



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LIMITE DE INCORPORAÇÃO DE LIGAS DE SELÊNIO EM
NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE ECOVIO®**

Ederson Luís Machado

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Machado, Ederson Luís

Limite de incorporação de ligas de Selênio em nanofibras eletrofiadas de Ecovio® / Ederson Luís Machado; orientador Sandro Fernando Stolf; coorientador Douglas Dragunski. -- Toledo, 2024.

59 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Membranas poliméricas. 2. Liga calcogênia. 3. Eletrofiação. 4. Ecovio®. I. Stolf, Sandro Fernando, orient. II. Dragunski, Douglas, coorient. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LIMITE DE INCORPORAÇÃO DE LIGAS DE SELÊNIO EM
NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE ECOVIO®**

Ederson Luís Machado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/Campus Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Sandro Fernando Stolf.
Co-orientador: Dr. Douglas Dragunski

Ederson Luís Machado

LIMITE DE INCORPORAÇÃO DE LIGAS DE SELÊNIO EM NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE ECOVIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química, linha de pesquisa Obtenção e Aplicação de Materias (OAMat) APROVADO pela seguinte banca examinadora

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sandro Fernando Stolf
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Profa. Dra. Mariana Couto Siqueira
Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR)

Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

"A essência de toda a vida espiritual é a emoção que existe dentro de você é a sua atitude para com os outros."

(Dallai-Lama)

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação só foi possível graças ao apoio e à contribuição de muitas pessoas e da instituição. Expresso minha sincera gratidão a todos que, de alguma forma, colaboraram para que este trabalho se concretizasse.

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder força, sabedoria e perseverança ao longo desta jornada acadêmica, iluminando meu caminho e guiando meus passos.

Sou profundamente grato à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) pela infraestrutura e pelos recursos indispensáveis à realização deste estudo. Agradeço também ao Centro de Ciências Exatas pelo suporte técnico e científico fornecido.

Meu agradecimento especial vai para o meu orientador, Prof. Dr. Sandro Fernando Stolf, cuja orientação, paciência e expertise foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa. Também gostaria de expressar minha gratidão ao co-orientador, Prof. Dr. Douglas Dragunski, pelo valioso apoio e contribuição ao longo deste trabalho.

À minha família, que sempre me incentivou e acreditou em meu potencial, deixo meu mais profundo agradecimento. Sem o apoio emocional e a motivação constantes de vocês, este sonho não teria sido possível.

Aos meus amigos Rosimeri Wagner, Rafael R. Adams, Valdinei Berti, Paulo Sérgio e Adriano C. da Silva, sou grato pela compreensão e pelo apoio incondicional ao longo de todo o percurso.

Um agradecimento especial à Diani Franco, profissional da área da saúde, por seu apoio contínuo e incentivo, fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Agradeço também à AB Agrobrazil e à I. RIEDI Grãos e Insumos pelo suporte e pela compreensão durante o desenvolvimento desta dissertação.

A todos vocês, meu sincero muito obrigado.

LIMITE DE INCORPORAÇÃO DE LIGAS DE SELÊNIO EM NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE ECOVIO®

Ederson Luís Machado

RESUMO

A investigação sobre a incorporação da liga calcogênia $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em membranas poliméricas de Ecovio® produzidas por eletrofiação visou avaliar o impacto dessa incorporação nas propriedades dos compósitos resultantes e identificar os limites desse processo. Utilizando técnicas analíticas como FTIR, DSC e TGA, foi possível analisar a influência da variação da concentração da liga e do tratamento por ultrassom nas características estruturais, térmicas e físico-químicas das membranas. A espectroscopia FTIR revelou que não houve interações químicas significativas entre o Ecovio® e a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, indicando que o ultrassom não promoveu alterações estruturais relevantes nas fibras poliméricas. A análise por DSC mostrou que a incorporação da liga teve um efeito limitado sobre as temperaturas de fusão e transição vítrea, com uma leve influência na cristalização a frio do PLA. A análise de TGA evidenciou que o tratamento alcalino e a presença da liga afetaram a estabilidade térmica das membranas, com uma redução na temperatura de degradação do PLA associada à maior reatividade das cadeias poliméricas. Esses resultados destacam que a incorporação de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ apresenta limites claros na preservação das propriedades estruturais e térmicas do polímero. O estudo oferece uma base para futuras pesquisas focadas na otimização da incorporação de semicondutores em polímeros eletrofiados, visando o desenvolvimento de compósitos com propriedades ajustáveis para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos.

Palavras-chave: membranas poliméricas; liga calcogênia; eletrofiação; Ecovio®; propriedades térmicas.

LIMIT OF INCORPORATION OF SELENIUM ALLOYS IN ELECTROSPINTEd ECOVIO® NANOFIBERS

Ederson Luís Machado

ABSTRACT

The investigation into the incorporation of In₁₀Se₉₀ chalcogenide alloy into Ecovio® polymeric membranes produced by electrospinning aimed to evaluate the impact of this incorporation on the properties of the resulting composites and identify the limits of this process. Using analytical techniques such as FTIR, DSC, and TGA, the study assessed the influence of alloy concentration variation and ultrasound treatment on the structural, thermal, and physicochemical characteristics of the membranes. FTIR spectroscopy revealed no significant chemical interactions between Ecovio® and the In₁₀Se₉₀ alloy, indicating that ultrasound did not induce relevant structural changes in the polymer fibers. DSC analysis showed that the alloy incorporation had a limited effect on the melting and glass transition temperatures, with a slight impact on PLA cold crystallization. TGA analysis demonstrated that both alkaline treatment and the presence of the alloy affected the thermal stability of the membranes, with a reduction in the degradation temperature of PLA associated with increased reactivity of the polymer chains. These results highlight that the incorporation of In₁₀Se₉₀ presents clear limits in maintaining the structural and thermal properties of the polymer. The study provides a foundation for future research focused on optimizing the incorporation of semiconductors in electrospun polymers, aiming to develop composites with adjustable properties for applications in optoelectronic and photonic devices.

Keywords: polymeric membranes; chalcogenide alloy; electrospinning; Ecovio®; thermal properties.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	20
1 – INTRODUÇÃO	15
2 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	17
2.1 – Eletrofição	17
2.1.1 - Parâmetros que Influenciam a Formação das Fibras Eletrofiadas	17
2.1.2 - Materiais Produzidos por Eletrofição para Aplicações em Eletrônica	19
2.2 - Eletrofição com Semicondutores.....	21
2.3– Semicondutores Calcogênios	23
3 – OBJETIVO	29
3.1 – Objetivos Específicos	29
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 - Preparo das membranas.....	30
4.2 - Preparo da Liga	31
4.3 - Incorporação da liga de InSe às fibras	31
4.4 - Caracterização das amostras	32
4.4.1 - DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial:.....	32
4.4.2 - TGA – Análise Termogravimétrica:.....	33
4.4.3 - FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier:.....	32
4.4.4 - EFA – Espectroscopia Fotoacústica:	33
4.4.5 - MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura:	35
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1.1 - Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier – FTIR	36
5.1.2 Calorimetria Diferencial exploratória – DSC	38
5.1.3 Análise Termogravimétrica – TGA	42
5.1.4 Espectroscopia Fotoacústica – EFA.....	44
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	46
6 – CONCLUSÃO	53
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

PBAT - Poli (1.4-Butileno Adipato Co-Tereftalato)

PLA - Ácido Polilático

BASF - Badische Anilin & Soda Fabrik

DMF - N,N-Dimetilformamida

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier ATR Refletância Total Atenuada.

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA - Análise Termogravimétrica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EFA – Espectroscopia Fotoacústica US - Ultrassom

InSe – Índio e Selênio

OPV - Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

PTB7:PC70BM - Fotocondutor Orgânico em associação com um receptor de elétrons

PSFO e LPSFO - Poli(sulfona de fluoreno)

TMD - Dicalcogênio Metal de Transição

HCF - Fibra Óptica Oca

CIGS - Células Solares em Cascata

Lista de Tabelas

Tabela 1. Bandas vibracionais	36
Tabela 2. Eventos térmicos identificados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para as amostras de Ecovio® eletrofiado com e sem TA, e Ecovio® eletrofiado com TA + In ₁₀ Se ₉₀	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de Eletrofição.....	18
Figura 2. Fibra preparada com a liga Semicondutora.....	32
Figura 3. Espectro de transmissão no infravermelho (FTIR-ATR) das membranas de Ecovio® antes e após a incorporação $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	37
Figura 4. Divisão do espectro de transmissão no infravermelho (FTIR-ATR) das membranas de Ecovio® antes e após a incorporação $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	37
Figura 5. Ecovio® eletrofiado antes e após tratamento alcalino (TA) com NaOH	39
Figura 6. Ecovio® com TA (0,4%NaOH) e incorporado com (A) 16% $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, (B) 32% $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, (C) 64% $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ e (D)100% $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	40
Figura 7. Perda de massa em função da temperatura, para o Ecovio® eletrofiado, antes e após tratamento alcalino (TA) com 0,4% de NaOH.....	42
Figura 8. Perda de massa em função da temperatura, para o Ecovio® eletrofiado, antes e após tratamento alcalino (TA) com 0,4% de NaOH e Incorporado com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	43
Figura 9. Espectro UV-Vis-NIR para (esquerda) $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, Ecovio® com e sem tratamento alcalino (TA) e (direita) Ecovio® (TA) com 16%, 32%, 64% e 100% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ incorporados ao Ecovio®.	44
Figura 10. Determinação da energia do band gap para as amostras incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas proporções de 16%, 32%, 64% e 100% da massa da amostra.	46
Figura 11. Ecovio® eletrofiado.....	47
Figura 12. Microscopia de luz Ecovio® Eletrofiado.....	47
Figura 13. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH.....	49
Figura 14. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 16% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	50
Figura 15. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 32% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	51
Figura 16. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 64% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	52
Figura 17. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 100% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$	53

LIMITE DE INCORPORAÇÃO DE LIGAS DE SELÊNIO EM NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE ECOVIO®

Ederson Luís Machado

RESUMO

A investigação sobre a incorporação da liga calcogênia $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em membranas poliméricas de Ecovio® produzidas por eletrofiação visou avaliar o impacto dessa incorporação nas propriedades dos compósitos resultantes e identificar os limites desse processo. Utilizando técnicas analíticas como FTIR, DSC e TGA, foi possível analisar a influência da variação da concentração da liga e do tratamento por ultrassom nas características estruturais, térmicas e físico-químicas das membranas. A espectroscopia FTIR revelou que não houve interações químicas significativas entre o Ecovio® e a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, indicando que o ultrassom não promoveu alterações estruturais relevantes nas fibras poliméricas. A análise por DSC mostrou que a incorporação da liga teve um efeito limitado sobre as temperaturas de fusão e transição vítrea, com uma leve influência na cristalização a frio do PLA. A análise de TGA evidenciou que o tratamento alcalino e a presença da liga afetaram a estabilidade térmica das membranas, com uma redução na temperatura de degradação do PLA associada à maior reatividade das cadeias poliméricas. Esses resultados destacam que a incorporação de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ apresenta limites claros na preservação das propriedades estruturais e térmicas do polímero. O estudo oferece uma base para futuras pesquisas focadas na otimização da incorporação de semicondutores em polímeros eletrofiados, visando o desenvolvimento de compósitos com propriedades ajustáveis para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos.

Palavras-chave: membranas poliméricas; liga calcogênia; eletrofiação; Ecovio®; propriedades térmicas.

LIMIT OF INCORPORATION OF SELENIUM ALLOYS IN ELECTROSPINTEd ECOVIO® NANOFIBERS

Ederson Luís Machado

ABSTRACT

The investigation into the incorporation of In₁₀Se₉₀ chalcogenide alloy into Ecovio® polymeric membranes produced by electrospinning aimed to evaluate the impact of this incorporation on the properties of the resulting composites and identify the limits of this process. Using analytical techniques such as FTIR, DSC, and TGA, the study assessed the influence of alloy concentration variation and ultrasound treatment on the structural, thermal, and physicochemical characteristics of the membranes. FTIR spectroscopy revealed no significant chemical interactions between Ecovio® and the In₁₀Se₉₀ alloy, indicating that ultrasound did not induce relevant structural changes in the polymer fibers. DSC analysis showed that the alloy incorporation had a limited effect on the melting and glass transition temperatures, with a slight impact on PLA cold crystallization. TGA analysis demonstrated that both alkaline treatment and the presence of the alloy affected the thermal stability of the membranes, with a reduction in the degradation temperature of PLA associated with increased reactivity of the polymer chains. These results highlight that the incorporation of In₁₀Se₉₀ presents clear limits in maintaining the structural and thermal properties of the polymer. The study provides a foundation for future research focused on optimizing the incorporation of semiconductors in electrospun polymers, aiming to develop composites with adjustable properties for applications in optoelectronic and photonic devices.

Keywords: polymeric membranes; chalcogenide alloy; electrospinning; Ecovio®; thermal properties.

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas tem se destacado como uma abordagem inovadora para a criação de materiais com propriedades físicas e químicas aprimoradas, devido à sua alta área superficial e estrutura porosa. A eletrofiação, um processo que utiliza um campo elétrico para esticar e solidificar soluções poliméricas em fibras ultrafinas, tem permitido a incorporação de diversos materiais, incluindo semicondutores, para melhorar as propriedades funcionais das nanofibras (1,2). Este avanço é particularmente relevante para a aplicação de ligas de semicondutores, como a liga de índio/selênio, em matrizes de polímeros como o Ecovio®.

A combinação de índio e selênio em ligas tem sido amplamente investigada devido às suas propriedades semicondutoras promissoras, que incluem a capacidade de absorver e converter energia de forma eficiente, além de atuar como fotocatalisadores em diversos processos (3,4). A incorporação dessas ligas em nanofibras eletrofiadas pode potencialmente melhorar a eficiência de processos fotocatalíticos e sensoriais, uma vez que as nanofibras proporcionam uma estrutura ideal para maximizar a área de superfície e a interação com os materiais semicondutores (5,6).

O Ecovio®, um bioplástico amplamente utilizado por sua biodegradabilidade e propriedades mecânicas superiores, oferece um substrato atraente para a incorporação de ligas semicondutoras devido à sua compatibilidade e facilidade de processamento (7,8). A combinação de Ecovio® com ligas de índio/selênio tem o potencial de criar nanofibras com propriedades aprimoradas para aplicações em dispositivos eletrônicos e ambientais, como sensores e fotocatalisadores, ao mesmo tempo em que contribui para a sustentabilidade dos materiais utilizados.

Estudos recentes indicam que a adição de ligas semicondutoras em nanofibras pode melhorar significativamente a eficiência dos processos de degradação de poluentes e a sensibilidade dos sensores, aproveitando as propriedades únicas dos semicondutores e a estrutura nanométrica das fibras (9,10). No entanto, a quantidade ideal de liga a ser incorporada e os efeitos dessa incorporação nas propriedades finais das nanofibras ainda são áreas de pesquisa ativa e exigem um entendimento mais profundo.

A exploração dos limites de incorporação da liga de índio/selênio em nanofibras de Ecovio® é essencial para otimizar o desempenho dos materiais e garantir que as

propriedades desejadas sejam alcançadas sem comprometer a integridade estrutural e a funcionalidade dos nanomateriais resultantes. Este estudo visa abordar esses aspectos, investigando o limite de incorporação da liga calcogênia de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em membranas poliméricas eletrofiadas. Serão analisadas a variação da concentração da liga e a temperatura durante o processo de incorporação, mediado por ultrassom, a fim de determinar o limite de massa da liga que pode ser incorporada sem comprometer as propriedades físico-químicas e a integridade estrutural das nanofibras resultantes, assim como estudar as propriedades físicas das nanofibras de Ecovio®/ $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em função da quantidade de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$.

2 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 – Eletrofiação

A eletrofiação, uma técnica para a produção de fibras ultrafinas, que teve início com a patente depositada por Formhals e Richard em 1934 e demais patentes depositadas por Formhals em anos subsequentes (11). Esta técnica, vem ganhando atenção desde o trabalho de Doshi (12) no início dos anos 90. A partir de então, pesquisadores têm explorado amplamente o potencial da eletrofiação na produção de nanofibras e na criação de materiais inovadores com propriedades únicas e diversas aplicações (13,14). Na técnica de produção de fibras por eletrofiação, uma solução polimérica é colocada em uma seringa provida de uma agulha metálica, formando um sistema de gotejamento (15). Um campo elétrico é aplicado entre a agulha e um coletor, uma placa metálica. A interação entre as forças eletrostáticas, promovidas pelo campo elétrico sobre as cargas da solução polimérica, e as tensões superficiais, propriedade da solução, faz com que o jato se estique e se estabilize, formando uma fibra contínua. A solução polimérica deve possuir uma viscosidade adequada para permitir a formação do jato. Ao aplicar o campo elétrico, a solução na ponta da agulha forma uma gota, que é distorcida em um formato cônico devido às forças eletrostáticas, conhecido como cone de Taylor. Quando a intensidade do campo elétrico atinge um valor crítico, um jato de fluido é emitido da ponta do cone. Esse jato passa por uma série de instabilidades de chicoteamento que aumentam seu comprimento e diminuem seu diâmetro, resultando em fibras com diâmetros na escala de nanômetros a micrômetros (16). No trajeto entre a ponta da seringa e o coletor, o solvente presente na solução evapora, e a fibra se deposita sobre o coletor, formando um emaranhado, uma membrana não-tecida (14,17,18).

A **Figura 1** ilustra os principais componentes do sistema de eletrofiação, incluindo a bomba infusora, a solução polimérica, a fonte de alta-tensão, o coletor e as nanofibras formadas, proporcionando um suporte visual ao processo descrito.

2.1.1 - Parâmetros que Influenciam a Formação das Fibras Eletrofiadas

A formação da fibra é influenciada por vários parâmetros, incluindo a concentração/viscosidade do polímero na solução, a tensão superficial, a condutividade elétrica da solução, a taxa de fluxo do polímero, a distância entre a agulha e o coletor, e a diferença de potencial aplicada entre a agulha e o coletor. A combinação desses fatores

determina a morfologia e as propriedades das fibras resultantes. Além destes, fatores ambientais como temperatura e umidade no ambiente do arranjo experimental também desempenham papel importante na determinação das características das fibras (19–21).

