



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICO, ÓPTICO E
TERMORESISTIVO DO SISTEMA DE PANi/PLA/ZnO DEPOSITADO POR
SOLUTION BLOW SPRAYING PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR DE
TEMPERATURA**

RAQUEL DE PAULA LLAMOCA ZÁRATE

Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

Coorientador: Prof. Dr Eliton Souto de Medeiros

JOÃO PESSOA – PB

Fevereiro de 2022

RAQUEL DE PAULA LLAMOCA ZÁRATE

**ESTUDO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICO, ÓPTICO E
TERMORESISTIVO DO SISTEMA DE PAni/PLA/ZnO DEPOSITADO POR
SOLUTION BLOW SPRAYING PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR DE
TEMPERATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

Coorientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

JOÃO PESSOA – PB

Fevereiro de 2022

Z36e Zarate, Raquel de Paula Llamoca.

Estudo estrutural, morfológico, óptico e termoresistivo do sistema de PANi/PLA/ZnO depositado por Solution Blow Spraying para aplicação como sensor de temperatura / Raquel de Paula Llamoca Zarate. - João Pessoa, 2022.

74 f. : il.

Orientação: Ramon Alves Torquato.

Coorientação: Eliton Souto de Medeiros.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

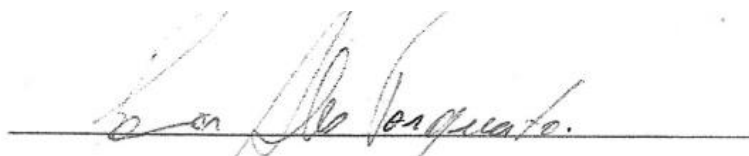
1. Engenharia de materiais. 2. Polianilina(PAni). 3. Óxido de zinco. 4. Políácido láctico (PLA). 5. Solution Blow Spraying(SBSp). 6. NTC(negative temperature coefficient). I. Torquato, Ramon Alves. II. Medeiros, Eliton Souto de. III. Título.

RAQUEL DE PAULA LLAMOCA ZÁRATE

**ESTUDO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICO, ÓPTICO E
TERMORESISTIVO DO SISTEMA DE PANi/PLA/ZnO DEPOSITADO POR
SOLUTION BLOW SPRAYING PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR DE
TEMPERATURA**

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Universidade Federal da Paraíba, em 28 de fevereiro de 2022.

Banca examinadora:



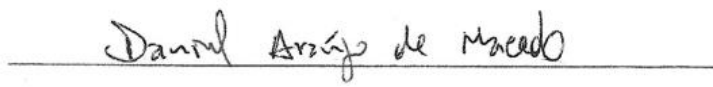
Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

Universidade Federal da Paraíba – Orientador



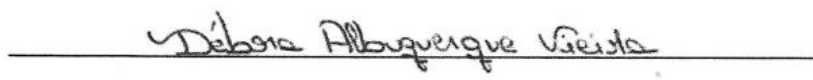
Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

Universidade Federal da Paraíba – Coorientador



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Universidade Federal da Paraíba – Examinador interno



Prof.ª Dra. Débora Albuquerque Vieira

Universidade Federal da Paraíba – Examinadora externa

“Estou entre aqueles que pensam que a ciência tem uma grande beleza”

Maria Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família pelo apoio desde sempre. Aos meus queridos amigos que estiveram presentes durante essa jornada. Ao meu orientador e meu coorientador pelos estímulos, conselhos, ensinamentos e críticas ao longo desse trajeto. Aos demais colegas do programa de pós graduação que se dispuseram a troca de conhecimento. E a CAPES e ao PPCEM pelo apoio financeiro que possibilitaram o desenvolver dessa pesquisa.

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Objetivos.....	16
1.1.1. Objetivos gerais	16
1.1.2. Objetivos específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Polímeros condutores	17
2.1.1. Mecanismos de condução em polímeros.....	21
2.1.2. Dopagem em polímeros	22
2.1.3. Polianilina.....	23
2.1.4. Aplicações	27
2.2. Poli (ácido láctico) (PLA).....	28
2.3. Semicondutores.....	29
2.3.1. Histórico	29
2.3.2. Mecanismo de condução	29
2.3.3. Óxido de Zinco	33
2.3.4. Sensores de temperatura.....	34
2.4. Solution Blow Spraying (SBSp)	36
3. METODOLOGIA.....	38
3.1. Síntese e caracterização dos materiais: Óxido de Zinco	38
3.2. Síntese e caracterização dos materiais: PANi.....	41
3.4.1. Difractometria de Raios X	45
3.4.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Vísivel	47
3.4.5. Análises termoresistivas.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1. Caracterizações dos materiais	49
4.1.1. Difractometria de Raios X	49
4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.2. Caracterizações dos filmes	52

4.2.1.	DRX	52
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.2.4.	Espectroscopia no UV-VIS	58
4.2.5.	Caracterizações elétricas	63
5.	CONCLUSÕES	67
6.	REFERÊNCIAS	68

RESUMO

Os avanços nas áreas de nanotecnologia geram interesse em produzir materiais que atendam a demandas como minimização de consumo, aumento do desempenho, minituarização, flexibilidade e sustentabilidade. Dentre os materiais alvo de estudos, o óxido de Zinco (ZnO) vem recebendo bastante atenção pois possui *gap* largo, alta mobilidade eletrônica, estabilidade térmica e elétrica, e facilidade e versatilidade de processamento. Porém os polímeros condutores também entraram na disputa com a finalidade de unir leveza, flexibilidade, transparência e também facilidade de processamento. Um dos principais polímeros condutores é a Polianilina (PAni) devido ao seu fácil processamento e estabilidade, formação de filmes finos e homogêneos, baixo custo e estabilidade química. Além da PAni, o Poli (Ácido Láctico), que é um polímero biodegradável, vem sendo utilizado unido a Polianilina para promover maior trabalhabilidade e resistência mecânica a esse material. Baseado nisso, o presente trabalho tem como objetivo obter filmes de PAni/PLA/ZnO, nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% wt. de ZnO, através da técnica de *Solution Blow Spraying*(SBSp), a fim de avaliar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e termoresistivas para aplicação como sensor de temperatura. Os resultados comprovaram obtenção de filmes de PAni/PLA/ZnO nas composições propostas pelo método de SBSp., que produziu filmes com fases cristalinas correspondentes ao ZnO e PAni. A análise morfológica mostrou aspecto granular para a PAni e porosidade, correspondente a presença da cerâmica ZnO. As temperaturas de decomposição estiveram na faixa de 200 a 400°C, de acordo com as termogravimetrias, mostrando que abaixo desse regime os filmes podem apresentar suas propriedades termoresistivas sem se decompor com a temperatura. O UV-VIS possibilitou identificar e medir o *gap*, na faixa de 2,32 a 3,92 eV, confirmando valores de um semiconductor, e que a presença de ZnO e de PLA não afetaram essa propriedade. Por último, os testes termoresistivos revelaram característica de um NTC (*Negative Temperature Coefficient*), comprovando que os filmes de PAni/PLA/ZnO obtidos neste trabalho pelo método de SBSp possuem propriedades de um termoresistor, logo, são promissores para aplicação como sensor de temperatura a baixas temperaturas.

Palavras-chave: Polianilina(PAni); óxido de Zinco; Políácido láctico (PLA); *Solution Blow Spraying* (SBSp); Sensor de temperatura; NTC (*Negative Temperature Coefficient*).

ABSTRACT

Advances in nanotechnology areas generate interest in producing materials that combine demands such as minimizing consumption, increasing performance, miniaturization, flexibility and sustainability. Among the target materials of studies, zinc oxide (ZnO) has been receiving a lot of attention, as it has a wide gap, high electronic mobility, thermal and electrical stability, and ease and versatility of processing. However, conductive polymers also entered the dispute in order to unite lightness, flexibility, transparency and also ease of processing. One of the main conductive polymers is Polyaniline (PAni) due to its easy processing and stability, formation of thin and homogeneous films, low cost and chemical stability. In addition to PAni, Poly (Lactic Acid), which is a biodegradable polymer, has been used together with Polyaniline to promote greater workability and mechanical resistance to this material. Based on this, the present work aims to obtain PAni/PLA/ZnO films at concentrations of 10, 20, 30, 40, 50 and 60% wt. of ZnO, through the technique of Solution Blow Spraying (SBSp), in order to evaluate its structural, morphological, optical and thermoresistive properties for application as a temperature sensor. The results confirmed obtaining PAni/PLA/ZnO films in the compositions proposed by the SBSp. method, which produced films with crystalline phases corresponding to ZnO and PAni. The morphological analysis showed a granular aspect for PAni and porosity, corresponding to the presence of ZnO ceramic. The decomposition temperatures were in the range of 200 to 400°C, according to thermogravimetry, showing that below this regime the films can present their thermoresistive properties without decomposing with temperature. The UV-VIS made it possible to identify and measure the gap, in the range of 2.32 to 3.92 eV, confirming values of a semiconductor, and that the presence of ZnO and PLA did not affect this property. Finally, the thermoresistive tests revealed a characteristic of a NTC (Negative Temperature Coefficient), proving that the PAni/PLA/ZnO films obtained in this work by the SBSp method have properties of a thermoresistor, therefore, they are promising for application as a temperature sensor at low temperatures.

Keywords: Polyaniline(PAni); Zinc oxide; Polylactic acid (PLA); Solution Blow Spraying (SBSp); Temperature sensor; NTC (*Negative Temperature Coefficient*).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mercado Mundial de Semicondutores 1987-2021(em US\$ Bi).	12
Figura 2. Exemplos de polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) politiofeno, (c) poli(p-fenileno vinileno).	18
Figura 3. Hibridização sp^2 do carbono. (a)Orbital s no estado excitado; (b)Orbitais p no estado excitado; (c) orbitais híbridos sp^2 e orbital pz remanescente.....	19
Figura 4. Diagrama de energia de orbitais moleculares de uma ligação dupla entre dois carbonos.	20
Figura 5. Esquema da estrutura de banda do polipirrol dopado com pôlarons e bipôlarons.	22
Figura 6.Estrutura da polianilina.	24
Figura 7.”Estados de oxidação da polianilina, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero”.....	25
Figura 8.Mecanismo de dopagem da polianilina (EB)	26
Figura 9.Estrutura química do a) L-ácido láctico e b) D-ácido láctico.....	28
Figura 10.Formação de uma banda eletrônica a partir do alinhamento de N átomos.....	30
Figura 11.Estrutura de bandas típicas para: (a) Condutores; (b) Semicondutores; (c) Isolantes.....	30
Figura 12.Alteração do Gap em um semicondutor tipo n.	32
Figura 13. Alteração do Gap em um semicondutor tipo p.	32
Figura 14. Estrutura do Óxido de Zinco tipo Wurtzita	33
Figura 15. Técnica de Solution Blow Spinning (SBS)	36
Figura 16. Ordem das etapas realizadas para obtenção dos filmes de PAni/PLA/ZnO..	38
Figura 17. Sistema de Solution Blow Sprayind montado para deposição do filme de PAni/PLA/ZnO.	44
Figura 18.Exemplar de (a) substrato de placa de fenolite cobreado antes da deposição; (b) substrato de placa de fenolite cobreado com contato aberto e em (c) filme de PAni/PLA/10%ZnO depositado sobre o substrato.	45
Figura 19.Exemplar de uma amostra de PAni/PLA/10%ZnO depositado sobre o substrato.	45
Figura 20.Experimento montado para análise termoresistiva.	49
Figura 21. Difratoograma de Raios X do Óxido de Zinco.....	50

Figura 22. Espectro FTIR de PAni – PTSA.	51
Figura 23. Difratoograma da amostra PAni/PLA.	53
Figura 24. Difratoogramas dos filmes PAni/PLA/ZnO com (a)10%,(b)20%,(c)30%,(d)40%,(e)50% e(f)60% de ZnO.	54
Figura 25. Micrografia das amostras de PAni/PLA. (a) 0% de ZnO, (b) 10% de ZnO, (c) 20% de ZnO, (d) 30% de ZnO, (e) 40% de ZnO, (f) 50% de ZnO e (g) 60% de ZnO... ..	56
Figura 26. Análise termogravimétrica das amostras de PAni/PLA/ZnO, com (a) 0%, (b)10%, (c)20%, (d)30%, (e)40%, (f)50% e (g)60% de ZnO	58
Figura 27. (a) Espectro UV-VIS da amostra PAni/PLA; (b) Band gap da amostra de PAni/PLA	59
Figura 28. Band gap da amostra de PAni/PLA/10%ZnO	60
Figura 29. Band gap da amostra de PAni/PLA/20%ZnO.	60
Figura 30. Band gap da amostra de PAni/PLA/30%ZnO.	61
Figura 31. Band gap da amostra de PAni/PLA/40%ZnO.	61
Figura 32. Band gap da amostra de PAni/PLA/50%ZnO.	62
Figura 33. Band gap da amostra de PAni/PLA/60%ZnO.	62
Figura 34. Gráficos de Resistência x Temperatura com curvas experimentais e teóricas, das amostras com (a) 0% de ZnO, (b) 10% de ZnO, (c) 20% de ZnO, (d) 30% de ZnO, (e) 40% de ZnO, (f) 50% de ZnO ,(g) 60% de ZnO e (h) curvas de Resistência x Temperatura experimentais de todas as amostras.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes usados na síntese de reação de combustão	40
Tabela 2. Reagentes usados na síntese química e dopagem da PANi	42
Tabela 3. Parâmetros de refinamento da amostra	50
Tabela 4. Análise de FTIR da amostra de PANi – PTSA	52
Tabela 5. Valores de <i>band gap</i> das amostras	63
Tabela 6. Valores dos coeficientes para calcula da curva teórica de resistência	66

1. INTRODUÇÃO

A atual tecnologia de semicondutores, na qual se baseia toda a eletrônica moderna, tem evoluído para a otimização de seus recursos, ou seja, a otimização dos dispositivos integrados através da incorporação de materiais e conseqüente aumento de propriedades. A área de ciência e engenharia de materiais, então, vem trabalhando em sintonia com engenheiros de outros ramos para desenvolver materiais que atendam as necessidades do consumidor, limite os gastos do produtor e restrinja os impactos ao meio ambiente.

Desde o ano de 1947, quando foi publicado o primeiro trabalho sobre termistores pelo laboratório Phillips (VERWEY, et al., 1947), a indústria de semicondutores cresceu em ritmo intenso, hoje em dia com faturamento mundial de mais de 488 bilhões de dólares (Figura 1) (ALSOP, 2022). O Silício (Si), o Germânio (Ge), e o Arsenato de Gálio (GaAs) são os principais materiais utilizados na indústria de semicondutores no geral, porém o aumento da demanda por baixo custo e alta performance em dispositivos optoeletrônicos motivaram as pesquisas por novos materiais a fim de substituir os já existentes ou uni-los na intenção de melhorar suas propriedades.

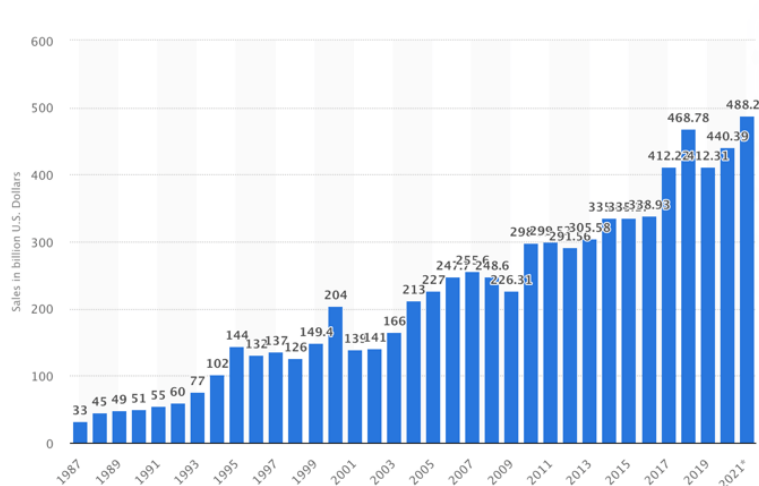


Figura 1. Mercado Mundial de Semicondutores 1987-2021(em US\$ Bi).

Fonte: Extraído da publicação Semiconductor industry sales worldwide 1987-2021 Report (ALSOP, 2022).

Os termistores citados acima são semicondutores sensíveis a temperatura, ou seja, apresentam uma variação de resistência elétrica com a modificação da temperatura. Dessa forma, podem ser utilizados como sensores de temperatura. Os principais materiais usados nessa aplicação são cerâmicas, principalmente óxidos de metais de transição, como por exemplo, óxidos de Manganês e de Níquel, óxidos de Manganês e de Cobalto, de Níquel e de Cobalto, de Cobalto e de Ferro, entre outros (FERREIRA, et al., 2007).

Outros exemplos de óxidos semicondutores que, não só vem sendo investigados em pesquisas científicas, como também alguns que já estão na indústria: o dióxido de Titânio (TiO_2) em células para fotocatalise e células solares (SILVA, et al., 2010); telureto de Cádmio (CdTe) em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos (SILVA, et al., 2010); fosfeto de Índio (InP) em células solares, fotodetectores e LEDs (KAMIMURA, 2016); dióxido de Estanho (SnO_2), sulfeto de Cádmio (CdS) e seleneto de Cádmio (CdSe) em células fotovoltaicas (MACHADO, et al., 2015).

As propriedades intrínsecas do óxido de Zinco (ZnO), tais como não toxicidade, *gap* largo e direto (3,30 eV), excelente estabilidade química e térmica e elevada energia de excitação (60 meV), tornam o ZnO largamente utilizado em aplicações ópticas, LEDs, sensores elétricos, sensores de gás, catalisadores e células solares (LICURGO, 2018).

Além dos óxidos semicondutores, outra classe de materiais que está sendo imensamente estudada para aplicações na indústria optoeletrônica é a classe de polímeros condutores. Desde a década de 70, quando foi descoberta as características de condução de carga elétrica em polímeros, esses materiais vem sendo estudados para implementação e/ou substituição de materiais metálicos em dispositivos eletrônicos. A partir de então, foram desenvolvidos uma gama de sensores, telas orgânicas, células solares, eletrocromicos, etc (FERNANDES, 2020).

Dentre os principais polímeros semicondutores, a polianilina (PAni) foi o primeiro a ser utilizado comercialmente. Durante o século XIX, a polianilina foi empregada exclusivamente como pigmento, com nome comercial de negro de anilina, e já no começo do século XX foi relatada como a mistura das unidades das espécies oxidadas e reduzidas. Apesar das suas propriedades condutoras só terem sido descobertas na década de 1980, seu fácil processamento e estabilidade (BASTOS,

2005), formação de filmes finos e homogêneos, baixo custo, estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem (MATTOSO, 1996), fez a PANi ser alvo de diversos trabalhos ao longo do tempo (FERNANDES, 2020).

