



JULIANA GONÇALVES DIAS

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS
SEMICONDUCTORES EM MATRIZES POLIMÉRICAS**

LAVRAS – MG

2020

JULIANA GONÇALVES DIAS

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES
EM MATRIZES POLIMÉRICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Flavio Augusto de Melo Marques

Orientador

Prof. Dr. Julio Cesar Ugucioni

Coorientador

LAVRAS – MG

2020

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Dias, Juliana Gonçalves

Estudo da incorporação de pontos quânticos semicondutores em matrizes poliméricas / Juliana Gonçalves Dias. – Lavras : UFLA, 2020.

85 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Flavio Augusto de Melo Marques.
Bibliografia.

1. Nanocristais de CdSe. 2. Polianilina. 3. PLA. I. Marques, Flavio Augusto de Melo. II. Ugucioni, Julio Cesar. III. Título.

JULIANA GONÇALVES DIAS

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES
EM MATRIZES POLIMÉRICAS**

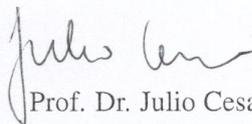
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de Fevereiro de 2020.

Prof. Dr. Alexandre Alberto Chaves Cotta UFLA
Prof. Dr. Igor Saulo Santos De Oliveira UFLA
Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy UFSCar



Prof. Dr. Flavio Augusto de Melo Marques
Orientador



Prof. Dr. Julio Cesar Ugucioni
Co-Orientador

**LAVRAS – MG
2020**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, por toda as conquistas, pela fé e perseverança ao longo de todo o caminho.

A minha família, em especial a meus pais e irmãos, pessoas fundamentais em minha vida, por todo apoio, carinho, incentivo e amor.

Agradeço aos professores Flavio e Julio pela orientação, paciência, incentivo e pela oportunidade de poder desenvolver esse trabalho, sem dúvidas foram muitos conhecimentos adquiridos.

A todos os professores que de alguma forma colaboraram com o trabalho e durante o curso, todas as considerações foram de grande importância para minha formação. Agradeço a todos do Departamento de Física, aos secretários e o pessoal da limpeza. Aos membros da Banca Examinadora que aceitaram contribuir para este trabalho.

Agradeço imensamente a todos aqueles que estiveram comigo, em especial ao Romão pela parceria e companheirismo. A Laiza e a Sara pela amizade. A todos os amigos da pós-graduação, aqueles que me acolheram e também aos que chegaram ao longo do processo, pela amizade e todos os momentos de partilha.

A todos os departamentos e laboratórios da Universidade Federal de Lavras, que possibilitaram a realização das análises e também ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (projetos FAPEMIG TEC-AUC-0028216, RED-0018517), ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras <<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>> e seu suporte pela Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica e ao Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Universidade Federal de Lavras pelo suporte financeiro.

A ciência é aquilo que aprendemos sobre como não deixar enganar a nós mesmos.

Richard Feynman

RESUMO

Devido ao seu tamanho nanométrico e sua natureza cristalina, pontos quânticos (PQs) são materiais com propriedades ópticas que são amplamente estudados para variados tipos de aplicações. De outra forma, a Polianilina (PANI) é um polímero semiconductor muito conhecido, que apresenta propriedades estruturais que fazem com que ela possa ser utilizada para diversas aplicações. Também utilizamos o poli (ácido lático) (PLA), que é biodegradável, obtido a partir de fontes renováveis e possui propriedades físicas e mecânicas que fazem com que possa ser utilizado na extrusão de filamento para impressão *3D*. A combinação destes materiais poliméricos com as nanopartículas semicondutoras pode levar a formação de nanocompósitos com características distintas dos materiais isolados. Na primeira etapa deste trabalho realizamos a síntese química das nanopartículas semicondutoras de CdSe (PQs) com tamanhos variados. As características ópticas dos PQs foram verificadas com as técnicas de espectroscopia de absorção e fotoluminescência, as quais mostraram os comprimentos de onda de absorção, emissão e o tamanho das nanopartículas. Em seguida, sintetizados os seguintes nanocompósitos em forma de filmes, PANI/CdSe e o PLA/CdSe. Estes filmes foram caracterizados com técnicas de microscopia e espectroscopia para estudo das vibrações das ligações, informações estruturais e de fluorescência. As caracterizações revelaram algumas informações dos nanocompósitos, foi possível identificar que para determinadas quantidades de PANI utilizada na formação do filme, esta faz com que a luminescência do PQ seja minimizada. Já para o filme PLA/PQ, a inserção das nanopartículas na matriz polimérica não causa grandes interferências no espectro de absorção óptica. Por fim, consideramos que demais caracterizações são necessárias para a verificação de todos os mecanismos de interação entre os PQs e as matrizes poliméricas.

Palavras-chave: Nanocristais de CdSe ; Polianilina; PLA

ABSTRACT

Due to their nanometric size and crystalline nature, quantum dots (QDs) are materials with optical properties that are widely studied for various types of applications. Otherwise, Polyaniline (PANI) is a well-known semiconductor polymer, which has structural properties that can be attributed in different means. We also use poly (lactic acid) (PLA), which is biodegradable, obtained from renewable sources and has physical and mechanical properties that make it possible to be used in the extrusion of filament for 3D printing. The combination of these polymeric materials with semiconductor nanoparticles can lead to the formation of nanocomposites with different characteristics from the isolated materials. In the first stage of this work, we performed the chemical synthesis of CdSe semiconductor nanoparticles (QDs) with varying sizes. The optical characteristics of QDs were verified with absorption spectroscopy and photoluminescence techniques, which showed the wavelengths of absorption, emission and the size of the nanoparticles. The following nanocomposites in the form of films, PANI/CdSe and PLA/CdSe were synthesized. These films were characterized by microscopy and spectroscopy techniques to study the vibrations of the bonds, structural and fluorescence information. The characterizations revealed some information about the nanocomposites, it was possible to identify that, for certain amounts of PANI used in the formation of the film, it make the luminescence of the QD to be minimized. For the PLA/QD film, the insertion of the nanoparticles in the polymeric matrix does not cause major interference in the optical absorption spectrum. Finally, we consider that further characterizations are necessary to verify all the mechanisms of interaction between the QDs and the polymeric matrices.

Keywords: CdSe nanocrystals; Polyaniline; PLA

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Célula primitiva unitária tridimensional, as constantes de rede a , b e c são denominados vetores primitivos.	16
Figura 2.2 – Formação de bandas de níveis de energia devido a aproximação dos átomos.	17
Figura 2.3 – Representação simplificada das bandas de condução, bandas de valência e banda proibida (energia de gap) de um isolante, semicondutor e condutor. . .	18
Figura 2.4 – Recombinação do par elétron-lacuna em um semicondutor.	20
Figura 2.5 – Representação esquemática das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico, (a) bulk, (b) poço quântico, (c) fios quânticos e (d) ponto quântico.	22
Figura 2.6 – Desenho esquemático representando as mudanças no comportamento óptico das nanopartículas associadas ao seu tamanho.	23
Figura 2.7 – Absorção (linhas contínuas) e espectros de emissão (linhas pontilhadas) de PQs coloidais de CdSe de tamanhos diferentes.	23
Figura 2.8 – Intervalos espectrais de emissão de diferentes PQs semicondutores.	24
Figura 2.9 – Estrutura cristalina do CdSe na fase cúbica (a) e hexagonal (b).	25
Figura 2.10 – Diagrama de LaMer descrevendo os processos de nucleação e crescimento de nanocristais em função do tempo de reação e concentração de átomos precursores.	26
Figura 2.11 – Orbitais híbridos do carbono formando ligações σ e π	28
Figura 2.12 – Estruturas de polímeros condutores.	29
Figura 2.13 – Estruturas da PANI para diferentes estados de oxidação.	31
Figura 2.14 – Composição geral da PANI indicando unidades reduzidas e oxidadas.(a) Leucoesmeraldina, (b) Pernigranilina, (c) Esmeraldina e (d) Esmeraldina protonada.	32
Figura 2.15 – Estrutura química do PLA.	33
Figura 2.16 – Degradação hidrolítica (a) e degradação autocatalítica (b).	34
Figura 2.17 – Logotipo impresso com PLA puro e PLA funcionalizado com CdSSe, sobre luz ambiente e luz ultravioleta.	36
Figura 3.1 – Imagem ilustrativa da síntese dos PQs.	40
Figura 3.2 – Imagem ilustrativa da síntese da PANI.	42

Figura 3.3 – Filmes do compósito PANI/PQs sintetizados nas concentrações de 1, 3 e 10 <i>mg</i> de PANI	43
Figura 3.4 – Espectro de absorção de amostras de PQs de CdSe variando de 470 a 590 nm, aproximadamente.	44
Figura 3.5 – Espectro de emissão de amostras de PQs de CdSe variando de 490 nm a 580 nm.	46
Figura 3.6 – Espectro Raman.	47
Figura 3.7 – Mecanismos de espalhamento	48
Figura 4.1 – Amostras de PQ sob luz ambiente (esquerda) e Ultravioleta (direita), com diferentes tamanhos, que serão caracterizadas posteriormente.	52
Figura 4.2 – PANI em pó (a), filme PANI/PQ (b), (c) e (d).	52
Figura 4.3 – PLA <i>pellets</i> (a) e (b) filme PLA/PQ.	53
Figura 4.4 – Espectros de absorção das amostras de CdSe. A legenda mostra o diâmetro médio dos PQs.	54
Figura 4.5 – Curva de tamanho das amostras pelo tempo de síntese. A curva sólida representa apenas um guia para os olhos.	56
Figura 4.6 – Espectros de emissão das amostras de CdSe.	57
Figura 4.7 – Relação entre energias de absorção e emissão para nanopartículas semicondutoras.	58
Figura 4.8 – Relação entre o diâmetro das nanopartículas e a energia de <i>gap</i>	59
Figura 4.9 – Espectros Raman das amostras de PQ de CdSe.	60
Figura 4.10 – Espectro FT-IR do CdSe.	61
Figura 4.11 – Fluorescência dos filmes de PANI/PQ com diferentes concentrações de PANI, (a) 1 <i>mg</i> e (b) 3 <i>mg</i>	63
Figura 4.12 – Micrografias da PANI/PQ.	64
Figura 4.13 – Espectro Raman da PANI e PANI/PQ.	65
Figura 4.14 – Espectros FT-IR da PANI e PANI/PQ.	67
Figura 4.15 – Medidas elétricas Pani (a) e PANI/PQ (b)	68
Figura 4.16 – Curvas $V \times I$ da PANI e PANI/PQ.	69
Figura 4.17 – Espectro de absorção do filme PANI/PQ.	70
Figura 4.18 – Filmes de PLA/PQ, (a) superfície homogênea, 2,0 nm, (b) 3,56 nm e (c) filmes com aglomeração de nanopartículas, 3,06 nm.	71

Figura 4.19 – Micrografias de fluorescência do PLA/PQ. Em (a), (b) e (c) temos os filmes excitados com luz UV, em (d) há apenas a transmissão da luz visível. As barras de escala de todas as figuras são de 100 μm	72
Figura 4.20 – Espectro Raman do PLA e PLA/PQ.	73
Figura 4.21 – Espectro FT-IR dos filmes de PLA e PLA/PQ.	74
Figura 4.22 – Espectro de absorção do filme PLA/PQ.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Materiais utilizados na síntese do PQ de CdSe.	39
Tabela 3.2 – Materiais utilizados na síntese da PANI.	41
Tabela 4.1 – Características ópticas e concentração dos PQs	55
Tabela 4.2 – Bandas características do espectro Raman da PANI e PANI/PQ.	66
Tabela 4.3 – Bandas características do espectro FT-IR da PANI e PANI/PQ.	67
Tabela 4.4 – Bandas características do espectro Raman do PLA e PLA/PQ.	74
Tabela 4.5 – Bandas características do espectro FT-IR do PLA e PLA/PQ.	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	APORTE TEÓRICO	15
2.1	Estrutura Cristalina	15
2.2	Semicondutores	16
2.3	Pontos Quânticos	21
2.3.1	Confinamento quântico	21
2.3.2	Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmio (CdSe)	24
2.4	Polímero semicondutor	27
2.4.1	Propriedades semicondutoras dos Polímeros	27
2.4.2	Polianilina	29
2.5	Polímero Biodegradável	33
2.5.1	Poli (Ácido Lático)	33
2.5.2	Processamento e aplicações do PLA	34
2.6	Nanocompósito Polímeros/Pontos Quânticos	37
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	39
3.1	Metodologia de fabricação das amostras	39
3.1.1	Síntese dos Pontos Quânticos	39
3.1.2	Síntese da Polianilina	41
3.1.3	Produção dos filmes de nanocompósito do Ponto Quântico de CdSe/PANI	42
3.1.4	Produção dos filmes de nanocompósito do Ponto Quântico de PLA/CdSe	43
3.2	Técnicas de caracterização	43
3.2.1	Absorção Óptica	43
3.2.2	Fotoluminescência	45
3.2.3	Espectroscopia Raman	47
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	49
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Caracterização dos Pontos Quânticos	53
4.2	Caracterização Polianilina/PQ	62
4.3	Caracterização PLA/PQ	70

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos caracterizados pela combinação de dois materiais, sendo pelo menos um em escala nanométrica, que exibem suas propriedades em conjunto ou apresentam outro comportamento, com novas propriedades melhoradas em relação aos componentes individuais (JONES, 2014). Nanocompósitos obtidos a partir de nanopartículas e materiais poliméricos demonstram boas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas. Entretanto, não há métodos acessíveis para controlar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Em geral, as nanopartículas se agregam, o que restringe o benefício das propriedades dependentes do tamanho. A falta de informações relacionadas à estrutura do nanocompósito também limita suas aplicações (LUK et al.,).

Para as aplicações é imprescindível entender os mecanismos de funcionamento desses materiais. Logo, se faz necessário a compreensão das particularidades de cada material. Dessa forma, para este trabalho será abordado o uso de nanocristais de Seleneto de Cádmio (CdSe), o polímero semicondutor Polianilina (PANI) e o polímero biodegradável Poli (Ácido Lático) (PLA).

Pontos Quânticos (PQs), também conhecidos como nanocristais semicondutores, são materiais inorgânicos e fazem parte de uma classe de materiais que apresentam propriedades de fluorescência, com emissão que pode ser sintonizada de acordo com seu tamanho (HAN; YANG, 2017). Após sua descoberta, muitas áreas de conhecimento passaram a explorar suas propriedades optoeletrônicas, fazendo com que sua aplicação possa ser explorada em diferentes meios.

Os materiais poliméricos possuem diversas aplicações, sendo fonte para diversas pesquisas, o que levou ao desenvolvimento de diversos materiais com diferentes abordagens. Podem ser encontrados variadas classes de polímeros, como por exemplo, aqueles explorados neste trabalho, os semicondutores, e os biodegradáveis, que surgiram a partir de fontes renováveis, numa tentativa de reduzir os impactos ambientais. Dentre os diversos materiais e compostos poliméricos, a PANI se destaca por apresentar propriedades de condutibilidade elétrica e síntese relativamente simples (ZOPPEI, 1999). Já o PLA, obtido por meio da polimerização das moléculas do ácido lático, é largamente utilizado atualmente na extrusão de filamento para impressão 3D.

Estudar estes materiais, juntamente com os PQs que possuem suas diversas propriedades, tem como principal motivação o desenvolvimento e aperfeiçoamento de aplicações que

possuam maior eficiência, seja energética, ou que, viabilize maior potencial de aplicabilidade para dispositivos já desenvolvidos.

A combinação dos PQs com a PANI permite obter um nanocompósito que pode ser apresentado para diversas aplicações, como por exemplo, usado para sensor de gás (SINGH; SHRIVASTAVA; BAJPAI, 2020). Nesse sentido, esse trabalho se fundamenta em estudar as propriedades ópticas e estruturais dos filmes formados a partir do nanocompósito de PQs de CdSe e a PANI, buscando compreender o comportamento dessas propriedades do nanocompósito para possíveis aplicações. Atualmente, esse compósito é empregado em células solares, microeletrônica, telecomunicações, biomedicina, indústria têxtil e muitos outros meios, como apresentado por Xu e colaboradores (2016).

More e colaboradores (2018) propuseram a síntese de variados polímeros com o PQ de Sulfeto de Cádmio (CdS). Esse nanocompósito de PANI/CdS foi utilizado como fotocatalisador para degradação de corantes inorgânicos em indústrias e residências, com o polímero atuando como proteção para os núcleos de CdS. O acoplamento de materiais semicondutores com determinados polímeros demonstra significativa melhoria nas atividades fotocatalíticas (HIRAGOND; KHANNA; MORE, 2018).

A transferência de portadores de carga na interface é facilitada pela incorporação do CdS à matriz polimérica, o que reduz a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna. Wang e colaboradores (2016) relatam que as lacunas podem migrar da banda de valência do CdS para a banda de menor energia da PANI. Para o nanocompósito CdS/PANI, a recombinação do par elétron-lacuna pode ser mais rápido quando comparado aos demais polímeros estudados, apresentando menor atividade fotocatalítica. Ele também destaca a investigação do compósito nanodisperso da PANI com o PQ de CdS, para inibição de fotocorrosão e a produção de hidrogênio fotocatalítico. As ligações formadas por CdS/PANI evitam a redução de íons de sulfeto da superfície levando a inibição da fotocorrosão (WANG et al., 2016).

Polímeros semicondutores, dentre outros materiais, como os óxidos de metais de transição e nanomateriais de carbono são adotados para essas atividades, eles modificam a nanoestrutura do CdS, obtendo assim atividades fotocatalíticas melhoradas. Essas e outras aplicações são destacadas para o compósito PANI/PQ, onde as propriedades do compósito podem ser exploradas e analisadas, investigando como ocorre a interação desses materiais (XU et al., 2016).

Algumas das propriedades dos filmes formados a partir dos PQs e o PLA já foram estudadas. Brubaker e colaboradores (2018b) apresentam a incorporação e funcionalização de na-

nanopartículas de Seleneto de Enxofre e Cádmio (*CdSSe*) na matriz hospedeira do PLA. O autor apresenta que as propriedades de absorção dos PQs se mantiveram inalteradas e a fotoluminescência apresentou algumas alterações após a incorporação das nanopartículas. Os trabalhos que tratam de compósitos PLA e CdSe são escassos. Foram encontrados na base de dados *Web of Science* apenas trabalhos com o CdSe recoberto com ZnS, ou com o uso de outros materiais poliméricos, relacionados com variadas aplicações, não citando o uso para impressão 3D.

Nesse sentido, o estudo dessas estruturas permitirá compreender como a interação entre os materiais afetam as propriedades ópticas e estruturais dos elementos e desta forma jogar luz sobre a possibilidade de aplicações que podem ser obtidas com estes nanocompósitos. Esse trabalho tem como objetivo geral realizar a síntese e caracterização óptica e estrutural dos filmes formados a partir do nanocompósito PANI/CdSe e PLA/CdSe, procurando identificar suas propriedades mediante as variadas técnicas de caracterização pertinentes a esses materiais. Para isso será realizada a síntese dos PQs de CdSe, que possuem emissão de luz em uma ampla faixa do espectro visível. As nanopartículas de CdSe foram sintetizadas separadamente. A PANI foi sintetizada com auxílio de um agente dopante, obtendo como resultado final um pó. O PLA usado nesse trabalho foi comercial, obtido da empresa 3D LAB em forma de *pellets*, que é usado para confecção de filamentos para impressora 3D. Para obtenção dos filmes compósito, o PLA foi dissolvido em clorofórmio para incorporação dos PQs e formação dos filmes.

Após a síntese dos materiais, os nanocompósitos foram formados separadamente utilizando nanopartículas de variados tamanhos. Os materiais, PANI/PQ e PLA/PQ foram obtidos e estudados de forma independente. Esses materiais foram analisados com diferentes técnicas de caracterização, sendo elas, estrutural e espectroscópica, para o estudo dos mecanismos de formação e possíveis aplicações destes materiais.

2 APORTE TEÓRICO

O aporte teórico apresentado nesse capítulo traz uma breve discussão para compreensão das propriedades dos materiais utilizados/desenvolvidos e suas abordagens no contexto da literatura existente. Inicialmente, abordaremos sobre a estrutura cristalina dos materiais, como aporte para a compreensão da estrutura de bandas e demais aspectos dos materiais semicondutores. Em seguida, serão apresentados tópicos sobre polímeros semicondutores e biodegradáveis.

2.1 Estrutura Cristalina

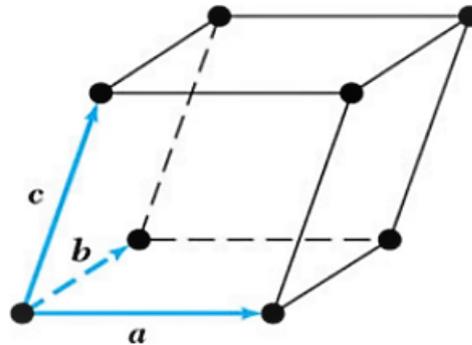
Um cristal é formado por um arranjo periódico de átomos ou grupo de átomos, que pode conter imperfeições. A primeira evidência de que cristais possuem certa periodicidade foi descoberta por mineralogistas, por meio da técnica experimental de difração de raios X. Eles identificaram que os índices que definem as orientações das faces do cristal são números inteiros. A técnica de difração de raios X é essencialmente apropriada por possuir um comprimento de onda da mesma ordem que a distância interatômica no cristal (KITTEL, 2016).

Dessa forma, os sólidos cristalinos podem ter suas propriedades elétricas mais claramente manifestadas. Como, por exemplo, as propriedades dos materiais semicondutores dependem da estrutura cristalina, sendo que os elétrons possuem comprimentos de onda da mesma ordem das distâncias interatômicas, e com isso seus comportamentos são afetados pela periodicidade dos átomos no material (KITTEL, 2016).

Um cristal ideal consiste em uma repetição infinita de grupos idênticos de átomos. Tais grupos são denominados de base, e a rede cristalina é formada a partir de um conjunto de pontos matemáticos aos quais as bases estão associadas. A rede cristalina tridimensional é definida a partir de vetores de translação \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} , por exemplo, tal que, o arranjo atômico no cristal parece o mesmo quando transladado em relação a um múltiplo inteiro dos vetores de translação (KITTEL, 2016).

A uma rede primitiva podem estar associados três vetores de translação \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} , tais vetores são escolhidos para definir os eixos cristalinos que formam três lados adjacentes, ver Figura 2.1. Uma rede é um arranjo de pontos onde o mesmo padrão se repete continuamente. A sua estrutura pode ser encontrada de diversas formas na natureza, e suas propriedades podem ser estudadas a partir de sua simetria (MARDER, 2010).

Figura 2.1 – Célula primitiva unitária tridimensional, as constantes de rede **a**, **b** e **c** são denominados vetores primitivos.



Fonte: (SZE, 2008)

Após a escolha dos eixos cristalinos, a base da estrutura cristalina pode ser identificada. Uma base pode ter um ou mais átomos, e a posição do centro de um átomo (j) da base em relação a um ponto da rede cristalina é dada por $(\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c})$ (KITTEL, 2016).

A forma definida pelos vetores primitivos (**a**, **b** e **c**) é chamada de célula primitiva ou célula primitiva unitária. Ela é capaz de preencher todo o espaço por meio da repetição de operações de translação, onde toda a informação de um cristal pode estar contida, sendo a célula de menor volume possível (MARDER, 2010).

A escolha dos eixos primitivos e a célula primitiva para uma rede cristalina pode acontecer de diversas formas, sendo o número de átomos sempre o mesmo. Os variados tipos de redes cristalinas, podem ser mapeadas em si próprias por translações e por outras operações de simetria (KITTEL, 2016). Sendo 14 tipos diferentes de rede em três dimensões, que são agrupadas de acordo com o tipo de célula unitária.

Os sólidos cristalinos são largamente utilizados em aplicações na eletrônica. Esses cristais apresentam ordenamento periódico, formados pela translação da célula primitiva. De acordo com Rezende (2014), os átomos tendem a se ordenar de forma com que o arranjo periódico minimize a energia eletrostática do conjunto. Muitos materiais se cristalizam com a mesma estrutura e com importantes características para aplicação na eletrônica, por exemplo.

2.2 Semicondutores

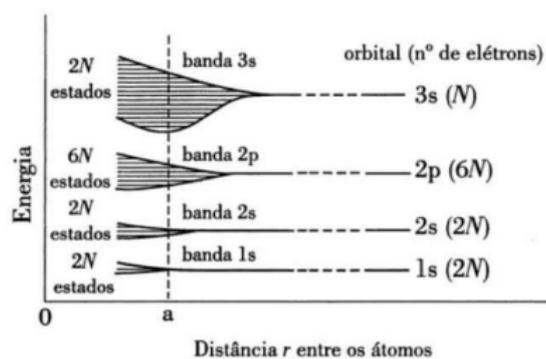
Na atualidade, o estudo de materiais semicondutores tem propiciado o desenvolvimento de diversos dispositivos eletrônicos como transistores, diodos, células fotovoltaicas, dentre outros. Esses materiais apresentam como característica a resistividade elétrica intermediária entre

condutores e isolantes e uma organização dos átomos devido sua estrutura, que pode ser periódica (caracterizando um semiconductor cristalino) ou não (caracterizando um semiconductor amorfo). Nessa seção daremos ênfase em semicondutores cristalinos (ALMEIDA, 2013).

Para compreender a condutividade elétrica nos semicondutores, se faz necessário o entendimento de forma simplificada das propriedades fundamentais dos elétrons presentes nos átomos que constituem o cristal. Elétrons em átomos isolados possuem estados quânticos estacionários, com níveis de energia discretos e quantizados. Em um átomo, de acordo com o princípio de Exclusão de Pauli ¹, os elétrons são distribuídos em níveis de menor energia, caracterizando o estado fundamental (REZENDE, 2014).

Para entender a situação de muitos átomos, como em um cristal, é necessário considerar as interações com os átomos vizinhos. Quando próximo uns dos outros, os níveis de energia são perturbados. Para um grande número de vizinhos, ocorre a formação de uma banda quase contínua, conforme mostra a Figura 2.2. Em distâncias infinitas, os níveis de energia serão similares a átomos isolados. Com a diminuição da distância, devido a interação com os vizinhos, os níveis se separam, formando bandas de energia. A distância de separação de equilíbrio atômico nesta ilustração equivale a $r = a$, sendo a uma distância variável que depende dos átomos envolvidos na ligação, onde há quatro bandas que correspondem a um estado orbital (REZENDE, 2014).

Figura 2.2 – Formação de bandas de níveis de energia devido a aproximação dos átomos.



Fonte: (REZENDE, 2014)

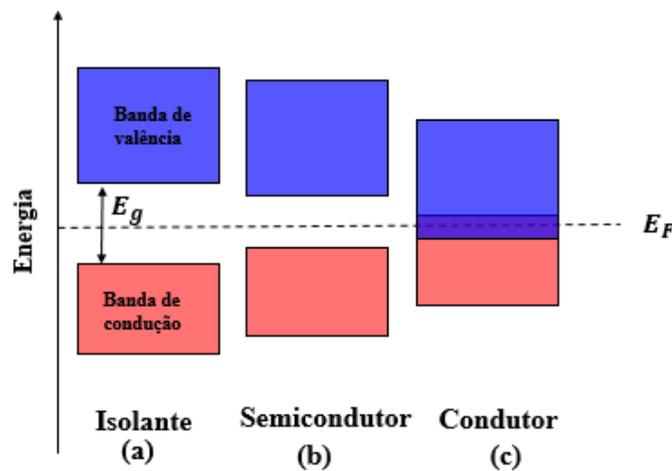
Devida à complexidade do cálculo dos estados eletrônicos, aproximações podem ser realizadas. O modelo de potencial periódico que o elétron está submetido leva a soluções da equação de Schrödinger, cujas energias formam bandas (REZENDE, 2014).

