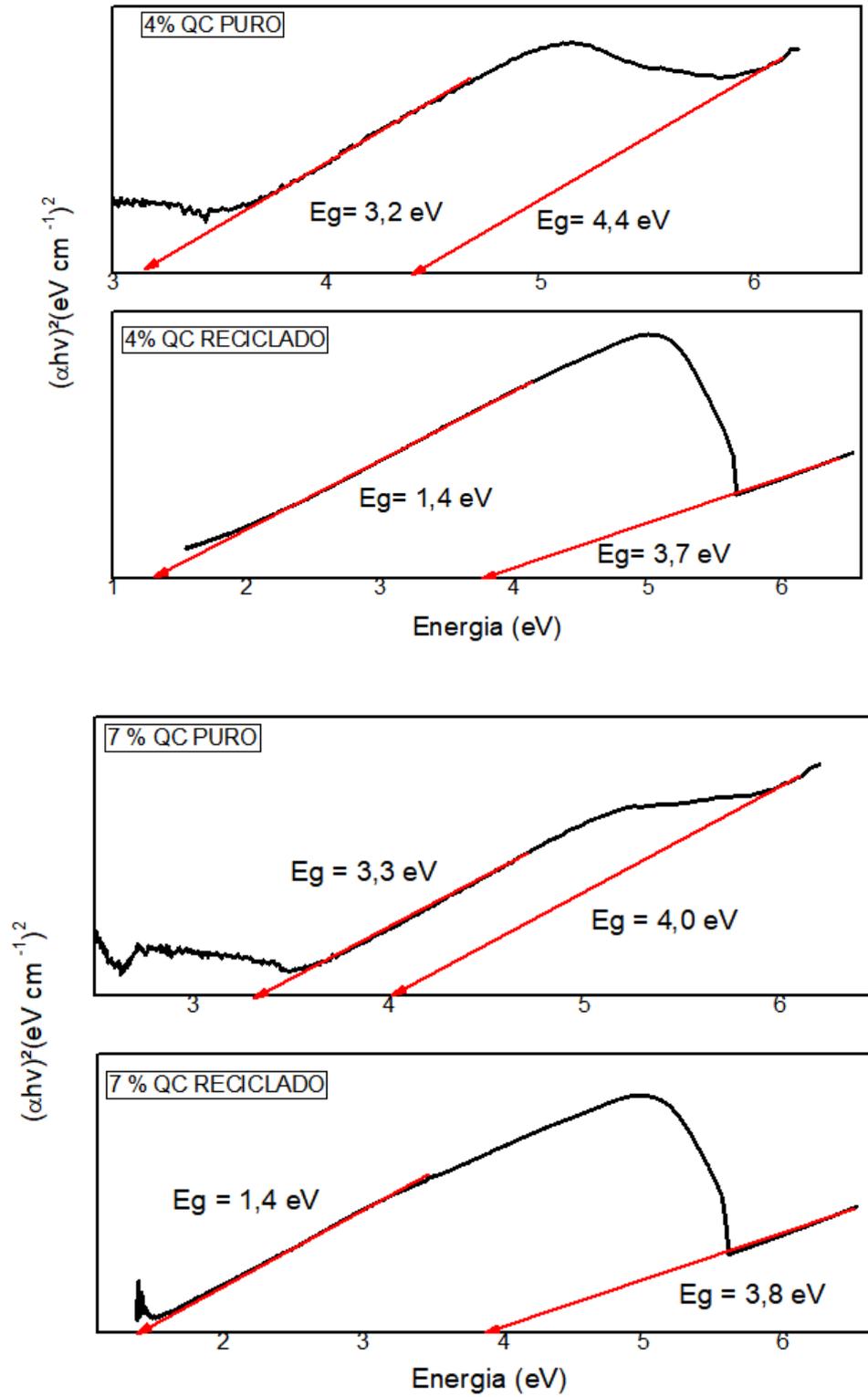
com os valores da energia de banda proibida (E_g), segundo o método proposto por Tauc (MELQUIADES, *et al.*, 2021)

De acordo com o método proposto por Tauc a energia de banda proibida (E_g) é calculada através, da região linear do gráfico, que é gerado pela Eq. (4.1), onde $(\alpha h\nu)^n$ corresponde ao eixo das ordenadas e Conversão de energia (E_v) ao eixo das abscissas (MELQUIADES, *et al.*, 2021). Assim, E_g é o valor da intersecção dessa extrapolação com o eixo x, como é possível observar através da linha vermelha tangente na Fig. 4.8.

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Em que α é a absorbância, $h\nu$ é a energia que incide na amostra, medido em elétron-volt (eV), E_g é energia de banda proibida a ser determinada e A é um fator de proporcionalidade. O valor do índice depende do tipo de transição eletrônica do material, de modo que pode variar, para transições diretas seu valor é igual a 2, sendo este último valor utilizado para as os revestimentos compósitos PA6/QC (MEINERT E REISS, 2013).





