

CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Estudos

Sobre

as

Propriedades, Processamento e
Produção de Materiais

Sergio Bitencourt Araújo Barros
(Organizador)

 EDITORA
ARTEMIS
2020

CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Estudos

Sobre

as

Propriedades, Processamento e
Produção de Materiais

Sergio Bitencourt Araújo Barros
(Organizador)

 EDITORA
ARTEMIS
2020

2020 by Editora Artemis
Copyright © Editora Artemis
Copyright do Texto © 2020 Os autores
Copyright da Edição © 2020 Editora Artemis
Edição de Arte: Bruna Bejarano
Diagramação: Helber Pagani de Souza
Revisão: Os autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*.
Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento, desde que sejam atribuídos créditos aos autores, e sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Editora Chefe:

Prof^a Dr^a Antonella Carvalho de Oliveira

Editora Executiva:

Viviane Carvalho Mocellin

Organizador:

Sergio Bitencourt Araújo Barros

Bibliotecário:

Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

Conselho Editorial:

Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia

Prof.^a Dr.^a Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba

Prof.^a Dr.^a Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso

Prof.^a Dr.^a Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof.^a Dr.^a Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

Prof.^a Dr.^a Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal

Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados

Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Eloi Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima

Prof.^a Dr.^a Elvira Laura Hernández Carballido, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

Prof.^a Dr.^a Emilas Darlene Carmen Lebus, Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.^a Dr.^a Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco

Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof.^a Dr.^a Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas

Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, University of Miami and Miami Dade College, USA

Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros

Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, Colômbia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista
Prof.ª Dr.ª Livia do Carmo, Universidade Federal de Goiás
Prof.ª Dr.ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia
Prof.ª Dr.ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão
Prof.ª Dr.ª Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras
Prof.ª Dr.ª Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense
Prof.ª Dr.ª Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Dr. Turpo Gebera Osbaldo Washington, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Peru
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa
Prof.ª Dr.ª Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Colômbia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

C569 Ciência e tecnologia [recurso eletrônico] : estudos sobre as propriedades, processamento e produção de materiais / Organizador Sergio Bitencourt Araújo Barros. – Curitiba, PR: Artemis, 2020.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

Edição bilíngue

ISBN 978-65-87396-18-7

DOI 10.37572/EdArt_187261020

1. Materiais – Ciência e tecnologia. 2. Química verde. 3. Sustentabilidade. I. Barros, Sergio Bitencourt Araújo.

CDD 577.14

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

APRESENTAÇÃO

A coletânea intitulada **“Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais”** contempla resultados de pesquisas na área de química da matéria condensada, envolvendo conceitos de Química Verde, sustentabilidade e tecnologia.

A obra é iniciada com capítulos que versam sobre desenvolvimento de materiais sustentáveis e suas aplicações, como o uso de rejeitos de frutos aplicados como inibidores de corrosão de aço carbono, desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes na purificação de sistemas aquosos contaminados por corante, assim como uma minuciosa revisão sobre a ampla gama de microorganismos existentes no meio ambiente capaz de biodegradar uma grande variedade de polímeros. Nos capítulos seguintes são tratadas a otimização de sistemas e materiais que são normalmente usados em impressão 3D de objetos e na fabricação de dispositivos eletrônicos; a preparação de material cerâmico com grande potencial em aplicações odontológicas; o aproveitamento de finos de resíduos de minério de manganês pelo processo de pelotização e, finalmente, a utilização de resíduos de minério de manganês para obtenção de compósitos com matriz metálica de alumínio.

O livro tem como foco apresentar aos leitores diferentes aspectos de pesquisas e aplicações da química da matéria condensada e de suas áreas correlatas no desenvolvimento de materiais e tecnologias que incentivem a sustentabilidade e tecnologias.

As pesquisas que integram a obra são de grande valia para o meio acadêmico, fornecendo subsídios teóricos para futuras investigações científicas, podendo ser usados desde o ensino dos temas abordados, para o desenvolvimento de projetos de trabalhos de conclusão de curso e pesquisas, para a atualização do estado da arte na área de degradação de polímeros, tratamento de efluentes, dentre outros.

Aos autores da obra, quero parabenizar pela qualidade dos artigos e agradecer por disponibilizá-los aos leitores por meio da Editora Artemis. Aos leitores, convido a apreciarem e examinarem a obra **“Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais”**.

Enfim, desejo-lhes uma excelente leitura!

Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ESTUDO DO SINERGISMO DO PÓ DA CASCA DE CACAU E MAMONA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO	
Lhaira Souza Barreto	
Thássia Félix de Almeida	
André de Mendonça Santos	
Fernando Cotting	
Franco Dani Rico Amado	
Vera Rosa Capelossi	
DOI 10.37572/EdArt_1872610201	
CAPÍTULO 2	13
AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA INDUZIDA POR FILMES HETEROESTRUTURADOS DE TiO ₂ /Pt/SnO ₂	
Elias de Souza Monteiro Filho	
Glaucio de Oliveira Testoni	
Rafael Aparecido Ciola Amoresi	
Glaucio Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa	
João Paulo de Campos da Costa	
Marcelo Vianna Nogueira	
Miguel Ruiz	
Maria Aparecida Zaghete Bertochi	
Elson Longo da Silva	
Leinig Antonio Perazolli	
DOI 10.37572/EdArt_1872610202	
CAPÍTULO 3	31
MICROORGANISMOS NA BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS EM MEIO AQUOSO	
Lhaira Souza Barreto	
Erika Emanuele Gomes da Silva	
Josiane Dantas Viana Barbosa	
Sara Horácio de Oliveira Maciel	
Yêda Medeiros Bastos de Almeida Glória	
Maria Vinhas	
DOI 10.37572/EdArt_1872610203	
CAPÍTULO 4	49
ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DO PLA PROCESSADO POR MANUFATURA ADITIVA	
Felipe Lopes Fonseca da Silva	
Nirlei Santos de Lima	
Luciana Sgarbi Rossino	
Marcos Dorigão Manfrinato	
DOI 10.37572/EdArt_1872610204	

CAPÍTULO 5	62
ESTUDO DE SUPERFÍCIE E MORFOLÓGICO DE FILMES FINOS BASEADOS NO POLÍMERO SEMICONDUTOR CONJUGADO PBTTT-C14	
José Enrique Eirez Izquierdo	
Marco Roberto Cavallari	
Marcelo Goncalves Honnicke	
Fernando Josepetti Fonseca	
DOI 10.37572/EdArt_1872610205	
CAPÍTULO 6	75
ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE DOIS SISTEMAS CERÂMICOS SINTERIZADOS DE 3Y-TZP	
Fabiola Stahlke Prado	
Cláudio Machado Junior	
Renato Panegaci dos Santos	
Alejandra Hortencia Miranda González	
DOI 10.37572/EdArt_1872610206	
CAPÍTULO 7	84
APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS PARA OBTENÇÃO DE PELOTAS	
Milton Teles Neto	
Margarida Márcia Fernandes Lima	
Rhelman Rossano Urzedo Queiroz	
Rosa Malena Fernandes Lima	
DOI 10.37572/EdArt_1872610207	
CAPÍTULO 8	98
SINTERIZAÇÃO AO NATURAL DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE ALUMÍNIO REFORÇADOS COM 5%p, 10%p e 15%p DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS	
Margarida Márcia Fernandes Lima	
Vítor Martins Incalado	
Rhelman Rossano Urzedo Queiroz	
Rosa Malena Fernandes Lima	
DOI 10.37572/EdArt_1872610208	
SOBRE O ORGANIZADOR	118
ÍNDICE REMISSIVO	119