¹ De acordo com esse princípio, cada orbital comporta até dois elétrons com *spins* opostos (REZENDE, 2014).

Os materiais sólidos podem ter sua condutividade explicada por meio do modelo de bandas específico de sua estrutura cristalina. Essas bandas podem estar completamente ocupadas, ou seja, todos os níveis de energia estarão totalmente preenchidos, pois, as propriedades de condução dependem fortemente se a última banda está preenchida ou não. As bandas completamente preenchidas são denominadas banda de valência (BV) e aquelas que não estão completas são chamadas de banda de condução (BC). O preenchimento dessas bandas depende da temperatura e da dopagem do material. Para determinados tipos de materiais essas bandas podem estar separadas por uma energia não permitida para os elétrons, essa lacuna de energia é chamada de energia de *gap* (E_g).

A partir dessa consideração os materiais podem ser classificados em condutores, isolantes e semicondutores. Para os materiais condutores (Figura 2.3 (c)) a BV encontra-se parcialmente preenchida, e há uma superposição dessas bandas, onde o mínimo da BC pode ser localizado abaixo do nível de Fermi.

Figura 2.3 – Representação simplificada das bandas de condução, bandas de valência e banda proibida (energia de *gap*) de um isolante, semicondutor e condutor.



Fonte: Autora (2020)

Os materiais classificados com isolantes, semicondutores e condutores são diferenciados de acordo com a sua condutividade, que pode ser alterada de acordo com a temperatura, dois efeitos são identificados a partir do aumento da temperatura: aumento da energia cinética dos elétrons, que leva a um aumento na densidade de elétrons disponíveis para a condução elétrica e o aumento da agitação térmica dos átomos, que reduz a mobilidade das cargas elétricas. Logo, tem-se os condutores (Figura 2.3 (c)), que tem sua condutividade diminuída com o aumento

da temperatura, a partir da redução da mobilidade das cargas. Para os semicondutores (Figura 2.3 (b)), com o aumento da temperatura há uma maior quantidade de cargas disponíveis para a condução, o que faz com que sua condutividade seja aumentada de acordo com o aumento na temperatura (HERVAL et al., 2015).

Para os materiais semicondutores quando os elétrons da BV adquirem energia maior ou igual a E_g , ocorre uma transição para a BC. Após o elétron sofrer uma transição para a BC, ele deixa na banda de menor energia um estado com comportamento semelhante a portadores de carga positiva, que são denominadas lacunas. Ou seja, a passagem de um elétron para a BC sempre corresponde a criação de um lacuna na BV, isso corresponde a dizer que elétrons e lacunas são criados aos pares e são denominados éxcitons. Entretanto, Isto só é válido para o caso intrínseco dada a ordem de energia térmica e do *gap* (REZENDE, 2014).

Materiais semicondutores podem ser obtidos por diferentes técnicas e são classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores do tipo intrínsecos são caracterizados por apresentar alta pureza e número de elétron (n) igual ao de lacunas (p). Tais valores podem ser calculados a partir da distribuição de Fermi-Dirac², que descreve a probabilidade de um orbital da BC ser ocupado. Os cálculos são realizados considerando a distância entre as duas bordas e o nível de Fermi (energia do nível mais alto ocupado no estado fundamental do sistema) maior que $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Devido a sua dependência da temperatura e baixa condutividade, semicondutores desse tipo são pouco utilizados em aplicações em dispositivos (KITTEL, 2016).

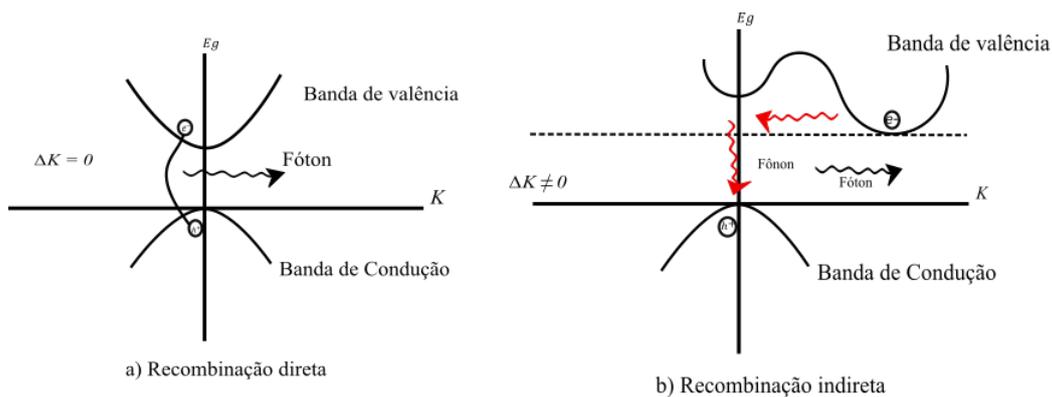
Para os semicondutores extrínsecos ou dopados tem-se a adição de impurezas na estrutura cristalina, processo conhecido como dopagem. Tais impurezas afetam as propriedades do semicondutor e podem ser controladas a partir da adição de determinadas concentrações, o que facilita o uso dos semicondutores para diversas aplicações. Nos semicondutores dopados é possível haver predominância de elétrons ou lacunas, chamados tipo n (de negativo) ou tipo p (de positivos), respectivamente. O método de dopagem mais utilizado é a difusão de outros elementos doadores ou aceitadores de elétrons em altas temperaturas. Quando os átomos das impurezas cedem elétrons à estrutura cristalina são chamados doadores, e quando aceitam elétrons são chamados aceitadores, os quais são utilizados para completar as ligações com os átomos dos níveis vizinhos (KITTEL, 2016).

² Fornece a probabilidade de que um orbital de energia esteja ocupado em um gás de elétrons ideal em equilíbrio térmico (KITTEL, 2016).

Semicondutores intrínsecos e extrínsecos também se distinguem pela localização do nível de Fermi. Os valores de n e p são iguais, entretanto, as concentrações de equilíbrio térmico dos elétrons na BC e de lacunas na BV podem ser escritos por n_0 e p_0 para o semiconductor extrínseco. O valor de n_0 nos semicondutores tipo n aumenta em relação a n devido a ionização das impurezas doadoras, mas o número de lacunas diminui pois há mais elétrons disponíveis para a recombinação, que é um processo onde um elétron localizado na BC retorna para seu estado fundamental, ou seja, para a BV. (REZENDE, 2014).

A concentração de portadores e a condutividade podem ter dependência com vários fatores, como, largura do gap de energia, energia térmica e processos de dopagem. A E_g pode ser obtida por meio de processos de absorção óptica, que pode se caracterizar de forma direta ou indireta.

Figura 2.4 – Recombinação do par elétron-lacuna em um semiconductor.



Fonte: Adaptado de (SIAS, 2006)

Em um processo direto de absorção, um fóton é absorvido pelo cristal e um par elétron-lacuna é imediatamente criado, ($E_g = \hbar\omega_f$), sendo ω_f a frequência do fóton (Figura 2.4 (a)). No processo indireto de absorção, uma transição a partir de um fóton não satisfaz a conservação do momento, uma vez que o momento do fóton é insignificante nesta faixa de energia. Então, se um fônon com vetor de onda \mathbf{K} e frequência Ω for criado no processo (Figura 2.4 (b)), podemos ter que o momento do fóton incidente deve ser igual ao momento da E_g somada ao momento do fônon, ou seja, $\mathbf{k}_{(\text{fóton})} = \mathbf{k}_{gap} + \mathbf{K} \approx 0$, e a conservação da energia $\hbar\omega_f = E_g + \hbar\Omega$. Isso atende as condições de conservação do momento, onde \mathbf{k}_{gap} está relacionado com a separação horizontal entre o máximo da BV e o mínimo da BC.

2.3 Pontos Quânticos

2.3.1 Confinamento quântico

Ao estudar materiais semicondutores em escala nanométrica, é possível observar a diferença entre níveis atômicos, moleculares e sistemas macroscópicos. O comportamento de transição de energia entre os estados desses materiais variam de acordo com seu tamanho. Ao considerar um cristal com poucos átomos, sabemos que suas propriedades não serão as mesmas de um único átomo, porém não podemos defini-lo como um bulk, pois tais materiais nanométricos podem apresentar características que necessitam de maiores habilidades para serem compreendidas, ou do uso das leis da mecânica quântica (SCHMID, 2011).

A resolução da equação de Schrödinger, da mecânica quântica, nos permite obter informações sobre partículas, assim como outras definições podem ser usadas para o entendimento do comportamento de portadores em um nanocristal semiconductor. Em um semiconductor bulk os elétrons e lacunas são livres para se mover em todo cristal, esse movimento pode ser descrito como uma combinação linear de ondas planas, cujo comprimento é da ordem de nanômetros (SCHMID, 2011).

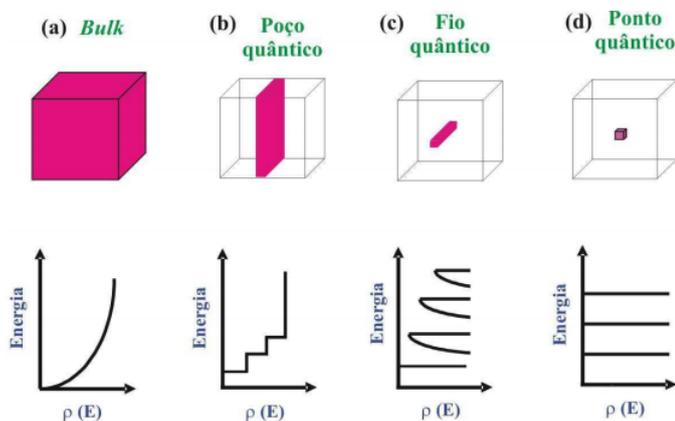
Nesse sentido, a dimensão do semiconductor é importante, pois quando o tamanho do sólido semiconductor for comparável a esses comprimentos de onda, um elétron livre nessa estrutura terá o comportamento de uma partícula confinada em um potencial, onde o elétron deslocado seria a partícula, e o nanocristal o potencial (KIPPENY; SWAFFORD; ROSENTHAL, 2002).

Nesse caso, as soluções da equação de Schrödinger são ondas estacionárias confinadas em um potencial com funções distintas e descontínuas para a energia. Para essas funções as energias não podem assumir valores arbitrários e seus níveis devem ser discretos com uma densidade de estados contínua, apresentando um *gap* de energia entre as BV e BC.

Na Figura 2.5, podemos analisar estados de confinamento, que apresenta algumas funções descontínuas para as bandas de energia. A Figura 2.5 (a) apresenta um semiconductor bulk, que possui uma função contínua. Se alguma das dimensões desse semiconductor for reduzida, limitando o movimento dos elétrons somente em uma das dimensões espaciais, o confinamento irá alterar os estados de energia que os elétrons podem alcançar, neste caso teremos (Figura 2.5 (b)) o chamado poço quântico *2D*. Se o confinamento continuar, limitando as direções, é

possível ter, respectivamente, fios quânticos 1D (Figura 2.5 (c)) e pontos quânticos (PQs) 0D (Figura 2.5 (d)).

Figura 2.5 – Representação esquemática das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico, (a) bulk, (b) poço quântico, (c) fios quânticos e (d) ponto quântico.



Fonte: (GAPONENKO, 1998)

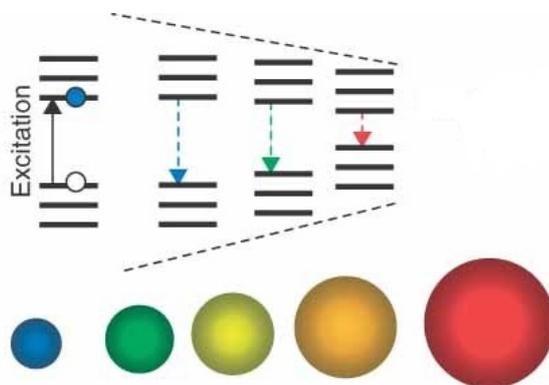
Para os Pontos Quânticos (PQs), a densidade de estados é discreta e tem características de átomos isolados, por isso, são também chamados de átomos artificiais, com sua mobilidade confinada em um espaço tridimensional (sendo apenas pontos discretos). Este confinamento tridimensional, leva a uma completa localização dos elétrons e um aumento de sua energia cinética, como imposto pelo princípio da incerteza de Heisenberg, podendo ser comparado com o modelo já descrito, do poço de potencial.

Essa redução de tamanho dos PQs faz com que os estados de energia permitidos sejam deslocados, ocasionando um aumento na energia de *gap*, alterando significativamente as propriedades de absorção e emissão em função do tamanho, e um deslocamento para tamanhos menores com maior energia, ou seja, quanto menor é o tamanho do ponto quântico, maior é o *gap* de energia, como pode ser observado na Figura 2.6 (GAPONENKO, 1998).

A energia mínima necessária para criar um par elétron-lacuna em um PQ é definida pela sua E_g . Fótons com energia menor que E_g não podem ser absorvidos pelos PQs, como o *gap* depende do tamanho da nanopartícula a absorção também terá tal dependência. PQs com diâmetros menores possuem um espectro de absorção deslocado para comprimento de onda menor, quando comparados com PQs maiores e o bulk.

No PQ a energia liberada pela aniquilação do éxciton criado a partir da recombinação do par elétron-lacuna é muito grande para ser dissipada por modos vibracionais. Nesse sentido, são

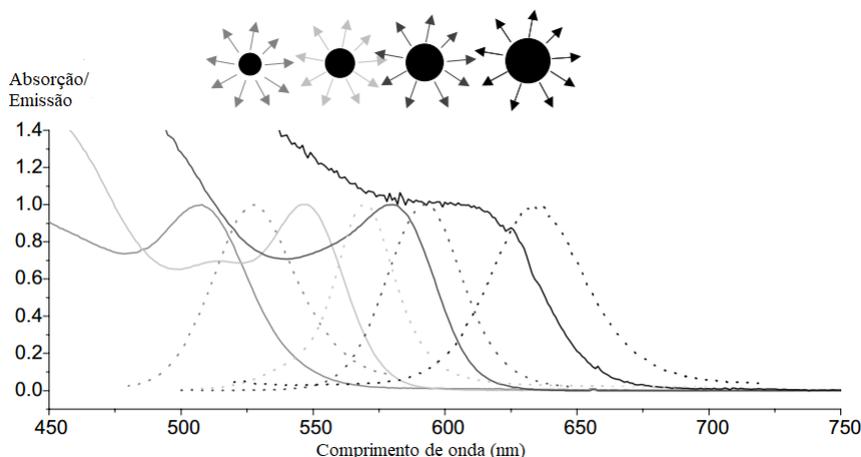
Figura 2.6 – Desenho esquemático representando as mudanças no comportamento óptico das nanopartículas associadas ao seu tamanho.



Fonte: (MANSUR, 2010)

liberados fótons, ou seja, a fluorescência é um caminho provável para os PQs, que é mostrada a partir de medidas de Fotoluminescência.

Figura 2.7 – Absorção (linhas contínuas) e espectros de emissão (linhas pontilhadas) de PQs coloidais de CdSe de tamanhos diferentes.



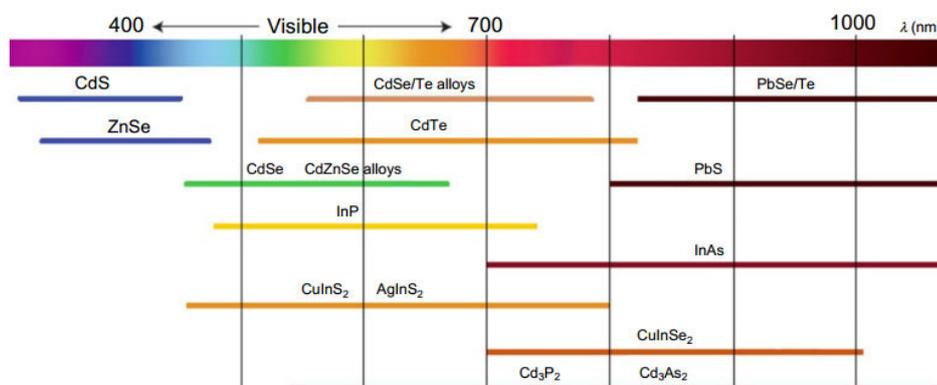
Fonte: (SCHMID, 2011)

Para as medidas de Fotoluminescência o LASER utilizado deve possuir um menor comprimento de onda, ou seja maior energia, quando comparado as bandas medidas pela absorção óptica. Como resultado se obtém um sinal caracterizado por um pico simétrico de forma Gaussiana, onde a largura é dependente da dispersão de tamanho dos PQs. A intensidade de fluorescência é obtida a partir da razão do número fótons emitidos no processo de fluorescência pelo número de fótons absorvidos pela amostra, como mostrado pelas curvas pontilhadas na Figura 2.7 (PHILIPPOT; REISS, 2012).

As nanopartículas podem ser obtidas a partir de diversos materiais, de acordo com o objetivo de utilização. Na Figura 2.8 é apresentado um panorama geral das faixas de compri-

mento de onda de emissão para alguns PQs semicondutores em função do tamanho. O método a qual a síntese é realizada é imprescindível para a obtenção de nanopartículas com tamanho e composição precisos (REISS et al., 2016).

Figura 2.8 – Intervalos espectrais de emissão de diferentes PQs semicondutores.



Fonte: (PHILIPPOT; REISS, 2012)

PQs semicondutores dispõem da possibilidade de ter seu comprimento de onda de fluorescência ajustado com precisão, o que faz com que este se torne um material com diversas aplicações biológicas e tecnológicas. No uso biológico esse material tem sido aplicado na detecção de radiação para formação de imagens médicas, sendo necessária uma funcionalização da superfície das nanopartículas (KARAKOTI et al., 2015).

As propriedades ópticas dependentes do tamanho de partículas semicondutoras coloidais tem sido observadas desde o século passado, e somente após alguns anos esse fato foi considerado como quantização do tamanho. Nanopartículas semicondutoras apresentam como característica marcante o alargamento da E_g entre os estados eletrônicos mais ocupados da BV e a BC em comparação com o material bulk.

2.3.2 Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmio (CdSe)

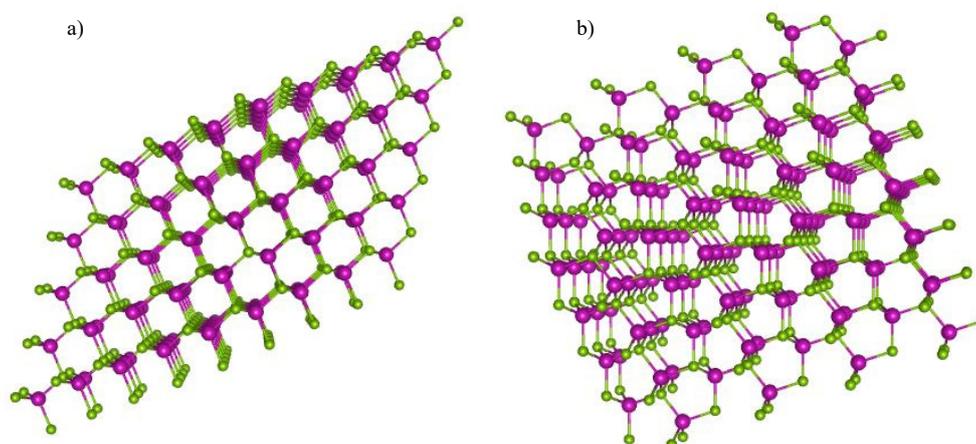
Pontos quânticos (PQs) de Seleneto de Cádmio (CdSe) são nanocristais semicondutores que pertencem ao grupo II-VI da tabela periódica, com dimensões nanométricas que variam de 2-10 nm, compostos por centenas de átomos e possuem propriedades de confinamento quântico. Esses nanocristais possuem variadas aplicações e podem ser isolados em solução, tendo nucleação e crescimento controlados (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005).

Os primeiros trabalhos sobre PQs coloidais foram realizados a partir dos anos 80, por (BRUS, 1983), (EKIMOV; EFROS; ONUSHCHENKO, 1985) e (WELLER, 1993). Em seguida

diversos outros trabalhos foram desenvolvidos com a síntese por injeção a quente de nanocristais monodispersos, com emissão do ultravioleta ao infravermelho.

As características da estrutura cristalina e de bandas de energia desses nanocristais tem sido amplamente estudadas. Os nanocristais de CdSe podem se cristalizar em dois tipos de estrutura, como mostrado na Figura 2.9 (a) cúbica e (b) hexagonal, conhecidas como *zinc-blend* e *wurtzita*, respectivamente. Na Figura 2.9 a cor rosa se refere aos átomos de cádmio (Cd) e verde os átomos de selênio (Se).

Figura 2.9 – Estrutura cristalina do CdSe na fase cúbica (a) e hexagonal (b).



Fonte: (JAIN et al., 2013)

O estudo de cristais de tamanho nanométrico oferece uma oportunidade para observar a evolução das propriedades do material de acordo com o tamanho e também compreender suas propriedades ópticas e elétricas, que podem estar confinados em uma grande faixa do espectro (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993).

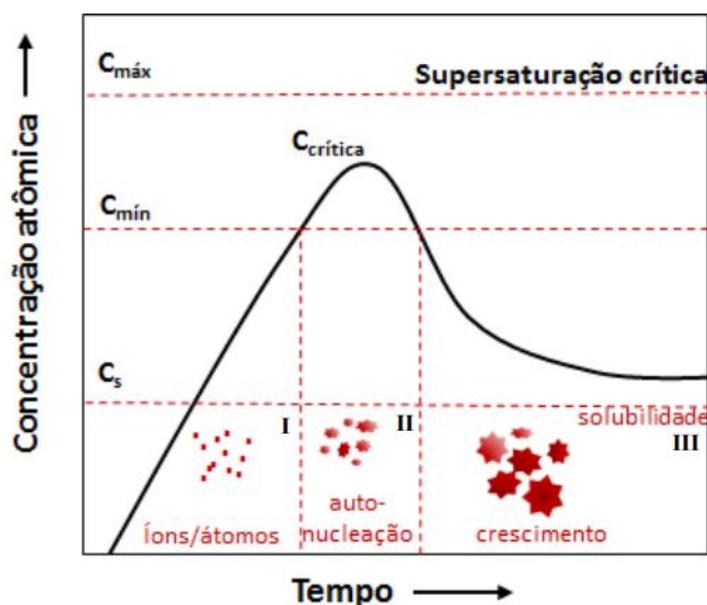
Rotas de síntese de nanocristais de CdSe tiveram seu início na década de 1990, onde eram obtidas utilizando o dimetil cádmio (C_2H_6Cd) como precursor, partículas que apresentavam distribuição de tamanho monodisperso e com alta cristalinidade (QU; PENG, 2002). Essa abordagem foi aperfeiçoada com desenvolvimento de novas sínteses ao passar dos anos. Atualmente é possível utilizar precursores e ligantes seguros e com valores mais acessíveis.

Neste trabalho a síntese foi realizada com o Selênio (Se) e Óxido de Cádmio (CdO). A partir desses materiais é possível sintetizar PQs de CdSe que emitem em uma grande faixa do espectro visível, variando do azul (450 nm) até o vermelho (630 nm), devido as propriedades atribuídas pelo confinamento quântico. Os nanocristais desse material podem ser utilizados em diodos emissores de luz, *LASERS*, células fotovoltaicas (VITORETI et al., 2017; SANTOS,

2016), biomateriais (KING-HEIDEN et al., 2009), fotocatalise (FARIA, 2016). Para essas aplicações é necessário um controle de suas propriedades de fotoluminescência, nesse sentido, o desenvolvimento de sínteses químicas para esses semicondutores coloidais se tornou um dos principais objetivos presentes em publicações atuais.

O diagrama de LaMer e colaboradores (1950), propõe a descrição do crescimento de cristais em solução. Esse diagrama aborda três fases, e pode ser utilizado para o entendimento da formação e crescimento dos PQs (LAMER; DINEGAR, 1950).

Figura 2.10 – Diagrama de LaMer descrevendo os processos de nucleação e crescimento de nanocristais em função do tempo de reação e concentração de átomos precursores.



Fonte: (QUEIROZ, 2018)

Inicialmente, na fase I conforme mostrado na Figura 2.10, há um rápido aumento na concentração de monômeros, nessa fase não ocorre a formação de nanocristais. Ao atingir uma concentração crítica, fase II, tem-se a formação de núcleos, e a saturação que possui limite natural, diminui, pois ela acontece devida a alta concentração de monômeros. Com a formação dos núcleos, a concentração de monômeros diminui abaixo da concentração mínima. Nesta fase não acontece a formação dos núcleos e os nanocristais começam a se formar, fase III. A taxa de crescimento é interrompida quando a quantidade de precursores vai a zero e a concentração de monômeros for muito pequena. Os parâmetros de temperatura e concentração devem ser adequadamente ajustados, pois eles influenciam no resultado final da síntese, na distribuição e tamanho das nanopartículas (SILVA et al., 2014).

2.4 Polímero semicondutor

2.4.1 Propriedades semicondutoras dos Polímeros

Com grande ascensão na atualidade, os materiais poliméricos passaram a ser conhecidos mundialmente a partir de sua síntese em 1908. O baixo custo e as propriedades úteis no cotidiano fizeram com que este material fosse reconhecido em vários setores industriais. Logo em anos posteriores, seria tratado como um grande problema ambiental (XAVIER et al., 2010).

O estudo das propriedades condutoras desses materiais iniciaram a partir da década de 70, com o trabalho de Shirakawa e colaboradores. Nessa ocasião, o método de polimerização que era até então desenvolvido foi aperfeiçoado, passando a ser produzido filmes de poliacetileno com coloração prateada e com maiores valores de condutividade, uma vez que o material era tido como isolante (SHIRAKAWA, 2001; DIAS; SILVA, 2012).

Após alguns anos, Alan J. Heeger (Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, EUA), Alan G. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia, EUA) e Hideki Shirakawa (Universidade de Tsukuba, Japão) descobriram que a oxidação dos polímeros tornava-os mais condutores. Para o poliacetileno foi verificada uma condutividade de $10^9 S/cm$, o que era muito maior, se comparado a outros polímeros estudados na época. Essa descoberta levou os pesquisadores a serem laureados com o Nobel de Química, no ano de 2000, o que também proporcionou o estudo de diversas outras propriedades dos materiais poliméricos (HEEGER; MACDIARMID; SHIRAKAWA, 2000).

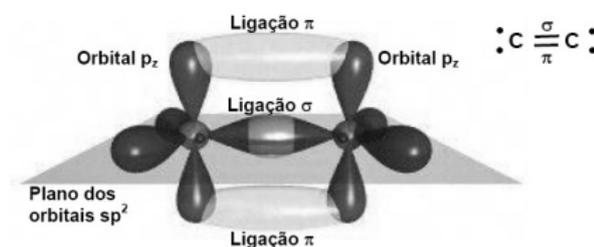
Esse processo foi denominado como dopagem, análogo aos semicondutores, porém, em materiais semicondutores a dopagem é realizada adicionando impurezas na estrutura cristalina. Nos polímeros, as impurezas são adicionadas na vizinhança da estrutura polimérica, o que permite a reversibilidade do processo. Polímeros condutores são materiais de base orgânica e podem atuar como um semicondutor ou condutor (MOLAPO et al., 2012).

O processo de dopagem pode ser realizado a partir de variados métodos, e o mais conhecido é a reação de oxidação na cadeia polimérica, proporcionando alterações nas propriedades dos polímeros, de forma rápida e simples. No estado isolante, o polímero possui ligações covalentes, o que permite uma alta resistência. As características elétricas, ópticas e estruturais podem sofrer variações e seus comportamentos tendem a ser comparados com materiais metálicos quando o processo de dopagem é realizado (HUANG; MACDIARMID, 1993).

