

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA - UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

ÁUREO DANTAS BETTIOL

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DE
MOLÉCULAS IMPREGNADAS EM RESINAS POLIESTER**

**CRICIÚMA
2014**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA - UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

ÁUREO DANTAS BETTIOL

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DE
MOLÉCULAS IMPREGNADAS EM RESINAS POLIESTER**

Dissertação de Mestrado – DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade do Extremo
Sul Catarinense - UNESC, como
requisito à obtenção do título de Mestre
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luciano da Silva

**CRICIÚMA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B565a Bettiol, Áureo Dantas.

Avaliação das propriedades fotoquímicas de moléculas impregnadas em resinas poliéster / Áureo Dantas Bettiol; orientador: Luciano da Silva. – Criciúma, SC: Ed. do Autor, 2014.

121 p: il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2014.

1. Filme de resina acrílica. 2. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos. 3. Fluorescência. I. Título.

CDD. 22^a ed. 620.1924

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

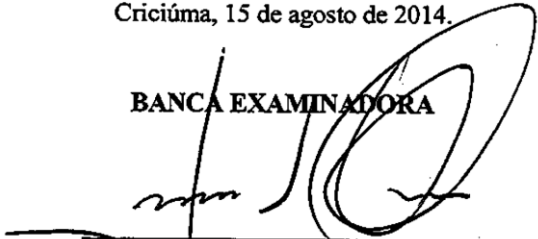
ÁUREO DANTAS BETTIOL

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS DE
MOLÉCULAS IMPREGNADAS EM RESINAS POLIESTER**

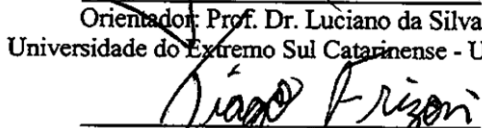
Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense.

Criciúma, 15 de agosto de 2014.

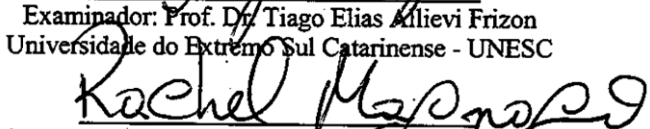
BANCA EXAMINADORA



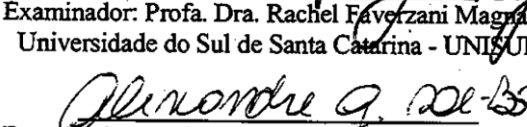
Orientador: Prof. Dr. Luciano da Silva
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Examinador: Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Examinador: Profa. Dra. Rachel Favorzani Magnago
Universidade do Sul de Santa Catarina - UNISUL



Examinador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

AGRADECIMENTOS

Sou eternamente grato aos meus pais, Vivino Antônio Bettiol e Adorotéa Cesa Bettiol, dos quais herdei caráter e perseverança, bem como respeito e orgulho às minhas raízes. Amo-os incondicionalmente.

Agradeço aos proprietários da A VERO DOMINO CONSULTORIA E PESQUISA, Prof. Ph.D. Arlan Luiz Bettiol e Prof. M.Eng. Antônio Carniato, pelo apoio financeiro e por terem sido os primeiros a acreditar na realização dessa pós-graduação. Adicionalmente, agradeço a ENERCAN (Energética Campos Novos S.A.), BAESA (Barra Grande Energética S.A.) e SEFAC (Serra do Facão S.A.) pelo apoio financeiro oriundo do projeto de P&D ANEEL 3936-1011/2011 (Desenvolvimento de Tinta Fotovoltaica Baseada em Soluções Poliméricas Nanoestruturadas para Aplicações em Revestimentos de Superfícies Externas).

Obrigado à minha namorada, Giandra Anceski Bataglion, pelo apoio incondicional nesses dois anos e pelos momentos que nos foram subtraídos para esse sonho, que agora realiza-se.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luciano da Silva, pelas contribuições, disponibilidade e colaboração, que foram fundamentais à consecução deste trabalho.

À Edilamar Dias Rufino, por me acompanhar durante todos esses anos, dia após dia.

A todos os professores do PPGCEM, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas do LASICOM, pelo auxílio na realização dos inúmeros experimentos.

Aos meus amigos do mestrado, obrigado pelos bons e divertidos momentos nestes dois anos de convivência.

Ao Dr. Ismael Casagrande Bellettini, do Laboratório POLISSOL da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pelos experimentos relacionados aos espectros de fluorescência.

À Luana F. Vieira e ao Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon pelas micrografias por microscopia de força atômica (MFA).

À Letícia Patrício Vieira e Mateus Milanez pelas análises de FTIR.

Ao Leonardo Werncke Oenning pelos ensaios de degradação térmica e análises de voltametria cíclica dos compostos e filmes.

À Jeanini Jiusti pelas análises de UV-Vis na primeira etapa das caracterizações.

Gostaria também de expressar minha gratidão à Glauceca Duarte, ao José Luiz Westrup, Giovana Anceski Bataglioni e Robson Aguiar, por toda ajuda prestada nessa dissertação.

“Ao olharmos para o firmamento à noite, contemplamos o brilho de infinitas estrelas; entre elas, muitas já morreram e, mesmo assim, continuam a emitir sua luz. Faça de sua vida uma estrela, para que, quando morrer, você continue a iluminar aqueles que aqui ficaram”. (*Anônimo*)

RESUMO

Nesse trabalho são apresentados o desenvolvimento e a caracterização de filmes orgânicos de resina acrílica aditivados com 8 moléculas fotossensíveis doadoras de elétrons da classe diazol e aceptores da classe tetrazol. Os filmes foram processados utilizando-se a técnica de *spin coating*. A caracterização óptica dos filmes foi realizada pelas técnicas de espectroscopia de fluorescência e UV-Vis. A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica, sendo que a estabilidade fotoquímica foi analisada por infravermelho com transformada de Fourier. Os compostos em solução e impregnados em resina apresentaram fluorescência. A energia dos orbitais de fronteira foi analisada por estudo eletroquímico apresentando 3,18eV a 4,66eV para o *band gap*. A morfologia dos filmes foi caracterizada por microscopia de força atômica. Observou-se grande estabilidade dos filmes dopados obtidos, assim como, uma sensível redução da fotoconversão. As análises de absorção e emissão dos filmes dopados apresentaram significativa redução quando comparado com compostos puros em solução, apesar de utilizar as mesmas concentrações na solução e em filmes. Para determinar a eficiência de transição eletrônica, o rendimento quântico dos filmes foi determinado. O filme, dopado com a molécula 5, apresentou as melhores propriedades para utilização em dispositivos fotovoltaicos.

Palavras-chave: Filmes orgânicos. Fotossensibilidade. Eficiência quântica. Emissão eletrônica.

ABSTRACT

In this paper are presented the development and characterization of organic films of acrylic resin additives with 8 photosensitive molecules electron donors of diazole and acceptors of tetrazole class. The films were processed using the technique of spin coating. The optical characterization of the films was performed by fluorescence spectroscopy and UV-Vis. The thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis and the photochemical stability was analyzed by infrared Fourier transform. The compounds in solution impregnated in resin showed fluorescence. The energy of the frontier orbitals was analyzed by electrochemical study and showed the 3.18eV until 4.66eV to the band gap. The morphology of the films was characterized by atomic force microscopy. It was observed high stability of doped films obtained as well as a significant reduction of the photo-conversion. Analyses of absorption and emission of the doped films showed a significant reduction when compared to the pure compounds in solution, despite using the same concentrations in solution and in films. To determine the efficiency of electron transition, the quantum yield of the films was determined. The film doped with the molecule 5, showed the best properties for using in photovoltaic devices.

Keywords: Organic films. Photosensitivity. Quantum efficiency. Electron emission.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Efeito fotovoltaico em uma junção p-n.....	28
Figura 02 - Célula solar de 1ª geração.....	30
Figura 03 - Células solares orgânicas.....	35
Figura 04 - Arquiteturas das células solares orgânicas: (a) heterojunção bicamada, (b) heterojunção dispersa, (c) heterojunção ordenada.....	36
Figura 05 - Estrutura de uma célula solar orgânica.....	37
Figura 06 - Processo de geração de corrente elétrica em dispositivo fotovoltaico.....	38
Figura 07 - (a) Curva característica J x V para um dispositivo fotovoltaico; (b) Fotogeração de portadores de cargas.....	38
Figura 08 - Estrutura da polianilina.....	40
Figura 09 - Aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.....	41
Figura 10 - Movimento de cargas entre os níveis HOMO e LUMO.....	43
Figura 11 - Diagrama de bandas de energia em um dispositivo fotovoltaico orgânico: a) Arquitetura de camada simples, b) Arquitetura de camada dupla.....	44
Figura 12 - Diagrama de energia – Molécula diatômica.....	45
Figura 13 - Transições em compostos orgânicos.....	47
Figura 14 - Diagrama de energias de Jablonski.....	49
Figura 15 - Transições óticas indicando estado singleto fundamental (S_0), singleto excitado (S_1 e S_2) e os tripletos T_1 e T_2	50
Figura 16 - Deslocamento de Stokes.....	51
Figura 17 - Etapas da técnica de deposição por <i>spin coating</i>	54
Figura 18 - Etapas da técnica de deposição por casting.....	54
Figura 19 - Etapas da técnica de deposição por <i>dip coating</i>	55
Figura 20 - Exemplos de filmes produzidos pela técnica de <i>casting</i> com hexano (a), diclorometano (b) e tolueno (c).....	60
Figura 21 - Exemplos de filmes produzidos pela técnica de <i>spin coating</i> com hexano (a), tolueno (b) e diclorometano (c).....	61
Figura 22 - Estruturas moleculares dos compostos utilizados como aditivos nas etapas 1 a 8.....	62
Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 1 (a) e 2 (b) em 10^{-7} M, em diclorometano.....	63
Figura 24 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 3 (a) e 4 (b) em 10^{-7} M, em diclorometano.....	64
Figura 25 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 5 (a) e 6 (b) em 10^{-7} M, em diclorometano.....	64

Figura 26 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 7 (a) e 8 (b) em 10^{-7} M, em diclorometano.....	64
Figura 27 - Espectro de emissão de fluorescência dos compostos 1 e 2 em 10^{-7} M, em diclorometano.....	66
Figura 28 - Espectro de emissão de fluorescência dos compostos 3 e 4 em 10^{-7} M, em diclorometano.....	66
Figura 29 - Espectro de emissão de fluorescência dos compostos 5 e 6 em 10^{-7} M, em diclorometano.....	67
Figura 30 - Espectro de emissão de fluorescência dos compostos 7 e 8 em 10^{-7} M, em diclorometano.....	67
Figura 31 - Espectro de emissão de UV-Vis dos filmes dopados com os compostos 1 a 8.....	69
Figura 32 - Espectro de emissão de fluorescência dos filmes dopados com os compostos 1 a 8.....	70
Figura 33 - Espectro de emissão e absorção do composto 1 em solução (a) em filme dopado (b).....	70
Figura 34 - Espectro de emissão e absorção do composto 2 em solução (a) em filme dopado (b).....	71
Figura 35 - Espectro de emissão e absorção do composto 3 em solução (a) em filme dopado (b).....	71
Figura 36 - Espectro de emissão e absorção do composto 4 em solução (a) em filme dopado (b).....	71
Figura 37 - Espectro de emissão e absorção do composto 5 em solução (a) em filme dopado (b).....	72
Figura 38 - Espectro de emissão e absorção do composto 6 em solução (a) em filme dopado (b).....	73
Figura 39 - Espectro de emissão e absorção do composto 7 em solução (a) em filme dopado (b).....	73
Figura 40 - Espectro de emissão e absorção do composto 8 em solução (a) em filme dopado (b).....	73
Figura 41 - Curva de voltametria cíclica do composto 1.....	76
Figura 42 - Espectro de absorção UV-Vis do composto 1, em diclorometano em 10^{-7} M.....	78
Figura 43 - Micrografias da resina de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).....	80
Figura 44 - Micrografias da resina dopada com o composto 1, de topo (a), de perfil (b) e de linhas(c).....	81
Figura 45 - Micrografias da resina dopada com o composto 2, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.....	82
Figura 46 - Micrografias da resina dopada com o composto 3, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.....	83

Figura 47 - Micrografias da resina dopada com o composto 4, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.....	84
Figura 48 - Micrografias da resina dopada com o composto 5, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.....	85
Figura 49 - Micrografias da resina dopada com o composto 6, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.....	86
Figura 50 - Micrografias da resina dopada com o composto 7, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.....	87
Figura 51 - Micrografias da resina dopada com o composto 8, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.....	88
Figura 52 - Termogramas dos compostos 1 a 8 e resina.....	89
Figura 53 - Espectro de TGA dos filmes dopados com os compostos 1 a 8 e resina acrílica.....	90
Figura 54 - Espectro de TGA do composto 8 e do filme dopado com o composto 8.....	90
Figura 55 - Espectro de TGA dos filmes dopados com os compostos 1 a 8 sem exposição (a) e após exposição à radiação UVc por 4h (b).....	91
Figura 56 - Espectros de FTIR para a resina sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	92
Figura 57 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 1 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	93
Figura 58 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 2 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	94
Figura 59 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 3 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	95
Figura 60 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 4 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	96
Figura 61 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 5 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	97
Figura 62 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 6 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	98
Figura 63 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 7 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....	99

Figura 64 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 8 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).....100

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Eficiência em tecnologias de células fotovoltaicas.....	31
Tabela 02 - Relação entre rigidez molecular e rendimento quântico....	52
Tabela 03 - Programação da <i>glove box</i> - Método spin coating.....	57
Tabela 04 - Características físico-química da resina de acrílico.....	60
Tabela 05 - Programação dos parâmetros para confecção de filmes pelo pela técnica de <i>spin coating</i>	61
Tabela 06 - Concentrações dos compostos dopantes 1 a 8 em diclorometano.....	63
Tabela 07- Absortividade molar dos compostos 1 a 8.....	65
Tabela 08 - Dados dos parâmetros para as análises de fluorescência dos compostos 1 a 8.....	68
Tabela 09 - Dados dos parâmetros para as análises de fluorescência dos compostos dopantes.....	75
Tabela 10 - Dados dos parâmetros para as análises de fluorescência dos filmes dopados com os compostos 1 a 8.....	75
Tabela 11 - Energia dos orbitais de LUMO, HOMO e a <i>band gap</i> dos compostos.....	78

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01- Equação de Planck	46
Equação 02 - Equação da absorvidade molar.....	46
Equação 03 - Equação da 2ª lei de Fotoquímica.....	51
Equação 04 - Equação do rendimento quântico.....	52
Equação 05- Equação da lei de Beer- Lambert.....	53
Equação 06 - Equação da energia do orbital LUMO.....	77
Equação 07 - Equação da energia <i>band gap</i>	77
Equação 08 - Equação da energia do HOMO.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSSC	Células solares sensibilizadas por corantes
DC	Direct Current (Corrente Contínua)
Eg	Band gap (banda de energia)
eV	Eletron Volt
FF	Fator de Forma
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Maior Orbital Molecular Ocupado)
Iparque	Parque Científico e Tecnológico - UNESC
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
J	Densidade de corrente
JSC	Densidade de corrente de curto circuito
k	Constante dielétrica
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Menor Orbital Molecular Desocupado).
mA	Mili ampère
nm	Nanômetro
OPV	Organic Photovoltaic Cells (Célula Solares Orgânica)
PCEI	Power Conversion Efficiency (Eficiência de Conversão Energética)
PPV	Polyphenylenevinylenes
PT	Polythiophenes (Politiofeno)
PV	Photovoltaic Cell (Célula Fotovoltaica)
TW	TeraWatt
VOC	Tensão de Circuito Aberto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
2 OBJETIVOS.....	26
2.1 OBJETIVO GERAL.....	26
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 EFEITO FOTOVOLTAICO.....	27
3.2 SISTEMAS FOTOVOLTAICOS.....	28
3.2.1 Primeira geração de células fotovoltaicas.....	29
3.2.2 Segunda geração de células fotovoltaicas.....	30
3.2.3 Terceira geração de células fotovoltaicas.....	32
3.2.3.1 Dispositivos orgânicos fotovoltaicos.....	36
3.2.3.2 Condutividade em compostos orgânicos.....	39
3.2.3.3 Semicondutores orgânicos.....	42
3.2.3.3.1 <i>Monocamada e camada dupla</i>	43
3.3 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	44
3.3.1 Ultravioleta visível (UV-Vis).....	44
3.3.2 Fluorescência.....	48
3.3.2.1 Estados singlete e triplete.....	49
3.3.2.2 Deslocamento de Stokes.....	50
3.3.2.3 Rendimento quântico.....	51
3.4 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES.....	53
3.4.1 <i>Spin coating</i>.....	53
3.4.2 <i>Casting</i>.....	54
3.4.3 <i>Dip coating</i>.....	55
4 METODOLOGIA.....	56
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	56
4.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	56
4.2.1 Preparação de filmes.....	56
4.2.1.1 Método <i>casting</i>	56
4.2.1.2 Método <i>spin coating</i>	56
4.3 DOPAGEM DE FILMES.....	58
4.4 CARACTERIZAÇÃO.....	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	60
5.2 CARACTERIZAÇÃO POR UV-VIS E FLUORESCÊNCIA.....	63
5.3 ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS COMPOSTOS.....	76
5.4 ESTUDO DE MORFOLOGIA DE FILMES.....	79
5.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DOS FILMES.....	89

5.5 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE FOTOQUÍMICA POR FOTODEGRADAÇÃO.....	92
6 CONCLUSÃO.....	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de dispositivos capazes de converter luz em eletricidade é de grande interesse, não apenas científico e tecnológico, mas também econômico e social, tendo em vista que, atualmente, estima-se que o consumo mundial de energia seja da ordem de 14,781 trilhões de kWh, projetando-se 30,116 trilhões kWh em 2030^[1]. Se esta demanda for suprida exclusivamente pela queima de combustíveis fósseis, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera irá mais do que duplicar, causando um aquecimento global considerável, além de outras consequências indesejáveis. Desta forma, a diversificação da matriz energética é fundamental ao pleno atendimento à atual demanda de energia. Dentre as fontes alternativas de energia, a geração de energia eólica e solar possui parcela significativa no planejamento energético de longo prazo. Na produção de energia pela conversão solar fotovoltaica, vários materiais (inorgânicos e orgânicos) e tecnologias vêm sendo testados gradativamente, visando melhor eficiência e menores custos.

O sol é a principal fonte de luz natural e de energia limpa e inesgotável para a humanidade. A região espectral de emissão solar é dividida em aproximadamente 5% na faixa do ultravioleta, 43% do visível e 52% no infravermelho do espectro eletromagnético tornando viável a produção desses dispositivos de conversão^[2]. Além disso, a energia solar incidente excede em milhões de vezes o consumo de toda energia na terra. Então, nas últimas décadas, os polímeros conjugados e emissores de luz, têm sido estudados como materiais promissores na fabricação destes dispositivos de conversão fotovoltaica^[3]. Apesar de sua baixa eficiência na produção de energia (~1-5%), seu custo de produção é menor que os semicondutores inorgânicos. O maior custo é baseado nos reagentes necessários à síntese do polímero. Além disso, seu processamento é bastante simples podendo recobrir áreas da ordem de centímetros quadrado (cm²), sendo que a purificação do material depende apenas da sua rota de síntese^[3].

Os materiais poliméricos possuem uma grande variedade de aplicações e seu desenvolvimento representa um grande avanço científico e tecnológico na ciência dos materiais. O estudo sobre a classe dos polímeros semicondutores iniciou-se no final da década de 1970, com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno por Heeger, MacDiarmid e Shirakawa^[4]. Tal descoberta acabou por lhes render o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 e, desde então, muitas foram as aplicações tecnológicas dadas a esses materiais, dentre as quais pode-se citar a fabricação de transistores de efeito de campo (ou FETs - *Field*

Effect Transistors), células fotovoltaicas e diodos emissores de luz (os OLEDs - *Organic Light Emitting Diodes*).