ESTUDO DE SUPERFÍCIE E MORFOLÓGICO DE FILMES FINOS BASEADOS NO POLÍMERO SEMICONDUTOR CONJUGADO PBTTT-C14

Data de submissão: 30/09/2020

Data de aceite: 15/10/2020

José Enrique Eirez Izquierdo

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/4555887959987209>

Marco Roberto Cavallari

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA),
Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT)
Foz do Iguaçu – PR
<http://lattes.cnpq.br/9041429608835546>

Marcelo Goncalves Honnicke

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA),
Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN)
Foz do Iguaçu – PR
<http://lattes.cnpq.br/9110318808152531>
marcelo.honnicke@unila.edu.br

Fernando Josepetti Fonseca

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/6830993024983648>

RESUMO: A eletrônica orgânica tornou-se atualmente um importante competidor da eletrônica baseada em silício amorfo. Uma grande variedade de materiais orgânicos tem sido sintetizada para melhorar o desempenho dos dispositivos eletrônicos. Versatilidade, baixo custo e cobertura de grandes áreas são qualidades importantes para aplicações em telas, painéis fotovoltaicos e sensores. A maioria dos polímeros semicondutores são processados por solução, como o poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT-C14). Este último já foi demonstrado em transistores de filmes finos (TFTs) com elevada mobilidade dos portadores. Diversos solventes têm sido usados para dissolvê-lo, sendo o 1,2-dichlorobenzene (DCB) um dos mais empregados. Filmes finos podem ser obtidos por diferentes técnicas de deposição, tal como drop casting, spin coating, serigrafia e impressão a jato de tinta. Os esforços de muitos nos últimos 20 anos têm sido direcionados à compreensão e aperfeiçoamento das interfaces como consequência das condições de processamento. Estudos morfológicos em filmes de PBTTT-C14 têm por fim analisar a estrutura molecular e a formação de cadeias estendidas, correlacionando-as com os parâmetros elétricos do TFT.

PALAVRAS-CHAVE: PBTTT-C14, morfologia, terraços, TFT orgânico.

MORPHOLOGICAL AND SUPERFICIAL STUDY OF THIN FILMS BASED ON CONJUGATED SEMICONDUCTOR POLYMER PBTTT-C14

ABSTRACT: Organic electronics has currently become an important competitor to electronics based on a-Si. A wide variety of materials has been synthesized to improve the performance of organic-based devices. Versatility, low-cost, and large-area are interesting features for applications such as displays, photovoltaics, and sensors. Most of the semiconducting polymers are solution processed, such as poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT). The latter was already demonstrated in high-mobility thin-film transistors (TFTs). Among several solvents, dichlorobenzene (DCB) is widely-used to dissolve PBTTT. Thin films can be obtained by different deposition techniques such as drop casting, spin coating, screen printing, and inkjet printing. Research efforts in the last 20 years have been directed towards the understanding and correlating interfaces with processing conditions. Morphological studies of PBTTT films to analyze the molecular structure and the formation of extended chains can be responsible for improving TFT performance.

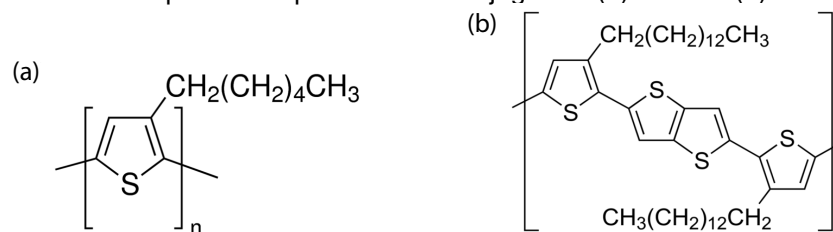
KEYWORDS: PBTTT-C14, morphology, terraces, organic TFT.

1. INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica tem ganhado atenção da academia e da indústria nos últimos anos [1, 2]. Uma ampla variedade de novos materiais orgânicos, são criados e testados pelos pesquisadores no mundo todo. Estes materiais são compostos principalmente de carbono e classificados em dois grandes grupos: pequenas moléculas e polímeros. No caso de semicondutores, dependendo do portador de carga majoritário, podem ainda ser classificados entre “p” (lacunas) ou “n” (elétrons). Os polímeros π -conjugados semicondutores apresentam a alternância entre ligações simples e duplas na cadeia principal do polímero. Materiais, que apresentam comportamento tanto “p” como “n”, são chamados de ambipolares. Alguns exemplos de polímeros empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos são:

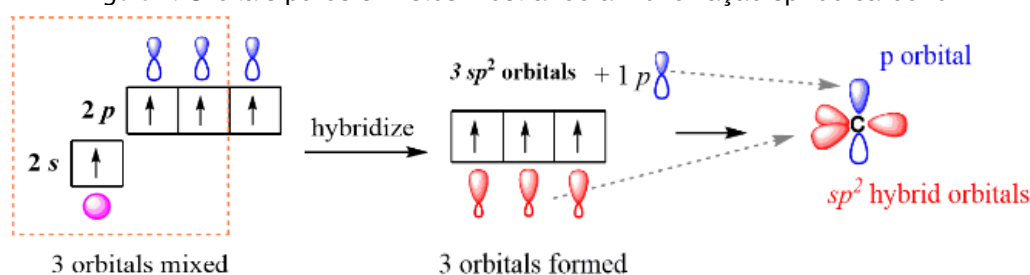
- tipo “p”: poly(3-hexylthiophene) (P3HT) e poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT) [3] (Figura 1);
- tipo “n”: tetraazapentacenequinone [4];
- ambipolar: poly(2,5-bis(2-decyltetradecyl)-3-(5-(dithieno[3,2-b:2,3-d]thiophene-2-yl)-thiophen-2-yl)-6-(thiophene-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]-pyrrole-1,4-dione) (pDTTDPP-DT) [5].

Figura 1: Estrutura química de polímeros π -conjugados: (a) P3HT e (b) PBTTT-C14.