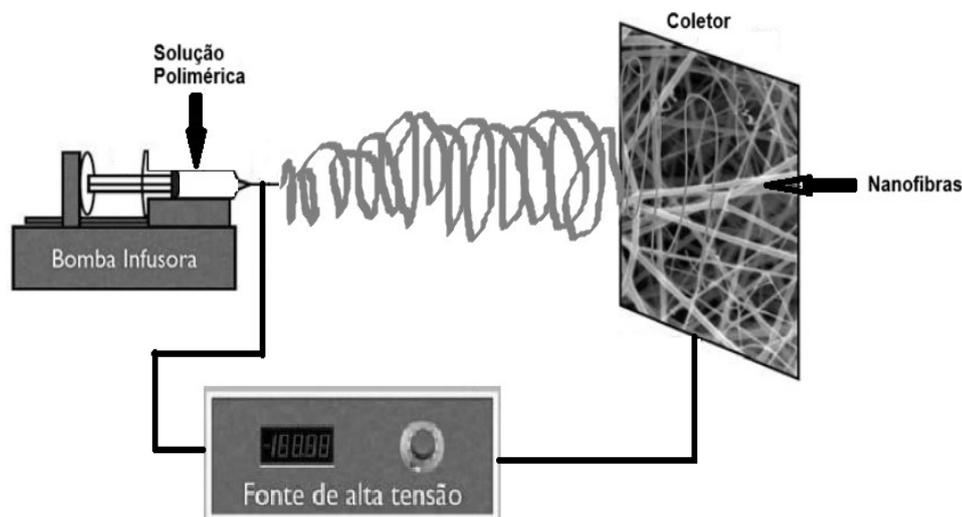


Figura 1. Esquema de Eletrofiação

Se considerarmos uma mistura simples de polímero-solvente, a viscosidade da solução polimérica está diretamente associada com a concentração do polímero nesta solução. Aumentos na concentração de polímero resultam em viscosidades maiores, conferindo à solução uma textura mais densa e resistente ao fluxo. O controle deste parâmetro permite estabilizar o processo de eletrofiação, visto que soluções mais viscosas tendem a produzir jatos mais estáveis, resultando em fibras com diâmetros mais uniformes, sem *beads*, e extensão contínua. Em contrapartida, soluções com baixa concentração de polímero apresentam menor viscosidade, o que pode levar à formação de jatos instáveis e fibras irregulares, com formação de *beads* (22,23).

A escolha do solvente precisa de atenção no que se refere à sua temperatura de ebulição, uma vez que ele precisa evaporar completamente no trajeto entre a ponta da agulha e o coletor metálico. A não evaporação do solvente causará deformações e formação de *beads* nas fibras depositadas no coletor. O solvente também será o responsável por ajustar, em conjunto com o polímero, a condutividade elétrica da solução, condição necessária para que esta seja estirada na forma de finas fibras em meio a um campo elétrico (22,23).

O controle do fluxo em que a solução é disponibilizada na ponta da agulha influencia de maneira determinante o diâmetro das fibras produzidas (24). Taxas mais altas geralmente resultam em fibras mais finas, enquanto taxas mais baixas podem resultar em fibras mais espessas. No entanto, este valor depende dos outros parâmetros: viscosidade e condutividade do polímero, diferença de potencial etc.

A tensão aplicada entre a agulha e o coletor estabelece o campo elétrico responsável pela formação do cone de Taylor e subsequente ejeção do polímero em direção ao coletor metálico. Também este parâmetro exerce influência sobre o diâmetro das fibras e sua morfologia final. A magnitude da tensão aplicada determina também a velocidade do jato de polímero e, conseqüentemente, na taxa de estiramento durante a trajetória do jato. Tensões mais elevadas tendem a resultar em jatos mais finos e rápidos, facilitando o estiramento e favorecendo a formação de fibras com diâmetros menores. Por outro lado, a aplicação de uma tensão insuficiente pode levar à formação de gotículas ou grânulos, prejudicando a uniformidade das fibras produzidas (22,25,26).

A distância entre a agulha e o coletor também é um parâmetro a ser controlado na obtenção de fibras eletrofiadas com características desejadas. Esta é distância de trajetória do jato e desempenha um papel significativo no controle do diâmetro e da morfologia das fibras resultantes. A alteração dessa distância influencia a taxa de estiramento e a evaporação do solvente durante o processo de eletrofiação. Distâncias menores tendem a resultar em uma trajetória de jato mais curta e rápida, que pode dificultar a evaporação do solvente, favorecer a formação de *beads* e fibras com diâmetros maiores. Em contraste, distâncias maiores, com um campo elétrico suficiente para manter o processo de eletrofiação, permitem um estiramento mais pronunciado do jato, podendo resultar em fibras com diâmetros menores (22,27).

Além desses parâmetros, o controle de temperatura e umidade também influencia na morfologia das fibras, uma vez que temperaturas mais elevadas diminuem a viscosidade da solução e aumenta a evaporação do solvente. Por outro lado, umidade elevada tendem a diminuir a evaporação do solvente. A umidade afeta também a rugosidade da fibra chegando a formar poros nesta fibra (26,27).

O processo de eletrofiação oferece a oportunidade de produzir fibras com uma vasta gama de diâmetros, desde a escala nanométrica até algumas dezenas de micrômetros e elevada área superficial, conferindo flexibilidade para sua aplicação em diversos contextos, como na área de biomedicina, engenharia de materiais e tecnologias de liberação controlada de fármacos. É fundamental adquirir um entendimento profundo das complexas interações entre esses parâmetros e desenvolver estratégias para ajustá-los de modo a permitir a obtenção de fibras que atendam às características específicas e necessárias para uma variedade de aplicações (21,28).

2.1.2 - Materiais Produzidos por Eletrofiação para Aplicações em Eletrônica

O desenvolvimento da técnica de eletrofiação na produção de fibras ultrafinas por meio do controle dos parâmetros relacionados na seção anterior tornou possível a

funcionalização destas fibras para aplicações no campo da eletrônica. Notadamente na área de dispositivos flexíveis, uma vez que as fibras produzidas frequentemente apresentam essa característica mecânica (29,30). Os parágrafos a seguir citam e descrevem sucintamente alguns dos muitos trabalhos recentes que evidenciam a relevância dessa técnica na fabricação de materiais promissores para uma variedade de aplicações eletrônicas.

Um avanço notável foi apresentado por Haghghat Bayan *et al.* (2021), que exploraram a eficiência aprimorada em células solares orgânicas baseadas em nanofibras eletrofiadas. A estrutura oca dessas nanofibras proporcionou interfaces eficazes para a absorção e transporte de cargas, contribuindo para a otimização dos dispositivos de conversão de energia solar (31).

A aplicação de nanofibras eletrofiadas tem se revelado eficaz ao melhorar significativamente o desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV). Mohtaram *et al.* (2020) conduziram um estudo no qual incorporaram nanofibras de ZnO intercaladas com camadas ativas de PTB7:PC70BM (um fotocondutor orgânico em associação com um receptor de elétrons). Essa configuração resultou em aumento na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos em aproximadamente 15%, comparada aos dispositivos sem as nanofibras de ZnO, conforme relatado pelos autores (18).

Ewaldz *et al.* (2023) apresentaram uma investigação aprofundada sobre a processabilidade de fibras ultrafinas termoelétricas obtidas por eletrofiação, visando a aplicação em eletrônicos vestíveis. O estudo demonstrou que as fibras produzidas não apenas exibem boas propriedades termoelétricas, como também são altamente processáveis, o que é essencial para a integração dessas fibras em dispositivos eletrônicos portáteis. A pesquisa revela que a eletrofiação pode ser utilizada para criar materiais com propriedades eletrônicas e térmicas específicas, adequadas para aplicações em eletrônicos flexíveis e vestíveis (32).

Por outro lado, Kumar Agarwal *et al.* (2022) focaram na adaptação de equipamentos para a produção de nanofibras, utilizando peças eletrônicas recicladas e técnicas de dip coating combinadas com a eletrofiação. Este estudo não apenas oferece uma abordagem sustentável para a fabricação de dispositivos, mas também contribui para a acessibilidade e a inovação tecnológica ao adaptar equipamentos existentes para novos usos. A pesquisa é relevante porque demonstra como a eletrofiação pode ser aplicada em contextos de baixo custo e alta eficiência, expandindo o potencial de uso da técnica em diferentes cenários tecnológicos (33).

Su *et al.* (2022) abordaram a preparação de nanofibras de PSFO e LPSFO através da eletrofiação, investigando suas propriedades de transporte eletrônico e magnético. O

estudo revelou que essas nanofibras possuem propriedades eletrônicas e magnéticas distintas que podem ser aproveitadas em dispositivos eletrônicos avançados. A capacidade dessas nanofibras de manipular e conduzir eletricidade e magnetismo destaca seu potencial para aplicações em sensores e dispositivos de armazenamento de dados, oferecendo novas oportunidades para o desenvolvimento de tecnologias eletrônicas mais sofisticadas (24).

Além disso, Wu *et al.* (2023) exploraram a evolução da eletrofiação através da teoria TRIZ, aplicando-a para a escrita direta de nanofibras padronizadas. A pesquisa demonstrou que a integração de técnicas inovadoras na eletrofiação pode resultar em padrões complexos e precisos, ampliando as possibilidades de personalização e funcionalidade dos materiais eletrofiados. Essa abordagem pode revolucionar a forma como os materiais são projetados e fabricados, proporcionando um controle mais refinado sobre as propriedades e a estrutura das nanofibras (34).

Yan *et al.* (2022) investigaram transistores de efeito de campo baseados em nanofibras de InHfO_x produzidas por eletrofiação e exploraram sua estabilidade em condições de umidade. Os resultados indicaram que as nanofibras oferecem uma excelente estabilidade e desempenho em ambientes úmidos, o que é crucial para a confiabilidade de dispositivos eletrônicos em condições variáveis. A pesquisa evidencia como a eletrofiação pode ser utilizada para melhorar a robustez e a funcionalidade de dispositivos eletrônicos em condições ambientais desafiadoras (35).

Em resumo, a eletrofiação tem se mostrado uma técnica altamente versátil para a produção de materiais eletrônicos com propriedades avançadas. Estudos recentes têm revelado seu potencial em uma ampla gama de aplicações, desde eletrônicos vestíveis e sustentáveis até dispositivos com propriedades magnéticas e eletrônicas especializadas. A contínua pesquisa e desenvolvimento nesta área prometem impulsionar a inovação em materiais eletrônicos, oferecendo novas oportunidades para avanços tecnológicos e aplicações práticas.

2.2 - Eletrofiação com Semicondutores

O desenvolvimento de materiais semicondutores inovadores tem estimulado a adoção de técnicas avançadas de fabricação, com o intuito de otimizar suas propriedades e expandir suas aplicações. Nesse contexto, a eletrofiação se destaca como uma técnica de grande potencial, permitindo a produção de compósitos semicondutores com alto desempenho. Estes compósitos são particularmente valiosos para a eletrônica flexível e funcional, oferecendo novas possibilidades para o avanço de tecnologias emergentes.

Rosenberger *et al.* (2020) reportam o desenvolvimento de sensores eletroquímicos utilizando fibras eletrofiadas de uma blenda polimérica de PBAT/PLA (poly (butylene adipate co-terephthalate))/(poly (lactic acid)) funcionalizada com nanotubos de carbono. Os autores mostram que houve melhora na resposta eletroquímica para eletrodos construídos por meio da técnica da eletrofiação em relação àqueles construídos somente com os nanotubos. Ainda, os eletrodos formados pelo material produzido por eletrofiação mostraram-se promissores para determinação da metronidazol (um antibiótico empregado no tratamento de infecções causadas por protozoários e bactérias anaeróbicas) na água (36).

A aplicação de membranas poliméricas eletrofiadas para a fotodegradação de poluentes tem sido amplamente estudada, com destaque para a incorporação de óxidos metálicos como TiO_2 e Fe_3O_4 . Da Silva Lima *et al.* (2023) mostraram que membranas eletrofiadas contendo esses óxidos são eficazes na degradação de corantes devido às suas propriedades fotocatalíticas. A alta área de superfície específica das nanofibras e a distribuição homogênea das nanopartículas no polímero resultam em uma fotodegradação eficiente. Esses resultados se articulam com os obtidos por Medeiros *et al.* (2023), que utilizaram uma combinação de TiO_2 e Fe_3O_4 em misturas poliméricas para a fotodegradação de poluentes. A sinergia entre TiO_2 e Fe_3O_4 maximiza a eficiência fotocatalítica, demonstrando o potencial dessas combinações em aplicações ambientais (37).

Materiais ópticos flexíveis e esticáveis, especialmente em lasers aleatórios, têm sido objeto de investigação. Gomes *et al.* (2022) exploraram a utilização de materiais poliméricos eletrofiados para criar lasers aleatórios que mantêm sua funcionalidade mesmo quando flexionados ou esticados. A integração de semicondutores nesses materiais permite a manipulação das propriedades ópticas, como emissão e dispersão da luz, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos flexíveis e portáteis. A flexibilidade desses materiais se relaciona com as propriedades dos filmes condutivos e luminescentes estudados por Qi *et al.* (2023). Esses filmes, habilitados por semicondutores fotoativos, podem conduzir eletricidade e emitir luz simultaneamente, destacando-se para aplicações em dispositivos eletrônicos avançados (38,39).

Sensores de gás baseados em nanofibras eletrofiadas têm mostrado alta sensibilidade e eficiência a baixas temperaturas de operação. Wang *et al.* (2022) relataram que nanofibras de $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, produzidas por eletrofiação de jatos duplos, são eficientes como sensores de gás, apresentando alta seletividade e resposta rápida. A estrutura porosa das nanofibras aumenta a área de superfície ativa, melhorando a interação com moléculas de gás e, conseqüentemente, a sensibilidade do sensor. Esses resultados complementam

os estudos de Zang *et al.* (2023), que desenvolveram uma matriz eletrônico baseado em arranjos de sensores de nanofibras eletrofiadas. A utilização de múltiplos tipos de nanofibras, cada uma funcionalizada com diferentes materiais semicondutores, resultou em alta seletividade e sensibilidade na detecção de compostos voláteis (40,41).

A criação de heterojunções p-n diretas em materiais fotocatalíticos tem se mostrado eficaz na remoção de contaminantes orgânicos. Xu *et al.* (2024) investigaram a combinação de nanosheets de Bi_2MoO_6 e nanofibras ocas de LaFeO_3 , resultando em alta eficiência fotocatalítica sob luz visível. A sinergia entre os componentes semicondutores melhora a separação de cargas e a atividade fotocatalítica, tornando esses materiais adequados para a degradação de poluentes. Esses achados se alinham com as conclusões de Da Silva Lima *et al.* (2023) e Medeiros *et al.* (2023), que também destacaram a eficiência dos semicondutores na fotodegradação de poluentes (37,42,43).

A eletrofiação de semicondutores tem demonstrado ser uma técnica versátil e eficaz para a criação de materiais avançados com diversas aplicações. Os estudos revisados evidenciam a eficácia da combinação de polímeros e semicondutores em melhorar propriedades fotocatalíticas, sensibilidade de sensores de gás e desempenho de dispositivos optoeletrônicos. A articulação dos resultados mostra que a sinergia entre diferentes materiais semicondutores e a estrutura porosa das nanofibras são cruciais para maximizar a eficiência e a funcionalidade desses materiais. Assim, a eletrofiação com semicondutores se apresenta como uma abordagem promissora para inovar em várias áreas da ciência e tecnologia.

2.3– Semicondutores Calcogênios

As ligas calcogênicas, compostas por selênio associado a elementos dos grupos 13 ao 16, despertam interesse devido às suas propriedades únicas e às aplicações promissoras na eletrônica. A seguir, são discutidos trabalhos que evidenciam as propriedades e as possíveis aplicações dessas ligas.

A propriedade óptica não linear marcante de algumas dessas ligas permite a geração de harmônicos de segunda e terceira ordens. Essa propriedade refere-se aos comportamentos e efeitos em materiais onde a resposta não é linearmente proporcional à intensidade da luz incidente, permitindo aplicações em comunicações, sensores, microscopia e imageamento.

Q. Hao *et al.* (2019) comprovaram o efeito óptico não linear da fase cristalina da liga de InSe e de suas ligas ternárias com Te e S. Os resultados mostram que os efeitos não lineares (geração de segundo harmônico-SHG) são superiores aos do sistema TMD (Dicalcogênio Metal de Transição), neste caso, até 2 ordens de grandeza maiores que as

intensidade de SHG atingidos pelo WS2 e superiores também às intensidades relatadas para as ligas de GaSe (44).

Z. Hao *et al.* (2022) relatam a geração de harmônicos de segunda ordem (SHG) em uma fibra óptica oca (HCF), útil para a conversão de frequências. O interior da fibra foi preenchido com uma dispersão de nanofolhas de GaSe em um adesivo óptico que permite a interação efetiva da luz com o GaSe disperso para o processo de SHG. Ainda segundo os autores, o dispositivo proposto tem potencial de ser conectado a sistemas de sensores e comunicação por fibra óptica já existentes (45).

Song *et al.* (2023) focalizou no crescimento epitaxial de flocos de seleneto de gálio em 2D e suas propriedades. Os flocos foram produzidos em substratos de SiO₂/Si por meio de deposição química de vapor assistida por plasma. O estudo revelou uma resposta óptica não linear notável no GaSe, incluindo a geração de harmônicos, mistura de ondas e absorção saturável. Além disso, o GaSe demonstrou ser um sensível fotodetector de luz visível, com uma razão sinal-ruído de 10³ e tempo de resposta de 30 ms, sugerindo seu potencial em dispositivos fotônicos avançados (26).

O *band gap* é a diferença de energia entre o nível mais alto ocupado pelos elétrons (topo da banda de valência) e o nível mais baixo desocupado (base da banda de condução). Que é o intervalo de energia proibida para os elétrons em um material. É este valor que distingue um material isolante de um condutor e de um semicondutor. O *band gap* está diretamente relacionado com as propriedades elétricas e ópticas dos materiais. Elétrons que adquirem energia suficiente para alcançar a banda de condução deixam, na banda de valência, lacunas que podem ser preenchidas por elétrons de um nível energético superior, dentro da banda de valência, liberando a diferença de energia na forma de onda eletromagnética (OEM). É assim, por exemplo que se dá a emissão de luz pelos LEDs (46–49).

As Ligas calcogênicas de selênio apresentam valores de *band gap* que podem ser ajustadas entre a região do infravermelho, para o material bulk, até a região do visível, para o sólido bidimensional, do espectro eletromagnético (EEM).

Brotons-Gisbert *et al.* (2016) realizaram um estudo focalizado na resposta fotoluminescente do seleneto de índio atômica fino (InSe) por meio da nanotexturização. Os resultados revelaram que a manipulação da estrutura da superfície via nanotexturização levou a uma notável melhoria na emissão de luz do InSe. Além disso, os pesquisadores observaram que esse processo permitiu um controle preciso do *band gap* do material, tornando-o altamente ajustável. O estudo demonstrou, assim, a capacidade da nanotexturização de aprimorar as propriedades ópticas e sintonizar o *band gap* do InSe, o que tem implicações significativas para a engenharia de materiais fotônicos (47,48).