Mesmo existindo hoje um número relativamente pequeno de dispositivos baseados em polímeros que podem competir com seus análogos inorgânicos, os materiais orgânicos se mostram muito viáveis para a construção de dispositivos devido a algumas de suas vantagens em relação aos semicondutores tradicionais, entre as quais pode-se destacar: propriedades mecânicas de flexibilidade e maleabilidade; baixo custo de produção; são mais leves; e facilidade de mudar suas propriedades físicas e químicas através de pequenas mudanças estruturais nos monômeros^[4].

Polímeros são estruturas compostas por longas cadeias formadas a partir da repetição de unidades fundamentais chamadas de monômeros. Tais monômeros são formados, basicamente, por átomos de carbono e hidrogênio, o que lhes confere a classificação de materiais orgânicos. É comum encontrar também, com certa frequência, outros elementos como nitrogênio, oxigênio e halogênios (flúor, cloro, iodo e bromo) ligados aos monômeros. A importância desta classe de materiais vem do fato de que pequenas alterações nas estruturas de seus monômeros podem resultar em grandes modificações de suas propriedades físicas e químicas. Do ponto de vista tecnológico, as primeiras aplicações para esses materiais levavam em conta apenas suas propriedades mecânicas, tais como dureza e elasticidade. O primeiro estudo sobre um polímero com características condutoras foi publicado em 1977, utilizando-se o poliacetileno. A partir de então, descobriu-se que certos polímeros tornavam-se eletricamente condutores depois de submetidos a um tratamento químico adequado. No caso do poliacetileno, sua condutividade elétrica apresentou um aumento da ordem de 10^7 vezes. Deste trabalho originou-se todo o estudo sobre os polímeros semicondutores, muitas vezes chamados apenas polímeros condutores. A possibilidade de se obter novos materiais combinando propriedades eletrônicas de semicondutores inorgânicos, já bastante estudados, com as propriedades mecânicas já conhecidas dos polímeros, bem como seu menor custo de produção, foram os principais fatores que deram grande impulso à pesquisa sobre os polímeros semicondutores^[4].

Neste sentido, a tecnologia fotovoltaica progrediu rapidamente nos últimos trinta anos desde a geração por silício monocristalino, policristalino até os recentes avanços tecnológicos, destinados ao aumento da eficiência pelos aditivos fotossensíveis das classes diazol e tetrazol nas células solares orgânicas.

Os atuais avanços científicos estão relacionados ao desenvolvimento de novas tecnologias de conversão fotovoltaica visando o aumento da eficiência energética^[5,6] pela introdução de aceptores e

doadores de elétrons através de moléculas com aditivos fotossensíveis, redução dos custos no processo de fabricação, sustentabilidade e a aplicabilidade em larga escala^[7,8].

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e avaliar as propriedades fotoquímicas de filmes orgânicos de acrílico com compostos fotossensíveis da classe diazól e tetrazol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver filmes orgânicos de acrílico empregando as técnicas de *casting* e *spin coating*;
- Avaliar a relação entre a condição de processamento versus propriedades (espessura, homogeneidade e topografia) dos filmes;
- Preparar soluções de resinas dopadas com compostos fotossensíveis da classe diazól e tetrazol;
- Determinar a região de absorção e emissão dos dopantes e dos filmes dopados;
- Avaliar a estabilidade térmica dos filmes dopados;
- Avaliar a estabilidade fotoquímica pelo estudo morfológico dos filmes;
- Caracterizar os filmes aditivados com os compostos da classe diazól e tetrazol por espectroscopia de FTIR;
- Avaliar a morfologia dos filmes aditivados com os compostos da classe diazól e tetrazol por microscopia de força atômica; e
- Avaliar eletroquimicamente os filmes aditivados com os compostos da classe diazól e tetrazol por potenciostato pela técnica de voltametria cíclica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

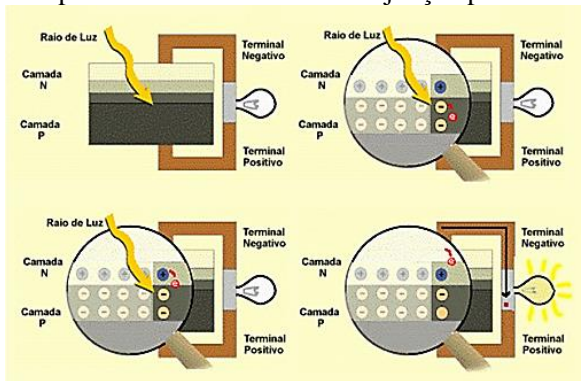
3.1 EFEITO FOTOVOLTAICO

O efeito fotovoltaico é o processo físico básico do dispositivo que converte a luz solar, de comportamento corpuscular, em energia elétrica. Foi observado em 1839 por Edmond Becquerel, físico experimental francês, ao estudar a ação de um feixe luminoso sobre células eletrolíticas identificando o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor produzida pela absorção de luz. Becquerel constatou que a energia da luz absorvida pela célula fotovoltaica é transferida a seus átomos e elétrons. Com a energia adquirida, estes elétrons desprendem-se dos átomos componentes do material semicondutor, propiciando o fluxo elétrico ordenado, ou seja, a corrente elétrica nos eletrodos de platina ou cobre^[9].

As cargas aprisionadas dão origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado n para o lado p , sendo que este processo alcança um equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de barrar os elétrons livres remanescentes no lado n .

Se uma junção $p-n$ for exposta a fótons com energia maior que o gap, ocorrerá uma geração de pares elétron-lacuna; se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando assim, uma corrente através da junção; este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial. Caso as duas extremidades do "pedaço" de silício forem conectadas por um fio, haverá uma circulação de elétrons (Figura 01). Este é o princípio de funcionamento das células fotovoltaicas^[10].

Figura 01 - Etapas do efeito fotoelétrico em junção p-n



Fonte: [5]

3.2 SISTEMAS FOTOVOLTAICOS

Células solares são sistemas que convertem energia solar em energia elétrica. A constituição básica de uma célula fotovoltaica está baseada em dois semicondutores (materiais com características intermédias entre um condutor e um isolante) com polaridades diferentes que geram carga elétrica quando exposta à radiação solar^[11].

Em 1876, foi concebido o primeiro dispositivo inorgânico no estado sólido para conversão fotoeletricidade utilizando um filme de selênio depositado num substrato de ferro com contato de ouro para captação da corrente gerada. Este dispositivo apresentava uma eficiência de conversão ínfima da ordem de aproximadamente 0,5 %^[12].

Na sequência do desenvolvimento para o aumento da eficiência, em 1883, o pesquisador americano Charles Edgar Fritts duplicou essa eficiência construindo os primeiros dispositivos fotovoltaicos que eram formados por finíssimas camadas de ouro e entre elas filmes de selênio.

A ideia da primeira célula solar foi concebida em março de 1953 quando Calvin Fuller, um químico dos *Bell Laboratories* em Murray Hill, New Jersey, nos Estados Unidos da América, desenvolveu um processo de difusão para introduzir impurezas em cristais de silício, de modo a controlar as suas propriedades elétricas^[13].

Na sequência, o físico Gerald Pearson, seu colega nos *Bell Labs*, mergulhou uma barra de silício dopado num banho quente de lítio, criando assim na superfície da barra uma zona com excesso de elétrons livres, portadores com carga negativa (e por isso chamado silício do “tipo

n ”). Na região onde o silício “tipo n ” fica em contato com o silício “tipo p ”, a “junção $p-n$ ”, surge um campo elétrico permanente^[11].

Embora a eficiência fosse dobrada, uma constatação no final do século XIX redirecionou o estudo para o aumento da eficiência na conversão fotovoltaica: a corrente produzida ser proporcional à radiação incidente e dependente do comprimento de onda. Somente após a metade do século passado (1954), os pesquisadores americanos Fuller e Pearson conseguiram fabricar uma célula fotovoltaica em silício cristalino com eficiência de 6 % nos laboratórios Bell para aplicação em sistemas isolados de telefonia^[14].

Em 1970, com a primeira crise do petróleo, o ocidente entra em alerta e começa a busca por novas fontes renováveis de geração de energia e as pesquisas em células solares retomam essa busca permanecendo até os dias de hoje. Durante os anos seguintes, um ligeiro crescimento na produção de energia por células fotovoltaicas teve início, mas devido ao seu alto custo e baixo rendimento, estas não foram consideradas primordiais para incorporar à matriz energética.

Nos anos 80, os primeiros produtos fotovoltaicos industrializados começaram a surgir. No final da década de 1990, o aumento da produção de energia fotovoltaica cresceu de 15 a 25% por ano e continua crescendo em uma forte taxa. A eficiência das células solares inorgânicas produzidas em laboratório em estado - de - arte possui um recorde de 33,9%^[14], enquanto painéis comerciais chegam à eficiência de 15 a 20%.

Devido ao grande avanço que houve desde 1954, hoje existem células fotovoltaicas dos mais variados materiais, sempre buscando diminuir o custo de fabricação e/ou aumento da eficiência. Hoje tem-se células fotovoltaicas feitas de semicondutores cristalinos, filmes finos e corantes sensibilizados^[14].

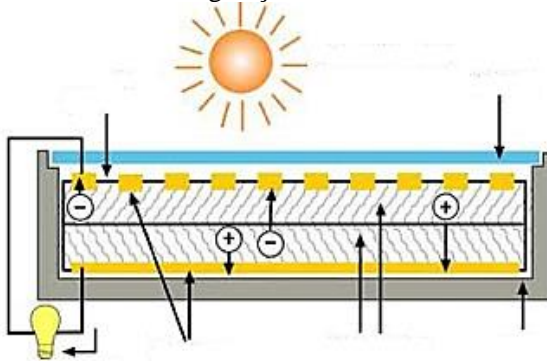
Atualmente as células fotovoltaicas são manufaturadas com base em diversos tipos de materiais inorgânicos e orgânicos e dividem-se em três gerações conforme sua tecnologia e aplicação no mercado.

3.2.1 Primeira geração de células fotovoltaicas

As células de silício monocristalinas representam a primeira geração de células fotovoltaicas. Seu rendimento elétrico é relativamente elevado (aproximadamente 16%, podendo subir até cerca de 23% em laboratório), mas as técnicas utilizadas na sua produção são complexas e caras em virtude do elevado consumo de energia para purificação do silício em grau de pureza eletrônico, necessidade de uma rede cristalina perfeita e o passivo ambiental que deixa em áreas de exploração.

Estas células são obtidas a partir de barras cilíndricas de silício monocristalino produzidas em fornos especiais. As células são obtidas por corte das barras em forma de pastilhas finas com espessura de 0,4 - 0,5mm²[15]. A Figura 02 mostra a estrutura de uma célula solar monocristalina de primeira geração.

Figura 02 - Célula solar de 1ª geração



Fonte:[15]

Aproximadamente 90% das células solares em funcionamento no mercado são de primeira geração que consiste na criação de uma junção *p-n* através do processo de difusão de dopantes. Nessa junção ocorre a conversão da energia solar em energia elétrica[15].

As células de 1ª geração são fabricadas com cristais de quartzo encontrados na natureza, sendo que o Brasil possui uma das maiores jazidas de quartzo e quartzita de alta qualidade do mundo[16]. O quartzo passa por uma redução e se transforma em silício de grau metalúrgico, com pureza em torno de 98%. Após, o silício de grau metalúrgico é transformado em um composto líquido de SiHCl_3 . Esse composto líquido passa por destilação fracionada para atingir alta pureza, através do processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*), onde ocorre a conversão de SiHCl_3 em Si - poli[17].

3.2.2 Segunda geração de células fotovoltaicas

Estas células são produzidas a partir de blocos de silício obtidos por fusão de silício puro em moldes especiais. Uma vez nos moldes, o silício esfria lentamente e solidifica-se. Neste processo, os átomos não se organizam em um único cristal. Forma-se uma estrutura policristalina

com superfícies de separação entre os cristais. Sua eficiência na conversão de luz solar em eletricidade é ligeiramente menor do que nas de silício monocristalino.

As células policristalinas têm um custo de produção inferior por necessitarem de menos energia na sua fabricação, mas apresentam um rendimento elétrico inferior (entre 11 e 13%, obtendo-se até 1% em laboratório). Esta redução de rendimento é causada pela imperfeição do cristal, devido ao sistema de fabricação.

As células de silício amorfo são as que apresentam o custo mais reduzido, mas, em contrapartida, o seu rendimento elétrico é também o mais reduzido (aproximadamente 8% a 10% ou 13% em laboratório). As células de silício amorfo são películas muito finas, o que permite serem utilizadas como material de construção, tirando ainda o proveito energético.

Mesmo apresentando um custo reduzido na produção, o uso de silício amorfo apresenta duas desvantagens: a primeira é a baixa eficiência de conversão (Tabela 01) comparada às células mono e policristalinas de silício; a segunda é que as células são afetadas por um processo de degradação logo nos primeiros meses de operação, reduzindo assim a eficiência ao longo da vida útil. Por outro lado, o silício amorfo apresenta algumas vantagens que compensam as deficiências acima citados, dentre elas: processo de fabricação relativamente simples e barato; possibilidade de fabricação de células com grandes áreas; e baixo consumo de energia na produção^[18].

Tabela 01- Eficiência em tecnologias de células fotovoltaicas

Tecnologia	Eficiência	Área/kW_p
Silício cristalino		
Monocristalino	13 a 19%	~7m ²
Policristalino	11 a 15%	~8m ²
Filmes finos		
Silício amorfo (a-Si)	4 a 8%	~15m ²
Telureto de Cadmio (Cd-Te)	10 a 11%	~10m ²
Disseleneto de cobre-índio-gálio (CIGS)	7 a 12%	~10m ²
Concentrador fotovoltaico	~25%	

Fonte: [19]

3.2.3 Terceira geração de células fotovoltaicas

Os materiais orgânicos (que são moléculas ou polímeros, cuja principal estrutura associada é composta por carbono), cuja disponibilidade é ilimitada (por serem reciclados em sua grande maioria), têm um grande potencial para desenvolver uma tecnologia para baratear o custo dos painéis solares inorgânicos, em função do baixo preço da matéria prima e elevados coeficientes de absorção óptica que possibilitam a produção de filmes finos e flexíveis.

As células solares orgânicas são exemplos de sistemas que convertem a energia luminosa em eletricidade utilizando materiais mais baratos e baixo custo energético de produção. O estudo deste sistema também envolve diversas áreas como a de materiais, eletroquímica, físico-química, física de semicondutores, química de coordenação e química de superfície. Por se tratar de um sistema de tecnologia recente e de interesse estratégico, apresenta um potencial de pesquisa muito grande, uma vez que muitos processos cinéticos e de transporte ainda precisam ser compreendidos, novos materiais ainda precisam ser preparados e sua estabilidade comprovada.

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos criados, com base polimérica, foram obtidos com polímeros conjugados e eram simples. Consistiam em uma camada compreendida entre dois eletrodos com uma eficiência extremamente baixa 0,1%^[19].

Com o progresso das pesquisas, a partir da utilização de diferentes classes de polímeros conjugados doadores de elétrons e seus derivados misturando-os com aceitadores de elétrons adequados, os dispositivos fotovoltaicos baseados neste tipo de nanoestruturas demonstraram eficiências de conversão da energia solar na ordem de 1%^[20].

A evolução da compreensão física envolvida nestes dispositivos fotovoltaicos, bem como o aumento da sua complexidade, melhoraria as técnicas de deposição e capacidade de síntese de novos materiais poliméricos, o que levou a um aumento das eficiências para máximos de cerca de 5% em algumas situações laboratoriais, dando lugar às células fotovoltaicas orgânicas^[21].

A nomenclatura célula solar orgânica ocorre em função da origem da matéria prima utilizada: semicondutores orgânicos como polímeros condutores, porfirinas, ftalocianinas e nanotubos de carbono, ou seja, substância com ligação carbono-carbono^[21].

Estes materiais oferecem a possibilidade da fabricação de células solares com grandes dimensões a baixo custo, através de processos de deposição mais simples, como o *screen printing*, *inkjet printing* ou a tecnologia *roll-to-roll* usando temperaturas de 20 - 200°C, inferior ao valor utilizado pelas inorgânicas.

Para tanto, emprega-se a tecnologia das células solares^[21,22], as quais, em geral, são fabricadas com materiais semicondutores capazes de converter parte da radiação solar incidente em energia elétrica.

O primeiro protótipo de células solares orgânicas (OPV) foi desenvolvido em 1986 por Tang^[22], o qual era formado por duas camadas orgânicas depositadas a vácuo entre eletrodos. Elas exibiam propriedades de transporte do tipo elétron-lacuna e foram produzidas a partir da ftalocianina, como semicondutor tipo-*p*, e de perileno, como semicondutor tipo-*n*. Essa célula bicamada apresentou uma eficiência de conversão de apenas 1%.

Esse limite foi o ponto de referência proeminente durante muitos anos e superado apenas após 14 anos, com o trabalho de Peumans et al.^[23], onde eles alteraram os componentes orgânicos utilizados e introduziram uma camada orgânica de bloqueio de éxcitons entre as camadas fotoativas e o cátodo de metal, otimizando a coleta de fótons e alcançando a marca de 3% de eficiência de conversão.

O mais recente aumento na eficiência das OPVs foi alcançado por Heeger em 2007^[24] com a fabricação das células “tandem”. Nesse tipo de sistema, duas células são colocadas em série para trabalharem de forma sinérgica, capturando maior quantidade de energia solar. Cada uma dessas células é formada por duas camadas com diferentes características de absorção da luz, permitindo que o conjunto aproveite uma faixa maior do espectro da luz que incide sobre elas. Com o invento das células tandem, obteve-se um novo limite superior de 6,5 %.

Uma das camadas que compõe as células solares orgânicas é o eletrodo positivo (fotoanodo). É formado por um filme transparente com alta transmitância na região do espectro visível ($380 < \lambda < 750$ nm). Além disso, ele é condutor e responsável pela coleta das cargas positivas (buracos) oriundas da camada fotoativa polimérica doadora. Dessa forma, os filmes têm encontrado aplicações industriais em diversos campos da optoeletrônica, incluindo aquelas que exigem propriedades similares às dos óxidos metálicos condutores.

Atualmente, o óxido de índio dopado com estanho (ITO) é o material mais utilizado em eletrodos transparentes e condutores elétricos para a coleta de buracos em células solares orgânicas. No entanto, seu uso implica em altos custos devido à combinação dos seguintes fatores:

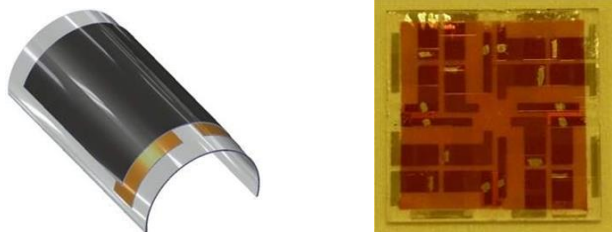
- i) processo de deposição sob alto vácuo;
- ii) reservas limitadas de índio; e,
- iii) alta demanda pela indústria de dispositivos eletrônicos (especificamente na aplicação para telas de cristal líquido), que resultam no encarecimento dos eletrodos transparentes de óxido de índio dopado com estanho^[25].

Filmes poliméricos condutores a base de NTCs tornaram-se promissores na substituição do ITO por possuírem a propriedade de transmitir na região do visível e também do infravermelho^[26], onde o ITO normalmente reflete. Além disso, apresentam alta condutividade e compatibilidade com substratos poliméricos, são leves e flexíveis, possibilitando seu processamento por meio de uma ampla gama de métodos. Alguns deles incluem a combinação de sonicação com: filtragem revestimento por rotação (*spin coating*), pulverização (*spraying*), impressão de tela (*screen printing*), impressão a jato de tinta (*inkjet printing*), secagem por solvente (*drop casting*) e deposição Langmuir–Blodgett^[27].

Recentemente, alguns pesquisadores têm proposto substituir os tradicionais filmes seletivos de ITO por filmes constituídos de uma rede formada por nanotubos de carbono de camada única (SWCNT - *Single-Walled Carbon Nanotube*)^[28] ou de camadas múltiplas (MWCNT - *Multi-Walled Carbon Nanotube*)^[29,30]. Tais redes permitem a obtenção de condução elétrica mais eficiente com os caminhos múltiplos fornecidos pela aleatoriedade delas^[31]. Os seus dispositivos fotovoltaicos demonstraram desempenho superior aos fabricados usando ITO, quando testados nas mesmas condições.