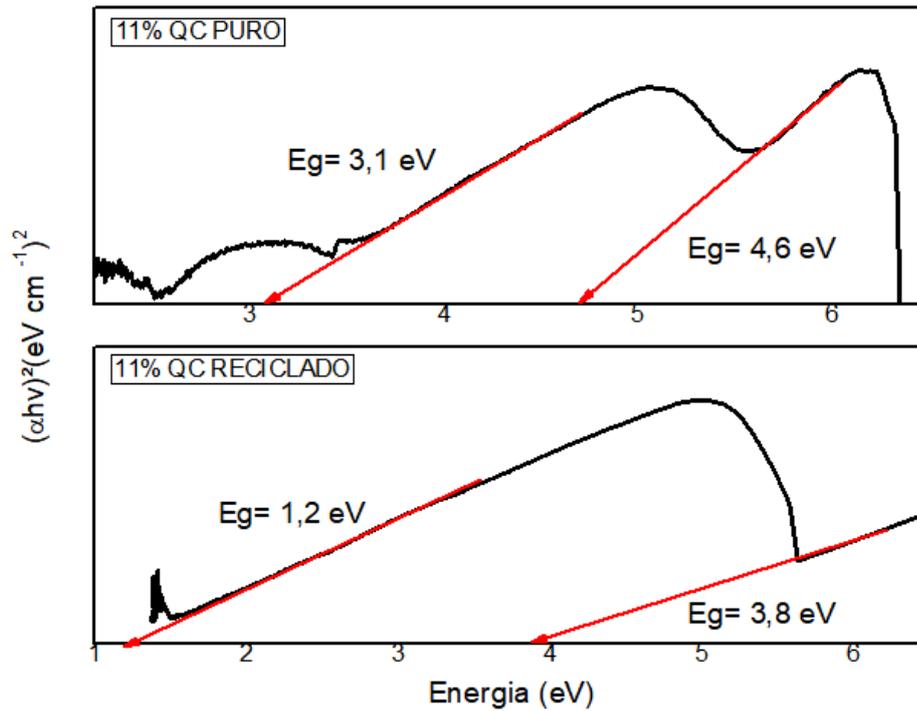


Figura 4.8 - Energia de banda proibida para as amostras de PA6 e seus compósitos com cargas quasicristalinas pura e recicladas.

Foi possível observar a diferença entre as curvas do revestimento de PA6 puro e dos compósitos com cargas quasicristalinas. Esse comportamento estar associado a modificação na cristalinidade dos materiais, juntamente com a modificação nos valores de E_g . Foi visto que para a amostra de PA6 pura, $E_g \approx 5$ eV, valor característico para isolante (CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017; YACOBI, B. G., 2003). Já para os compósitos foi notado a formação de duas curvas, ou possivelmente dois níveis energéticos, que apresentam valores de E_g menores em relação a amostra de PA6 pura, e à medida que se aumenta o percentual de cargas quasicristalinas, esses valores de E_g tendem a reduzir, Tab. (4.4). Indicando que há uma sensibilidade maior a condutividade elétrica das amostras compósitas que para amostra de PA6 pura.

Tabela 4.4 - Valores de banda de gap das amostras

Amostras (% QC)	QC PURO	QC RECICLADO
	Energia de Gap (E_g) em eV	
0	5	5
4	4,4 e 3,2	3,7 e 1,4

7	4,0 e 3,3	3,8 e 1,4
11	4,6 e 3,1	3,8 e 1,2

Foi percebido também que as amostras compósitas com cargas de QC RECICLADO apresentaram possivelmente 2 níveis energéticos, com valores de E_g que variam entre 3,7 e 3,8 eV e 1,4 a 1,2 eV, para os possíveis níveis energéticos observados. Valores esses, baixos, mas ainda dentro dos valores de E_g de materiais semicondutores como Ge, Si e GaAs, a temperatura ambiente (YACOBI, B. G., 2003). Os valores de E_g das amostras com cargas de QC RECICLADO são reduzidos em mais da metade dos valores de E_g que as amostras de com cargas de QC PURO. Isso possivelmente se deve ao fato de as amostras com QC RECICLADO apresentavam partículas de QC, com tamanho médio bem menor que as partículas de QC PURO, vistos na Tab. (4.1) e na Fig. 4.3. Além disso, apresentaram percentuais de impurezas, como SiO₂ e MnO. Pois de acordo YACOBI, B. G. (2003) e BUENO, R. *et al.* (2019), essas impurezas, quando submetidas a algum estímulo externo, provocam perturbações e distorções nas cadeias poliméricas, que podem gerar níveis de energia dentro da região de Gap, estreitando o Gap para os limites das bandas de valência e condução (YAMAMOTO, 2014). E de acordo com BARROS (2015) e VERBEEK, C. J. R. (2003) dependendo do tamanho médio das partículas podem ter alterações nas propriedades dos compósitos, principalmente as elétricas, visto que partículas menores favorecem a região de interface do compósito. De modo que, os elétrons preferem pular para esses níveis energéticos criados, que são mais estreitos e requerem menos energia. E dessa forma, é possível ter alterações nas propriedades elétricas desses materiais (BUENO, R. *et al.*, 2019; REZENDE, S. M., 2014; YACOBI, B. G., 2003).

Esse comportamento também pode ter influência devido as amostras de QC PURO apresentarem uma quantidade poros bem mais acentuadas que as amostras de QC RECICLADO, Figura 4.5, contribuindo também para o aumentando da E_g dessas amostras (ÇOLAK H. e TURKOGLU O., 2011).

Porém, foi observado ainda, que tanto para as amostras de QC PURO quanto para amostras de QC RECICLADO, mesmo com a alteração dos percentuais de cargas, não há uma variação significativa de E_g . Isso pode estar associado as variações de plotagens do gráfico, que pode ter gerado um erro. Ou pode estar associado dificuldade de mobilidade dos elétrons com o aumento de percentual de carga (dopante) (BUENO, R. *et al.*, 2019;

REZENDE, S. M., 2014; YACOBI, B. G., 2003). Sendo necessário assim, mais reproduções e análises do ensaio.

Levando em consideração que a PA6 é um dos polímeros que vêm se destacando no que diz respeito a propriedades ópticas e elétricas, quando são modificadas ou quando são acrescidas cargas, o que é possível perceber com os resultados de DSC e % cristalinidade, Tab.(4.2) e Tab. (4.3), e que foi observado com a redução dos valores dos gaps para os revestimentos compósitos com cargas de QC RECICLADO, é possível inferir que as impurezas, juntamente com o refinamento das partículas, presentes no QC RECICLADO têm influência nas propriedades elétricas, reduzindo a energia de gap dos revestimentos compósitos de PA6/QC's.

4.2.5. Análise de Resistência Elétrica

A Figura 4.9 mostra os gráficos de resistência elétrica dos revestimentos de PA6 pura e seus compósitos de PA6/ QC's.