A condução dos polímeros se dá devido a características estruturais fundamentais entre as ligações simples e duplas alternadas da cadeia polimérica que contém elétrons π conjugados, o que lhe confere propriedades ópticas e elétricas únicas. Estas conjugações permitem que elétrons possam se mover ao longo de toda a estrutura da macromolécula, sendo responsável pelas propriedades eletrônicas.

De acordo com a estrutura dos polímeros, o processo de condução pode ser explicado a partir da teoria do orbital molecular. Nos polímeros conjugados, os elétrons da camada de valência são hibridizados, com a formação de orbitais do tipo sp^2 , o que possibilita a cada átomo de carbono ser ligado a 3 outros átomos de hidrogênio, localizados em orbitais do tipo σ . Nesse processo um elétron de valência permanece em um orbital do tipo p_z , fazendo uma ligação do tipo π . A Figura 2.11 mostra a ligação dupla entre átomos de carbono adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais sp^2 formam uma ligação σ e os dois orbitais p_z , a ligação π .

Figura 2.11 – Orbitais híbridos do carbono formando ligações σ e π .



Fonte: (PADILLA, 2011)

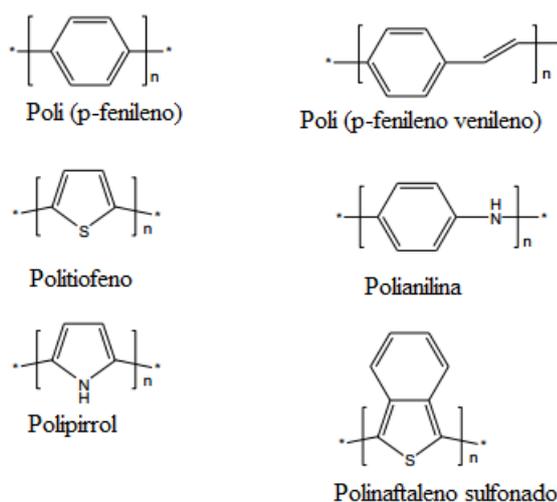
A diferença entre a simetria dos orbitais sp^2 e p_z , leva a separação dos estados moleculares σ e π , que são construídos a partir de orbitais com a mesma simetria. Os orbitais moleculares devem ser parcialmente preenchidos, de modo que elétrons livres circulem ao longo da cadeia. Em semicondutores inorgânicos, as propriedades eletrônicas são dependentes da estrutura de bandas, sendo que a disposição delas é que caracteriza a condução. Há ainda uma região de energia não permitida para o elétron, conhecida como energia de *gap*.

Nesse sentido, para sistemas como os polímeros condutores, descritos por Padilla (2011), as cadeias podem minimizar sua energia introduzindo ligações alternadas, o que causa a limitação da deslocalização eletrônica, o que abre um *gap* de energia abaixo do nível de Fermi, criando uma BV totalmente preenchida e a BC vazia. A alternância nas distâncias entre os átomos forma um orbital ligante (σ e π) e outro antiligante (σ^* e π^*). A diferença entre os orbitais

moleculares ocupados de maior energia, ligantes (σ) e o orbital desocupado de menor energia, antiligantes (σ^*) é grande quando comparado com a diferença entre os orbitais ligantes (π) e antiligante (π^*) (PADILLA, 2011).

O último nível ocupado da banda π é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o primeiro nível desocupado da banda π^* é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), essa representação é análoga aos semicondutores inorgânicos, assim como a classificação do material quanto ao *gap* de energia (DIAS; SILVA, 2012). Uma grande parte dos polímeros conjugados são semicondutores com *gap* de energia da ordem de 1,5 a 3,0 eV. Os polímeros orgânicos condutores mais estudados são polianilina (PANI), polipirrol (PPy), politiofeno (PT), poli(p-fenileno) (PPP), poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e o polinaftaleno sulfonado, com as estruturas químicas de seus monômeros apresentadas na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Estruturas de polímeros condutores.



Fonte: Adaptado de (MOLAPO et al., 2012)

2.4.2 Polianilina

Assim como outros polímeros, a Polianilina (PANI) também passou a ser fortemente estudada após a dopagem do Poliacetileno (MAIA et al., 2000). Formada pelas unidades monoméricas de anilina, a PANI se tornou um material de grande interesse científico ao longo dos anos devido as suas diversas aplicações, como nanocompósito funcionalizado com óxido de grafeno, utilizado com catalizador (PAPIYA et al., 2020), microfibras híbridas (ZHENG et al., 2020), compósito de carbono derivado da madeira para eletrodos de supercapacitores de alto desempenho (SHI et al., 2020), entre outras.

Seu uso se destaca pela facilidade de síntese, dopagem e excelente estabilidade em condições ambientais, tanto na forma isolante como na forma condutora. Muitos estudos são realizados devido ao grande interesse em suas propriedades físico-químicas, eletroquímicas e espectroscópicas na busca em propor novos mecanismos de polimerização e variadas aplicações.

A estrutura e morfologia da PANI não dependem apenas do método de síntese. A dopagem e processamento são métodos intrínsecos para a produção de um polímero de alta qualidade, linearidade e pureza da cadeia principal. Considerada como um material amorfo, medidas de difração de raios X já detectaram um grau considerável de cristalinidade na cadeia polimérica, o que se torna de grande interesse, uma vez que a condutividade elétrica aumenta com o grau de cristalinidade e orientação do polímero (MATTOSO, 1996).

De acordo com Nagashima (2000), a presença de átomos de nitrogênio na estrutura da PANI permite a formação de diferentes estados de oxidação, caracterizado pelas frações de unidades amina, oxidadas e reduzidas. Os nitrogênios amina permitem mobilidade da cadeia polimérica, facilitando o transporte de cargas, contribuindo para a condutividade do material. A PANI apresenta em sua estrutura química unidades oxidadas (y) e reduzidas ($1-y$), observada na Figura 2.13 (CHIANG; MACDIARMID, 1986), .

A dopagem é o processo que atribui a condutividade à PANI, diferenciando-a dos demais polímeros, podendo elevar a condutividade de materiais isolantes (10^{-10} a 10^{-5} S/cm) até um material com a condutividade próxima de um metal (1 a 10^4 S/cm). O tipo de dopante, seja ele, orgânico, inorgânico ou poliácido, influencia diretamente na estrutura e propriedades da PANI.

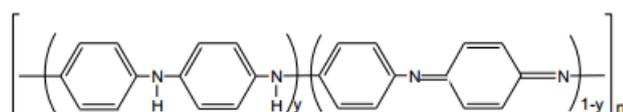
A dopagem da PANI pode ser realizada por protonação, que está relacionada com mecanismos ácido-base, e pode ser controlada de acordo com o pH e a forma de processamento (MOLAPO et al., 2012). As propriedades ácido-base atribuídas ao polímero ocorrem por meio da permutação do estado de oxidação.

Quando o polímero se encontra no estado base esmeraldina, a protonação acontece de modo preferencial nos nitrogênios imina, gerando uma carga positiva que será reordenada e em seguida neutralizada pelo contra-íon do ácido (NAGASHIMA, 2000). Como o H^+ possui muita mobilidade, o processo de dopagem é praticamente instantâneo, formando PANI semicondutora do tipo p.

Os estados de oxidação para a PANI, consiste de unidades benzeóide e quinoide oxidada. O estado de oxidação médio é denotado como $1 - y$, onde y determina a existência de cada um

dos três estados de oxidação (MOLAPO et al., 2012). Para ($y = 1$) o polímero será composto por grupos amina, conhecido como leucoesmeraldina. Para o polímero completamente oxidado ($y = 0$), tem-se grupos imina, chamados de pernigranilina, há também estados em que o polímero se encontra parcialmente oxidado, nesse caso o número de estados oxidados e reduzidos serão iguais ($y = 0,5$), sendo conhecido como esmeraldina (Figura 2.13).

Figura 2.13 – Estruturas da PANI para diferentes estados de oxidação.



Fonte: (MOLAPO et al., 2012)

Devido a estabilidade, o estado esmeraldina é considerado a forma mais útil da PANI, sendo composto por duas unidades benzeóides e uma quinoide que se alternam, também conhecido por ser um semiconductor. Ela também pode ser dopada em uma solução contendo ácido, resultando em sal esmeraldina, o que altera a condutividade do polímero. A leucoesmeraldina é oxidada facilmente, já a pernigranilina é facilmente degradada (MASDAROLOMOOR, 2006).

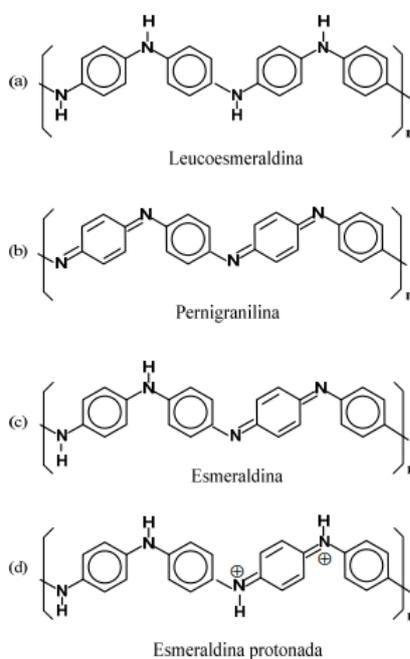
A PANI pode ser obtida de diversas formas, dentre elas, na forma de pó ou filme, onde os processos de síntese podem variar para cada tipo de material desejado. Vários métodos de síntese podem ser encontrados na literatura, sendo os mais convencionais a síntese química e eletroquímica (MATTOSO, 1996). A partir disso é possível obter a PANI em forma de pó e filme, respectivamente.

O método de síntese química para o estado esmeraldina, por exemplo, pode ser realizado com vários oxidantes e meios ácidos inorgânicos. O tipo do oxidante, ácido e suas concentrações podem interferir diretamente na condutividade da PANI obtida. Nesse processo são utilizados comumente, o persulfato de amônio (APS) em solução de ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de manganês (MnO_2), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e ácidos funcionalizados, tais como, ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), p-toluenosulfônico (PTSA) e ácido canforsulfônico (CSA). A razão molar agente oxidante por monômero varia, em geral, entre 1 e 2. (ZOPPEI, 1999; MATTOSO, 1996).

De acordo com Zoppei (1999), a síntese da PANI para obter o estado leucoesmeraldina pode ser realizada pela oxidação da base esmeraldina em hidrazina, fenil-hidrazina ou ácido ascórbico em suspensão de éter (ZOPPEI, 1999). Já para a pernigranilina deve ser feita a redução da base esmeraldina em solução dos ácidos acético e perclorobenzóico, desprotonada com trie-

tilamina, resultando na base leucoesmeraldina. A Figura 2.14 apresenta as unidades reduzidas e oxidadas da PANI.

Figura 2.14 – Composição geral da PANI indicando unidades reduzidas e oxidadas.(a) Leucoesmeraldina, (b) Pernigranilina, (c) Esmeraldina e (d) Esmeraldina protonada.



Fonte: (PADILLA, 2011)

De forma alternativa, o método para sintetizar e processar a PANI na forma de filme fino é de grande importância para a aplicação direta desse material. Métodos de polimerização *in-situ* para revestimento direto são retratados por Riede *et al.* (2000). Há também a polimerização interfacial proposta por Huang e Kaner (2004) para produção de nanofibras. Zhou e colaboradores (2016) utilizam a modificação da anilina para a fabricação de uma camada de PANI hidrofóbica e adesiva (RIEDE *et al.*, 2000; HUANG; KANER, 2004; ZHOU *et al.*, 2016).

Recentemente, Park *et al.* (2018) demonstraram um método rápido e fácil para produção de filmes da PANI sobre lâminas de vidro, em temperatura ambiente, com espessura de nanômetros e condutividade elétrica considerável. Tal método propõe que a deposição da PANI atribua uma tecnologia de revestimento alternativo que favorece a formação de filmes em diferentes superfícies de vários materiais e geometrias. (PARK; JANG; KIM, 2018).

2.5 Polímero Biodegradável

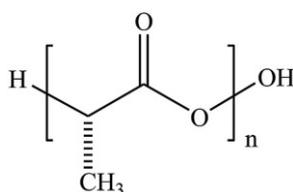
2.5.1 Poli (Ácido Lático)

O Poli (Ácido Lático) (PLA) é um polímero de base biológica, sintetizado a partir do ácido lático. É obtido por fonte renovável o que faz com que ele possa ser uma boa alternativa ao uso de polímeros a base de petróleo, que produzem grande quantidade de resíduos sólidos. O PLA é um poliéster, de forma mais específica, um termoplástico alifático linear, transparente, com resistência moderada e biocompatibilidade com variadas aplicações. Atualmente, o PLA atende as demandas da indústria de embalagens rígidas, tendo exceção apenas em embalagens para alimentos quentes, por causa da sua baixa estabilidade térmica (RIBA et al., 2020; JIN; HU; PARK, 2019).

A temperatura de transição vítrea (T_g), que corresponde a mobilidade da cadeia polimérica do PLA é de aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de cristalização (T_c) de $125\text{ }^\circ\text{C}$, ponto de fusão $150 - 162\text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de $1,2 - 1,3\text{ g/mm}^3$ (ARMENTANO et al., 2015; JIN; HU; PARK, 2019). O PLA é largamente estudado e utilizados em diversas aplicações. Devido suas características não tóxicas, biocompatibilidade e biodegradabilidade, o PLA tem sido empregado em aplicações biológicas, como administração controlada de medicamentos (JAMES et al., 2014), engenharia de tecidos (JOSE et al., 2016), e como filamento utilizado para extrusão na impressão 3D e embalagens (SHAFRANEK et al., 2019; MPOFU et al., 2019; CHEN; ZHANG; GAN, 2020, 2020)

Os monômeros do ácido lático, são obtidos com base na fermentação microbiana de carboidratos (hexose), em milho (glicose), na cana de açúcar (sacarose) ou soro do leite (lactose). Essa rota de produção do ácido lático a partir de fontes renováveis, quimicamente e economicamente mais acessível, quando comparado com a síntese química que permite obter o ácido lático com alta pureza. A estrutura química do PLA é mostrada na Figura 2.15 (INKINEN et al., 2011; HO et al., 2015).

Figura 2.15 – Estrutura química do PLA.

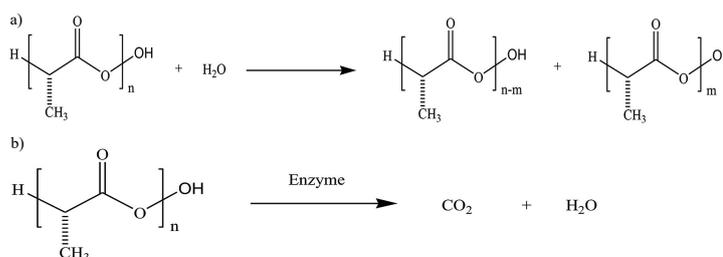


Fonte: (JIN; HU; PARK, 2019)

O PLA possui alta mobilidade próxima da sua T_g , apresentando baixa resistência a temperatura. No processamento quente, um grupo carbonila é produzido na quebra da ligação éster, fazendo com que tenha uma degradação autocatalítica durante a degradação térmica do polímero. Devido a sua estrutura amorfa, o PLA possui baixa estabilidade térmica, porém essa propriedade se torna interessante do ponto de vista de uma boa degradabilidade. O PLA pode não ser facilmente degradado por enzimas de bactérias naturais, possuindo estabilidade em condições ambientes. Quando colocado com produtos quentes ou exposto a umidade em ambientes naturais, o PLA é hidrolisado e biodegradado, formando CO_2 e H_2O (JIN; HU; PARK, 2019; LASKE et al., 2015).

A degradação do PLA pode ocorrer por dois processos, a hidrólise simples e a hidrólise catalítica. A reação de hidrólise é comum em poliésteres, o mecanismo de degradação ocorre com a difusão da água na cadeia polimérica, fazendo com que ocorra a quebra de ligações de éster na hidrólise, como mostrado na Figura 2.16 (a). Na hidrólise autocatalítica, as ligações esteres são clivadas hidroliticamente por fragmentos de menor peso molecular, assimilado por microorganismos que devem produzir enzimas adequadas para que ocorra a quebra de ligações na cadeia do polímero, formando CO_2 , H_2O e biomassa, Figura 2.16 (b) (BRAMBILLA, 2014; STLOUKAL et al., 2015).

Figura 2.16 – Degradação hidrolítica (a) e degradação autocatalítica (b).



Fonte: (JIN; HU; PARK, 2019)

2.5.2 Processamento e aplicações do PLA

Atualmente, a procura por materiais inteligentes que respondam de acordo com necessidades específicas tem aumentado cada vez mais. Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias em materiais sintéticos e com base em fontes renováveis, que atendam aos estímulos externos tem sido possível devido ao desenvolvimento de polímeros responsivos, que mudam suas propriedades físicas e químicas de acordo com mudanças no meio que estão inseridos (SHAFRANEK et al., 2019).

Os polímeros responsivos a estímulos podem ser fabricados a partir de materiais compósitos e/ou aditivos. Paralelo ao desenvolvimento dos polímeros inteligentes, a fabricação aditiva ou impressão 3D tem sido amplamente utilizada nas mais diferentes áreas, com redução do custo de protótipos e materiais funcionais (SHIMANO et al., 2019). Essa tecnologia permite transferir objetos criados virtualmente, a partir do software de Design Auxiliado por Computador (*Computer Aided Design - CAD*), para o mundo físico. Para extrusão, os polímeros com características termoplásticas são aquecidos até atingir um estado semi-líquido ou pastoso. Assim sendo, o método de impressão 3D consiste na deposição desse material em camadas ou sobreposição.

Entre os processos de extrusão, os mais comuns são: modelagem de deposição por fusão (*fused deposition modeling - FDM*) e a escrita direta com tinta (*direct-ink writing - DIW*). Os dois métodos utilizam a mesma estrutura de impressão, entretanto, os requisitos para cada material se diferem. Para a técnica FDM, um filamento contínuo é utilizado, alimentando um bico que é simultaneamente aquecido, fluindo através desse bico. Na DIW, o material é extrusado por meio de uma seringa (SHAFRANEK et al., 2019).

Devido as suas propriedades, o PLA pode ser processado para uso na manufatura aditiva, uma vez que ele apresenta características, como maior facilidade de impressão quando se comparado com outros polímeros, por exemplo, o Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS). Para tal aplicação o PLA apresenta baixa temperatura de extrusão ($\approx 220^{\circ}\text{C}$), não necessita de uma base aquecida, e apresenta menos gases tóxicos quando comparado com outros materiais.

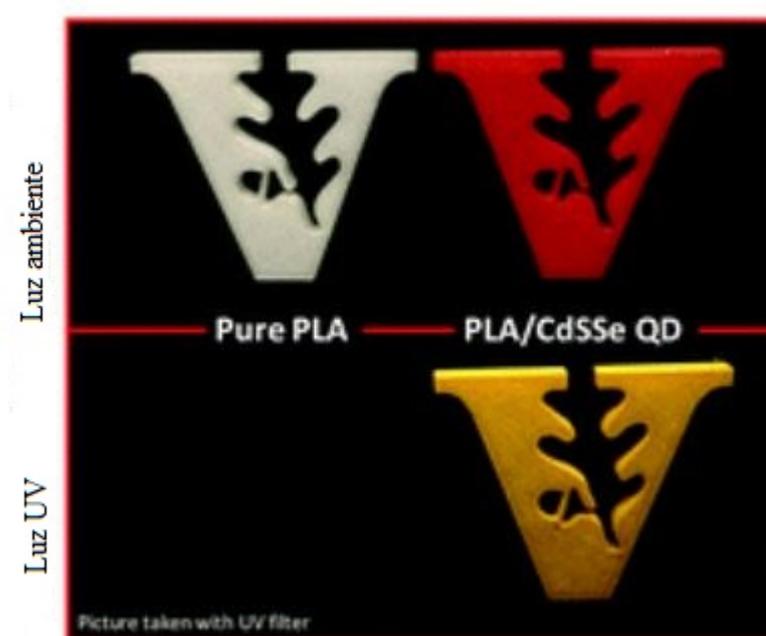
A busca por materiais funcionalizados na fabricação aditiva está se expandido. Nesse sentido, pesquisadores propõem os uso de aditivos, modificação de cadeias poliméricas, entre outros. A manipulação destes materiais busca encontrar materiais impressos em estrutura 3D que apresentem comportamentos individuais a cada tipo de material.

A incorporação de nanomateriais é uma proposta para funcionalização dos materiais utilizados na fabricação aditiva. Tais nanomateriais possuem tamanho variando até $\approx 100\text{nm}$, podem permitir maior estabilidade química para matriz hospedeira que está inserido e melhor resposta óptica (BRUBAKER et al., 2018b). Variadas nanopartículas já foram incorporadas, como por exemplo, nanopartículas inorgânicas de dióxido de titânio (TiO_2) (SKORSKI et al., 2016), nanopartículas de ouro (Au) (BRUBAKER et al., 2018a), nanotubos de carbono (KENNEDY et al., 2017), sistemas orgânicos (WENG et al., 2016), entre outros. Em geral, a fun-

cionalização ocorre por meio de processos de fusão e em seguida o material é extrusado para obtenção do filamento.

Brubaker e colaboradores (2018b) apresentam um método para incorporação de PQs fluorescentes na matriz polimérica do PLA. Esses autores apresentaram a primeira abordagem para o desenvolvimento de objetos em escalas maiores, o uso do PQ é justificado pelas variadas abordagens que seu tamanho nanométrico oferece. Para esse estudo, os autores relatam o processo de incorporação dos PQs de Seleneto de Enxofre e Cádmio (CdSSe) na matriz do PLA, a partir da dissolução do PLA em um meio solvente, a solução PLA/CdSSe é feita, e em seguida é realizada a extrusão do filamento. A Figura 2.17 apresenta o logotipo da empresa *Vanderbilt* impresso usando filamentos de PLA puro e PLA/CdSSe, ambas sobre luz ambiente e com luz ultravioleta. É possível verificar que a mudança na emissão da logotipo pode ser notada.

Figura 2.17 – Logotipo impresso com PLA puro e PLA funcionalizado com CdSSe, sobre luz ambiente e luz ultravioleta.



Fonte: (BRUBAKER et al., 2018b)

As estruturas produzidas pela impressão 3D a partir da matriz PLA/CdSSe do filamento, foram avaliadas para estudar o impacto da funcionalização em relação ao PLA puro. As análises ópticas e térmicas realizadas demonstraram que a absorção óptica se manteve inalterada. Já os espectros de fotoluminescência obtiveram um desvio para maiores comprimentos de onda, assim como os comportamentos térmicos e mecânicos que também sofreram modificações devido a agregação dos PQs na matriz polimérica (BRUBAKER et al., 2018b).

2.6 Nanocompósito Polímeros/Pontos Quânticos

Nanopartículas quando incorporadas em uma matriz polimérica podem induzir alterações nas propriedades do polímero ou mesmo suas propriedades. Estas alterações podem ser mecânicas, eletrônicas, térmicas ou em toda sua dinâmica, e podem fazer com que o material seja utilizado em diferentes aplicações. Também deve ser esperado que não ocorra a aglomeração das nanopartículas, uma vez que isso implicaria na propriedades do nanocompósito formado (JOHNSON et al., 2017; BEECROFT; OBER, 1997).

O uso de nanopartículas, como os PQs utilizados nesse trabalho, é de grande relevância, partindo do pressuposto que a aplicação de materiais ópticos funcionais está se expandindo, e há necessidade de integrá-los a estruturas existentes. Em geral, a obtenção de nanocompósitos ópticos envolvem a inserção de materiais ópticos em uma matriz processável. Nesse sentido, a incorporação de nanopartículas semicondutoras em matrizes poliméricas pode levar estudo das propriedades da estrutura formada (BEECROFT; OBER, 1997).

A dinâmica das nanopartículas quando inseridas em uma matriz polimérica pode ser fortemente afetada devido suas dimensões em nanoescala. Há uma tendência a aglomerações das nanopartículas, porém os estudos sobre tais interações relatam as características do material em fase volumétrica, não explorando as propriedades em nanoescala (JOHNSON et al., 2017).

Aplicações com polímeros conjugados e PQs semicondutores inorgânicos permitem obter as propriedades dos materiais em um único dispositivo, que podem ser, diodo emissor de luz (LED - *Light Emitting Diode*), fotodetectores, painéis fotovoltaicos, entre outras propostas. Os PQs são atraentes para aplicações devido ao seu tamanho nanométrico e estrutura eletrônica (NOONE; GINGER, 2013; XU et al., 2016).

A formação do nanocompósito PANI/PQ tem sido relatada em variados estudos encontrados na literatura. Podemos destacar algumas indicações de aplicações encontradas, como a possibilidade de ser usado como diodo de junção PN em um dispositivo sensor de gás (SINGH; SHRIVASTAVA; BAJPAI, 2020; AYUB et al., 2015), uso em célula solar, quando adicionado óxido de grafeno ao nanocompósito (GUPTA et al., 2018) ou imunossensor de eletroquimiluminescência (LIU et al., 2013), há diversos tipos de aplicações, assim como os materiais que são incorporados ao nanocompósito. A transferência de energia entre os PQs e Pani também é relatada na literatura (XU et al., 2016; LUO et al., 2011)

Estruturas compostas empregando polímero conjugado e pontos quânticos semicondutores oferecem oportunidades únicas para a fabricação de dispositivos. Devido aos elétrons π

conjugados na cadeia principal do polímero, que possuem a capacidade de suportar portadores de carga negativos e positivos com alta mobilidade na cadeia (KAUSHIK et al., 2006).

Kaushik e colaboradores (2006) também apresenta que a partir do crescimento de filmes de PANI em PQs de Seleneto de Zinco (ZnSe), foi observado que a PANI passiva os estados de superfície dispersos nas nanopartículas, aumentando o rendimento da luminescência. Os autores também destacaram que o material obtido pode ser uma opção atraente para a aplicação em displays flexíveis (KAUSHIK et al., 2006). Os mecanismos de transferência de energia e portadores de carga entre a PANI e os PQs de CdSe, aplicados em dispositivos eletroluminescentes produzidos a partir do compósito PANI/PQs é discutido por Xu e colaboradores (2016).

A incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas biodegradáveis, pode ser uma nova proposta para aplicação em processos de fabricação aditiva. Essa abordagem tem sido de grande interesse, e a incorporação pode fazer com que o material tenha maior durabilidade química e respostas ópticas avançadas (BRUBAKER et al., 2018b).

Aplicações dos PQs e o PLA ainda são pouco relatadas na literatura. O PLA possui características que fazem com que ele possa ser utilizado em aplicações biológicas, com isso, para a incorporação de nanopartículas em sua matriz é necessário uma funcionalização da superfície das nanopartículas de CdSe, devido a sua toxicidade. Foram encontradas abordagens em que o sulfeto de zinco (ZnS) é utilizado para o encapsulamento das nanopartículas (GONG et al., 2016; GONG et al., 2014; LEE et al., 2010; LEE et al., 2007; GUO et al., 2007; GONG et al., 2013).

Nesse sentido, o estudo para compreender os mecanismos dos nanocompósitos formados a partir de PQs semicondutores de CdSe e matrizes poliméricas, sendo elas, semicondutoras e/ou biodegradáveis, é essencial para que variadas aplicações sejam desenvolvidas.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão descritos os aspectos metodológicos do trabalho, as técnicas de caracterização que permitem verificar as propriedades dos materiais e do filme que será produzido a partir da formação do nanocompósito.