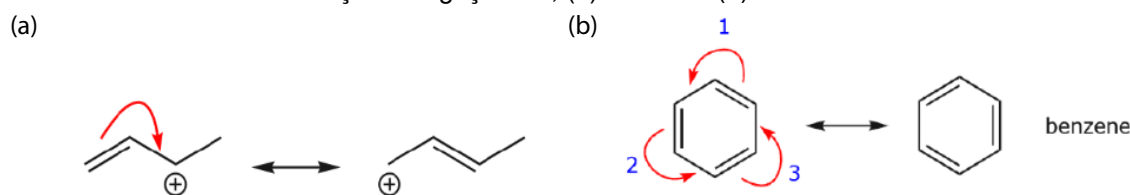
O carbono (C) possui 6 elétrons na sua estrutura atômica, os quais tem uma distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. O orbital atômico é a probabilidade de encontrar um elétron de um átomo numa região do espaço, calculada por uma função matemática. O tipo “s” tem uma distribuição esférica e o “p” uma lobular nos três eixos ‘px’, ‘py’ e ‘pz’. No caso do carbono, este último orbital se encontra incompleto, já que possui somente 2 elétrons disponíveis. Isto provoca um estado excitado com orbitais “sp” híbridos (Figura 2), proporcionando uma estabilidade energética ao átomo.

Figura 2: Orbitais puros e mistos mostrando a hibridização sp^2 do carbono.



As moléculas dos polímeros semicondutores possuem hibridização sp^2 , produto das ligações simples (σ) e duplas (π) alternadas. Conseqüentemente, estados deslocalizados com portadores de cargas livres surgem (Figura 3). Estes seriam responsáveis pela condução de corrente elétrica na presença de campo elétrico.

Figura 3: Alternância de ligações simples e duplas em polímeros conjugados, destacando a deslocalização de ligações π , (a) buteno e (b) anéis aromáticos.

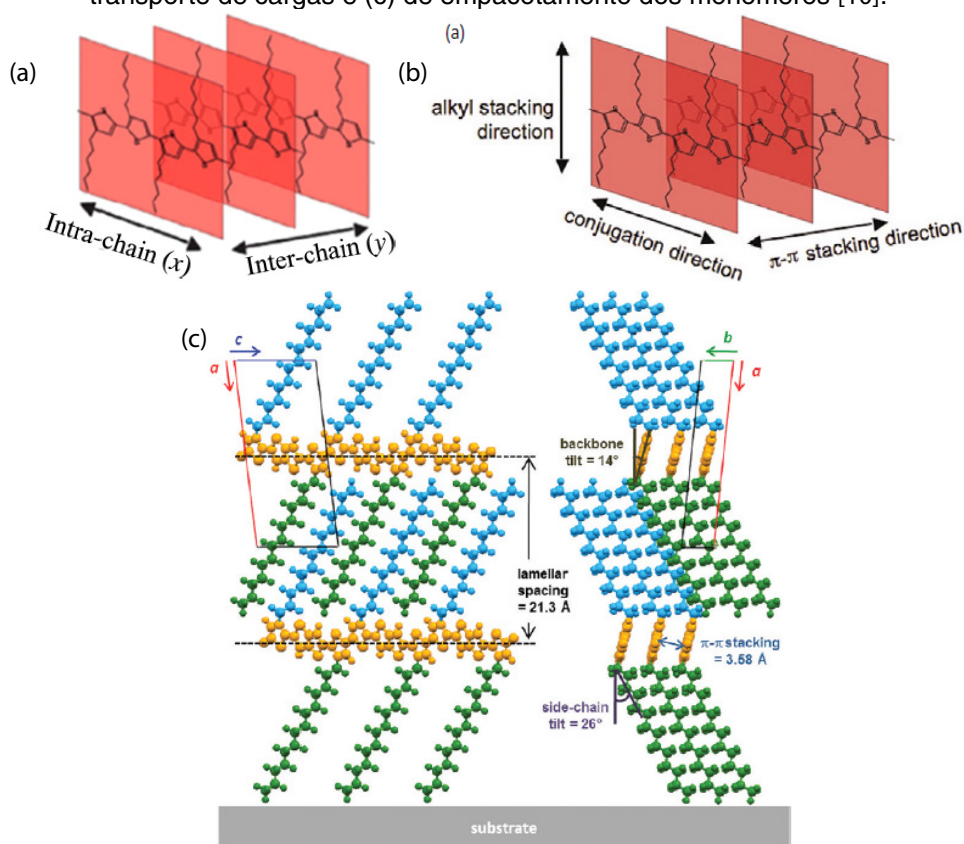


Estes estados surgem da superposição das ligações π de um átomo com o vizinho, perpendiculares ao plano principal da molécula, formando uma nuvem eletrônica na parte superior e inferior a este plano. Esta nuvem é conhecida como orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). Os portadores neste nível de energia podem ser promovidos a um nível superior, onde se movimentam ao longo da molécula. Este último é conhecido como o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Em outras palavras, o HOMO e o LUMO seriam o equivalente às bandas de valência e condução, respectivamente, em um semicondutor inorgânico. No caso do PBTTT-C14, tais níveis possuem valores de -3,1 e -5,2 eV, respectivamente [6, 7].

O movimento dos portadores de carga no filme possui dois mecanismos fundamentais: paralelo (conjugation or backbone direction) e perpendicular (π - π stacking direction) à cadeia principal do polímero. O primeiro é chamado na literatura em inglês de intra-chain, enquanto que o segundo de inter-chain (Figura 4 (a)). Destaca-se ainda que o transporte entre cadeias pode ocorrer em duas direções: (i) π - π e (ii) lamellar ou alkyl stacking (Figura 4 (b)).

O transporte de carga nas direções conjugation e π - π stacking é mais rápido do que na alkyl stacking. As distancias das nuvens de elétrons, produto da superposição das ligações π , nas duas primeiras é menor que na terceira (Figura 4 (c)). Isto acarreta em uma menor resistência elétrica nestas direções, sendo a mais rápida ao longo da cadeia principal da molécula [11].

Figura 4: (a [8], b [9]) Estruturas cristalinas de PBTTT-C14 com as possíveis direções de transporte de cargas e (c) de empacotamento dos monômeros [10].



2. MATERIAIS E MÉTODOS

Atualmente, há uma ampla variedade de materiais orgânicos que são utilizados na eletrônica orgânica. O principal parâmetro elétrico desses materiais para aplicação em transistores [12] é a mobilidade dos portadores. Em derivados de politiofeno, já se reportaram valores acima do patamar do silício amorfo ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [13]. Por este motivo, foram empregadas soluções de PBTTT-C14 ($M_n = 50 \text{ kg/mol}$, $PD = 3$, Aldrich) em diclorobenzeno (DCB, $M_n = 147 \text{ kg/mol}$, HPLC, 99 %, Aldrich) para formar TFTs [14]. Destacam-se ainda valores de mobilidade semelhantes ou superiores aos

obtidos previamente com um politiofeno regioregular, o poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) [15]. O desempenho elétrico superior está relacionado, principalmente, ao empacotamento das diversas cadeias que formam um filme fino.