Para além dos polímeros sintéticos, polímeros biodegradáveis tem atraído a atenção de pesquisadores por ser uma das alternativas para reduzir problemas ambientais, pois os primeiros são materiais de rápida descartabilidade, baixas taxas de degradação, e cujo acúmulo gera grandes volumes, reduzindo a vida útil de aterros sanitários e também prejudicando sistemas de drenagem pluvial. Logo, a modificação de certos sistemas com a inclusão de polímeros biodegradáveis ajuda a reduzir o impacto ao meio ambiente (Parize, 2016).

O Poli(ácido láctico) (PLA) é indiscutivelmente o poliéster biodegradável mais frequentemente usado, uma vez que é facilmente disponível, tem resistência relativamente boa, é biocompatível e biodegradável (YAN, et al., 2018). Além disso, serve como uma matriz ideal para preparar materiais condutores elétricos para eletrodos, blindagem eletromagnética e sensores biológicos (WANG, et al., 2019).

Tem se tornando uma prática comum misturar PANi com outros polímeros para processá-la na forma desejada, por exemplo nanofibras preparadas a partir de misturas de PANi vem sendo utilizadas em sensores (HUANG, 2002), membranas separadora de gás (GUPTA, et al., 2006), *scaffold* eletroativos (JEONG, et al., 2008), sistema de liberação de fármacos (HUANG, et al., 2003), etc. O PLA é um dos polímeros que podem melhorar a solubilidade (dispersão) de PANi em solventes, além de suas propriedades mecânicas, que possibilitam a resistência mecânica adequada durante o processamento de filmes de PANi (ASHARAF, et al., 2020).

A mistura PANi/PLA/ZnO pode ser produzida na forma de filme, os quais desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. Filme fino pode ser definido como a matéria condensada distribuída em uma geometria planar, cuja espessura, em geral, é muito menor que as outras dimensões. Quanto à espessura, os filmes finos podem ser classificados em nanométricos (0,1 – 100 nm), micrométricos (0,1 – 100 µm) e milimétricos (0,1 – 100 mm) (GALEMBECK, 1998). Existem algumas técnicas de deposição de filme fino, como automontagem, *spin coating*, *spray deposition*, *solution blow spraying* (SBSp). Esta última é uma adaptação da técnica de *solution blow spinning* (SBS), desenvolvida por MEDEIROS et al (2009), que foi

desenvolvida com o objetivo de produzir fibras poliméricas sem a necessidade de se utilizar fontes de alta tensão, tornando virtualmente possível utilizar qualquer superfície como coletora, somado ao fato de poder utilizar uma gama maior de solventes (Parize, 2016).

Baseado nisso, este trabalho procurou unir as propriedades semicondutoras dos materiais acima descritos, o ZnO pelas suas propriedades elétricas já consolidadas no mercado e pesquisa, a PANi unida ao PLA como material semicondutor orgânico de propriedades promissoras em sistemas de sensores elétricos a fim de se obter mais leveza e flexibilidade em dispositivos, por exemplo na sua forma de filmes obtidos pela técnica de Solution Blow Spraying (SBSp) a qual vem se tornando cada vez mais utilizada por seu excelente desempenho em produzir filmes.

Visto isso, o trabalho teve como objetivo obter filmes dos sistemas de PANi/PLA/ZnO variando a concentração de ZnO de 10, 20, 30, 40, 50 e 60%wt. depositados via *solution blow spraying* (SBSp), e analisar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e termoresistivas para aplicação como sensor de temperatura.

1.1.Objetivos

1.1.1. Objetivos gerais

Produzir filmes de PAni/PLA/ZnO, variando as concentrações de ZnO de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% wt. via *Solution Blow Spraying* (SBSp), que é uma variação da técnica de fabricação de nanofibras chamada *Solution Blow Spinning* (SBS), e avaliar suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e termoresistivas para aplicação como sensor de temperatura.

1.1.2. Objetivos específicos

- Obter o Óxido de Zinco pelo método de reação por combustão;
- Sintetizar e dopar a Polianilina via síntese química a fim de se obter Polianilina na forma sal esmeraldina, sua forma condutora;
- Realizar caracterizações microestruturais dos materiais obtidos;
- Produzir filmes finos de PAni/PLA/ZnO sobre o substrato escolhido (placa de fenolite cobreada) pela técnica de *SBSp*, variando a concentração de óxido de Zinco com valores de 10,20,30, 40, 50 e 60%;wt.
- Realizar caracterizações microestruturais, morfológicas, ópticas e termoresistivas nos filmes produzidos;
- Comparar as propriedades dos filmes semicondutores gerados, e avaliar sua possível aplicação como sensor de temperatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros condutores

Os polímeros vêm sendo utilizados em uma gama de aplicações devido a sua versatilidade de propriedades como estabilidade mecânica, baixo peso, flexibilidade e fácil processabilidade. Muitos termoplásticos na forma de fibras e filmes podem ser sintetizados e empregados nas mais diversas funções, como por exemplo: revestimentos, garrafas, sacolas, calçados, adesivos, isopores, espumas, etc. (CALLISTER, 2013). Além disso, aplicações na área da eletrônica também são possíveis, o que contrasta com a definição clássica de polímeros como materiais isolantes. Foi na década de 1970 que o conceito de materiais poliméricos restritos a isolantes elétricos mudou. SHIRAKAWA et al (1974), no Japão, adaptando o método de síntese Ziegler e Natta, sintetizou filmes de Poliacetileno, o qual exibiu um brilho metálico e condutividade relativamente baixa, em torno de 10^{-8} – 10^{-7} S/cm para o cis-poliacetileno, e 10^{-3} – 10^{-2} S/cm para o trans-poliacetileno. Simultaneamente, A. J. Heeger e A. G. MacDiarmid (MIKULSKI, et al., 1975) estavam estudando um polímero inorgânico, o Poli (nitreto de enxofre) – SN_x , que exibia valores de condutividade de 10–1730 S/cm à temperatura ambiente e se comportava como supercondutor a temperaturas muito baixas ($\approx 0,26\text{K}$).

Mas somente em 1977, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger reuniram seus conhecimentos e apresentaram a possibilidade de condutividade elétrica em polímeros, modificando o Poli (trans-acetileno) com Iodo (MACDIARMID, et al., 1977). O novo filme produzido teve sua condutividade aumentada para 10^3 S/cm, que foi atribuída a presença de portadores de carga formados durante a oxidação das ligações químicas conjugadas da estrutura do polímero. Esse trabalho, que foi publicado no mesmo ano, foi considerado o marco inicial dos polímeros condutores, mas somente nos anos 2000, o Prêmio Nobel de Química foi dado aos Drs. Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa (MATTOSO, 1996). Ou seja, graças a essa descoberta foi possível aumentar o leque de aplicações dos materiais poliméricos, antes restritos a isolantes elétricos, hoje utilizados na área de tecnologia como sensores, transistores, diodos emissores de luz (LEDs), fotodiodos e células solares.

Feito esse breve histórico acerca dos polímeros, pode-se introduzir os polímeros condutores ou polímeros conjugados, que nada mais são do que polímeros cuja cadeia exibe alternância entre ligações simples e duplas, como se pode observar na Figura 2, em que (a) mostra o primeiro polímero condutor descoberto, o Poliacetileno.

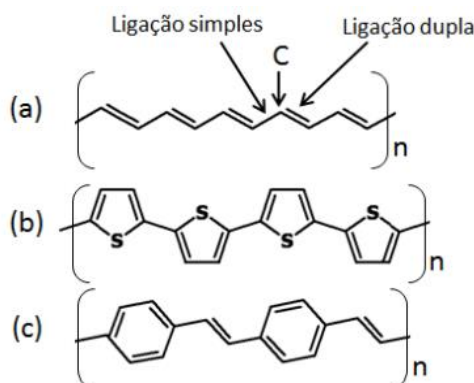


Figura 2. Exemplos de polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) politiofeno, (c) poli(p-fenileno vinileno).

Fonte: (YAMAMOTO, 2014)

A presença de ligações duplas alternadas, ou conjugadas, forma uma superposição de orbitais eletrônicos, deixando os elétrons menos localizados, passíveis de condução, ao contrário da ligação simples, que é uma ligação mais forte, contendo elétrons mais localizados entre os átomos de carbonos. (MATTOSO, 1996)

Essa superposição de orbitais, por sua vez, acontece devido à hibridização do carbono. No estado fundamental, a configuração eletrônica do carbono, seria $1s^2 2s^2 2p^2$, em que a última camada, a camada de valência, é composta por quatro elétrons, dois na camada 2s e dois na camada 2p. Porém, no estado excitado, de maior energia, o átomo de carbono encontra-se com os quatro elétrons de valência desemparelhados. Para diminuir a energia total do sistema os orbitais da última camada tendem a hibridizar, ou seja, se reorganizam de forma que o orbital 2s se sobreponha ao orbital 2p, podendo levar a três diferentes estados de hibridização: sp^3 , quando o orbital “s” hibridiza com os três orbitais “p” (p_x , p_y e p_z); sp^2 , quando o orbital “s” hibridiza com dois dos orbitais “p”; ou sp , quando o orbital “s” hibridiza com somente um dos orbitais “p”. O estado

mais comum é o sp^3 , em que todos os quatro elétrons de valência participam de ligações covalentes simples, chamada também de ligação sigma (σ) (MATTOSO, 1996).

Nos polímeros conjugados, a hibridização é a sp^2 , em que existem três orbitais híbridos sp^2 e um orbital remanescente “ p_z ”, como observado na Figura 3. Ou seja, três elétrons fazem ligação simples, e um elétron faz ligação dupla (π). (MATTOSO, 1996)

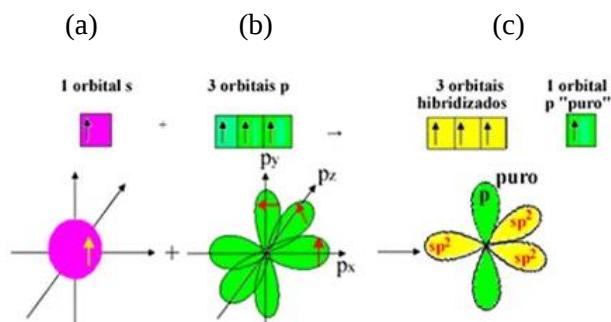


Figura 3. Hibridização sp^2 do carbono. (a)Orbital s no estado excitado; (b)Orbitais p no estado excitado; (c) orbitais híbridos sp^2 e orbital p_z remanescente.

Fonte: (FOGAÇA) ¹

¹ Disponível em: <<https://www.preparaenem.com/quimica/hibridizacao-sp2.htm>> Acesso em 15 de abril em 2021.

A superposição construtiva das funções de ondas dos orbitais produz um orbital molecular ligante, enquanto que a superposição destrutiva produz um orbital anti-ligante (*) (YAMAMOTO, 2014). A Figura 4 abaixo apresenta um diagrama de energia de orbitais moleculares de uma ligação dupla entre dois carbonos. Os orbitais anti-ligantes são representados pelo (*) na Figura 4 e encontram-se desocupados. A ligação sigma apresenta forte sobreposição, o que gera um grande deslocamento de energia entre seus orbitais ligantes (σ) e anti-ligante (σ^*). Já a ligação π , possui menor sobreposição de orbitais, pois se encontra em um plano perpendicular ao plano formado pela ligação σ , o que resulta num deslocamento de energia menor entre os orbitais ligante (π) e anti-ligante (π^*). A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos, semelhantes a uma estrutura de bandas (BECHER, 1977) (MATTOSO, 1996).

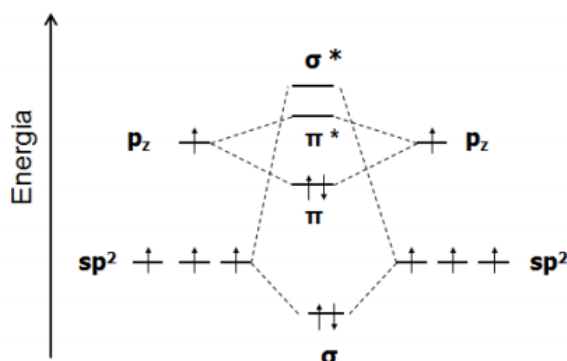


Figura 4. Diagrama de energia de orbitais moleculares de uma ligação dupla entre dois carbonos.

Fonte: (BECHER, 1977)

O orbital molecular ocupado de mais alta energia, (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) está relacionado ao estado π ligante, enquanto que o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) está relacionado ao estado anti-ligante π^* , onde a diferença de energias entre LUMO e HOMO é a energia de banda proibida, o *gap* do material, análogo aos semicondutores inorgânicos (YAMAMOTO, 2014).

Dito isso, para um polímero tornar-se condutor ele precisa, primeira e necessariamente ser um polímero conjugado, porém não somente isso. Para que exista condução, elétrons devem ser removidos ou adicionados à cadeia, de forma a gerar portadores de carga (elétrons, buracos). Se um elétron é removido, outro se desloca para a vacância deixada, criando uma nova vacância que será ocupada pelo elétron mais próximo, e assim sucessivamente; dessa forma, o movimento de elétrons e/ou buracos por toda a cadeia polimérica dará origem à condução elétrica nos polímeros conjugados. A remoção ou adição de elétrons ao material se dá no processo de dopagem, novamente análogo aos semicondutores inorgânicos. (MEDEIROS, et al., 2006)

2.1.1. Mecanismos de condução em polímeros

O processo de dopagem da cadeia polimérica consiste primeiro em introduzir um material que provocará reações reversíveis de oxidação e/ou redução das ligações π , por conseguinte, formarão cargas deslocalizadas, podendo ser negativas ou positivas, que são balanceadas pela inserção de contra-íons (cátions ou ânions), esses sim chamados de dopantes (Medeiros, et al., 2012).

Existem algumas teorias para explicar o mecanismo de condução nos polímeros a partir da dopagem. Por exemplo, segundo a teoria de bandas, durante a dopagem os elétrons introduzidos seriam transportados da banda de valência (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) para a banda de condução (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) como dito no item acima. Porém, esse modelo não explicava bem a condução em polímeros de cadeia aromática, como é o caso da polianilina, polipirrol, politiofeno e poli(p-fenileno) (YAMAMOTO, 2014).

Observou-se que não somente o movimento de elétrons desemparelhados era responsável pela condutividade, como também o movimento de portadores de carga de spin nulo, chamados de sólitons. Os sólitons são ondas solitárias formadas durante o processo de síntese do polímero ou durante a dopagem. Ou seja, defeitos ou radicais que foram gerados durante reações de oxidação e/ou redução. Portanto, introduziu-se o conceito de transporte de cargas via defeitos estruturais na cadeia polimérica (Medeiros, et al., 2012).

Ainda assim, somente essa teoria de transporte de sólitons não explicava totalmente a condutividade em outros polímeros. O próximo conceito a ser apresentado será o de pólaron, esse sim consolidando a teoria de transporte de cargas em polímeros.

Considerando que um portador de carga em uma molécula pode causar deformações à mesma, um elétron ou um buraco distorce a rede molecular e, portanto, pode ser chamado de pólaron negativo ou positivo, respectivamente (YAMAMOTO, 2014). Exemplo: A remoção de um elétron da cadeia do polipirrol forma um pólaron, sendo esse definido como um radical de spin $\frac{1}{2}$, que está associado a uma distorção da cadeia, da forma aromática para a forma quinônica. É associado também a dois estados eletrônicos discretos, posicionados em torno do nível de energia de Fermi intrínseco do polímero não dopado (EF_i) e com o estado de menor energia sendo ocupado por um elétron. Quando a dopagem for muito alta, esses estados alargam-se para formar bandas

com a parte mais baixa da banda (menor estado energético) apenas semipreenchida. (Medeiros, et al., 2012)

Caso haja a remoção de um segundo elétron, origina-se um bipólaron, definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção na rede. Os bipôlarons também formam duas bandas, mas as duas são vazias resultando num nível de energia de Fermi próximo do máximo (estado de maior energia) da banda de valência como mostrado na Figura 5.

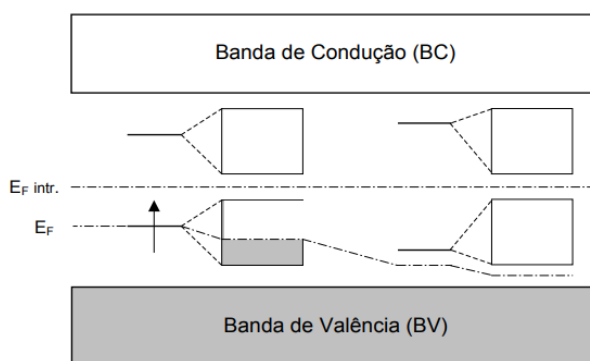


Figura 5. Esquema da estrutura de banda do polipirrol dopado com pôlarons e bipôlarons.

Fonte: (Medeiros, et al., 2012).

2.1.2. Dopagem em polímeros

Foi usado até o momento o termo dopagem ao se referir a modificação da cadeia polimérica por um agente externo, de forma similar a dopagem dos semicondutores inorgânicos, mas as semelhanças param por aí. Ao se dopar um polímero, não há substituição dos átomos da cadeia por átomos do dopante; além disso, a proporção do dopante para o material orgânico é na ordem de $10^2 - 10^{-1}$ (mol/mol de monômeros) comparada com $10^{-5} - 10^{-8}$, no caso de semicondutores inorgânicos (Medeiros, et al., 2012). Na dopagem, ocorrerão reações químicas de oxido-redução, onde o dopante, chamado aqui de contra-íon, permanece na matriz polimérica e tem o objetivo de adicionar ou remover elétrons (SHIRAKAWA, et al., 1974). A remoção de um elétron

da banda de valência (HOMO) não gera uma vacância totalmente deslocalizada, como acontece na teoria de bandas. Para que se gerem cargas deslocalizadas é necessário que um elétron seja removido localmente de um átomo de carbono, onde então se formará um cátion-radical, ou pólon. O pólon, inicialmente, estará parcialmente localizado por conta da força de atração coulômbica, em relação ao seu contra-íon. Devido a essa atração coulômbica, os contra-íons têm baixa mobilidade, dessa forma uma alta concentração de contra-íons é necessária para que um pólon possa se mover no campo próximo aos contra-íons (MACDIARMID, 2001). Este comportamento explica porque um nível de dopagem maior é necessário para polímeros condutores, quando comparada com os semicondutores inorgânicos.