Os dispositivos fotovoltaicos de 3ª geração (Figura 03) são baseados em nanoestruturas, as quais permitem a incorporação de novos mecanismos físicos que possibilitam o aumento da eficiência. A terceira geração de células fotovoltaicas busca cada vez mais diminuir o custo e aumentar a eficiência^[32,33].

Figura 03 - Células solares orgânicas.



Fonte: [32]

O mecanismo de conversão de energia das células solares orgânicas ocorre de maneira diferente das inorgânicas, onde a absorção de luz de energia maior que o gap do semiconductor orgânico resulta na formação de pares elétrons-buracos ligados entre si. Estes recebem o nome de éxcitons e esse fenômeno ocorre devido às interações eletrostáticas que formam esse estado fortemente ligado.

Enquanto que nas inorgânicas a absorção maior que o gap do semiconductor resulta em pares de elétron-buraco livres que são separados pelo campo elétrico formado na região espaço-carga na interface entre os semicondutores (tipo-*p* e tipo-*n*), a energia deste éxciton para os semicondutores orgânicos é maior do que nos semicondutores inorgânicos, aproximadamente uma ordem de magnitude, por exemplo, de 200-500 meV^[34].

Os fotovoltaicos orgânicos flexíveis oferecem vantagens sobre as outras tecnologias, como por exemplo:

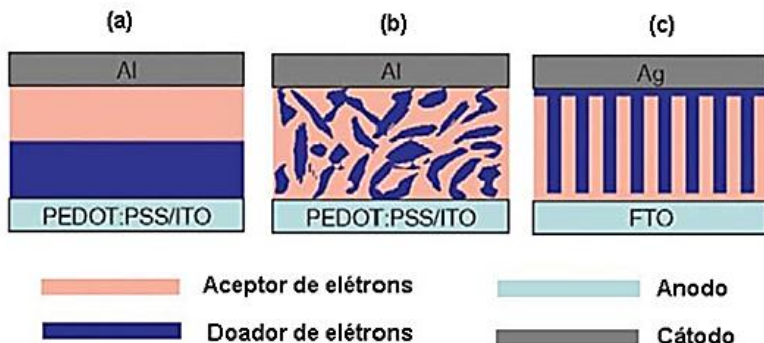
- **Flexibilidade:** permitem a integração com elementos de várias formas, tamanhos e design resultando em produtos inovadores em fotovoltaicos. Também por serem flexíveis, as células OPV podem se adaptar de maneira em que receba o sol em todos os ângulos, aumentando a captação de luz solar.
- **Personalizada e integrável:** através da técnica de *roll-to-roll* é possível fabricação de módulos OPV com comprimentos e larguras diversificados.
- **Fino e leve:** O peso das células flexíveis orgânicas é bastante leve em seu resultado final e isso é bastante importante para sua aplicação.

- Inquebrável: Os OPVs flexíveis são feitos de camadas finas de polímeros e substrato flexível e esta é uma vantagem relevante em relação aos fotovoltaicos inorgânicos feitos de silício cristalino, que são frágeis.

Tanto a eficiência quanto a durabilidade dos módulos solares orgânicos ainda são baixas, entretanto, devido ao baixo custo e à versatilidade de grande escala de produção, as células com “tecnologia de polímeros” constituem um enorme campo de pesquisas.

Atualmente, as células solares orgânicas podem ser classificadas em três modalidades: (i) heterojunção bicamada, (ii) heterojunção dispersa e (iii) heterojunção ordenada, conforme mostra a Figura 04.

Figura 04 - Arquiteturas das células solares orgânicas: (a) heterojunção bicamada, (b) heterojunção dispersa, (c) heterojunção ordenada.



Fonte: [36].

3.2.3.1 Dispositivos orgânicos fotovoltaicos

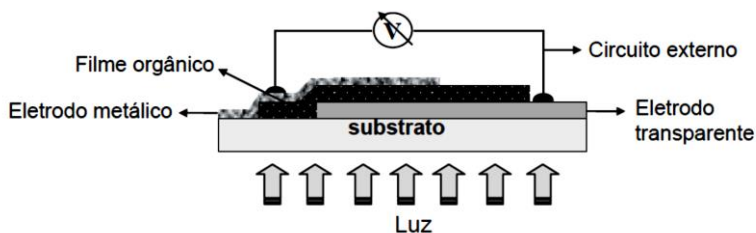
Os materiais orgânicos para a construção dos dispositivos possuem vantagens tecnológicas como processamento fácil, deposição por diferentes métodos (*spin coating*, *doctor blading*, *casting*), evaporação térmica, entre outros. Através disso, soma-se uma pequena quantidade de material utilizado em filmes (100nm), ótimas propriedades óticas, elétricas, solubilidade e propriedades estruturais também podem ser otimizadas^[36].

Os dispositivos fotovoltaicos geram corrente elétrica sob iluminação e podem ser divididos em duas classes dependendo de sua aplicação tecnológica: detecção de luz por fotodetectores ou conversão de

potência elétrica, pelo fato que as células solares possuem uma ampla sensibilidade ao espectro solar de emissão^[37].

A conversão solar, nos dispositivos fotovoltaicos, está baseada no efeito que transforma a radiação eletromagnética emitida pelo Sol em energia elétrica por meio do efeito fotoelétrico^[38], que pode ser compreendida como um dispositivo semicondutor que produz corrente elétrica quando exposto à luz. Essa elétrica requer a geração de cargas negativas e positivas bem como uma diferença de potencial que possa direcionar estas cargas a um circuito elétrico externo (Figura 05)^[39]. Os fatores que influenciam no fluxo de corrente são a tensão de circuito aberto (máximo valor de tensão elétrica) e a corrente de curto circuito (valor atingido no instante da diferença de potencial nula)^[40].

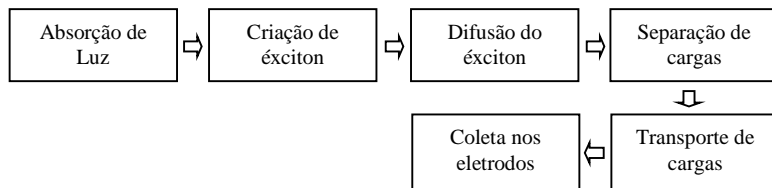
Figura 05 - Estrutura de uma célula solar orgânica.



Fonte: [41]

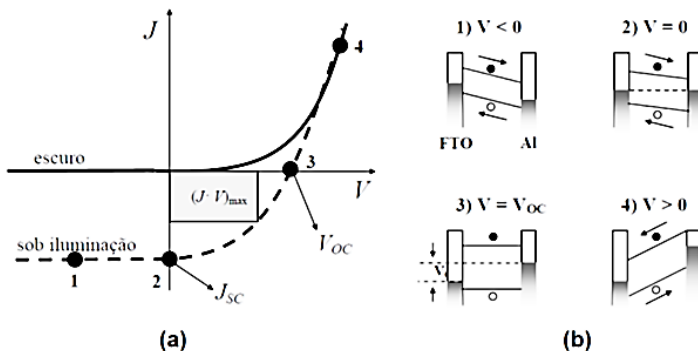
Em células solares inorgânicas, por exemplo, em uma junção *p-n* de silício, o processo de geração de portadores de carga é simples. A absorção de um fóton de energia maior que a banda proibida leva à formação direta de um par elétron-buraco e a corrente fotovoltaica nestas células é o resultado direto do transporte destas cargas livres aos eletrodos. Porém, em materiais orgânicos o processo de geração de cargas é mais complexo. A absorção de um fóton cria um estado excitado (éxciton) ao invés de cargas livres. De maneira a gerar foto-corrente eficiente, estes éxcitons devem ser dissociados antes que processos de recombinação de cargas ocorram (Figura 06).

Figura 06 - Processo de geração de corrente elétrica em dispositivo fotovoltaico.



Algumas características são importantes para a determinação da eficiência de um dispositivo fotovoltaico, de modo a permitir a comparação entre dispositivos fabricados com diferentes materiais. As curvas características $J \times V$ (Figura 07) são determinadas algumas variáveis como eficiência quântica externa (IPCE), tensão de circuito aberto (VOC), corrente de curto circuito (JSC), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η).

Figura 07 - (a) Curva característica $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico; (b) Foto geração de portadores de cargas.



Fonte: [42]

Estas perdas de corrente elétrica estão relacionadas a processos de recombinação das cargas fotogeradas, devido a defeitos ou outros fenômenos que ocorrem na estrutura do semicondutor e que dão origem ao aparecimento de estados de menor energia dentro da banda proibida.

Se estes estados não existirem no semicondutor, a recombinação ocorre de maneira radiativa, ou seja, através do processo de fotoluminescência. Como visto na sessão anterior, este processo ocorre diretamente de uma banda para outra. Como consequência, altos valores

em eficiência de fotoluminescência podem ser considerados como prova da ausência de canais de recombinação não-radiativa mais rápida e, então, mais eficiente. Os portadores de carga terão mais tempo para alcançar os eletrodos, após a dissociação, antes de recombinarem radiativamente sob emissão de luz.

Na maioria dos dispositivos orgânicos, nem todos os fótons incidentes são absorvidos na camada ativa devido, principalmente, à energia de banda proibida que, geralmente, é muito alta (um valor em torno de 1,1 eV (1100nm) proporcionaria uma absorção de 77% da luz solar)^[43]. No entanto, os polímeros conjugados apresentam energias de banda proibida um tanto maiores, da ordem de 1,5 – 2 eV, o que reduz o aproveitamento para cerca de 30 %. Porém, é necessário ressaltar que, apesar de mais fótons serem absorvidos em materiais com baixos valores de banda proibida, perdas serão geradas pelo excesso de fótons com comprimentos de onda menores. Existem então limites práticos na obtenção de materiais com baixos valores de energia de banda proibida^[44]. Um dispositivo feito com uma camada polimérica tem sua eficiência em absorção limitada e uma das soluções seria a mistura com materiais que apresentem valores diferentes da banda proibida^[45].

A radiação solar incidente sobre uma célula fotovoltaica compreende a faixa da radiação infravermelho (0,5eV) à ultravioleta (2,9eV). A energia necessária para um elétron deslocar-se da Banda de Valência (BV) à Banda de Condução (BC) é denominada de Energia de Gap (EG) ou somente pelo termo *band gap*, sendo que esta varia de material para material, onde para os materiais condutores esse valor é zero (EG condutores = 0 eV). Para os materiais isolantes, é necessária a energia de pelo menos 4eV (EG isolantes > 4eV) e, para os materiais semicondutores, o valor de energia varia de zero (0) a 3eV (0 < EG semicondutores 3eV), sendo que normalmente encontra-se na ordem de 1 a 1,7eV. A faixa intermediária entre as bandas de condução e valência é denominada de banda proibida.

3.2.3.2 Condutividade em compostos orgânicos

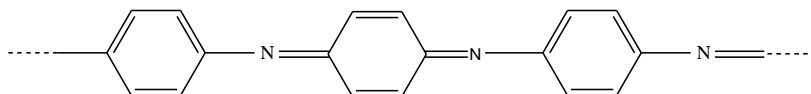
Polímeros que apresentam sistemas π estendidos, conhecidos como polímeros conjugados, são conhecidos desde a década de 70 por apresentarem propriedades semicondutoras. Estes materiais, inicialmente, não despertaram interesse científico, uma vez que em sua vasta maioria são opacos, insolúveis e infusíveis, fatores que dificultam seu processamento. Neste aspecto, apresentaram propriedades inferiores quando comparadas com os polímeros até então conhecidos^[35,46].

As ligações covalentes que ocorrem nos polímeros são feitas através de pares de elétrons localizados entre os dois átomos e com barreiras de energia potencial que impedem o seu deslocamento pelo material^[47]. Há, entretanto, várias exceções. O grafite, por exemplo, é um material composto apenas por átomos de carbono ligados entre si por ligações covalentes simples e duplas, alternadas. Um átomo pode desfazer a ligação dupla com um vizinho e refazê-la com outro. Assim, ele está recolhendo o elétron que era compartilhado com um vizinho e compartilhando-o com outro. Ou seja, a carga elétrica está se deslocando dentro do material^[48].

As ligações duplas implicam que cada átomo de carbono tem um orbital não híbrido do tipo *p*. Estes orbitais formam a segunda ligação da dupla, que pode ser feita com um ou outro vizinho. O elétron deste orbital pode então se deslocar ao longo da sequência de átomos de carbono, isto é, ao longo da molécula, colaborando para a corrente elétrica.

Vários destes polímeros já estão sendo usados, sendo que dentre eles destaca-se a polianilina (Figura 08), derivada da mesma substância usada como corante em doces. Ela pode ser usada em cabos coaxiais, em baterias recarregáveis, na forma de lâminas (filmes) finas e em telas de televisores e de monitores de computador.

Figura 08 - Estrutura da polianilina.



Fonte: O autor (2014).

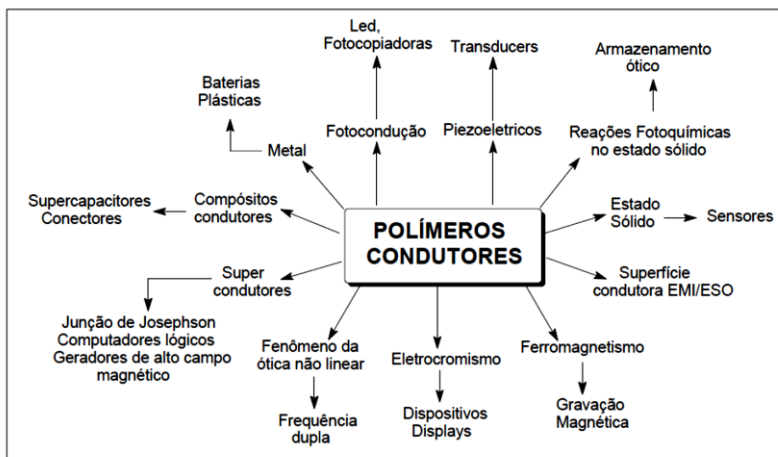
Outro polímero condutor eficiente é o polipirrol que contém átomos de nitrogênio contribuindo para a condutividade. Ele é usado em "janelas inteligentes" pois, sob luz de sol forte, pode passar de amarelo-esverdeado transparente para azul escuro opaco. O polipirrol não reflete micro-ondas e por isso é usado em roupas de camuflagem para evitar a detecção por radares. Filmes finos de poli-p-fenilenovinileno (PPV), emitem luz quando expostos de um campo elétrico^[49], onde, variando a composição do polímero, as emissões de luz ocorrem em várias cores.

Este material já é usado em mostradores como LEDs (*Light-Emitting Diode*). Os mostradores de PPV atuais duram apenas 10 % do tempo esperado para os mostradores fluorescentes tradicionais, mas estão

sendo aperfeiçoados e são fortes candidatos para a substituição das telas de televisão e computadores atuais. O avanço na tecnologia de materiais poliméricos permitiu às indústrias o desenvolvimento de novos produtos como o polipirrol, politiofeno, poliamina, poliacetileno, entre outros. Certamente, uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos é a capacidade de se comportar como excelentes isolantes tanto para altas frequências quanto para voltagens^[48,49].

O grande interesse em estudar os polímeros condutores deriva das diversas aplicações potenciais que estes materiais podem apresentar, dentre as quais pode-se citar seu uso como componente ativo em baterias, sensores, dispositivos electrocrômicos, capacitores, diodos emissores de luz e células solares orgânicas^[50]. Na Figura 09, encontra-se um diagrama esquemático de propriedades e possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.

Figura 09 - Aplicações tecnológicas dos polímeros condutores



Fonte: [35]

Além disso, a condutividade de um polímero pode ser aumentada muitas vezes por dopagem, utilizando substituintes que podem ser agentes oxidantes ou redutores, ou ainda radicais doadores ou aceptores de elétrons. A dopagem é acompanhada por métodos químicos de exposição direta do polímero aos agentes de transferência de carga (dopante) em fase gasosa ou solução, ou ainda, por oxidação ou redução eletroquímica^[51].

O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, uma vez que em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material. Os agentes dopantes podem ser moléculas ou compostos que podem facilmente formar íons, dopantes orgânicos e poliméricos^[52].

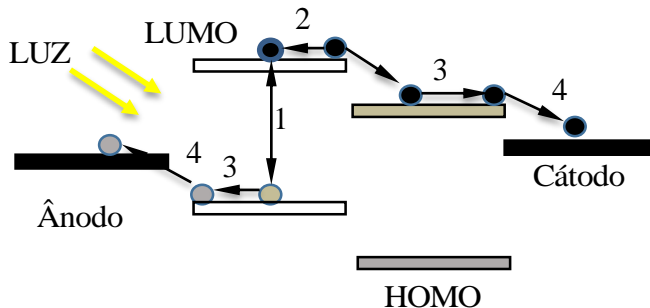
3.2.3.3 Semicondutores orgânicos

Em relação às ligações químicas, os polímeros apresentam ligação covalente entre os átomos da cadeia e ligação fraca. Os polímeros conjugados possuem um sistema π extenso ao longo do eixo central com alternância de ligações simples e duplas que permitem transições eletrônicas e ionização em segmentos sem quebra da cadeia. As ligações σ são aquelas que preservam a estrutura enquanto o sistema π é excitado. Se comportam como semicondutores e podem ser convertidos em condutores através de uma dopagem química com, por exemplo, selênio^[53].

Os polímeros ditos semicondutores formam uma nova classe de materiais que combinam a flexibilidade e facilidade de processamento, típico de polímeros, com propriedades ópticas e eletrônicas de metais e semicondutores. Suas aplicações estendem-se desde revestimentos anticorrosivos ou antiestáticos, baterias, dispositivos opto-eletrônicos flexíveis como lasers, monitores de vídeo coloridos, fotocélulas e fotodetectores de grande área, janelas de transparência controlada, papel de parede luminoso, entre outras^[54].

Os polímeros são classificados de acordo com os valores da interação entre orbitais atômicos. A energia necessária para promover um elétron do orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) para o orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO) é denominada de *band gap* (Figura 10).

Figura 10 - Movimento de cargas entre os níveis de energia do HOMO e LUMO



Fonte: O autor, (2014).

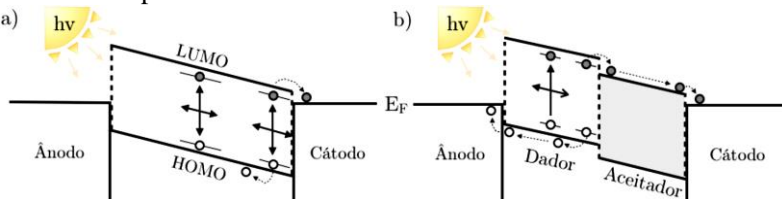
De acordo com a faixa de energia, os polímeros podem ser classificados em: i) condutores: $\text{Gap} = 0\text{eV}$, ii) isolantes: $\text{Gap} > 3\text{eV}$ ou iii) semicondutores: $\text{Gap} < 3\text{eV}$ ^[55].

No caso dos polímeros conjugados, a absorção da luz pela molécula resulta na promoção do elétron de um orbital molecular de mais baixa energia π para um orbital de mais alta energia π^* , ou simplesmente uma transição intrabanda $\pi-\pi^*$ com energia entre 1 a 4eV (de 1200 a 300nm)^[56].

3.2.3.3.1 Monocamada e camada dupla

As novas arquiteturas na fabricação de dispositivos orgânicos possuem diferentes vantagens e/ou desvantagens com vista à otimização da geração e coleção de carga, assim como da eficiência na geração de energia elétrica^[22]. A diferença da função trabalho entre os contatos proporciona um campo elétrico interno, que age na dissociação do éxciton e no transporte de cargas. O dispositivo de monocamada contém uma camada fotoativa envolta por dois elétrodos metálicos (Figura 11). Estudos desenvolvidos têm revelado que este tipo de arquitetura não aparenta ter nenhuma aplicação prática devido às eficiências extremamente baixas^[57].

Figura 11 - Diagrama de bandas de energia em um dispositivo fotovoltaico orgânico: a) Arquitetura de camada simples, b) Arquitetura de camada dupla.