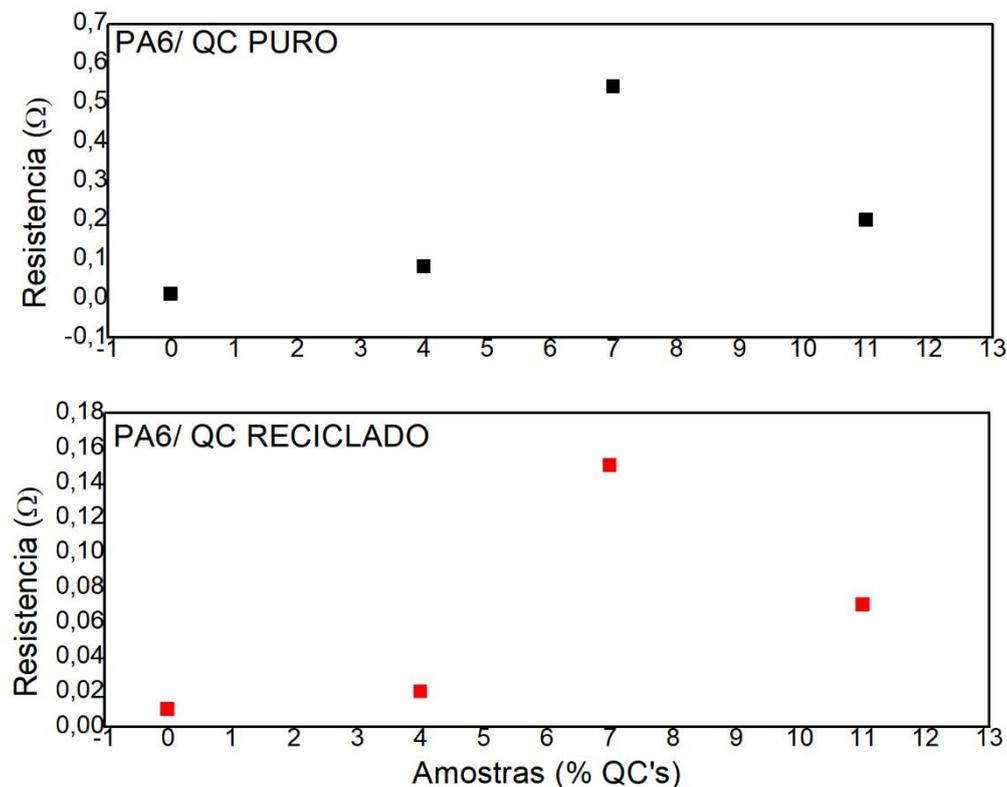


Figura 4.9- Gráfico de Resistência elétrica x percentual de cargas quasicriсталinas.

Através do gráfico é possível observar uma tendência ao aumento de resistência elétrica a medida de que aumenta o percentual de cargas quasicristalinas, tanto para QC PURO quanto para QC RECICADO, indicando a influência das cargas quasicriсталinas na matriz polimérica, corroborando com os resultados do DSC de modificação nas fases cristalinas da PA6 com o aumento de cargas. Este comportamento se deve, possivelmente, a dificuldade de mobilidade dos elétrons dos materiais poliméricos já serem baixa, juntamente com aumento de cargas (dopantes) das amostras, influenciando o tempo de colisão dos elétrons, reduzindo assim a mobilidade dos elétrons e consequentemente aumentando a resistência elétrica das amostras (REZENDE, S. M., 2014; YACOBI, B. G., 2003)

Foi notado ainda um comportamento extremo para os valores de resistência elétrica das amostras com percentuais de 7% QC. Isso pode estar relacionado as variações de medições do próprio aparelho, devido aos baixos valores e imprecisões referentes a espessura e quantidade de cargas presentes no chanfro, assim como regiões porosas da própria amostra e a larga Eg dessa amostra, gerando assim valores bem maiores de resistência (ÇOLAK H. e TURKOGLU O., 2011).

A Tab. (4.5) traz os valores de resistência elétrica dos revestimentos de PA6 puro e seus compósitos de PA6/QC's

Tabela 4.5 – Valores de resistência das amostras

Amostras (% QC)	QC PURO	QC RECICLADO
	Resistencia (Ω)	
0	0,01	0,01
4	0,08	0,02
7	0,54	0,15
11	0,2	0,07

Na Tab. (4.5) nota-se que os valores de resistência elétrica para os revestimentos compósitos de QC RECICLADO são aparentemente menores que para os de QC PURO. Indicando, provavelmente, que eles são menos resistentes a condução elétrica, quando estimulados, que os revestimentos compósitos de QC PURO, corroborando com valores de Eg na faixa de semicondutores estimados pela análise de UV-VIS, Tab. (4.4). Esse comportamento, possivelmente, é devido a presença das impurezas e o tamanho médio de

partículas dos revestimentos compósitos de QC RECICLADO, que provocam alterações nas cadeias poliméricas, Figura 4.5, inserindo níveis enérgicos na região de Gap e estreitando o Gap para os limites das bandas de valência e condução, vistos Tab. (4.4), facilitando assim o transporte de elétrons (BUENO, R. *et al.*, 2019; ÇOLAK H. e TURKOGLU O., 2011; REZENDE, S. M., 2014; YACOBI, B. G., 2003). Tornando assim, os revestimentos compósitos de QC RECICLADO mais sensíveis aos estímulos externos e condução.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1. CONCLUSÕES