Desse modo, é somente através do processo de dopagem que um polímero conjugado, isolante ou semicondutor, com uma condutividade pequena, na ordem de 10^{-10} a 10^{-5} S/cm, é convertido em um condutor com condutividade entre $1-10^4$ S/cm. A dopagem controlada de uma quantidade conhecida, normalmente baixa ($\leq 10\%$) e não estequiométrica de dopante resulta numa mudança drástica nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas do material polimérico (Medeiros, et al., 2012).

2.1.3. Polianilina

A polianilina é o resultado da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido, e foi relatada pela primeira vez na literatura científica em 1862 por H. Letherby, como negro de anilina. A partir dessa data iniciaram-se estudos sobre esse material. Em 1910, Green e Woodhead publicaram um estudo sobre a polimerização da anilina utilizando ácidos minerais e diversos oxidantes, como persulfatos, dicromatos e cloratos. Nas décadas de 1950 a 1970, foram publicados poucos artigos descrevendo o efeito de ácidos nas propriedades eletroquímicas e na condutividade da polianilina na forma esmeraldina. Mas somente na década de 1980 as propriedades condutoras da polianilina foram reconhecidas. Desde então, houve um aumento no número de artigos publicados. Os avanços foram tais que a polianilina foi o primeiro polímero condutor a ter aplicações comerciais. Os principais motivos que tornam esse polímero de interesse para a pesquisa e desenvolvimento científico e tecnológico são suas propriedades de

condução, baixo custo, facilidade de síntese e processamento, e estabilidade química das formas condutoras (TARTUCI, 2018).

A estrutura da polianilina (PAni), que está representada na Figura 6, possui unidades alternadas pelas formas reduzida (y) e oxidada (1-y).

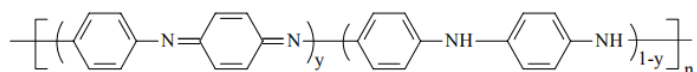


Figura 6.Estrutura da polianilina.

Fonte: (TARTUCI, 2018).

Esses estados de oxidação vão desde a forma completamente reduzida (y=1) ou leucoesmeraldina (LEB), passando pelas formas parcialmente oxidada (y=0,75) ou protoesmeraldina (PEB), semi oxidada (y=0,50) ou esmeraldina (EB), parcialmente reduzida (y=0,25) ou nigranilina (NB) até a forma completamente oxidada (y=0) ou pernigranilina (PNB) (Medeiros, et al., 2012). A Figura 7 exhibe todos esses os estados de oxidação da polianilina.

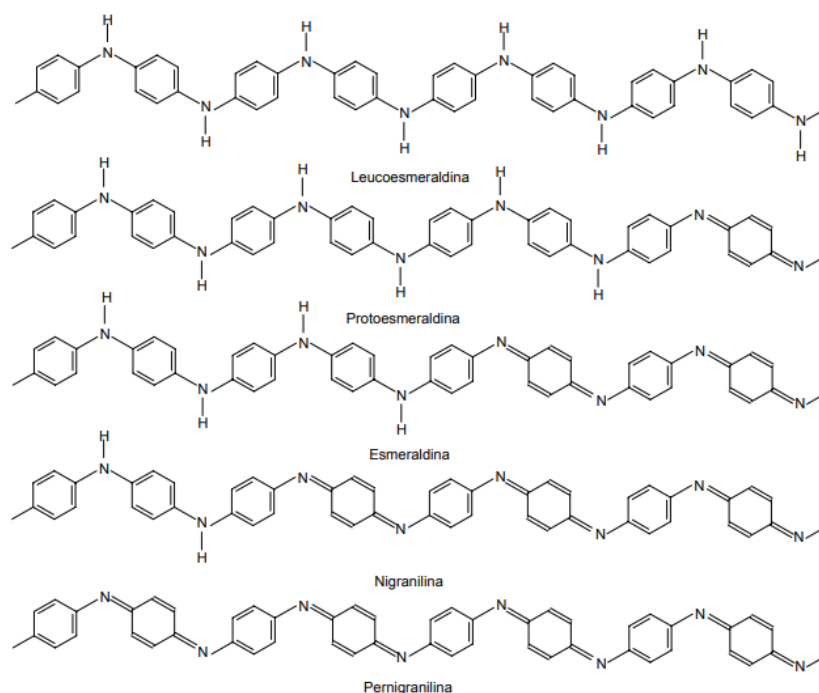


Figura 7. "Estados de oxidação da polianilina, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero"

Fonte: (Medeiros, et al., 2012)

O estado completamente oxidado da polianilina não é condutor. Na verdade, a polianilina converte-se condutora quando estados moderadamente oxidados (em particular a base esmeraldina) são protonados e portadores de carga são gerados.

A dopagem de polímeros condutores, até pouco tempo atrás, envolvia somente a oxidação e/ou redução das ligações π da cadeia polimérica, respectivamente decrescendo ou aumentando o número de elétrons associados ao polímero durante o processo de dopagem. A forma base esmeraldina (EB), $y=0,5$ é o primeiro exemplo bem sucedido de dopagem de um polímero orgânico que atingiu alta condutividade por meio de protonação, sob o qual o número de elétrons permanece inalterado. Este processo está diretamente relacionado ao seu comportamento ácido-base. No estado não dopado, os pares de elétrons anti-ligantes do átomo de nitrogênio, associados à hibridização sp^3 , classificam a polianilina como base de Brönsted-Lewis, sendo então denominada de base esmeraldina (EB) quando $y=0,5$. Desse modo, quando a Pani (EB) encontra-se na presença de um ácido de Brönsted (espécie doadora de prótons, daí o nome protonação), passa a ser encontrada na forma de um sal de esmeraldina (ES) possuindo condutividade

de várias ordens de grandeza maior do que encontrada na forma EB. O ácido frequentemente utilizado é o HCl, por possuir um alto grau de dissociação em meio aquoso(ácido forte) (MATTOSO, 1996)(Medeiros, et al., 2012).

A condutividade da polianilina depende de diversos fatores como temperatura, grau de cristalinidade, massa molar, umidade, espécies e/ou contra-íons dopantes, nível de dopagem, configurações das cadeias, grupos funcionais das espécies substituintes (nos derivados) etc. Em geral, a condutividade aumenta com o aumento na temperatura, massa molar, umidade, nível de dopagem e graus de cristalinidade e de estiramento. Um aumento no estiramento pode aumentar a condutividade da polianilina a valores altos, por exemplo, $\sigma=6 \times 10^3$ S/cm para $\varepsilon=600$ % (MATTOSO, 1996).

A polianilina no estado dopado é formada por cátions radicais de poli (semi-quinona) ou 1:1 benzeno-quinóide que originam uma banda de condução polarônica no meio da banda de energia proibida, essa banda polarônica é responsável pela alta condutividade da polianilina (MATTOSO, 1996).

A Figura 8 mostra o mecanismo de dopagem da polianilina na forma base esmeraldina (EB). Como podemos ver, inicialmente a protonação do polímero no estado esmeraldina, gerando uma carga positiva(ou pólaron) que é acomodado nos átomos de nitrogênio (WALLACE, et al., 1997).

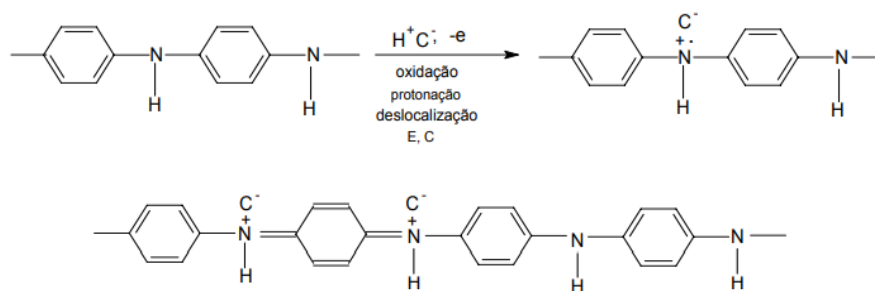


Figura 8. Mecanismo de dopagem da polianilina (EB)

Fonte: (WALLACE, et al., 1997)

2.1.4. Aplicações

Os polímeros condutores podem ser explorados em diferentes funções, principalmente como sensores, pois são altamente sensíveis a pequenas mudanças no ambiente, como polaridade, acidez, umidade, temperatura e etc, que levam a alterações na sua estrutura, seja em sua conformação de cadeia, distribuição de elétrons, nível de dopagem, entre outros. Essas mudanças são então medidas por diferentes métodos e, portanto, podem ser associadas à presença de uma substância específica ou à variação de uma determinada propriedade do sistema.

Outro exemplo: filmes finos de polímeros que servem como suporte para a imobilização de moléculas importantes (enzimas, oligonucleotídeos, receptores biológicos, indicadores, anticorpos) em uma configuração de biossensor. Os eventos químicos que ocorrem durante a operação do biossensor, por exemplo, catálise enzimática, também são traduzidos por filme polimérico, convertendo informações químicas em um sinal elétrico (MEDEIROS, et al., 2006).

Apesar de serem materiais geralmente infusíveis devido a sua estrutura conjugada (WESSLING, 1998), polímeros conjugados foram processados com sucesso em filmes finos por diferentes métodos, principalmente de soluções poliméricas. Esses filmes podem apresentar organização elevada e transparência, dependendo do método de fabricação e, conseqüentemente, podem se tornar adequados para diversas aplicações técnicas.

A polianilina no campo dos materiais avançados tem recebido bastante atenção. Os principais estudos e aplicações da polianilina se relacionam com sensores/biosensores, transistores, eletrodos em baterias, supercapacitores, coberturas anticorrosivas, dispositivos fotovoltaicos e eletrocromáticos, fotocatalisadores, entre outras. O uso da polianilina em aplicações ambientais envolve células solares sensibilizadas, produção de hidrogênio, e fotocatalise heterogênea para remoção de contaminantes e desinfecção (VARGAS, et al., 2018).

2.2. Poli (ácido láctico) (PLA)

O Poli(ácido láctico) é um poliéster termoplástico que é sintetizado por polimerização do ácido láctico que, por sua vez, pode ser produzido pela fermentação do milho, açúcar, beterraba ou outros produtos ricos em amido, ou seja, originado a partir de fontes renováveis. Biocompatibilidade, bio-reabsorvibilidade e boas propriedades mecânicas, tornam o PLA adequado, por exemplo, para aplicações biomédicas. Exemplificando: *scaffolds* fabricados por método de separação de fases termicamente induzida que são amplamente utilizados na engenharia de tecidos (ASHARAF, et al., 2020).

O PLA é um polímero hidrofóbico que pertence à classe de biomateriais comumente conhecidos como poli- α -hidroxiácidos, poli- α -ésteres ou poliésteres alifáticos. Seu monômero, o ácido láctico (LA; ácido 2-hidroxipropanóico), é solúvel em água e apresenta duas formas enantioméricas mostradas na Figura 9 abaixo.

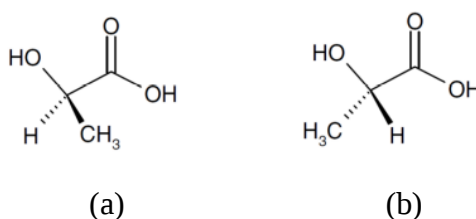


Figura 9. Estrutura química do a) L-ácido láctico e b) D-ácido láctico.

Fonte: (PARIZE, 2016)

O sucesso do PLA passa também pela sua versatilidade, uma vez que pode modificar as propriedades do material de várias maneiras. Eles podem ser adicionados, por exemplo, como plastificantes adequados, amplamente utilizado para melhorar a processabilidade e flexibilidade de polímeros. O PLA pode ser misturado com materiais biodegradáveis ou não biodegradáveis. Polímeros como polietileno, polipropileno, quitosana, poliestireno, tereftalato de polietileno e policarbonatos (SAINI, et al., 2016) ou fazendo materiais compósitos (MURARIU, et al., 2016) (CASALINI, et al., 2019).

2.3. Semicondutores

2.3.1. Histórico

De acordo com G. Busch (1989), o termo semicondutor foi utilizado pela primeira vez por Alessandro Volta em 1782. E a primeira observação documentada de um efeito semicondutor foi o de Michael Faraday em 1833, que notou que a resistência do sulfeto de prata diminuía com a temperatura, diferentemente dos metais (LAERI, et al., 2003). Karl Ferdinand Braun, em 1874, observou a retificação e condução em sulfetos metálicos, sendo o primeiro a construir e patentear um dispositivo retificador baseado em semicondutores, o diodo (SARKAR, et al., 2006). A tentativa de explicar a diferença entre condutores, isolantes e semicondutores foi dada por Sir Alan Wilson em 1931 (LOPES, 2018). Ele foi o primeiro a explicar a diferença entre condutores, isolantes e semicondutores baseado na ideia de bandas de energia (vazia, cheias ou semipreenchidas), característica ligada diretamente à estrutura eletrônica do material (ŁUKASIAK, et al., 2010) (LOPES, 2018).

2.3.2. Mecanismo de condução

Segundo a teoria de bandas, teoria que explica a condução elétrica em sólidos, um material sólido é formado pela união de um número infinito de átomos, o que leva à superposição dos orbitais eletrônicos para a formação de ligações no cristal. Dessa forma, à medida que os átomos se acercam para a formação do sólido, mais orbitais são gerados, dando origem a um conjunto de orbitais não degenerados que constituem uma banda (REZENDE, 2015).

A Figura 10 mostra a formação de uma “banda s”, formada pela sobreposição de orbitais do tipo “s”, sendo também possível a formação de bandas “p” e “d”. Em razão da diferença energética entre os orbitais, pode ocorrer a formação de uma falha entre as bandas, conhecida como banda proibida, regiões de níveis energéticos nas quais os elétrons não podem ocupar (BUEANO, et al., 2019).

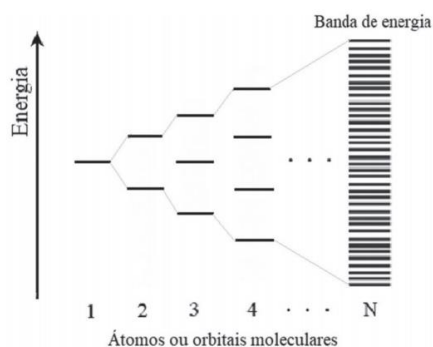


Figura 10. Formação de uma banda eletrônica a partir do alinhamento de N átomos.

Fonte: (BUEANO, et al., 2019)

Nesse contexto tem-se: a banda de valência (BV), aquela ocupada por elétrons semi-livres, onde ocorre o acúmulo de buracos e o transporte deles; a banda de condução (BC), que é a região em que se dá o transporte de elétrons, de energia superior a banda de valência; a banda de condução só é permitida a permanência de elétrons acima de um nível crítico de energia. Esse nível de energia se chama Energia de Fermi (E_F). Para isolantes e semicondutores, E_F se encontra dentro do espaço proibido entre as duas bandas (*gap*), em que, somente saltando esse espaço é que o elétron irá para a banda de condução. Esse espaçamento entre as bandas de condução e de valência denomina-se *Band Gap* (E_g), que é medido em termos de energia e representado por elétron-Volt (eV) (SHACKELFORD, 2015). Na figura 11 abaixo estão apresentadas as estruturas de bandas típicas dos materiais a 0K.

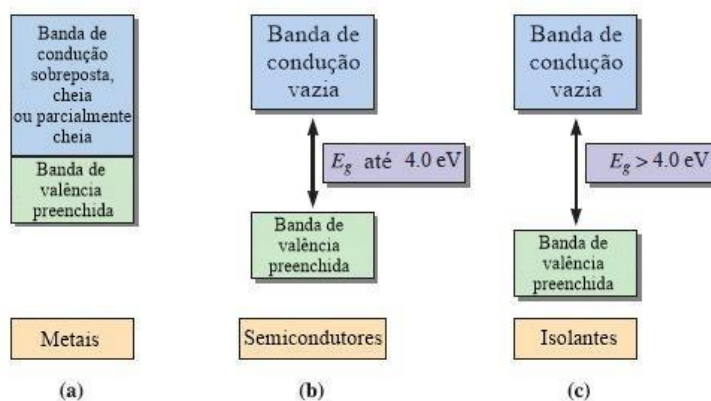


Figura 11. Estrutura de bandas típicas para: (a) Condutores; (b) Semicondutores; (c) Isolantes.

Fonte: (ASKELAND, 2010)

A condutividade nos sólidos é resultado da mobilidade de portadores de carga (elétrons ou buracos), em resposta a um campo elétrico aplicado. Nos materiais metálicos, a banda de valência é adjacente à banda de condução, e o nível de Fermi encontra-se dentro da banda de condução, assim, os e^- da BV podem transitar com facilidade para a BC com a adição de pouca energia ou aplicação de um campo elétrico. Para semicondutores e isolantes existe o *gap* de energia a ser ultrapassado para que os elétrons se tornem livres e haja possível condução no material. A diferença está no tamanho do *gap*. Enquanto que para isolantes essa energia de *gap* é muito grande e BV está totalmente preenchida, tornando improvável a condução nesses materiais, nos semicondutores, esse *gap* é muito menor, se comparado aos isolantes, tornando possível que os elétrons ali saltem para a camada de condução (ZÁRATE, 2018).

Visto isso, há dois tipos de semicondutores, os semicondutores intrínsecos ou puros, nos quais a concentração de elétrons na banda de condução varia exponencialmente com a temperatura, o que faz com que esses materiais sejam utilizados em poucos dispositivos (REZENDE, 2015). Exemplos: Silício (Si, $E_g \cong 1,1$ eV); Germânio (Ge, $E_g \cong 0,67$ eV), ambos presentes no grupo 4B da tabela periódica. Além desses, existem compostos semicondutores formados por elementos dos grupos 2B e 6B (CdS, CdSe, HgCdTe, ZnO, entre outros), e os elementos dos grupos III-V, como GaN, InP e GaAs (ASKELAND, 2010), (COLOMBO, 2009).

O segundo tipo de semicondutores são os extrínsecos, de característica elétrica semicondutora baseada na inclusão controlada de átomos de impurezas. Esses materiais são mais estáveis, mesmo em temperaturas de algumas centenas de graus acima da temperatura ambiente, o que os torna mais fáceis de trabalhar e, consequentemente, mais utilizados na indústria optoeletrônica (ASKELAND, 2010).

Nesse sentido, a dopagem de impurezas pode produzir semicondutores extrínsecos do tipo *n* ou do tipo *p*.