Fonte: [57]

Uma melhora significativa no desempenho de células solares orgânicas foi desenvolvida por Tang (1986)^[55]. O modelo foi baseado no conceito de interfaces doadoras (D) e aceitadoras (A) de elétrons, assemelhando-se a uma junção *p-n* em células solares convencionais formando um dispositivo “bicamada”. O benefício desta geometria está conectado ao uso de dois materiais orgânicos com diferença entre as eletro-afinidades (LUMO).

Em dispositivos de camada dupla verifica-se um aumento na geração de portadores de cargas livres na região de interface entre os materiais orgânicos quando comparado à interface metal/semicondutor orgânico dos dispositivos de camada simples. A diferença energética entre materiais Doadores (D) e Aceitadores (A) (Figura 14b) permite potencializar a separação de cargas reduzindo consideravelmente a recombinação das mesmas^[58].

A otimização das espessuras neste sistema bicamada é determinante para um bom desempenho da célula fotovoltaica, tendo influência direta na magnitude da fotocorrente. É interessante que o máximo da intensidade de luz se localize próximo à interface de dissociação dos éxcitons, assim, a eficiência de foto-conversão é maximizada.

3.3 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

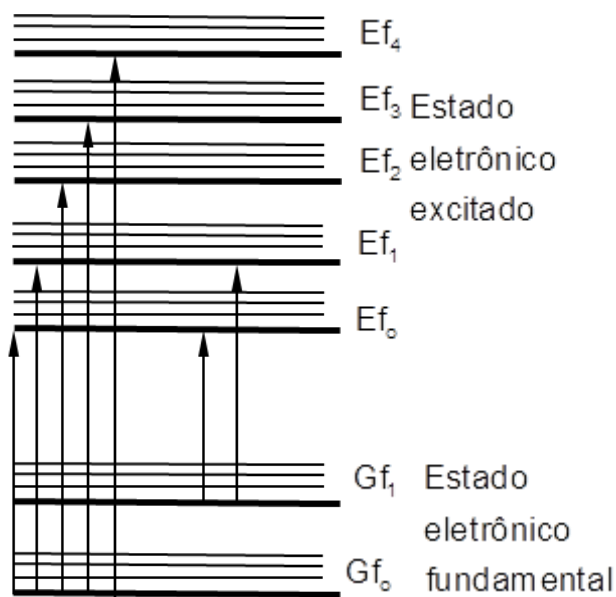
3.3.1 Ultravioleta visível (UV-Vis)

A espectrometria do ultravioleta visível é usada para identificar compostos orgânicos, inorgânicos, íons, análise quantitativa de alguns grupos funcionais orgânicos, determinação quantitativa de espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas. A absorção de energia ocorre com pacotes de energia e permite a passagem dos elétrons do estado

fundamental para orbitais de maior energia em estado excitado^[59]. Para a maioria das estruturas eletrônicas, a absorção do ultravioleta é muito limitada, sendo mais relevante aos sistemas conjugados^[60].

O comprimento de onda estende-se de 200 a 380nm, onde a atmosfera é transparente nesta região. Para que a radiação de UV seja absorvida pela molécula, dois requisitos são fundamentais: i) a radiação incidente deve ter a mesma frequência da frequência rotacional, vibracional, eletrônica ou nuclear da molécula, ou seja, devem estar em ressonância; e ii) A molécula deve ter um dipolo permanente ou um dipolo induzido, isto é, a energia absorvida deve realizar um trabalho de transição, rotação e vibração. Um mesmo nível eletrônico pode conter vários estados energéticos rotacionais e vibracionais^[60]. A absorção de energia do ultravioleta produz modificações da energia eletrônica da molécula em consequência de transições dos elétrons de valência da molécula. As transições correspondem à excitação de um elétron de um orbital molecular totalmente ocupado (usualmente um orbital π não ligante ou um orbital π ligante) a um orbital de energia superior (antiligante π^* ou σ^*).

Figura 12 - Diagrama de energia - Molécula diatômica



Fonte: O autor (baseado em [59]).

A relação entre a energia absorvida em uma transição eletrônica, frequência(f) e o comprimento de onda (λ), é dada pela equação de Planck (Equação 01):

$$\text{Equação 01: } \Delta E = h.f = \frac{h.c}{\lambda}$$

onde

h é a constante de Planck ($6,66 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$),

f é a frequência da radiação em Hz e

c a velocidade da luz no vácuo ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$) e ΔE é a energia absorvida por uma molécula entre o HOMO e o LUMO, onde quando menor for a diferença de energia, maior será o comprimento de onda de absorção.

As características principais de uma banda de absorção são sua posição (comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica) e a intensidade, a qual depende da probabilidade da interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico e a polaridade do estado excitado^[59].

A intensidade de uma banda de absorção é expressa como a absorvidade molar no máximo de absorção ($\epsilon_{\text{Máx}}$) determinada pela Equação 02:

$$\text{Equação 02: } \epsilon_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{c.b}$$

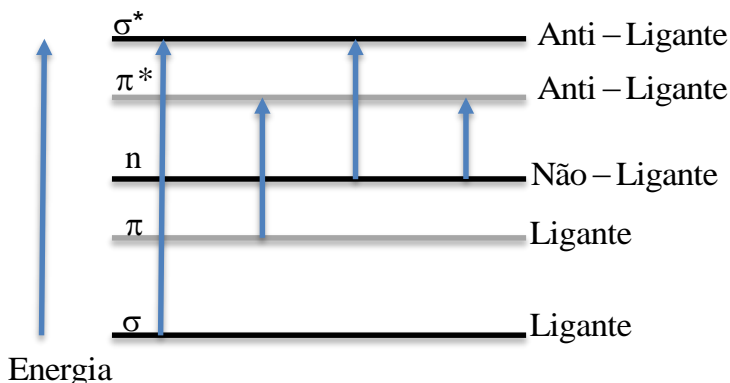
onde

c é a concentração, em gramas por 100mL, e

b é o caminho óptico através da amostra em centímetros. Uma absorção de magnitude $\epsilon > 10^4$ é considerada absorção muito intensa e $\epsilon_{\text{Máx}} < 10^3$ é considerada de fraca intensidade.

A absorção está diretamente relacionada com a energia dos orbitais e os tipos de transições eletrônicas ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$) vão depender das energias quantizadas que serão absorvidas, segundo mostra o esquema da Figura 13.

Figura 13 - Transições em compostos orgânicos.



Fonte: O autor, (2014).

As transições eletrônicas mais relevantes na química orgânica são as transições $n \rightarrow \pi^*$ em que os elétrons de um par não-ligante recebe energia quantizada para ir a um estado de maior energia (π ligante).

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrem também em compostos carbonílicos já que existem elétrons π do oxigênio ou do enxofre ligados ao carbono e em compostos insaturados e anéis aromáticos.

Para a discussão de espectros eletrônicos, torna-se necessário definir alguns termos:

i) Cromóforo: São grupos funcionais insaturados covalentes que contém elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas, por exemplo, $C=C$, $C=O$ ou NO_2 . Os orbitais moleculares π tornam-se ainda mais deslocados por conjugação. Os efeitos da deslocalização são um abaixamento dos níveis de energia do orbital π^* proporcionando um caráter menos ligante para este orbital. Os máximos de absorção são deslocados para comprimentos de ondas maiores^[61].

ii) Auxócromo: É um grupo saturado que, quando ligado a um cromóforo, altera o comprimento de onda com a intensidade da absorção, por exemplo, $O-H$, NH_2 e Cl .

iii) Deslocamento batocrômico: É o deslocamento de uma absorção para um comprimento de onda maior devido aos efeitos de substituição ou do solvente (desvio para o vermelho).

iv) Deslocamento hipocrômico: É o deslocamento de uma absorção para um comprimento de onda menor, devido à substituição ou ao solvente (desvio para o azul).

v) Efeito hiperacrômico: É um aumento da intensidade de absorção.

vi) Efeito hipocrômico: É uma redução da intensidade de absorção.

3.3.2 Fluorescência

A fluorescência se baseia na emissão radiativa de fótons por uma partícula carregada quando esta decai para um nível de energia mais baixo, partindo inicialmente de um nível mais elevado ao qual acessou através da prévia absorção de um fóton.

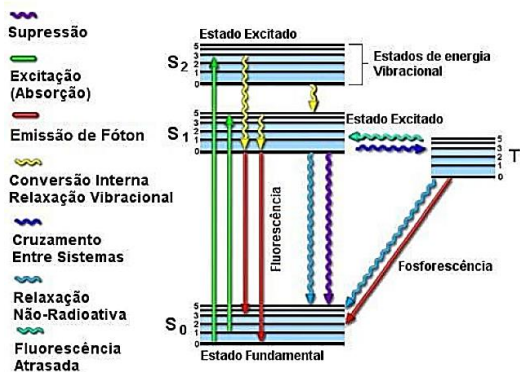
O efeito da fluorescência só é observado enquanto a luz de excitação incide sobre o material, pois, cessando essa incidência, o processo de emissão se encerra. Os diferentes componentes podem ser distinguidos de acordo com a análise espectral, que separará os diversos componentes presentes na emissão. Esta separação poderá ser feita em função do comprimento de onda ou em função da energia do fóton emitido. A intensidade de luz absorvida e emitida depende da energia de banda proibida do material, sendo que as emissões de coloração vermelha correspondem a materiais com valores baixos de energia de banda proibida, em torno de 1,9eV, e os materiais que emitem em regiões que tendem para o azul possuem altos valores de banda proibida^[62].

Alguns compostos, quando excitados em solução através da luz visível ou UV próximo, reemitem toda ou parte desta energia fornecida como radiação. A lei de Stokes afirma que o máximo da banda de espectro de emissão está localizado em um comprimento de onda maior do que a de qualquer radiação incidente ou de banda máxima de excitação. Após a excitação, a intensidade luminosa emitida diminui exponencialmente rapidamente ao contrário da fosforescência que tem um caimento lento^[62].

O tempo médio de uma molécula excitada, sob o ponto de vista vibracional, é da ordem de 10^{-13} a 10^{-10} s, o que é muito menor do que o tempo de vida médio de um estado excitado. Desta forma, a fluorescência só envolve o estado vibracional de mais baixa energia do estado excitado, produzindo picos próximos se os elétrons podem regressar a qualquer dos níveis do estado fundamental. A análise dos compostos por fluorescência é em média 1000 vezes mais sensíveis do que as análises de UV-Vis^[63].

O diagrama de Jablonski^[63], representado na Figura 14, é usado para representar os processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados, através da troca de energia entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO.

Figura 14 - Diagrama de energias de Jablonski.



Fonte: [63]

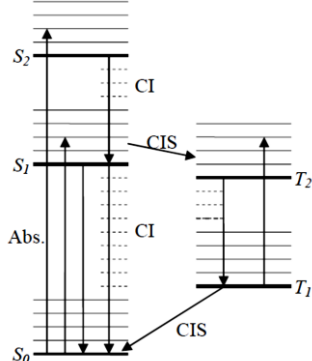
O diagrama de Jablonski ilustra que estão envolvidos três tipos de níveis de energia: o estado fundamental, um estado excitado proveniente da absorção de energia e um metaestável originado do rebaixamento energético do estado excitado.

3.3.2.1 Estados Singlete e Triplete

Nas moléculas em geral, os elétrons ocupam aos pares os níveis orbitais de baixa energia. Pelo princípio de Linus Pauling, os elétrons emparelhados têm spins opostos. Sob a ação de uma radiação luminosa e com uma energia apropriada, um elétron é promovido a um nível vazio superior. Nessa situação, eles podem, teoricamente, ter o mesmo emparelhamento dos spins eletrônicos após ter atingido a excitação (estado singlete) ou spins contrários (estado triplete) conforme ilustrado na Figura 15^[63].

O estado triplete apresenta, em relação ao singlete, uma reatividade aparente maior e maior tempo de vida de 10^{-4} a 10^2 s no caso da fosforescência^[65]. Pode-se então dizer que a emissão de fosforescência demonstra a emissão de fluorescência, porém nem todas as moléculas que exibem fluorescência vão exibir a fosforescência^[66].

Figura 15 - Transições óticas indicando estado singlete fundamental (S_0), singlete excitado (S_1 e S_2) e os tripletos T_1 e T_2 .



Fonte: [64]

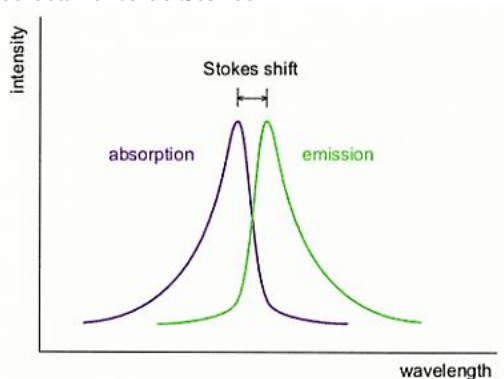
3.3.2.2 Deslocamento de Stokes

O deslocamento de Stokes (*Stokes shift*) pode ser definido como o deslocamento de energia entre emissão e absorção (Figura 16). A largura das bandas de absorção ou de emissão têm uma dependência com a temperatura.

A energia de emissão é geralmente menor que a absorção. Assim, o fenômeno de fluorescência é verificado em energias mais baixas ou comprimentos de onda mais longos, fenômeno este verificado inicialmente por Sir. G.G. Stokes em 1952^[66].

Quando se deseja obter o espectro de emissão, deve-se escolher o valor do comprimento de onda para a excitação, aquele coincidente com o máximo de absorção na banda de emissão de menor energia ou maior comprimento de onda. A energia da excitação irá atuar em um determinado estado eletrônico e posteriormente haverá dissipação de parte dessa energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado, onde a amostra poderá emitir uma faixa de comprimentos de onda, que nos compostos orgânicos correspondem ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado^[66]. Caso o estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão é denominada de fluorescência, caso contrário recebe a denominação de fosforescência^[62].

Figura 16 - Deslocamento de Stokes



Fonte:[66]

3.3.2.3 Rendimento Quântico

Rendimento ou eficiência quântica (Φ) de uma molécula é regido pela primeira lei da Fotoquímica (Lei de Grotthus- Draper) que afirma que os processos fotoquímicos somente podem ocorrer caso haja a absorção de um fóton pela molécula, a qual considera o fóton como reagente limitante^[67].


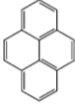
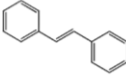

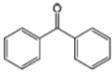
A segunda lei da Fotoquímica estabelece uma relação entre a intensidade de fluorescência com uma constante de proporcionalidade e a concentração (Equação 03).

$$\text{Equação 03: } F = K \cdot c$$

onde, k é uma constante de proporcionalidade e c é a concentração. Para manter a linearidade, o valor da absorvidade deve estar abaixo de 0,05. As estruturas aromáticas condensadas ou com alto grau de conjugação apresentam alta eficiência quântica ($\pi \rightarrow \pi^* \rightarrow \pi$), enquanto os heterocíclicos não fluorescem ($n \rightarrow \pi^* \rightarrow n$).

O rendimento quântico em fluorescência é afetado pelo tipo de estrutura molecular, onde moléculas flexíveis têm baixo valor, como mostra a Tabela 02.

Tabela 02 - Relação entre rigidez molecular e rendimento quântico

Estrutura	Φ	Descrição
	0,2	Molécula rígida. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$.
	0,7	Molécula rígida. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$.
	0,05	Molécula flexível. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$.
	0,001	Molécula flexível. Transição $n \rightarrow \pi^*$.
	<0,0001	Pequeno GAP no estado de transição. Molécula flexível. Transição $n \rightarrow \pi^*$. Pequeno GAP no estado de transição.

Fonte: [68]

O rendimento quântico pode ser determinado pela razão entre o número de moléculas luminescentes e o número total de moléculas excitadas (Equação 04).

$$\text{Equação 04: } \Phi_a = \Phi_p \cdot \left(\frac{A_a}{A_p} \right) \cdot \left(\frac{\text{Abs}_p}{\text{Abs}_a} \right) \cdot \left(\frac{n_a^2}{n_p^2} \right)$$

onde, Φ_a : rendimento quântico do composto,

Φ_p : rendimento quântico do solvente padrão,

A_a : área sob o gráfico do composto,

A_p : área sob o gráfico do padrão,

Abs_p : Absorbância do padrão,

Abs_a : absorvância do composto,

n_a : índice de refração do solvente usado na diluição do composto,

n_p : índice de refração do solvente do padrão^[69].

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela lei de Beer- Lambert, que dá a relação entre a intensidade da

luz incidindo na solução (I_0) e a intensidade da luz saindo da solução (I). (Equação 05)

Equação 05: $A = \epsilon.c.l$

onde, A é a absorvância,

ϵ é a absorvidade molecular ou coeficiente de extinção,

c é a concentração do material absorvedor, e

l é a espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa^[70].

3.4 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES

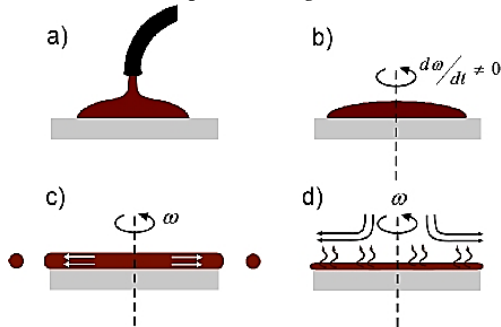
Atualmente, diversas técnicas para a deposição de filmes finos são utilizadas. Entre elas pode-se citar a *Layer-by-Layer* (camada por camada) que se divide em *casting*, *spin coating* e *dip coating*.

3.4.1 Spin Coating

O *spin coating* (ou cobertura por rotação) é uma técnica muito utilizada em laboratórios, que consiste em aplicar uniformemente, camadas finas em substratos planos. Durante este processo, é depositada uma determinada quantidade de material sobre o substrato e este é girado a grande velocidade, de forma a distribuir uniformemente a camada depositada. A rotação continua até que o fluido atinge as bordas do substrato e até se obter a espessura de camada desejada. O solvente utilizado nesta técnica é normalmente bastante volátil e evapora-se, ficando definitivamente a camada do material no substrato, cuja espessura depende da velocidade de rotação, do material depositado e do solvente.

Este processo de *spin coating* é restrito na sua aplicação com alguns materiais, devido à possível absorção da umidade ambiental, sendo que controlar-se estritamente as condições de deposição mediante atmosfera inerte é fortemente recomendado para evitar esta absorção de umidade. Algumas das vantagens principais deste processo são: a eficiência em custo, o número limitado de parâmetros a controlar, exige pouca manutenção, é fácil de manejar e adapta-se a uma grande variedade de processos. A Figura 17 apresenta as etapas de deposição por *spin coating*: (a) deposição da mistura, (b) rotação, (c) rampa de estabilização, (d) evaporação.

Figura 17 - Etapas da técnica de *spin coating*.



Fonte: [71]

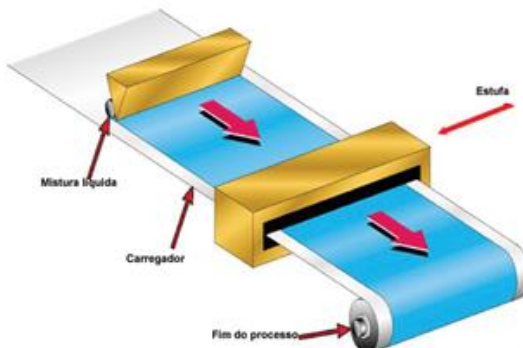
3.4.2 Casting

No processo de fabricação casting, as matérias-primas são adicionadas em ordem determinada, dentro de um recipiente. Além da sequência, elas devem ser misturadas em uma velocidade controlada, em períodos demarcados, para formar uma mistura consistente. Essa mistura na forma de líquido é vertida numa base, onde encontra-se o porta-substrato.

Depois, submete-se a mistura a estufa, cuja função é evaporar os solventes da solução. Em seguida, forma-se um filme sólido.

Esse processo também permite obter películas muito finas, devido ao controlador de espessura. Uma característica que ajuda na conformação do produto. A Figura 18 apresenta a técnica de deposição por casting.