- Foi possível a produção de ligas quasicristalinas de AlCuFe com materiais precursores puros e reciclados; tratados termicamente e com homogeneização das fases quasicristalinas das ligas;
- Foi possível a obtenção dos pós quasicristalinos puros e reciclados, cujos diâmetros médios de partículas foram 11,35 μm e 6,33 μm , respectivamente. As partículas menores para os revestimentos compósitos com QC REICLADO possibilitou menos poros, aglomerados nas amostras e mais suscetibilidade a estímulos elétricos;
- Foi possível o desenvolvimento de revestimentos compósitos a base de matriz de Poliamida 6 e cargas quasicristalinas icosaedrais com materiais precursores puros e reciclados via Spin Coating;
- Notando que nas amostras com cargas quasicristalinas recicladas e com maiores percentuais de impurezas, houve modificação nas propriedades elétricas de E_g e na resistência elétrica das amostras. Trazendo uma E_g na faixa de um potencial semicondutor para os revestimentos compósitos, vistos através da análise do UV-Vis;
- Foi possível notar alteração na morfologia das amostras à medida que se aumentava o percentual de QC, tanto para as cargas de QC PURO quanto para as cargas de QC REICLADO, indicando modificação nos grãos, fatores que também influenciaram nas propriedades elétricas vistas nas amostras;

- Os resultados de DSC indicaram a modificação no grau de cristalinidade da matriz de PA6 à medida que se aumentou o percentual de cargas quasicristalinas, principalmente para os compósitos com cargas de QC RECICLADO, havendo redução no percentual de cristalinidade. Corroboram com os resultados indicados pelo MEV;
- Foi observado também um percentual de resistência elétrica bem menor dos revestimentos compósitos de cargas quasicristalinas recicladas em comparação com os revestimentos compósitos de cargas quasicristalinas puras;

De modo que, através de recursos já existentes foi possível o desenvolvimento de um material inovador, viabilizando e ampliando a aplicabilidade das cargas quasicristalinas com materiais precursores reciclados.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer a padronização do processo de impregnação do revestimento na placa de fenolite para com isso evitar a imprecisão de características de processo;

Fazer mais teste com percentuais a mais de cargas quasicristalinas para avaliar Gap e corrente dos revestimentos;

Fazer mais testes ao que se refere ao comportamento das propriedades elétricas dos revestimentos compósitos com a variação da temperatura;

Fazer alterações no processo para encontrar melhores condições;

Fazer ensaios de UV-vis apenas com pós quasicristalinos para valar comportamento;

Fazer DRX dos filmes para analisar presença de outras fases e/ou modificação nas fases;

Fazer análise de composição nos revestimentos compósitos para conseguir estimar quantitativamente os percentuais de impurezas.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO

7. Referências

ABAL (2018). **Reciclagem**.

Disponível em : < <http://abal.org.br/estatisticas/nacionais/reciclagem/latas-de-aluminio-2003-2018/>>.

Acesso em 14 de Agos. de 2020.

ALI BADAWI; SAMI S; ALHARTHI, 2020. “Controlling the optical and mechanical properties of polyvinyl alcohol using Ag₂S semiconductor for environmentally friendly applications”, **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 116. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105139>.

AMINI, M. *et al.*, 2020, “Effect of milling time on XRD phases and microstructure of a novel Al₆₇Cu₂₀Fe₁₀B₃ quasicrystalline alloy”, **Materials Research Express**, v. 7, n. 6, pp. 065011.

ANDERSON, B.C, *et al.*, 2002, “Al–Cu–Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetic”, **Biomaterials**, v. 23, pp. 1761–1768. doi: 10.1016/s0142-9612(01)00301-5.

ANGELO, C. e RITTL, C. (2018), **Análise das Emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa e suas implicações para as metas do Brasil**. Emissões totais. SEEG BRASIL. Disponível em: < http://plataforma.seeg.eco.br/total_emission>.

Acesso em 10 de Set. de 2020.

ANÔNIMO (2018), Reciclagem. ABAL- Associação Brasileira do Alumínio.

Disponível em : < <http://abal.org.br/estatisticas/nacionais/reciclagem/latas-de-aluminio-2003-2018/>>. Acesso em 14 de jan. de 2020.

ANÔNIMO (2016), WORLD ECONOMIC FORUM. **World Economic Forum Annual Meeting 2016: Mastering the fourth industrial Revolution**, Genebra.

ARAÚJO, R.G., 2002, **Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de poliamida 4,6/poliamida 6**, Tese de Mestrado (Engenharia de Materiais), Florianópolis.

ASKELAND, R. D; PRADEEP P. F and WENDELIN J. W., 2010, “**The Science and Engineering of Materials**”, 6ª Ed. Cengage Learning.

ALTIDIS J.D., *et al.*, 2012, “Adhesion Tests Using Epoxy Quasicrystal Composites”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, pp. 1443-1451.

A. TRIKI, M. KARRAY, C. POILÂNE, *et al.*, 2015, “Dielectric analysis of the interfacial polarization of alkali treated woven flax fibers reinforced epoxy composites”, *Journal of Electrostatics*, v. 76, pp.67-72. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2015.05.017>.

BACCARO A. L. B. E GUTZ I. G. R., 2018, “Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala”, *Quim. Nova*, v. 41, n. 3, pp. 326-339. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>

BARROS, T. P. D. S. et al, 2019, “Study of the surface properties of the epoxy/quasicrystal composite”. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 1, pp. 590–598. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.015>.

BARROSO, M. D. B., 2009, **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopoliémeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. Tese de doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

BISCAINHO, C. A. (2019), **BEQ- Materiais Compósitos: um dos maiores avanços**. Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2017/05/19/materiais-compositos/>.

Acesso em: 09 jun. 2020.

BRAGA, A. V. C. *et al.*, 2020, “The influence of heat treatment of inorganic conversion coatings produced by sol-gel dip coating on the anticorrosive properties of alumina films deposited on steel substrate - Part II: silica/boehmite or boehmite/silica multilayered conversion coatings”, **Surface and Coatings Technology**, v. 386, n. February, pp. 125500. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125500>

BRYDSON, J.A.,(1985), **Plastics Materials**. 6th ed. Oxford: Butterworth Heinemann.

BUENO, R. *et al.*, 2019, “Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos”, **Química Nova**, v. 42, n. 6, pp. 661–675.

CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G., 2017, **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**, 4ª Ed. Rio de Janeiro, LTC.

CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G , **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**, 10ª Ed. Rio de Janeiro, LTC Grupo GEN, 2020.

Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637325/>. Acesso em: 30 de agosto 2021.

CANEVAROLO Jr., S. V. (2002), **Ciência dos Polímeros**,1ª Ed, pp. 405-417, Artliber Editora, São Paulo.

CANEVAROLO Jr., S. V. (2010), **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Artliber Editora.3ª Ed, São Paulo.

CAVALCANTE, D. G. L., 2011, “**Desenvolvimento de compósitos autolubrificantes de ligas quasicristalinas/bi**”, Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica), João Pessoa.

CHANG, C. C. *et al.*, 2005, “Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications”. **Thin Solid Films**, v. 479, n. 1–2, pp. 254–260.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.013>.

CHEN T. *et al.*, 2021, “Thermotropic liquid crystalline polymer reinforced polyamide composite for fused filament fabrication”, **Additive Manufacturing**, V. 40. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101931>.

CHEUNG., Y., L. CHAN., K., C. ZHU., Y., H., 2021, “Characterization of the icosahedral phase in as-Cast quasicrystalline Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ alloy”, **Materials characterization**, pp.299-305.

CHOU, L. H. *et al.*, 2020, “Semiconducting small molecule/polymer blends for organic Transistors”, **Polymer**, v. 191.

CIOS, G. *et al.*, 2020, “Approximant-based orientation determination of quasicrystals using electron backscatter diffraction”. **Ultramicroscopy**, v. 218, n. (1) april, pp. 113093.

ÇOLAK H. e TURKOGLU O., 2011, “Effect of Doping and High-Temperature Annealing on the Structural and Electrical Properties of Zn_{1-X}NiXO (0≤X≤0.15) Powders”, **J. Mater. Sci. Technol** v. 27.

DEVARAJU, N. G.; KIM, E. S.; LEE, B. I., 2005, “The synthesis and dielectric study of BaTiO₃/polyimide nanocomposite films”, **Microelectronic engineering**, v. 82, n. 1, pp. 71-83.

DE ARAUJO, A.P.M. *et al.*, 2021, “Additive manufacturing of a quasicrystal-forming Al₉₅Fe₂Cr₂Ti₁ alloy with remarkable high-temperature strength and ductility”. **Additive Manufacturing**, v. 41, pp. 101960. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101960>

DR. MARK V. BOWER, P . E. **Composite materials**. The Univerity of Alabama in Huntsville, Alabama, 2000. Disponível em : <https://documents.pub/document/composite-text-book.html>. Acesso em : 17/02/2022.

DE OLIVEIRA, M. F. L.; DE OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. M., 2011, "Polyamide 6 nanocomposites and organophilic clay: Study of crystallinity and mechanical properties", **Polymers**, v. 21, n. 1, pp. 78–82. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000015>.

DUBOIS, Jean-Marie. **Useful quasicrystals**. World Scientific, 2005.

FANG JIANG; SIQI CUI; NA SONG, *et al.*, 2018, "Hydrogen Bond-Regulated Boron Nitride Network Structures for Improved Thermal Conductive Property of Polyamide-imide Composites". **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 19. DOI: 10.1021/acsami.8b03522

FERREIRA, T., *et al.*, 2021, "Strong and ductile recycled Al-7Si-3Cu-1Fe alloy: Controlling the morphology of quasicrystal approximant α -phase by Mn and V addition", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, pp. 161508. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161508>

FIGUEIREDO, L. R. F., 2013, **Compósitos de Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e quasicristal (AlCuFe): Comportamento Térmico e Mecânico**. Tese de Mestrado (Engenharia de Materiais), João Pessoa, Paraíba.

FIGUEIREDO, L. R. F. *et al.*, 2022, "Quasicrystalline Metal Powder: A Potential Filler for UHMWPE Composites", **Materials Research**, v. 25.

FONSECA JR, F. L. DE A., 2019, **Obtenção da liga quasicristalina Al-Cu-Fe a partir de elementos reciclados**. Tese de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

FORNES, T. D., AND DONALD R. P., 2003, "Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites", **Polymer**, n.44, v.14, pp. 3945-3961. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00344-6)

FORNES, T. D. *et al.*, 2001, "Polyamide 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight", **Polymer**, v. 42, pp. 9929- 9940.

FUMIYASU OBA AND YU KUMAGAI, 2018. “Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances”. *Appl. Phys.* v. 11, n. 6. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.060101>

GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E. e KIRCHAIN, R, 2012, “Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies”, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 58, pp. 79–87.

GERDAL (2018). **Sustentabilidade Ambiental**.

Disponível em : <<https://www2.gerdau.com.br/sobre-nos/responsabilidade-ambiental>>. Acesso em 14 de set. de 2020.

GHANTA, TS, *et al.*, 2020, “Review on nano-and microfiller-based polyamide 6 hybrid composite: Effect on mechanical properties and morphology”, **Polym Eng Sci**, v. 60, pp. 1717– 1759. <https://doi.org/10.1002/pen.25447>

GARCÍA, J. M. *et al.*, 2010, “High-performance aromatic polyamides”, **Progress in polymer science**, v. 35, n. 5, pp. 623-686.

GRATIAS, D., 2012, ”Les quasicristaux: une recherche pluridisciplinaire exemplaire”, **Reflets de la physique**, n. 29, pp. 12-16.

GOLOVKOVA, E. A. *et al.*, 2020, “Effect of Friction on the Degree of Crystallinity of Composite Materials Based on Ultra-high-molecular-weight Polyethylene and Polytetrafluoroethylene with Quasicrystalline Filler Al–Cu–Fe”, **Crystallography Reports**, v. 65, n. 4, pp. 622–626. <https://doi.org/10.1134/S1063774520040094>.