Considerando o semicondutor intrínseco, o Silício, de valência igual a quatro: quando dopado com uma impureza de valência igual a cinco, um elétron ficará livre na estrutura, podendo se encaminhar para a banda de condução. Isto é, os elétrons são, nesse caso, os portadores majoritários de carga no semicondutor do tipo *n* (CALLISTER, 2013). A Figura 12 mostra esses dopantes inserindo níveis energéticos logo abaixo da banda de condução, como é o caso dos elementos do Grupo VA (p.ex., P, As e Sb).

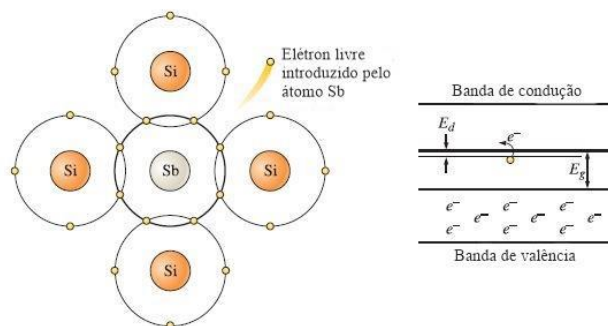


Figura 12. Alteração do Gap em um semiconductor tipo n.

Fonte: (ASKELAND, 2010)

Já o semiconductor tipo *p*, é produzido pela adição de uma impureza de valência igual a três (Grupo IIIA, p. ex., Al, B, Ga), ao Silício ou Germânio, onde uma das ligações fica deficiente de um elétron, gerando um buraco. Cada átomo de impureza produz um nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, localizado um pouco acima da banda de valência. Logo, os portadores de carga são os buracos ou lacunas e possuem carga positiva (CALLISTER, 2013). Na Figura 13 é exibido o comportamento de um semiconductor tipo *p*.

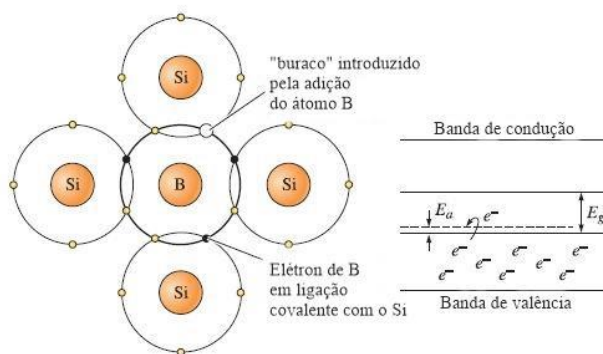


Figura 13. Alteração do Gap em um semiconductor tipo p.

Fonte: (ASKELAND, 2010)

2.3.3. Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de *band gap* largo e direto no valor de 3,37 eV que tem atraído muito atenção recentemente devido ao avanço na tecnologia de sua conformação em filmes finos e nanofibras. Outras características como, sua grande energia de ligação, em torno de 60 meV, possibilitam sua aplicação como LASER mesmo acima da temperatura ambiente. Esse óxido pode se cristalizar em três formas alotrópicas distintas: sal gema, esfarelita e wurtzita. A estrutura mais estável termodinamicamente nas condições ambiente é a do tipo wurtzita, onde o oxigênio e o zinco exibem geometria tetraédrica de Zn_4O orientados em uma só direção, com camadas ocupadas por átomos de Zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio (SILVA, 2015), (MORAIS, 2018). Na figura 14 pode-se ver a estrutura hexagonal do óxido de Zinco.

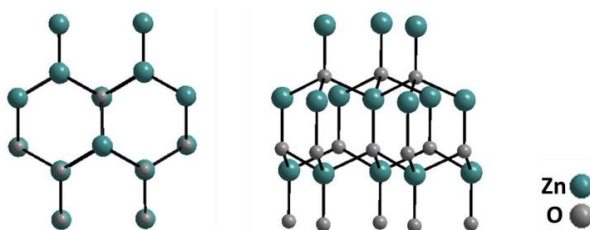


Figura 14. Estrutura do Óxido de Zinco tipo Wurtzita

Fonte: (SILVA, 2015)

Em virtude de suas características, o ZnO apresenta elevada atividade óptica, elétrica e luminescente, o que lhe proporciona possibilidades de aplicação em diversas áreas, como dispositivos óptico-eletrônicos, sensores químicos, biosensores, catálise, entre outras aplicações (WANG, 2009). Estas aplicações só aumentam quando o ZnO é reduzido a tamanhos nanométricos. Quando as partículas de um material semicondutor são reduzidas a esta escala, novas propriedades físico-químicas surgem, o que faz com que os nanomateriais apresentem características distintas do mesmo material em nível macroscópico (BRUS, 1984). A versatilidade de suas propriedades se estende também aos diferentes tipos de morfologia obtidos e relatadas na literatura nos últimos anos: nanofios, filmes porosos, nanoesferas, nanoflores, etc.

As propriedades do ZnO são fortemente dependentes de sua estrutura e morfologia, sendo o controle da síntese indispensável para explorar todo o seu potencial

(WANG, 2009). Algumas técnicas utilizadas para obtenção de ZnO na forma de pó: síntese por reação de combustão (TORQUATO, 2013), método Pechini (KIMINAMI, et al., 2017), Sol-gel (HUSAIN, 2013), co-precipitação (SHARMA, et al., 2009), solução aquosa (WU, 2009), deposição eletroquímica (JIA, et al.), etc.

Todas essas características, além da disponibilidade de cristais individuais de boa qualidade, tornam esse material de extremo interesse na área de ciência e engenharia de materiais. Isso pode ser notado pelo rápido aumento no número de publicações acerca do tema, o qual coloca o óxido de Zinco como protagonista em aplicações que vão desde a optoeletrônica até biomateriais (RAO, et al., 2014).

2.3.4. Sensores de temperatura

Os sensores no geral são dispositivos sensíveis a algum tipo de energia, seja ela térmica, luminosa, cinética, ou outra, e sua função é relacionar informações sobre uma grandeza que precisa ser medida, como temperatura, pressão, velocidade, corrente, posição, umidade, entre outros. Os sensores de temperatura, portando, detectam a temperatura a partir de uma variação em alguma característica física, como por exemplo, resistência elétrica, campo eletromagnético ou radiação térmica. Logo, o funcionamento do sensor de temperatura depende das propriedades físicas do material que o compõe. Existem diversos tipos de sensores de temperatura, entre eles estão os termistores, termopares, interruptores bimetálicos, termostatos, sensores de temperatura infravermelho (sem contato), etc. (CSETE DE GYÖRGYFALVA, 2003)

O termistor é um semicondutor sensível a temperatura, apresentando alteração nos valores de resistência elétrica conforme variação de temperatura. Existem dois tipos de termistores: os chamado NTC (*Negative Temperature Coefficient*), termistores cujo coeficiente de variação de resistência com a temperatura é negativo, ou seja, a resistência diminui com o aumento da temperatura; e o PTC (*Positive Temperature Coefficient*), cujo coeficiente de variação de resistência com a temperatura é positivo, a resistência aumenta com o aumento da temperatura (FERREIRA, et al., 2007).

Os fatores para avaliar a qualidade das propriedades dos termistores NTC são: sua estabilidade, a razão da resistência característica, e o coeficiente de temperatura. A

estabilidade é a propriedade de um termistor de reter características especificadas após ser submetido às condições de testes ambientais ou elétricos em função do tempo. Termistores de boa qualidade apresentam variação de 1% de sua resistividade em um ano (GRALIK, et al., 2019).

A razão da resistência característica (β) é a razão da resistência elétrica medida em duas temperaturas específicas, e pode ser obtida pela equação 1 abaixo:

$$\beta = [(T_0 \cdot T) / (T - T_0)] \cdot \ln(R_0 / R) \quad (1)$$

Onde R e R_0 são os valores de resistência elétrica nas temperaturas T e T_0 ,

Já o coeficiente de temperatura (α) é a variação relativa da resistência elétrica com a mudança na temperatura, ou seja, representa a sensibilidade do termistor. Pode ser medida pela equação 2 abaixo, que relaciona resistência elétrica e temperatura:

$$\alpha = [1/R(0)] * [R - R_0 / T - T_0] \quad (2)$$

Baseado nisso, pode-se obter a curva de termorresistência teórica a partir da relação vista na equação 3 abaixo, o que permite comparar valores experimentais e teóricos e comprovar a eficácia de um NTC.

$$R = R_0 \cdot \exp \beta [(1 / T) - (1 / T_0)] \quad (3)$$

A resistência de um dispositivo também pode ser descrita pela equação de Steinhart-Hart, apresentada na equação 4 abaixo. É um modelo confiável que propõe uma relação polinomial logarítmica entre temperatura e resistência. Dessa forma, pode-se encontrar quaisquer valores de temperatura em função da resistência, e vice-versa.

$$T = \frac{1}{A+B \ln(R)+C (\ln(R))^3} \quad (4)$$

Onde T e R denotam temperatura e resistência, respectivamente,

A, B e C são parâmetros derivados empiricamente conhecidos como coeficientes de Steinhart-Hart.

2.4. Solution Blow Spraying (SBSp)

A técnica de *Solution Blow Spraying* (SBSp) é uma variação da técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS) desenvolvida por MEDEIROS et al (2009), que consiste na formação de fibras micro e nanométricas a partir de uma solução polimérica e uma corrente de ar pressurizada. O processo consiste em bombear uma solução através de um aparato de bicos concêntricos, em que o bico interno é o canal por onde passa a solução, e o bico externo é o responsável pela passagem de um fluxo de gás constante e em alta velocidade. A diferença de pressão na saída dos bicos, na interface solução/fluxo de gás, é o principal responsável por enviar a solução em direção ao aparelho coletor. Durante o trajeto o solvente é evaporado. Esse esquema é apresentado na Figura 15 abaixo.

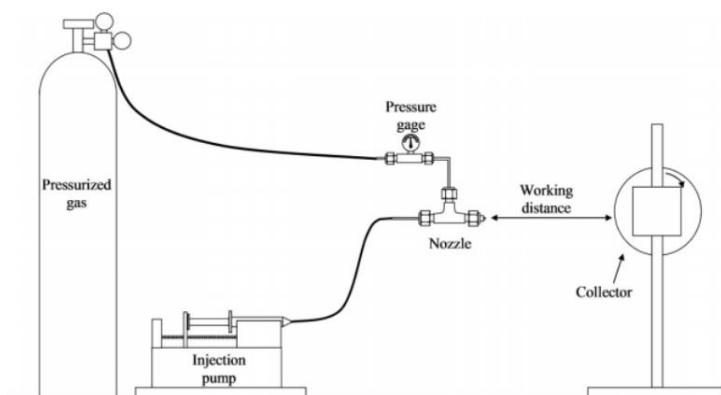


Figura 15. Técnica de Solution Blow Spinning (SBS)

Fonte: (MEDEIROS, et al., 2009)

Ao ajustar variáveis como a taxa de injeção da solução, pressão do fluxo de gás, distância de trabalho, solubilidade da solução e distância de pultrusão, é possível obter-se fibras e filmes de espessura e morfologia controladas (MEDEIROS, et al., 2009). FERREIRA (2015) e VERAS (2015) adaptaram essa técnica a fim de produzir revestimentos de filmes finos e obtiveram êxito em seus resultados.

Ou seja, com um sistema operacional bastante simples e que não necessita o uso de campos elétricos elevados, o SBS e SBSp oferece vantagens sobre outras técnicas de fiação e de deposição, como maior segurança, baixo custo e maior produtividade (DIAS, 2019).

3. METODOLOGIA

O infográfico da Figura 16 abaixo descreve a ordem das atividades realizadas durante o processo de obtenção dos filmes de PAni/PLA/ZnO pelo método de *Solution Blow Spraying (SBSp)*.

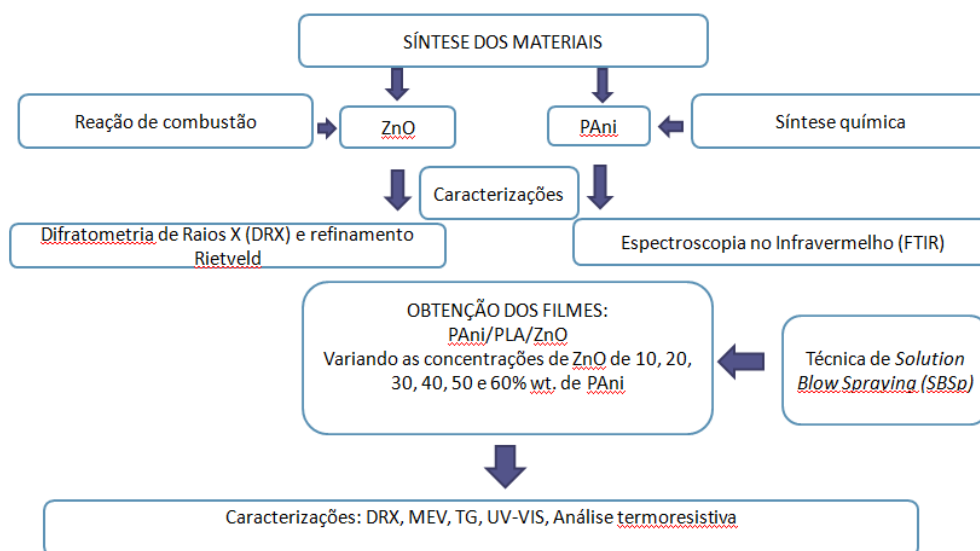


Figura 16. Ordem das etapas realizadas para obtenção dos filmes de PAni/PLA/ZnO.

Fonte: Autora.

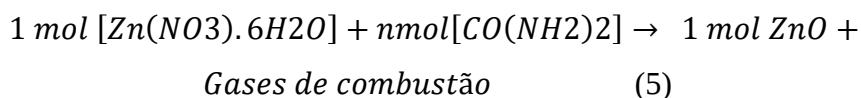
3.1. Síntese e caracterização dos materiais: Óxido de Zinco

O óxido de Zinco foi obtido por reação de combustão realizada no Laboratório de Cerâmicas localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), e para a síntese foram utilizados: nitrato de Zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, SIGMA-ALDRICH) como material precursor e uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 98%, VETEC) como combustível.

As reações foram feitas com base na teoria dos explosivos e propelentes, descrita por JAIN *et al* (1981). A estequiometria da reação é feita considerando a quantidade n

de combustível que deverá ser usada para balancear a reação, com as quantidades dos outros reagentes determinadas pelo produto a ser obtido.

A reação de combustão é descrita abaixo na equação 5, onde o número de mols de uréia a ser utilizado foi deduzido a partir do cálculo do número de oxidação (Nox) dos elementos reagentes individuais presentes na reação, ou seja, soma-se o Nox de cada elemento e iguala o resultado a zero.



onde,

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – Nitrato de Zinco hexahidratado

$CO(NH_2)_2$ – Ureia

Aplicando o Nox dos elementos tem-se a equação 6 abaixo:

$$\begin{aligned} [(+2) + 2(-6.) + n[(+4) + (-2) + (+4)]] &= 0 \quad (6) \\ -10 + 6n &= 0 \\ n &= 1,667 \end{aligned}$$

Os reagentes utilizados, bem como a quantidade de massa pesada, estão listados na tabela 1 abaixo. A massa utilizada nas reações foi dividida por 70. Os demais equipamentos utilizados: Cadinho de sílica vítrea; resistência elétrica; Forno mufla; e peneira malha 325 *mesh*.

Tabela 1. Reagentes usados na síntese de reação de combustão

Reagente	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Quantidade de mol	Massa final(g)
Nitrato de Zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,49	1	4,249
Ureia (Combustível)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	1,667	1,429

Fonte: Autora.

Caracterização: DRX e Refinamento Rietveld

A técnica de DRX é indicada para análise estrutural de materiais cristalinos. Os raios X produzidos no equipamento são incididos no material da amostra com a intenção de, a partir do ângulo de difração com que os raios incidem na amostra, identificar a estrutura cristalina e fases presentes no material.

Os planos cristalográficos são separados entre si por distâncias de mesma ordem dos comprimentos de onda dos Raios X, os quais interagem com os átomos da amostra na forma de difração. A difração ocorre segundo a Lei de Bragg, mostrada na Equação 7, a qual estabelece uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos de cada fase cristalina. (BRANDON, et al., 2008)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

onde,

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar θ : ângulo de difração

A difratometria da amostra de ZnO foi realizada no departamento de física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), no aparelho de modelo MINIFLEX II, da Rigaku, com monocromador e utilizando radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) e filtro de níquel. As condições operacionais utilizadas foram: corrente de

30mA, tensão de 40kV, ângulo variando na faixa de 30° a 75°, velocidade do goniômetro de 2°/min e passo de 0,02°.

As análises do difratogramas e refinamento Rietveld foram realizadas com o auxílio do software TOPAS que forneceu informações de parâmetros de rede, estrutura cristalina, pureza das amostras e as posições cristalográficas dos picos.

3.2. Síntese e caracterização dos materiais: PANi

A síntese da PANi e a deposição dos filmes foram feitos no LAMAB (Laboratório de Materiais e Biosistemas) localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Os materiais utilizados foram: Anilina ($C_6H_5NH_2$, 99%, Dinâmica Química Contemporânea LTDA.), para a síntese química da Polianilina (PANi), utilizando Ácido P-Tolueno Sulfônico ($C_7H_8O_3S$, 98,5%, SIGMA-ALDRICH) como dopante e Persulfato de Amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$, 98%, VETEC), como agente oxidante.

A rota de polimerização química da anilina foi realizada em meio aquoso com persulfato de amônio (APS) como agente oxidante, na razão molar de 1:4 de agente oxidante por monômero. Na mesma proporção molar do monômero foi acrescentado o dopante ácido p-tolueno sulfônico (PTSA). Baseado nessas concentrações molares, massa molar e densidade dos compostos, foi realizado o cálculo das medidas a serem efetuadas para 150 mL de solução. Na tabela 2 estão listadas as informações e quantidades usadas na reação.

Tabela 2. Reagentes usados na síntese química e dopagem da PAni

Reagente	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm³)	Concentração Molar (mol/L)	Massa final(g)	Volume final (mL)
Anilina (monômero)	(C ₆ H ₅ NH ₂)	93,12	1,02	1	13,96	13,69
Ácido P-Tolueno Sulfônico (PTSA) (dopante)	(C ₇ H ₈ O ₃ S)	190,22	0,98	1	28,53	29,11
Persulfato de Amônio (APS) (oxidante)	((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	228,18	1,98	0,25	8,56	4,32

Fonte: Autora.

Logo, para 150 mL de solução foram medidas 13,65 mL de anilina, 8,56g de APS diluídos em 20 mL de água e 28,53g PTSA diluídas em 82,88mL de água.