3.1 Metodologia de fabricação das amostras

3.1.1 Síntese dos Pontos Quânticos

A síntese dos PQs foi realizada de acordo com a proposta de Nordell, Boatman e Lissensky (2005). Os materiais utilizados na síntese e suspensão estão descritos na Tabela 3.1, bem como a função e a fórmula química de cada reagente.

Tabela 3.1 – Materiais utilizados na síntese do PQ de CdSe.

Material	Nomeclatura	Formula Química	Função	Origem
Se	Selênio	Se	Precursor	Sigma-Aldrich
TOP	Trioctilfosfina	$(C_3H_{17})_3$	Surfactante	Sigma-Aldrich
CdO	Óxido de Cádmi	CdO	Precursor	Sigma-Aldrich
OLEA	Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	Surfactante	Sigma-Aldrich
ODE	Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	Solvente	Sigma-Aldrich
Clorofórmio	Clorofórmio	$CHCl_3$	Solvente	SYNTH
Etanol	Álcool Etílico	C_2H_5OH	Solvente	Aphatec

Fonte: Autora (2020)

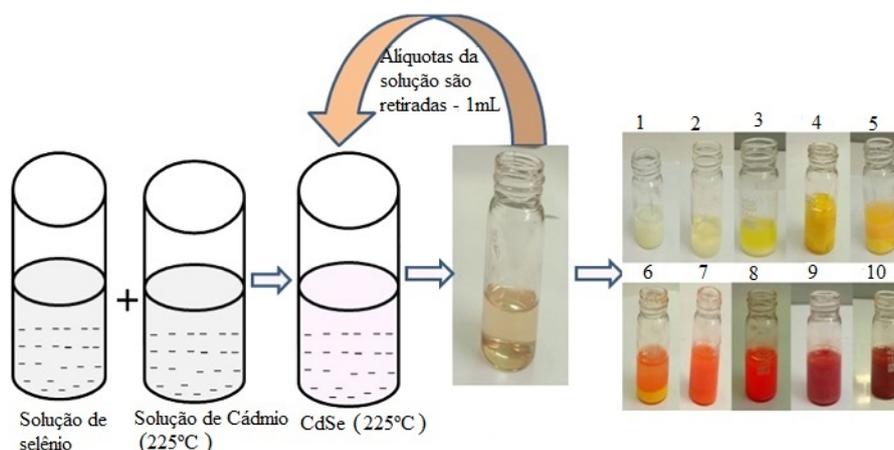
Os nanocristais são obtidos a partir das soluções de Cádmi (*Cd*) e Selênio (*TOP – Se*). A primeira solução preparada é a TOP-Se, pois ela pode ser armazenada em temperatura ambiente e utilizada em mais de uma síntese. Para essa síntese é utilizado 30 mg de Selênio, 5 mL de Octadeceno e 0,4 mL de Trioctilfosfina. Os reagentes são misturados em um recipiente de 25 mL com agitação magnética durante todo o procedimento. O frasco é fechado e mantido sob um agitador magnético (Diagtech DT31204) com baixa agitação, que deve ficar ligada até o Se tornar-se incolor.

Para a segunda solução são adicionados 13 mg de Óxido de Cádmi (*CdO*), 0,6 mL de Ácido Oleico e 10 mL de Octadeceno em um béquer de 25 mL. O béquer é colocado sob a chapa de aquecimento do agitador magnético juntamente com um termômetro analógico graduado com capacidade para medir até 300 °C para controle da temperatura. A agitação é mantida

baixa, e serve para facilitar a dissolução do CdO , que ao atingir aproximadamente $170\text{ }^{\circ}C$, se solubiliza.

Quando a solução de CdO atinge $225^{\circ}C$, 1 mL da solução precursora TOP-Se é injetada, iniciando a nucleação e o crescimento dos nanocristais. No mesmo instante um cronômetro é acionado para controlar os intervalos de tempo para retirada das amostras. A primeira amostra deve ser retirada em curto intervalo após a mistura, com o objetivo de obter amostras com PQs menores possíveis ($\approx 3\text{ nm}$). Cada amostra contém $\approx 1\text{ mL}$ e o tempo para retirada da última deve ser de até três minutos. Os tubos de coleta das amostras são colocados em um recipiente com água a $0^{\circ}C$ para interromper o crescimento dos nanocristais. A Figura 3.1 ilustra o processo da síntese descrita.

Figura 3.1 – Imagem ilustrativa da síntese dos PQs.



Fonte: Adaptado de Singh e colaboradores (2020).

Em seguida é realizada a lavagem e ressuspensão das amostras. Para a lavagem, os PQs de uma única amostra são inseridos em um tubo Eppendorf de 2 mL , juntamente com o etanol. Os tubos Eppendorf são agitados de forma a obter uma emulsão e em seguida colocados em microcentrífuga em 5000 rpm por 10 minutos. Após esse intervalo de tempo, o sobrenadante que apresenta uma coloração turva (sem transparência) é removido do tubo, e uma nova lavagem deve ser realizada. O processo deve ser encerrado quando após a agitação as nanopartículas não formar uma suspensão, assim, o etanol deve ser removido e será acrescentado algum solvente orgânico para ressuspender os PQs.

Devido ao uso do TOP como surfactante, que possui cadeias longas de carbono, as nanopartículas possuem solubilidade apenas em solventes apolares. Nesse sentido, foi utilizado o $CHCl_3$ para a suspensão dos nanocristais. Ao final desse processo os PQs já estarão prontos para caracterização e aplicação.

Essa síntese pode ser realizada em atmosfera inerte, onde é usado o Argônio (Ar) como gás inerte, pois a TOP possui uma tendência oxidativa da superfície na presença de oxigênio (O_2), fazendo com que a solução de Se sofra oxidação, causando assim defeitos superficiais que diminuem a luminescência das amostras e causam uma emissão de banda larga. No início do crescimento dos nanocristais a presença do O_2 faz com que o crescimento seja 1,6 vezes mais rápido, quando comparado com a atmosfera inerte (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005). A oxidação da superfície pode ser causada por ligações superficiais, defeitos de rede pelo excesso de cádmio remanescente na superfície dos nanocristais.

3.1.2 Síntese da Polianilina

A PANI dopada com DBSA foi sintetizada de acordo com o método de síntese química, baseada na rota desenvolvida por Silva e colaboradores (2018). A Tabela 3.2 apresenta as funções, origem e fórmula química dos materiais utilizados na síntese (SILVA et al., 2018).

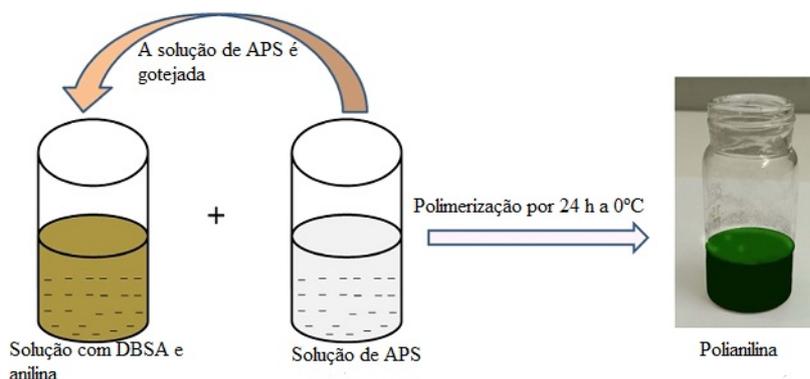
Tabela 3.2 – Materiais utilizados na síntese da PANI.

Material	Nomeclatura	Formula Química	Função	Origem
Anilina	Anilina	$C_6H_5NH_2$	Precursor	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	Ácido Clorídrico	HCl	Surfactante	Synth
APS	Persulfato de Amônia	$(NH_4)_2S_2O_8$	oxidante	Synth
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	Surfactante	Azul Química

Fonte: Autora (2020)

A síntese foi realizada com o *DBSA*, como agente de dopagem, o *APS* como agente oxidante e anilina como monômero. Inicialmente, a solução de HCl $1\ molL^{-1}$ foi preparada com $8,22\ mL$ de ácido em $100\ mL$ de água destilada/deionizada. O *APS* ($1,5\ g$) foi dissolvido em $40\ mL$ da solução de HCl . O *DBSA* ($1,2\ g$) é dissolvido em outra alíquota da solução de HCl ($40\ mL$). A solução de *DBSA* foi mantida sob agitação magnética para homogeneização da solução, por 10 minutos à $0^\circ C$. A anilina ($1\ mL$) foi acrescentada na solução de *DBSA*, seguida pela solução de *APS*, que é gotejada com agitação contínua. A solução após a dissolução foi mantida a $0^\circ C$ por 24 horas, esse processo é mostrado de forma ilustrativa na Figura 3.2. Após esse intervalo de tempo, foi realizada a filtragem a vácuo da solução e o resultado é seco a temperatura ambiente e macerado. O produto final resultou em pó verde.

Figura 3.2 – Imagem ilustrativa da síntese da PANI.



Fonte: Adaptado de Singh e colaboradores (2020).

3.1.3 Produção dos filmes de nanocompósito do Ponto Quântico de CdSe/PANI

Para a obtenção dos filmes da PANI com o PQ, foram utilizadas as soluções de PQ dispersos em clorofórmio. A PANI utilizada foi dopada com *DBSA*, o que a torna solúvel em clorofórmio. Porém, devido as propriedades do surfactante, foram realizados testes para estabelecer a quantidade mínima de *DBSA* usado na síntese da PANI que a tornaria solúvel em clorofórmio. Com o teste, foi identificado que as concentrações de 0,1; 0,25; 0,35 e 0,5 g não fazem com que a PANI seja solubilizada em clorofórmio, formando apenas uma suspensão.

Diferentes concentrações de PANI/PQ foram testadas, com intuito de certificar a total dissolução do nanocompósito. Para isso foram dissolvidas nas quantidades de 1, 3 e 10 mg de PANI em 1 mL da solução de PQ e clorofórmio. Em seguida foi colocada em banho ultrassônico por 5 minutos. Após esse intervalo de tempo, alíquotas de 100 μL foram coletadas e colocados sobre lâmina de vidro, sendo que os filmes eram formados após evaporação do solvente (Método de *Casting*).

Após a retirada do banho da solução de PANI/PQ, ainda foi possível observar a presença de material particulado, indicando a não total dissolução da PANI na solução de PQ. Essa suspensão foi responsável pelo acúmulo de material, especialmente nos filmes com maior concentração de PANI. Foi observado que os filmes não apresentam uma distribuição uniforme de PANI. Esta não homogeneidade na distribuição da PANI, mostrada na Figura 3.3 (a), (b) e (c) para as concentrações 1, 3 e 10 mg respectivamente, indica que a PANI não foi completamente dissolvida na solução de clorofórmio.

Esses filmes foram caracterizados com as técnicas de espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Raman, absorção óptica, microscopia de fluorescência e

Figura 3.3 – Filmes do compósito PANI/PQs sintetizados nas concentrações de 1, 3 e 10 mg de PANI .



Fonte: Autora 2020

de varredura e também medidas elétricas $V \times I$. Os resultados das análises serão mostrados na seção de resultados e discussões.

3.1.4 Produção dos filmes de nanocompósito do Ponto Quântico de PLA/CdSe

Para obtenção dos filmes PLA/PQ foi utilizado o PLA na forma de *pellets*, material que é de uso comercial para a extrusão de filamentos para impressora 3D. O PLA foi solubilizado em clorofórmio, na concentração de 0,5 mg para 10 mL de clorofórmio. A solução foi colocada em banho ultrassônico por 45 minutos, para auxiliar na completa dissolução dos *pellets*.

A partir da solução de PLA, 1 mL de PLA e 1 mL da solução de PQs foram misturados. Essa foi levada no banho ultrassônico por 5 minutos, para a mistura das soluções. Após esse intervalo de tempo, os filmes foram formados sobre uma superfície de teflon, e levados à mufla a cerca de 50° C por \approx 5 minutos para a secagem. O teflon foi usado pois o filme não adere a sua superfície. Os parâmetros de tempo e quantidade usados nessa síntese foram ajustados experimentalmente.

Os filmes PLA/PQ foram caracterizados com as técnicas de espectroscopia Raman, FT-IR e absorção óptica. Para análise da superfície, utilizamos a microscopia de fluorescência.

3.2 Técnicas de caracterização

As técnicas experimentais de caracterização utilizadas são descritas de forma sucinta.

3.2.1 Absorção Óptica

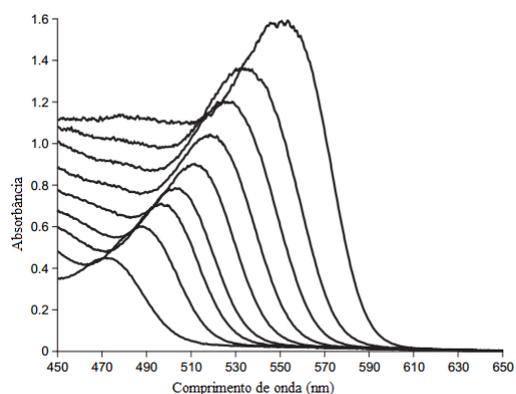
A espectroscopia de absorção óptica consiste na interação da radiação eletromagnética com o material no estado sólido, líquido ou gasoso. A interação ocorre pela absorção da luz que pode ser detectada e quantificada.

Quando a radiação passa por um material, certas frequências podem ser removidas por absorção, onde a energia da luz incidente será transferida para átomos, moléculas ou íons que compõem a amostra. O pico principal nos espectros de absorção é obtido a partir da transição eletrônica fundamental, e pode ser observado experimentalmente que a largura da banda depende da distribuição de tamanho das nanopartículas, assim como sua posição (VIOL *et al.*, 2011). Quando uma molécula, por exemplo, absorve energia, a absorção pode estar compreendida nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Para os casos de absorção no visível e ultravioleta há transição eletrônica para estados mais energéticos.

As medidas são realizadas a partir de um aparato experimental que consiste em uma fonte de radiação de amplo espectro, que passa por um seletor de comprimento de onda (grade de difração). A radiação selecionada deve passar pela amostra onde a radiação deve ser transmitida e em seguida detectada, sendo posteriormente processada e analisada.

As propriedades ópticas dos nanocristais coloidais tem forte dependência com suas dimensões, logo, os espectros de absorção são deslocados para comprimentos de onda mais longos, com menor emissão de energia, para tamanhos maiores de partículas, como mostrado na Figura 3.4

Figura 3.4 – Espectro de absorção de amostras de PQs de CdSe variando de 470 a 590 nm, aproximadamente.



Fonte: Adaptado de (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005)

De acordo com Yu *et al.* (2003), a partir do espectro de absorção (linhas contínuas da figura 3.4) é possível estimar o tamanho dos nanocristais de *CdSe* utilizando o primeiro pico de absorção com o auxílio da equação:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 + (0,4277 \cdot 10^{-9})\lambda + (41,57) \quad (3.1)$$

onde D (nm) representa o diâmetro dos nanocristais e λ (nm) é o comprimento de onda do primeiro pico de absorção verificado nas medidas de absorção. O tamanho dos nanocristais é um parâmetro importante para determinadas aplicações que também pode ser obtido por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão, servindo como parâmetro de comparação para os tamanhos calculados com a expressão (YU et al., 2003).

Para obtenção dos dados, as amostras foram colocadas em cubetas retangulares de vidro com 10 mm de espessura e em temperatura ambiente. O tempo de aquisição foi de aproximadamente 3 minutos, sendo que, o aparelho permite realizar uma varredura por comprimento de onda, variando de 190 a 1000 nm . Para as medidas realizadas nesse trabalho limitamos o espectro de 308 a 800 nm , que nos permite obter a absorbância dos PQs em função do seu comprimento de onda.

Os espectros de absorção obtidos neste trabalho foram adquiridos por meio do espectrômetro UV-Vis AJ Micronal modelo AJX-3000PC, com faixa espectral de 190-1100 nm , do laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química. Também utilizamos o espectrômetro UV-Vis Bel Photonics UVM51 do laboratório de Biomateriais do Departamento Engenharia, ambos laboratórios da Universidade Federal de Lavras.

3.2.2 Fotoluminescência

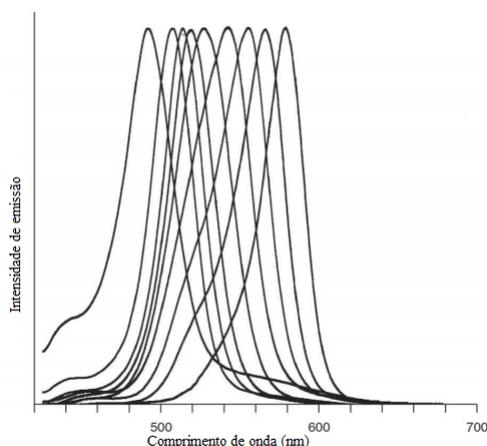
As propriedades ópticas de nanopartículas semicondutoras são de grande importância e também podem ser analisadas a partir da técnica de espectroscopia de Fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*). A técnica é não destrutiva, para o caso das amostras aqui utilizadas e não há restrições quanto a espessura e tamanho da amostra, fundamentada no processo de excitação óptica dos materiais, onde é possível obter um conjunto de informações sobre as propriedades ópticas e estruturais.

As medidas de PL podem ser obtidas a partir do processo de emissão da amostra, onde um fóton ($E = \hbar\omega$) com energia maior ou igual a E_g que incide na amostra. Normalmente, a fonte de luz usada é um *LASER*, com comprimento de onda conhecido. Ao absorver tal energia, um par elétron-lacuna é criado e após um curto intervalo de tempo, pode ocorrer a

recombinação radiativa, onde é emitido um fóton cuja energia pode ser essencialmente a E_g do material (CAUDURO, 2012).

A fotoluminescência está relacionada com os fótons coletados após o processo de recombinação, criando um espectro de emissão intrínseco de cada material. Para realização das medidas é utilizado um espectrômetro, um *LASER* como fonte de excitação óptica, um criostato usado para resfriar as amostras e um detector. O *LASER* pode ser escolhido de acordo com a amostra, que vai depender da emissão e o sistema de detecção conveniente. As medidas podem ser realizadas com feixe contínuo ou com excitação óptica modulada no tempo.

Figura 3.5 – Espectro de emissão de amostras de PQs de CdSe variando de 490 nm a 580 nm.



Fonte: Adaptado de (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005)

Os nanocristais de CdSe possuem propriedades ópticas que podem ser caracterizadas por vários parâmetros. O nanocristal semiconductor tem um *gap* de energia que varia de acordo com o seu tamanho, o que faz com que os espectros de emissão da PL variem do vermelho (650 nm) até o azul (450 nm), à medida que o nanocristal diminui, como mostrado nos espectros de emissão da figura 3.5 (QU; PENG, 2002).

As medidas de PL foram realizadas utilizando um espectrômetro Ocean Optics modelo USB2000+UV-VIS, e um *LASER* de diodo com comprimento de onda de 407 nm como fonte de excitação. As amostras foram mantidas nos próprios porta-amostras, que são de vidro e mantidas a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no laboratório de espectroscopia do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Cada amostra foi posicionada ao lado de uma esfera integradora que coletava a luz proveniente da emissão da amostra que é visivelmente forte. Uma fibra óptica multimodo inserida na esfera integradora coleta a luz

emitida da amostra e a encaminhou até o espectrômetro que está conectado a um computador e obtém os espectros de PL.

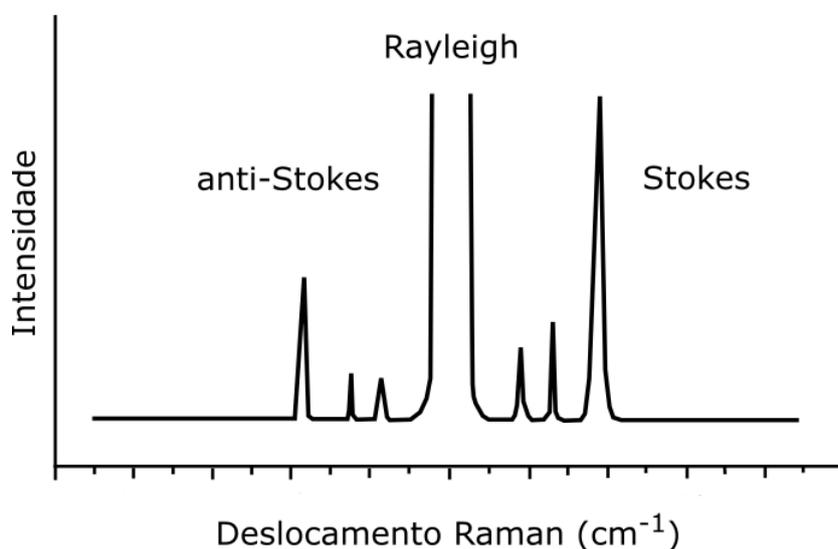
3.2.3 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman é determinado a partir do espalhamento inelástico da radiação monocromática que incide em uma amostra, permitindo obter informações estruturais, eletrônicas, vibracionais e magnéticas de moléculas e sólidos cristalinos.

Na teoria clássica, o espalhamento Raman está relacionado com a variação do momento de dipolo induzido na molécula, pelo campo elétrico da radiação incidente. O vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências e pode ser escrito como $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$, onde α é a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} é o vetor de campo elétrico da radiação incidente (SALA, 1996, p. 37).

No espectro Raman é possível obter de forma simétrica uma banda de frequências mais baixas, Stokes, e uma banda de frequência mais alta, anti-Stokes, que pode ser observado na figura 3.6.

Figura 3.6 – Espectro Raman.



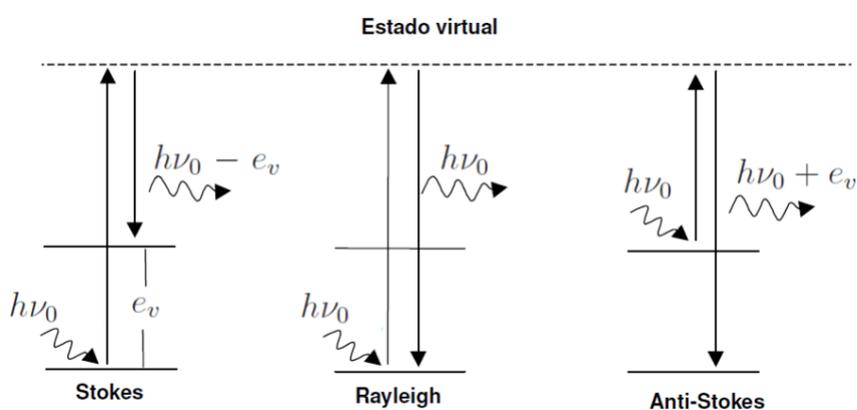
Fonte: Adaptado de (FERRARO, 2003)

No espalhamento Raman Stokes, a molécula é excitada com um fóton de energia $\hbar\nu_0$, passando para um estado virtual, decaindo em seguida para um estado vibracional excitado que possui energia e_v . Nesse caso, o fóton espalhado $\hbar\nu_0 - e_v$ terá energia menor que o incidente. No espalhamento anti-Stokes o fóton ($\hbar\nu_0$) já encontra a molécula em um estado excitado (e_v), que

decai para o estado fundamental logo após a interação. Um fóton é então espalhado com energia $\hbar\nu_0 + e_v$. Deve ser observado que os estados excitados seguem a distribuição de Boltzmann, logo, é esperado que a banda anti-Stokes apresenta menor intensidade, conforme mostrado na figura 3.6.

Para o espalhamento Rayleigh, o fóton interage com a molécula, que volta ao seu estado de energia inicial e o fóton é espalhado com a mesma frequência inicial, que também caracteriza o espalhamento elástico. Nesse sentido, é possível estabelecer que a espectroscopia Raman mede diferenças de energia em relação a luz incidente em uma molécula (SALA, 1996). Tais processos de interação do fóton com a molécula são mostrados na figura 3.7.

Figura 3.7 – Mecanismos de espalhamento



Fonte: Adaptado de (SALA, 1996)

As medidas de espectroscopia Raman consistem em excitar a amostra, geralmente com uma luz monocromática proveniente de um *LASER*, coletando o espalhamento inelástico da amostra. Os equipamentos necessários para realizar as medidas são, basicamente, uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um espectrômetro.

Na espectroscopia Raman também pode ocorrer ressonância entre o fóton espalhado e a transição eletrônica. Quando isso acontece o sinal Raman é amplificado, podendo ocorrer tanto para o processo Stokes quanto para o anti-Stokes. Sempre que essas ressonâncias acontecem com a energia de transição eletrônica, o espalhamento é chamado Raman ressonante (NETO et al., 2013).

A espectroscopia Raman quando utilizada no estudo de materiais poliméricos, pode apontar a ordem/desordem molecular, o mecanismo de polimerização, a estrutura, etc. Para polímeros temos o efeito Raman ressonante, onde a energia de excitação corresponde a uma

transição eletrônica do polímero. Cada radiação excitante entra em ressonância com uma determinada ligação do polímero. Então os espectros observados para diferentes radiações serão referentes a diferentes comprimentos de conjugações que resultam em diferentes frequências vibracionais, logo, os espectros obtidos apresentaram bandas com diferentes frequências (MILLEN; FARIA; TEMPERINI,).

Os espectros Raman foram obtidos em temperatura ambiente com o espectrômetro Raman Horiba LabRAM *Evolution*, do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras. O *LASER* utilizado foi de 532 nm, com a potência variando para cada material. O uso dessa técnica permitiu obter características intrínsecas de cada material e/ou compósitos formados e informações sobre as interações entre os materiais.

3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

No processo de absorção, as moléculas podem absorver frequências de radiação no infravermelho (*Infrared* - IR) que equivalem a frequências vibracionais naturais das moléculas. Essa energia é usada para excitar e fazer com que as moléculas obtenham um estado de maior energia e para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações moleculares. Esse processo de absorção é quantizado e permite que apenas certas frequências de radiação IR seja absorvida.

Apenas as moléculas que possuem variações nas distâncias ou ângulos de ligações são capazes de apresentar variação do momento de dipolo com o tempo, condição necessária para que a radiação IR possa ser absorvida. A espectroscopia no IR apresenta a impressão digital do material, fazendo com que cada espectro seja único para cada molécula, mesmo em casos em que as frequências absorvidas sejam as mesmas, cada molécula apresenta uma faixa de absorção, definida para cada ligação. Os modos ativos no IR que permitem as absorções são denominados estiramento e dobramento, as vibrações de estiramento ocorrem com frequências maiores e pode ser dividida em simétrico e assimétrico (PAVIA et al., 2010).

Os espectros de IR permitem obter informações estruturais, de posições e intensidade relativas de todas as absorções ou picos nessa região. Para uso nas medidas é utilizado um espectrômetro de IR por transformada de Fourier (FT-IR) com o equipamento de modelo Spectrometers VARIAN 600-IR com resolução de 4 cm^{-1} , com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando como método de configuração para obtenção dos espectros a refletância total atenuada (ATR). Nesta configuração, a amostra é posicionada sobre uma superfície com

reflexão interna, com índice de refração superior ao material, fazendo que a radiação incidente seja totalmente refletida, de forma que seja atenuada e penetre a superfície do material (PÁVIA et al., 2010; BAKER et al., 2014). As análises foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

Nos espectros obtidos nas análises podem ser observados os picos em determinados números de onda, que se caracterizam pela intensidade e forma, determinando vibrações e estiramentos das ligações. Para este trabalho, espera-se que as análises possam fornecer informações sobre as ligações entre os materiais (PANI/PQ e PLA/PQ), assim como, as características dos materiais isolados.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ao passar dos anos e com o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica novas técnicas de caracterização foram necessárias para o estudo de suas propriedades, com isso, a ampliação dos microscópios ópticos que é de aproximadamente $2.000 \times$, faz com muitos detalhes sejam imperceptíveis. Os microscópios ópticos convencionais utilizam como limite máximo de resolução os efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente, que em geral é utilizada a luz visível ou ultravioleta (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) (do inglês *Scanning Electron Microscopy* - (SEM)) é uma técnica utilizada nos estudos de materiais que possuem micro e nanoestruturas, pois permite verificar as propriedades estruturais, devido a sua alta ampliação que pode chegar a $10.000 \times$, dependendo do material. Essa técnica fornece imagens com alto contraste que são obtidas a partir da refletividade do feixe de elétrons na superfície da amostra.