Os substratos utilizados para a deposição do filme semicondutor foram lâminas de vidro BK7 e de silício (somente estudo FTIR). Estes têm formato quadrado e dimensões aproximadas de 2,5×2,5 cm² e espessura de 1 mm. Inicialmente, os substratos foram limpos por imersão em banho ultrassônico em água deionizada (DI) por 10 minutos. Na sequência, são limpos em fervuras sucessivas de 10 minutos em acetona (ACE) e álcool isopropílico (IPA).

Foram preparadas soluções de PBTTC-C14/DCB com concentrações de 2, 4, 6 e 8 mg/mL. A agitação foi realizada por cerca de 20 horas (overnight) à temperatura ambiente. Para cada valor de concentração, preparou-se uma solução sem e outra com aquecimento à temperatura de 100 °C por aproximadamente 1 h antes da deposição.

A deposição foi por spin coating com rotações de 600 a 3000 rpm (passo de 600 rpm, ou seja, 5 frequências diferentes) por 60 s (rampas de aceleração e desaceleração de 2,5 s). Praticaram-se diversos procedimentos de secagem ou tratamento térmico nos filmes obtidos. Cada um deles foi classificado de acordo com a velocidade de evaporação do solvente. Os filmes foram secos: a temperatura e pressão ambientes overnight (A); na estufa, a temperatura ambiente e pressão de 0,2 bar (EA); no hotplate, a temperatura de 80 °C e pressão ambiente (H80); na estufa, a temperatura de 80 °C e pressão de 0,2 bar (E80); no hotplate, a temperatura de 150 °C e pressão ambiente (H150); e na estufa, a temperatura de 150 °C e pressão de 0,2 bar (E150) e no hotplate, dentro da glove box, à temperatura de 150 °C (H150N). Todas as secagens na estufa e sobre o hotplate duraram 20 minutos.

Uma característica única de cada filme polimérico é sua capacidade de absorber a energia proveniente de uma luz incidente. Este parâmetro é chamado absorvância do filme (abs) e está relacionado a sua espessura e morfologia. Este é obtido com o auxílio de um aparelho monocromador que faz incidir um feixe de luz no filme e mensura a quantidade de luz transmitida. Desprezando-se a reflexão, pode-se, então, calcular a luz absorvida pelo filme. O espectro de absorção foi obtido com um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1650 PC no intervalo de comprimentos de onda () de 300 a 1100 nm (UV-visível). O valor de λ_{cp} onde aparece o pico de abs máxima foi definido como λ_{cp} .

A espectroscopia Raman, por sua vez, é uma técnica que traz informações sobre a estrutura química das moléculas que compõem o filme. Para tal, ao fazer incidir luz monocromática, mede-se uma pequena porção de luz espalhada de composição intrínseca ao material analisado. Empregou-se o Confocal Raman Microscope Alpha300 R (WITec, Germany) de comprimento de onda do laser de 532 nm e uma

potência máxima de 45 mW. As amostras foram estudadas através do software Control FIVE 5.1 no intervalo de -132 e 3794 cm^{-1} com uma resolução de 5 cm^{-1} e a temperatura e pressão ambientes.

A Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) é outra técnica empregada para obter informações sobre ligações e grupos funcionais das moléculas que formam um filme fino. Esta se baseia na interação entre ondas eletromagnéticas no infravermelho com as vibrações das ligações moleculares. Neste caso, empregou-se o software Win-IR Pro do equipamento QS-300 FTS-40 (BIO-RAD, EUA), no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 8 cm^{-1} , uma frequência de 5 kHz e a temperatura e pressão ambientes.

Dois parâmetros de suma importância na caracterização de um filme fino orgânico são a espessura (e) e a rugosidade quadrática média ou RMS (R_q). O primeiro é obtido após a secagem e demanda a riscagem com uma pinça. A média e o desvio padrão foram calculados a partir de três medições. No cálculo do segundo parâmetro foram investigadas três regiões diferentes na superfície de cada filme, gerando micrografias de 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ para o cálculo da média e do desvio padrão. Utilizou-se um microscópio de força atômica (AFM) BRUKER NanoScope® V no modo ScanAsyst e com micropontas de silício NANOWORLD (frequência de ressonância de 70 kHz e constante elástica de 0,4 N/m). A microscopia de força atômica emprega uma ponta muito fina (~ 20 nm), como uma sonda, para varrer a superfície. Esta fica na extremidade livre de um cantilever que vibra sobre ou permanece em contato com a superfície, interagindo através de forças de Van der Waals com a mesma [16]. Com o intuito de não danificar o frágil filme orgânico, optou-se pelo contato intermitente (ou tapping mode em inglês).

Por fim, a difração de raios X (DRX) fornece dados sobre as distâncias entre os planos moleculares nestes filmes. Dentre os fenômenos provocados pela interação entre raios X e as cadeias poliméricas, destaca-se a interferência construtiva. Esta ocorre quando os caminhos óticos dos raios X incidentes no filme fino são múltiplos inteiros do comprimento de onda dos mesmos. De acordo com a equação de Bragg e em posse de um difratograma, pode-se determinar a distância entre os planos que formam as camadas do material.

$$n \lambda = 2 d \text{sen}\theta \quad (1)$$

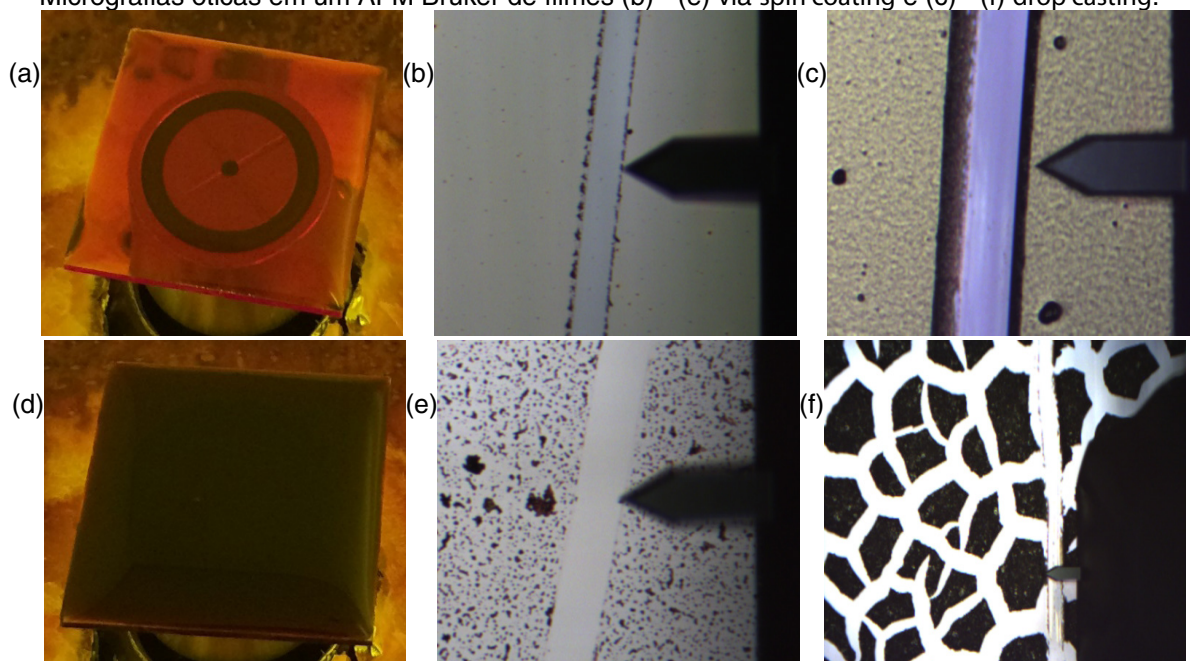
Onde:

n : número inteiro; λ : comprimento de onda dos raios X (nm); d : distância entre os planos atômicos; θ : ângulo de incidência do raio X no material com respeito aos planos citados. As medições foram realizadas em um difratômetro EMPYREAN (PANalytical, Holanda) com 2 θ no intervalo de 6 a 20° (máscara de 10 mm e fendas anti-espalhamento de 1/4 e de divergência de 1/8) e por 15 min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

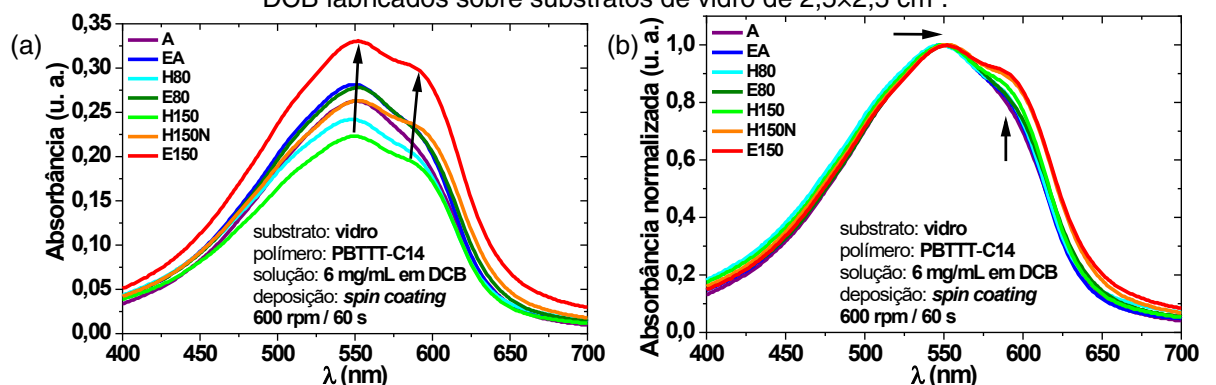
Ambas as soluções, com e sem aquecimento, sobre os substratos e instantes antes do processo de spin coating, assim como os filmes formados, são apresentadas na Figura 5. A ausência de aquecimento acarretou na formação de aglomerados de PBTTT-C14 em DCB, produzindo uma solução de coloração marrom escuro. Por sua vez, a solução alaranjada, obtida após aquecimento, formou um filme contínuo, necessário à fabricação de dispositivos eletrônicos. Esta questão tem sido abordada na literatura [14, 17], onde já se comprovou que este polímero possui baixa solubilidade à temperatura ambiente em solventes orgânicos.

Figura 5: Aspecto de soluções e filmes obtidos a 6 mg/mL de PBTTT-C14 em DCB sobre substratos de vidro, sendo (a), (b) e (c) com e (d), (e) e (f) sem aquecimento pré-deposição. Micrografias óticas em um AFM Bruker de filmes (b) - (e) via spin coating e (c) - (f) drop casting.



Na Figura 6, apresentam-se os gráficos de abs vs λ , para cada uma das secagens praticadas nos filmes do polímero PBTTT-C14. Esses filmes foram formados a partir de uma solução a 6 mg/mL em DCB com agitação overnight e aquecimento a 100 °C por 1 h antes da deposição sem filtragem a 600 rpm/60 s.

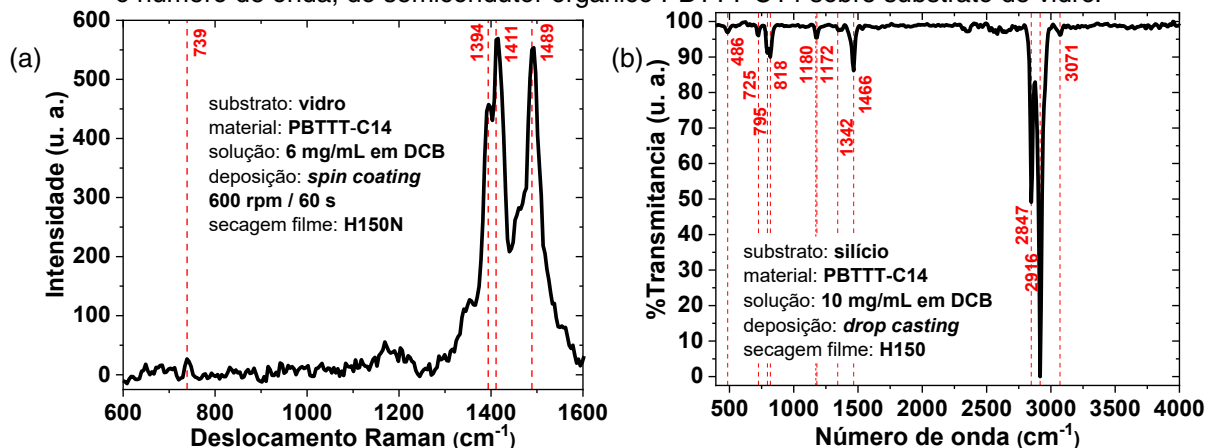
Figura 6: Gráficos de (a) abs e (b) abs normalizada vs λ de filmes de PBTTT-C14 diluídos em DCB fabricados sobre substratos de vidro de 2,5x2,5 cm².



De acordo com a literatura [17, 18], um aumento na cristalinidade é representado por um deslocamento do espectro e, conseqüentemente, de λ_{cp} em direção ao comprimento de onda da cor vermelha. Conclui-se, então, que secagens à 150 °C ($\lambda_{cp} = 552$ nm) em ambiente inerte produzem um filme mais cristalino do que em temperaturas menores na Figura 6(a). Isto é evidenciado também pelo deslocamento das curvas de filmes formados à temperatura ambiente em direção ao azul ($\lambda_{cp} = 549$ nm) [17]. Tais aspectos são melhor notados na Figura 6(b), após a normalização dos espectros. Note ainda o surgimento de um segundo pico à direita do central (conhecido como shoulder [19, 20]) em 585 nm para os filmes tratados à 150 °C, evidenciando, assim, um maior acoplamento intermolecular [11].