Primeiramente, um béquer contendo PTSA (dopante) diluído em água foi mantido sob agitação constante e temperatura entre 0 e 2°C. O monômero foi lentamente adicionado ao sistema. Depois disso, o agente oxidante diluído em água foi acrescentado. A reação foi deixada nessas condições por 24 horas, em que após esse período, foi realizada a lavagem do polímero por filtração.

A filtração foi feita com papel filtro em um filtro de cerâmica e um balão Kitassato com uma saída lateral, onde foi aplicado vácuo a fim de acelerar o processo. Posteriormente, o material foi levado para estufa a 60°C, onde permaneceu por 24 horas para secagem. Por fim, o polímero foi macerado em um almofariz de ágata. O produto final foi um pó escuro de coloração esverdeada.

Caracterização: FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é a técnica de espectroscopia vibracional mais utilizada atualmente. A espectroscopia vibracional analisa a estrutura de moléculas baseada na interação entre a radiação incidida (comprimento de onda do infravermelho) e as vibrações atômicas (ligações químicas), visto que estas vibram na mesma ordem de grandeza do infravermelho.

O modo clássico é o método dispersivo, que cria um espectro coletando sinais de cada número de onda absorvido pelo material separadamente, enquanto que o método FTIR coleta esses sinais simultaneamente, e os separa matematicamente usando transformada de Fourier. As vantagens desse método são que o instrumento apresenta poucos elementos ópticos; a potência da radiação que chega ao detector é maior do que nos instrumentos dispersivos e maiores relações sinal/ruído são observadas; melhor precisão e exatidão em termos de comprimento de onda; todos os sinais da fonte alcançam o detector simultaneamente. Essa característica torna possível a obtenção de todo o espectro de uma só vez e, com essa economia de tempo, é possível aumentar o número de varreduras (“scans”) para aumentar a razão sinal/ruído. (LENG, 2016)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é considerada uma das mais importantes técnicas para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros, principalmente referente a grupos funcionais e ligações presentes na amostra.

O espectro de FTIR nesse trabalho foi obtido no espectrômetro da SHIMADZU modelo IRAffinity-1, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 64 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} , e pastilha de KBr.

3.3.Obtenção dos filmes de PANi/PLA/ZnO pela técnica de SBSp

A Pani e o ZnO utilizados foram obtidos no próprio trabalho, enquanto que os pellets de PLA ($M_n = 66.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) foram obtido da Natureworks.

Para a deposição dos filmes foi usado o seguinte solvente orgânico: Diclorometano (CH_2Cl_2 , PROQUIMIOS). O substrato escolhido foi uma placa de

fenolite de cobre, adquirido do comércio local de João Pessoa – PB, nas proporções de, aproximadamente, (2x2)cm.

Antes da deposição, ao substrato de fenolite de cobre foi feita uma ranhura na sua superfície de cobre, com o intuito de abrir contato na placa. Em seguida, foi imerso em álcool isopropílico por 15 minutos em ultrassom e secados a 70°C por mais 15 minutos. O substrato foi então preso ao coletor com fita dupla face em alinhamento com os bicos concêntricos, como pode ser visto na Figura 17 abaixo.



Figura 17. Sistema de Solution Blow Spray montado para deposição do filme de PAni/PLA/ZnO.

Fonte: Autora.

A proporção de PLA em PAni foi de 10% w.t. para todos os filmes, e a concentração de ZnO variou de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% w.t. Para a deposição do filme via SBSp, os parâmetros foram baseados e adaptados do trabalho de FERREIRA, 2015. A pressão do gás foi mantida constante no valor de 30 Psi; a taxa de injeção foi de 8 mL/hora; o coletor foi mantido estático a uma distância de trabalho (WD) de 10 a 15 cm; e o tempo de aplicação de uma deposição foi de, aproximadamente, 60 minutos. Ao término do tempo as amostras foram levadas a estufa a temperatura de 70°C por 60 minutos. Nas Figuras 18 e 19 abaixo, observa-se em 18(a) substrato de placa de fenolite cobreado antes da deposição; 18(b) substrato de placa de fenolite cobreado com contato aberto e em (c) filme de PAni/PLA/10%ZnO depositado sobre o substrato. E na Figura 19, filme de PAni/PLA/10%ZnO sozinho. As demais amostras tem aspecto visual similar ao exemplar apresentado.

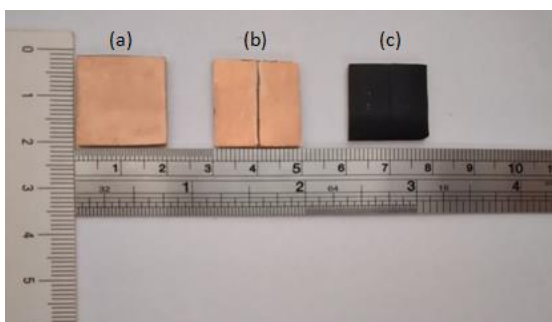


Figura 18.Exemplar de (a) substrato de placa de fenolite cobreado antes da deposição; (b) substrato de placa de fenolite cobreado com contato aberto e em (c) filme de PAni/PLA/10%ZnO depositado sobre o substrato.

Fonte: Autora.

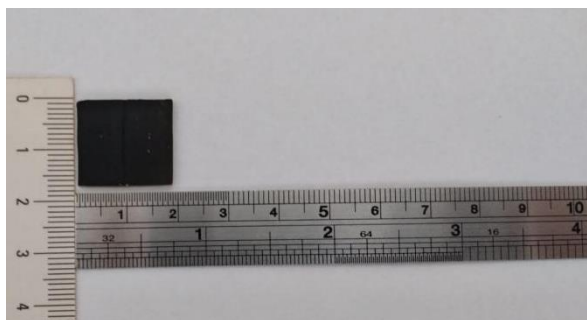


Figura 19.Exemplar de uma amostra de PAni/PLA/10%ZnO depositado sobre o substrato.

Fonte: Autora.

3.4.Caracterizações dos filmes de PAni/PLA/ZnO

3.4.1. Difratometria de Raios X

A difratometria dos filmes também foi realizada no departamento de física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), no aparelho de modelo Miniflex II, da Rigaku, com monocromador e utilizando radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) e filtro de níquel. As condições operacionais utilizadas foram: corrente de 30mA, tensão de 40kV, ângulo variando na faixa de 10° a 70° , velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de microscopia eletrônica utilizada para analisar morfologia e composição do material. Consiste de imagens formadas a partir da interação de um feixe de elétrons acelerados e a superfície do material estudado. A origem do feixe eletrônico pode ser através de emissão termo-iônica ou de emissão de campo. O caminho ótico de um MEV passa por lentes eletromagnéticas como lentes objetivas e condensadoras. Essas lentes não formam a imagem como em microscopia ótica (lentes de vidro, no caso). No MEV, elas servem para formar a sonda. As lentes condensadoras reduzem o tamanho da sonda e direcionam o feixe, enquanto que as objetivas focam o feixe sobre a amostra. As análises devem ser feitas em vácuo, pois evita que os elétrons se choquem com as moléculas do ar e percam energia.

A amostra então é “varrida” pelo feixe de elétrons de alta energia e a interação desses elétrons com a amostra produz os dois sinais mais usados no MEV: os elétrons retroespalhados (ERE) e os elétrons secundários (ES). Quando o feixe atinge a amostra, ocorrem colisões entre os elétrons do feixe e os átomos da amostra produzindo colisões elásticas e inelásticas. As colisões elásticas dão origem aos elétrons retroespalhados, que são elétrons do feixe que foram “rebatidos” pela amostra e mantêm grande parte de sua energia inicial. Esses elétrons são responsáveis pelo contraste de composição, pois a quantidade de colisões está diretamente ligada com a massa dos átomos da amostra. Amostras de átomos mais pesados aparecerão mais claros na imagem. Os elétrons secundários, produto das colisões elásticas, são elétrons da amostra que absorvem suficiente energia cinética dos elétrons incidentes e deixam a amostra. Eles são responsáveis pelo contraste topográfico (relevo) das imagens (MANHEIMER, 2002).

A caracterização morfológica das amostras foi realizada no DeMat da UFRN, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), no aparelho Hitachi 3000, e os parâmetros foram: WD = 7,5 mm, Tensão de 15 kV e aumentos entre 40 e 2000x.

3.4.3. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) mensura a variação de massa de uma amostra quando a mesma é submetida à variação de temperatura. Como o material estudado no presente trabalho tem por objetivo final uma aplicação como sensor de temperatura, se faz importante reconhecer sua estabilidade térmica. Portanto foram feitas TG nas amostras de PAni/PLA/ZnO com 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60% de ZnO.

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), onde foi utilizado o equipamento DTG-60H da Shimadzu, numa atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 500°C.

3.4.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Vísivel

A Espectroscopia *Uv-Vis* é uma técnica analítica usada para determinar espécies moleculares inorgânicas, orgânicas e bioquímicas em diversos materiais, a partir do espectro de absorbância de luz no comprimento de onda do ultravioleta e visível (190 nm – 800 nm). Além disso, também pode ser utilizada para determinação do *band gap* de materiais da seguinte forma: a absorção de radiação eletromagnética nessas regiões resulta em transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado e a energia absorvida é exatamente a diferença entre esses níveis. Ou seja, o *band gap*, o espaçamento entre bandas de energia.

O *band gap* pode ser determinado pelo método de Tauc, descrito por J. Tauc (TAUC, 1968). Através do espectro de absorbância do material estima-se a absorção de energia e transições eletrônicas. O método de Tauc é dado pela Eq. 8 abaixo:

$$(h\nu * abs)^n = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

Onde:

$h\nu$ é a energia dos comprimentos de onda, dada em elétron-volt (eV),

abs é o espectro de absorbância,

E_g é o *band gap* a ser determinado, e

A é um parâmetro de proporcionalidade.

O valor do índice n é determinado pelo tipo de transição eletrônica dos elétrons do material. Para transições diretas, n assume o valor de 2. Para transições indiretas, n é 1/2 (MEINERT, et al., 2013).

Plotando o lado esquerdo da Eq.(8) no eixo y e a energia $h\nu$ no eixo x, é obtido um gráfico que apresentará comportamento linear, próximo da absorção que corresponde ao *gap* material. O valor do *band gap* pode ser obtido através da extrapolação da região linear do gráfico, até que o eixo x seja cortado. Nesse caso, a Eq. (8) se iguala a zero, resultando em E_g sendo igual ao valor da energia $h\nu$, como demonstrado na equação 9 abaixo:

$$(h\nu * abs)^n = 0 = A (h\nu - E_g) \quad (9)$$

(MORAIS, et al., 2008)

No presente trabalho, foi utilizado o espectrofotômetro SHIMADZU UV-3600, utilizando uma esfera integradora modelo ISR-3100, e foram registradas medidas no intervalo espectral de 200 a 800 nm, no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

3.4.5. Análises termoresistivas

A caracterização elétrica foi feita por meio da análise de termoresistência, ou seja, analisando a relação da resistência do material com a variação da temperatura. Para isso o experimento foi realizado em um forno mufla, onde a amostra foi conectada a um multímetro Agilent U1252B, e o mesmo conectado ao Software Agilente GUI Data Logger. A taxa de aquecimento foi de 3°/min, a temperatura inicial foi de 35°C, e as temperaturas registradas foram as de 35, 40, 45, 50, 55 e 60°C. A escolha do substrato de fenolite de cobre foi exatamente para depositar o filme em um eletrodo a fim de possibilitar análises elétricas. Como dito anteriormente, o substrato foi adquirido do comércio local de João Pessoa – PB, nas proporções de (2x2)cm. A Figura 20 abaixo apresenta o experimento montado para realização das medidas termoresistivas.



Figura 20. Experimento montado para análise termoresistiva.

Fonte: Autora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterizações dos materiais

4.1.1. Difractometria de Raios X

Óxido de Zinco (ZnO)

A caracterização microestrutural da amostra de ZnO, obtida pelo método de reação de combustão, foi realizada utilizando a técnica de DRX e os parâmetros estruturais foram obtidos por meio do refinamento Rietveld. O padrão de difração para a amostra, mostrada na Figura 21, foi indexado a estrutura hexagonal compacta do óxido de Zinco (ICSD – 67848), em que os picos de difração, na faixa de 30 a 75°, coincidem com os encontrados na literatura nos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (004). Na tabela 3 estão descritos os parâmetros de rede a, b e c bem como o tamanho do cristalito que foi de 62 nm. Dentro do limite de detecção do DRX não foram identificados picos adicionais referentes a fases secundárias, o que sugere a obtenção de fase única de óxido de Zinco através da técnica de reação de combustão com os parâmetros de síntese utilizados. Ou seja, o método de obtenção de reação por combustão foi eficaz em produzir nanopartículas de óxido de Zinco em sua fase cristalina sem a presença de segunda fase, logo, os resultados encontrados são coerentes com os relatados em outros trabalhos utilizando o mesmo processo de síntese

para o ZnO. (TORQUATO, 2013), (MORAIS, 2018), (VIEIRA, et al., 2008), (VIEIRA, et al., 2016).

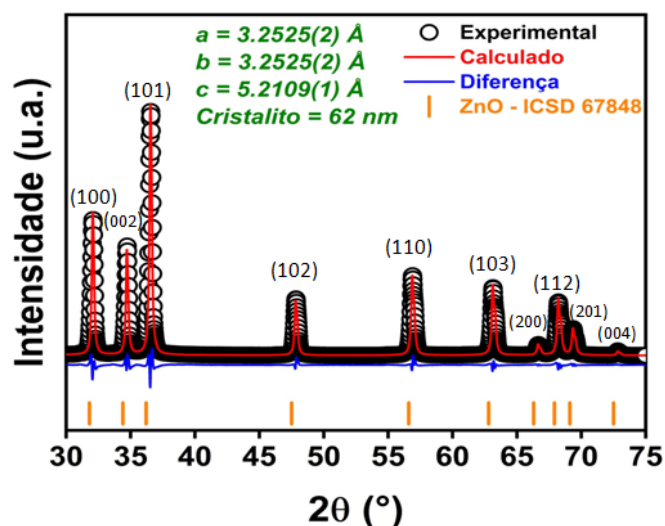


Figura 21. Difratoograma de Raios X do Óxido de Zinco.

Fonte: Autora.

Tabela 3. Parâmetros de refinamento da amostra

Amostra	Simetria	Grupo espacial	Parâmetros de rede(Å)			D drx (nm)
			a	b	c	
ZnO	Tetraédrica	P6 ₃ mc	3,252	3,252	5,210	62

Fonte: Autora.

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Polianilina dopada com Ácido P-Tolueno Sulfônico (PAni – PTSA)

Os componentes da amostra de PAni dopada com PTSA (PAni – PTSA), nesse trabalho referida-se apenas como PAni, sintetizada por rota química foram analisados por FTIR na faixa de 500-4000 cm⁻¹, o qual está apresentado a Figura 22 abaixo. O pico em 3422 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento das ligações N – H; Os picos em 1564, 1485 e

1301 cm^{-1} são referentes ao estiramento dos anéis quinóide e benzênico da Polianilina. O pico em 1244 cm^{-1} atribui-se ao estiramento da ligação $\text{S} = \text{O}$ no grupo $-\text{SO}_3$ comprovando a presença do dopante PTSA no polímero (BEYGISANGCHIN, et al., 2021), (USMAN, et al., 2019).

Os picos proeminentes destacadas na imagem estão listadas na tabela 4 com suas respectivas atribuições as bandas vibracionais, e são consistentes com os relatados da literatura para PANi –PTSA (WU, et al., 2017).

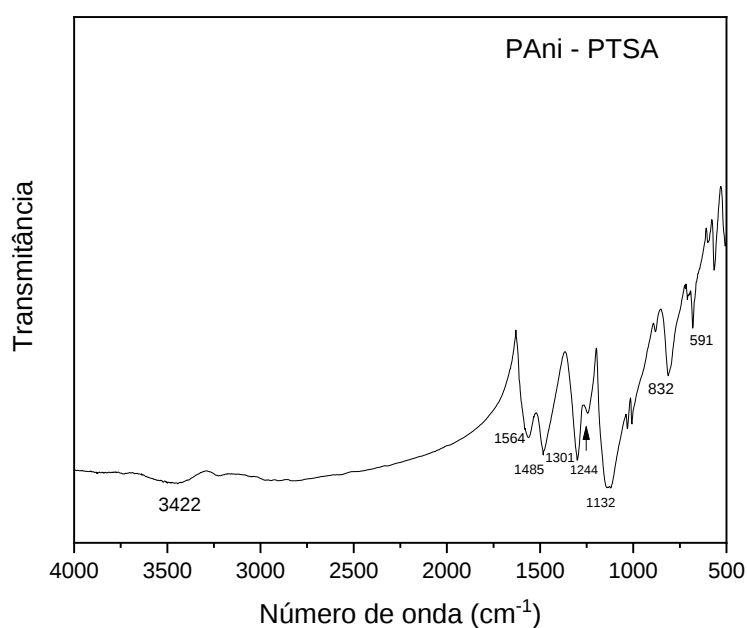


Figura 22. Espectro FTIR de PANi – PTSA.

Fonte: Autora.

Tabela 4. Análise de FTIR da amostra de PAni – PTSA

PAni – PTSA	
Número de onda (cm⁻¹)	Modo de vibração
3422	Estiramento simétrico e assimétrico de NH ₂ e NH
1564	Estiramento do anel quinóide (C = C)
1485	Estiramento do anel benzênico (C = C)
1301	Estiramento do anel benzênico (C–N)
1244	Estiramento de (S = O)
1136	Modo de vibração <i>bending vibration</i> (C–H)
832	Torção fora do plano do anel 1,4
591	Modo de vibração de (C – S)

Fonte: Autora.

4.2.Caracterizações dos filmes

4.2.1. DRX

A Figura 23 ilustra o difratograma da amostra de filme PAni/PLA. Pode-se ver nitidamente uma região amorfa centrada em $2\theta^\circ$ correspondente tanto a presença da Polianilina quanto de PLA, já que segundo a literatura, o PLA possui um halo amorfo centrado em $2\theta = 15^\circ$ (RAMOS, et al., 2014), e a PAni possuiria dois picos, um de maior intensidade em $2\theta = 19,31^\circ$ e outro em $2\theta = 25,72^\circ$ (MOSTAFAEIA, et al., 2012), no entanto, o padrão de DRX abaixo exhibe apenas uma leve formação de pico em $2\theta = 16,12^\circ$ que pode ser associado ao pico de maior difração da PAni, mas estaria deslocado para a esquerda e com intensidade reduzida, indicando baixa cristalinidade na amostra.