Para obter informações sobre a nanoestrutura, a técnica utilizada pelo MEV consiste em irradiar a amostra com um fino feixe de elétrons, diferentemente do microscópio óptico, que utiliza fótons. Esses feixes exploram toda a superfície da amostra e o sinal coletado resulta em uma imagem. A fonte de elétrons usada é em geral um filamento de tungstênio aquecido, que opera numa fonte de tensão de 1 a 50 kV, o feixe é acelerado pela tensão obtida entre o filamento e o ânodo. Em seguida, ele é focalizado na amostra por meio de lentes eletromagnéticas com *spot* menor que 4 nm, ao interagir com a amostra o feixe produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores específicos e convertidos em sinal de imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Esse feixe sofre uma redução por várias lentes eletromagnéticas, devendo ser monocromático e focado na amostra. A resolução do aparelho não depende apenas da tensão com que o feixe é criado, mas também do desempenho das lentes. A imagem formada pode apresentar características diferentes a partir da varredura, pois a imagem resulta da amplificação do sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e a amostra, que pode emitir diferentes sinais. A partir dos sinais emitidos, os mais utilizados são originários dos elétrons secundários e/ou dos retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

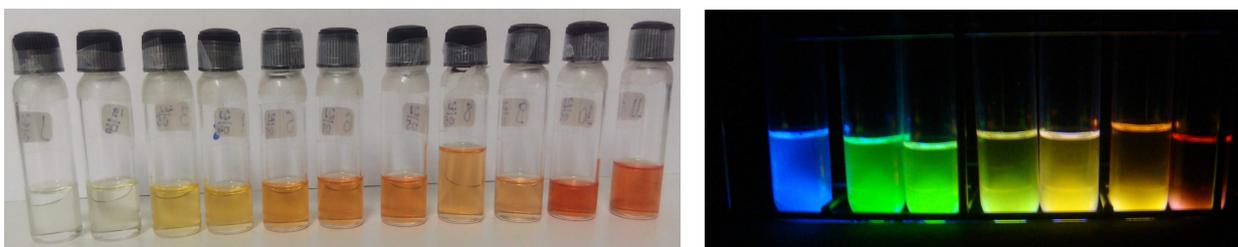
Para que o material possa ser analisado, ele necessita apresentar uma superfície condutora. Para materiais isolantes, é realizado um recobrimento da superfície com materiais condutores. Para os filmes PANI/PQ não foi realizado recobrimento, pois os materiais apresentam características semicondutoras, para isso, os filmes foram formados sobre o papel alumínio, substituindo as lâminas de vidro, necessitando apenas estar sobre o *stub* e fita de carbono. A partir dessa análise, verificou-se a superfície dos filmes PANI/PQ. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da Universidade Federal de Lavras, com o Microscópio Eletrônico de Varredura LEO EVO 40 XVP (Carl Zeiss).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados e a discussão das caracterizações realizadas. As seções foram organizadas de forma a apresentar inicialmente os PQs e suas características, seguindo de suas aplicações nas matrizes poliméricas, PANI e PLA. Em cada seção, serão abordadas as análises obtidas por meio das técnicas de caracterização discutidas anteriormente.

Na Figura 4.1 os PQs estão suspensos em solução de clorofórmio, sob luz ambiente e ultravioleta. Portanto, as cores observadas na Figura 4.1 são provenientes da propriedade de fotoluminescência dos PQs que absorvem a luz ultravioleta e emitem em diferentes cores do espectro visível.

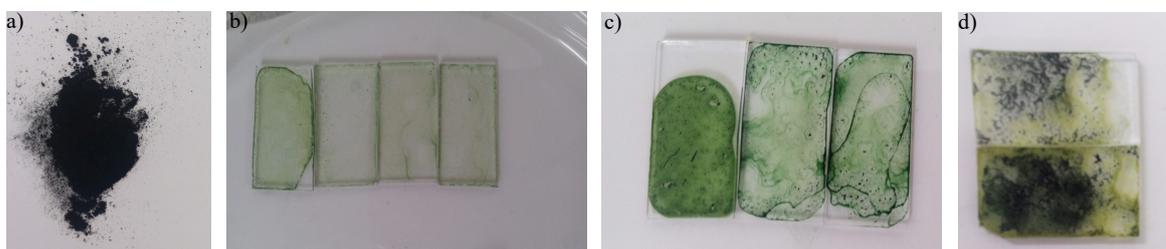
Figura 4.1 – Amostras de PQ sob luz ambiente (esquerda) e Ultravioleta (direita), com diferentes tamanhos, que serão caracterizadas posteriormente.



Fonte: Autora (2020)

As amostras da PANI pura e dos filmes sintetizados são mostradas na Figura 4.2. Em (a) é mostrado o pó obtido, em seguida os filmes obtidos nas concentrações de 1, 3 e 10 mg, são mostrados em (b), (c) e (d), respectivamente.

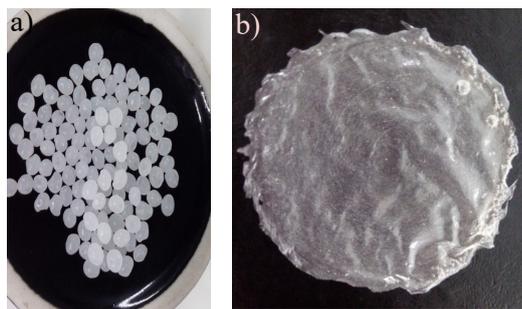
Figura 4.2 – PANI em pó (a), filme PANI/PQ (b), (c) e (d).



Fonte: Autora (2020)

Os filmes do PLA foram obtidos a partir da dissolução dos *pellets* em clorofórmio. Mostrados na Figura 4.3 (a) PLA *pellets* e (b) filme produzido a partir dos pellets.

Figura 4.3 – PLA *pellets* (a) e (b) filme PLA/PQ.



Fonte: Autora (2020)

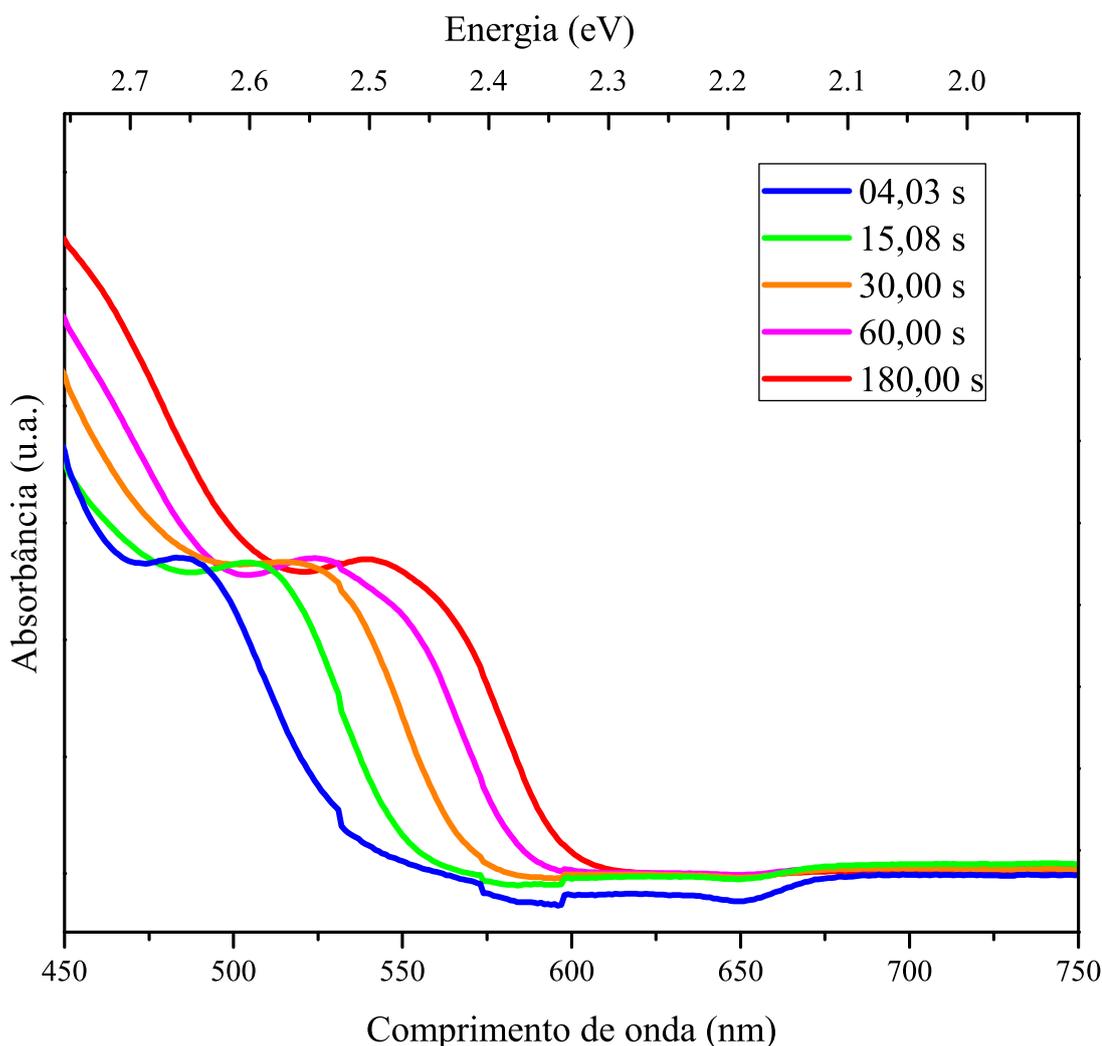
4.1 Caracterização dos Pontos Quânticos

Absorção óptica

A absorção óptica é uma técnica fundamental para a caracterização dos PQs. O pico principal nos espectros é caracterizado pela transição eletrônica do estado fundamental, onde é observado que a largura da banda e sua posição são dependentes da distribuição do tamanho das nanopartículas. Com o uso desta técnica, é possível estimar a energia de *gap* dos nanocristais e o seu diâmetro. O cálculo é realizado a partir do comprimento de onda de máxima excitação, utilizando uma função de ajuste polinomial obtida a partir da equação 3.1. O tamanho das partículas também pode ser obtido por meio de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (VIOL et al., 2011). A Figura 4.4 mostra os comprimentos de onda de absorção, que se deslocam de acordo com o aumento no tamanho das nanopartículas (tempo de retirada da solução mostrado na legenda da figura).

As medidas de absorção realizadas obedecem a lei de Lambert-Beer. Esta lei estabelece uma relação logarítmica entre a absorbância (A) e a intensidade da luz transmitida $\left(\frac{I}{I_0}\right)$, que é medida pelo espectrofotômetro. A absorbância também pode ser escrita em termos da concentração molar da amostra (c), caminho óptico ou comprimento do meio absorvente (l) e o coeficiente de extinção molar (ϵ), descrito pela seguinte expressão, $A = \epsilon cl$. Para obter a concentração das soluções de PQ, utilizamos a equação $C = A/\epsilon l$, sendo o coeficiente de extinção molar para o CdSe, $\epsilon_{CdSe} = 5857D^{2.65}$, onde D é o diâmetro dos PQs, essa relação foi proposta por Yu e colaboradores (2003). O comprimento do meio, ou seja, o tamanho da cubeta, é de 1 centímetro e a absorbância é encontrada nos espectros de absorção. Os valores da concentração (C) das soluções de PQ são mostrados na Tabela 4.1. A concentração da solução em que as

Figura 4.4 – Espectros de absorção das amostras de CdSe. A legenda mostra o diâmetro médio dos PQs.



nanopartículas estão dispersas é relacionada apenas com a intensidade da luz absorvida, pois o comprimento de onda dos PQs presentes na solução não variam com a concentração.

De acordo com a Figura 4.4, observa-se um deslocamento das curvas para a região de maiores comprimentos de onda, o que é esperado, visto que, a medida que as partículas diminuem seu tamanho ocorre um deslocamento para o azul. Para nanopartículas maiores, as quais são retiradas com maior intervalo de tempo no processo de síntese, há maior dispersão de seus tamanhos, assim como, maior alargamento da banda. Uma justificativa para esse fato se deve a polidispersão das amostras de tamanhos maiores. Em cada síntese foram obtidas dez amostras, contudo, para melhor visualização das curvas, optamos por apresentar gráficos com resultados de apenas cinco amostras. Vale ressaltar que foram realizadas diversas sínteses de PQs, portanto para identificação das amostras no texto será utilizado o diâmetro médio dos PQs.

Conforme análise dos espectros da Figura 4.4, o pico principal de absorção está compreendido na faixa de 487 a 547 *nm* do espectro eletromagnético. Utilizando estes valores de comprimento de onda, e com auxílio da equação 3.1, foi possível estimar os diâmetros médios das nanopartículas, estando compreendidos entre 2,23 e 3,06 *nm*. Esses valores estão relacionados com o tempo de retirada das alíquotas da solução. A Tabela 4.1 apresenta o diâmetro médio dos PQs obtidos na síntese mostrada na Figura 4.4.

A Tabela 4.1 apresenta os diâmetros (D) das nanopartículas, a concentração (C), comprimento de onda e energia de *gap* da absorção (abs). Os valores do comprimento de onda e energia de *gap* da emissão, assim como a largura a meia altura (FWHM) serão discutidos posteriormente.

Tabela 4.1 – Características ópticas e concentração dos PQs

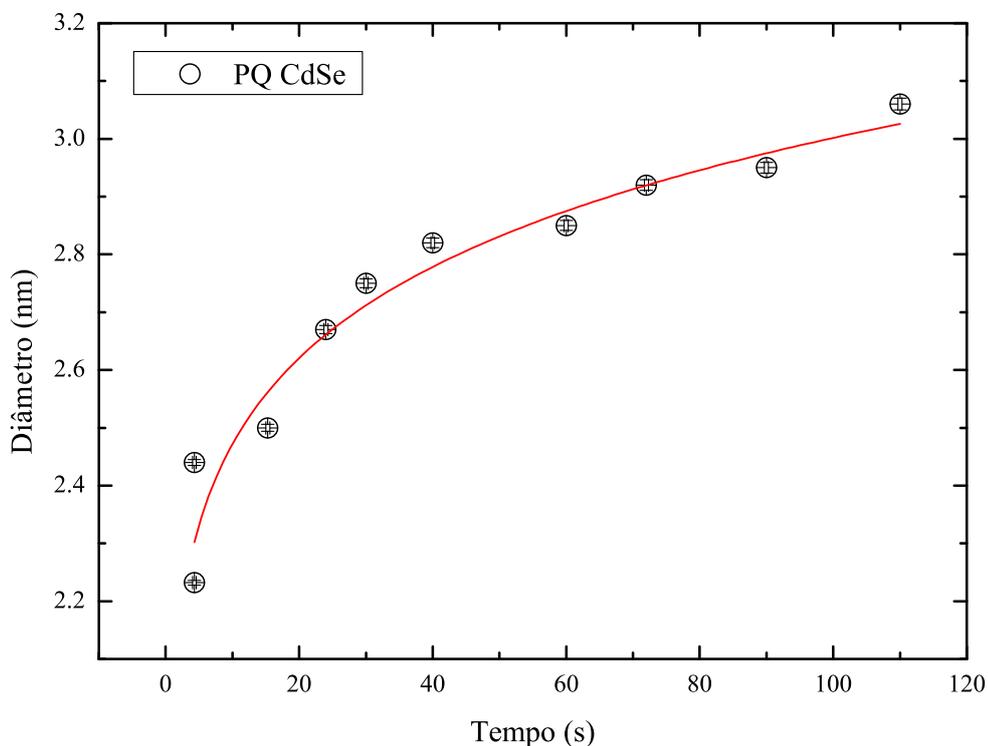
D (nm) ±0,01	C (μML ⁻¹) ±0,01	λ abs (nm)	E _g abs (eV)	λ emissão (nm)	E _g emissão (eV)	FWHM (nm)
2,23	1,01	487,22	2,77	508,44	2,43	58,53
2,44	1,28	509,60	2,59	526,26	2,35	50,03
2,50	1,05	514,98	2,56	537,77	2,30	51,16
2,67	1,89	528,63	2,38	543,28	2,28	54,32
2,75	1,28	534,00	2,29	548,97	2,25	53,29
2,81	1,87	537,58	2,40	562,70	2,20	51,58
2,85	2,12	540,00	2,30	565,38	2,19	49,79
2,92	1,99	544,00	2,31	570,00	2,17	47,26
2,95	2,62	545,86	2,35	575,67	2,15	47,18
3,06	2,29	551,00	2,38	576,06	2,15	49,37

Fonte: Autora (2020)

Partindo do diâmetro das nanopartículas, podemos estabelecer uma relação com o tempo em que as amostras são coletadas no processo da síntese, a Figura 4.5 mostra esta relação. É observado um crescimento não linear dos PQs, onde inicialmente o crescimento é rápido e com o passar do tempo a taxa de crescimento diminui. Esta não linearidade é explicada pela evolução da taxa de concentração iônica em função do tempo (diagrama de LaMer), mostrado na figura 2.10. Exatamente por este motivo que os tempos de coleta das amostras não podem obedecer uma escala linear. Como a taxa de crescimento inicialmente é rápida, temos que retirar as primeiras amostras o mais rapidamente possível. Já para as últimas amostras, como a taxa de crescimento é baixa, é necessário esperar mais tempo para que uma variação no tamanho ocorra.

As nanopartículas retiradas com até 30 *s* no processo de síntese apresentam banda de absorção variando de 487,22 até 514,98 *nm* com valores de energia equivalente a 2,77 até 2,56 *eV*, essa energia é responsável por levar o elétron da banda de valência para a banda de condução. Para as demais nanopartículas, há um aumento no comprimento de onda de absorção e por consequência, diminuição nos valores da energia de *gap*. Essas propriedades

Figura 4.5 – Curva de tamanho das amostras pelo tempo de síntese. A curva sólida representa apenas um guia para os olhos.



Fonte: Autora (2020)

estão de acordo com o comportamento dos PQs, assim como as características pertinentes ao confinamento quântico.

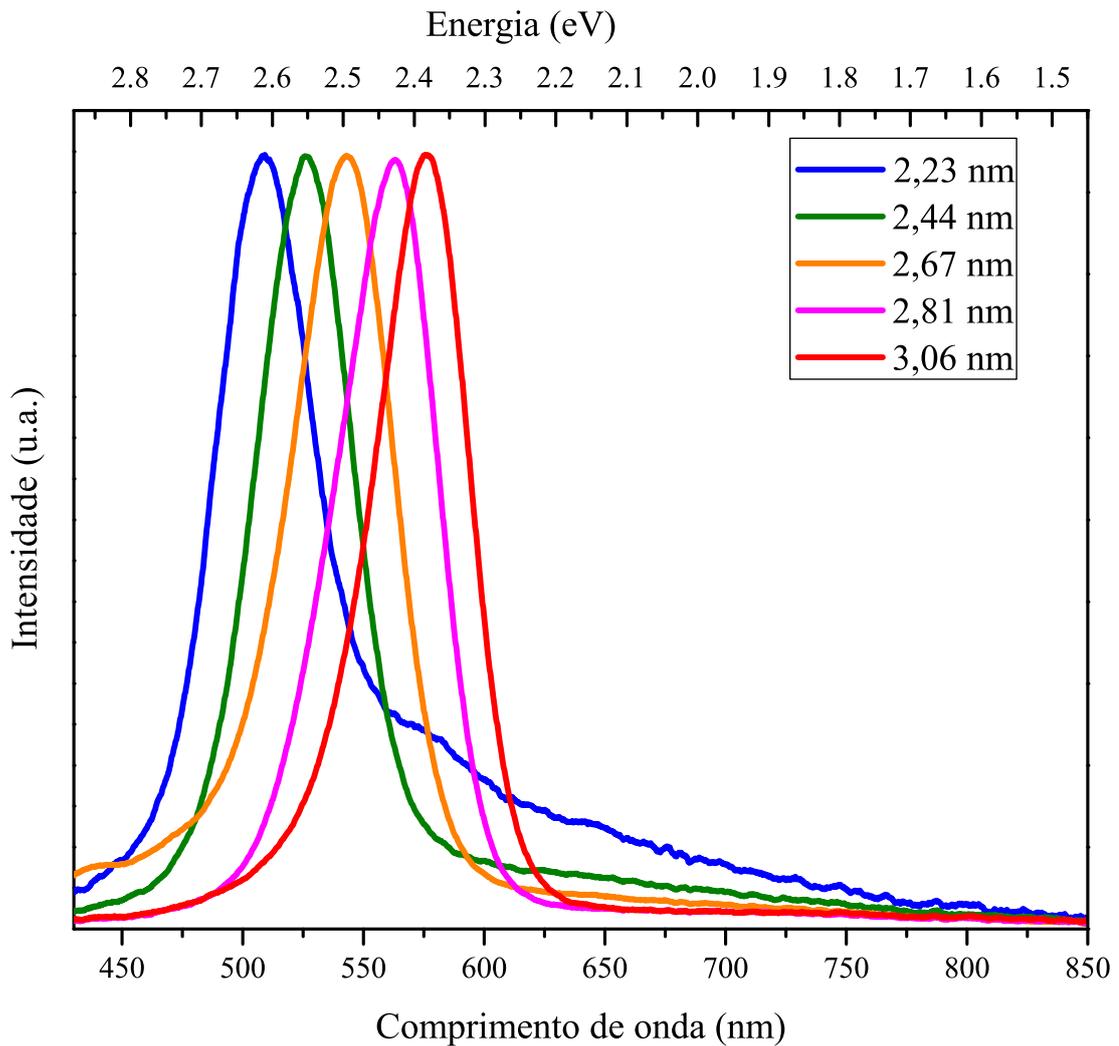
Fotoluminescência

A emissão dos nanocristais de CdSe tende a apresentar uma ampla faixa espectral, com picos estreitos e intensos. As propriedades de emissão dos nanocristais podem ser caracterizadas por parâmetros fundamentais que são o brilho, cor, pureza e estabilidade da emissão (QU; PENG, 2002). A técnica de fotoluminescência se caracteriza pela emissão da radiação eletromagnética do material, após este ser submetido a uma excitação luminosa.

Devido aos efeitos de quantização do tamanho, a banda de emissão se desloca continuamente da região próxima ao amarelo (547 nm) para o verde (508 nm), a medida que o tamanho do nanocristal diminui, ver Figura 4.6. A curva em azul mostrada no gráfico da Figura 4.6, apresenta na região próxima a 600 nm uma banda que é relacionada a defeitos da nanopartícula.

Os valores dos comprimentos de onda de emissão estão relacionados com o tamanho das nanopartículas, efeitos de confinamento, e a energia do *gap* óptico. Essa energia, obtida por meio dos espectros da fotoluminescência, é caracterizada pela transição do estado excitado

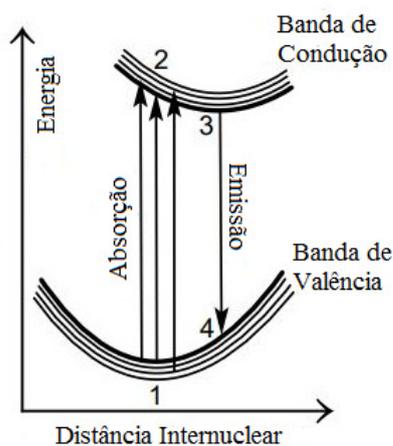
Figura 4.6 – Espectros de emissão das amostras de CdSe.



para o estado fundamental. A Tabela 4.1 mostra os valores referentes aos comprimentos de onda de emissão para cada nanopartícula e sua energia de *gap*. A energia do *gap* óptico de emissão apresenta valores menores que a absorção, essa diferença ocorre devido a dissipação de energia na rede, causando as vibrações, e em seguida ao retornar para o estado fundamental, o fóton emitido terá menor energia que o fóton absorvido. A partir dos espectros de emissão das amostras é possível com o auxílio de um ajuste Gaussiano obter a largura a meia altura (*Full Width at Half-Maximum* - FWHM) das amostras. O FWHM está relacionada com a distribuição de tamanhos de nanopartículas em uma única amostra, para as amostras os valores obtidos estão compreendidos entre 58,53 e 47,18 nm, de acordo com a variação no diâmetro, todos os valores são mostrados na tabela 4.1 (LI et al., 2019).

A diferença entre o comprimento de onda de absorção e emissão é conhecido como deslocamento Stokes. As nanopartículas podem ser excitadas com energia maior ou igual a sua energia de *gap*, essas nanopartículas também podem apresentar estados de superfície, fazendo com que o mesmo comprimento de onda de absorção possa ser usado para variados tamanhos de nanopartículas (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005).

Figura 4.7 – Relação entre energias de absorção e emissão para nanopartículas semicondutoras.

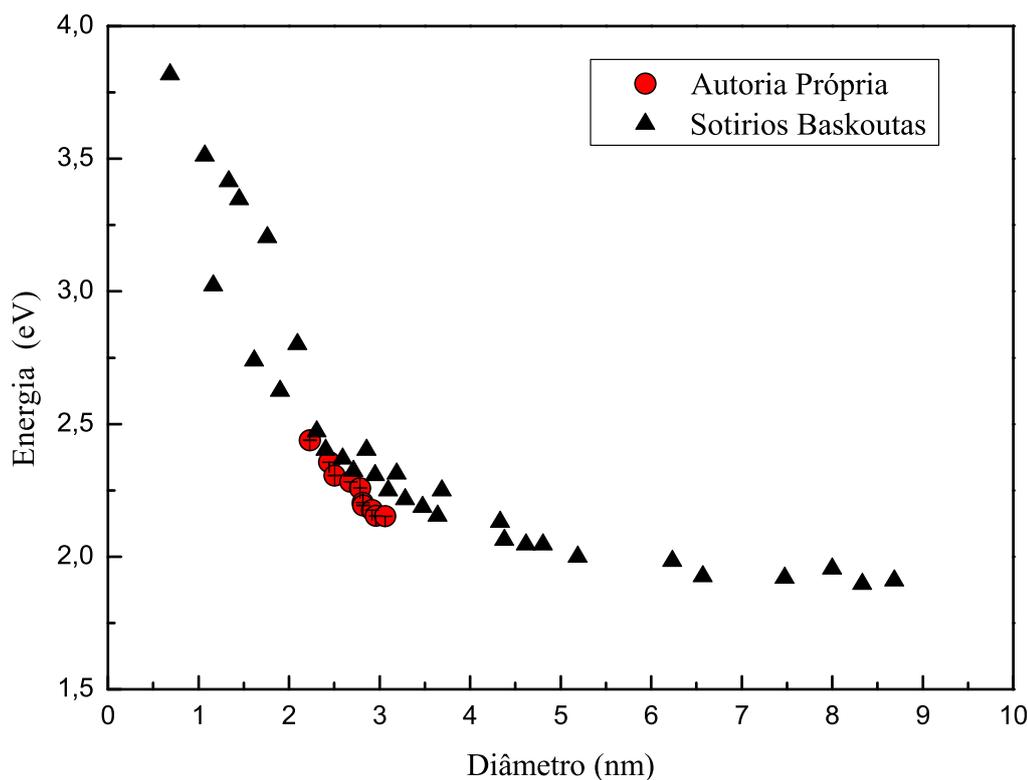


Fonte: (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005)

Na Figura 4.7 pode ser observado o processo de absorção de um fóton por uma nanopartícula semicondutora. Nessa situação um elétron deixa o estado fundamental (1) para o estado excitado (2). A ordem das ligações diminui e os átomos relaxam a uma distância intermolecular mais longa (3), em seguida o elétron retorna para o estado fundamental emitindo um fóton (4). O fóton emitido não necessariamente terá a mesma energia, visto que as nanopartículas podem ter estados de superfície e/ou no processo de relaxamento do estado excitado podem ser emitidas vibrações na estrutura do nanocristal. Os comprimentos de onda de emissão são deslocados para o vermelho de acordo com o crescimento dos PQs na síntese, tal relação pode ser analisada na figura 4.8.