Maeso *et al.*, (2019) introduziram uma abordagem distintiva ao explorar a influência da engenharia de tensão nas características ópticas das ligas calcogênicas de selênio (Se). Mediante uma investigação meticulosa da modulação das propriedades ópticas por meio do controle de ondulações em materiais 2D de GaSe, os pesquisadores destacaram uma estratégia singular para ajustar e governar as propriedades desses materiais. Essa abordagem singular envolveu a aplicação controlada de tensão nas estruturas, resultando em ondulações específicas nas camadas de GaSe. Isso levou a uma notável modulação das propriedades ópticas, permitindo uma afinada manipulação das características do material. Assim, ao adotar essa estratégia inovadora de engenharia de tensão e ondulações controladas, o estudo abriu novas perspectivas para ampliar as aplicações dessas ligas calcogênicas em dispositivos optoeletrônicos (50).

Arutyunyan *et al.*, (2022) se destacam por sua investigação abrangente das propriedades ópticas de nanofolhas de GaSe. Examinaram os efeitos da quantidade de tetracamadas (Se-Ga-Ga-Se) relacionados às propriedades ópticas dessas ligas. Considerando-se apenas o *band gap*, o seu valor aumenta conforme a espessura da nanofolha ou o número de tetracamadas é reduzido. Esse trabalho não apenas amplia nossa compreensão das características intrínsecas das ligas calcogênicas de selênio, mas também oferece perspectivas para o desenvolvimento personalizado de materiais fotônicos, com aplicações potenciais em Energia Solar, Medicina e Biomedicina, Tecnologia de Iluminação, e Tecnologia de Comunicação Óptica (46).

Ishikawa *et al.*, (2021) investigou as características fotovoltaicas de dispositivos de junção heteroestruturada GaSe/MoSe₂. Os pesquisadores analisaram a interface entre esses materiais bidimensionais, concentrando-se na influência do *band gap* nas propriedades fotovoltaicas. Por meio de experimentos e análises, examinaram como a heterojunção GaSe/MoSe₂ afeta a eficiência de geração de energia. Os resultados indicaram que essa junção exibe potencial para geração fotovoltaica. A discussão sobre o *band gap* destacou como essa diferença de energia influencia a absorção de fótons e a separação de cargas, fundamentais para a geração de energia elétrica. Portanto, o estudo forneceu insights sobre a relação entre a estrutura dos materiais, o *band gap* e as propriedades fotovoltaicas na junção GaSe/MoSe₂ (51).

A tecnologia de conversão da energia luminosa do Sol amplamente usada de forma comercial é baseada em silício. É uma tecnologia confiável devido ao conhecimento disponível. Apresenta baixo nível de toxicidade e excelente relação custo-benefício. Contudo, o desenvolvimento de novas tecnologias fotovoltaicas tem crescido com o que é considerado a 2ª geração de fotovoltaicos: célula solar de filme fino. O fator que está causando esse crescimento é o elevado coeficiente de absorção óptico dos materiais

empregados, os calcogênios policristalinos. Desta forma, poucos micrometros desse material são suficientes para absorver uma grande quantidade de luz solar, em oposição a tecnologia do silício que necessita de centenas de micrometros para ser efetivo. Destacam-se abaixo alguns trabalhos que se dedicam a apresentar essa nova tecnologia de conversão de luz solar em eletricidade.

No estudo de Gharibshahian *et al.* (2021), foi conduzida uma investigação detalhada para identificar parceiros ideais de células solares em cascata, visando a construção de sistemas tandem com base em CIGS. O objetivo central foi alcançar uma notável eficiência superior a 30%. As descobertas revelaram candidatos promissores para atuar como células superiores nesse sistema, otimizando a eficiência da geração de energia. Essa pesquisa representa um avanço significativo, tanto na melhoria das tecnologias de células solares em cascata quanto na busca por soluções mais eficientes e sustentáveis na geração de energia solar (52).

Hoff *et al.* (2019) realizaram uma investigação detalhada sobre células solares baseadas na liga de selênio e gálio ($\text{Ga}_x\text{Se}_{10-x}$), visando otimizar os parâmetros de desempenho desses dispositivos. Os pesquisadores identificaram que, apesar da eficiência de conversão de energia solar relativamente baixa apresentada pela liga de selênio e gálio, existem alternativas promissoras para aprimorar consideravelmente seu desempenho. Uma abordagem explorada é a incorporação de camadas intermediárias estrategicamente posicionadas entre as interfaces do dispositivo, o que pode melhorar a eficiência da absorção de luz e a separação de cargas. Além disso, a utilização de materiais absorvedores de luz adicionais foi considerada como uma maneira eficaz de aumentar a eficiência geral das células solares baseadas na liga $\text{Ga}_x\text{Se}_{10-x}$. Essas alternativas demonstram um caminho promissor para enfrentar os desafios de baixa eficiência associados a esse tipo de célula solar, oferecendo possibilidades concretas para aprimorar seu desempenho e, assim, avançar na eficiência geral da conversão de energia solar (53).

Hoff *et al.*, (2017) realizaram um estudo das propriedades morfológicas, ópticas e elétricas de filmes de GaSe, bem como sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Os resultados mostraram que o GaSe apresenta potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos (54).

Bronzoni *et al.* (2018) investigaram a deposição de filmes finos de GaSe sobre substratos flexíveis e sua aplicação em células solares. Os resultados indicam que o GaSe pode ser uma alternativa promissora para a fabricação de células solares flexíveis, devido às suas propriedades optoeletrônicas favoráveis e à possibilidade de deposição em substratos flexíveis (47).

A produção de fibras finas e nanofibras a partir de uma variedade de materiais tem despertado crescente interesse na comunidade científica devido à sua versatilidade em diversas aplicações, que abrangem desde engenharia de materiais até medicina e soluções fotovoltaicas. Materiais bidimensionais como o GaSe (seleneto de gálio) têm se destacado nesse campo devido às suas propriedades únicas. Curreli *et al.*, (2021) demonstraram a viabilidade da exfoliação em fase líquida de GaSe para a fabricação de transistores de filme fino acionados por luz, evidenciando o potencial do material em dispositivos eletrônicos avançados. Hauchecorne *et al.*, (2021) investigaram nanofitas de GaSe em substratos de silício, destacando suas capacidades como fotodetectores devido à alta sensibilidade e resposta rápida à luz. Além disso, Tan *et al.*, (2020) realizaram a síntese controlada de nanosheets de GaSe por deposição em fase de vapor, obtendo estruturas com morfologia definida que apresentaram excelentes propriedades eletrônicas e optoeletrônicas. Esses estudos demonstram as aplicações promissoras do GaSe em áreas como eletrônica, fônica e detecção, reforçando sua relevância para o desenvolvimento de novas tecnologias (55–57).

Tan *et al.* (2020) investigaram a síntese controlada de nanofolhas de seleneto de gálio (GaSe) por meio da deposição de fase vapor, influenciando diretamente suas propriedades físicas e químicas. Esta abordagem permitiu ajustar a morfologia e o tamanho das nanofolhas, proporcionando controle preciso sobre variáveis como espessura, estrutura cristalina e orientação atômica. Tais características são essenciais para a otimização da resposta óptica, condutividade elétrica e interação com outros materiais, ampliando assim seus potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos, ópticos e fônicos (57).

Curreli *et al.* (2021) exploraram o método de exfoliação líquida utilizando selênio e gálio para produzir transistores de filmes finos sensíveis à luz. Esta técnica demonstrou eficiência notável e potencial escalável na fabricação de materiais bidimensionais, incluindo o seleneto de gálio (GaSe). O estudo enfatizou a obtenção de camadas de alta qualidade, essenciais para o desempenho otimizado dos dispositivos, reforçando sua viabilidade para aplicações optoeletrônicas avançadas (55).

Hauchecorne *et al.* (2021) investigaram nanofitas de seleneto de gálio depositadas em substratos de silício, focando em aplicações para fotodetecção. Os resultados indicaram que essas nanofitas apresentam promissor desempenho como materiais fotossensíveis, sugerindo novas perspectivas para dispositivos fônicos. A integração dessas estruturas em substratos de silício não apenas aumenta a compatibilidade com tecnologias existentes, mas também oferece uma plataforma robusta para a fabricação de sensores altamente eficientes (56).

Shih *et al.* (2024) investigaram as propriedades fotoelétricas de cristais $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$, para $(0 \leq x \leq 1)$, evidenciando seu potencial em dispositivos optoeletrônicos avançados. Esses cristais são formados de camadas bidimensionais apresentam forte geração de segundo harmônico e intenso espectro de fotoluminescência na região visível do espectro eletromagnético. Shih *et al.* verificaram que a concentração de selênio na liga calcogênia está na relação inversa com o valor do *band gap* e, portanto, com a fotoresponsividade. Este resultado contribui para consolidar os semicondutores calcogênicos em aplicações tecnológicas emergentes (58).

Ao comparar os resultados desses estudos, observa-se que cada método de síntese e deposição apresenta suas vantagens específicas. A exfoliação líquida, conforme investigada por Curreli *et al.* (2021), destaca-se pela eficiência e escalabilidade na produção de transistores finos em larga escala. Por outro lado, a abordagem de Hauchecorne *et al.* (2021) com nanofitas sobre substratos de silício demonstra compatibilidade avançada com tecnologias de detecção óptica. Por fim, a deposição de fase vapor, como explorada por Tan *et al.* (2020), permite um controle excepcional sobre as propriedades das nanofolhas, sendo fundamental para aplicações que exigem alta precisão e desempenho. Essas abordagens coletivamente ilustram o vasto potencial dos semicondutores calcogênicos em uma ampla gama de aplicações tecnológicas (55,56).

No que se refere as ligas calcogênicas os estudos do grupo de Prof. Kleber D. Machado da Universidade Federal do Paraná são desenvolvidos no intuito de estabelecer os parâmetros para a produção destas ligas por meio de moagem mecânica dos elementos da liga. Uma vez produzida, a liga passa por caracterizações estruturais, térmicas e ópticas(36,59–61), e posteriormente estudos de potencial de aplicação na forma de um dispositivo (53,54,62). O trabalho aqui apresentado não pretende caracterizar a liga já produzida, mas adicionar essa liga em um substrato produzido por um polímero eletrofiado e estudar as propriedades desta membrana com a liga incorporada.

3 – OBJETIVO

Investigar o impacto da incorporação de ligas de selênio, especificamente a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, em diferentes concentrações nas propriedades morfológicas, térmicas e ópticas de nanofibras eletrofiadas de Ecovio®, visando identificar os limites e as possíveis aplicações dos compósitos resultantes.

3.1 – Objetivos Específicos

- Estudar a morfologia e a eficácia da incorporação de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas nanofibras de Ecovio®.
- Analisar as propriedades estruturais e térmicas das membranas eletrofiadas.
- Investigar as propriedades ópticas e a estabilidade das membranas.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Preparo das membranas

As fibras poliméricas foram sintetizadas a partir de uma solução precursora contendo 16% (m/v) de Ecovio®, uma blenda polimérica biodegradável formada pelos co-polímeros PLA (Poly(Lactic Acid)) e PBAT (Poly(Butylene Adipate Terephthalate)). Para preparar a solução, o Ecovio® foi dissolvido em uma mistura de clorofórmio (PA, 99,9% de pureza, marca NEON) e dimetilformamida (DMF) (PA, 99,9% de pureza, marca Merck) na proporção de 75:25 (v/v). Essa proporção foi escolhida por combinar as propriedades desejadas de solubilidade e viscosidade dos solventes, resultando em uma solução homogênea e adequada para o processo de eletrofiação (63,64).

A mistura foi submetida a agitação magnética contínua por 24 horas para garantir a dissolução completa e uniforme do polímero. Após a agitação, foram pipetados 5,0 mL da solução utilizando uma seringa de 10 mL (com diâmetro interno de 12 mm) e transferidos para o sistema de eletrofiação (63,64).

A eletrofiação foi realizada com uma vazão constante de 0,5 mL/h e uma diferença de potencial de 16 kV aplicada entre a agulha e o coletor estático, posicionado a 16 cm de distância. A temperatura foi mantida em aproximadamente 20°C, com umidade relativa entre 45% e 60%, para assegurar a uniformidade das fibras.

Após a síntese, as fibras foram tratadas superficialmente para ativar suas superfícies antes da incorporação de uma liga semicondutora à base de selênio. O tratamento com solução de NaOH a 0,4%, preparada com água Milli-Q, visa aumentar a reatividade e a adesão da superfície das fibras, facilitando a incorporação de materiais semicondutores. A imersão em NaOH foi realizada por 1 hora, seguida pela lavagem com água Milli-Q para remover resíduos de hidróxido de sódio (63,64).

Em seguida, as fibras foram secas ao ar livre em condições controladas (23°C e umidade relativa de 60%) por 1 hora. A secagem é crucial para garantir que as fibras estejam em condições ideais para o próximo estágio, evitando problemas relacionados à umidade que poderiam comprometer a aplicação de ligas semicondutoras e, conseqüentemente, a qualidade e o desempenho dos produtos finais.

Uma parte das amostras preparadas de acordo com os procedimentos descritos acima foi reservada como amostras de controle sem tratamento alcalino e sem a

incorporação de semicondutor. As demais amostras foram destinadas para os procedimentos de incorporação da liga semicondutora à base de selênio.

4.2 - Preparo da Liga

A liga semicondutora de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ foi preparada por moagem mecânica no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, sob a supervisão do Prof. Dr. Kleber D. Machado. Este método envolve a preparação de porções estequiométricas precisamente calculadas de índio e selênio, que são combinadas em um vaso de aço contendo esferas de aço. Para evitar a oxidação, o ambiente é controlado por uma atmosfera de argônio.

A mistura é então colocada em um moinho de bolas que agita o conteúdo do vaso em intervalos programados, promovendo a colisão entre as esferas de aço e os elementos índio e selênio. São por meio destas colisões que ocorre a formação da liga desejada. Este método não apenas assegura a eficiência na produção da liga, mas também controla a estrutura e as propriedades do material.

4.3 - Incorporação da liga de InSe às fibras

Inicialmente, foram medidas a massa dos retângulos das fibras e a massa da liga de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ correspondente a 16%, 32%, 64% e 100% da massa das fibras. Adicionaram-se a um béquer 3 mL de álcool isopropílico e, em seguida, a liga. As fibras foram então imersas nesta dispersão e o conjunto foi submetido ao ultrassom (Marca: Cristófoli, Modelo: Cuba de Ultrassom Cristófoli) por 10 minutos. Após esse período, as fibras foram retiradas da dispersão e deixadas secar em um ambiente laboratorial com temperatura de 23°C e umidade relativa de 60% por 1 hora.

As amostras foram confeccionadas conforme listadas abaixo:

- Fibra Pura sem tratamento.
- Fibras submetidas ao tratamento alcalino com NaOH a 0,4%.
- Fibras submetidas ao tratamento alcalino (NaOH a 0,4%) e Incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ a 16% por meio de ultrassom por 10 minutos.
- Fibras submetidas ao tratamento alcalino (NaOH a 0,4%) e incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ a 32% por meio de ultrassom por 10 minutos.
- Fibras submetidas ao tratamento alcalino (NaOH a 0,4%) e incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ a 64% por meio de ultrassom por 10 minutos.
- Fibras submetidas ao tratamento alcalino (NaOH a 0,4%) e incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ a 100% por meio de ultrassom por 10 minutos.

Cada uma dessas etapas foi controlada para assegurar a uniformidade e na preparação das amostras. O tratamento alcalino com NaOH a 0,4% e a exposição ao ultrassom foram aplicados consistentemente para garantir uma boa interação entre as fibras e a liga de In₁₀Se₉₀. Após a secagem, as amostras foram armazenadas para posterior análise.

Durante o experimento, conforme mostrado na Figura 1, observou-se que, após o banho de ultrassom de 10 minutos, a liga semicondutora de In₁₀Se₉₀ se depositou no fundo do béquer. Esta observação indicou que a liga não se incorporou ao polímero de Ecovio® eletrofiado em nenhuma das proporções, mesmo após o tratamento prévio com solução de NaOH a 0,4%. A deposição visível da liga no fundo do recipiente sugere que, apesar do banho de ultrassom, a dispersão e a adesão da liga ao polímero foram inadequadas. Essa constatação ressalta a necessidade de ajustes no processo para melhorar a integração da liga semicondutora nas fibras poliméricas.



Figura 2. Fibra preparada com a liga Semicondutora

4.4 - Caracterização das amostras

As amostras foram submetidas as seguintes análises de caracterização:

4.4.1 - FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier:

As eventuais alterações químicas (estrutura e composição) ocorridas nas amostras devido a incorporação da liga semicondutora serão avaliadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), neste trabalho empregando método de Reflectância Total Atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflectance*).

As amostras foram analisadas em um Espectrômetro Perkin-Elmer Frontier, utilizando o módulo ATR, na região de 650 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ em um total de 15 acumulações.

4.4.2 - DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial:

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) será utilizada para avaliar alterações físicas ou químicas mediadas pela transferência de energia térmica aos materiais. Será empregada para monitorar os eventos térmicos e eventuais alterações surgidas nas amostras estudadas neste trabalho.

As análises apresentadas neste trabalho foram realizadas em equipamento Shimadzu DSC 60, com amostra acondicionada em cadinho de alumínio fechado, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min. As análises foram efetuadas na faixa de temperatura de 30 a 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.4.3 - TGA – Análise Termogravimétrica:

A Análise Termogravimétrica (TGA) é técnica, que mede a variação da massa de uma amostra em função da temperatura., revelando mudanças termoquímicas importantes. A TGA permite determinar a faixa de temperatura em que a composição química da amostra permanece constante, a temperatura de inicial e final de decomposição da amostra e, portanto, permite estabelecer a faixa de temperatura em que o material é estável termodinamicamente.

A análise foi realizada em um equipamento Perkin Elmer STA 600. Aproximadamente 6 mg de cada amostra foi acondicionada em cadinho de platina e submetidas a aquecimento na faixa de temperaturas de 30°C até 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram efetuadas sob atmosfera de nitrogênio numa vazão de 50 mL/min.

As análises descritas acima foram realizadas nos equipamentos da Central Analítica do Campus de Toledo - Unioeste.

4.4.4 - EFA – Espectroscopia Fotoacústica:

A Espectroscopia Fotoacústica (EFA), utilizada neste trabalho, é uma técnica que permite o registro do espectro de absorção óptica de amostras na faixa do visível ao infravermelho próximo, sem a necessidade de preparação prévia das amostras. O princípio fundamental dessa técnica é a conversão de energia luminosa, absorvida pela amostra, em energia sonora, que se manifesta por variações de pressão que são então detectadas por um microfone. Dessa forma, é possível observar a interação da luz com a amostra, oferecendo um método eficiente e não invasivo para medir a absorção de diferentes materiais.

Neste estudo, a EFA foi aplicada com o objetivo de determinar a energia da banda proibida (band gap) das amostras que foram incorporadas com a liga semicondutora. Esse método foi escolhido pela sua capacidade de fornecer uma análise detalhada das propriedades ópticas dos materiais sem a necessidade de preparações complicadas, o que torna o processo mais simples e eficiente. As medições foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Paraná (UFPR), sob a supervisão do Prof. Dr. Kleber Daum Machado.