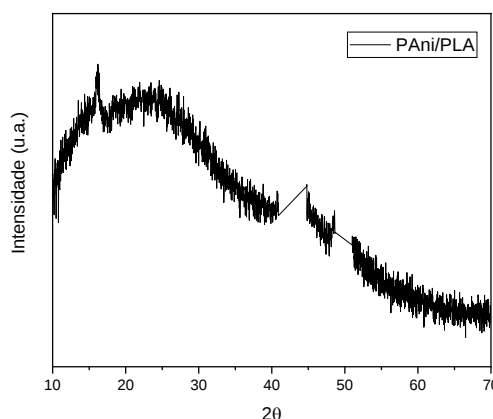


Figura 23. Difratograma da amostra PAni/PLA.

Fonte: Autora.

A Figura 24 traz os difratogramas dos filmes PAni/PLA com a presença de ZnO. Nota-se em todos os gráficos picos nítidos distintos nas regiões entre 10° e 30° , referentes aos planos difratados da PAni, e acima de 30° , referentes aos planos relacionados ao ZnO. No que concerne ao polímero (em vermelho no gráfico), como dito acima, a PAni possui difração em duas regiões, uma em $2\theta = 19,31^\circ$ e outra em $25,72^\circ$ dos planos (010) e (200), respectivamente. Nesse caso, todos os picos apresentaram-se deslocados para a esquerda, e em $2\theta = 23,2^\circ$ é relatado na literatura o pico difratado do plano (102), relacionado a PAni dopada (MOSTAFAEIA, et al., 2012), que também pode ser distinguido em alguns gráficos. Em outros casos sua presença não foi nítida, não porque ele não estivesse ali, mas sim porque por estar muito próximo e entre os outros dois picos talvez tenha se somado a eles, apresentando-se no espectro como um pico só e mais alargado.

O óxido de Zinco aparece na região acima de 30° (em preto no gráfico), apresentando em todas as amostras seus três principais picos, referentes aos planos (100), (002) e (101), respectivamente, onde também estão deslocados para a esquerda. Quanto maior foi o teor de ZnO, mais picos apareceram: difratando nos planos (102), (110), (103) e (112), com menor intensidade que os outros, porém comprovando que mesmo não tendo todos os seus picos difratados, o ZnO manifestou fase cristalina no filme.

A intensidade dos picos cresceu com o conteúdo de ZnO presente no material, mostrando que o teor de óxido de Zinco aumentou a cristalinidade no filme. Os

resultados confirmam estudos anteriores que retratam o efeito de partículas de ZnO em compósitos de PANi–ZnO, o que significa que há interação entre os dois através da formação de ligação de hidrogênio entre H-N e o oxigênio do ZnO (MOSTAFAEIA, et al., 2012).

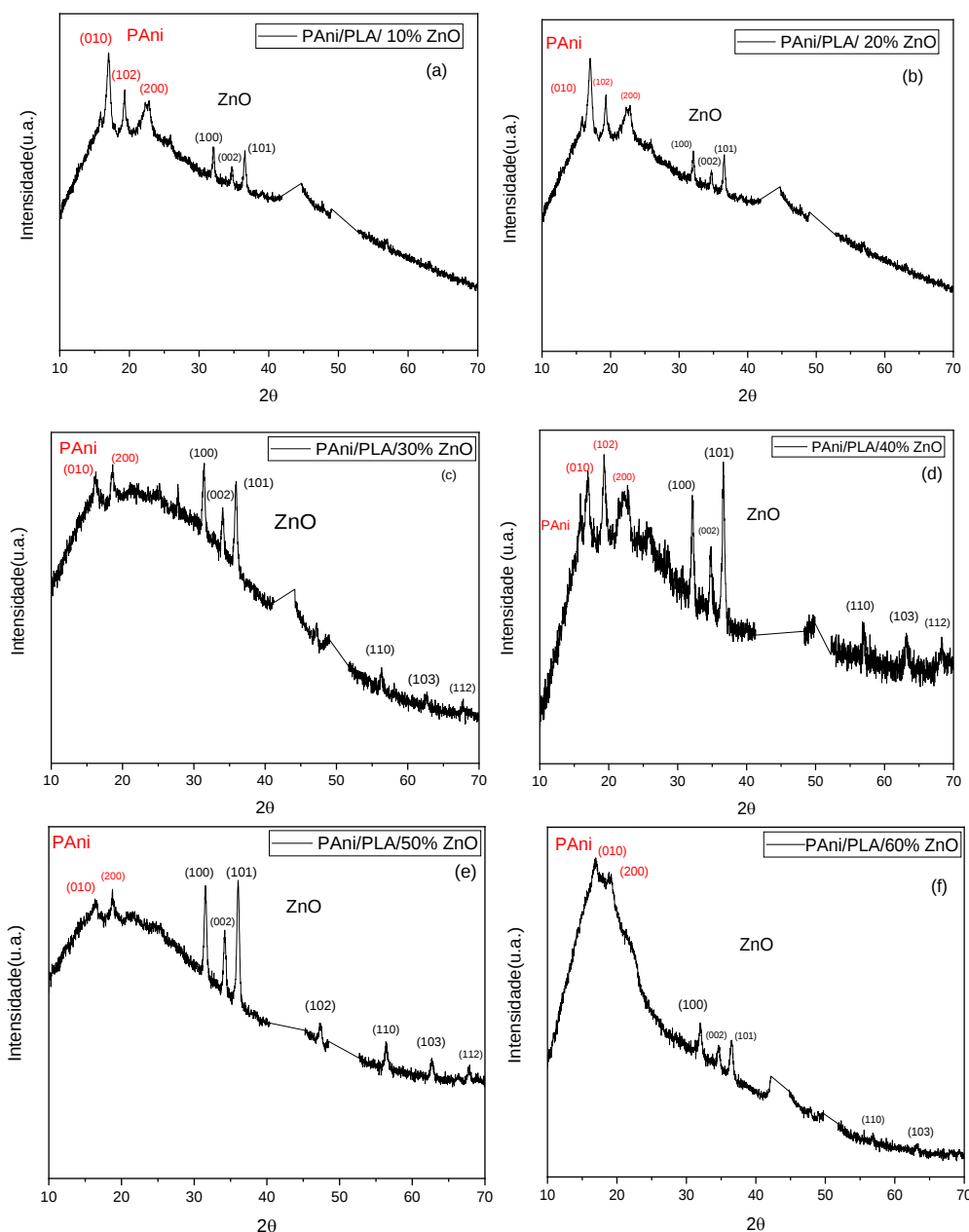


Figura 24. Difratoformas dos filmes PANi/PLA/ZnO com (a)10%,(b)20%,(c)30%,(d)40%,(e)50% e(f)60% de ZnO.

Fonte: Autora.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 25 apresenta as micrografias de todas as amostras com aumento de 1000x. Em (a) pode-se ver o filme PAni/PLA sem a presença de ZnO, em que se nota o aspecto granular da PAni, que segundo Mattoso (1996), ocorre na PAni na forma dopada. A partir de (b) em diante tem-se o filme com aumento gradual do teor de ZnO. Pode-se perceber a presença de contraste com a presença de pontos e regiões brancas, que se referem ao ZnO. Além disso, percebe-se o aumento da porosidade do material, visto que se inseriu um material cerâmico no sistema.

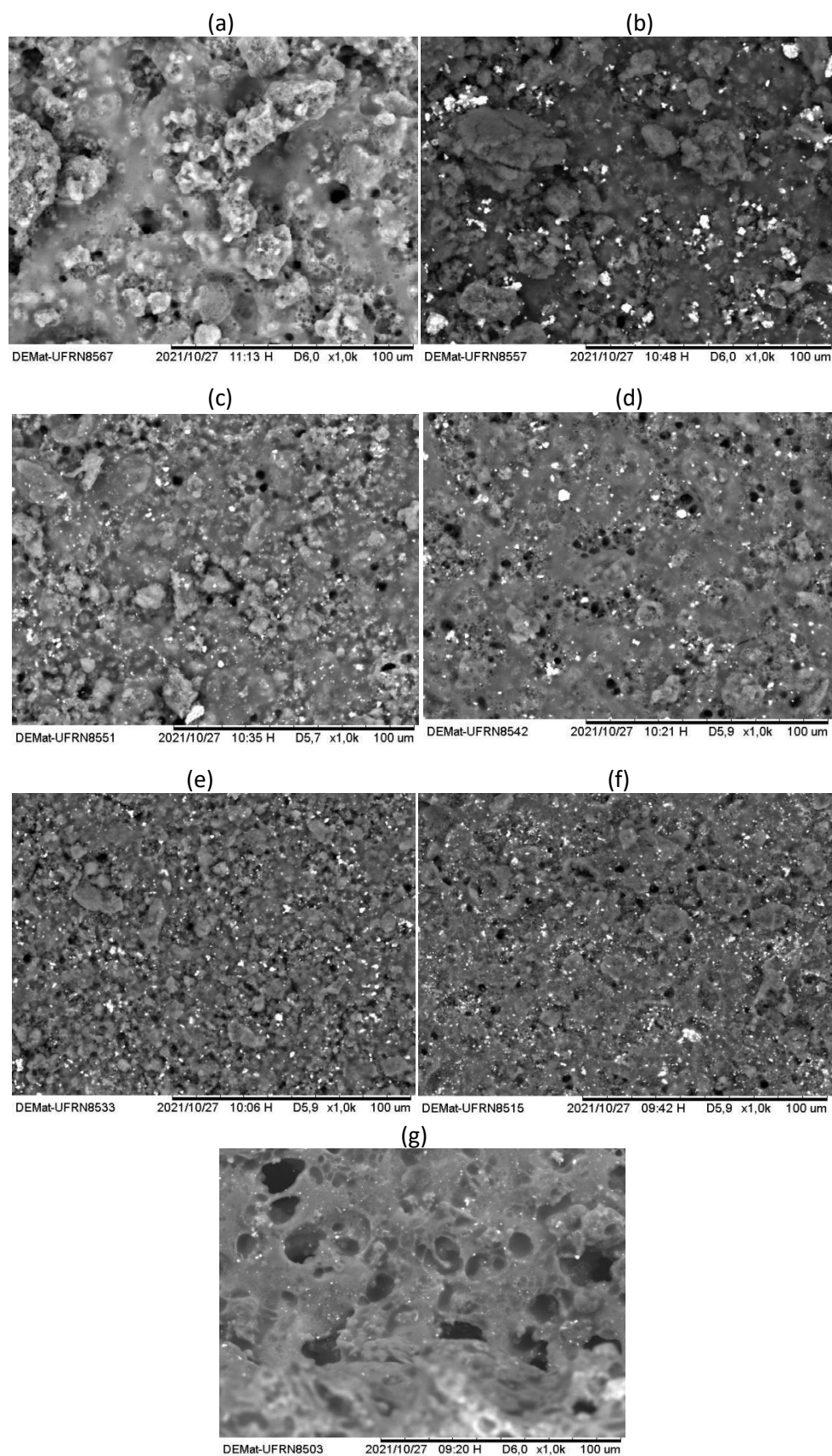
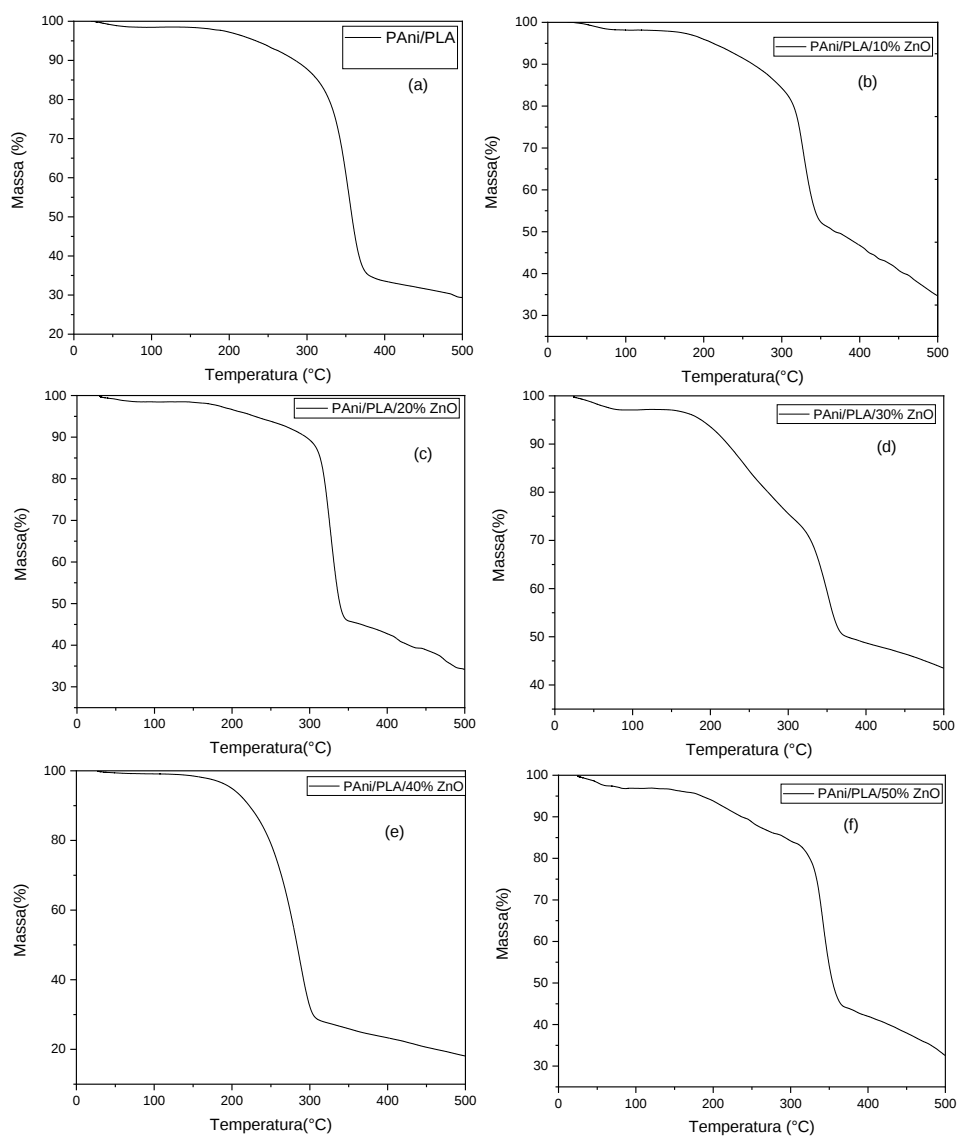


Figura 25. Micrografia das amostras de PANi/PLA. (a) 0% de ZnO, (b) 10% de ZnO, (c) 20% de ZnO, (d) 30% de ZnO, (e) 40% de ZnO, (f) 50% de ZnO e (g) 60% de ZnO.

Fonte: Autora.

4.2.3. Termogravimetria

A análise termogravimétrica revela primeiramente na Figura 26(a), na qual há 0% de ZnO, uma perda de massa de aproximadamente 70%, que se inicia em 200°C aproximadamente, correspondente a degradação dos polímeros (GILJA, et al., 2020). À medida que se aumenta o teor de ZnO no sistema tem-se uma relativa diminuição de perda de massa, mostrando como o óxido de Zinco influencia na degradação do compósito, já que o ZnO por si só possui alta temperatura de degradação, e portanto não se mostra presente nessas curvas de temperaturas até 500°C.



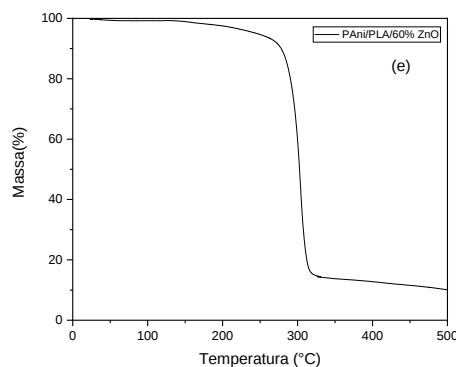


Figura 26. Análise termogravimétrica das amostras de PAni/PLA/ZnO, com (a) 0%, (b)10%, (c)20%, (d)30%, (e)40%, (f)50% e (g)60% de ZnO

Fonte: Autora.

4.2.4. Espectroscopia no UV-VIS

A Figura 27(a) abaixo mostra o espectro de absorção no UV-VIS da amostra PAni/PLA. Podem-se ver bandas de absorção em 280 nm, relativa à transição π - π^* no anel benzênico; em 435nm, referente a uma transição polarônica e 508nm, relativa ao comprimento de onda de absorção da luz verde (ZUEV, 2008). Estes valores de absorção estão de acordo com a literatura para a PAni sal esmeraldina (IZUMI, et al., 2006), ou seja, PAni dopada na forma condutora, o que mais uma vez comprova a presença do dopante (PTSA). O PLA possui somente uma banda de absorção na faixa UV, em torno de 231 nm (CONSTANZO, et al., 2014), que deve ter se somado a banda de absorção da PAni em 280 nm.

A partir da Eq. (9) foi construído os gráficos para extração dos valores de *band gap* das amostras. A Figura 27(b) apresenta o *band gap* da amostra PAni/PLA. O valor obtido foi de 2,32 eV, próximo ao valor encontrado na literatura para a PAni dopada (USMAN, et al., 2019), comprovando a obtenção de um semicondutor polimérico.

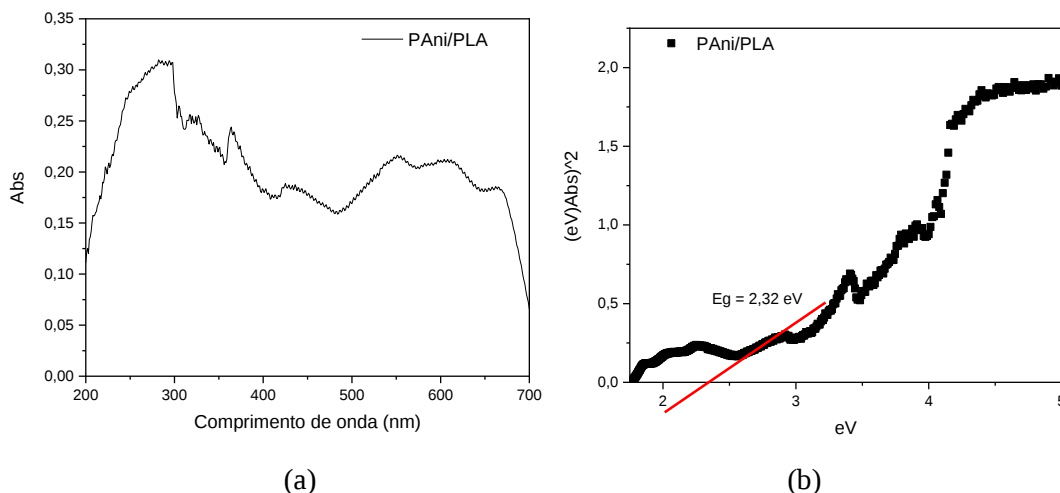


Figura 27. (a) Espectro UV-VIS da amostra PAni/PLA; (b) Band gap da amostra de PAni/PLA

Fonte: Autora.