De acordo com Li e colaboradores (2005), a E_g dos PQs de CdSe é inversamente proporcional a exponencial do raio do PQ. Desta forma, da Figura 4.8, é possível observar um decaimento exponencial da energia de *gap* em função do diâmetro dos PQs, o comportamento exponencial pode ser melhor visualizado para maiores variações de tamanho (1 a 9 nm), tendo como exemplo, os dados mostrados por Baskoutas e colaboradores (2006). Para pequenas variações, como evidenciado por Li e colaboradores (2005), dentre os valores de diâmetro que foram explorados neste trabalho (entre 2,00 e 3,00 nm), a variação da energia de *gap* com o

Figura 4.8 – Relação entre o diâmetro das nanopartículas e a energia de *gap*.



Fonte: Autora (2020) e Baskoutas e colaboradores (2006).

diâmetro dos PQs é pouco expressiva. Desta forma, dentre a flutuação dos pontos mostrada na figura 4.8, existe um comportamento de decaimento exponencial, porém apenas para os valores explorados aqui, esse comportamento não é evidente. (BASKOUTAS; TERZIS, 2006; LI; WANG, 2005).

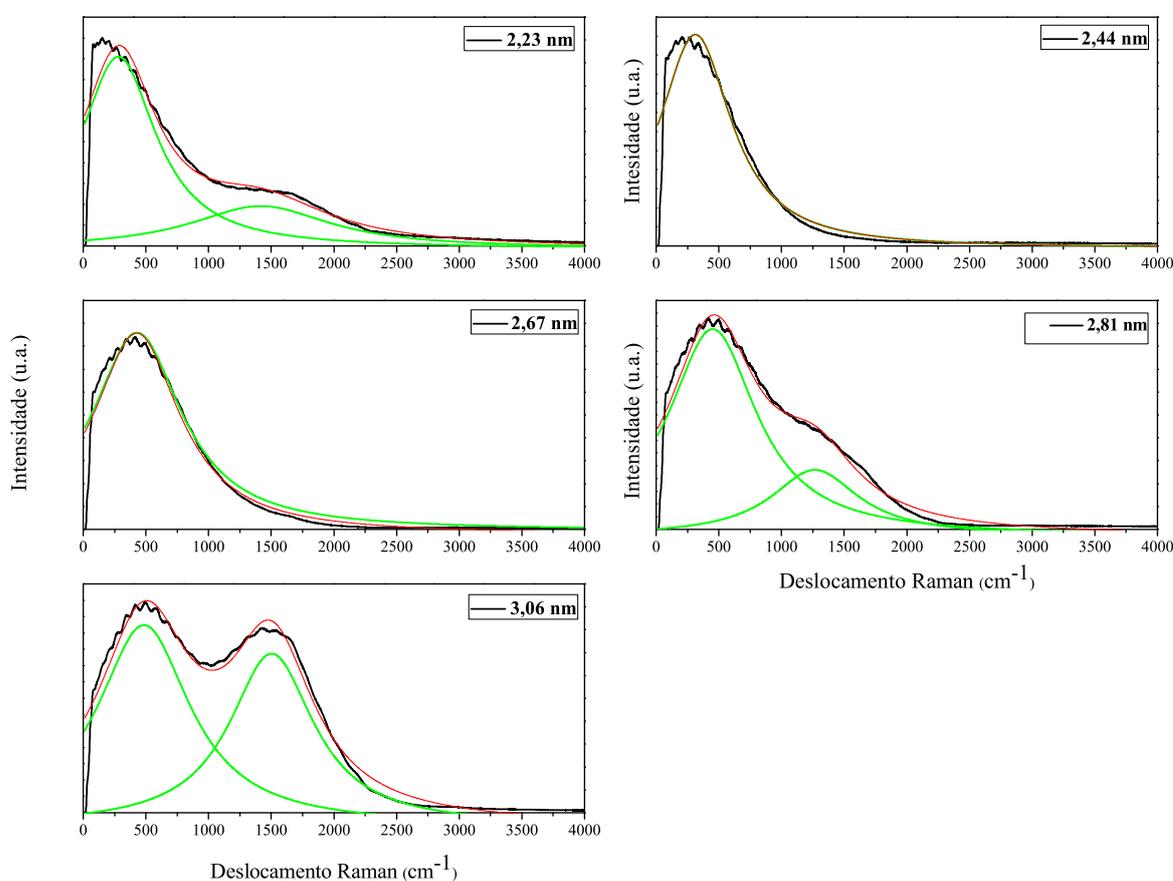
Espectroscopia Raman

Os PQs sendo materiais nanocristalinos apresentam por simetria certa periodicidade no arranjo atômico, que se estende por muitas células unitárias, suportando fônons ópticos e acústicos. Se tratando da natureza nanométrica dos PQs, tal periodicidade pode ser restrita pelo tamanho dos nanocristais, o que leva a um confinamento espacial dos fônons, causando efeitos especiais nos espectros Raman (DZHAGAN et al., 2018).

Devido ao tamanho das nanopartículas, abordagens utilizadas para investigação teórica dos efeitos de tamanho levam em consideração o confinamento dos fônons. De acordo com os requisitos de confinamento, apenas fônons ópticos localizados no centro da zona de *Brillouin* podem ser observados nos espectros Raman (DZHAGAN et al., 2018).

Assim, os espectros são caracterizados com uma banda associada ao modo óptico longitudinal (LO). A banda de baixa frequência do modo LO apresenta os modos ópticos superficiais (SO) (DZHAGAN et al., 2009). Além da banda SO, o pico do fônon LO pode possuir uma assimetria de alta frequência, denotado com ombro de alta frequência (HFS - *high-frequency shoulder*), localizado a direita da banda LO. A origem do HFS é investigada e pode ser associado a possíveis contribuições, como, o tamanho das nanopartículas relativamente pequenas ($\leq 2 \text{ nm}$) e a combinação dos modos óptico-acústico no processo de espalhamento, entre outras (DZHAGAN et al., 2018; DZHAGAN et al., 2009).

Figura 4.9 – Espectros Raman das amostras de PQ de CdSe.



Fonte: Autora (2020)

Os picos LO e SO são de natureza mista e a atribuição de certos modos pode ser convencional, significando que o modo vibracional tem mais intensidade do que outros modos. Os espectros foram ajustados com funções Lorentzianas, de forma a evidenciar os picos LO, SO e HFS, como já descritos anteriormente, ver figura 4.9.

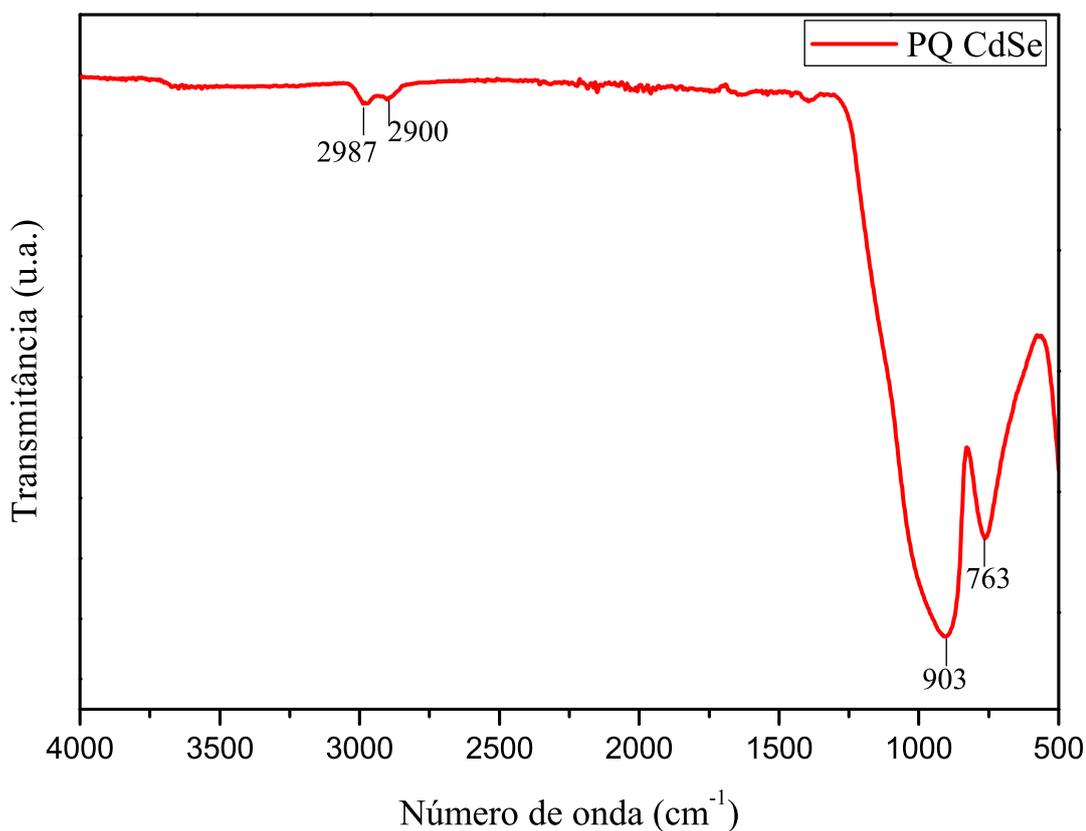
De acordo com os espectros, as bandas apresentam um grande deslocamento para maiores frequências, variando de 284 cm^{-1} , para o menor PQ ($2,33 \text{ nm}$), até 622 cm^{-1} para o PQ

de tamanho maior (3,06 nm) para a banda LO. O surgimento dos HFSs foram identificados apenas nas nanopartículas de 2,33 nm, 2,81 nm e 3,06 nm. O surgimento do HFS para essas amostras pode ser devido a uma possível combinação dos modos ópticos-acústico, assim como a presença de materiais na superfície da nanopartículas. O alargamento adicional dos picos podem ser causados por distúrbios estruturais de superfície e devido as nanopartículas estarem suspensas em solução (DZHAGAN et al., 2018; DZHAGAN et al., 2009)

Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

O espectro FT-IR com o método de refletância total atenuada (ATR) dos PQs de CdSe foram analisados na região de 4000 a 400 cm^{-1} e é mostrado na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Espectro FT-IR do CdSe.



Fonte: Autora (2020)

A análise foi realizada com as amostras suspensas em ácido oleico, com absorção em 540 nm e diâmetro de 2,85 nm. Os picos 2987 e 2900 cm^{-1} indicam ligações OH. Thirugnanam e colaboradores (2016) atribuem a presença dessas ligações à adsorção de moléculas de água na superfície da amostra. A região entre 2500 a 1000 cm^{-1} não apresenta picos com intensidades que podem ser analisadas. Em 903 cm^{-1} pode-se ter vibrações de alongamento C – O.

A banda em 763 cm^{-1} pode ser associado as vibrações de alongamento da ligação $Cd - Se$ (THIRUGNANAM; GOVINDARAJAN, 2016; SINGH; BAJPAI; SHRIVASTAVA, 2019)

A partir de tais caracterizações realizadas com os PQs de CdSe podemos identificar que, as amostras possuem propriedades ópticas de acordo com os resultados obtidos por Nordell e colaboradores (2005), assim como demais análises encontradas na literatura para essas nanopartículas. Com a espectroscopia Raman identificamos que, devido as amostras estarem em solução as frequências identificadas apresentaram picos largos, mas com características próprias para o seu regime de confinamento. Para as análises de FT-IR, algumas bandas foram identificadas, conforme descrito na literatura. Como os PQs são obtidos por meio de materiais com características inorgânicas e essa técnica permite melhores resultados para materiais orgânicos, não foram identificadas muitas regiões com bandas referentes ao material utilizado.

4.2 Caracterização Polianilina/PQ

As características estruturais da PANI e do nanocompósito PANI/PQ foram verificadas a partir das técnicas de microscopia de fluorescência e varredura, espectroscopia Raman e FT-IR. Também foram realizadas medidas elétricas.

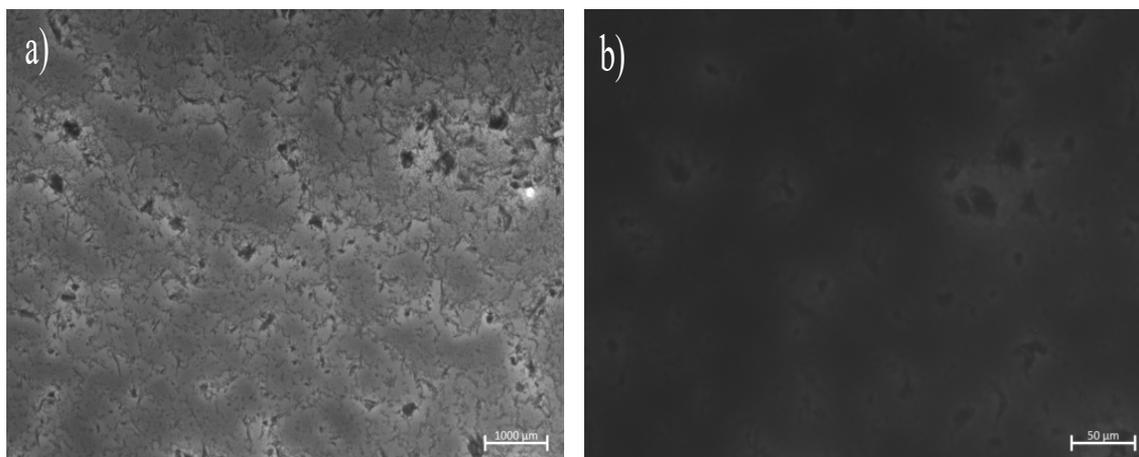
Propriedades de Fluorescência

As análises microscópicas foram utilizadas para obtenção de informações sobre a morfologia do nanocompósito. As amostras utilizadas para análises no microscópio de fluorescência foram preparadas sobre uma lâmina de vidro, colocadas diretamente no microscópio, sem a necessidade de tratamento prévio.

A Figura 4.11 (a) e (b) mostram a superfície dos filmes sobre a luz ultravioleta como fonte de excitação. Na Figura 4.11 (a) foram incorporadas nanopartículas de CdSe de 3 nm de diâmetro, com um concentração de 1 mg de PANI para 1 mL da solução de PQs. De acordo com a área do filme, pode-se perceber que os PQs estão dispersos na matriz, vistos nas regiões mais claras. Os pontos escuros são caracterizados por regiões onde a PANI não se dissolveu na solução.

Na Figura 4.11 (b) o filme foi formado com uma maior concentração de PANI, onde foi utilizado 3 mg para 1 mL da solução de PQs. É possível perceber que a luminescência do filme foi menor quando comparado com a Figura 4.11 (a). A diminuição da intensidade de fluorescência está relacionada com a concentração da PANI. Xu e colaboradores (2016)

Figura 4.11 – Fluorescência dos filmes de PANI/PQ com diferentes concentrações de PANI, (a) 1 mg e (b) 3 mg.



Fonte: Autora (2020)

destacam que além da concentração, outras hipóteses podem ser estabelecidas na tentativa de entender o processo de extinção da fluorescência dos PQs. Mecanismo como a transferência de energia do PQ no estado excitado para PANI, pode ocorrer. Também pode ser considerado que a PANI pode impedir o processo de recombinação de cargas das nanopartículas.

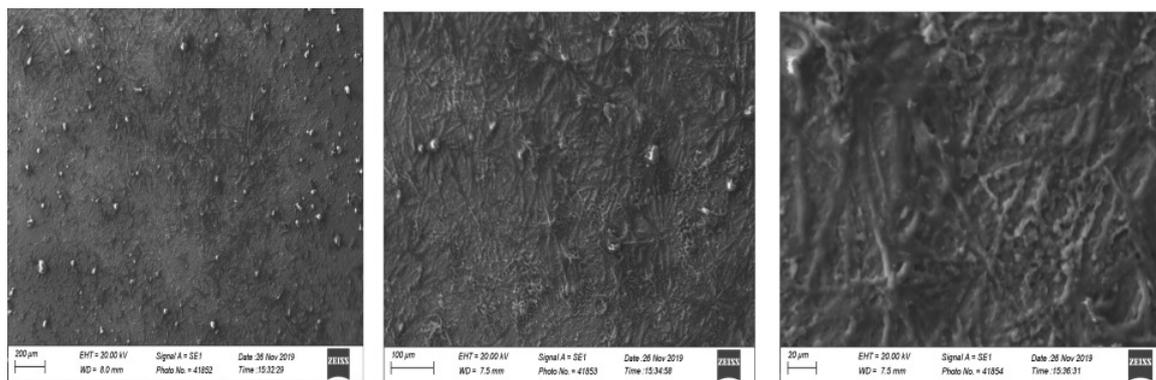
Nesse sentido, podemos também associar estes efeitos ao fato da PANI absorver na região do visível. Então, a emissão dos PQs é fortemente absorvida pela PANI que está entre os PQs. Outro fato que também pode ser relacionado é que a PANI absorve na região do UV. Assim sendo, a quantidade de luz UV disponível para os PQs absorverem e irem para o estado excitado é menor que a quantidade total disponibilizada pelo equipamento. Tais explicações podem nos fornecer uma melhor compreensão para este fenômeno.

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura possibilita investigar a morfologia superficial dos filmes. As amostras foram analisadas sem recobrimento com ouro, para isso, essas foram produzidas sobre papel alumínio devido as propriedades semicondutoras da amostra. Para esses filmes foram utilizados 3 mg de PANI e 1 mL da solução de PQ com absorção em 534 nm.

A Figura 4.12 mostra as micrografias do nanocompósito PANI/PQs com diferentes aumentos representados pela barra de escala de 200, 100 e 20 μm para (a), (b) e (c), respectivamente. As micrografias mostram que a superfície dos filmes apresentam irregularidade, com a magnificação de 200 μm pode ser observados fragmentos da PANI que ficaram em suspensão na solução, e após a formação do filme, ficaram sobre a superfície. Devido a resolução do

Figura 4.12 – Micrografias da PANI/PQ.



Fonte: Autora (2020)

equipamento, não é possível visualizar os PQs. Com a magnificação de $100 \mu m$ pode ser identificada a estrutura da matriz polimérica, que é apresentada com maior definição na micrografia de $20 \mu m$.

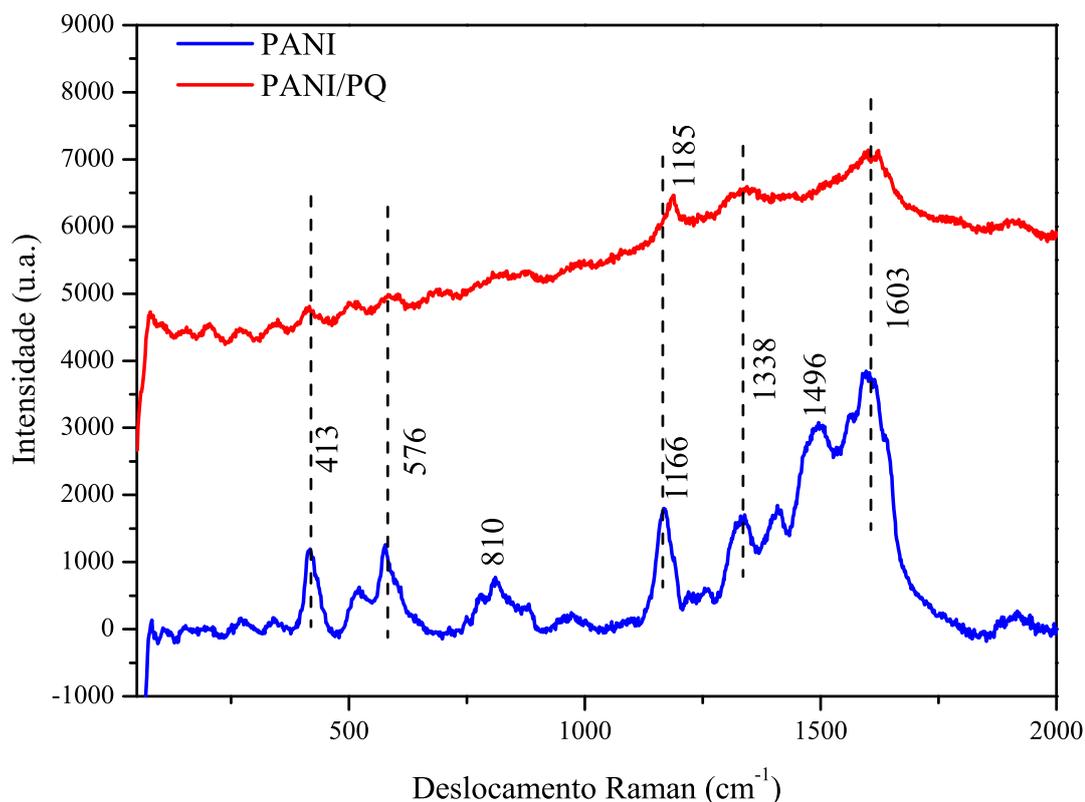
Espectroscopia Raman

A partir da análise do espectro da PANI obtido com a espectroscopia Raman é possível identificar a dopagem, estiramento dos anéis aromáticos e ligações formadas ao longo da sua estrutura. O espectro também permite identificar as modificações da estrutura após a inserção das nanopartículas na cadeia polimérica. o filme analisado foi formado com uma amostra de PQ com absorção em $521 nm$, diâmetro de $2,57 nm$ e $3 mg$ de PANI.

A partir da figura 4.13 algumas frequências do deslocamento Raman foram identificadas para serem discutidas em detalhes. A partir das frequências do espectro da PANI podemos identificar os deslocamentos que mostram as características da cadeia polimérica. O pico com frequência em torno de $1603 cm^{-1}$ demonstra estiramento das ligações $C = C$ do anel quinoide. As frequências em 1496 e $1402 cm^{-1}$ caracterizam o estiramento das ligações $C = N$ (iminas) e $C - N$ (aminas), respectivamente. Esses deslocamentos mostram que a PANI está no estado esmeraldina, assim como o estiramento da ligação $C - H$ em $1166 cm^{-1}$ (MAŽEIKIENĖ; NI-AURA; MALINAUSKAS, 2019).

Em $1338 cm^{-1}$ tem-se a ligação $C - N^+$, formada a partir da dopagem, que foi realizada com o DBSA. Em $810 cm^{-1}$ há a ligação $C - N - C$, deformações nos anéis aromáticos são encontradas em $576 cm^{-1}$ e em $519 cm^{-1}$ há deformações das aminas no plano. Desta forma, o espectro Raman elucida propriedades e a estrutura dos filmes da PANI, na tabela 4.2 são apre-

Figura 4.13 – Espectro Raman da PANI e PANI/PQ.



Fonte: Autora (2020)

sentadas de forma sucinta os respectivos picos. (MAŽEIKIENĖ; NIAURA; MALINAUSKAS, 2019).

O espectro da Figura 4.13 representado pela curva vermelha, mostra o filme formado pela PANI e o PQ. O espectro apresenta uma maior intensidade, devido a fluorescência do PQ, e é possível analisar que alguns dos picos da PANI não são evidenciados e/ou possuem pouca intensidade.

A frequência que representa o estado de dopagem, esmeraldina, em 1166 cm^{-1} foi deslocada para 1185 cm^{-1} , não foi encontrado na literatura evidências para o aumento dessa frequência. O Pico de dopagem no espectro PANI/PQ em 1338 cm^{-1} , não possui muita intensidade quando comparado com o espectro da PANI, o que sugere uma mudança nessa região do espectro. Em 1593 cm^{-1} tem-se o estiramento da ligação $C = C$ que corresponde a mesma frequência tanto no espectro da PANI quanto da PANI/PQ.

Silva e colaboradores (2018), descrevem a interação química entre as nanopartículas de dióxido de estanho (SnO_2) e a PANI. Tais nanopartículas, foram inseridas na matriz da PANI no estado de dopagem esmeraldina, ocupando o lugar do dopante. Os autores também analisaram o composto PANI e quitosana (CS), para tal análise, foram observados que as intensidades das

Tabela 4.2 – Bandas características do espectro Raman da PANI e PANI/PQ.

PANI	PANI/PQ	Característica da vibração
1603 cm^{-1}	1603 cm^{-1}	Estiramento das ligações $C = C$
1496 cm^{-1}	-	Estiramento das ligações $C = N$ (iminas)
1402 cm^{-1}	-	Estiramento das ligações $C - N$ (aminas)
1166 cm^{-1}	1185 cm^{-1}	Estiramento da ligação $C - H$ (estado esmeraldina)
1338 cm^{-1}	-	Ligação $C - N^+$ (dopagem)
810 cm^{-1}	-	Deformação dos anéis aromáticos $C - N - C$
576, 519 cm^{-1}	-	Deformação das aminas

Fonte: Autora (2020)

bandas aumentaram, e o grau de protonação foi maior para o compósito PANI/CS. Foi analisado que picos que possuem frequências características foram deslocados para outros valores, no espectro do compósito. Os autores sugerem que essa mudança pode indicar que houve interação entre a PANI e a CS. Nesse sentido, podemos sugerir que os deslocamentos das frequências nos espectros do nanocompósito pode indicar alguma interação entre o PQ e a PANI.

A partir dessa abordagem, é possível sugerir que a mudança encontrada no espectro do nanocompósito, referente a dopagem da PANI, pode acontecer devido a presença do PQ na região do dopante, no nosso caso, o DBSA. A mudança nos espectros pode evidenciar a presença das nanopartículas, como apresentado na literatura. Entretanto, é necessário o uso de outras caracterizações para que tal afirmação possa ser confirmada.