GROOT., D., R. e PISTORIUS., P., C., 2008, Can we decrease the ecological footprint of base metal production by recycling. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, v.108.

GUO, Q. *et al.*, 2020, “Constitutive models for the structural analysis of composite materials for the finite element analysis: A review of recent practices”, **Composite Structures**, v. 260, pp. 113267, 2021. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113267>.

HASSANIEN A. S. e SHARMA I., 2019. “Band-gap engineering, conduction and valence band positions of thermally evaporated amorphous $\text{Ge}_{15-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{50}\text{Te}_{35}$ thin films: Influences of Sb upon some optical characterizations and physical parameters”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 798, pp. 750-763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.252>.

HERRERA, M. A., MATHEW, A. P., e OKSMAN, K., 2014. “Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating”, **Carbohydrate polymers**, v. 112, pp. 494-501.

INOUE, A., 2008, “Formation and Properties of Quasicrystals”. In: **Annual Review of Materials Research**, v.38, pp. 403- 423, Tohoku University, Senday, ago.

Disponível em:

<<https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130318>>.

Acesso em 24 de out. de 2020.

IWASAKI, Y.; KITAHARA, K. e KIMURA, K., 2021, “Band engineering in Al-TM (TM=Rh, Ir) quasicrystalline approximants via alloying and enhancement of thermoelectric properties”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, pp. 156904.

JACOBUS W. S., 2008, **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Editora Unicamp.

JAMSHIDI, L. C. L. A; RODBARI, R. J., 2018, “Evolution of the phases of quasicrystalline alloys icosahedral/decagonal $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{25.3}\text{Fe}_{12.5}/\text{Al}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{20}$ and oxidative behavior”, **Journal of the Chilean chemical society**, v. 63, n. 2, pp. 3928-3933.

JENKS, C.J., THIEL, P.A., (1998), “**Quasicrystals: A Short Review: from a surface Science Perspective**”, *Langmuir*, v. 14, 1392-1397.

JR., CALLISTER, WILLIAM D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Abordagem Integrada**, 5ª Ed. 2019.

Disponível em: Minha Biblioteca, (5th edição). Grupo GEN, 2019. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788521636991/epubcfi/6/54%5B%3Bvnd.vst.idref%3Dchapter15%5D!/4/10/22>. Acesso em 06/01/2022.

KÄMPF, G., (1996), **Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung**, München: Carl Hanser.

KAUSAR, A., 2019, “Advances in carbon fiber reinforced polyamide-based composite materials”, **Advances in Materials Science**, v. 19, n. 4, pp. 67-82.

KENNETH PYE, SIMON J BLOTT. “Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry”. **Forensic Science International**, v. 144, n. 1, pp. 19-27, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2004.02.028>.

KESTENBACH, Hans-Jürgen *et al.*, 1997, “ Resolução lamelar num novo microscópio eletrônico de varredura”, **Polímeros**, v. 7, p. 58-66.

KIM J K ; MAI Y W. “Engineered interfaces in fiber reinforced composites”. **Elsevier** ,1998.

KIRIHARA, K. e KIMURA, K., 2000, “ Covalency, semiconductor-like and thermoelectric properties of Al-based quasicrystals: icosahedral cluster solids”, **Science and Technology of Advanced Materials**, v.1, n.4, pp. 227-236. DOI: [10.1016/S1468-6996\(00\)00021-8](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(00)00021-8)

KOHAN I. M. (1995), **Nylon Plastics Hanbook**.Hanser Publishers, Munich Vienna New York.

LAI G.H. *et al.*, 2021, “Preparation of highly stable and recyclable Au/electroactive polyamide composite catalyst for nitrophenol reduction”, **Polymer**, V. 213. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123200>.

LEITE, A. M. D., 2011, **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**, Tese de doutorado (Ciência e Engenharia de Materiais), Campina Grande.

LENNERNAS, B.; ROSENGREN, B.; RIKNER, G. *et al.*, 2001, “Silicon diodes as detectors for backscatter radiation in photon Fields, **Oncology Reports**, v. 8, n., pp. 181-183.

LEVY NETO. F. e PARDINI L.C. (2018) **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**, 1ª Ed. Digital Blucher Ltda.

LIM, J. A. *et al.*, 2010, “Polymer semiconductor crystals”. **Materials Today**, v. 13, n. 5, pp.14–24.

LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S., 2001, “Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocompósitos”, **Polymer**. v.42, p.1621-1631.

LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S.; KRISHNAMOORTI, R., 2001, “Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocompósitos”, **Polymer**, v. 42, p. 9975-9985.

MADHUSUDAN REDDY, K.; MANORAMA, S. V.; RAMACHANDRA REDDY, A., 2002, **Mater. Chem. Phys**, v. 78, n. 239.

MANNODI-KANAKKITHODI, A.; TORIYAMA, M.Y.; SEN, F.G., *et al.*, 2020, “Machine-learned impurity level prediction for semiconductors: the example of Cd-based chalcogenides”, **npj Comput Mater**, v. 6, n. 39. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-0296-7>

MARCOS, H., 2012, “Poliamidas, Poliésteres e Termoplásticos Elastoméricos: uma Perspectiva Sustentável na Indústria Moderna”. **Polímeros**, v. 22, n.2, pp. 107–110.

Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010414282012000200003&script=sci_abstract&tlng=pt.

MARTINS, M. A., *et al.*, 2016, “Caracterização Microestrutural De Ligas Quasicristalinas AlcuFe (Mn = 0.5, 1, 3, 5)”. In **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Rio Grande do Norte, Nov.

MEDEIROS, E. S. *et al.*, 2012, “Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores”, Embrapa Instrumentação-Artigo em periódico indexado (ALICE), **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.2, pp. 62 – 77.

MEDEIROS E. S., PATERNO L. G. e MATTOSO L. H. C, 2006, “Sensing Applications of Conjugated Polymers”, **Encyclopedia of Sensors**, v.X.