As Figuras 28, 29, 30, 31, 32 e 33 se referem ao *band gap* das amostras com teores de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% wt. de ZnO respectivamente. Na tabela 5 constam todos os valores de *band gap* encontrados nos gráficos.

Observando os valores obtidos e o comportamento das curvas, constata-se o aumento relativo no valor do *gap* conforme se aumenta o teor de óxido de Zinco, pois com o aumento da concentração de ZnO o valor do *gap* do material está se aproximando do valor de *gap* do ZnO puro. Mas não somente isso, como também a formação de níveis energéticos na banda proibida, demonstrada em alguns gráficos por mais de uma zona linear. Isso se deve não só a PAni, que em seu estado dopado pode originar bandas de condução polarônica no meio da banda de energia proibida (MATTOSO, 1996), mas também a inclusão de ZnO ao sistema, que embora altere pouco o *gap* do material, não altera sua característica semicondutora, já que este também é um semicondutor. Assim podemos ver que a combinação desses dois materiais não alterou esta propriedade, e que a presença do PLA, um material isolante, também não comprometeu a mesma.

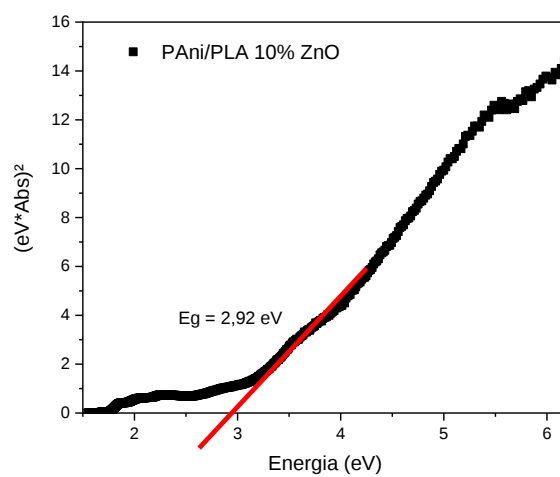


Figura 28. Band gap da amostra de PAni/PLA/10%ZnO

Fonte: Autora.

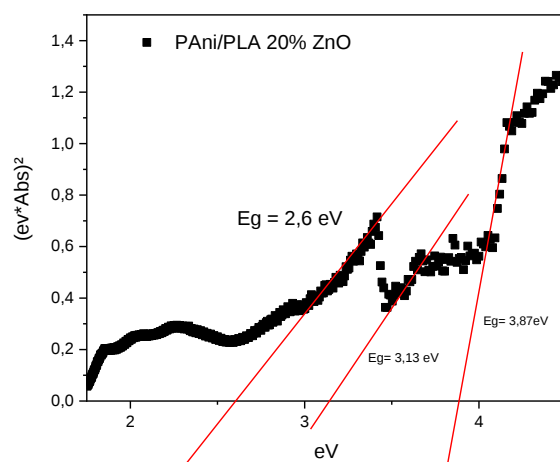


Figura 29. Band gap da amostra de PAni/PLA/20%ZnO.

Fonte: Autora.

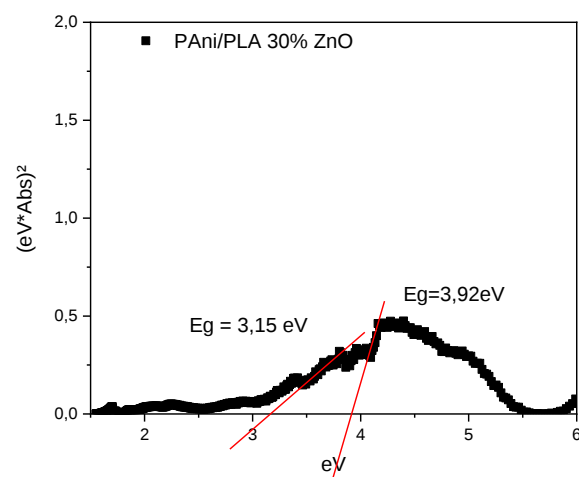


Figura 30. Band gap da amostra de PAni/PLA/30%ZnO.

Fonte: Autora.

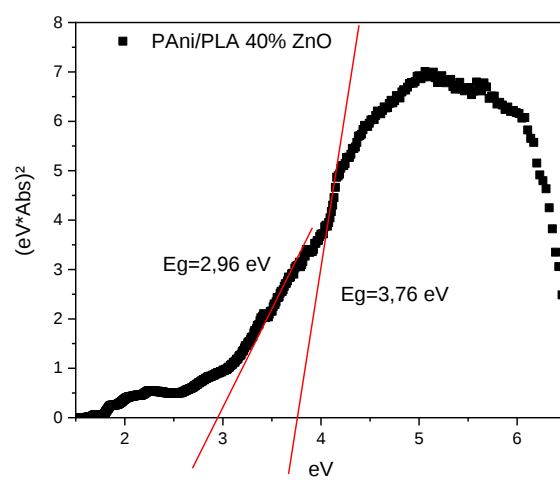


Figura 31. Band gap da amostra de PAni/PLA/40%ZnO.

Fonte: Autora.

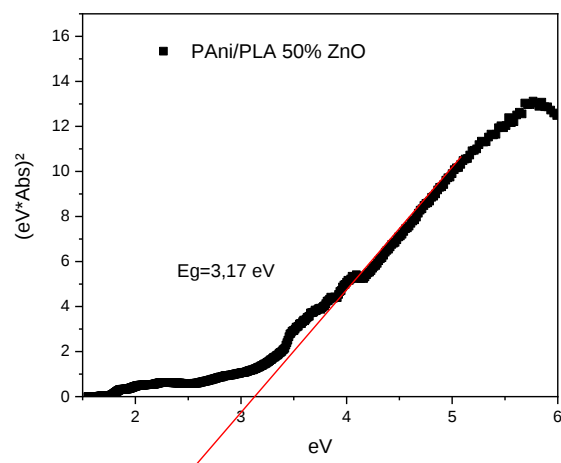


Figura 32. Band gap da amostra de PAni/PLA/50%ZnO.

Fonte: Autora.

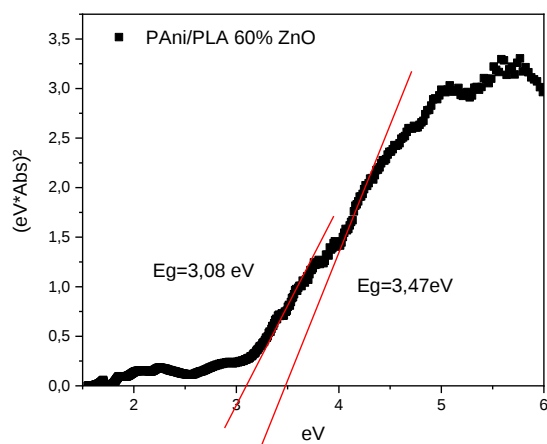


Figura 33. Band gap da amostra de PAni/PLA/60%ZnO.

Fonte: Autora.

Tabela 5. Valores de *band gap* das amostras

Amostra	Valores de <i>band gap</i> (eV)
PAni/PLA	2,32
PAni/PLA/ 10% ZnO	2,92
PAni/PLA/ 20% ZnO	2,6; 3,13; 3,87
PAni/PLA/ 30% ZnO	3,15; 3,92
PAni/PLA/ 40% ZnO	2,96; 3,76
PAni/PLA/ 50% ZnO	3,17
PAni/PLA/ 60% ZnO	3,08/ 3,47

Fonte: Autora.

4.2.5. Caracterizações elétricas

Análises termoresistivas

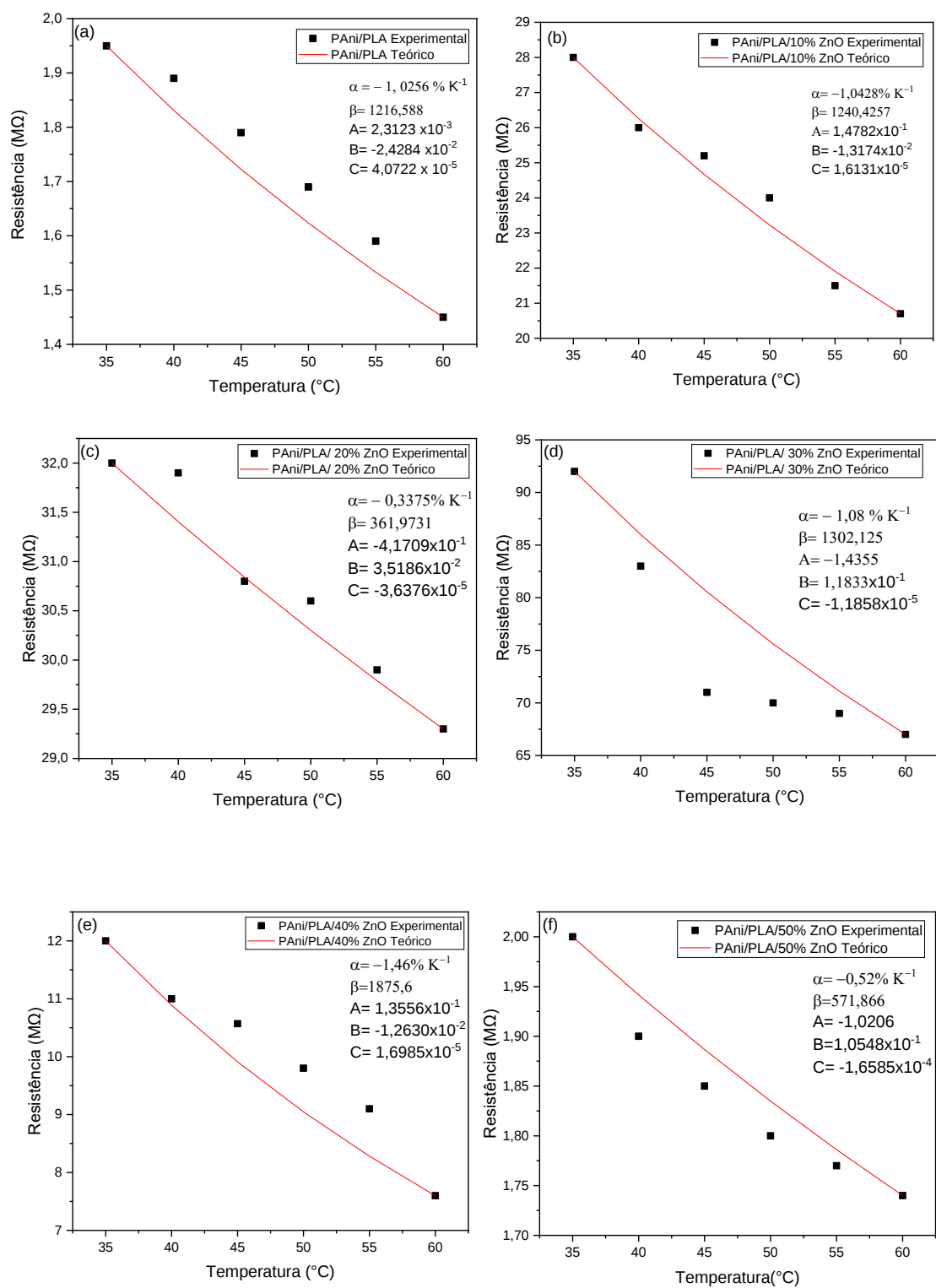
Foram gerados gráficos de Resistência x Temperatura que estão apresentados na Figura 34. O aspecto das curvas indica um comportamento termoresistivo de um NTC em seu regime linear. Portanto foram calculados, de acordo com as equações 1,2,3, e 4 os valores da razão de resistência característica (β), do coeficiente de temperatura (α), e dos coeficientes A,B e C e, a partir disso, se gerou a curva teórica de resistência dos materiais. A tabela 6 apresenta todos os valores dos coeficientes teóricos calculados.

Comparando as curvas teóricas e experimentais nota-se a semelhança entre as duas, corroborando os fatos de que o material formado se comporta como um termistor de coeficiente negativo, pelo menos em seu regime linear, visto que o α de todas as amostras foi negativo. Com a incorporação de ZnO na matriz de polímero, não houve necessariamente um aumento de α . Mas houve sim uma oscilação no valor de α , hora maior hora menor, com o aumento do teor de ZnO, onde o maior valor encontrado foi de $-0,0149\text{K}^{-1}$ para a amostra com 60%wt. de ZnO, o que significa dizer que essa amostra possui maior sensibilidade a variação de temperatura, ou seja, melhor resposta, pois quanto maior o valor de α , maior a sensibilidade (FERREIRA, et al., 2007).

Analisando a letra (h) da Figura 34, onde todas as resistências medidas estão apresentadas, tem-se de 10 a 30% de ZnO o aumento da resistência do material, o que demonstra a influência do ZnO na matriz de polímero, já que a inserção de ZnO gerou o aumento relativo da energia de *gap*, por ser ele mesmo um semicondutor de *gap* largo, além de ter inserido níveis energéticos nessa região, que propiciou um controle de fluxo de elétrons entre as bandas de energia (ÇOLAK, et al., 2011). O que também pode ser correlacionado com as imagens mostradas no MEV: Com o teor de cerâmica no material aumentando, aumenta-se também a porosidade no filme, uma vez que não houve tratamento térmico.

Porém, em composição maiores de ZnO (de 40 a 60% wt.) a resistência começa a diminuir. A condutividade do material e, conseqüentemente, a resistividade, dependem da carga do elétron, da população das cargas (elétrons e buracos) e da mobilidade. Quando se dopa um material, diminui-se a mobilidade das cargas pelo processo de espalhamento da função de onda, mas se no sistema PANi/PLA/ZnO a população de cargas na banda de condução (se o ZnO for considerado um dopante doador - tipo N), supera a diminuição da mobilidade, isso vai gerar um aumento na condutividade e, conseqüentemente, uma diminuição da resistência elétrica (LIMA, et al., 2021).

Em relação aos valores de β , os resultados não se mostraram favoráveis devido ao fato de que termistores NTC comerciais, operando até 250 °C, mostram valores de β adequados variando entre 2000 e 5000 (ZHANG, et al., 2019), enquanto que os valores de β obtidos neste trabalho, que foram de 1216,58; 1240,42; 361,97; 1302,12; 571,86 e 1875,60, para as amostras com 10,20,30,40,50 e 60%wt. de ZnO respectivamente, estão abaixo dessa faixa. Vale ressaltar que as referências de NTC são de materiais cerâmicos, óxidos cerâmicos dopados com materiais de transição. As propriedades analisadas nesta dissertação foram investigadas com o intuito de estudar as possibilidades de, um semicondutor polimérico misturado com um semicondutor cerâmico serem aplicados como sensores de temperatura. Portanto, os valores obtidos aqui estão abaixo dos valores de referência para um NTC comercial, mas mostraram-se promissores para futuros estudos acerca de sensores de temperatura compostos de filmes poliméricos.



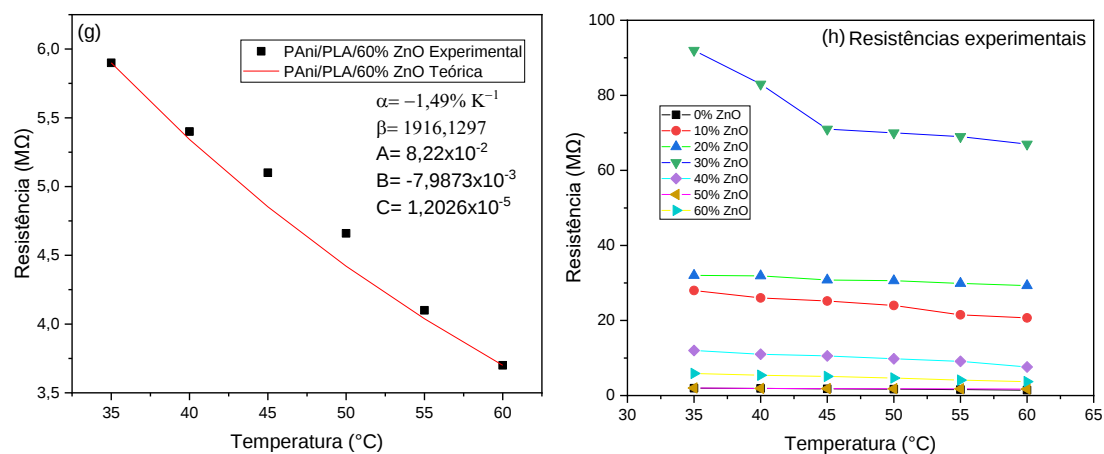


Figura 34. Gráficos de Resistência x Temperatura com curvas experimentais e teóricas, das amostras com (a) 0% de ZnO, (b) 10% de ZnO, (c) 20% de ZnO, (d) 30% de ZnO, (e) 40% de ZnO, (f) 50% de ZnO, (g) 60% de ZnO e (h) curvas de Resistência x Temperatura experimentais de todas as amostras.

Fonte: Autora.

Tabela 6. Valores dos coeficientes para calcula da curva teórica de resistência

Amostra	$\alpha(K^{-1})$	β	A	B	C
PAni/PLA	-0,0102	1216,588	$2,3123 \times 10^{-3}$	$-2,4284 \times 10^{-2}$	$4,0722 \times 10^{-5}$
PAni/PLA/10% ZnO	-0,0104	1240,4257	$1,4782 \times 10^{-1}$	$-1,3174 \times 10^{-2}$	$1,6131 \times 10^{-5}$
PAni/PLA/20% ZnO	-0,0033	361,9731	$-4,1709 \times 10^{-1}$	$3,5186 \times 10^{-2}$	$-3,6376 \times 10^{-5}$
PAni/PLA/30% ZnO	-0,0108	1302,125	-1,4355	$1,833 \times 10^{-1}$	$-1,1858 \times 10^{-5}$
PAni/PLA/40% ZnO	-0,0146	1875,6	$1,3556 \times 10^{-1}$	$-1,2630 \times 10^{-2}$	$1,6985 \times 10^{-5}$
PAni/PLA/50% ZnO	-0,0052	571,866	-1,0206	$1,0548 \times 10^{-1}$	$-1,6585 \times 10^{-4}$
PAni/PLA/60% ZnO	-0,0149	1875,6	$8,22 \times 10^{-2}$	$-7,9873 \times 10^{-3}$	$1,2026 \times 10^{-5}$

Fonte: Autora.