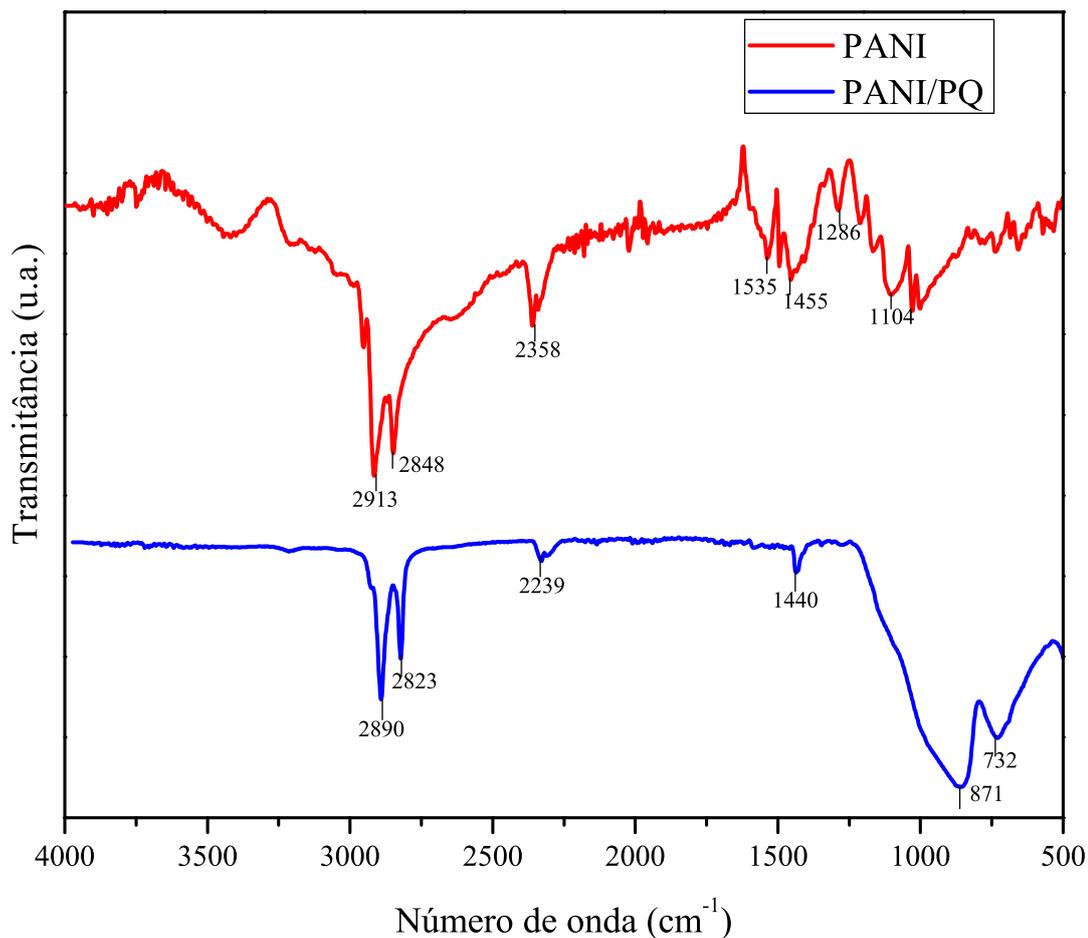
Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

Foram analisadas com a técnica de FT-IR pelo método ATR as amostras de PANI e os filmes PANI/PQ. A PANI dopada com DBSA mostrada no espectro (vermelho) da Figura 4.14 e PANI/PQ (espectro azul).

Com base nos espectros alguns números de onda podem ser destacados. Em 2913 e 2848 cm^{-1} mostra os alongamentos $C - H$. Não foi encontrado na literatura informações sobre o pico em 2358 cm^{-1} . Alongamentos dos anéis quinoide e benzóide, representados pela ligação $C = C$, são encontrados em 1535 e 1494 cm^{-1} . O pico em 1286 cm^{-1} pode ser atribuído a portonação dos nitrogênios imina (NH^+), presentes no anel quinoide. Em 1114 cm^{-1} tem-se vibrações da ligação $C - H$ no plano, assim como em 740 cm^{-1} . A Tabela 4.3 apresenta os picos característicos da amostra (USMAN et al., 2019; MANJUNATHA et al., 2019).

O espectro mostrado na Figura 4.14 do filme PANI/PQ, foi formado com a concentração de 3 mg de PANI para 1 mL da solução de PQ. É observado um deslocamento nos números

Figura 4.14 – Espectros FT-IR da PANI e PANI/PQ.



Fonte: Autora (2020)

de onda, com relação ao espectro da PANI pura. De 1250 a 500 cm^{-1} ouve uma mudança no espectro, revelando apenas as características do PQ de CdSe, para tal concentração, essa mudança pode indicar que os PQs estão presentes na matriz polimérica da PANI.

Tabela 4.3 – Bandas características do espectro FT-IR da PANI e PANI/PQ.

PANI	PANI/PQ	Característica da vibração
2913, 2848 cm^{-1}	-	Alongamento C – C
1535 cm^{-1}	-	Alongamento do anel quinoide C = C
1494 cm^{-1}	-	Alongamento do anel benzóide C = C
1286 cm^{-1}	-	Protonação dos nitrogênios imina (NH ⁺)
1114, 740 cm^{-1}	-	Vibrações da ligação C – H no plano
810 cm^{-1}	-	Deformação dos anéis aromáticos C – N – C
-	871, 732 cm^{-1}	Vibrações do CdSe

Fonte: Autora (2020)

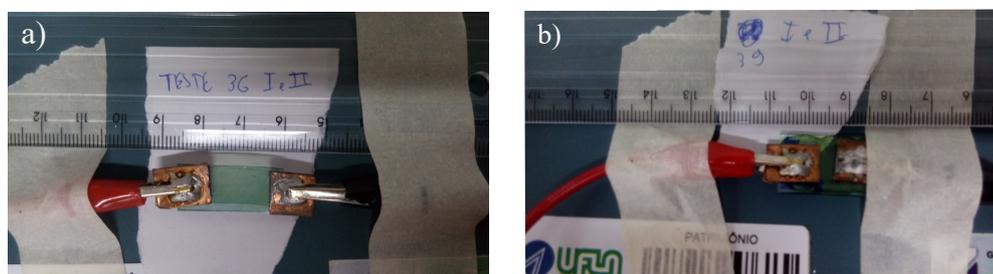
Propriedade Elétrica da PANI

A PANI se destaca entre os diversos polímeros devido a suas propriedades semicondutoras, tendo em sua estrutura cadeias conjugadas (π) com ligações simples e duplas, com elétrons deslocalizados. As propriedades da condução estão relacionadas com a forma com que os elétrons se encontram na cadeia (MANJUNATHA et al., 2019).

As características do comportamento da corrente contínua (I) versus a diferença de potencial (ddp) ($Volt$) demonstram a quantidade de corrente de fuga e a estabilidade eletroquímica do filme. De acordo com a formação do filme, há uma resposta linear ou não linear da corrente à tensão aplicada, sendo que, para filmes com maior superfície uniforme, melhor será sua resposta. Para a PANI, devida suas características condutoras, é possível ter variados comportamento da curva $V \times I$ (MEHER et al., 2019).

As curvas $V \times I$ foram obtidas por meio de medidas experimentais com uma fonte e multímetro digitais, utilizando um programa desenvolvido utilizando o *software LabVIEW*. Para realização das medidas, as amostras foram preparadas sobre a lâmina de vidro, os eletrodos foram colocados nas extremidades, como mostrado na Figura 4.15.

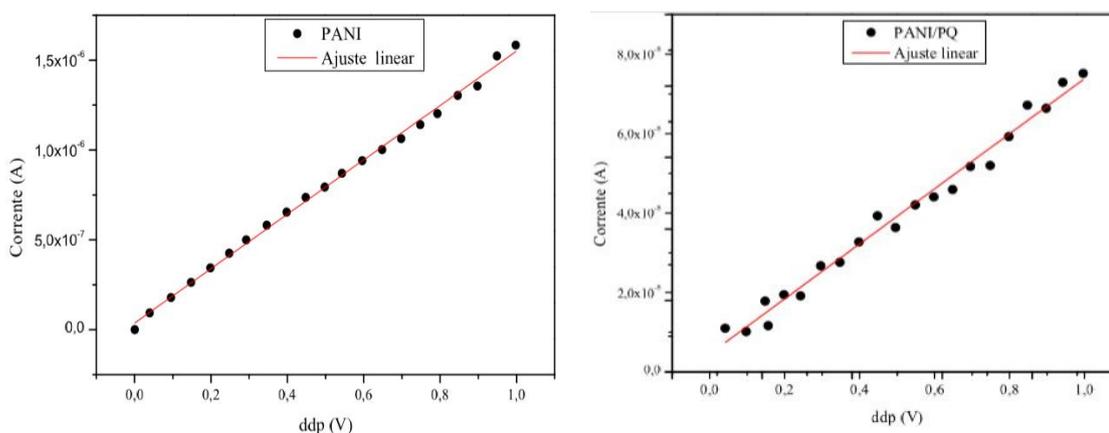
Figura 4.15 – Medidas elétricas Pani (a) e PANI/PQ (b)



Fonte: Autora (2020)

Para as medidas foi utilizada uma faixa de ddp que variou de 0 a 1V no passo de 0,01V. O programa fornece os dados de corrente elétrica, ddp e o tempo para as medidas, quando necessário. Foram analisados os filme de PANI e PANI/PQ, mostrados na Figura 4.15. Com os dados obtidos foram plotadas as curvas $V \times I$, conforme a Figura 4.16.

A partir das curvas, mostradas na Figura 4.16 podemos obter a resistência (Ω) dos filmes, que é adquirida a partir da análise do coeficiente angular da reta, mostrada diretamente com o ajuste linear dos dados. A partir da análise da imagem do filme, é possível calcular a resistência pela distância entre os eletrodos. As análises para determinar a distância entre os eletrodos é realizada com o programa *ImageJ*.

Figura 4.16 – Curvas $V \times I$ da PANI e PANI/PQ.

Fonte: Autora (2020)

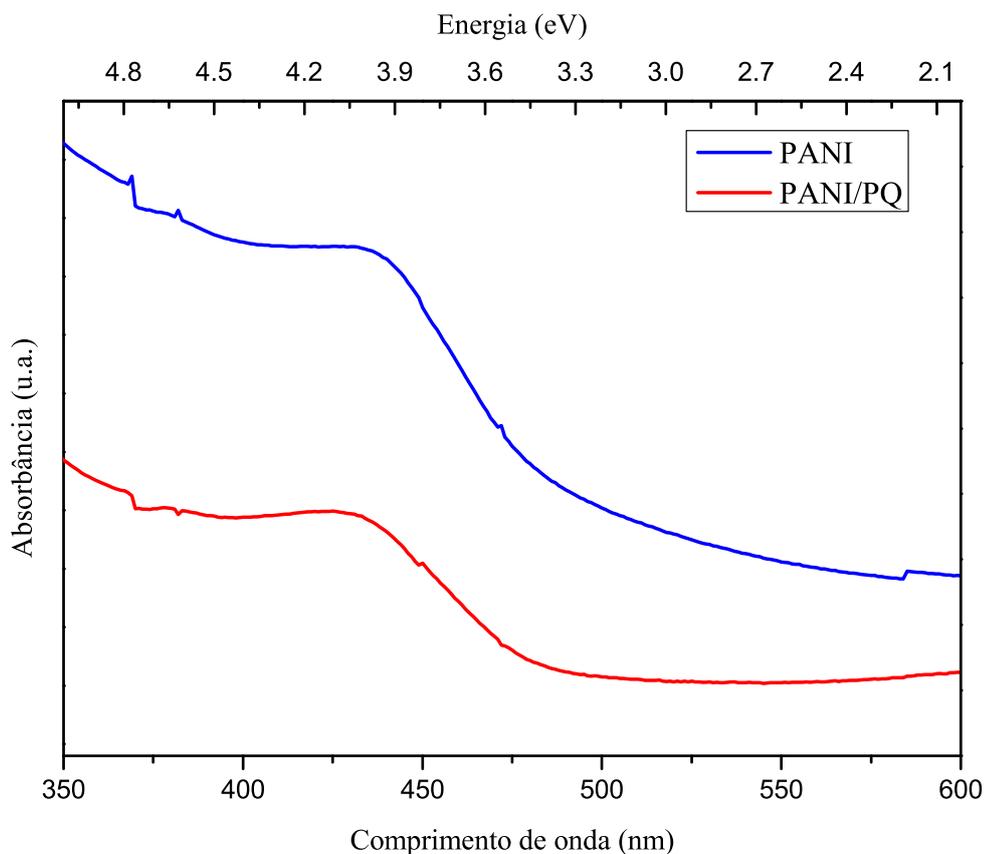
Com esses resultados é possível verificar que a resistência por comprimento é de $2,99 \times 10^4 \Omega/mm$ para o filme da PANI, e $3,63 \times 10^6 \Omega/mm$ para a PANI com o PQ. Esses valores demonstram que, a presença dos PQs na superfície do filme da PANI aumentou sua resistência elétrica. Algumas hipóteses podem ser lançadas para a compreensão, com a presença dos PQs é possível que as cadeias poliméricas tenham se desordenado, fazendo com que os elétrons tenham sua mobilidade reduzida.

Absorção óptica do filme PANI/PQ

O espectro da absorção óptica do filme PANI/PQ é mostrado na Figura 4.17, com o pico de absorção em torno de 425 nm. Não foram identificadas diferenças entre os espectros da PANI pura (espectro azul) e a PANI/PQ (espectro vermelho). As nanopartículas da amostra utilizada possuem cerca de 3,44 nm de diâmetro, com absorção em 567,42 nm, região não evidenciada no espectro da Figura 4.17. Também é mostrado os valores da energia de *gap* do filme, obtido a partir do método de Tauc, na escala superior horizontal do gráfico. As irregularidades no espectro são relacionadas com a troca de grade de difração do equipamento.

O pico de absorção da PANI é caracterizado pela transição do estado HOMO, para o nível molecular LUMO, que corresponde a uma transição eletrônica π à π^* . As bandas π e π^* estão relacionadas com os anéis aromáticos quinoide e benzênico, respectivamente. Esse pico de absorção nessa região é um indicativo da presença de estruturas parcialmente oxidadas, atribuídas a forma esmeraldina (KHAN; AKHTAR; NABI, 2015; MEZDOUR et al., 2019; WIOREK et al., 2019).

Figura 4.17 – Espectro de absorção do filme PANI/PQ.



Fonte: Autora (2020)

4.3 Caracterização PLA/PQ

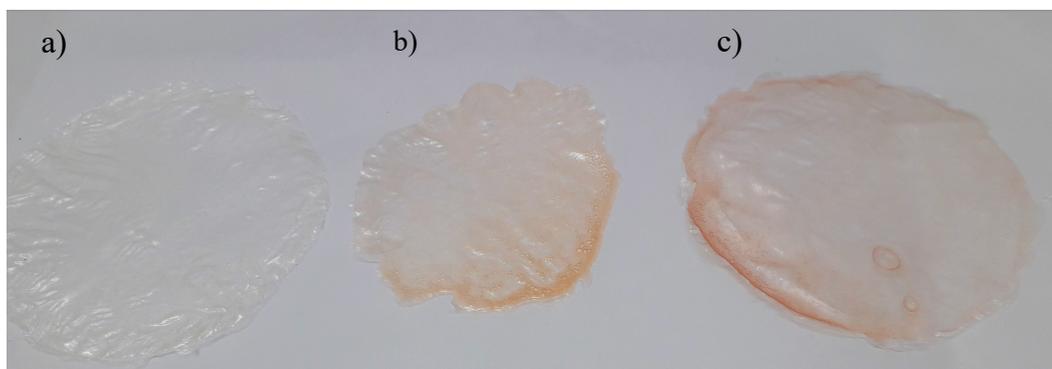
O PLA devido suas propriedades termoplásticas e aplicabilidade, foi utilizado como matriz hospedeira para os PQs de CdSe. Com solubilidade no mesmo solvente em que as nanopartículas são suspensas, a incorporação dos PQs na matriz é facilitada, necessitando apenas boa dissolução do PLA. Os filmes com aproximadamente 0,05 g de massa foram fabricados para estudo das características ópticas e morfológicas.

Os resultados das caracterizações do PLA e do nanocompósito PLA/PQ serão mostradas nessa seção. As caracterizações tem como objetivo estudar a morfologia dos filmes e propriedades agregadas após a inserção das nanopartículas de CdSe. Portanto, foram realizadas análises ópticas, estruturais e espectroscópicas.

Os filmes produzidos mostraram superfície homogênea, para aqueles em que foram inseridas nanopartículas com tamanho menores ($\approx 2,3$ nm) Figura 4.18 (a), onde foi utilizada a solução de PQs com $2,0$ nm. Os filmes com nanopartículas maiores apresentaram maior heterogeneidade, com aglomeração dos PQs, como pode ser observado na Figura 4.18 (b), onde foi

utilizada a solução de PQs com 3,56 *nm* e (c) 3,06 *nm*. Com a inserção das nanopartículas, os filmes passaram a apresentar a coloração característica da solução dos PQs.

Figura 4.18 – Filmes de PLA/PQ, (a) superfície homogênea, 2,0 *nm*, (b) 3,56 *nm* e (c) filmes com aglomeração de nanopartículas, 3,06 *nm*.



Fonte: Autora (2020)

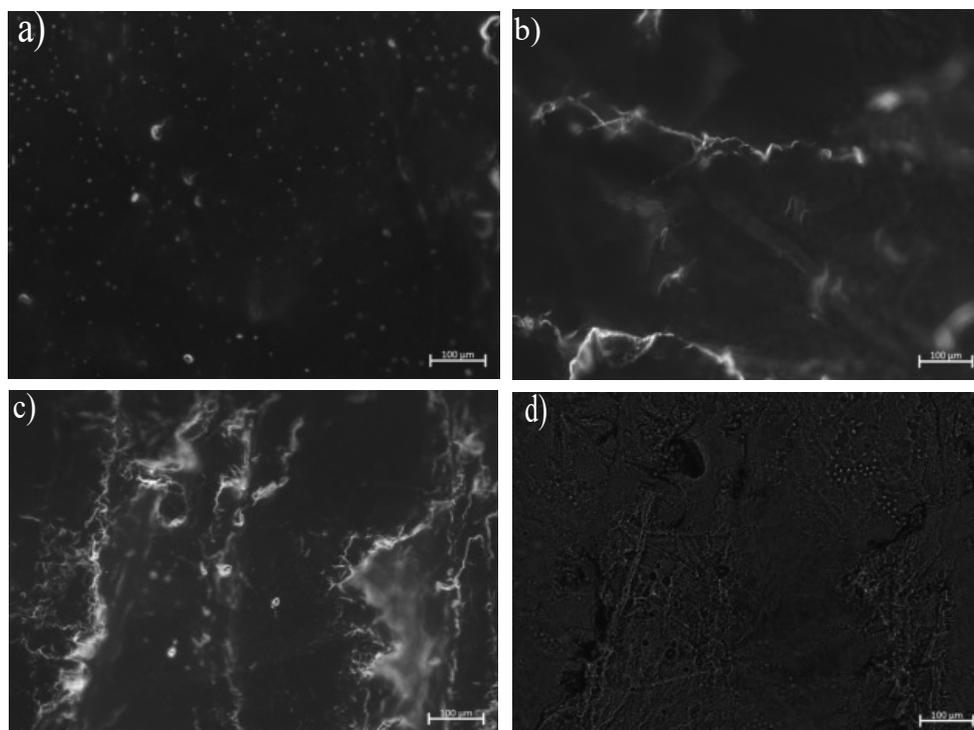
Propriedades de fluorescência

Com o uso do microscópio de fluorescência com sistema ApoTome foi possível verificar a presença dos PQs no filme. A Figura 4.19 mostra as imagens obtidas no microscópio de Fluorescência, em (a) foi utilizado a solução de PQ com 2,0 *nm* de diâmetro, (b) 2,44 *nm*, (c) e (d) 2,75 *nm*. A Figura 4.19 (d) representa a mesma imagem (c), porém utilizando apenas a transmissão da luz visível do microscópio, sem o uso da fluorescência.

A partir das micrografias é possível perceber que as nanopartículas foram incorporadas na matriz do PLA, com algumas aglomerações. Para o filme mostrado na Figura 4.19 (a), foram incorporados PQs com 2 nm de diâmetro, é possível observar que a superfície do filme formado apresenta uma dispersão dos PQs, que é um resultado satisfatório para a esse material. Tal resultado para esse filme é semelhante ao obtido por Brubaker e colaboradores (2018), com a incorporação de nanopartículas de seleneto de enxofre e cádmio (CdSSe) com diferentes concentrações de massas na matriz do PLA.

As nanopartículas utilizadas nos filmes mostrados na Figura (b) e (c), possuem diâmetros de 2,44 e 2,75 *nm*, respectivamente. As micrografias mostram que houve aglomeração dos PQs, observado nas regiões mais claras (branca) da figura. A Figura 4.19 (d), mostra um contraste da Figura 4.19 (c), apenas com o microscópio na função de transmissão, sem o uso da luz ultravioleta. Pode-se verificar que, as regiões que possuem os aglomerados de PQs, se

Figura 4.19 – Micrografias de fluorescência do PLA/PQ. Em (a), (b) e (c) temos os filmes excitados com luz UV, em (d) há apenas a transmissão da luz visível. As barras de escala de todas as figuras são de 100 μm .



Fonte: Autora (2020)

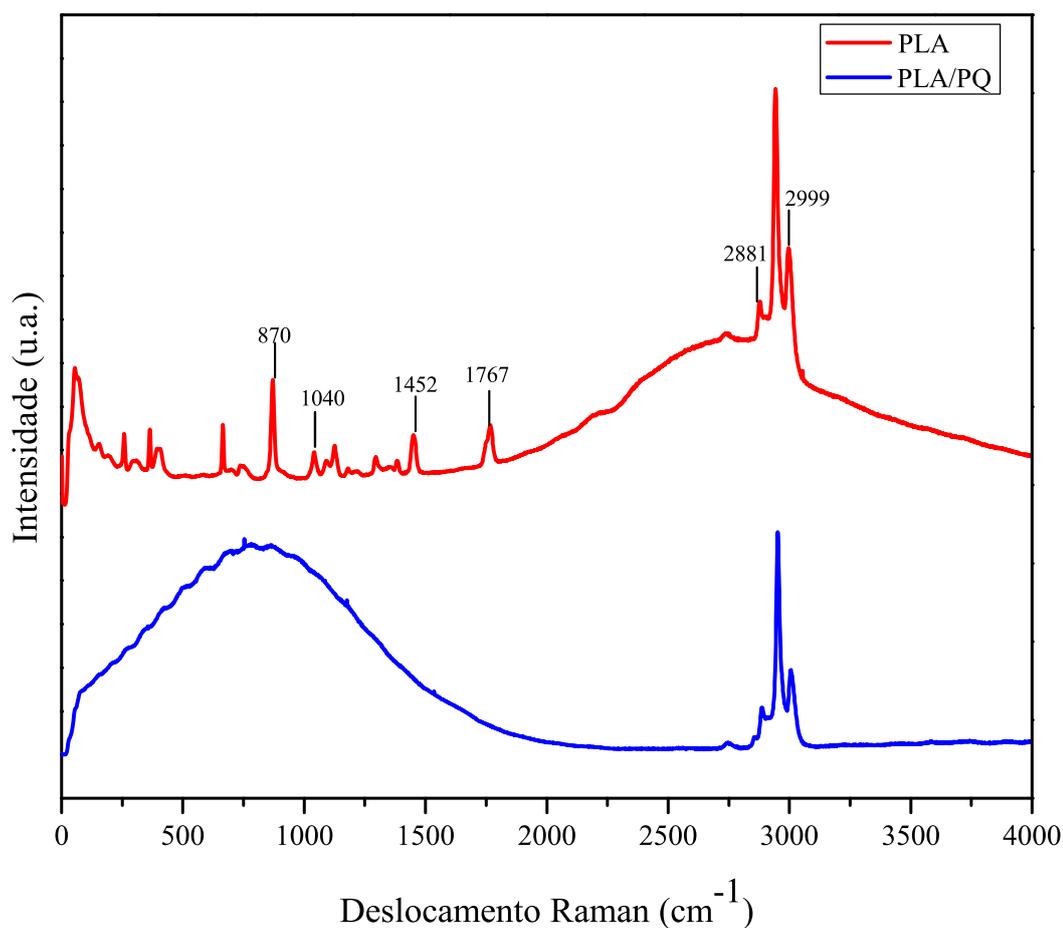
caracteriza como uma região escura na superfície do filme. Também é importante salientar que a resolução do equipamento não permite visualizar PQs individuais.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos filmes foram obtidos na região de 50 a 4000 cm^{-1} com uma potência do *LASER* que variou entre 0,01% e 5%. A Figura 4.20 mostra os espectros com suas respectivas bandas características dos filmes do PLA puro e PLA/PQ. Estas medidas referem-se as amostras com PQs de diâmetro de 3,06 nm . Alguns deslocamentos Raman podem ser destacados, como, estiramento $C - COO$ em 870 cm^{-1} , em 1040 cm^{-1} é observado os estiramentos da ligação $C - CH_3$, e estiramentos CH_3 nas frequências de 1124 e 1452 cm^{-1} . O deslocamento Raman da ligação $CH - COC$ é encontrado em 1297 cm^{-1} , assim como, em 1767 cm^{-1} são encontradas as ligações $C = O$. As regiões de 2881, 2943 e 2999 cm^{-1} são caracterizadas pela vibração da ligação CH_3 (YUNIARTO et al., 2016).

O espectro de cor azul da Figura 4.20 apresenta o filme formado pelo PLA e PQ. Analisando esse espectro, é possível identificar que as características do PLA não são perceptíveis na

Figura 4.20 – Espectro Raman do PLA e PLA/PQ.



Fonte: Autora (2020)

região do espectro até 2500 cm^{-1} . Os PQs apresentam grande intensidade na região até 1000 cm^{-1} , devido suas propriedades de fluorescência que são excitadas com uma baixa potência do *laser*, a estrutura do espectro nessa região coincide com as mesmas mostradas na Figura 4.9.

Assim, para que algumas propriedades do PLA possam ser vistos no espectro, a potência do *LASER* foi aumentada para cerca de 5%, na região acima de 2000 cm^{-1} . Essa mudança na potência do *LASER* é realizada devido a restrições de saturação do detector utilizado. Quanto aos deslocamentos Raman do PLA, estes se mantiveram inalterados, na região de 2739 cm^{-1} a 2999 cm^{-1} , que são picos característicos de ligações CH_3 . De acordo com essas informações, é válido verificar que a partir da técnica de espectroscopia Raman dos filme PLA/PQ, não é possível identificar ligações entre a cadeia polimérica e o PQ, é perceptível apenas que eles estão presentes na matriz. A Tabela 4.4 mostra as vibrações com suas respectivas características.

Tabela 4.4 – Bandas características do espectro Raman do PLA e PLA/PQ.

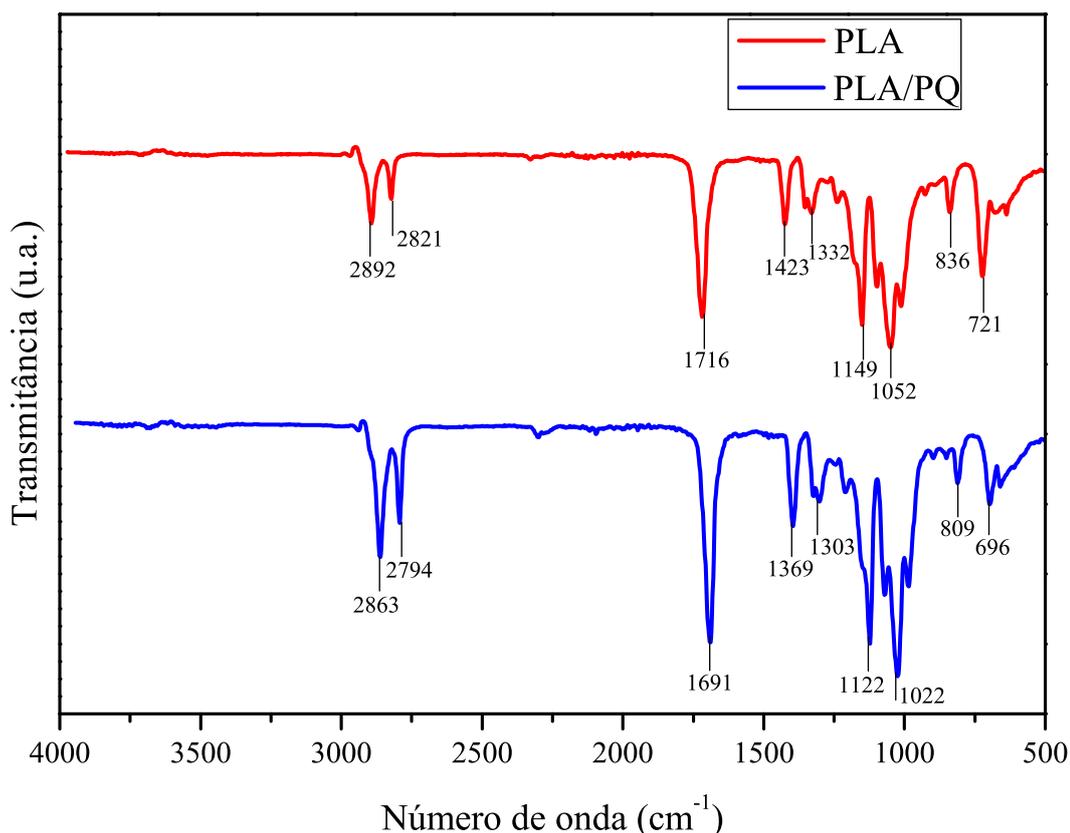
PLA	PLA/PQ	Característica da vibração
2999 a 2881 cm^{-1}	2999 a 2881 cm^{-1}	Estiramento das ligações $C - COO$
1767 cm^{-1}	-	Estiramento da ligação $C = O$
1297 cm^{-1}	-	Deslocamento da ligação $CH - COC$
1124, 1452 cm^{-1}	-	Estiramento $C - H_3$
1040 cm^{-1}	-	Estiramento da Ligação $C - CH_3$
870 cm^{-1}	-	Estiramento $C - COO$

Fonte: Autora (2020)

Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 4.21 apresenta os espectros no infravermelho por transformada de Fourier com o método ATR, dos filmes de PLA filme e PLA/PQ com suas respectivas bandas. Para o filme PLA/PQ foi utilizada uma amostra de PQ com absorção em 489 nm e diâmetro de 2,24 nm.