O equipamento utilizado para realizar as medições foi montado sobre uma mesa óptica, que dispõe de componentes essenciais para a realização da espectroscopia fotoacústica. A fonte de luz empregada é um arco de xenônio de alta pressão, da marca Oriel 6269, que gera luz em uma ampla faixa espectral, abrangendo desde o ultravioleta até o visível. Essa luz é direcionada para a amostra por meio de um modulador de luz, modelo Thorlabs MC 2000, que controla a intensidade da radiação que incide sobre o material. Para garantir que as medições sejam feitas em comprimentos de onda específicos, foi utilizado um monocromador Oriel CornerStone 130, que permite selecionar as faixas de luz mais adequadas para cada análise. Filtros adicionais são aplicados para eliminar harmônicos de ordem superior, evitando distorções nos resultados.

A célula fotoacústica, usinada em aço inoxidável, é responsável por detectar a variação de pressão gerada pela absorção da luz pela amostra. Esse sinal de variação de pressão é captado por um microfone Bruel & Kjaer 4950, que converte as ondas acústicas em sinais elétricos. Esses sinais são então amplificados e processados por um amplificador lock-in Stanford Research System SR 830, que garante a precisão e sensibilidade da medição, minimizando o ruído e maximizando a resposta do sistema. O controle do modulador de luz e a aquisição dos dados são realizados por um computador, que executa um software desenvolvido em ambiente LabView, permitindo a visualização em tempo real e o processamento dos espectros obtidos.

Os espectros de absorção óptica foram obtidos na faixa de comprimentos de onda de 300 a 1995 nm, com intervalos de 5 nm. Essa faixa foi escolhida para abranger tanto a região do ultravioleta quanto do infravermelho próximo, possibilitando uma análise completa do comportamento óptico das amostras em diferentes comprimentos de onda. A técnica de EFA, portanto, se mostrou eficaz para a determinação do band gap das amostras, uma propriedade crucial para os semicondutores, pois indica a quantidade de energia necessária para promover a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Para a determinação do *band gap*, foi adotado o método de McLean, que utiliza a equação:

$$\alpha h \nu = A (h \nu - E_g)^{\frac{1}{m}}, \quad (1)$$

onde α representa o coeficiente de absorção da amostra, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação incidente e A é uma constante. O expoente m depende do tipo de transição entre as bandas de valência e condução do semicondutor. Para transições diretas permitidas, $m=2$; para transições diretas proibidas, $m=2/3$; para transições indiretas permitidas, $m=1/2$; e para transições indiretas proibidas, $m=1/3$. Essa equação permite calcular a energia da banda proibida (*band gap*) a partir da absorção óptica observada, sendo fundamental para a caracterização das propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores.(65)

4.4.5 - MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura:

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a observação da morfologia das fibras produzidas por eletrofiação incluindo a presença das partículas da liga semicondutora aderida às paredes das fibras.

As microscopias foram produzidas em equipamento Tescan Vega3 na Pontifícia Universidade Católica em Curitiba.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.1 - Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier – FTIR

Na **Tabela 1**, são apresentadas as bandas identificadas nos espectros de transmitância na região do infravermelho do espectro eletromagnético, obtidos pela técnica FTIR-ATR.(66–68)

Na **Figura 3**, são exibidos os espectros de transmitância na região do infravermelho do espectro eletromagnético, obtidos pela técnica FTIR das amostras. Para uma melhor visualização das bandas identificadas, o espectro foi dividido em quatro regiões.

Tabela 1. Bandas vibracionais

Região (cm ⁻¹)	Bandas vibracionais	Ecovio®	Referências
728	Estiramento -CH ₂	PBAT	(67)
726 e 1080	Deformação aromática =C-H	PLA e PBAT	(66)
1104, 1120 e 1165	Estiramento -CO	PBAT	(67)
1087, 1129, 1180 e 1268	Estiramento -CO	PLA	(67)
1084 e 1265	Estiramento C-O-C e C-O	PLA e PBAT	(66)
1100 e 1275	Estiramento simétrico C-O		(66)
871 e 1453	São atribuídas ao -CH- e -CH ₃	PBAT	
1395 e 1410	Flexão de -CH ₂ - trans no plano	PLA	(68)
1456, 1505, e 1580	Alongamento característico do grupo fenileno	PBAT	(68)
1710	Estiramento C-O	PBAT	(68)
1720	Estiramento C = O	PBAT	(67)
1730 e 1754	Deformação axial de C = O	PLA e PBAT	(67)
2800 a 3000	Estiramento simétrico dos grupos axiais de CH em hidrocarbonetos saturados	PLA e PBAT	(66)
3000 a 4000	Estiramento O-H ou C-H	PLA e PBAT	(67)

Espectros de transmissão no IR de membranas de Ecovio® produzidas por eletrofiação e incorporadas com a liga semicondutora de In₁₀Se₉₀ estão apresentados na **Figura 3**. As bandas apresentadas na **Figura 3**, são aquelas características do polímero Ecovio®.

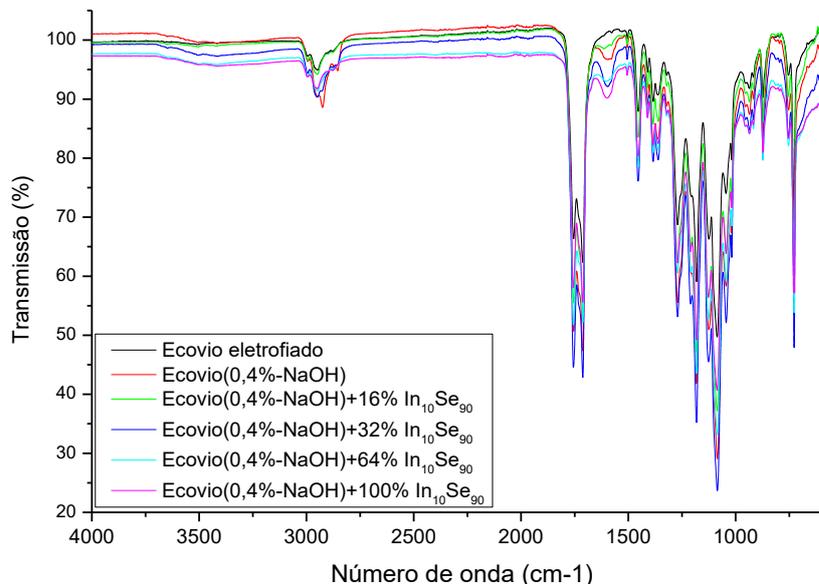


Figura 3. Espectro de transmissão no infravermelho (FTIR-ATR) das membranas de Ecovio® antes e após a incorporação In₁₀Se₉₀

O espectro apresentado na **Figura 3**, foi dividido em regiões para melhor observação e estão apresentados na sequência.

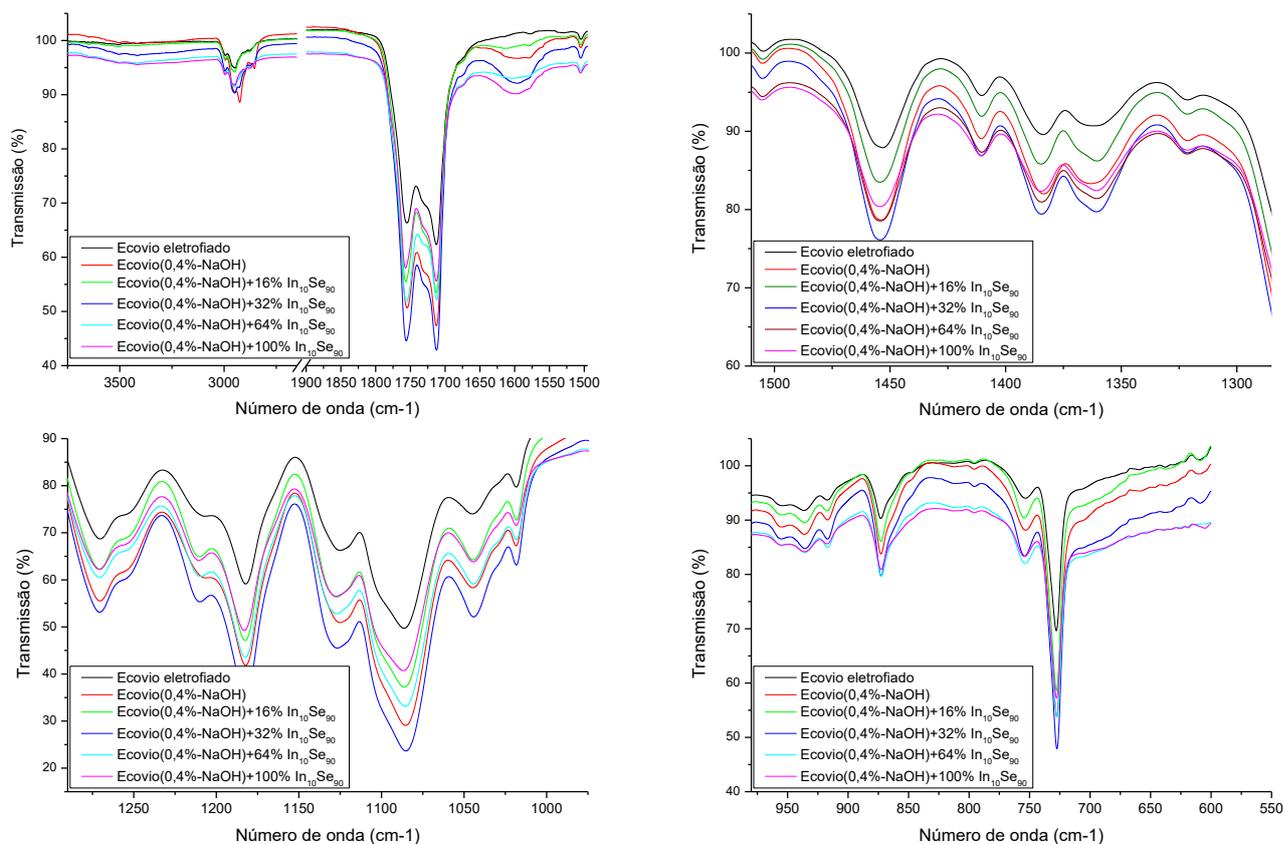


Figura 4. Divisão do espectro de transmissão no infravermelho (FTIR-ATR) das membranas de Ecovio® antes e após a incorporação In₁₀Se₉₀

A **Figura 4** mostra os espectros de FTIR das membranas de Ecovio® submetidas ao tratamento com NaOH e incorporadas com a liga In₁₀Se₉₀ mediada por ultrassom. A análise detalhada desses espectros revela que, apesar de algumas pequenas variações

observadas, como o leve deslocamento de bandas e o surgimento de um "ombro" sutil, as mudanças estão abaixo do limite de resolução do equipamento, não sendo significativas para indicar uma alteração estrutural profunda no polímero.

Notou-se uma leve presença de bandas características dos movimentos de estiramento de O-H e C-H, o que pode ser explicado pela presença de resíduos de álcool isopropílico ou de NaOH que não foram completamente removidos. No entanto, acredita-se que essas alterações não sejam devidas a modificações químicas nas fibras, mas sim a remanescentes desses reagentes, que foram lavados parcialmente durante o processo de ultrassom.

Além disso, os espectros FTIR das amostras analisadas mostraram as bandas de absorção características tanto do PLA quanto do PBAT, componentes do Ecovio®, incluindo a banda de carbonila (C=O) em torno de 1750 cm^{-1} , que permaneceu inalterada após a incorporação da liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. Essa estabilidade indica que não houve alterações significativas nas ligações químicas principais dos polímeros.

Entretanto, foi observada uma ligeira intensificação nas bandas em 1450 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} , associadas às vibrações de deformação axial do grupo CH_3 , sugerindo possíveis interações físicas entre o semicondutor e as cadeias poliméricas. Essas interações podem ser atribuídas à adsorção das partículas do $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas superfícies poliméricas, especialmente favorecidas pelo aumento da rugosidade provocado pelo tratamento alcalino.

Portanto, os resultados de FTIR, apresentados na **Figura 4**, indicam que, embora a incorporação do $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ não tenha promovido reações químicas significativas, houve interações físicas sutis que podem impactar as propriedades térmicas e mecânicas do material, especialmente em aplicações semicondutoras e optoeletrônicas, como sugerido pelas análises complementares de dados térmicos e fotoacústicos.

5.1.2 Calorimetria Diferencial exploratória – DSC

Os eventos térmicos identificados por Calorimetria Diferencial de Varredura nas amostras de Ecovio® eletrofiado e Ecovio® eletrofiado com tratamento alcalino – TA (0,4% NaOH) – estão apresentados na **Figuras 5**. Nestes termogramas se destacam as temperaturas de fusão dos constituintes da blenda polimérica (PLA e PBAT), a temperatura de cristalização a frio do PLA e a temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA.

Os termogramas para as amostras de Ecovio® com e sem TA e incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ estão apresentados na **Figura 6**. Nesta figura, foram identificados os mesmos eventos já destacados na **Figura 5**. Entretanto há uma dificuldade maior na identificação dos eventos que ocorrem na região entre 30 e 80°C . Os eventos identificados estão

resumidos na **Tabela 2**, que inclui também o valor da entalpia de fusão em $\sim 150^\circ\text{C}$ atribuída à fusão do componente PLA, da blenda Ecovio®.

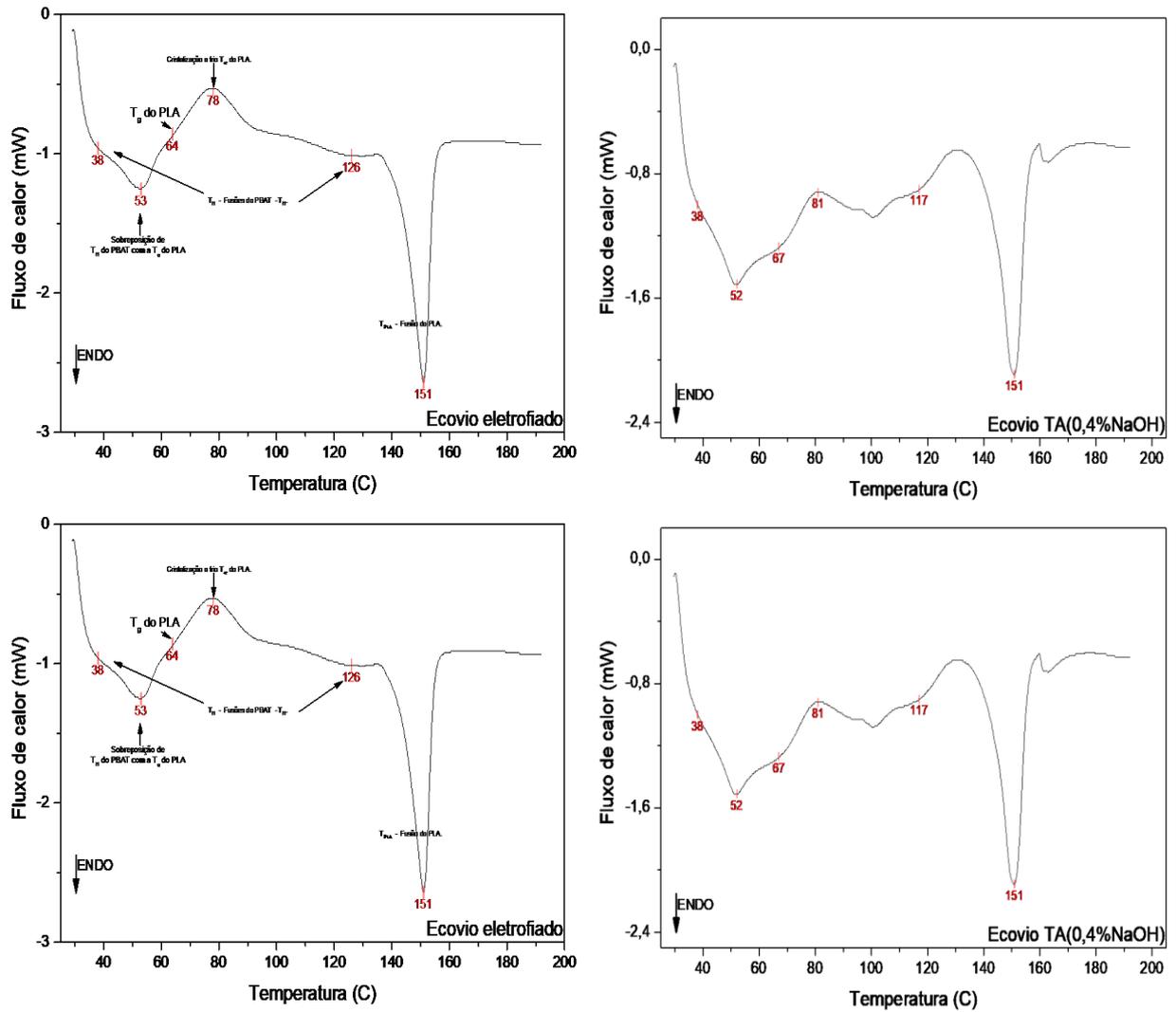


Figura 5. Ecovio® eletrofiado antes e após tratamento alcalino (TA) com NaOH

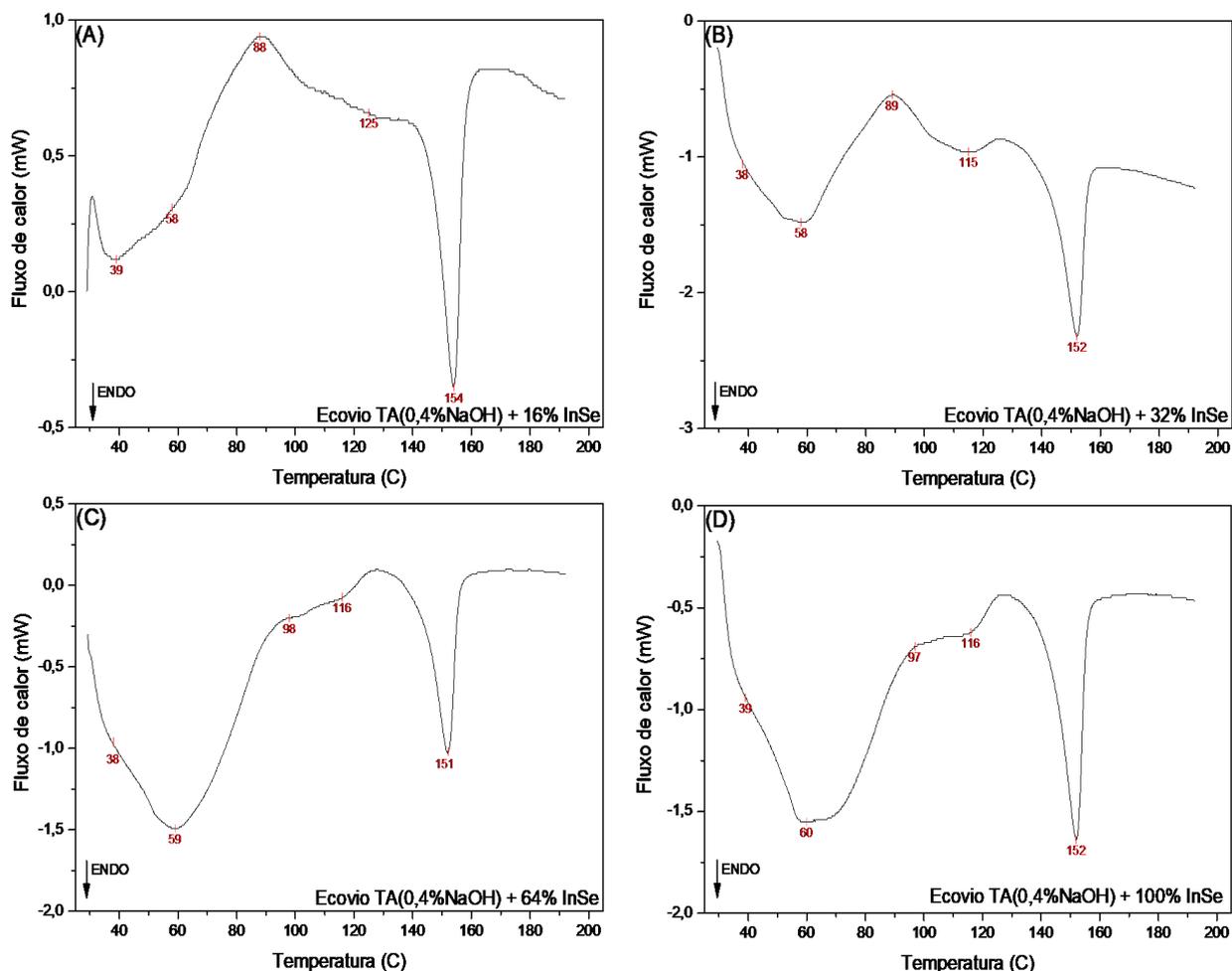


Figura 6. Ecovio® com TA (0,4%NaOH) e incorporado com (A) 16% In₁₀Se₉₀, (B) 32% In₁₀Se₉₀, (C) 64% In₁₀Se₉₀ e (D) 100% In₁₀Se₉₀.