Figura 18 - Técnica de deposição por casting

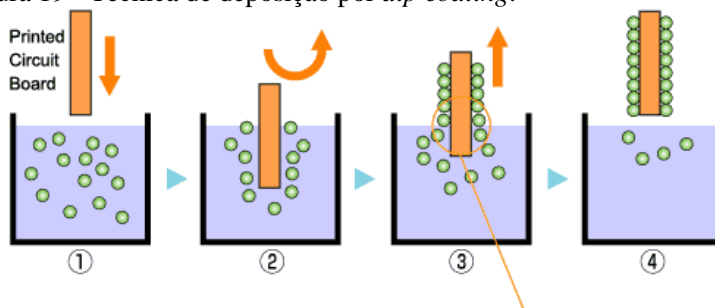


Fonte: [72]

3.4.3 Dip Coating

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de "*dip coating*", cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também é um fator de controle importante. Isto significa que, para se obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade entre outras), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações. A Figura 19 apresenta a técnica de deposição por *dip coating*.

Figura 19 - Técnica de deposição por *dip coating*.



Fonte:[73]

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foi utilizada resina comercial acrílica da Resicolor. Diclorometano PA (CH_2Cl_2), tolueno PA ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) e o álcool etílico anidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) foram obtidos da empresa Vetec Química Fina. Todos os solventes foram utilizados como recebidos.

Os compostos 2,1,3-benzotiadiazol (1), 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (2), 4,7-ditrimetilsilanil-etinil-2,1,3-benzotiadiazol (3), 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol (4), 5-(4-bromofenil)tetrazol (5), 5-(4-bromofenil)-2-dodecanotetrazol (6), 5-[4-(2-metil-3-butin-2-ol-fenil)]-2-dodecanotetrazol (7) e 1-dodecanotetrazol-4-etinilbenzeno (8) foram sintetizados no laboratório LASICOM e disponibilizados para este estudo^[74].

4.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

4.2.1 Preparação de filmes

2.2.1.1 Método *Casting* (Moldagem)

Em um béquer de 125mL, adicionou-se 5g de resina acrílica e 20mL de diclorometano. A mistura foi colocada em ultrassom por 5min para completa solubilização. Após essa etapa, em *glove box* com temperatura controlada de 25°C, a solução obtida foi vertida em uma placa de vidro e homogeneizada. A distribuição da solução foi feita com auxílio de bastão de vidro. O solvente foi deixado evaporar por 24h. Obteve-se filmes transparentes com espessuras entre 2,61 a 2,85µm.

4.2.1.2 Método *spin coating* (Deposição por Rotação)

Em um béquer de 125mL, adicionou-se 5g de resina acrílica e 20mL de solvente. Em *glove box*, a mistura foi colocada em ultrassom por 5min para completa solubilização. Após, em ambiente com temperatura controlada de 25°C, a solução obtida foi vertida em uma placa de vidro e rotacionada pelo processo de *spin coating* em diferentes condições e tempos de rotação. A Tabela 03 apresenta as programações utilizadas. Após a formação do filme, o mesmo foi deixado evaporar o

solvente por 24h. Obteve-se filmes transparentes com espessuras entre 1,21 a 2,61 μ m.

Tabela 03 - Programação da *glove box* - Método *spin coating*.

Condição de processamento	Programação <i>glove box</i>					
	Parâmetro	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
1	Velocidade	400	600	1000	2000	3000
	Tempo	10	5	5	5	5
	Rampa	10	10	10	10	10
2	Velocidade	400	600	1000	2000	3000
	Tempo	10	5	5	5	5
	Rampa	10	10	10	10	10
3	Velocidade	400	600	1000	2000	3000
	Tempo	10	5	5	5	5
	Rampa	10	10	10	10	10
4	Velocidade	400	600	1000	2000	3000
	Tempo	10	5	5	5	5
	Rampa	10	10	10	10	10
5	Velocidade	200	400	600	1000	2000
	Tempo	10	10	5	5	5
	Rampa	10	10	10	10	10

4.3 DOPAGEM DE FILMES

Em um béquer de 125mL adicionou-se 5g de resina acrílica, 20mL de solvente e 0,5 mmol do composto com aditivos sequencialmente 1 a 8. Cada mistura foi imersa em ultrassom por 5 minutos para completa solubilização. Em seguida, a mistura obtida foi utilizada para a produção de filmes por *casting e spin coating*, conforme descrito anteriormente. O solvente foi deixado evaporar por 24h. Obteve-se filmes com diferentes espessuras medidos com micrômetros e posteriormente pela técnica de microscopia de força atômica.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

As moléculas utilizadas como aditivos e os respectivos filmes obtidos foram caracterizados por espectroscopia de UV-Vis utilizando espectrofotômetro SHIMADZU (modelo UV-1800) equipado com 2 celas de quartzo com duas janelas polidas de dimensões 12,5mm x 45,0mm, comprimentos de onda limitados entre 200 e 800nm, velocidade de varredura 1000mm/min, mudança do comprimento de onda de 6000nm/min, mudança de lâmpada em monocromador de feixe simples com lâmpadas de arco tipo halógena e deutério com potência de 20W, faixa de absorbância de -4 a 4, por espectroscopia de fluorescência.

Utilizando-se um fluorímetro HITACHI (modelo F-4500) em temperatura ambiente com 2 celas de quartzo de volume de 0,6mL com duas janelas polidas com dimensões 12,5mm x 45,0mm, fenda de excitação do monocromador 5 x 5 cubeta do porta amostra c, lâmpada xênon de monofeixe, resposta de excitação 2 s, faixa de comprimento de onda de 200 a 750nm, velocidade de escaneamento de 2400nm/min, as análises de estabilidade térmica foram conduzidas em uma termobalança de alta resolução SHIMADZU (modelo TGA-Q500) com atmosfera de nitrogênio com taxa de 10mL/min, célula de platina, fluxo de aquecimento de 10°C/min.

As micrografias dos filmes foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica SHIMADZU (modelo SPM 9500).

O estudo eletroquímico foi realizado em um potenciostato BIOLOGIC (modelo SP 200).

A estabilidade fotoquímica foi avaliada por transmitância, utilizando um espectrofotômetro de infravermelho SHIMADZU (modelo IR-Prestige 21), com variação do número de ondas de 4000 e 400 cm^{-1} . Os filmes dopados foram expostos à radiação UVC em uma câmara de exposição com lâmpada de 8W, comprimento de onda variando de 100 a 280nm, com pico máximo de 254nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES

As especificações físico-químicas da resina acrílica, utilizada neste trabalho, são apresentadas na Tabela 04.

Tabela 04 - Características físico-química da resina de acrílico.

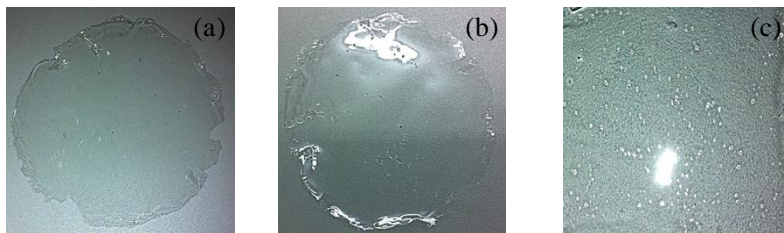
Composto	Concentração (g/mol)
Sólido	60 ± 2
Viscosidade	Z4-Z6
Índice de acidez [mgkoh/g]	Máximo 7
Densidade [g/cm^3 - a 25°C]	$0,99 \pm 0,03$
Solvente	Tolueno

Fonte: [75]

Na preparação dos filmes, tanto pelo método *casting* quanto pelo método *spin coating*, foram avaliados três diferentes tipos de solventes: hexano, tolueno e diclorometano. A escolha dos solventes foi limitada pela solubilidade da resina.

A Figura 20 apresenta imagens dos filmes obtidos pelo método de *casting* para os solventes avaliados. Os melhores filmes foram obtidos com diclorometano, onde observou-se filmes mais uniformes e sem imperfeições relevantes com dimensões de 40mm x 40mm.

Figura 20 - Exemplares de filmes produzidos pela técnica de *casting* com hexano (a), diclorometano (b) e tolueno (c).



Para a produção de filmes pelo método *spin coating*, o solvente diclorometano também apresentou melhor resultado. Neste processo, os diferentes parâmetros de programação permitiram obter-se filmes com diferentes espessuras medidas com o auxílio de um micrômetro e

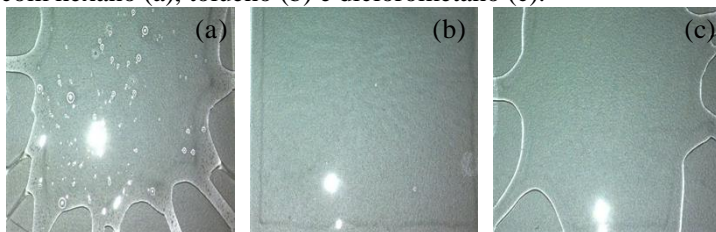
posteriormente pela técnica de microscopia de força atômica. Dos diferentes parâmetros avaliados, a condição escolhida para a produção dos filmes foi a condição de processamento 2. A Tabela 05 apresenta os parâmetros utilizados na preparação de filmes para este estudo.

Tabela 05 - Programação dos parâmetros para confecção de filmes pela técnica de *spin coating*.

Condição de processamento	Programação <i>glove box</i>					
	Parâmetro	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
	Velocidade (rpm)	400	600	1000	2000	3000
	Tempo (s)	10	5	5	5	5
	Rampa (s)	10	10	10	10	10

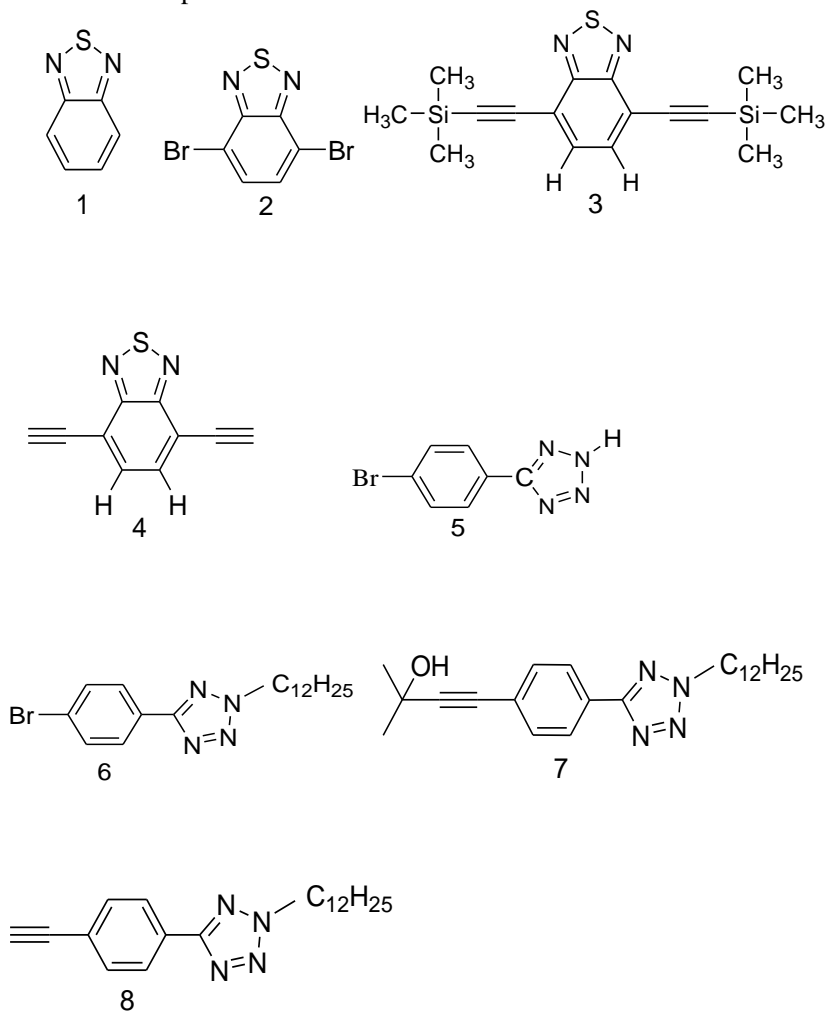
A Figura 21 apresenta imagens de filmes obtidos por *spin coating* para cada solvente. Observou-se uma melhor uniformidade do filme com o solvente diclorometano. Com o hexano, observou-se a formação de bolhas nos filmes obtidos. Com o tolueno, os filmes obtidos apresentaram heterogeneidade de textura.

Figura 21- Exemplos de filmes produzidos pela técnica de *spin coating* com hexano (a), tolueno (b) e diclorometano (c).



As moléculas avaliadas neste estudo estão apresentadas na Figura 22. Trata-se de moléculas sintetizadas e caracterizadas por outros estudos no laboratório da UNESC, mas, no entanto, a avaliação fotoquímica não havia sido realizada. Para o processo de filmes aditivados, foi necessário conhecer a absorvidade molar de cada molécula a ser estudada.

Figura 22 - Estruturas moleculares dos compostos utilizados como aditivos nas etapas 1 a 8.



Fonte: [74]

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR UV-VIS E FLUORESCÊNCIA

A técnica de absorção no UV-Vis consistiu na irradiação da amostra em comprimentos de ondas de 200 a 800nm, podendo então ser empregada na determinação da transmitância ou absorbância dos compostos.

As Figuras 23 a 26 apresentam os espectros de UV-Vis dos compostos avaliados (1 a 8). A Tabela 06 apresenta as concentrações dos compostos 1 a 8 utilizados nas análises de UV-Vis escolhidas com base na literatura^[76,77,78,79].

Tabela 06 - Concentrações dos compostos 1 a 8 em diclorometano.

Composto	Concentração (mol.L ⁻¹)
1	$9,18 \times 10^{-7}$
2	$5,30 \times 10^{-7}$
3	$5,47 \times 10^{-7}$
4	$1,09 \times 10^{-7}$
5	$7,31 \times 10^{-7}$
6	$7,33 \times 10^{-7}$
7	$5,29 \times 10^{-7}$
8	$5,31 \times 10^{-7}$

Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 1(a) e 2(b), em 10^{-7} M, em diclorometano.

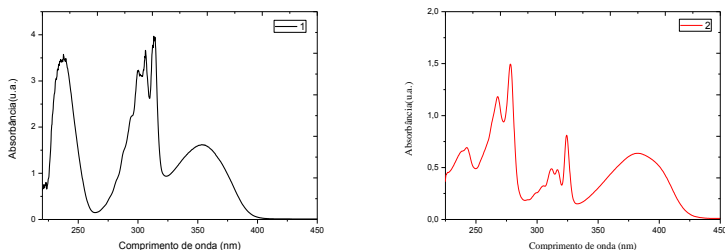


Figura 24 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 3(a) e 4(b), em 10^{-7} M, em diclorometano.

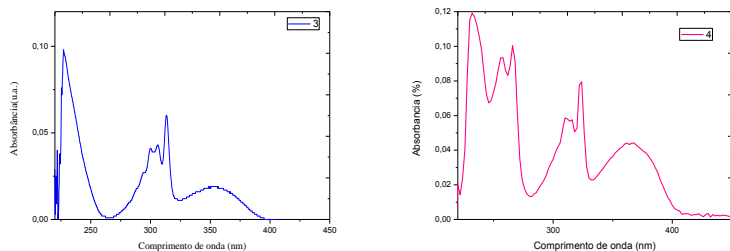


Figura 25 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 5(a) e 6(b), em 10^{-7} M, em diclorometano.

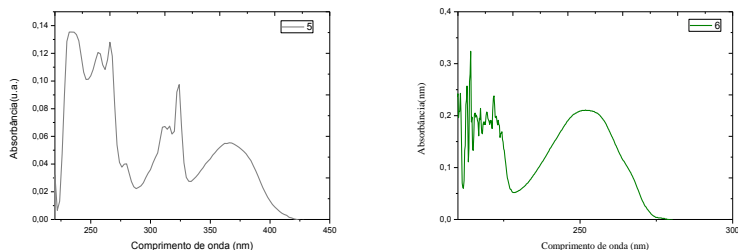
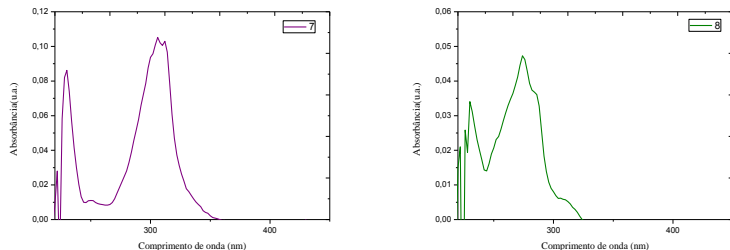


Figura 26 - Espectro de absorção UV-Vis dos compostos 7(a) e 8(b), em 10^{-7} M, em diclorometano.



A Figura 23 mostra que o composto 1 apresenta absorção na região do ultravioleta, com absorções máximas em 240, 313 e 360nm. Essa faixa de absorção de UV pode ser explicada em função do efeito eletrônico da unidade benzotiadiazol (compostos 1 a 4), na qual as transições

eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentam forte absorção devido à presença de quatro pares de elétrons π e um par de elétrons não ligantes no átomo de enxofre. A absorção em 240nm é referente às transições do anel benzênico isolado, as absorções em 313nm são referentes às transições $\pi_{\text{Deslocalizado}} \rightarrow \pi^*_{\text{Localizado}}$ e $\pi_{\text{Localizado}} \rightarrow \pi^*_{\text{Deslocalizado}}$ e absorção em 360nm é referente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema conjugado. De forma geral, o composto 2 apresentou deslocamento batocrômico das bandas de absorção em relação ao composto 1 devido às adições de dois átomos de Br no anel aromático. Os compostos 3 e 4 apresentaram bandas de absorção similares, uma vez que o substituinte trimetilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) no grupo etinil não apresentou influência no comprimento de onda de absorção.

Os compostos 5 a 8 apresentam a unidade tetrazol que, reconhecidamente, apresenta boa absorvidade molar na região avaliada devido à presença de dois pares de elétrons π e de um par de elétrons não ligantes em um dos átomos de nitrogênio. Esse grupo de moléculas apresentou maior variação nos comprimentos máximos de absorção. Essas variações são resultantes tanto das substituições no átomo de nitrogênio do anel tetrazol quanto das substituições no anel aromático.

Tabela 07 - Absortividade molar

Composto	$(\epsilon/10^7)^b$
1	$1,3 \times 10^5$
2	$6,1 \times 10^5$
3	$1,6 \times 10^5$
4	$1,2 \times 10^4$
5	$9,3 \times 10^5$
6	$2,8 \times 10^4$
7	$5,4 \times 10^5$
8	$6,9 \times 10^5$

Para todos os compostos estudados, os valores de absorvidades molares obtidos (entre 10^4 e 10^5) são considerados altos. Comparando as absorvidades molares (Tabela 07) obtidas para os compostos 1 ($1,3 \times 10^5$) e 2 ($6,1 \times 10^5$), nota-se que a substituição de dois átomos de H por Br na molécula de benzotiadiazol apresentou um efeito hiperacrômico. Essa observação está de acordo com o efeito indutor de elétrons característico do substituinte Br. Similarmente, a absorvidade molar apresentada pelo composto 3 ($1,6 \times 10^5$) é maior em relação àquela apresentada pelo composto 4 ($1,2 \times 10^4$), o qual não apresenta o grupo

trimetil silano, que exibe um acentuado efeito indutivo. Comparando-se as absorvidades molares obtidas para os compostos 5 ($9,3 \times 10^5$) e 6 ($2,8 \times 10^4$), se observa que a substituição de um átomo de H pelo grupo $C_{12}H_{25}$ apresentou um efeito hipocrômico, enquanto que as absorvidades molares obtidas para os compostos 7 ($5,4 \times 10^5$) e 8 ($6,9 \times 10^5$) foram similares, mostrando que o grupo substituinte $-C(CH_3)OH$ não causou efeito significativo na absorção molar.

A espectroscopia de fluorescência estuda o processo de absorção da energia radiante e emissão de parte desta energia na forma de luz de baixa energia. Por meio da luz ultravioleta ou visível, elétrons do estado fundamental do fluoróforo são excitados a níveis de energia mais elevados e, então, vários processos de relaxações para níveis de energias menores podem ocorrer emitindo fótons.

As Figuras 27 à 30 apresentam os espectros de fluorescência obtidos para as moléculas em solução de diclorometano e o padrão de fluorescência (sulfato de quinina) em ácido sulfúrico.