MATTHEWS, F.L. e RAWLINGS, R.D. **Composite Materials Engineering and Science**, 1994.

MEENA, M. K.; SINHAMAHAPATRA, A.; KUMAR, A., 2019, “Superhydrophobic polymer composite coating on glass via spin coating technique”, **Colloid and Polymer Science**, v. 297, n. 11, pp. 1499-1505.

MELE, A. *et al.*, 2002, “Inductively coupled plasma mass spectrometric study of laser sputtering from the surface of an Al–Cu–Fe alloy and quasicrystal” **Applied surface science**, v. 186, n. 1-4, p.p. 322-328.

MELQUIADES M O; OLIVEIRA L S; SILVA R A. *et al.*, 2021. “Structural, thermal, vibrational, and optical characterization of Sn–S–Se dichalcogenide system synthesized by high-energy ball milling”, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Vol.157. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110203>.

MEINERT, M. e REISS, G., 2013, “Electronic structure and optical band gap determination of NiFe₂O₄”. **Journal of Physics Condensed Matter**, Vol. 26, pp. 2–5.

MILLOGO, M. *et al.*, 2018, “Combustion properties of titanium alloy powder in ALM processes: Ti6Al4V”, **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 56, pp. 254-261.

MIRAVETE A. , 2003, “ Revisão” **Materiales Compuestos**. v. 1.

NALBANT, A.; ERTEK, Ö.; OKUR, I., 2013, “Producing CuO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses”, **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, n. 6, pp. 368-374.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. do; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. dos., 2017, “A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X”. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, n. 4, v. 39. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0089>

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. (2016), **Compósitos estruturais: Ciência e Tecnologia**. [Digite o Local da Editora]: Editora Blucher, 2016. E-book. ISBN 9788521210795. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521210795/>. Acesso em: 27 set. 2022.

NGUYEN.N.T. (2012), **Fabrication Technologies**. Micromixers, 2 ed. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/12/551-14010.html>. Acesso em: 29 de dez. de 2020 .

NOHARA, L. B., *et al.*, 2007, "Optimization of the interface/interphase of carbon fiber/PPS thermoplastic composites using BTDA/DDS poly (amic acid)", **Polímeros**, n.17, pp.180-187. DOI [10.1590/S0104-14282007000300005](https://doi.org/10.1590/S0104-14282007000300005)

OLIVEIRA, *et al.*, 2015, “Avaliação da microdureza e da rugosidade de compósitos resinosos de uso direto e indireto”. **RFO**, v. 20, n. 1, pp. 28-33.

OLIVEIRA, *et al.*, 2011, “Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas”, **Polímeros**, vol. 21, nº 1, pp. 78-82.

OZKAN, C., *et al.*, 2014, “Short carbon fiber reinforced polycarbonate composites: Effects of different sizing materials”, **Composites Part B: Engineering**, v.62, pp. 230-235.

ÖZEN, B. *et al.*, 2020, “Engineering polymers with improved charge transport properties from bithiophene-containing polyamides”, **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 18, pp. 6281–6292.

PANDEY, A. *et al.*, 2021, “ Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques”, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 2, pp. 1341-1368.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia**, 1997, Hemus.

PIRAMIDAL, **Nylon 6 para aplicações de engenharia**.

Disponível em: <http://www.piramidal.com.br/blog/resinas-termoplasticas/nylon-6-para-aplicacoes-de-engenharia>. Acesso em: 22 de set. de 2020.

PIYALI MAITY; SHIV KUMAR; RAVI KUMAR, *et al.*, 2021. “Role of Cobalt Doping in CdS Quantum Dots for Potential Application in Thin Film Optoelectronic Devices”, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 3. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09358.

PolyBrasil, 2018, **Ficha técnica da poliamida 6**.

Disponível em : <https://www.polybrasil.com.br/wp-content/uploads/2018/08/datasheet-nylon60-roc.pdf>

Acesso em :14 de junho de 2022

PROCOBRE BRASIL (2018). **O cobre**.

Disponível em:<<http://www.abcobre.org.br/conteudos/o-cobre.html>>.

Acesso em 9 de set. de 2020.

RANE, H. S.; BAGGA, S. K. "An investigation and comparison of tensile strength in Fiber Sandwiched Wood Composite (FSWC) materials subjected to axial loading", **Materials Today: Proceedings**, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.214> .

REIF, F., 1965, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. McGraw– Hill: New York.

REZENDE, S. M., 2014, **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 3ª Ed, São Paulo, Editora Livraria da Física.

ROCHA-FILHO, R. C., 2000, Nobel 2000 – “Polímeros condutores: descoberta e aplicações”, **Química Nova na Escola**, v. 12, pp. 11–14.

SABAH, F. A. *et al.*, 2020, “Characterization of hybrid organic/inorganic semiconductor materials for potential light emitting applications”. **Optical Materials**, v. 107.

SAHU, N., PARIJA, B., e PANIGRAHI, S., 2009, ”Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review”, **Indian Journal of Physics**, v.83, n.4, pp. 493-502.

SANTOS, Z.I.G. D. **Tecnologia dos materiais não metálicos, classificação, estrutura, propriedades, processos de fabricação e aplicações**, 1ª Ed. Editora Saraiva, 2019. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536530826/>. Acesso em: 30 de agosto, 2021.

SAARIVIRTA, E. H, 2004, “Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 363, n. 1-2, pp. 154-178. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00445-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00445-6)

SAARIVIRTA, E. H. e TIAINEN., T., 2004, “Corrosion behaviour of Al-Cu-Fe alloys containing a quasicrystalline phase”, **Materials Chemistry and Physics**, pp 383-395.

SCHWAB, K., 2016. **The Fourth Industrial Revolution: what it means, how to respond**.

SHECHTMAN, D., 2014, "Foreword: Focus on complex metallic phases", **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 050302.

SHECHTMAN, D., *et al.*, 1984, "Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry", **Physical review letters**, v. 53, n. 20, pp. 1951.