Na Figura 7 (a), apresenta-se o gráfico obtido a partir de espectroscopia Raman de um filme depositado por spin coating sobre substrato de vidro a partir de uma solução de 6 mg/mL de PBTTT-C14 em DCB e tratado sobre hotplate à 150 °C e em ambiente de N₂. O pico em 1493 cm⁻¹ é atribuído às vibrações por alongamento das ligações C=C, enquanto que em 1395 cm⁻¹ às C–C, ambas presentes nos anéis de tiofeno. Já o pico em 1415 cm⁻¹ é provocado pelo alongamento das ligações C=C do anel de tienotiofeno [21].

Figura 7: (a) Espectro de intensidade vs o deslocamento Raman e (b) FTIR de transmitância vs o número de onda, do semicondutor orgânico PBTTT-C14 sobre substrato de vidro.

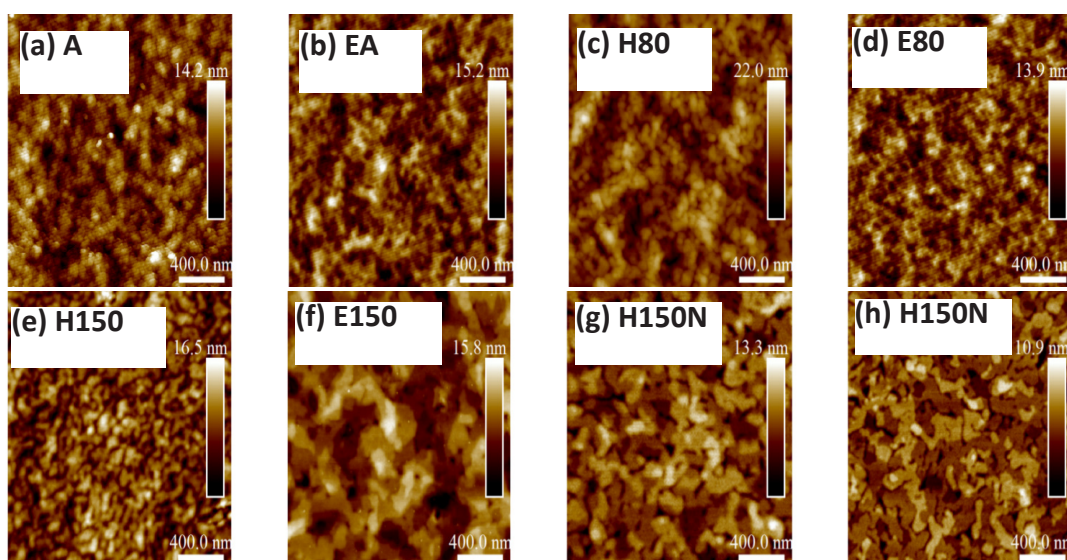


O gráfico obtido a partir de espectroscopia FTIR é apresentado na Figura 7 (b). O filme foi depositado por drop coating sobre substrato de silício a partir de uma solução de 10 mg/mL de PBTTT-C14 em DCB e tratado sobre hotplate à 150 °C em condições ambientes. Detectaram-se vibrações por alongamento de ligações C–S do anel de tiofeno na frequência de 795 cm⁻¹ [22]. Em 1342 cm⁻¹, o alongamento de ligações C–C do anel de tiofeno produzem outro pico [22]. O pico em 1466 cm⁻¹, por sua vez, é provocado por vibrações de alongamento simétricas de ligações C=C do anel de tiofeno [23]. Por fim, os picos em 2847 e 2916 cm⁻¹ estão relacionados a vibrações de alongamento de ligações C–H do anel de tiofeno [22].

Na Figura 8, são apresentadas micrografias por AFM da superfície de filmes de PBTTT-C14 obtidos por spin coating a 600 rpm/60s sobre vidro a partir de uma

solução em DCB e submetido a diferentes tratamentos térmicos. Pode-se inferir que filmes tratados pelos procedimentos A, EA e E80 apresentaram um arranjo molecular pouco cristalino ou organizado [17]. A secagem H80, por sua vez, produziu estruturas conhecidas como nódulos [17]. Finalmente, os tratamentos térmicos E150 e H150N acarretaram a formação de estruturas conhecidas como terraços, sinal de elevada cristalinidade [17, 24].

Figura 8: Micrografias de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de AFM de filmes de PBTTT-C14 sobre vidro para as secagens: (a) A, (b) EA, (c) H80, (d) E80, (e) H150, (f) E150, (g) H150N - 6 mg/mL e (h) H150N - 8 mg/mL.



É apresentado na Tabela 1 um resumo dos principais parâmetros investigados por espectrofotometria e AFM, dependendo do procedimento de secagem. Esses filmes foram processados por spin coating a 600 rpm por 60 s a partir de uma solução de 6 mg/mL em DCB, aquecida ($100 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$) e sem filtragem. Comparando-se os procedimentos de secagem feitos à temperatura ambiente fora e dentro da estufa, observa-se um filme mais amorfo no segundo caso. Já à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, os filmes obtidos dentro da estufa foram mais cristalinos que os sobre hotplate à esta temperatura. Um comportamento similar é observado para filmes tratados à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ na estufa, possuindo o maior deslocamento em direção ao vermelho. Os valores de espessura e rugosidade obtidos por AFM foram resumidos na Tabela 2.

Tabela 1: Tendência de variação da absorbância, pico de absorbância, espessura e rugosidade de acordo com a secagem realizada.

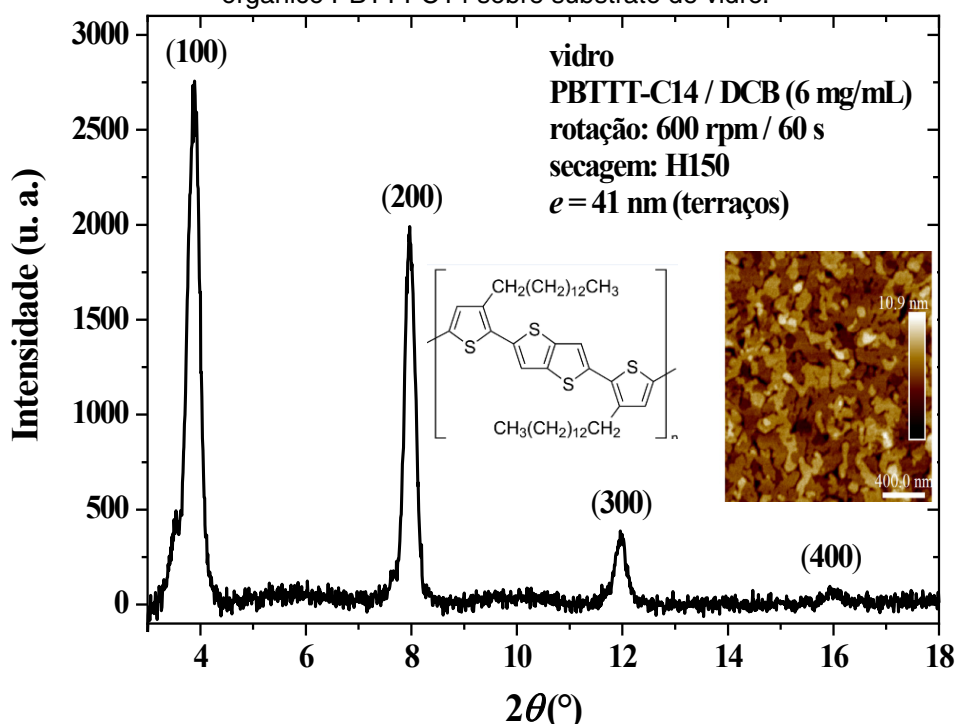
Condições	Secagem	abs.	λ_{cp}	e_{media}	Rq_{media}
		u.a.	nm	nm	nm
$T_{amb.}$	A→EA	↑	↓ (<i>blue shift</i>)	↓	↑
Estufa ($80 \text{ }^\circ\text{C}$)	H80→E80	↑	↑ (<i>red shift</i>)	↑	↓
Hotplate ($150 \text{ }^\circ\text{C}$)	H150→H150N	↑	↑ (<i>red shift</i>)	↓	↓
Estufa ($150 \text{ }^\circ\text{C}$)	H150N→E150	↑	↑ (<i>red shift</i>)	↑	↑