Tabela 2. Eventos térmicos identificados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para as amostras de Ecovio® eletrofiado com e sem TA, e Ecovio® eletrofiado com TA + In₁₀Se₉₀.

Amostra	T _{g,PLA} (°C)	T _{ff,PLA} (°C)	T _{f1,PBAT} (°C)	T _{f2,PBAT} (°C)	T _{f,PLA} (°C)	h _{f,PLA} (J/g)
Ecovio®	~52	78	~36	~125	151	-12.2
Ecovio® AT*	~52	81	~36	~115	151	-13.4
Ecovio® AT+16% In ₁₀ Se ₉₀	~60	88	~38	-	153	-8.0
Ecovio® AT+32% In ₁₀ Se ₉₀	~60	88	~38	~115	152	-10.9
Ecovio® AT+64% In ₁₀ Se ₉₀	~60	-	~38	~115	152	-9.8
Ecovio® AT+100% In ₁₀ Se ₉₀	~60	-	~38	~115	152	-10.4

* TA: tratamento alcalino com 0,4% NaOH.

Nos termogramas apresentados nas **Figuras 5 e 6**, foram observados picos endotérmicos característicos relacionados às transições térmicas dos componentes

principais do compósito Ecovio® com a adição da liga semicondutora $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. Esses dados térmicos permitem compreender melhor o impacto da liga e do tratamento alcalino com NaOH sobre o comportamento térmico dos materiais.

Na **Figura 5**, observa-se um pico endotérmico em torno de 40 °C, que corresponde à fusão do componente alifático (PBA) do PBAT. A incorporação da $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ não causou alterações significativas nessa transição, indicando que a interação entre a liga e o PBA é limitada.

Na **Figura 6**, um segundo pico endotérmico aparece em torno de 120 °C, associado à fusão do componente aromático (PBT) do PBAT. A presença da $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ causou um deslocamento dessa temperatura de fusão para valores mais baixos, sugerindo que a liga semicondutora pode facilitar a fusão do PBT. No entanto, essa alteração foi sutil e ainda carece de uma explicação mais detalhada, como observada em estudos similares que demonstraram o efeito de semicondutores na fusão de componentes aromáticos em blends de PBAT/PLA (69–77).

Para o PLA, que também faz parte da matriz de Ecovio®, o pico endotérmico em torno de 150 °C indicou a temperatura de fusão desse componente. A adição da $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ não teve efeito significativo sobre essa propriedade térmica do PLA, corroborando com estudos anteriores que não encontraram grande influência de semicondutores sobre a fusão do PLA em blends com PBAT (70,72,73,75).

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA, observada em torno de 60 °C nas amostras com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, apresentou um comportamento distinto em comparação às amostras sem a liga, onde essa transição ocorria a temperaturas ligeiramente mais baixas. Isso pode ser atribuído à sobreposição entre a T_g do PLA e a fusão inicial do PBAT, dificultando a separação desses eventos térmicos (69–71,73,75).

Um pico endotérmico também foi identificado próximo a 80 °C, referente à cristalização a frio do PLA. Esse pico foi deslocado para temperaturas mais altas nas amostras contendo $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, o que sugere que a presença da liga semicondutora dificultou o rearranjo das cadeias do PLA, possivelmente em razão da interação física entre as partículas da liga e as cadeias poliméricas.

A análise térmica revelou que, embora a $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ não tenha impactado significativamente a fusão do componente alifático do PBAT, houve alterações sutis no comportamento térmico do PBT e na cristalização a frio do PLA. Essas interações entre a liga semicondutora e os componentes do Ecovio® impactam principalmente as transições térmicas do PLA, o que pode ter implicações nas propriedades mecânicas e térmicas do material, especialmente em aplicações que envolvam dispositivos semicondutores.

5.1.3 Análise Termogravimétrica – TGA

Na análise termogravimétrica, os gráficos mostram a porcentagem de perda de massa em função da temperatura. Para uma visualização mais clara dos pontos de degradação dos compostos, foi calculada a derivada de cada curva, DTG. O Ecovio® é uma blenda polimérica, composta pelos polímeros PLA e PBAT, apresenta dois pontos de degradação distintos: aproximadamente 355°C, associado à degradação do PLA, e cerca de 375°C, correspondente à degradação do PBAT. Os resultados da análise termogravimétrica das amostras estão apresentados nas **Figuras 7 e 8**.(77)

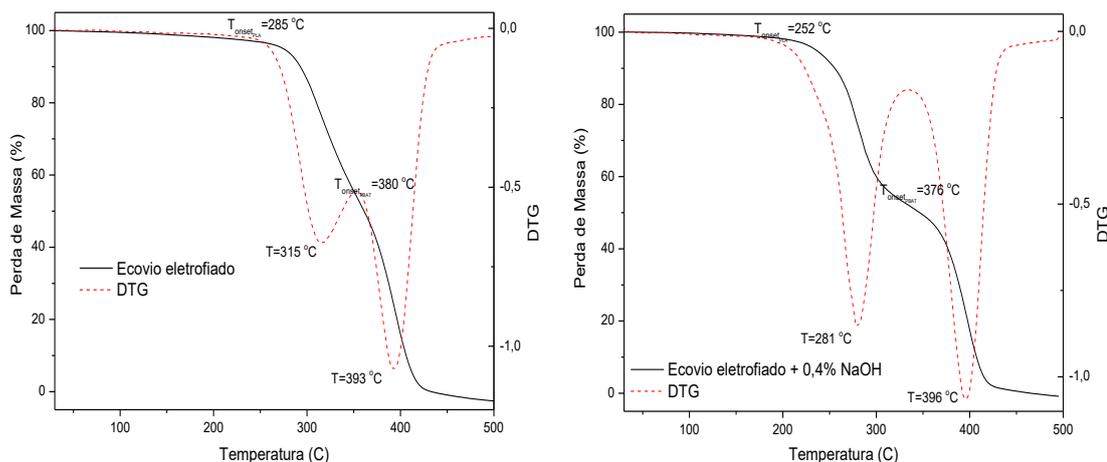


Figura 7. Perda de massa em função da temperatura, para o Ecovio® eletrofiado, antes e após tratamento alcalino (TA) com 0,4% de NaOH

Observando as **Figuras 7 e 8**, os dados termogravimétricos revelam importantes informações sobre o efeito do tratamento alcalino e a incorporação de um aditivo, em diferentes proporções, no Ecovio®. O tratamento alcalino com NaOH resulta em uma redução significativa na estabilidade térmica do Ecovio®, como indicado nas alterações das temperaturas de degradação tanto do PLA quanto do PBAT. A diminuição da temperatura de degradação do PLA é particularmente notável. De acordo com Schneider *et al.* (2020), o tratamento alcalino cliva os ésteres presentes no polímero, formando grupos -OH e -COOH. Essa modificação aumenta a rugosidade da superfície e a molhabilidade, criando um ambiente mais reativo para a adsorção de partículas, como as da liga semicondutora In₁₀Se₉₀. Como consequência, o PLA se torna mais susceptível à degradação térmica, explicando a diminuição significativa em sua temperatura de degradação (77). Esse efeito é evidenciado nos termogramas das Figuras 7 e 8, onde se observa que a estabilidade térmica do PLA diminui consideravelmente após o tratamento alcalino.

Nas **Figuras 7 e 8**, também se observa que a incorporação do aditivo In₁₀Se₉₀ ao Ecovio® por meio de ultrassom resulta em uma diminuição adicional da estabilidade térmica do polímero. Esse comportamento, aparentemente exacerbado pela aplicação do

ultrassom, pode ser explicado pela fragilização do Ecovio® devido aos choques mecânicos causados pela vibração ultrassônica entre as partículas da liga e a matriz polimérica. Esses choques promovem a clivagem das cadeias poliméricas, o que contribui para uma menor estabilidade térmica do polímero (78). A diminuição da estabilidade térmica observada nas amostras que incorporam a liga semicondutora pode ser atribuída à criação de uma superfície mais reativa, que favorece a degradação térmica. No entanto, uma exceção ocorre na amostra onde a proporção de massa da liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ para o Ecovio® é igual a 1. Nessa amostra, o efeito de fragilização do polímero parece ser contrabalançado, resultando em uma estabilidade térmica relativamente preservada.

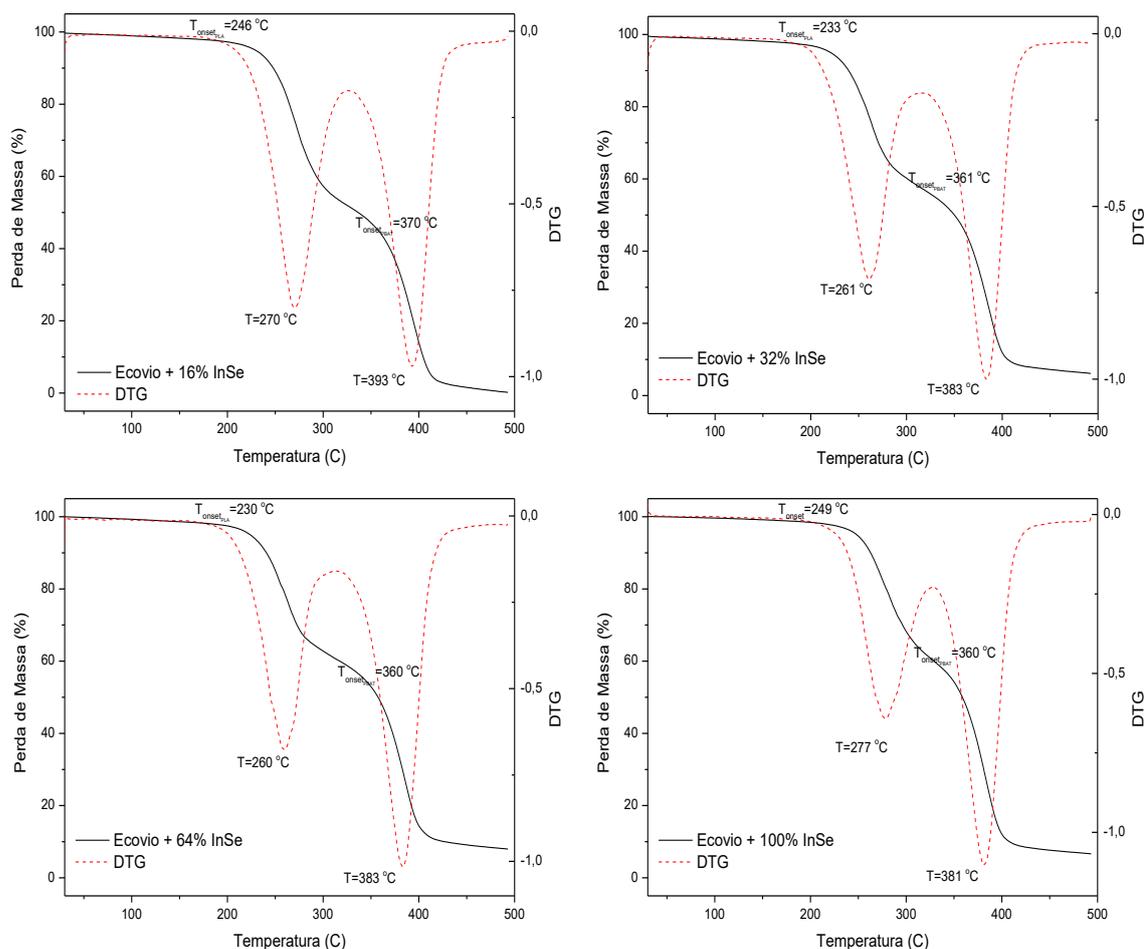


Figura 8. Perda de massa em função da temperatura, para o Ecovio® eletrofiado, antes e após tratamento alcalino (TA) com 0,4% de NaOH e Incorporado com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$

A análise sugere que o tratamento alcalino e o ultrassom podem interagir de maneira complexa, afetando a estabilidade térmica do Ecovio® de forma dependente da concentração de liga e do método de incorporação. É interessante observar que, conforme a quantidade de liga aumenta, a degradação térmica do PLA também se intensifica, possivelmente devido à maior presença de grupos reativos que facilitam o processo de degradação. No entanto, como apontado por Xiang *et al.* (2020), a interação entre o aditivo

e o polímero, em particular nas amostras com maior concentração de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, parece ter um papel importante na modulação das propriedades térmicas do compósito.

Os resultados apresentados indicam que tanto o tratamento alcalino quanto o ultrassom têm impacto direto sobre a estabilidade térmica do Ecovio®, com a interação da liga semicondutora $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ evidenciando alterações significativas na degradação térmica do PLA. Essas mudanças sugerem que a incorporação de semicondutores em matrizes poliméricas pode ser otimizada com base nas condições de preparação e nas proporções de materiais, o que deve ser considerado em futuros trabalhos sobre materiais compósitos.

5.1.4 Espectroscopia Fotoacústica – EFA

A técnica foi utilizada para determinar a energia da banda proibida do polímero após a incorporação da liga de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$.

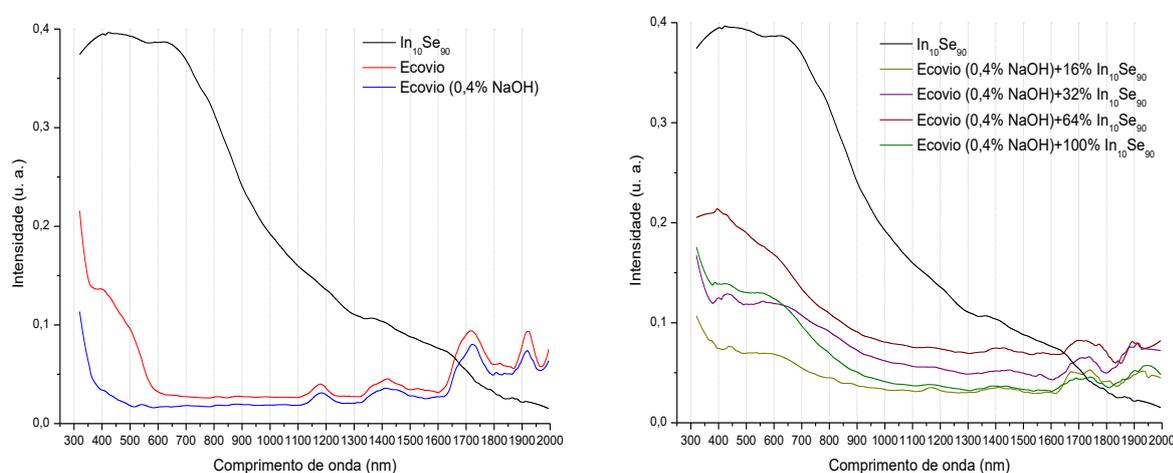


Figura 9. Espectro UV-Vis-NIR para (esquerda) $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, Ecovio® com e sem tratamento alcalino (TA) e (direita) Ecovio® (TA) com 16%, 32%, 64% e 100% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ incorporados ao Ecovio®.

A **Figura 9** ilustra as características espectrais das amostras de Ecovio® incorporadas com a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, destacando a interação entre o polímero e o semicondutor nas regiões NIR (Near Infrared) e UV-Vis (Ultraviolet-Visible). Na região NIR, os espectros mostram picos correspondentes a diferentes modos de vibração do C-H e à presença de água. Especificamente, os picos em torno de 1180 nm e 1420 nm são atribuídos, respectivamente, ao segundo e ao primeiro sobretom dos modos de estiramento do C-H. O pico em 1715 nm corresponde ao primeiro sobretom do estiramento C-H.

Na região UV, o PBAT apresenta uma banda de absorção ampla começando em torno de 325 nm, enquanto o PLA exibe uma banda em 231 nm. Para o Ecovio®, a absorção inicia-se aproximadamente em 400 nm (79,80). A incorporação da liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ às fibras de Ecovio® resulta em mudanças significativas nos espectros de absorção. Observou-se um deslocamento da absorção das fibras de Ecovio® para comprimentos de onda maiores, que

corresponde ao espectro de absorção do $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. Este deslocamento sugere que as propriedades semicondutoras da liga são efetivamente integradas ao compósito formado com o Ecovio®, que por si só é um material isolante.