Figura 27 - Espectro de emissão dos compostos 1 e 2, em 10^{-7} M, em diclorometano, e sulfato de quinina (SQ) em ácido sulfúrico.

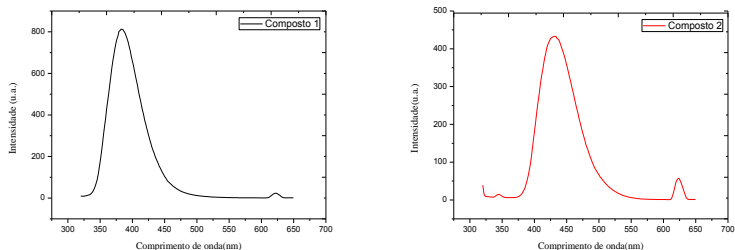


Figura 28 - Espectro de emissão dos compostos 3 e 4, em 10^{-7} M, em diclorometano, e sulfato de quinina (SQ) em ácido sulfúrico.

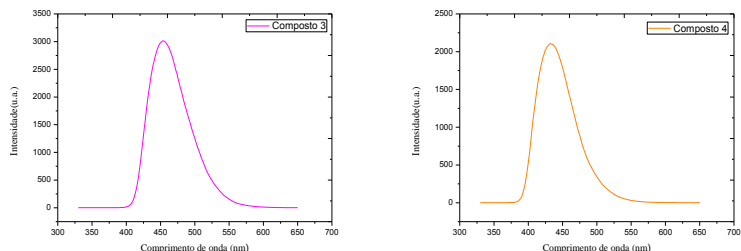


Figura 29 - Espectro de emissão dos compostos 5 e 6, em 10^{-7} M, em diclorometano, e sulfato de quinina (SQ) em ácido sulfúrico.

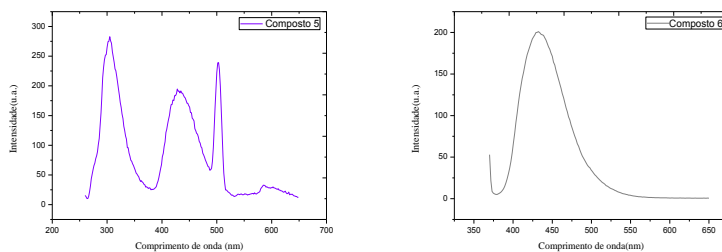
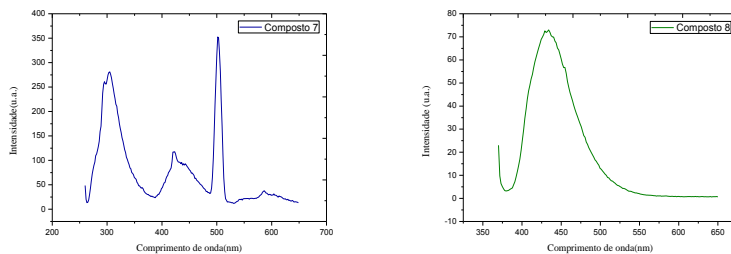


Figura 30 - Espectro de emissão dos compostos 7 e 8, em 10^{-7} M, em diclorometano, e sulfato de quinina (SQ) em ácido sulfúrico.



A Tabela 08 apresenta os parâmetros utilizados e os resultados obtidos na fluorescência dos compostos 1 a 8.

Tabela 08 - Dados dos parâmetros para as análises de fluorescência dos compostos 1 a 8.

Composto	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm) ^a	Abs. (%)	$\lambda_{\text{Em.}}$ (nm) ^a	Stokes (nm)	ϕ_F^c	$(\epsilon/10^7)^b$
1	307	0,013	384	77	0,010	$1,3 \times 10^5$
2	356	0,061	431	75	0,019	$6,1 \times 10^5$
3	381	0,016	452	71	0,109	$1,6 \times 10^5$
4	368	0,120	433	65	0,256	$1,2 \times 10^4$
5	364	0,093	436	72	0,406	$9,3 \times 10^5$
6	228	0,280	300	72	0,071	$2,8 \times 10^4$
7	252	0,054	324	72	0,012	$5,4 \times 10^5$
8	264	0,069	312	48	0,021	$6,9 \times 10^5$

^a 10^{-7} M em diclorometano a 25°C.

^b Unidade: $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

^c Padrão: Sulfato de quinina em 10^{-7} M.

Observa-se que os compostos 1 a 8, em diclorometano, apresentam fluorescência com picos bem definidos em relação ao sulfato de quinina que foi utilizado como padrão de fluorescência. As medidas de fluorescência foram realizadas nas mesmas soluções usadas nas análises de UV, em que tais concentrações estão listadas na Tabela 08.

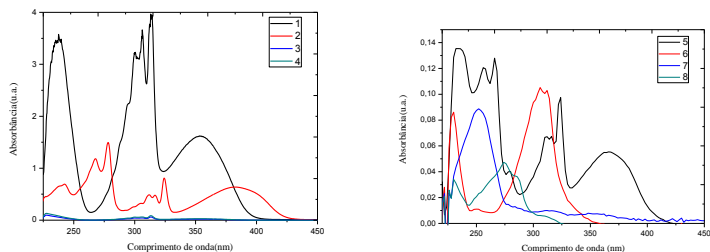
Basicamente, o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F) representa a razão entre fótons emitidos e fótons absorvidos e, portanto, nos fornece a magnitude dos processos não radiativos que competem com a fluorescência. Dentre os compostos baseados na unidade benzotiadiazol, o composto 4 apresentou melhor ϕ_F (0,256) seguido do composto 3 (0,109), enquanto os compostos 1 e 2 apresentaram ϕ_F consideravelmente menores (0,010 e 0,019, respectivamente). Dentre os compostos baseados na unidade tetrazol, o composto 5 apresentou melhor ϕ_F (0,406), enquanto os compostos 6,7 e 8 apresentaram ϕ_F consideravelmente menores (0,071, 0,012 e 0,021, respectivamente).

Se os processos não radiativos fossem infinitamente desprezíveis, então ϕ_F seria 1, ou seja, o rendimento quântico de fluorescência seria 100% e o único mecanismo de relaxamento seria a fluorescência. Os valores de ϕ_F obtidos para as moléculas de estudo sugerem que existe supressão de fluorescência, sendo este efeito menos importante para os compostos 5, 4 e 3.

Para avaliação das propriedades fotoquímicas dos compostos em filme polimérico, as resinas foram dopadas com os compostos 1 a 8, nas mesmas concentrações que as utilizadas nos ensaios de UV-Vis e

Fluorescência. A Figura 31 apresenta os resultados de absorção no UV-Vis dos filmes dopados.

Figura 31 - Espectro de emissão de UV-Vis dos filmes dopados com os compostos 1 a 8.

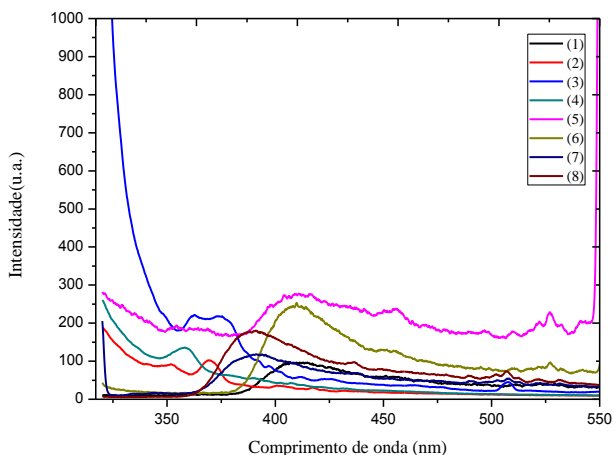


Pelo espectro de UV-Vis, observa-se que os filmes dopados com os compostos 1 a 8, absorvem na faixa compreendida aproximadamente entre 300 e 425nm. Essa faixa corresponde ao comprimento de onda da radiação ultravioleta e uma pequena parte do visível. O filme 1 apresenta maior banda de absorção em 353nm em relação aos demais compostos. Nem todos os filmes dopados apresentaram mesma intensidade, sendo a absorção, supostamente, suprimida pela resina.

Vale ressaltar que os espectros de UV-Vis obtidos para os filmes dopados apresentam máximos de absorção em comprimentos de onda similares àqueles obtidos nas respectivas soluções.

Reproduzindo as mesmas condições experimentais do UV-Vis, foram realizadas as análises de fluorescência para a determinação do rendimento quântico (ϕ) dos compostos 1 a 8 quando presentes no filme. A Figura 32 apresenta os espectros de fluorescência obtidos.

Figura 32 - Espectro de emissão de fluorescência dos filmes dopados com os compostos 1 a 8.



Os filmes apresentaram redução considerável na intensidade dos picos de fluorescência. A intensidade de fluorescência dos compostos 2 e 3 em filmes de resina acrílica foram reduzidas sensivelmente (Figura 31).

Com o intuito de melhor comparar os resultados obtidos por UV-Vis e por fluorescência para as moléculas de 1 a 8 em solução e nos filmes, esses resultados foram plotados simultaneamente.

As Figuras 33 a 36 apresentam os espectros de UV-Vis e fluorescência dos compostos 1 a 4 em solução de diclorometano (a) e como dopante em filme (b).

Figura 33 - Espectro de emissão e absorção do composto 1 em solução (a) em filme dopado (b).

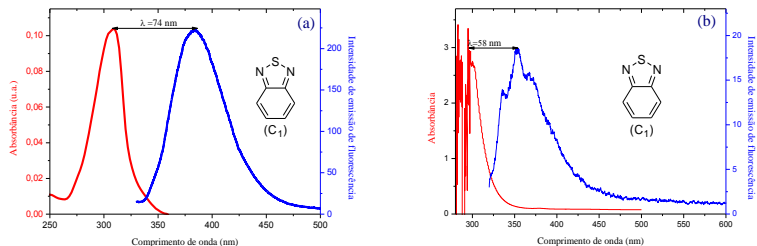


Figura 34 - Espectro de emissão e absorção do composto 2 em solução (a) em filme dopado (b).

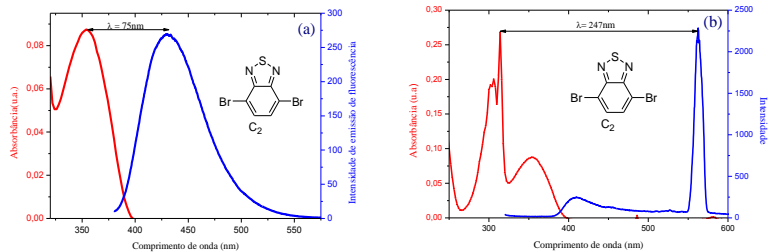


Figura 35 - Espectro de emissão e absorção do composto 3 em solução (a) em filme dopado (b).

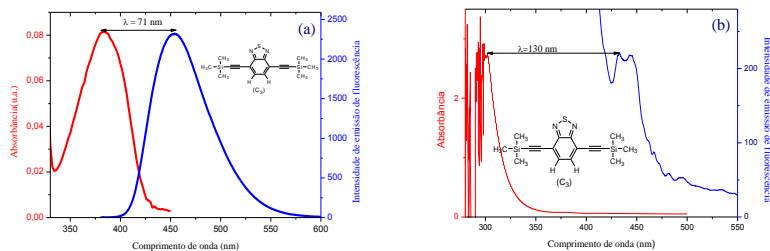
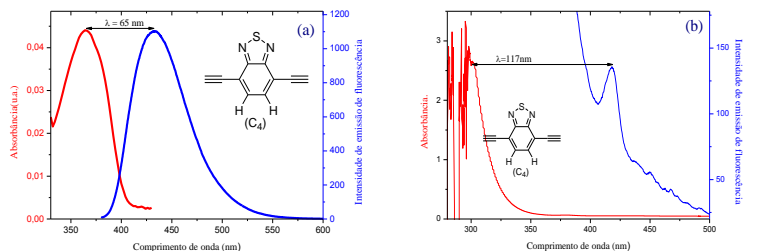


Figura 36 - Espectro de emissão e absorção do composto 4 em solução (a) em filme dopado (b).



As Figuras 33 (a) a 36 (a) apresentam os espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos compostos 1 a 4. Estes compostos apresentam unidade central benzotriazol que é reconhecidamente um receptor de elétrons, possuindo comprimento de onda máximo de

absorção entre 309 e 454nm. A absorvidade molar obtida para estes compostos variou de $1,2 \times 10^4$ (composto 4) a $6,1 \times 10^5$ no composto 2. O deslocamento de Stokes variou entre 65nm a 75nm. Os rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos variaram de 1%, para o composto 1 e 25,6 % para o composto 4, calculado utilizando padrão sulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,577$) em H_2SO_4 0,1M, com $\lambda_{\text{exc.}}$ variando de 364nm a 429nm e absorbância em torno de 0,06.

As Figuras 33 (b) a 36 (b) apresentam os espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência para os filmes dopados com os compostos 1 a 4. Os filmes apresentaram comprimento de onda máximo de absorção entre 296 e 302nm e emissão entre 353 a 432nm. Os filmes apresentaram um deslocamento de Stokes de 58 nm a 130 nm e um baixo rendimento quântico de fluorescência que variou entre 0,1% a 21,5% (Tabela 9) calculado utilizando padrão sulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,577$) em H_2SO_4 0,1M, com $\lambda_{\text{exc.}}$ de 353nm a 432nm e absorbância em torno de 0,06.

Os resultados de rendimento quântico de fluorescência para os filmes dopados mostram que os compostos 3 e 4 apresentaram os maiores rendimentos (21,5 e 7%, respectivamente). Dentre os compostos baseados na unidade benzotiadiazol, estes compostos também foram os que apresentaram maior rendimento quântico de fluorescência em solução, entretanto, na ordem inversa.

As Figuras 37 a 40 apresentam os espectros de UV-Vis e fluorescência do composto 5 a 8 em solução de diclorometano (a) e como dopante em filme (b).

Figura 37 - Espectro de emissão e absorção do composto 5 em solução (a) em filme dopado (b).

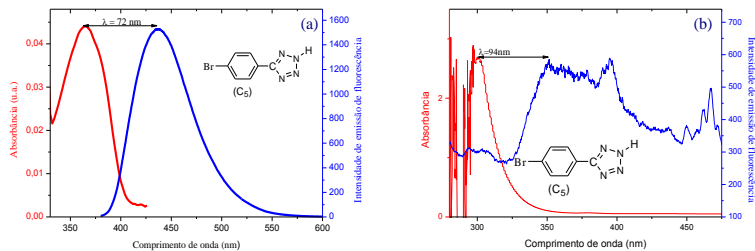


Figura 38 - Espectro de emissão e absorção do composto 6 em solução (a) em filme dopado (b).

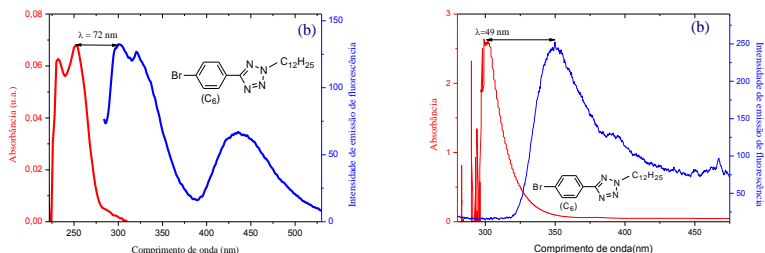


Figura 39 - Espectro de emissão e absorção do composto 7 em solução (a) em filme dopado (b).

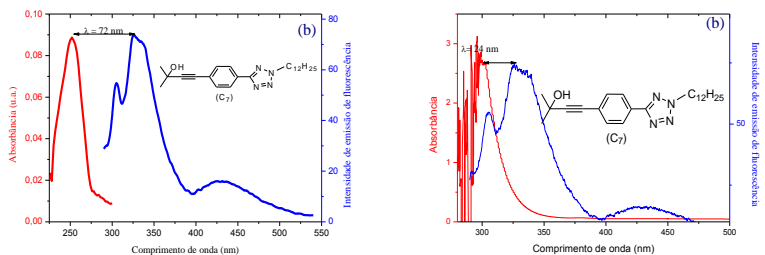
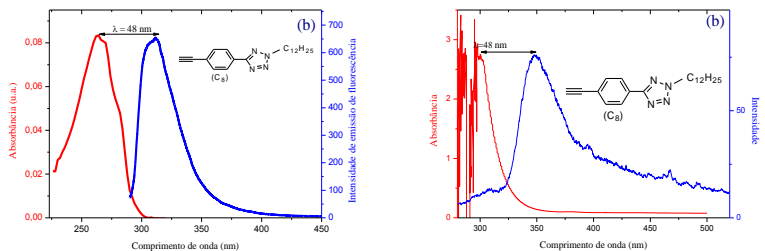


Figura 40 - Espectro de emissão e absorção do composto 8 em solução (a) em filme dopado (b).



As Figuras 37 (a) a 40 (a) apresentam os espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos compostos 5 a 8. Estas moléculas apresentam a unidade tetrazol. A aromaticidade do sistema é alcançada pelo envolvimento dos quatro elétrons π das ligações duplas e mais um

par de elétron não ligante dos nitrogênios. Neste sistema, os três outros nitrogênios ainda possuem elétrons não ligantes que podem ser injetados no sistema, funcionando este como um doador. Conforme apresentado nas Figuras 37 a 40, os compostos 5 a 8 apresentam comprimento de onda máximo de absorção entre 252 e 364nm. A absorptividade molar variou entre $2,8 \times 10^4$ a $9,3 \times 10^5$. Os compostos apresentaram um deslocamento de Stokes que variou de 48nm a 72nm. Os rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos variaram de 1,2% à 40 % para o composto 5, calculado utilizando padrão sulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,577$) em H_2SO_4 0,1M, com $\lambda_{\text{exc.}}$ variando de 326nm a 352nm e absorbância em torno de 0,06. Analisando os espectros de UV-Vis e fluorescência dos filmes dopados com os compostos 5 a 8 observa-se que a resina acrílica influencia fortemente tanto na absorção de UV quanto na emissão de fluorescência.

As Figuras 37 (b) a 40 (b) apresentam os espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência para os filmes dopados com os compostos 5 a 8. Os filmes apresentaram um deslocamento de Stokes de 24nm a 94nm e um baixo rendimento quântico de fluorescência que variou entre 1,3% a 11,4% (Tabela 9) calculado utilizando padrão sulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,577$) em H_2SO_4 0,1 M, com $\lambda_{\text{exc.}}$ de 353nm a 432nm e absorbância em torno de 0,06.

Os resultados de rendimento quântico de fluorescência para os filmes dopados mostram que os compostos 5 e 6 apresentaram os maiores rendimentos (11,4% e 3,9%, respectivamente). Dentre os compostos baseados na unidade tetrazol, estes compostos também foram os que apresentaram maior rendimento quântico de fluorescência em solução.

De modo geral, a adição de grupos funcionais às moléculas de partida (1 e 5) influenciou na intensidade de fluorescência. Essa intensidade depende de alguns fatores como a rigidez molecular do composto, da forma estrutural, do tipo de ligação química (estruturas de duplas ligações altamente conjugadas). Em solução, dentre os compostos analisados, o composto 5 é o que possui o maior coeficiente de absorptividade molar. Para os compostos impregnados em filmes, o que apresentou maior coeficiente de absorptividade molar foi o filme 5.

A Tabela 09 apresenta os rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos dopantes 1 a 8 tendo como padrão o sulfato de quinina.

Tabela 09 - Dados dos parâmetros para as análises de fluorescência dos compostos dopantes.

Composto	Φ_a	Área(a)*	Área(p)**	Abs(p)	Abs(a)
1	0,01	14622,31	952384,69	0,098	0,097
2	0,02	19011,59	585946,69	0,059	0,065
3	0,10	16620,88	84937,13	0,059	0,069
4	0,25	76337,87	195319,11	0,040	0,040
5	0,40	110792,49	195319,11	0,059	0,054
6	0,07	19793,17	195319,11	0,015	0,014
7	0,01	9770,74	509164,14	0,052	0,051
8	0,04	31134,79	509164,14	0,041	0,039

Legenda - * composto; ** padrão

Tabela 10 - Dados dos parâmetros para as análises de fluorescência dos filmes dopados com os compostos 1 a 8.