Tabela 2: Resumo dos valores de espessura e rugosidade obtidos nos filmes de PBTTT-C14, em relação à secagem dos filmes das soluções depositados por spin coating a 600 rpm/60 s.

Secagem	c mg/mL	T °C	e nm	R _q nm
A	6	25	33 ± 3	1,58 ± 0,14
EA	6	25	27 ± 2	2,16 ± 0,20
H80	6	80	28 ± 1	2,65 ± 0,12
E80	6	80	29 ± 3	2,02 ± 0,20
H150	6	150	30 ± 2	2,44 ± 0,03
E150	6	150	41 ± 3	3,18 ± 0,09
H150N	6	150	25 ± 5	1,90 ± 0,20
H150N	8	150	48 ± 2	1,45 ± 0,12

Por fim, foram investigados filmes finos de PBTTT-C14 por DRX, como mostrado na Figura 9. Para tal, o polímero foi dissolvido a 6 mg/mL em DCB e agitado por 24 horas à temperatura ambiente. O filme fino foi formado via spin coating sobre substrato de vidro a rotação de 600 rpm por 60s, sem filtragem e tratado à 150°C por 20 min. De acordo com a literatura [25-27], o comprimento da cadeia principal (backbone) do monômero é de ~ 1,35 nm e a separação (π -stacking distance) entre duas cadeias principais consecutivas é ~ 0,38 nm. No empilhamento das camadas, ocorre a interdigitação das cadeias laterais (side chains) dos monômeros. Este empacotamento é menor em filmes de P3HT devido, justamente, à alta densidade de cadeias laterais neste polímero [26]. No caso do monômero de PBTTT-C14, tem-se uma região interdigitada e outra sem interdigitação, a primeira se estende aproximadamente até o quarto ou quinto carbono da cadeia lateral dos monômeros da camada acima ou de abaixo.

Figura 9: Espectro DRX, intensidade vs o ângulo de incidência do feixe do semiconductor orgânico PBTTT-C14 sobre substrato de vidro.



O pico em $2\theta = 4^\circ$ presente na Figura 9 aponta para um espaçamento “d” ao longo da direção do empilhamento dos grupos alkyl (d-spacing alkyl stacking direction) no PBTTT-C14 de cerca 2,22 nm em estruturas tipo terraços. Esse parâmetro, também chamado de lamellar spacing, é a distância entre dois monômeros pertencentes a diferentes cadeias e posicionados um sobre o outro [10]. Este espaçamento pode variar em função do tratamento térmico pós-deposição por spin coating, devido ao rearranjo dessas cadeias alquílicas [28]. O resultado obtido está de acordo com a literatura [28] e aponta para um arranjo dos monômeros em uma estrutura edge-on, perpendicular ao substrato [29].

4. CONCLUSÕES

Comprovou-se que o tratamento térmico à 150 °C dos filmes finos, após a deposição por spin coating, favorece o melhor arranjo da estrutura química do PBTTT-C14, apresentando terraços na superfície. Evidência disto são o pico central de absorvância entorno dos 552 nm e a presença de um pico secundário à direita deste em 585 nm. Estas estruturas apareceram em filmes fabricados tanto dentro, quanto fora da glove box, mostrando, assim, que o ambiente não influencia a formação das mesmas. Neste caso, o parâmetro preponderante é a temperatura.

Filmes com valores de espessura entre (27 ± 2) e (48 ± 2) nm foram obtidos a partir de uma solução de 6 mg/mL, o que é desejável para aplicação tanto em OTFTs como em sensores. A rugosidade entre $(2,06 \pm 0,05)$ e $(3,18 \pm 0,09)$ nm também é compatível com dispositivos eletrônicos. Valores obtidos a partir de soluções a 2 mg/mL não apresentaram uma mudança significativa em função da frequência de rotação, porém apresentando valores baixos entre 2 e 6 nm.

Enfim, os resultados de espectroscopia FTIR, Raman e DRX são comparáveis aos apresentados na literatura e corroboram as conclusões oriundas de estudos de espectrofotometria e AFM. Nota-se que as condições de agitação e aquecimento da solução, assim como de tratamento térmico dos filmes, não degradou quimicamente o polímero. Logo, os parâmetros de processamento responsáveis por produzir terraços na superfície e um espaçamento de 2,22 nm entre cadeias devem ser empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos a partir do semicondutor PBTTT-C14.

REFERÊNCIAS

[1] Chortos, A. and Z. Bao. Skin-inspired electronic devices. *Materials Today*, v. 17, n. 7, p. 321–331, 2014.

[2] Bali, C., et al. Fully inkjet-printed flexible temperature sensors based on Carbon and PEDOT:PSS. *Materials Today: Proceedings*, v. 3, n. 3, p. 739–745, 2016.