Essa modificação no comportamento espectral, particularmente na absorção óptica, reflete uma mudança estrutural no material compósito e pode ser interpretada à luz das propriedades eletrônicas do $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ (59,60). O estudo indica que a liga semicondutora InSe_9 apresenta um gap óptico que depende fortemente de sua estrutura, especificamente no estado amorfo. No caso do Ecovio®, a interação com a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ pode estar modulando o gap óptico do compósito. Essa variação nas propriedades ópticas pode ser atribuída ao efeito da estrutura amorfa da liga, que se comporta como um semicondutor, com potencial para otimizar a condução elétrica e, por consequência, suas propriedades optoeletrônicas. Esse comportamento é consistente com o que foi observado nas medições de absorção, onde o deslocamento da absorção para comprimentos de onda maiores reflete a integração das propriedades semicondutoras da liga no Ecovio®, um material isolante em estado puro.

No entanto, é importante destacar que a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, na forma de pó, não permanece incorporada de maneira estável no Ecovio®. Testes de atrito com cotonete mostram que a liga se desagrega, o que indica uma baixa adesão e estabilidade da liga no compósito. Essa instabilidade pode comprometer o desempenho semicondutor do compósito, pois uma dispersão inadequada da liga semicondutora pode reduzir a mobilidade eletrônica no material, impactando negativamente suas propriedades.

A interação física entre o $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ e o Ecovio® pode alterar o band gap do compósito em comparação com a liga isolada. A modificação no band gap é confirmada pelos gráficos obtidos pelo método de McLean (65), que demonstram que a presença da liga semicondutora altera a estrutura eletrônica do compósito, afetando seu band gap e, por consequência, suas propriedades semicondutoras. Esses resultados corroboram com os dados apresentados por Machado *et al.* (2013), que indicam que a estrutura amorfa da liga InSe_9 influencia diretamente no comportamento do gap óptico do material. Portanto, a incorporação do $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ ao Ecovio® não só modifica o perfil de absorção espectral, mas também tem um impacto significativo no *band gap* do compósito, sugerindo que as propriedades semicondutoras do material compósito podem ser ajustadas por meio da combinação das propriedades dos materiais de base.

Apesar disso, a instabilidade da incorporação da liga sugere que novos métodos de integração mais eficazes podem ser necessários para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e sensores, onde a combinação das propriedades dos materiais pode ser melhor explorada. O comportamento observado nas amostras de Ecovio® com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$

sugere que, embora haja potencial para formar um material semiconductor, a dispersão e interação física da liga com o polímero precisam ser melhoradas para garantir a eficiência das propriedades optoeletrônicas.

Na **Figura 10**, são apresentados os resultados para a determinação do band gap das amostras submetidas ao tratamento alcalino, incorporadas com a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas porcentagens de 16%, 32%, 64% e 100%.

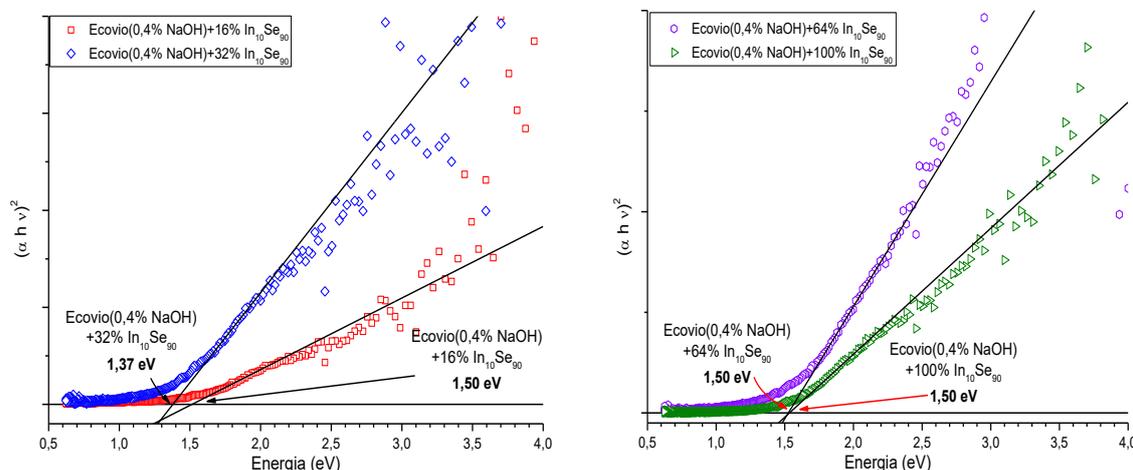


Figura 10. Determinação da energia do band gap para as amostras incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas proporções de 16%, 32%, 64% e 100% da massa da amostra.

Pela inspeção da **Figura 10**, fica claro que houve interação entre o $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ e a matriz polimérica. As amostras incorporadas com $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ apresentaram um valor de band gap que as posiciona como possíveis candidatas a atividades semicondutoras. Nesta combinação, o Ecovio® atua como matriz, proporcionando suporte para as partículas semicondutoras de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. As propriedades semicondutoras do compósito serão determinadas pela eficácia da dispersão e interação física entre as partículas de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ e a matriz de Ecovio®, bem como pela mobilidade eletrônica do material formado. Portanto, não se pode concluir que o compósito formado é efetivamente um semiconductor. Esses fatores são fundamentais para otimizar o desempenho semiconductor do compósito, influenciando diretamente suas aplicações potenciais em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentadas nas Figuras 11 a 18, permitiram realizar um estudo morfológico das membranas eletrofiadas. Na **Figura 11**, as imagens correspondem a amostras do Ecovio® eletrofiado sem nenhum tipo de intervenção. Observa-se uma formação intensa de *beads* durante o processo de eletrofiação. Essa formação de *beads* não era esperada, uma vez que os parâmetros de

eletrofiação foram mantidos inalterados durante todo o processo de produção das amostras. As imagens de microscopia óptica (**Figura 12**) efetuadas no início deste trabalho mostram que a formação de *beads* é praticamente inexistente. Essa discrepância entre as expectativas e os resultados reais foi uma surpresa significativa. A observação das demais imagens de micrografia revela que a formação de *beads* está presente em todas as amostras, embora em densidades diferentes.

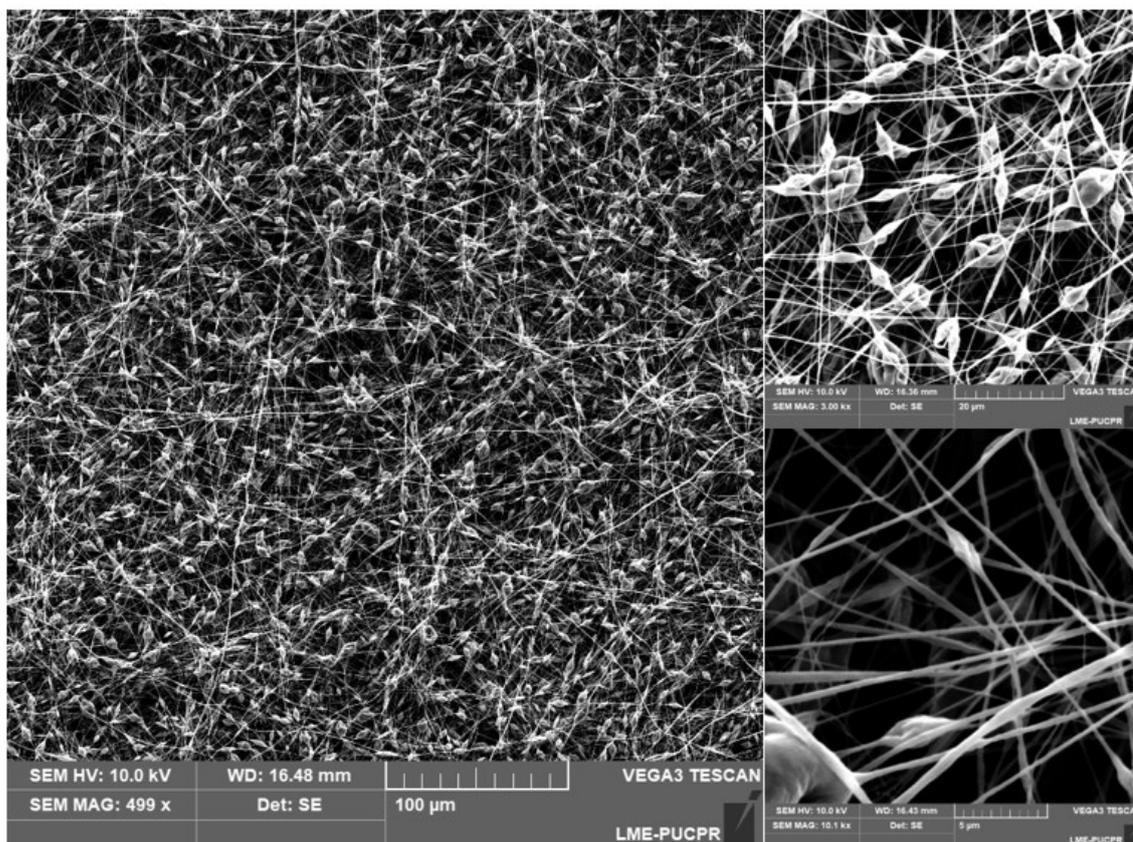


Figura 11. Ecovio® eletrofiado.

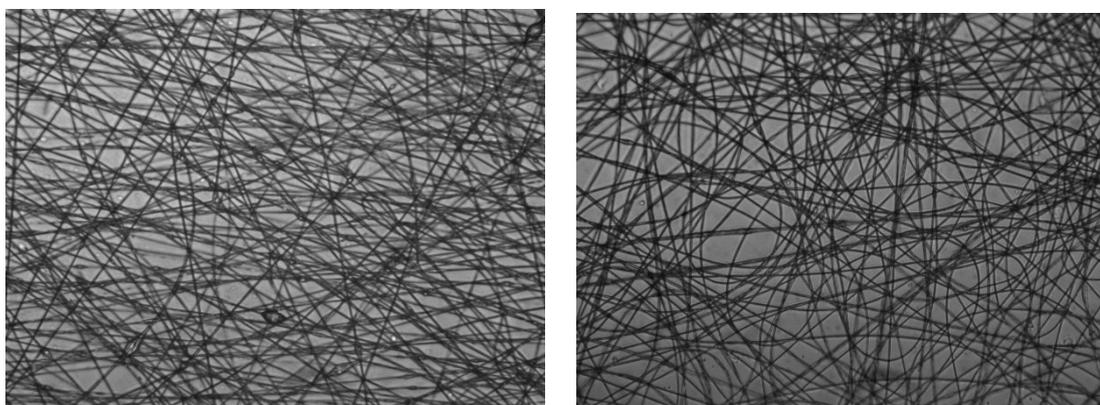


Figura 12. Microscopia de luz Ecovio® Eletrofiado

Durante a fase de preparação, as condições de eletrofiação foram ajustadas para promover a formação de fibras uniformes e contínuas, com base em parâmetros otimizados de tensão, vazão e distância, conforme utilizado em trabalhos anteriores (63,64). No entanto, a presença inesperada de beads nas nanofibras produzidas sugere a influência de fatores adicionais além dos parâmetros controlados.

Entre os fatores que podem ter contribuído para a formação de beads, destaca-se a variação na viscosidade da solução polimérica. Durante o processo de eletrofiação, a volatilização parcial dos solventes pode ter alterado a concentração do polímero na solução, comprometendo a uniformidade das fibras formadas. Essa mudança na viscosidade impacta diretamente a estabilidade do jato de solução, favorecendo a formação de beads, uma vez que a viscosidade inadequada dificulta a estabilização do jato, resultando em morfologias irregulares.

Além disso, as instabilidades no sistema de alimentação da solução polimérica também podem ter desempenhado um papel relevante. Flutuações na taxa de fluxo da solução polimérica, possivelmente causadas por inconsistências no funcionamento da bomba de seringa ou por variações na pressão do sistema, podem ter resultado em alterações no diâmetro do jato durante a eletrofiação. Essas variações no fluxo comprometem a constância da formação das fibras e facilitam o surgimento de beads ao longo do processo.

Por fim, fatores ambientais não controlados, como variações de temperatura e umidade no ambiente de trabalho, podem ter influenciado as propriedades físico-químicas do solvente e do polímero. Essas condições alteram a taxa de evaporação do solvente e, conseqüentemente, afetam a solidificação das fibras durante a deposição no coletor. Fatores ambientais adversos são conhecidos por impactar diretamente a morfologia das fibras, resultando em uma maior formação de beads e outras irregularidades estruturais.

A comparação das imagens obtidas com resultados de estudos anteriores sugere que a formação de beads pode ser um fenômeno mais frequente do que se pensava anteriormente em certas condições de eletrofiação. Embora a presença de beads não fosse amplamente reconhecida ou documentada em muitos estudos anteriores, os resultados deste trabalho indicam que, sob condições específicas, como variações na viscosidade da solução ou mudanças nas condições ambientais, a ocorrência de beads pode ser mais comum do que o inicialmente considerado. Esta observação sugere que a formação de beads pode ser um efeito mais prevalente em determinados contextos experimentais, evidenciando a necessidade de uma revisão mais aprofundada das condições de eletrofiação e de um ajuste mais preciso dos parâmetros para minimizar esse problema.

Além disso, a variação na morfologia das fibras pode estar associada à não verificação da formação de fibras em cada ambiente em que as membranas foram produzidas. A diferença nas condições ambientais pode ter impactado a qualidade das fibras, indicando a importância de uma análise mais detalhada das condições de produção para assegurar a uniformidade das nanofibras.

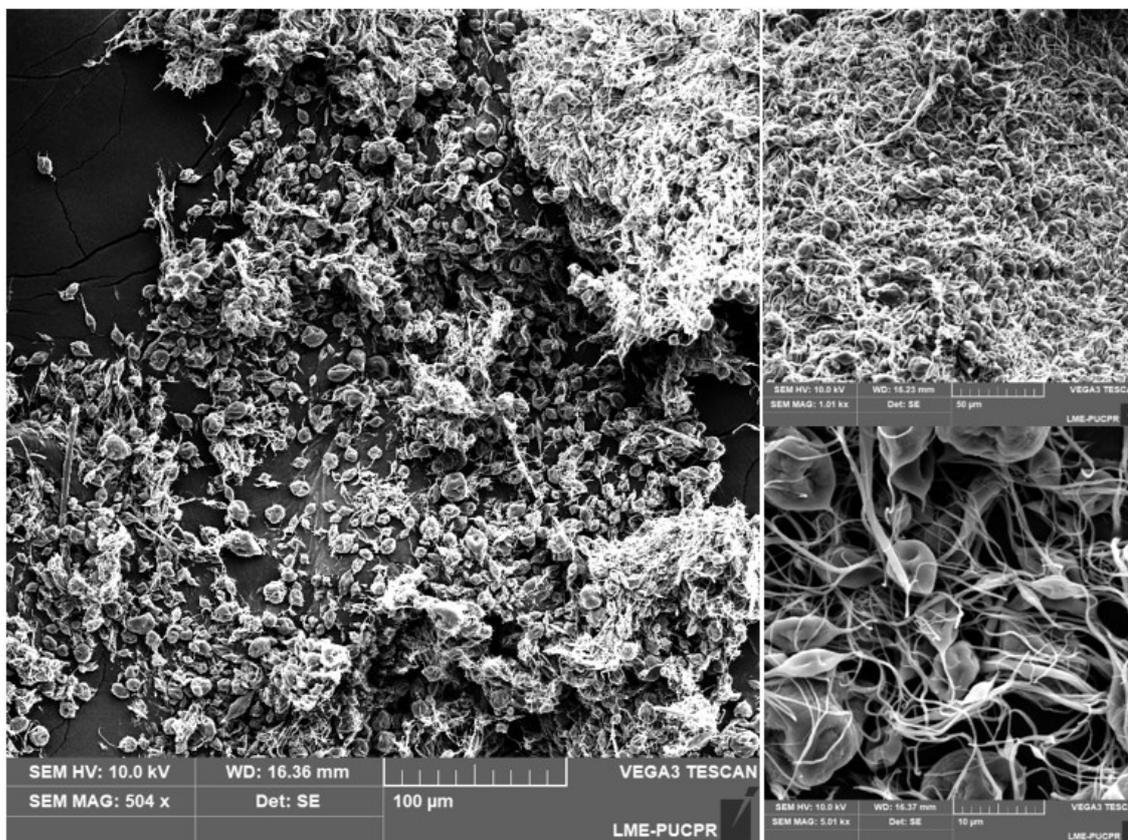


Figura 13. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH.

A **Figura 13** apresenta micrografias de amostras tratadas com 0,4% de NaOH, nas quais é evidente a destruição significativa das fibras, resultando predominantemente em *beads*. Esse tratamento alcalino foi realizado com o intuito de aumentar os sítios para retenção mecânica de partículas semicondutoras, visando aprimorar a funcionalidade e eficiência das membranas eletrofiadas. No entanto, o elevado grau de degradação observado sugere que a concentração de NaOH ou o tempo de exposição utilizado foi excessivo, comprometendo a integridade das fibras. Esse resultado contrasta com os achados de Floís (2021), que, mesmo aplicando concentrações mais altas de até 1,6% de NaOH, não observou níveis comparáveis de degradação das fibras.

Este comportamento inesperado pode ser atribuído a uma sensibilidade maior das nanofibras à concentração do tratamento alcalino, ou ainda à variação nas condições experimentais, como temperatura ou tempo de imersão, que podem ter exacerbado a ação corrosiva do NaOH. A comparação com estudos anteriores reforça a necessidade de

otimizar cuidadosamente os parâmetros de tratamento, como concentração e tempo de exposição, para evitar a destruição das fibras e garantir a funcionalidade das membranas.