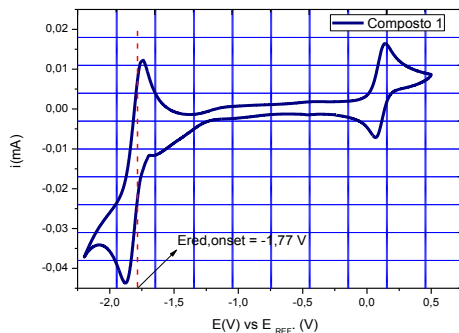
Composto	Φ_A	Área(a)	Área(p)	Abs(p)	Abs(a)
1	0,001	1465	952384	0,098	0,1
2	0,009	33887	585946	0,059	0,26
3	0,215	38669	84937	0,059	0,081
4	0,070	22561	195319	0,040	0,043
5	0,114	31443	195319	0,059	0,054
6	0,039	52030	195319	0,015	0,067
7	0,013	17177	509164	0,052	0,087
8	0,013	20284	509164	0,041	0,083

5.3 ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS COMPOSTOS

Os estudos eletroquímicos dos compostos intermediários foram realizados em um potenciostato da marca BIOLOGIC. Os compostos foram diluídos em uma solução de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (HTBA) 0,1M da marca ALDRICH. A escolha desse sal (HTBA) foi em função da sua geometria molecular e boa condutividade elétrica. Os compostos e o HTBA foram diluídos em acetonitrila (eletrólito suporte) e os potenciais elétricos variaram de -2,0V a 2,0V. Essa janela de potencial elétrico foi escolhida pelo fato que os processos de redox do ferroceno ocorrem nessa faixa de potencial. A voltametria cíclica foi realizada com velocidade de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, valor escolhido para melhor captação de dados pela literatura.

A Figura 41 apresenta as curvas de voltametria cíclica do composto 1, 0,1M em acetonitrila.

Figura 41 - Curva de voltametria cíclica do composto 1.



Para determinação da energia de orbital do LUMO utilizou-se a Equação 6.

$$\begin{aligned} E_{\text{LUMO}} &= -(4,8 - E_{\frac{1}{2}F_c/F_c} + E_{\text{red,onset}}) \\ \text{Equação 6: } E_{\text{LUMO}} &= -(4,8 - 0,1037 - 1,77) \\ E_{\text{LUMO}} &= -2,92\text{eV} \end{aligned}$$

onde, 4,8eV é o potencial padrão de hidrogênio em relação ao nível de vácuo;

F_c é o potencial de referência do ferroceno em relação ao nível de vácuo; e

E_{red} é o potencial de oxidação do ferroceno em relação ao nível de vácuo.

Para determinação da energia de *band gap* do fóton, utilizou-se a Equação 7.

$$\begin{aligned} E_{\text{Gap}} &= \frac{c \cdot h}{\lambda} \\ \text{Equação 7: } E_{\text{Gap}} &= \frac{3,00 \times 10^8 \cdot 4,13 \times 10^{-15}}{3,14 \times 10^{-7}} \\ E_{\text{Gap}} &= 3,95\text{eV} \end{aligned}$$

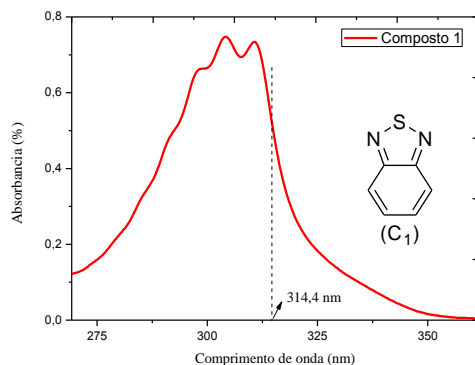
onde,

h é a constante de Planck $4,13 \times 10^{-15}$ e.V.s,

c é a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo, e

λ o comprimento de onda obtido a partir do espectro de absorção de UV-Vis (Figura 42).

Figura 42 - Espectro de absorção UV-Vis do composto 1, em diclorometano, com concentração em $10^{-7}M$.



Para a determinação da energia do HOMO, foi utilizada a Equação 8.

$$\begin{aligned} E_{\text{HOMO}} &= E_{\text{LUMO}} - E_{\text{Gap}} \\ \text{Equação 8: } E_{\text{HOMO}} &= -2,92 - 3,95 \\ E_{\text{HOMO}} &= -6,87\text{eV} \end{aligned}$$

A Tabela 11 apresenta os valores de energia dos orbitais do HOMO e LUMO dos compostos avaliados por voltametria cíclica.

Tabela 11 - Energia dos orbitais de LUMO, HOMO e a *band gap* dos compostos.

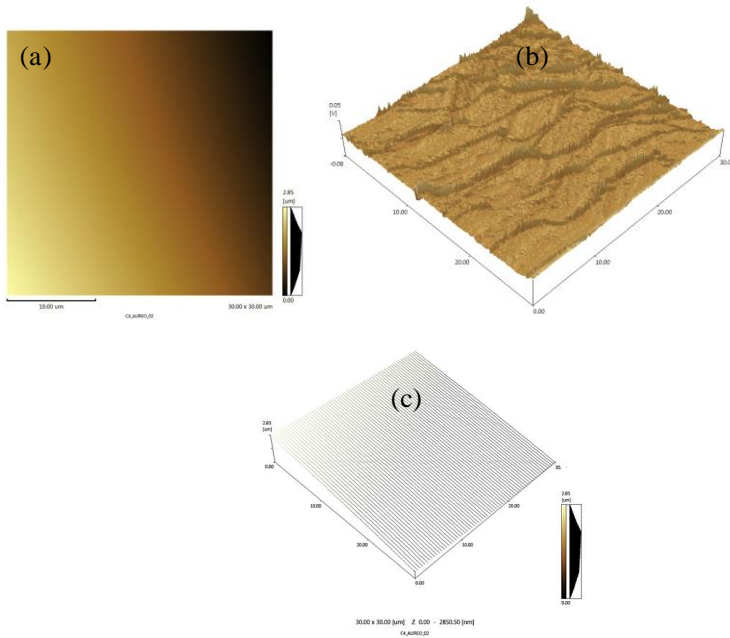
Composto	LUMO (e.V)	<i>band gap</i> (eV)	HOMO (eV)
1	-2,92	3,95	-6,87
2	-3,31	3,33	-6,64
3	-3,28	3,39	-3,17
4	-3,26	3,18	-6,38
5	-3,26	3,17	-6,43
7	-2,83	4,66	-7,49

Observa-se que a energia do orbital LUMO apresenta uma variação de energia de 0,48eV entre os compostos 1 e 2. A energia do orbital HOMO apresenta uma variação maior (4,32eV) entre os compostos 3 e 7. A energia de *band gap* do fóton manteve-se no mesmo patamar entre os compostos analisados. Os compostos intermediários 6 e 8 não apresentaram atividade eletroquímica na faixa de potencial utilizada nos dois possíveis solventes: acetonitrila e diclorometano. A janela de potencial foi ampliada até no limiar da formação de bolhas na superfície do eletrodo. Entretanto, nenhum processo redox foi verificado. Verificou-se então que, para essa janela de potencial, os compostos 6 e 8 não apresentam atividade eletroquímica.

5.4 ESTUDO MORFOLÓGICOS DOS FILMES

Para avaliar a qualidade dos filmes produzidos, em especial em relação à topologia das superfícies, foram necessários estudos de morfologia. Estes estudos foram realizados por microscopia de força atômica. Inicialmente foram obtidas imagens com dimensão de 30 x 30 μ m para todos os filmes dopados com os compostos 1 a 8. A Figura 43 apresenta as micrografias da resina de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c) para a resina pura sem adição de qualquer dopante.

Figura 43 - Micrografias da resina de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).

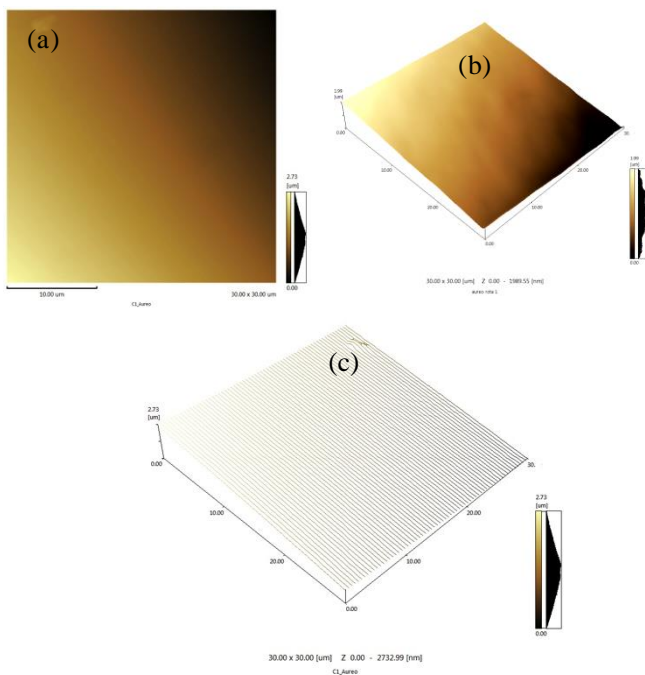


Observa-se que o filme apresenta relativa homogeneidade na textura com pequenas imperfeições. A espessura máxima obtida no filme foi de 2,85μm.

Para as resinas dopadas com os intermediários 1 a 8, na forma de filme, foram utilizados os mesmos procedimentos da resina pura.

A Figura 44 mostra as micrografias do filme dopado com o intermediário 1 de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c) obtidas por AFM.

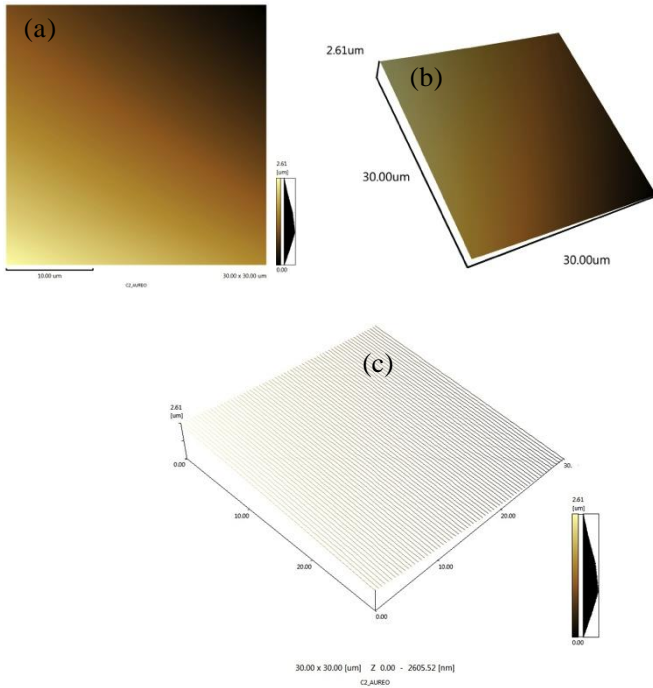
Figura 44 - Micrografias da resina dopada com o composto 1, de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).



Observa-se que o filme apresenta textura com pequenas imperfeições. A espessura máxima obtida no filme foi de $2,73\mu\text{m}$.

A Figura 45 mostra as micrografias do filme dopado com o composto 2, onde foram reproduzidos os procedimentos dos exemplares anteriores.

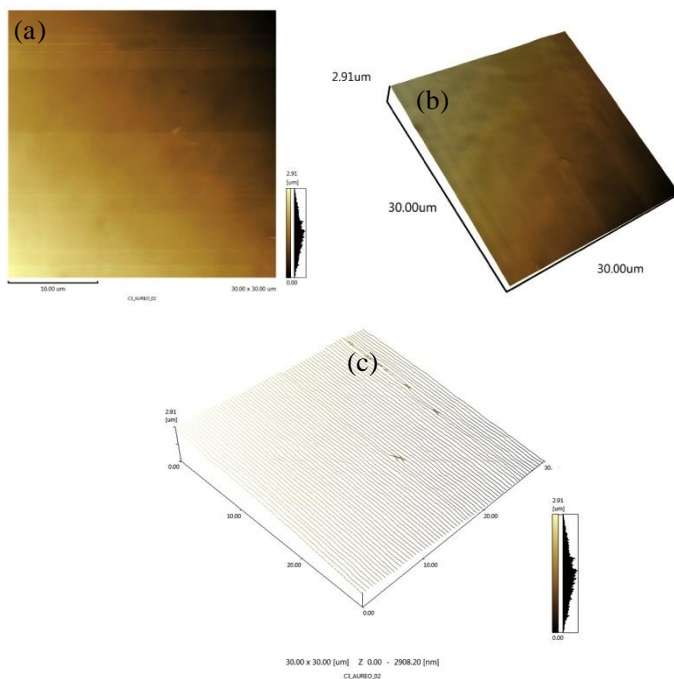
Figura 45 - Micrografias da resina dopada com o composto 2, de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).



Observa-se que o filme apresenta boa homogeneidade em relação à textura com pequenas imperfeições. A espessura máxima obtida no filme foi de 2,61 μm, apesar de apresentar grande variação na espessura.

A Figura 46 mostra as micrografias do filme dopado com o composto 3, onde foram reproduzidos os procedimentos dos exemplares anteriores em relação à programação do *spin coater* e concentração do solvente utilizado.

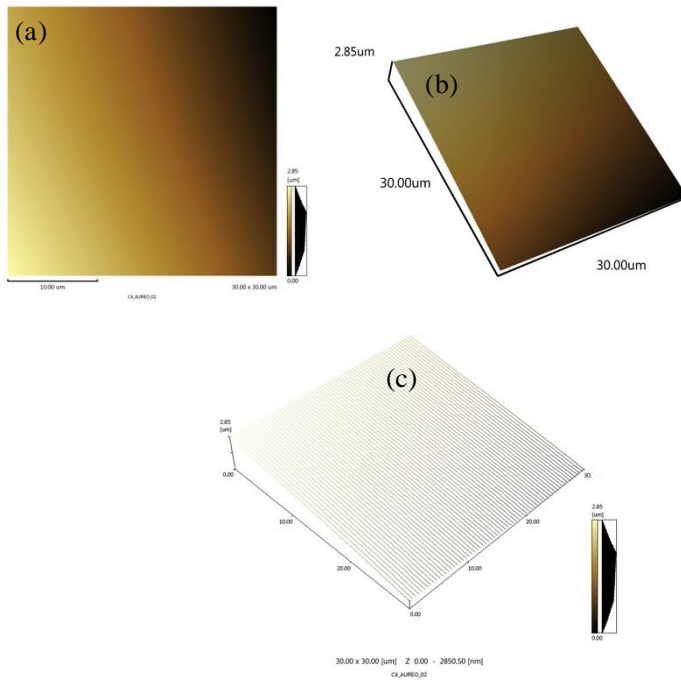
Figura 46 - Micrografias da resina dopada com o composto 3, de topo(a), de perfil (b) e de linhas.



Observa-se que o filme apresenta homogeneidade com picos de intensidade na topologia ocasionando pequenas imperfeições. A espessura sofreu variação sendo que o valor máximo foi de $2,91\ \mu\text{m}$ com picos.

A Figura 47 mostra as micrografias da resina dopada com o composto 4.

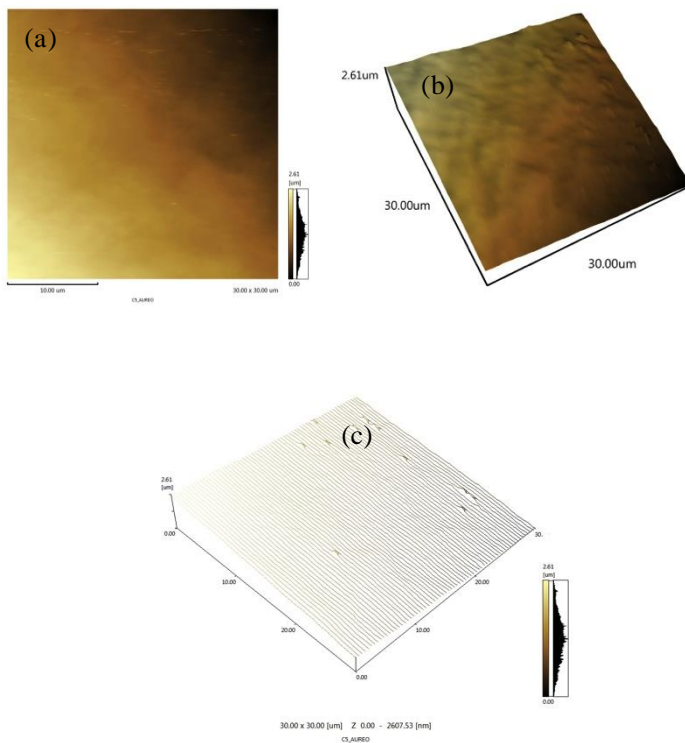
Figura 47 - Micrografias da resina dopada com o composto 4, de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).



Observa-se que o filme apresenta boa homogeneidade de textura com pequenas imperfeições. A espessura máxima obtida no filme foi de $2,85\mu\text{m}$ com maior homogeneidade de espessura.

A Figura 48 mostra as micrografias da resina dopada com o composto 5.

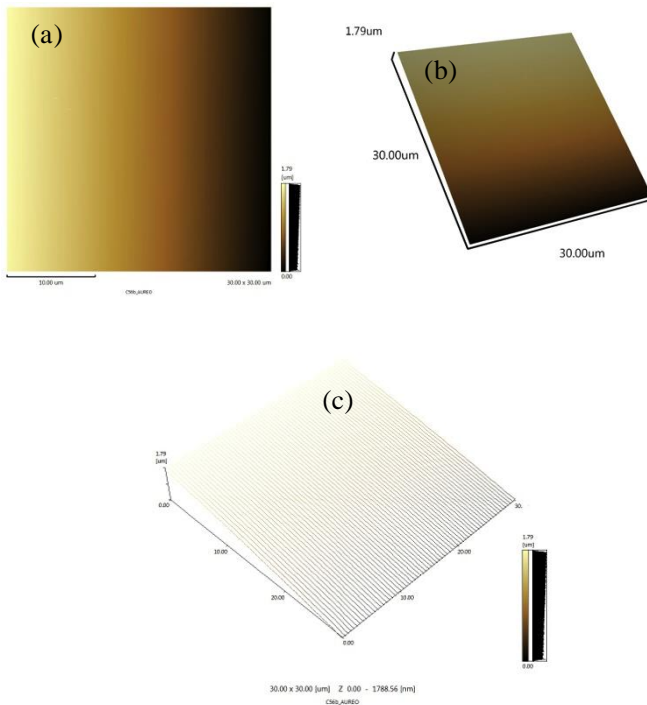
Figura 48 - Micrografias da resina dopada com o composto 5, de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).



Observa-se que o filme apresenta boa homogeneidade na textura, porém com pontos de espessura irregulares, sendo de $2,61\mu\text{m}$ o valor máximo.

A Figura 49 mostra as micrografias da resina dopada com o composto 6.

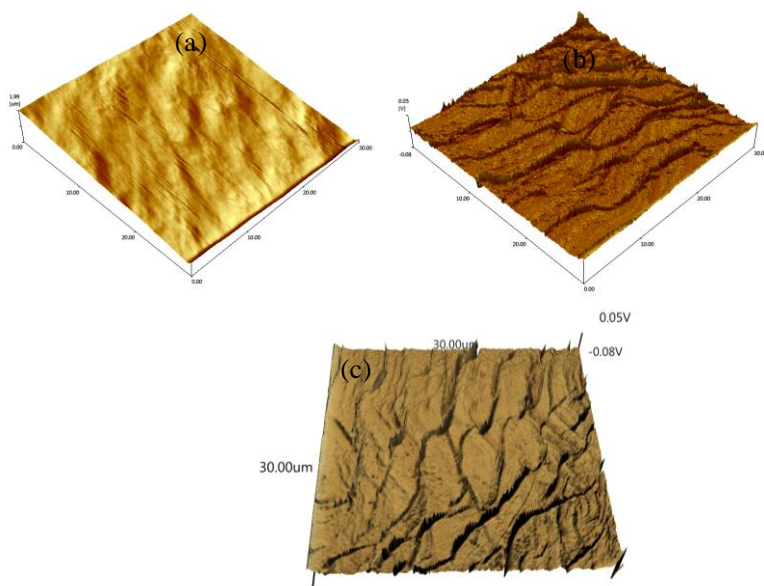
Figura 49 - Micrografias da resina dopada com o composto 6, de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).