- [3] Alberga, D., et al. Morphological and charge transport properties of amorphous and crystalline P3HT and PBTTT: insights from theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 28, p. 18742–18750, 2015.
- [4] Cortizo-Lacalle, D., et al. Bisthiadiazole-Fused Tetraazapentacenequinone: An Air-Stable Solution-Processable n-Type Organic Semiconductor. *Organic Letters*, v. 17, n. 23, p. 5902–5905, 2015.
- [5] Choi, J. Y., et al. High performance of low band gap polymer-based ambipolar transistor using single-layer graphene electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 10, p. 6002–6012, 2015.
- [6] Farinhas, J., et al. Enhanced efficiency of PTB7:PC61BM Organic Solar Cells by adding a Low Efficient Polymer Donor. *International Journal of Photoenergy*, v. 2017, n. p. 4501758, 2017.
- [7] Sim, K. M., S. Yoon and D. S. Chung. Highly ordered bimolecular crystalline blends for low-noise and high-detectivity polymeric photodiodes. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 39, p. 9197-9202, 2016.
- [8] Ghosh, R., C. M. Pochas and F. C. Spano. Polaron delocalization in conjugated polymer films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 21, p. 11394–11406, 2016.
- [9] Salleo, A. Charge transport in polymeric transistors. *Materials Today*, v. 10, n. 3, p. 38-45, 2007.
- [10] Cho, E., et al. Three-dimensional packing structure and electronic properties of biaxially oriented poly(2,5-bis(3-alkylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) films. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 14, p. 6177–6190, 2012.
- [11] Lee, M. J., et al. Anisotropy of charge transport in a uniaxially aligned and chain-extended, high-mobility, conjugated polymer semiconductor. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 5, p. 932–940, 2011.
- [12] Cavallari, M. R., et al. Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors. 2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). 2019.
- [13] Hamadani, B. H., et al. Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 24, p. 1–3, 2007.
- [14] Gaikwad, A. M., et al. Identifying orthogonal solvents for solution processed organic transistors. *Organic Electronics*, v. 30, n. –, p. 18–29, 2016.
- [15] Cavallari, M. R., et al. Enhanced sensitivity of gas sensor based on poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors for disease diagnosis and environment monitoring. *Sensors*, v. 15, n. 4, p. 9592–9609, 2015.
- [16] Salvadori, M. C., “Aula no. 4: Microscopia de força atômica, PGF 5205-6 Microscopia de Força Atômica e Tunelamento,” vol. 1, ed, 2016, pp. 1-18.
- [17] Wang, S., et al. Solvent effects and multiple aggregate states in high-mobility organic field-effect transistors based on poly(bithiophene-alt-thienothiophene). *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 16, p. 1–3, 2008.
- [18] Jung, Y., et al. The effect of interfacial roughness on the thin film morphology and charge transport of high-performance polythiophenes. *Advanced Functional Materials*, v. 18, n. 5, p. 742–750, 2008.

- [19] Zhang, Q., et al. Effects of structural order in the pristine state on the thermoelectric power-factor of doped PBTTT films. *Synthetic Metals*, v. 162, n. 9–10, p. 788–793, 2012.
- [20] Clark, J., et al. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 20, p. 1–4, 2007.
- [21] Furukawa, Y., et al. Raman spectra of carriers in ionic-liquid-gated transistors fabricated with poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene). *Vibrational Spectroscopy*, v. 85, n. , p. 29–34, 2016.
- [22] Singh, A. K., A. Pandey and P. Chakrabarti. Fabrication, modelling and characterization of green light photosensitive p-channel -Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] organic semiconductor based phototransistors. *Organic Electronics*, v. 75, n. p. 105424, 2019.
- [23] Nikhil, et al. Fast grown self-assembled polythiophene/graphene oxide nanocomposite thin films at air–liquid interface with high mobility used in polymer thin film transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, n. 37, p. 9981-9989, 2018.
- [24] DeLongchamp, D. M., et al. Controlling the orientation of terraced nanoscale “Ribbons” of a poly(thiophene) semiconductor. *ACS Nano*, v. 3, n. 4, p. 780–787, 2009.
- [25] DeLongchamp, D. M., et al. High carrier mobility polythiophene thin films: Structure determination by experiment and theory. *Advanced Materials*, v. 19, n. 6, p. 833–837, 2007.
- [26] Kline, R. J., et al. Critical role of side-chain attachment density on the order and device performance of polythiophenes. *Macromolecules*, v. 40, n. 22, p. 7960–7965, 2007.
- [27] Cochran, J. E., et al. Molecular interactions and ordering in electrically doped polymers: Blends of PBTTT and F4TCNQ. *Macromolecules*, v. 47, n. 19, p. 6836–6846, 2014.
- [28] Pandey, M., et al. Rapid formation and macroscopic self-assembly of liquid-crystalline, high-mobility, semiconducting thienothiophene. *Advanced Materials Interfaces*, v. 5, n. 6, p. 1700875, 2018.
- [29] Pandey, M., et al. Solvent driven performance in thin floating-films of PBTTT for organic field effect transistor: Role of macroscopic orientation. *Organic Electronics*, v. 43, n. p. 240-246, 2017.

SOBRE O ORGANIZADOR

SERGIO BITENCOURT ARAÚJO BARROS - Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre e Licenciado em Química pela Universidade Federal do Piauí. Foi professor do quadro efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, no período de 2009 a 2011, onde atuou no ensino técnico e superior. Atualmente é professor Adjunto da Universidade Federal do Piauí, Campus Senador Helvídio Nunes de Barros. Possui experiência em ensino e pesquisa na área de Química e Ciências, com ênfase em Físico Química Inorgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: Ensino de Química e Ciências, Síntese de polímeros e preparação de nanofilmes, Polímeros naturais, Síntese de nanopartículas e metalofalocianinas, Método Sol-Gel para elaboração/preparação de materiais carbono cerâmicos e compósitos cerâmicos microporosos, Síntese e Caracterização de novos materiais e Desenvolvimento de sensores eletroquímicos.
<http://lattes.cnpq.br/4639320486261004>

ÍNDICE REMISSIVO

A

Aço carbono 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10

Análise Fractográfica 54

Aproveitamento de resíduos de minérios 84, 85, 99

Azul de metileno 13, 14, 17, 19, 27

B

Barreira de Schottky 24

Biodegradação 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 47

C

Caracterização 1, 6, 37, 43, 53, 59, 75, 80, 83, 85, 88, 89

Caracterização mecânica 49, 53, 54

Caracterização térmica 54, 59

Casca da mamona 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10

Casca do cacau 4, 5, 6, 7, 8, 10

Cerâmicas 76, 77, 79, 80, 81, 82

Compósitos de matriz metálica de alumínio 99

Curvas de polarização 4, 9

D

Degradação enzimática 34, 36, 39, 40

E

Elétron-buraco 25

Eletrônica orgânica 62, 63, 65

F

Filme fino 66, 67, 71

G

Gestão de resíduos 32

I

Impedância 1, 4, 6, 7, 8, 10

Impressão 3D 50, 61

Inibidores de corrosão 1, 2, 3, 6, 10

M

Método dos precursores poliméricos 75, 77, 82

Modelagem por Fusão e Deposição 49, 50

O

Odontológico 78

P

Pelotização 84, 85, 86, 96

Poli (Ácido Lático) 49, 51, 52, 53, 61

Polímeros biodegradáveis 37, 43, 45

Polímeros semicondutores 62, 64

Poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT-C14) 62

Propriedades mecânicas 2, 32, 33, 39, 40, 41, 49, 56, 58, 77, 82

S

Semicondutor 15, 16, 24, 62, 64, 66, 69, 71, 72

Sinterização 21, 23, 50, 75, 77, 79, 81, 82, 83, 85, 98, 99, 100, 101, 105, 106, 107, 113, 114, 115, 116

T

Transistores 62, 65



**EDITORIA
ARTEMIS
2020**