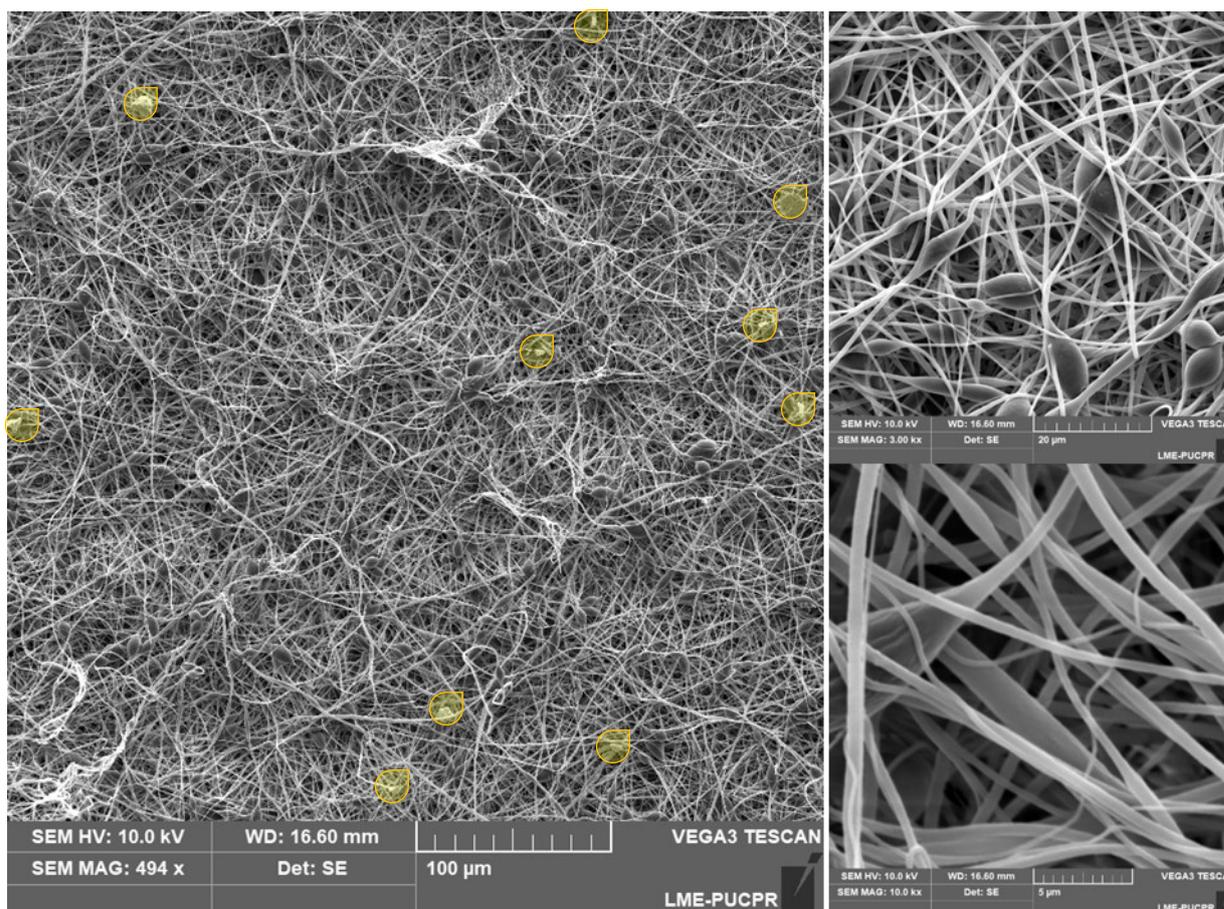


Figura 14. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 16% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$.

A **Figura 14** apresenta micrografias de amostras com a incorporação de 16% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas fibras de Ecovio®. A imagem de maior ampliação revela uma menor quantidade de *beads*, indicando uma produção relativamente mais uniforme das fibras. No entanto, a observação de variações no número de beads sugere que a eletrofição não foi totalmente controlada, resultando em uma certa falta de uniformidade na formação das membranas.

Na imagem de menor ampliação, é possível identificar várias partículas do semicondutor, marcadas pela área destacada em amarelo, enquanto na imagem de maior ampliação, as partículas não são visíveis de forma clara. Essa discrepância aponta para uma distribuição não homogênea das partículas de semicondutor ao longo das fibras. A falta de uniformidade na dispersão pode comprometer as propriedades funcionais das membranas, especialmente em aplicações onde a uniformidade das partículas é crucial para o desempenho do material.

A presença excessiva de beads pode afetar negativamente as propriedades mecânicas das membranas, prejudicando seu uso em dispositivos eletrônicos ou outras aplicações industriais. Para avaliar a dispersão das partículas do semicondutor, calculou-se a densidade das partículas na **Figura 14**, resultando em uma média de 56.700 partículas/mm². Este dado reforça a necessidade de otimização dos parâmetros de eletrofiação para assegurar a uniformidade na distribuição das partículas e minimizar a formação de *beads*, garantindo assim a qualidade e funcionalidade das membranas produzidas.

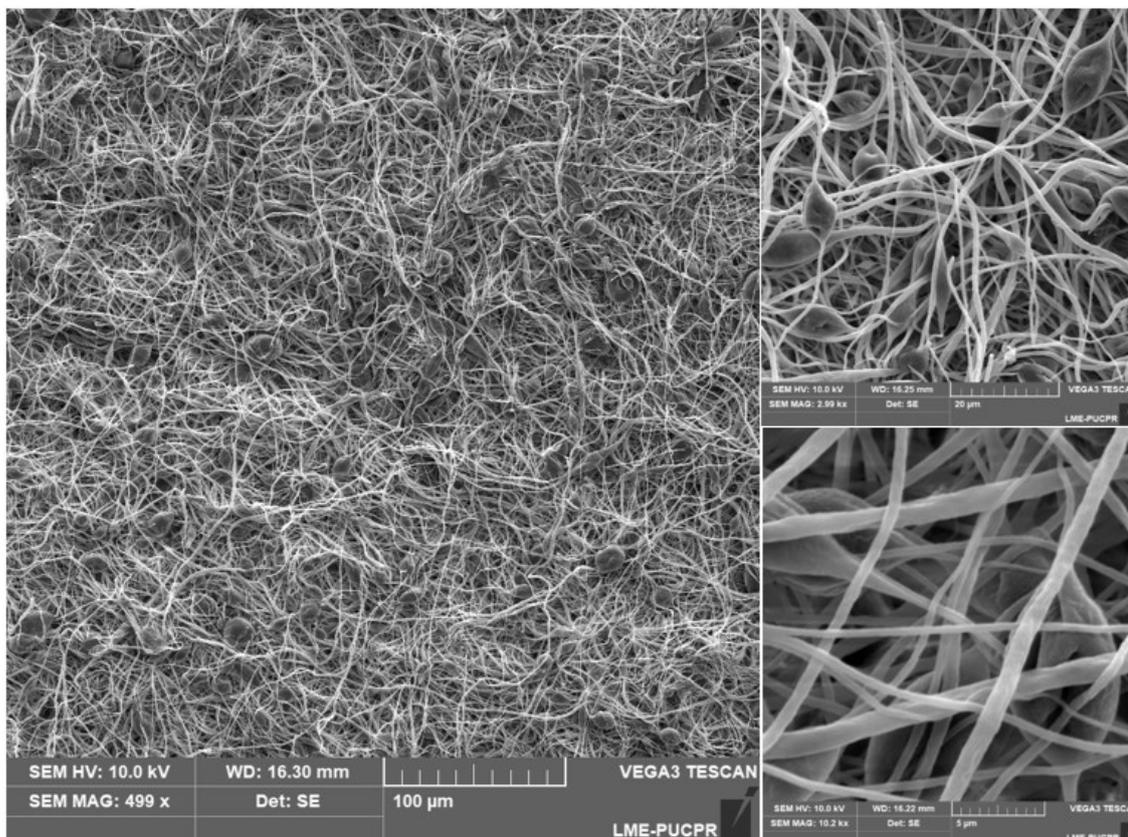


Figura 15. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 32% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$.

A análise da **Figura 15**, que exibe as micrografias das amostras com 32% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ incorporado às fibras de Ecovio®, demonstra um aumento considerável na formação de *beads*, confirmando a falta de uniformidade na eletrofiação, como já indicado nas discussões anteriores. A maior quantidade de beads sugere que houve inconsistências no controle dos parâmetros do processo de eletrofiação, resultando em uma degradação significativa da qualidade das membranas.

Além disso, observa-se a ausência de partículas de semicondutor nas imagens da **Figura 15**, o que reforça a hipótese de que a distribuição dessas partículas ao longo das fibras não foi eficiente. Tal ineficiência compromete a funcionalidade das membranas, pois

a dispersão inadequada do semicondutor pode afetar as propriedades eletrônicas e ópticas das amostras, prejudicando a performance esperada.

Esses achados são corroborados pelos resultados da análise fotoacústica, que indicam uma redução substancial na intensidade do sinal e uma variação no valor do band gap quando comparado às demais amostras. A diminuição da intensidade do sinal fotoacústico aponta para uma menor quantidade ou uma distribuição ineficiente das partículas semicondutoras, enquanto a alteração no band gap sugere mudanças nas propriedades ópticas das membranas, possivelmente associadas à má dispersão do semicondutor durante a fabricação das fibras.

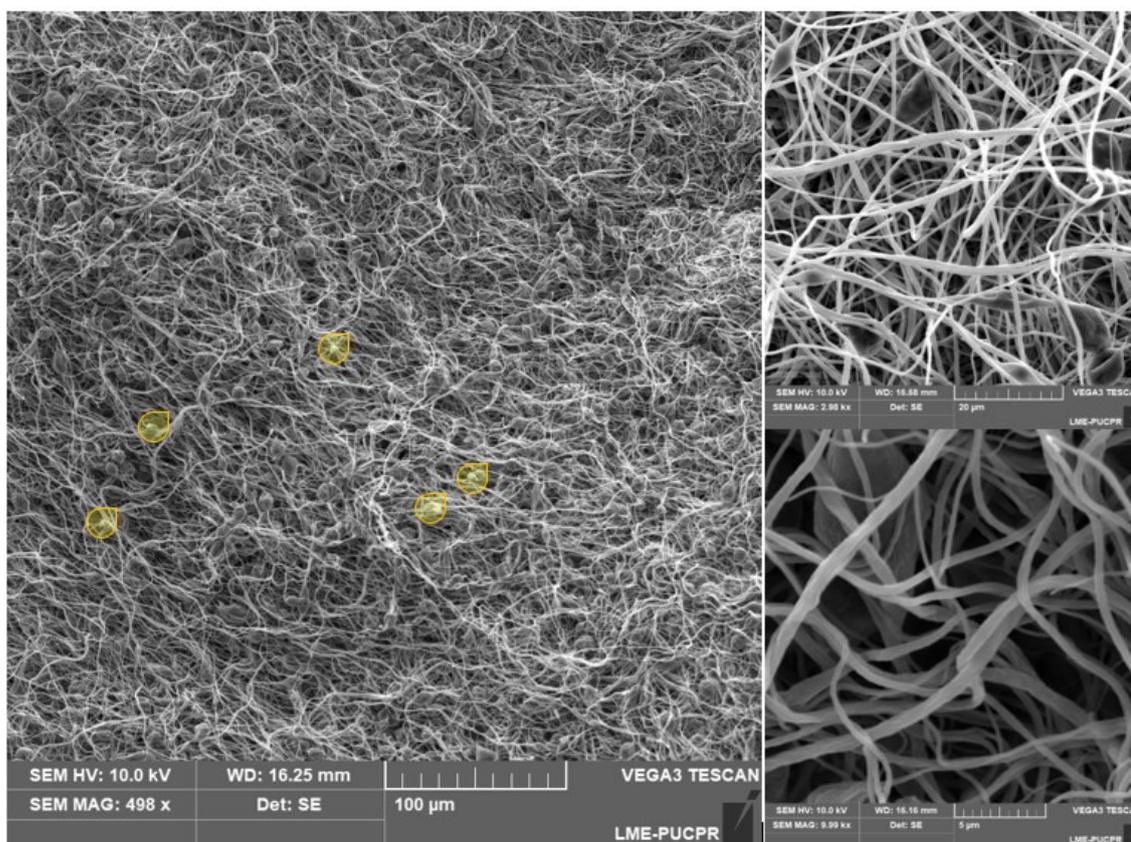


Figura 16. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 64% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$.

Na análise da **Figura 16**, que apresenta micrografias das amostras com 64% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ incorporado às fibras de Ecovio®, observa-se um aumento substancial na formação de *beads*, em comparação com a amostra contendo 16% de semicondutor, o que confirma a continuidade da falta de uniformidade na produção das membranas por eletrofiação, já observada em amostras anteriores. Esse aumento na quantidade de beads sugere uma inconsistência no processo de eletrofiação, comprometendo a qualidade estrutural das membranas.

Além disso, a **Figura 16** revela uma presença reduzida de partículas de semicondutor em relação à **Figura 14**, indicando uma dispersão inadequada das partículas

ao longo das fibras. A ineficiência na retenção do semicondutor continua sendo um problema evidenciado nesta amostra, o que impacta negativamente a homogeneidade esperada na estrutura das membranas.

Entretanto, os resultados da análise fotoacústica indicam que, apesar da dispersão visualmente insatisfatória das partículas, houve incorporação de semicondutor nas fibras. Os dados fotoacústicos revelam que a quantidade de semicondutor presente na amostra foi superior à observada nas micrografias da **Figura 16**, sugerindo que, embora o semicondutor tenha sido efetivamente incorporado, sua dispersão não foi eficiente. Esse contraste entre as observações visuais e os dados fotoacústicos aponta para a necessidade de ajustes no processo de eletrofiação para otimizar a distribuição do semicondutor nas fibras.

Esses resultados indicam que, além da necessidade de otimizar os parâmetros de eletrofiação para melhorar a uniformidade da formação das fibras, a dispersão das partículas de semicondutor também deve ser aprimorada para garantir a maximização das propriedades funcionais das membranas.

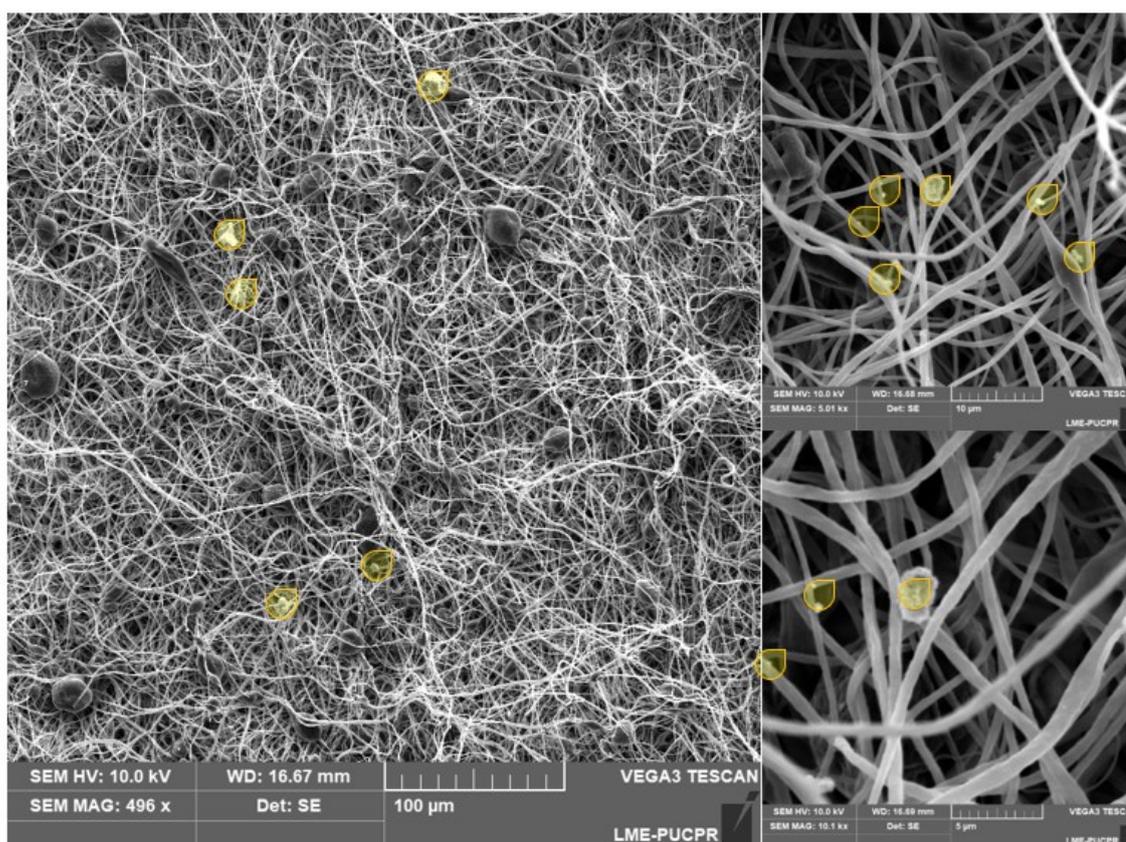


Figura 17. Ecovio® eletrofiado sob tratamento alcalino de 0,4% de NaOH + 100% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$.

Na análise da **Figura 17**, que apresenta micrografias das amostras com 100% de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ incorporado às fibras de Ecovio®, observa-se uma quantidade de *beads* ligeiramente menor em comparação com a amostra de 64%, indicando uma melhoria na

uniformidade da formação das fibras. No entanto, apesar dessa redução na quantidade de *beads*, as fibras ainda apresentam uma distribuição não completamente uniforme, com alguns *beads* maiores. Isso sugere que, embora haja uma tendência de maior uniformidade, o controle da formação de *beads* ainda não é ideal.

Todas as imagens da **Figura 17** mostram a presença de partículas de semicondutor, sugerindo que a incorporação do semicondutor foi mais eficaz do que nas amostras anteriores. No entanto, a densidade de partículas visível nas imagens é inferior à esperada, especialmente considerando que a massa de semicondutor e a massa das membranas foram idênticas. Isso indica que, apesar da aparente incorporação das partículas, a eficiência da retenção delas nas fibras não foi maximizada.

Os dados da análise fotoacústica confirmam a incorporação do semicondutor, mas a comparação visual com as imagens da **Figura 17** sugere que a amostra fotoacusticamente analisada continha uma quantidade maior de semicondutor do que o que foi observado visualmente. Isso reforça a hipótese de que, apesar da presença de partículas de semicondutor nas fibras, a distribuição e a eficácia da incorporação ainda precisam ser aprimoradas para melhorar a uniformidade e, conseqüentemente, otimizar as propriedades funcionais das membranas.

6 – CONCLUSÃO

O estudo examinou a incorporação da liga calcogênia $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em membranas poliméricas de Ecovio® produzidas por eletrofiação, com o objetivo de determinar o impacto dessa incorporação sobre as propriedades dos compósitos resultantes e identificar os limites desse processo. A análise das propriedades das membranas foi conduzida utilizando FTIR, DSC e TGA, fornecendo respostas claras e objetivas às questões implícitas nos objetivos do estudo.

A espectroscopia FTIR revelou que não houve interações químicas significativas entre o Ecovio® e a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. As variações espectrais observadas não indicam alterações estruturais relevantes promovidas pelo ultrassom nas fibras poliméricas. Portanto, a incorporação de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ não provocou modificações estruturais substanciais no polímero.

No que tange às propriedades térmicas, os resultados obtidos por DSC mostraram que a presença da liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ influenciou de maneira limitada as temperaturas de fusão e transição vítrea do Ecovio®. As interações entre a liga e o polímero não foram suficientemente fortes para causar alterações significativas nessas propriedades térmicas. Contudo, a cristalização a frio do PLA foi levemente afetada, sugerindo que a incorporação da liga pode ter dificultado o rearranjo das cadeias poliméricas.

A análise por TGA evidenciou que tanto o tratamento alcalino quanto a incorporação da liga calcogênica influenciaram a estabilidade térmica das membranas. A redução na temperatura de degradação do PLA, especialmente em amostras tratadas por ultrassom, indica que a clivagem dos ésteres e a adsorção das partículas de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ aumentaram a reatividade e fragilidade das cadeias poliméricas. Estes resultados sublinham que as condições de preparo e os métodos de incorporação impactam de forma significativa a durabilidade dos compósitos.