5. CONCLUSÕES

Filmes de PANi/PLA/ZnO nas composições de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% wt. de ZnO foram obtidos com sucesso pela técnica de deposição de *Solution Blow Spraying* (SBSp), assim como a PANi dopada com PTSA sintetizada por rota química e o ZnO sintetizado por reação de combustão. As análises microestruturais comprovaram a presença de fases cristalinas nos filmes, tanto de ZnO, quanto de PANi, a qual tem sua condutividade influenciada pela cristalinidade do material. O MEV exibiu morfologia de aspecto granular, conforme consta na literatura para PANi dopada, e porosa, estando de acordo com a presença de ZnO, uma cerâmica. As temperaturas de decomposição dos filmes estiveram na faixa de 200 a 400°C, de acordo com as termogravimetrias, mostrando assim que abaixo desse regime o filme pode apresentar suas propriedades termoresistivas sem se decompor com a temperatura. O UV-VIS mostrou as bandas de absorção da PANi dopada, confirmando a presença do dopante. Além disso, possibilitou identificar e medir a região de *gap*, ressaltando que os valores de *gap* são referentes a um semicondutor, e que a presença de ZnO e de PLA não afetaram essa propriedade. Por fim, os testes termoresistivos comprovaram característica de um NTC, em seu regime linear, pois foram medidas em baixas temperaturas. Ou seja, o coeficiente de temperatura (α) para todas as amostras foi negativo, e embora os valores da razão de resistência característica (β) não se mostrem favoráveis ao de um termistor NTC comercial, os resultados são promissores, visto se tratar da mistura de semicondutores polimérico, a Polianilina e um semicondutor cerâmico, o óxido de Zinco. Logo, os filmes de PANi/PLA/ZnO obtidos por SBSp aqui desenvolvidos tem potencial para ser um sensor de temperatura a baixas temperaturas.

6. REFERÊNCIAS

- ALMUNTASER F. M. A. [et al.]** Role of polyaniline thickness in polymer-zinc oxide based solid state solar cell [Periódico] // Materials Science & Engineering B. - [s.l.] : Elsevier, 2019. - Vol. 244. - pp. 23-28.
- ALSOP T.** Semiconductor industry sales worldwide 1987-2021 Report [Online] // Statista. - 2022. - 15 de 02 de 2022. - Disponível em <https://www.statista.com/statistics/266973/global-semiconductor-sales-since-1988/>.
- ASHARAF S.S., FROUNCHI M. e DADBIN S.** Gamma irradiated electro-conductive polylactic acid/polyaniline nanofibers [Periódico] // Synthetic Metals. - 2020. - Vol. 259.
- ASKELAND R. D, PRADEEP P. F, WENDELIN J. W.** The Science and Engineering of Materials [Livro]. - [s.l.] : Cengage Learning, 2010.
- BASTOS N.M.S.** Síntese e caracterização de novos polímeros orgânicos condutores derivados da polianilina. // Trabalho de conclusão de curso. - Campo do Goytacazes : Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2005.
- BECHER P** Theory and Practice [Livro]. - [s.l.] : Krieger Publications, 1977. - 2ª edição.
- BEYGISANGCHIN M. [et al.]** Polyaniline Synthesized by Different Dopants for Fluorene Detection via Photoluminescence Spectroscopy [Periódico] // Materials. - [s.l.] : MDPI, 2021.
- BRANDON D. e KAPLAN W.D.** Microstructural Characterization of Materials [Livro]. - [s.l.] : John Wiley & Sons Ltd., 2008. - 2ª edição.
- BRUS L. E.** Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. [Periódico] // The Journal of Chemical Physics. - [s.l.] : American Institut of Physics, 1984. - Ed. 9 : Vol. 80.
- BUEANO R. T. [et al.]** Semicondutores Heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios [Periódico]. - [s.l.] : Quimica nova, 2019. - Ed.6 : Vol. 42.
- BUSCH G.** Early history of the physics and chemistry of semiconductors – from doubts to fact in a hundred years [Periódico]. - [s.l.] : Eur. J. Phys., 1989. - Vol. 10.
- CALLISTER W. D. Jr.** Materials Science and Engineering: An introduction [Livro]. - New York : Willey, 2013. - 8ª Edição.
- CASALINI T. [et al.]** A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications [Periódico] // Front. Bioeng. Biotechnol.. - 2019.

ÇOLAK H. e TURKOGLU O. Effect of Doping and High-Temperature Annealing on the Structural and Electrical Properties of $\text{Zn}_{1-X}\text{Ni}_X\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.15$) Powders [Periódico] // J. Mater. Sci. Technol., - 2011. - Vol. 27.

COLOMBO C. et al. Gallium arsenide p-i-n radial structures for photovoltaic applications [Periódico] // Appl. Phys. Lett. - 2009. - Ed. 17 : Vol. 94. - pp. 13-16.

CONSTANZO .G.D. [et al.] Enhancement of the optical response in a biodegradable polymer/azo-dye film by the addition of carbon nanotubes [Periódico] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2014.

CSETE DE GYÖRGYFALVA G. D. C., REANEY I. M. Decomposition of NiMn_2O_4 spinels. Journal of Materials Research, Sheffield, United Kingdom, v. 18, n. 6, pag [Periódico] // Journal of Materials Research. - 2003. - Vol. 18.

DIAS V.S. Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow Spinning para a reação de evolução do oxigênio // Dissertação de mestrado entregue ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. - [s.l.] : UFPB, 2019.

FELIX J.F. Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de Zinco e Polianilina para aplicações em heterojunções semicondutoras. // Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de pós graduação em ciências dos materiais da Universidade Federal de Pernambuco . - [s.l.] : UFPE, 2009.

FERNANDES J.F. Polimeros semicondutores - Uma breve introdução ao assunto // Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de licenciatura em química da Universidade Federal de São Carlos. - [s.l.] : UFSCar, 2020.

FERREIRA J. M. [et al.] Análise térmica e caracterização elétrica de materiais cerâmicos com comportamento termistor à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto [Periódico] // Cerâmica. - 2007.

FERREIRA T.P.M. Obtenção e caracterização de revestimentos antimicrobianos de silicone com nanopartículas de prata (PDMS/AgNPs) para uso em embalagens ativas, utensílios e equipamentos via solution blow spraying - SBSp // Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba. - [s.l.] : UFPB, 2015.

FOGAÇA J.R.V. Hibridização sp^2 [Online] // PreParaEnem. - 15 de abril de 2021. - <https://www.preparaenem.com/quimica/hibridizacao-sp2.htm>.

GALEMBECK A. Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor // Tese de doutorado. - [s.l.] : Universidade Estadual de Campinas, 1998.

GILJA V. [et al.] The Impact of in Situ Polymerization Conditions on the Structures and Properties of PANI/ZnO-Based Multiphase Composite Photocatalysts [Periódico] // Catalysts . - 2020. - Vol. 10.

GRALIK G. e BIAVA G. Caracterização de termistores automotivos do tipo NTC [Periódico] // Revista Matéria. - 2019. - Vol. 24.

GUPTA Y., HELLGARDT K. e WAKEMAN R.J. Enhanced permeability of polyaniline based nano-membranes for gas separation [Periódico] // Journal of Membrane Science. - 2006. - Vol. 282.

HUANG J., et al. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors [Periódico] // J. Am. Chem. Soc. . - 2002. - Vol. 125.

HUANG Z.M. [et al.] A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [Periódico] // Composites Science and Technology. - 2003. - Vol. 63.

HUSAIN S. et al. Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals. [Periódico] // Journal of Optoelectronics Engineering. - 2013. - Ed. 1 : Vol. 1. - pp. p. 28–32.

IZUMI C.M.S [et al.] Spectroscopy characterization of polyaniline doped with transition metals salts [Periódico] // Synthetic Metals. - 2006.

JAIN S. R., ADIGA K. C. e PAI VERNEKER V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. [Periódico] // Combustion and Flame. - 1981. - Vol. 40. - pp. 71-79.

JEONG S.I [et al.] Development of Electroactive and Elastic Nanofibers that contain Polyaniline and Poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) for the Control of Cell Adhesion [Periódico] // Macromolecular Bioscience. - 2008. - Vol. 8.

JIA L [et al.] Electrochemical deposition of diluted magnetic semiconductor ZnMnSe₂ on reduced graphene oxide/polyimide substrate and its properties. [Periódico] // Journal of Alloys and Compounds.. - 2014 : [s.n.]. - Vol. 609. - pp. 233-238.

KAMIMURA H. Um estudo sobre crescimento de nanofios de fosfeto de índio e algumas de suas propriedades // Tese de doutorado apresentada ao curso de pós graduação em física da Universidade Federal de São Carlos. - [s.l.] : UFSCar, 2016.

KIETZKE T. Dissertation: Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers. - [s.l.] : Institut für Physik, Universität Potsdam, 2005.

KIMINAMI R. H. G. A., GAMA L. e GRANDE C. Nanoparticles of ZnO Doped With Mn: Structural and Morphological Characteristics [Periódico] // Materials Research. - 2017. - Ed. 3 : Vol. 1. - pp. p. 1-6.

LAERI F. [et al.] Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals [Livro]. - [s.l.] : Wiley, 2003.

LENG Y. Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods [Livro]. - [s.l.] : Editora John Wiley & Sons, 2016. - 2ª edição.

LICURGO J.S.C. Propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray pirólise // Dissertação de mestrado apresentada ao curso de pós graduação em engenharia e ciência dos materiais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. - 2018.

LIMA W. M.P.A [et al.] Production of nickel-doped ZnO-based NTC thermistor via combustion reaction [Periódico] // MRS Communications . - 2021.

LOPES J. I. M. O estudo de semicondutores no ensino médio: Uma proposta de sala de aula invertida. // Monografia apresentada ao curso de licenciatura em Física da Universidade Federal do Ceará.. - 2018.

ŁUKASIAK L e A. JAKUBOWSKI History of Semiconductors [Periódico] // Journal of telecommunications and information technology. - 2010.

MACDIARMID A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel lecture) [Livro]. - [s.l.] : Angew. Chem.Int. Ed., 2001.

MACDIARMID A.G. [et al.] Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene [Periódico] // Phys. Rev. Lett.. - [s.l.] : Phys. Rev. Lett., 1977. - Vol. 39.

MACHADO C. T. e MIRANDA F. S Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão [Periódico] // Revista Virtual de Química. - 2015. - Vol. 7.

MANHEIMER W. A. Microscopia dos materiais: Uma introdução [Livro]. - Rio de Janeiro : Editora e-papers, 2002.

MATTOSO L. H. C. [Periódico] // Quim. Nova 19, 388. - 1996.

MATTOSO L. H. C. Polímeros: Ciência e Tecnologia [Livro]. - 1996.

MEDEIROS E. S. [et al.] Solution Blow Spinning : A New Method to Produce Micro-and Nanofibers from Polymer Solutions [Periódico] // Journal of Applied Polymer Science. - 2009. - Vol. 113. - pp. 2322–2330.

MEDEIROS E. S., PATERNO L. G. e MATTOSO L. H. C Sensing Applications of Conjugated Polymers, Encyclopedia of Sensors [Periódico]. - 2006. - Vol. X.

Medeiros E.S. [et al.] E. S. Medeiros, J. E. Oliveira , N. Consolin-FiUso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores [Periódico]. - [s.l.] : Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.2 (2012) 62 – 77., 2012.

MEDEIROS E.S. [et al.] Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro-and Nanofibers from Polymer Solutions. [Periódico] // Journal of Applied Polymer Science.. - 2009.

MEINERT M. e REISS G. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe₂O₄. [Periódico] // Journal of Physics Condensed Matter. - 2013. - Vol. 26. - pp. 2–5.

MIKULSKI C. M. [et al.] Chem. Soc. 97, 6358 [Periódico]. - 1975.

MORAIS A. Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica // Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Engenharia de Materiais) UFPB. - João Pessoa : [s.n.], 2018.

MORAIS A., TORQUATO R. A. e COSTA A. C. F. M. Estudo da característica estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído dopado com 0,15 e 0,25

mols de Ni^{2+} sintetizado por reação de combustão. [Periódico] // Revista Eletrônica de Materiais e Processos. - 2008. - Vol. 2.

MOSTAFAEIA A. e ZOLRIASATEINB A. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods [Periódico] // Progress in Natural Science: Materials International. - 2012.

MURARIU M. e DUBOIS P. PLA composites: from production to properties. Adv. Drug Deliv. Rev [Periódico] // Adv. Drug Deliv. Rev.. - 2016.

Página da Web PreParaEnem [Online] // PreParaEnem: <https://www.preparaenem.com/quimica/hibridizacao-sp2.htm>. - 15 de abril de 2021. - <https://www.preparaenem.com/quimica/hibridizacao-sp2.htm>.

Parize D.D.S. ESTUDO DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) OBTIDOS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE // Tese de doutorado. - [s.l.] : Universidade Federal de São Carlos, 2016.

PARIZE D.D.S. Estudo de filmes de Poli(ácido láctico) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose // Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. - São Carlos : UFSCar, 2016.

RAMOS M. [et al.] Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging [Periódico] // Food chemistry. - 2014. - Vol. 162.

RAO M. S. R. e OKADA T. ZnO Nanocrystals and Allied Materials [Livro]. - [s.l.] : Springer, 2014.

REZENDE S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos [Livro]. - [s.l.] : Editora Livraria da Física, 2015. - 4ª edição.

SAINI P., ARORA M. e KUMAR M. N. V. R. Poly(lactic acid) blends in biomedical applications [Periódico] // Adv. Drug Deliv. Rev. - 2016.

SARKAR T. K. [et al.] The History of Wireless [Livro]. - [s.l.] : Wiley, 2006.

SHACKELFORD J. F. Introduction to Materials Science for Engineers [Livro]. - [s.l.] : Editora Pearson, EUA, 2015. - 8ª edição.

SHARMA P. K., DUTTA R. K. e PANDEY A. C. Effect of nickel doping concentration on structural and magnetic properties of ultrafine diluted magnetic semiconductor ZnO nanoparticles. [Periódico] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2009. - 20 : Vol. 321. - pp. 3457–3461.

SHIRAKAWA H., ITO T e IKEDA S. J. Polym. Sci. Polym. Chem. [Periódico]. - 1974.

SILVA F. O. [et al.] O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais [Periódico] // Química Nova . - 2010. - Vol. 33.

SILVA M.N Formação e crescimento de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com cobre // Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de doutor em química. - Araraquara : [s.n.], 2015.

SILVA S.S., MAGALHÃES F. e SANSIVIERO M.T.C. NANOCOMPÓSITOS SEMICONDUTORES ZnO/TiO₂. TESTES FOTOCATALÍTICOS [Periódico] // Química Nova. - 2010. - Vol. 33.

SOUZA M.A. [et al.] Controlled Release of Linalool Using Nanofibrous Membranes of PLA Obtained by Electrospinning and SBS [Periódico] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2015. - Ed. 8 : Vol. 15.

TARTUCI L. G. Preparação de novos contraeletrodos contendo polianilina para utilização em células solares sensibilizadas por pontos quânticos de CdS. Tese de doutorado; Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei, 2018. // Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química na Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em química. - 2018.

TAUC J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. [Periódico] // Materials Research Bulletin. - 1968.

TORQUATO R. A., COSTA, A. C. F. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Dopagem do ZnO com Co⁺² para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) utilizando a síntese de reação de combustão. [Periódico] // Revista Eletrônica de Materiais e Processos. - 2013. - Vol. 8.3.

USMAN F. [et al.] Synthesis and characterisation of a ternary composite of polyaniline, reduced graphene-oxide and chitosan with reduced optical band gap and stable aqueous dispersibility [Periódico] // Results in Physics. - [s.l.] : ELSEVIER, 2019.

VARGAS V. M. M. [et al.] A Polianilina no cenário ambiental: Uma abordagem sobre fotocatalise heterogênea. [Periódico]. - [s.l.] : Revista Quím. Nova 41, 2018.

VERAS T.N. Revestimento a base de compósito epóxi-bentonita/ZnO utilizando fiação por sopro em solução modificada // Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. - [s.l.] : UFPB, 2015.

VERWEY E.J.W., HAAYAMAN P.W. e ROMEYN. Semiconductors with large negative temperature coefficient of resistance [Periódico] // Phillips Technical Review. - 1947. - Vol. 9.

VIEIRA D. A. [et al.] Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética do Composto Zn_{1-x}Co_xO Obtidos por Reação de Combustão [Periódico] // Revista Virtual de Química. - 2016. - Vol. 8.

VIEIRA D.A. [et al.] Avaliação estrutural e morfológica de pós de Zn_{0,9}, Co_{0,1} O sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini [Periódico] // Revista Eletrônica de Materiais e Processos. - 2008. - Vol. 3.3.

WALLACE G. G., SPINKS G. M. e TEASDALE P. R. Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems. Lancaster: Techno print Publishing, 1997. [Livro]. - 1997.

WANG X. [et al.] Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films [Periódico] // International Journal of Biological Macromolecules. - [s.l.] : Elsevier B.V., 2019.

WANG Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology [Periódico]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering R: Reports, 2009. - n.3/4 : Vol. 64. - pp. 33-71.

WESSLING B. “Handbook of Conducting Polymers” [Livro]. - New York : Marcel Dekker, 1998.

WU D. et al. Preparation and properties of Ni-doped ZnO rod arrays from aqueous solution [Periódico] // Journal of Colloid and Interface Science. - 2009. - Ed. 2 : Vol. 330. - pp. 380–385.

WU S.Q. [et al.] Enhanced dielectric properties of all-organic acrylic resin elastomer-based composite with doped polyaniline [Periódico] // Polym. Bull. - [s.l.] : Springer, 2017.

YAMAMOTO N. A. D. Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume - Tese de doutorado- Universidade Federal do Paraná [Livro]. - 2014.

YAN T. [et al.] Synthesis of DBSA-doped Polyaniline by Emulsion Polymerization and PANI/PLA Electrospun Fiber Membrane Conductivity [Periódico] // The Journal of The Textile Institute. - [s.l.] : Taylor & Francis, 2018.

ZÁRATE R.P.L Estudo comparativo das propriedades magnéticas, estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído ZnO dopado com cobalto e sinterizado por microondas e forno elétrico // Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao curso de Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba. - João Pessoa : [s.n.], 2018.

ZHANG M. [et al.] Synthesis of pilot-scale Co₂ Mn_{1.5} Fe_{2.1} Zn_{0.4} O₈ fabricated by hydrothermal method for NTC thermistor [Periódico] // Journal of Alloys and Compounds. - 2019. - Vol. 797. - pp. 1295-1298.

ZUEV V.V. Synthesis of Polyanilines with pendant fluorescent units [Periódico] // Journal of Polymer Research. - 2008.