SHEN, Y. *et al.*, 2010, "High performance CaCu₃Ti₄O₁₂/cyanate ester composites with excellent dielectric properties and thermal resistance". **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, pp. 1668–1676. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.08.002>.

SHOJAEIARANI, J. *et al.*, 2020, "Spin coating method improved the performance characteristics of films obtained from poly(lactic acid) and cellulose nanocrystals". **Sustainable Materials and Technologies**, v. 26, pp. e00212. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00212>.

SINHA RAY, S. e OKAMOTO, M., 2003, "Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing", **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, pp. 1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.

STADNIK, Z. M., 1998. **Physical properties of quasicrystals**. Springer Science & Business Media.

SUN, S. *et al.*, 2019, "Interfacial nanostructures and acidichromism behaviors in self-assembled terpyridine derivatives Langmuir-Blodgett films". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Vol. 564, n. October 2018, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.031>.

SUN H., GUO X., AND FACCHETTI A., 2020. "High-Performance n-Type Polymer Semiconductors: Applications, Recent Development, and Challenges", **Chem**, Vol. 6, n. 6, pp. 1310-1326. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.05.012>.

T.G. YASHAS GOWDA, M.R. SANJAY, K. SUBRAHMANYA BHAT, P. MADHU, P. SENTHAMARAIKANNAN & B. YOGESHA . “Polymer matrix-natural fiber composites: An overview”, **Cogent Engineering**, n° 5:1, pp. 1446667, 2018. DOI: 10.1080/23311916.2018.1446667

THOMAS, KURUVILLA JOSEPH, S. K. MALHOTRA, KOICHI GODA, M. S. SREEKALA., 2012, “Polymer Composites, Macro- and Microcomposites”. Wiley- VCH, v. 1, pp. 6-16.

UFLYAND, I. E. *et al.*, 2019, “Testing the mechanical and tribological properties of new metal-polymer nanocomposite materials based on linear low-density polyethylene and Al 65 Cu 22 Fe 13 quasicrystals”. **Polymer Testing**, v. 74, pp. 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.004>.

UTRACKI, L.A., 1995, “ History of commercial polymer alloys and blends (From a perspective of the patent literature)”, **Polymer engineering and science**, v. 35,n. 1, pp. 2-17.

VAN ZEGHBROECK, **Principles of Semiconductor Devices**. Disponível em <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/>, Acesso em 29 de março de 2022.

VASILJEVIĆ, J. *et al.*, 2020, “ Effect of different flame-retardant bridged dopo derivatives on properties of in situ produced fiber-forming polyamide 6”, **Polymers**, v. 12, n. 3, pp. 657

VENTURA, A.M.F.M., 2009, “Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas”. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n.º 3/4.

VERBEEK, C. J. R., 2003, “The influence of interfacial adhesion, particle size and size distribution on the predicted mechanical properties of particulate thermoplastic composites”, **Materials Letters**, v. 57, n. 13-14, pp. 1919-1924.

WORRELL., E.; PRICE., L.; NEELIS., M. *et al.*, 2007, “World best practice energy intensity values for selected industrial sectors, Environmental energy technologies Division”, **Berkeley**.

WRI BRASIL (2019), **Brasil é o sétimo maior emissor de CO2 do mundo. As emissões caíram ou aumentaram?**

Disponível em: <<https://wribrasil.org.br/pt/blog/2019/11/brasil-7-maior-emissor-de-co2-do-mundoemissoes-brasileiras-estao-caindo-ou-aumentando>>.

Acesso em 11 de Agos. de 2020.

WSTS (2014), **WSTS final semiconductor market figures**. Disponível em:<<https://www.wsts.org/content/download/3548/24110>>.

Acesso em: 26 de outubro de 2020.

WU, D. *et al.* “A percolation network model to predict the electrical property of flexible CNT/PDMS composite films fabricated by spin coating technique”. **Composites Part B: Engineering**, v. 174, n. May, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107034>.

XU T. *et al.*, 2021, “Polyamide composites with improved thermal conductivity for effective thermal management: The three-dimensional vertically aligned carbon network”,

Composites Part B: Engineering, V. 224.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109205>.

YACOBI, B. G., 2003, **Types of Semiconductors. In: Semiconductor Materials Microdevices**. Boston, Springer. https://doi.org/10.1007/0-306-47942-7_6

YAMAMOTO N. A. D. (2014). “**Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção**”. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná.

YANG, Z.; FAN, J.; LIU, Y.; NIE, J.; YANG, Z.; KANG, Y. “Strengthening and Weakening Effects of Particles on Strength and Ductility of SiC Particle Reinforced Al-Cu-Mg Alloys Matrix Composites”. **Materials**, v.14, pp.1219, 2021. Doi: <https://doi.org/10.3390/ma14051219>.

YUAN, C., ZHOU, Y., ZHU, Y. *et al.*, 2020. “Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage”, **Nat Commun**, v.11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17760-x>

YUAN, S. *et al.*, 2019, “Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications”. **Progress in Polymer Science**, v. 91, pp. 141-168.

ZARATE, R. P. L., 2022, **Estudo estrutural, morfológico, óptico e termoresistivo do sistema de PANI/PLA/Zno depositado por solution blow spraying para aplicação como sensor de temperatura**, Tese de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

ZHAO, X. Y. e ZHANG, B. Z., 2010, “The effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of the polymorphic structure of polyamide 6”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 3, pp. 1688–1694. [https://doi-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/10.1002/app.31190](https://doi.org.ez15.periodicos.capes.gov.br/10.1002/app.31190).

ZHANG, C. *et al.*, 2020, “Removal mechanism and surface quality of crystal semiconductor materials in scratching tests with Berkovich indenter”, **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 105, n. August, pp. 104746.

ZHOU, C. *et al.*, 2018, “Semiconductor/boron nitride composites: Synthesis, properties, and photocatalysis applications”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, n. June, pp. 6–18.