Em síntese, a incorporação de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em membranas de Ecovio® por meio de eletrofiação, com variações na concentração, revelou limites claros na preservação das propriedades estruturais e térmicas do polímero. O estudo demonstra que, apesar dos efeitos observados, as alterações nas propriedades do polímero foram moderadas e específicas. Esses achados fornecem uma base sólida para futuras investigações voltadas à otimização da incorporação de semicondutores em polímeros eletrofiados, abrindo

perspectivas para o desenvolvimento de compósitos com propriedades ajustáveis para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lu G, Tian T, Wang Y. Advanced Electrospinning Technology Applied to Polymer-Based Sensors in Energy and Environmental Applications. Vol. 16, Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2024.
2. Zheng H, Lu H, Li S, Niu J, Leong YK, Zhang W, et al. Recent advances in electrospinning-nanofiber materials used in advanced oxidation processes for pollutant degradation. Vol. 344, Environmental Pollution. Elsevier Ltd; 2024.
3. Yao S, He J, Gao F, Wang H, Lin J, Bai Y, et al. Highly selective semiconductor photocatalysis for CO₂ reduction. Vol. 11, Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry; 2023. p. 12539–58.
4. Goodarzi N, Ashrafi-Peyman Z, Khani E, Moshfegh AZ. Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation. Vol. 13, Catalysts. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2023.
5. Xu D, Sun F, Liu F, Shao H, He W, Wang L, et al. 2D Bi₂MoO₆ nanosheets immobilized on electrospun 1D LaFeO₃ hollow nanofibers: An efficacious direct Z-scheme p-n type heterojunction photocatalyst for removal of organic contaminants under visible-light irradiation. J Environ Chem Eng. 2024 Apr 1;12(2):111952.
6. Samadi M, Moshfegh AZ. Recent Developments of Electrospinning-Based Photocatalysts in Degradation of Organic Pollutants: Principles and Strategies. Vol. 7, ACS Omega. American Chemical Society; 2022. p. 45867–81.
7. Zhang X, Wang J, Wang Y, Yao Z, Guo W, Xu H, et al. Boosting electron transport process over multiple channels induced by S-doped carbon and Fe₇S₈ NPs interface toward high-efficiency antibiotics removal. J Hazard Mater. 2023 Jan 15;442:130115.
8. Kuo YL, Chen WT, Chen CH, Wu HT, Chiou CS, Chen YC, et al. Antibacterial nanofibers of carbon quantum dot/titanium dioxide by electrospinning for the removal of particulate matter and volatile organic compounds. Mater Chem Phys. 2024 Apr 1;316.
9. He S, Tong J, Xiong W, Xiang Y, Peng H, Wang W, et al. Microplastics influence the fate of antibiotics in freshwater environments: Biofilm formation and its effect on adsorption behavior. J Hazard Mater. 2023 Jan 15;442:130078.
10. Qi Y, Liu G, Kuang Y, Wang L, Zeng J, Lin Y, et al. Frequency band broadening and charge density enhancement of a vibrational triboelectric nanogenerator with two stoppers. Nano Energy. 2022 Aug 1;99:107427.
11. Tucker N, Stanger JJ, Staiger MP, Razzaq H, Hofman K. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995 [Internet]. Vol. 63, Journal of Engineered Fibers and Fabrics. 2012. Available from: <http://www.jeffjournal.org>
12. Doshi J, Reneker DH. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. J Electrostat. 1995 Aug 1;35(2–3):151–60.
13. Ahmed FE, Lalia BS, Hashaikeh R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. Desalination. 2015 Jan 15;356:15–30.
14. Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. Vol. 119, Chemical Reviews. American Chemical Society; 2019. p. 5298–415.
15. Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? Vol. 16, Advanced Materials. 2004. p. 1151–70.

16. Muthukrishnan L. An overview on electrospinning and its advancement toward hard and soft tissue engineering applications. *Colloid and Polymer Science*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2022.
17. Ahmadi Bonakdar M, Rodrigue D. *Electrospinning: Processes, Structures, and Materials*. Vol. 4, *Macromol. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*; 2024. p. 58–103.
18. SalehHudin HS, Mohamad EN, Mahadi WNL, M. Afifi A. Simulation and experimental study of parameters in multiple-nozzle electrospinning: Effects of nozzle arrangement on jet paths and fiber formation. *J Manuf Process*. 2021 Feb 1;62:440–9.
19. Nadaf A, Gupta A, Hasan N, Fauziya N, Ahmad S, Kesharwani P, et al. Recent update on electrospinning and electrospun nanofibers: current trends and their applications. Vol. 12, *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry; 2022. p. 23808–28.
20. Costa RGF, De Oliveira JE, De Paula GF, De Picciani PHS, De Medeiros ES, Ribeiro C, et al. *Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica*. Vol. 22, *Polímeros*. 2012. p. 170–7.
21. Madruga LYC, Kipper MJ. *Expanding the Repertoire of Electrospinning: New and Emerging Biopolymers, Techniques, and Applications*. Vol. 11, *Advanced Healthcare Materials*. John Wiley and Sons Inc; 2022.
22. Haider A, Haider S, Kang IK. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. Vol. 11, *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier B.V.; 2018. p. 1165–88.
23. Hosseini S, Zarei-Hanzaki A, Abedi HR, Farahani A. Effect of crystallization process on the electrical, and piezoelectric properties of PLA scaffolds. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023 Nov 1;27:3815–24.
24. Su Y, Zhu DY, Zhang TT, Zhang YR, Han WP, Zhang J, et al. Preparation of PSFO and LPSFO nanofibers by electrospinning and their electronic transport and magnetic properties. *Chinese Physics B*. 2022 May 1;31(5).
25. Cramariuc B, Cramariuc R, Scarlet R, Manea LR, Lupu IG, Cramariuc O. Fiber diameter in electrospinning process. *J Electrostat*. 2013 Jun;71(3):189–98.
26. Song M, An N, Zou Y, Zhang Y, Huang W, Hou H, et al. Epitaxial growth of 2D gallium selenide flakes for strong nonlinear optical response and visible-light photodetection. *Front Phys (Beijing)*. 2023 Oct 1;18(5).
27. Mercante LA, Andre RS, Macedo JB, Pavinatto A, Correa DS. Electrospun nanofibers and their applications: advances in the last decade. Vol. 44, *Quimica Nova*. Sociedade Brasileira de Quimica; 2021. p. 717–36.
28. Yang X, Wang J, Guo H, Liu L, Xu W, Duan G. Structural design toward functional materials by electrospinning: A review. Vol. 20, *E-Polymers*. De Gruyter Open Ltd; 2020. p. 682–712.
29. Wang Y, Yokota T, Someya T. Electrospun nanofiber-based soft electronics. Vol. 13, *NPG Asia Materials*. Nature Research; 2021.
30. Gao Q, Agarwal S, Greiner A, Zhang T. Electrospun fiber-based flexible electronics: Fiber fabrication, device platform, functionality integration and applications. Vol. 137, *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd; 2023.
31. Haghghat Bayan MA, Afshar Taromi F, Lanzi M, Pierini F. Enhanced efficiency in hollow core electrospun nanofiber-based organic solar cells. *Sci Rep*. 2021 Dec 1;11(1).
32. Ewaldz E, Rinehart JM, Miller M, Brettmann B. Processability of Thermoelectric Ultrafine Fibers via Electrospinning for Wearable Electronics. *ACS Omega*. 2023 Aug 22;8(33):30239–46.
33. Kumar Agarwal SS, Mendoza Enríquez BU, Hernández Rivera D. Device Fabrication from Recycled Electronic Spare Parts: Dip Coating Device and High Voltage Power Supply Adapted for Electrospinning Device. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Institute of Physics; 2022.

34. Wu Y, Liu Z, Wu H, Zhang K, Liu Q. Electrospinning Evolution Derived from TRIZ Theory for Directly Writing Patterned Nanofibers. *Polymers (Basel)*. 2023 Jul 1;15(14).
35. Yan J, He G, He B, Hu Q, Gao Q, Jiang S, et al. Electrospinning-Driven InHfOx Nanofiber Channel Field-Effect Transistors and Humidity Stability Exploration. *IEEE Trans Electron Devices*. 2022 Nov 1;69(11):6417–22.
36. Rosenberger AG, Dragunski DC, Muniz EC, Módenes AN, Alves HJ, Tarley CRT, et al. Electrospinning in the preparation of an electrochemical sensor based on carbon nanotubes. *J Mol Liq*. 2020 Jan 15;298.
37. da Silva Lima F, Medeiros AR, Rosenberger AG, Ballmann E, Dragunski DC, Muniz EC, et al. Photodegradation of dyes using electrospun polymeric membranes containing titanium oxide and iron. *Mater Chem Phys*. 2023 Nov 1;309.
38. Gomes ASL, Valente D, de Oliveira HP, Ribeiro SJL, de Araújo CB. Optical materials for flexible and stretchable random lasers. Vol. 16, *Optical Materials: X*. Elsevier B.V.; 2022.
39. Qi H, Hu Y, Yang L, Shao H, Ma Q, Li D, et al. Electrospun luminescent aeolotropic conductive film enabled by a photoactive semiconductor as a conductive and luminescent material. *Eur Polym J*. 2023 Feb 17;185.
40. Wang Z, Fan SX, Tang W. SnO₂/Co₃O₄ nanofibers using double jets electrospinning as low operating temperature gas sensor. *Chinese Physics B*. 2022 Jan 1;31(2).
41. Zang C, Zhou H, Ma K, Yano Y, Li S, Yamahara H, et al. Electronic nose based on multiple electrospinning nanofibers sensor array and application in gas classification. *Frontiers in Sensors*. 2023 May 2;4.
42. Xu D, Sun F, Liu F, Shao H, He W, Wang L, et al. 2D Bi₂MoO₆ nanosheets immobilized on electrospun 1D LaFeO₃ hollow nanofibers: An efficacious direct Z-scheme p-n type heterojunction photocatalyst for removal of organic contaminants under visible-light irradiation. *J Environ Chem Eng*. 2024 Apr 1;12(2).
43. Medeiros AR, Lima F da S, Rosenberger AG, Dragunski DC, Muniz EC, Radovanovic E, et al. Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Poly(lactic acid) Polymeric Blends Electrospun with TiO₂-R/Fe₃O₄ for Pollutant Photodegradation. *Polymers (Basel)*. 2023 Feb 1;15(3).
44. Sun R, Liu Y, Chen Y, Jiang Q, Chen P, Shuai Q, et al. Efficient enhancement of photoluminescence and second-harmonic generation of few-layer InSe coupled with surface-plasmonic Ag prism array. *Sci China Mater*. 2023 Jul 1;66(7):2788–94.
45. Hao Z, Ma Y, Jiang B, Hou Y, Li A, Yi R, et al. Second harmonic generation in a hollow-core fiber filled with GaSe nanosheets. *Science China Information Sciences*. 2022 Jun 1;65(6).
46. Arutyunyan NR, Rybkovskiy D V., Obraztsova EA, Obraztsova ED. Size-induced evolution of optical properties in gallium selenide thin layers. *J Lumin*. 2022 Feb 1;242.
47. Bronzoni M, Colace L, De Iacovo A, Laudani A, Lozito GM, Lucaferri V, et al. Equivalent circuit model for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells operating at different temperatures and irradiance. *Electronics (Switzerland)*. 2018 Nov 1;7(11).
48. Gisbertz S, Pieber B. Heterogeneous Photocatalysis in Organic Synthesis. *ChemPhotoChem* [Internet]. 2020 Jul 23;4(7):456–75. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cptc.202000014>
49. Feng Q, Deng H, Yang H, Ke S, Lv H, Li L, et al. Strain-tunable band alignment and band gap of GaSe/WTe₂ heterojunction for water splitting and light-emitting. *Results Phys*. 2021 Sep 1;28.
50. Maeso D, Pakdel S, Santos H, Agraït N, Palacios JJ, Prada E, et al. Strong modulation of optical properties in rippled 2D GaSe via strain engineering. *Nanotechnology*. 2019 Mar 26;30(24).
51. Ishikawa R, Ko PJ, Anzo R, Woo CL, Oh G, Tsuboi N. Photovoltaic Characteristics of GaSe/MoSe₂ Heterojunction Devices. *Nanoscale Res Lett*. 2021;16(1).

52. Gharibshahian I, Orouji AA, Sharbati S. Suitable Top Cell Partners for Copper Indium Gallium Selenide-Based Tandem Solar Cells to Achieve >30% Efficiency. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2021 Aug 1;218(15).
53. Hoff A, Cruz-Cruz I, Siqueira MC, Machado KD, Hümmelgen IA. Ga x Se 10-x based solar cells: Some alternatives for the improvement in their performance parameters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019 May 1;193:141–8.
54. Hoff A, Cruz-Cruz I, Siqueira MC, Machado KD, Hümmelgen IA. Morphological, optical and electrical properties of GaSe9 films and its application in photovoltaic devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017 Jan 1;28(2):2241–9.
55. Curreli N, Serri M, Zappia MI, Spirito D, Bianca G, Buha J, et al. Liquid-Phase Exfoliated Gallium Selenide for Light-Driven Thin-Film Transistors. *Adv Electron Mater*. 2021 Mar 1;7(3).
56. Hauchecorne P, Gity F, Martin M, Okuno H, Bhattacharjee S, Moeyaert J, et al. Supporting Information Gallium Selenide Nanoribbons on Silicon Substrates for Photodetection.
57. Tan L, Liu Q, Ding Y, Lin X, Hu W, Cai MQ, et al. Effective shape-controlled synthesis of gallium selenide nanosheets by vapor phase deposition. *Nano Res*. 2020 Feb 1;13(2):557–63.
58. Shih YT, Lin DY, Tseng BC, Huang TC, Kao YM, Kao MC, et al. Photoelectric Properties of GaS1-xSex (0 ≤ x ≤ 1) Layered Crystals. *Nanomaterials*. 2024 Apr 1;14(8).
59. Machado KD, Siqueira MC, Poffo CM, De Lima JC, De Souza SM, Cotta EA. Thermal and optical studies of an amorphous InSe9 alloy produced by mechanical alloying. *Solid State Commun*. 2012 Aug 1;152(16):1604–8.
60. Machado KD, Siqueira MC, Jastrombek D, Duarte CA, De Souza SM, Cotta EA, et al. Vibrational and structural properties of an amorphous InSe9 alloy produced by mechanical alloying. *European Physical Journal B*. 2013 Mar;86(3).
61. Siqueira MC, Machado KD, Serbena JPM, Hümmelgen IA, Stolf SF, de Azevedo CGG, et al. Electronic and optical properties of amorphous GaSe thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016 Jul 1;27(7):7379–83.
62. Siqueira MC, Hoff A, De Col C, Machado KD, Hümmelgen IA, Serbena JPM. Enhancement of P3HT organic photodiodes by the addition of a GaSe9 alloy thin layer. *Semicond Sci Technol*. 2017 Jul 12;32(8).
63. Vania Fonseca Flóis. Propriedades físico-química de membranas de Ecovio® eletrofiadas e incorporadas por ultrassom com liga de índio/selênio (Dissertação). Toledo; 2019.
64. Anderson Gotardo. Propriedades físico-químicas de polímeros eletrofiados com ligas semicondutoras de selênio-gálio (Dissertação). Toledo; 2018.
65. Schroder DK. Frontmatter. In: *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley; 2005.
66. Fernandes TMD, Leite MCAM, de Sousa AMF, Furtado CRG, Escócio VA, da Silva ALN. Improvement in toughness of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend by adding nitrile rubber. *Polymer Bulletin*. 2017 May 1;74(5):1713–26.
67. Harnnecker F, Santos Rosa D dos, Lenz DM. Biodegradable Polyester-Based Blend Reinforced with Curauá Fiber: Thermal, Mechanical and Biodegradation Behaviour. *J Polym Environ*. 2012 Mar;20(1):237–44.
68. Rodrigues BVM, Silva AS, Melo GFS, Vasconcellos LMR, Marciano FR, Lobo AO. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. *Materials Science and Engineering: C*. 2016 Feb 1;59:782–91.
69. Deng Y, Yu C, Wongwiwattana P, Thomas NL. Optimising Ductility of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends Through Co-continuous Phase Morphology. *J Polym Environ*. 2018 Sep 1;26(9):3802–16.

70. Aliotta L, Gigante V, Acucella O, Signori F, Lazzeri A. Thermal, Mechanical and Micromechanical Analysis of PLA/PBAT/POE-g-GMA Extruded Ternary Blends. *Front Mater.* 2020 May 21;7.
71. Su S, Duhme M, Kopitzky R. Uncompatibilized pbat/pla blends: Manufacturability, miscibility and properties. *Materials.* 2020 Nov 1;13(21):1–17.
72. del Campo A, de Lucas-Gil E, Rubio-Marcos F, Arrieta MP, Fernández-García M, Fernández JF, et al. Accelerated disintegration of compostable Ecovio polymer by using ZnO particles as filler. *Polym Degrad Stab.* 2021 Mar 1;185:109501.
73. Nekhamanurak B. Property improvement of processed PLA/PBAT using chain extenders. *Mater Res Express.* 2022 Jun 1;9(6).
74. Wei B, Zhao Y, Wei Y, Yao J, Chen X, Shao Z. Morphology and Properties of a New Biodegradable Material Prepared from Zein and Poly(butylene adipate-terephthalate) by Reactive Blending. *ACS Omega.* 2019 Mar 20;4(3):5609–16.
75. Pietrosanto A, Scarfato P, Di Maio L, Nobile MR, Incarnato L. Evaluation of the suitability of poly(lactide)/poly(butylene-adipate-co-terephthalate) blown films for chilled and frozen food packaging applications. *Polymers (Basel).* 2020 Apr 1;12(4).
76. Garalde RA, Thipmanee R, Jariyasakoolroj P, Sane A. The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. 2019.
77. Arruda LC, Magaton M, Bretas RES, Ueki MM. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polym Test.* 2015 May 1;43:27–37.
78. Schneider M, Fritzsche N, Puciul-Malinowska A, Baliś A, Mostafa A, Bald I, et al. Surface etching of 3D printed poly(lactic acid) with NaOH: A systematic approach. *Polymers (Basel).* 2020 Aug 1;12(8).
79. Xiang S, Feng L, Bian X, Li G, Chen X. Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. *Polym Test.* 2020 Jan 1;81:106211.
80. Mistretta MC, Botta L, La Mantia FP, Di Fiore A, Cascone M. Film Blowing of Biodegradable Polymer Nanocomposites for Agricultural Applications. *Macromol Mater Eng.* 2021 Sep 1;306(9).
81. Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. Vol. 4, *Macromolecular Bioscience.* 2004. p. 835–64.