Figura 4.21 – Espectro FT-IR dos filmes de PLA e PLA/PQ.



Fonte: Autora (2020)

As bandas do espectro do PLA estão de acordo com a literatura, obtido na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Com o espectro do PLA (vermelho) mostrado na Figura 4.21, podemos identificar algumas características, tais como, em 2892 cm^{-1} tem-se estiramento CH , assim como, 2821

cm^{-1} estiramento simétrico da ligação $C-H$. O estiramento $C=O$ é observado em 1716 cm^{-1} , em 1423 e 1332 cm^{-1} são localizadas as bandas CH_3 e CH , respectivamente. Na região de 1149 cm^{-1} estão os modos de estiramento $C-O-C$, que fazem parte de grupos éster na região de 1052 cm^{-1} . Entre 1000 e 800 cm^{-1} os picos podem ser atribuídos a estiramentos $C-CH_3$ e $C-C$. O pico em 721 cm^{-1} indica que o PLA está em uma fase cristalina, a Tabela 4.5 apresenta de forma simplificada essas características já descritas. (SIRIPROM et al., 2018; RIBA et al., 2020).

Tabela 4.5 – Bandas características do espectro FT-IR do PLA e PLA/PQ.

PLA	PLA/PQ	Característica da vibração
2892 cm^{-1}	2863 cm^{-1}	Estiramento CH
2821 cm^{-1}	2794 cm^{-1}	Estiramento $C-H$ simétrico
1716 cm^{-1}	1691 cm^{-1}	Estiramento $C=O$
1423 cm^{-1}	1369 cm^{-1}	Flexão assimétrica CH_3
1332 cm^{-1}	1303 cm^{-1}	Flexão CH
1149 cm^{-1}	1122 cm^{-1}	Estiramento assimétrico $C-O-C$
1052 cm^{-1}	1022 cm^{-1}	Estiramento $C-CH_3$
836 cm^{-1}	809 cm^{-1}	Estiramento $C-C$
721 cm^{-1}	-	Fase cristalina

Fonte: Autora (2020)

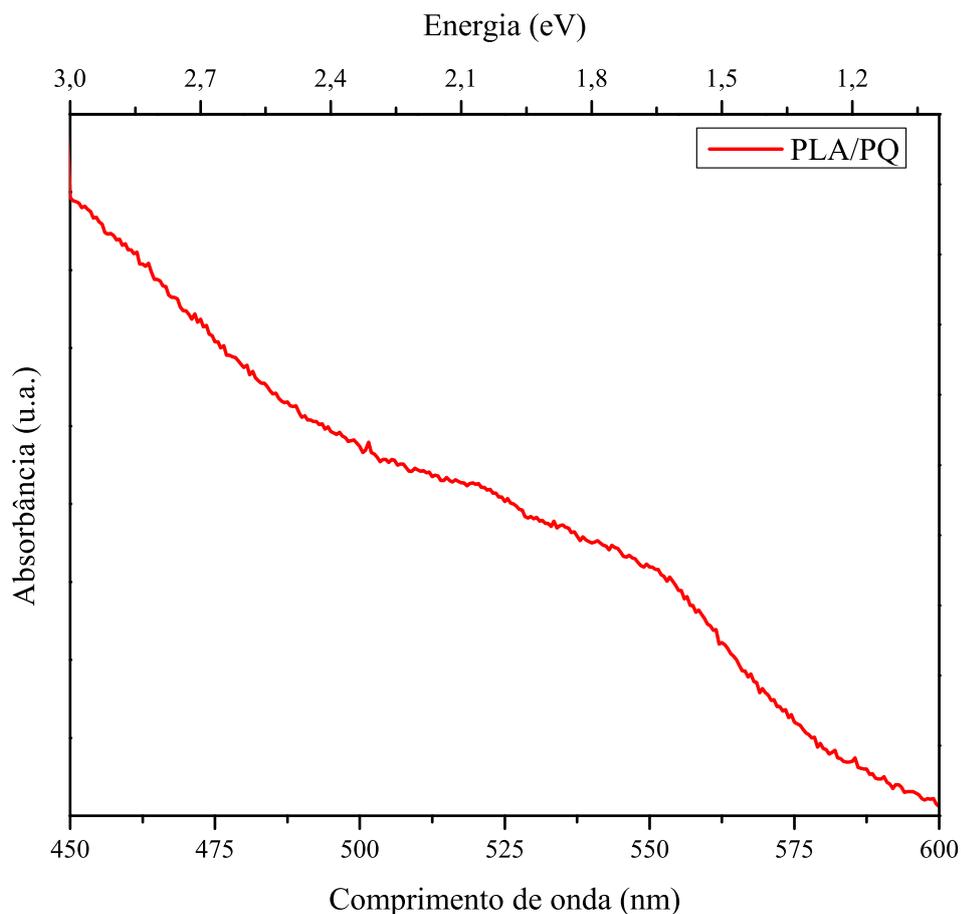
A partir de uma simples análise visual não é possível determinar grandes diferenças entre os espectros do PLA e PLA/PQ. Observa-se apenas um pequeno deslocamento do picos para menores números de onda quando os PQs são adicionados na matriz polimérica.

Absorção óptica do filme PLA/PQ

O espectro de absorção do filme PLA/PQ é mostrado na Figura 4.22, esse espectro apresenta a banda de absorção em 551 nm . A absorção da amostra de PQ utilizado está compreendida em 543 nm . Também são mostrados os valores da energia de *gap* do filme, obtido por meio do método de Tauc, na escala superior horizontal.

Quanto a absorção do filme, este não sofreu grande desvio para maiores comprimentos de onda, assim como mostrado na literatura para outras nanopartículas. Quando incorporados no PLA, o comportamento da absorbância foi deslocado em 8 nm . Esse valor demonstra que o aspecto geral do espectro do filme não foi relativamente alterado quando comparado com o espectro da solução de PQ. Alguns autores apresentam que apenas os espectros de emissão da fotoluminescência sofreram desvios para o vermelho com a inserção das nanopartículas na matriz polimérica.

Figura 4.22 – Espectro de absorção do filme PLA/PQ.



Fonte: Autora (2020)

Brubaker e colaboradores (2018), apresentam que o deslocamento para maiores comprimentos de onda, observados na fotoluminescência, ocorre devido a concentração entre PQs e o polímero utilizado na solução, e por consequência, a aglomeração das nanopartículas. Com a aglomeração, desvios espectrais de emissão ocorrem, e a emissão em menores comprimentos de onda, associada a PQs menores, dispersos no nanocompósito é diminuída. Sua emissão é então reabsorvida pelas nanopartículas maiores e circundantes, fazendo com que a resposta espectral do filme seja dominada por PQs com emissão em maiores comprimentos de onda. Medidas de fotoluminescência não foram realizadas nesse trabalho, esperamos que em um outro momento tal análise possa ser verificada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho realizado possibilitou a realização da síntese de pontos quânticos (PQs) semicondutores de CdSe luminescentes na região do visível. Também, foram sintetizados o polímero semicondutor PANI, e o polímero biodegradável Poli Acido Lático (PLA). Foram preparados uma série de nanocompósitos utilizando os polímeros e os PQs sintetizados. Em seguida todos estes materiais foram estudados, explorando suas propriedades ópticas, estruturais, de superfície e também propriedades elétricas. Para realizar estes estudos foram utilizadas as técnicas de absorção óptica, fotoluminescência, espectroscopia Raman e FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de fluorescência e medidas elétricas $V \times I$.

Devido ao tamanho das nanopartículas de PQ, foi percebido que elas estavam presentes na superfície do filme com algumas aglomerações. Essas características foram mais evidentes no nanocompósito formado com a PANI. As análises dos filmes formados com o PLA, mostraram que apesar de alguns apresentarem aglomerados de nanopartículas, outros tiveram sua superfície homogênea. As análises com a microscopia de fluorescência, permitiram perceber que para filmes com maiores espessuras, as nanopartículas foram recobertas pelo PLA, com aglomerações nas bordas.

Observamos que, o tamanho dos PQs não teve influência na formação do nanocompósito. Porém a quantidade de massa do polímero causa a diminuição da fluorescência dos PQs, para a PANI. Acreditamos que, com o auxílio das técnicas de caracterização, foi possível identificar algumas características dos nanocompósitos formados, como a diminuição da fluorescência dos PQs quando presentes na matriz da PANI, e a aglomeração das nanopartículas quando inseridas na solução de PLA. Consideramos que outras técnicas de caracterização devem ser realizadas, afim de que mais propriedades dos nanocompósitos sejam estudadas.

Como perspectiva, esperamos realizar mais testes de formação dos nanocompósitos, com outras metodologias de fabricação das amostras, realizar medidas elétricas nos filmes formados a partir da PANI/PQ, e outras técnicas de caracterização pertinentes. Assim como, verificar a aplicabilidade desse filme para a construção de dispositivos fotossensíveis e procurar parcerias para a extrusão do filamento para impressão 3D, obtido com o nanocompósito PLA/PQ. Também almejamos a publicação desses resultados, bem como o desenvolvimento dos demais trabalhos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D. B. **Pontos quânticos coloidais de semicondutores: sínteses, caracterizações e aplicações.** 249 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- ARMENTANO, I. et al. Processing and characterization of plasticized pla/phb blends for biodegradable multiphase systems. **eXPRESS Polymer Letters**, BME-PT, v. 9, n. 7, p. 538–596, 2015.
- AYUB, A. et al. Optical and electronic properties of layer-by-layer and composite polyaniline-cadmium selenide quantum dot films. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 84, p. 154–164, 2015.
- BAKER, M. J. et al. Using fourier transform ir spectroscopy to analyze biological materials. **Nature protocols**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 8, p. 1771, 2014.
- BASKOUTAS, S.; TERZIS, A. F. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. **Journal of applied physics**, AIP, v. 99, n. 1, p. 013708, 2006.
- BEECROFT, L. L.; OBER, C. K. Nanocomposite materials for optical applications. **Chemistry of materials**, ACS Publications, v. 9, n. 6, p. 1302–1317, 1997.
- BRAMBILLA, V. C. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli (ácido láctico)/buriti.** 162 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.
- BRUBAKER, C. D. et al. Nondestructive evaluation and detection of defects in 3d printed materials using the optical properties of gold nanoparticles. **ACS Applied Nano Materials**, ACS Publications, v. 1, n. 3, p. 1377–1384, 2018.
- BRUBAKER, C. D. et al. Incorporation of fluorescent quantum dots for 3d printing and additive manufacturing applications. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 28, p. 7584–7593, 2018.
- BRUS, L. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 79, n. 11, p. 5566–5571, 1983.
- CAUDURO, A. L. F. **Síntese, fotoluminescência e caracterização elétrica de nanoestruturas de ZnO.** 118 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- CHEN, L.; ZHANG, X.; GAN, S. Effects of laser polishing on surface quality and mechanical properties of pla parts built by fused deposition modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Online Library, v. 137, p. 48288, 2020.
- CHIANG, J.-C.; MACDIARMID, A. G. ‘polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 13, n. 1-3, p. 193–205, 1986.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.
- DIAS, I.; SILVA, M. **Polímeros semicondutores.** São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.

DZHAGAN, V. et al. Vibrational spectroscopy of compound semiconductor nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 51, n. 50, p. 503001/1–503001/50, sep 2018.

DZHAGAN, V. et al. Spectral features above lo phonon frequency in resonant raman scattering spectra of small cdse nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 106, n. 8, p. 084318/1–084318/6, sep 2009.

EKIMOV, A. I.; EFROS, A. L.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 56, n. 11, p. 921–924, 1985.

FARIA, A. C. R. **Preparação e caracterização de filmes finos automontados de polieletrólitos/TiO₂/CdSe para aplicação na geração de hidrogênio a partir da fotocatalise da água**. Tese (Doutorado), 2016.

FERRARO, J. R. **Introductory raman spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 2003.

GAPONENKO, S. V. **Optical properties of semiconductor nanocrystals**. [S.l.]: Cambridge university press, 1998. v. 23.

GONG, X. et al. Preparation, optical and thermal properties of cdse–zns/poly (lactic acid)(pla) nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 66, p. 494–499, 2014.

GONG, X. et al. Investigating the crystallization behavior of poly (lactic acid) using cdse/zns quantum dots as heterogeneous nucleating agents. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 91, p. 103–110, 2016.

GONG, X. et al. In vitro degradation of porous poly (lactic acid)/quantum dots scaffolds. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 55, p. 234–239, 2013.

GUO, G. et al. Probing the cytotoxicity of cdse quantum dots with surface modification. **Materials Letters**, Elsevier, v. 61, n. 8-9, p. 1641–1644, 2007.

GUPTA, D. K. et al. Synthesis, characterization and electrical properties of go/pani/nps (nps= cdse, cdse/cds, cdse/zns) nanocomposites. **Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJ-PAP)**, v. 56, n. 12, p. 970–977, 2018.

HAN, C.-Y.; YANG, H. Development of colloidal quantum dots for electrically driven light-emitting devices. **Journal of the Korean Ceramic Society**, Korean Ceramic Society, v. 54, n. 6, p. 449–469, sep 2017.

HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. Pesquisadores em polímeros ganharam nobel de química. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, SciELO Brasil, v. 10, n. 3, p. 16, 2000.

HERVAL, L. K. S. d. et al. **Engenharia de defeitos em semicondutores de gap largo**. 109 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

HIRAGOND, C. B.; KHANNA, P. K.; MORE, P. V. Probing the real-time photocatalytic activity of cds qds sensitized conducting polymers: Featured pth, ppy and pani. **Vacuum**, Elsevier, v. 155, p. 159–168, 2018.

HO, M.-p. et al. Improvement on the properties of polylactic acid (pla) using bamboo charcoal particles. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 81, p. 14–25, 2015.

HUANG, J.; KANER, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 126, n. 3, p. 851–855, 2004.

HUANG, W.; MACDIARMID, A. Optical properties of polyaniline. **Polymer**, Elsevier, v. 34, n. 9, p. 1833–1845, may 1993.

INKINEN, S. et al. From lactic acid to poly (lactic acid)(pla): characterization and analysis of pla and its precursors. **Biomacromolecules**, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 523–532, 2011.

JAIN, A. et al. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL Materials**, v. 1, n. 1, p. 011002, 2013. ISSN 2166532X.

JAMES, H. P. et al. Smart polymers for the controlled delivery of drugs—a concise overview. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 120–127, 2014.

JIN, F.-L.; HU, R.-R.; PARK, S.-J. Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly (lactic acid) polymer: A review. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 164, p. 287–296, 2019.

JOHNSON, K. J. et al. Confinement effects on host chain dynamics in polymer nanocomposite thin films. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 50, n. 18, p. 7241–7248, 2017.

JONES, R. M. **Mechanics of composite materials**. [S.l.]: CRC press, 2014.

JOSE, R. R. et al. Evolution of biinks and additive manufacturing technologies for 3d bioprinting. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, ACS Publications, v. 2, n. 10, p. 1662–1678, 2016.

KARAKOTI, A. S. et al. Surface functionalization of quantum dots for biological applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 215, p. 28–45, Aug 2015.

KAUSHIK, D. et al. Synthesis and characterisation of electropolymerised polyaniline/q-znse composite films. **Materials Letters**, Elsevier, v. 60, n. 24, p. 2994–2997, 2006.

KENNEDY, Z. et al. 3d-printed poly (vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites as a tunable, low-cost chemical vapour sensing platform. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 17, p. 5458–5466, 2017.

KHAN, M. D. A.; AKHTAR, A.; NABI, S. A. Investigation of the electrical conductivity and optical property of polyaniline-based nanocomposite and its application as an ethanol vapor sensor. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 5, p. 3728–3735, 2015.

KING-HEIDEN, T. C. et al. Quantum dot nanotoxicity assessment using the zebrafish embryo. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 43, n. 5, p. 1605–1611, 2009.

KIPPENY, T.; SWAFFORD, L. A.; ROSENTHAL, S. J. Semiconductor nanocrystals: a powerful visual aid for introducing the particle in a box. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 79, n. 9, p. 1094, 2002.

KITTEL, C. **Introdução À Física Do Estado Sólido** . [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2016.

- LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of mono-dispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.
- LASKE, S. et al. Enhancing the temperature stability of pla by compounding strategies. **Polymer Engineering & Science**, Wiley Online Library, v. 55, n. 12, p. 2849–2858, 2015.
- LEE, J. et al. Preparation and characterization of cdse/zns quantum dots encapsulated in poly (ethylene glycol)-b-poly (d, l-lactide) micelle nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, American Scientific Publishers, v. 10, n. 1, p. 487–496, 2010.
- LEE, Y.-K. et al. Encapsulation of cdse/zns quantum dots in poly (ethylene glycol)-poly (d, l-lactide) micelle for biomedical imaging and detection. **Macromolecular research**, Springer, v. 15, n. 4, p. 330–336, 2007.
- LI, J.; WANG, L.-W. Band-structure-corrected local density approximation study of semiconductor quantum dots and wires. **Physical Review B**, APS, v. 72, n. 12, p. 125325, 2005.
- LI, L. et al. Identifying clusters and/or small-size quantum dots in colloidal cdse ensembles with optical spectroscopy. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 10, n. 20, p. 6399–6408, 2019.
- LIU, P.-Z. et al. Electrochemiluminescence immunosensor based on graphene oxide nanosheets/polyaniline nanowires/cdse quantum dots nanocomposites for ultrasensitive determination of human interleukin-6. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 113, p. 176–180, 2013.
- LUK, C. et al. Optically and electrically tunable graphene quantum dot–polyaniline composite films. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 23, p. 4526–4532.
- LUO, Y. et al. The fluorescent signal quench in the composite structure of cdse quantum dots and conductive polymer. IET, 2011.
- MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, SciELO Brasil, 2000.
- MANJUNATHA, S. et al. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 561, p. 170–178, 2019.
- MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 113–129, 2010.
- MARDER, M. P. **Condensed matter physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- MASDAROLOMOOR, F. **Novel nanostructured conducting polymer systems based on sulfonated polyaniline**. 335 p. Tese (Doutorado) — University of Wollongong, Austrália, 2006.
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.
- MAŽEIKIENĖ, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Study of redox and protonation processes of polyaniline by the differential multiwavelength raman spectroelectrochemistry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 221, p. 117147, 2019.

MEHER, D. et al. Development of poly (vinylidene fluoride) and polyaniline blend with high dielectric permittivity, excellent electromagnetic shielding effectiveness and ultra low optical energy band gap: Effect of ionic liquid and temperature. **Polymer**, Elsevier, v. 181, p. 121759, 2019.

MEZDOUR, D. et al. Polyaniline based composite layers for photovoltaic applications: Thermal and optical properties investigation. v. 2196, n. 1, p. 020002, 2019.

MILLEN, R. P.; FARIA, D. L. A. d.; TEMPERINI, M. L. Modelos para dispersão raman em polímeros conjugados. **Quim. Nova**, SciELO Brasil, v. 28, n. 2, p. 289–295.

MOLAPO, K. M. et al. Electronics of conjugated polymers (i): polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 12, p. 11859–11875, 2012.

MPOFU, N. S. et al. Use of regression to study the effect of fabric parameters on the adhesion of 3d printed pla polymer onto woven fabrics. **Fashion and Textiles**, Springer, v. 6, n. 1, p. 24, 2019.

MURRAY, C.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, 1993.

NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em poliméricos condutivos**. 116 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

NETO, E. S. d. F. et al. **Estudo de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos**. Tese (Doutorado), Uberlândia, 2013.

NOONE, K. M.; GINGER, D. S. Charge and energy transfer in polymer/nanocrystal blends: Physics and devices. In: _____. **Colloidal quantum dot optoelectronics and photovoltaics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013. v. 1, cap. 4. ISBN 978 0 521198264.

NORDELL, K. J.; BOATMAN, E. M.; LISENSKY, G. C. A safer, easier, faster synthesis for cdse quantum dot nanocrystals. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 82, n. 11, p. 1697, 2005.

PADILLA, R. M. A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 88 p. Tese (Doutorado) — Pontificia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2011.

PAPIYA, F. et al. Sulfonated graphene oxide and titanium dioxide coated with nanostructured polyaniline nanocomposites as an efficient cathode catalyst in microbial fuel cells. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 108, p. 110498, 2020.

PARK, C. H.; JANG, S. K.; KIM, F. S. Conductivity enhancement of surface-polymerized polyaniline films via control of processing conditions. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 429, p. 121–127, 2018.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

PHILIPPOT, C.; REISS, P. **Synthesis of inorganic nanocrystals for biological fluorescence imaging**. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 4. 81–114 p.

- QU, L.; PENG, X. Control of photoluminescence properties of cdse nanocrystals in growth. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 124, n. 9, p. 2049–2055, 2002.
- QUEIROZ, J. D. S. **Estudo da melhoria da fluorescência de pontos quânticos de ZnSe**. 65 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- REISS, P. et al. Synthesis of semiconductor nanocrystals, focusing on nontoxic and earth-abundant materials. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 18, p. 10731–10819, 2016.
- REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2014.
- RIBA, J.-R. et al. Multivariate identification of extruded pla samples from the infrared spectrum. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 55, n. 3, p. 1269–1279, 2020.
- RIEDE, A. et al. In situ polymerized polyaniline films. 2. dispersion polymerization of aniline in the presence of colloidal silica. **Langmuir**, ACS Publications, v. 16, n. 15, p. 6240–6244, 2000.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: UNESP, 1996.
- SANTOS, J. A. L. d. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdS, CdSe E CdTe para aplicação em células solares**. Tese (Doutorado), Porto Alegre, 2016.
- SCHMID, G. **Nanoparticles: from theory to application**. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2011.
- SHAFRANEK, R. T. et al. Stimuli-responsive materials in additive manufacturing. **Progress in Polymer Science**, Elsevier, v. 93, p. 36–67, 2019.
- SHI, J. et al. Self-support wood-derived carbon/polyaniline composite for high-performance supercapacitor electrodes. **Bulletin of Materials Science**, Springer, v. 43, n. 1, p. 5, 2020.
- SHIMANO, M. M. et al. Influência do percentual de preenchimento no comportamento mecânico de peças em pla e abs obtidas por impressão 3d por extrusão. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 3, n. 2, p. 178–190, 2019.
- SHIRAKAWA, H. Die entdeckung der polyacetylenfilme—der beginn des zeitalters leitfähiger polymere (nobel-aufsatz). **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 113, n. 14, p. 2642–2648, 2001.
- SIAS, U. S. **Estudo da influência da temperatura de implantação na fotoluminescência de nanocristais de silício**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- SILVA, A. et al. Synthesis and characterization of nanocomposites consisting of polyaniline, chitosan and tin dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 216, p. 402–412, 2018.
- SILVA, A. C. A. et al. **Pontos quânticos semicondutores sintetizados via soluções coloidais aquosas: estudos e aplicações nanobiotecnológicas**. 142 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

- SINGH, R.; BAJPAI, A.; SHRIVASTAVA, A. Structural, morphological and optical properties of cdse (s) quantum dots. In: AIP PUBLISHING. **AIP Conference Proceedings**. [S.l.], 2019. v. 2100, n. 1, p. 020009.
- SINGH, R.; SHRIVASTAVA, A. K.; BAJPAI, A. K. Cdse reinforced polyaniline nanocomposites as superior material for future applications as gas sensor and diodes. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 6, n. 12, p. 1250a9, 2020.
- SIRIPROM, W. et al. Characterization and analyzation of the poly (l-lactic acid)(pla) films. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 5, n. 7, p. 14803–14806, 2018.
- SKORSKI, M. R. et al. The chemical, mechanical, and physical properties of 3d printed materials composed of tio₂-abs nanocomposites. **Science and Technology of advanced MaTerialS**, Taylor & Francis, v. 17, n. 1, p. 89–97, 2016.
- STLOUKAL, P. et al. Kinetics and mechanism of the biodegradation of pla/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. **Waste Management**, Elsevier, v. 42, p. 31–40, 2015.
- SZE, S. M. **Semiconductor devices: physics and technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- THIRUGNANAM, N.; GOVINDARAJAN, D. Effect of ni doping on the structural, optical and morphological properties of cdse qds by chemical precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 27, n. 5, p. 4571–4577, 2016.
- 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. **Results in Physics**, Elsevier, v. 15, p. 102690, 2019.
- VIOL, L. C. de S. et al. Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de cdte e cdse: um estudo por espectroscopia uv-vis. **Quim. Nova**, v. 34, n. 4, p. 595–600, 2011.
- VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2017.
- WANG, C. et al. Probing effective photocorrosion inhibition and highly improved photocatalytic hydrogen production on monodisperse pani@cds core-shell nanospheres. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 188, p. 351–359, 2016.
- WELLER, H. Quantized semiconductor particles: a novel state of matter for materials science. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 5, n. 2, p. 88–95, 1993.
- WENG, Z. et al. Mechanical and thermal properties of abs/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3d printing. **Materials & Design**, Elsevier, v. 102, p. 276–283, 2016.
- WIOREK, A. et al. Polyaniline films as electrochemical-proton pump for acidification of thin layer samples. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 91, n. 23, p. 14951–14959, 2019.
- XAVIER, M. G. et al. **Eletrossíntese de nanoestruturas de Polianilina**. Tese (Doutorado), São Carlos, 2010.

XU, L. et al. Charge and energy transfer between cdse quantum dots and polyaniline. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, American Scientific Publishers, v. 16, n. 4, p. 3909–3913, 2016.

YU, W. W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse, and cds nanocrystals. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 15, n. 14, p. 2854–2860, june 2003.

YUNIARTO, K. et al. Infrared and raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend. In: AIP PUBLISHING. **AIP Conference Proceedings**. [S.l.], 2016. v. 1725, n. 1, p. 020101.

ZHENG, T. et al. Polyaniline-decorated hyaluronic acid-carbon nanotube hybrid microfiber as a flexible supercapacitor electrode material. **Carbon**, Elsevier, v. 159, p. 65–73, 2020.

ZHOU, C. et al. Hydrophobic and high adhesive polyaniline layer of rectangular microtubes fabricated by a modified interfacial polymerization. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 379, p. 124–131, 2016.

ZOPPEI, R. T. **Polianilina: síntese, filmes, dopagem e condução DC**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.