Observa-se que o filme apresenta boa homogeneidade textura. A espessura máxima é praticamente constante em todo o filme analisado com valor de $1,79\mu\text{m}$.

A Figura 50 mostra as micrografias da resina dopada com o composto 7.

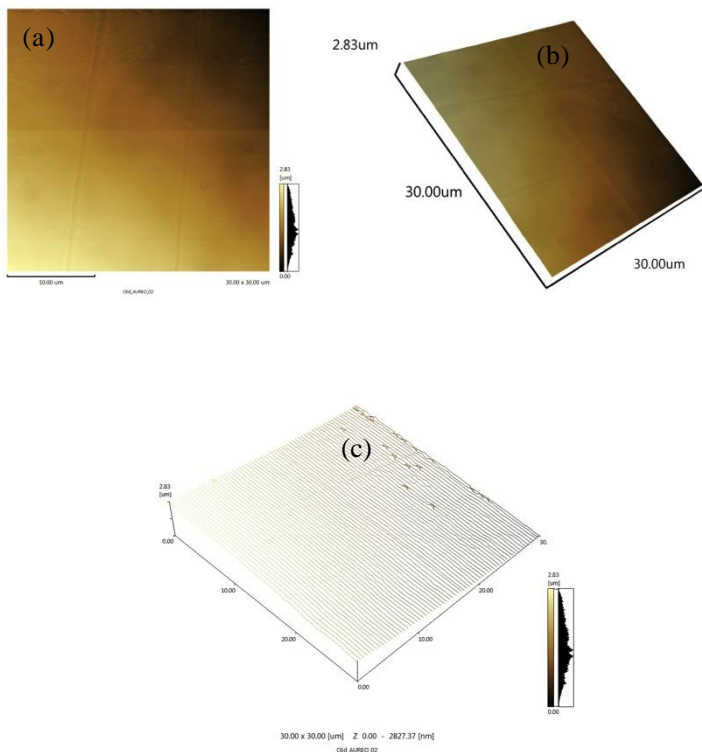
Figura 50 - Micrografias da resina dopada com o composto 7, de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).



Observa-se que o filme apresenta uma textura bem irregular com canais ao longo da amostra. A espessura máxima obtida no filme foi de $1,99\mu\text{m}$.

A Figura 51 mostra as micrografias da resina dopada com o composto 8.

Figura 51 - Micrografias da resina dopada com o composto 8, de topo (a), de perfil (b) e de linhas (c).

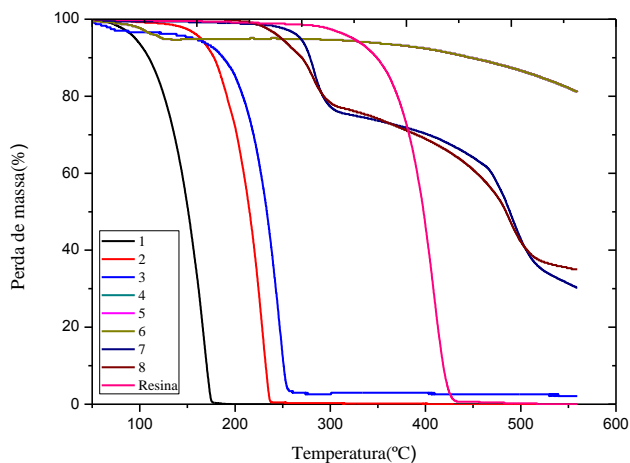


Após a análise das micrografias dos filmes dopados com os compostos 1 a 8, observou-se que a reprodutibilidade de exemplares com boa topologia é possível pelo método de *spin coating*. A escolha da resina e do solvente foi decisiva para a homogeneidade dos filmes. As imperfeições na topologia não seguem um padrão em relação à espessura e podem ser causadas pelas condições de evaporação e eventuais impurezas no porta-substrato. De maneira geral, os filmes apresentaram uma superfície plana com poucas irregularidades, o que é ideal para uma boa superfície de contato e redução de energia de interface para a transferência de elétrons, supondo aplicação em células solares orgânicas.

5.4 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS FILMES

As análises de estabilidade térmica dos compostos puros e em resina foram realizadas em uma termobalança de alta resolução SHIMADZU (modelo TGA-Q500). Amostras de 10mg foram submetidas a um fluxo de nitrogênio de vazão 50mL/min. Os filmes foram submetidos a uma variação de temperatura de 25 a 700°C com taxa de aquecimento constante de 10°C/mim. A Figura 52 mostra os termogramas dos compostos 1 a 8 e da resina.

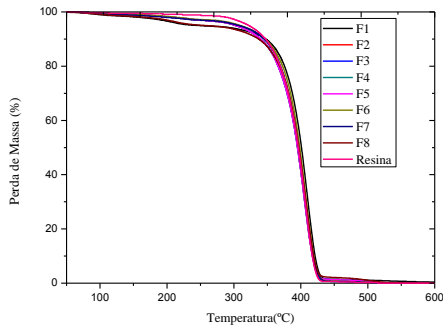
Figura 52 - Termogramas dos compostos dopantes 1 a 8 e resina.



A Figura 52 apresenta os termogramas da degradação térmica dos compostos 1 a 8, onde observa-se perda de massa em temperaturas inferiores à temperatura de degradação da resina, que apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 320°C.

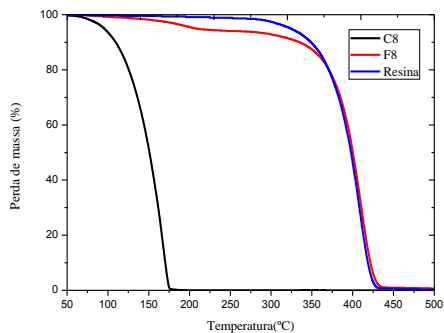
A Figura 53 mostra os termogramas das resinas dopadas com os compostos 1 a 8. Observamos que, na concentração utilizada, não ocorreram grandes alterações na curva de perda de massa em relação à resina pura.

Figura 53 - Espectro de TG dos filmes dopados com os compostos 1 a 8 e resina.



A Figura 53 apresenta os termogramas dos filmes dopados com os compostos 1 a 8 impregnados em resina, onde observa-se que a adição dos compostos à resina não alterou de forma substancial a faixa de temperatura de degradação. Estes resultados demonstram que, na concentração de composto e resina utilizada, o filme obtido segue os padrões de estabilidade da resina pura. Isto pode ser confirmado na Figura 54, onde observa-se o termograma do composto 8 puro e em filme dopados com o composto 8.

Figura 54 - Espectro de TGA do composto 8 e do filme dopado com o composto 8.

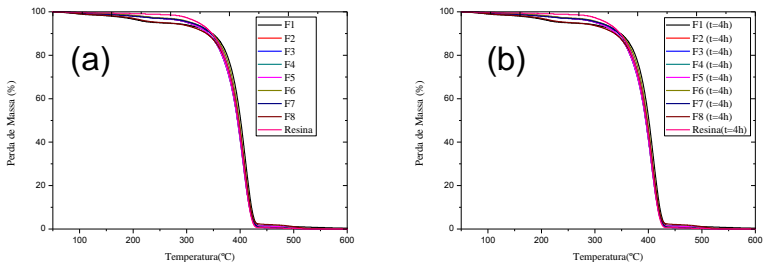


Os termogramas mostraram que a degradação do composto 8 obedeceu um padrão da resina. Observa-se uma pequena perda de massa da ordem de 10 %, quando a amostra atinge 300°C. Conclui-se, então, que a resina é estável à variação de temperatura que será submetida, nesse caso a ambiente.

A fim de avaliar estabilidade fotoquímica, os filmes dopados foram submetidos à exposição em radiação da região ultravioleta UVc, em uma câmara de exposição com lâmpada de 8 W. A faixa de comprimento de onda utilizada foi entre 100 a 280nm, com pico máximo de 254nm. O intervalo de exposição para todas as amostras foi de 4h. Essa exposição é 6 vezes superior à média solar no mês de janeiro, onde a intensidade média brasileira, do mês de janeiro, é de 4,3kW/m².

A Figura 55 mostra o termograma dos filmes dopados com os compostos 1 a 8 sem a exposição (a) e com exposição de 4h em UVc (b).

Figura 55 - Espectro de TGA dos filmes dopados com os compostos 1 a 8 sem exposição (a) e com exposição de 4h em UVc (b).

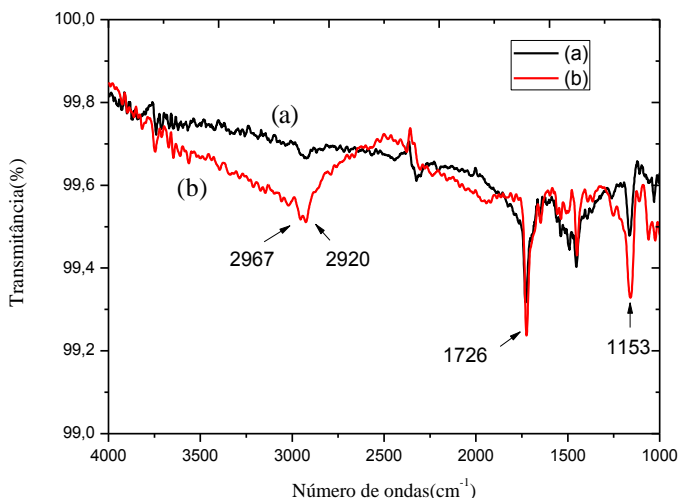


Estes resultados mostram que os compostos e os filmes são termogravimetricamente estáveis mesmo após quatro horas de exposição à radiação na região ultravioleta UVc. Adicionalmente, a concentração dos compostos usada para a produção do filme não influenciou nos patamares de perda de massa.

5.5 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE POR FOTODEGRADAÇÃO

Para avaliar a estabilidade fotoquímica, os compostos avaliados e os respectivos filmes dopados, foram submetidos à exposição de radiação UVC. Para tanto, os filmes foram avaliados por espectroscopia de FTIR antes e após a exposição. A Figura 56 apresenta os espectros de FTIR para a resina utilizada na preparação dos filmes, sem exposição (a) e com exposição por 4h à radiação UVC (b).

Figura 56 - Espectros de FTIR para a resina sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVC (b).



Na Figura 56, observa-se as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm^{-1} e 2920cm^{-1}). Em 1726cm^{-1} , observa-se a deformação axial da ligação C=O do grupo éster da resina. O mesmo perfil de espectro foi observado antes (a) e após a exposição à radiação UVC (b).

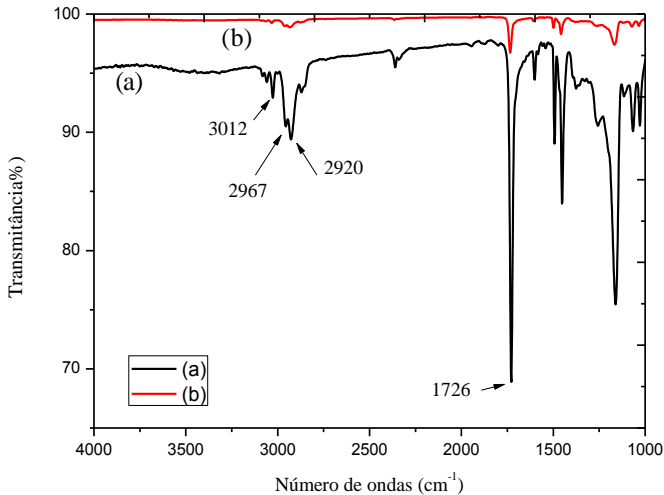
Apesar da linha base entre os espectros apresentar diferenciação, os sinais típicos de degradação (formação de ligação O-H, C=O) não são observados. Os sinais de deformação observados antes da exposição são os mesmos observados após a exposição.

O surgimento de linha base com mais ruído provavelmente está associado à umidade presente no filme (considerando-se que a análise foi realizada em momentos distintos).

Esta mesma metodologia foi utilizada no estudo de estabilidade fotoquímica de todos os compostos.

A Figura 57 apresenta os espectros de FTIR da resina dopada com o composto 1 sem exposição (a) e após exposição de 4h à radiação UVc (b).

Figura 57 - Espectros de FTIR da resina dopada com o composto 1 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).

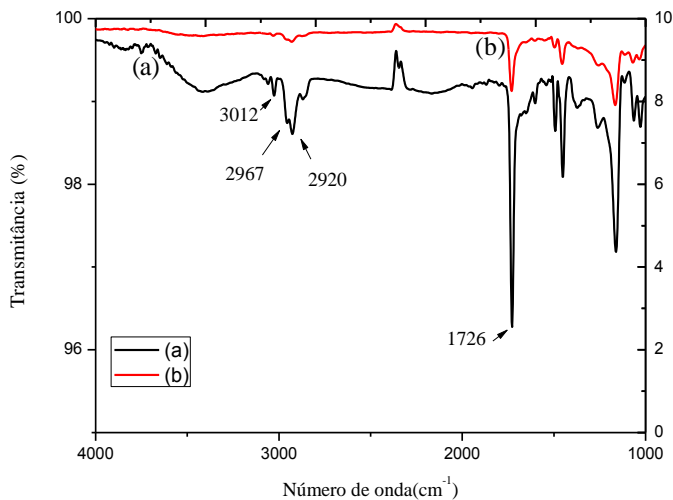


A Figura 57 apresenta deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm⁻¹ e 2920cm⁻¹) e a deformação axial da ligação C=O (1726cm⁻¹) provenientes da resina. Observa-se ainda as deformações axiais das ligações C-H (3012cm⁻¹) do sistema aromático do composto 1. O espectro apresenta considerável diminuição da intensidade dos sinais após a exposição à radiação UVc, o que sugere que o filme dopado com o composto 1 não apresenta grande estabilidade fotoquímica.

Para determinar a estabilidade à fotodegradação na resina dopada com o composto 2, utilizou-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente. A resina foi dopada com o composto 2 e pelo processo de *spin coating* obteve-se um filme que foi exposto à radiação UVc por 4 h.

A Figura 58 apresenta os espectros de FTIR da resina dopada com o composto 2 antes da exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).

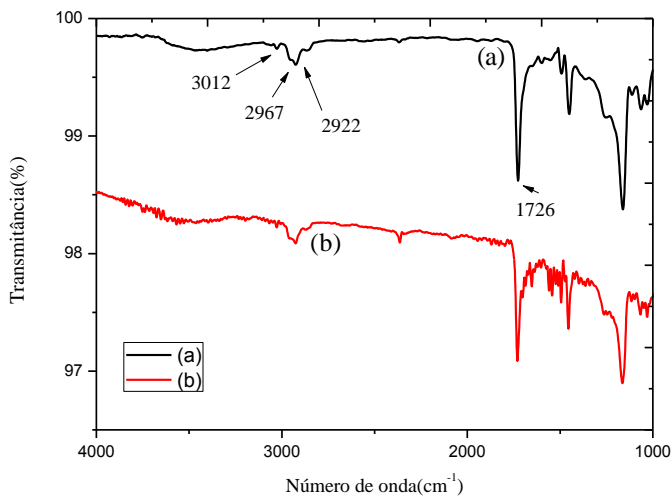
Figura 58 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 2 sem exposição (a) e após exposição por 4h (b).



Pelo espectro de FTIR, observa-se as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm^{-1} e 2920cm^{-1}) e a deformação axial da ligação C=O do grupo éster da resina (1726cm^{-1}). Observa-se um sinal alargado na região de 3400cm^{-1} . Este sinal deve ser referente a moléculas de água devido à umidade presente no filme. Esta afirmação se sustenta pelo fato que na molécula 2 não existem grupos que sofram deformação nesta região. A deformação axial do anel aromático (3012cm^{-1}) refere-se ao do composto 2. Similarmente aos resultados obtidos para o composto 1, observa-se considerável diminuição da intensidade dos sinais após a exposição à radiação UVc, o que sugere que o filme dopado com o composto 2 também não apresenta grande estabilidade fotoquímica. Esses resultados são coerentes uma vez que a única diferença entre os compostos são os átomos de Br substituintes no anel aromático.

Para a resina dopada com o composto 3, a Figura 59 apresenta os espectros de FTIR da resina dopada com o composto 3 antes (a) e após a exposição à radiação UVc (b).

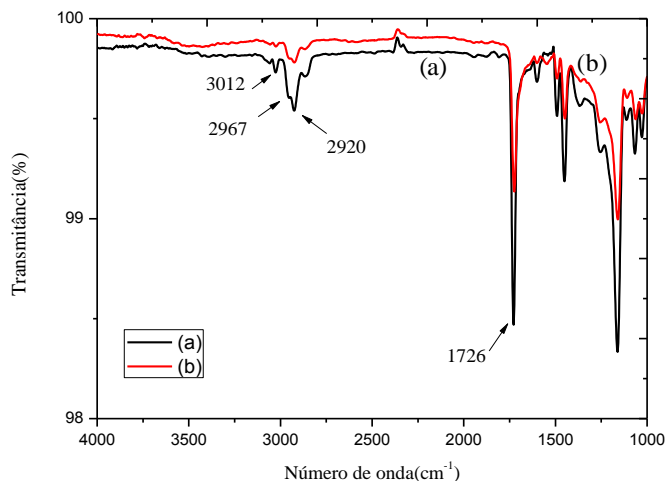
Figura 59 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 3 sem exposição (a) e após exposição por 4h (b).



A Figura 59 apresenta as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm^{-1} e 2920cm^{-1}), deformação axial da ligação C=O (1726cm^{-1}) e deformação axial da ligação C-H do sistema aromático do composto 3 (3012cm^{-1}). Observa-se que o espectro obtido após a exposição apresenta maior ruído na linha base. Entretanto, observa-se pequena alteração de intensidade após a exposição do filme à radiação UVc. Esses resultados mostram que o filme dopado com o composto 3, o qual apresenta o grupo substituinte etinil trimetil silano, apresenta melhor estabilidade fotoquímica em relação aos filmes dopados com os compostos 1 e 2.

Para a resina dopada com o composto 4, a Figura 60 apresenta os espectros de FTIR do filme dopado com o composto 4 antes (a) e com exposição (b).

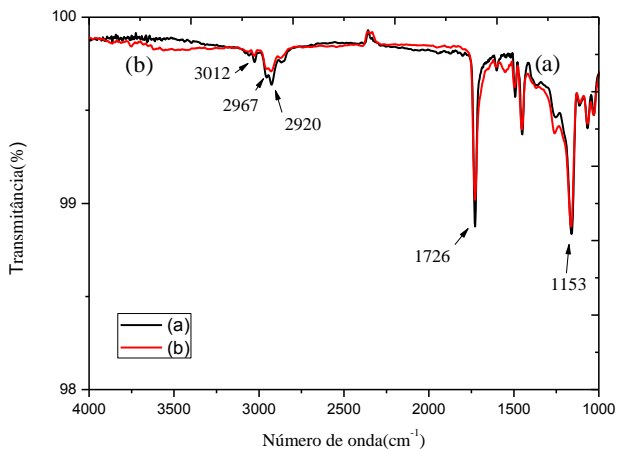
Figura 60 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 4 sem exposição (a) e após exposição por 4h (b).



A Figura 60 apresenta as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm⁻¹ e 2920cm⁻¹). Observa-se a deformação axial da ligação C=O (1726cm⁻¹) do grupo éster da resina. O mesmo perfil de espectro foi observado antes e após a exposição à radiação UVc. A deformação axial do anel aromático do composto 4 (3012cm⁻¹) também foi observada. Observa-se alteração de intensidade após a exposição do filme à radiação UVC, mostrando que o filme dopado com o composto 4, o qual apresenta o grupo substituinte etinil, apresenta relativa estabilidade fotoquímica. Entretanto, dentre os compostos baseados na unidade benzotiadiazol, o filme dopado com o composto 3 parece ser o que apresenta maior estabilidade fotoquímica.

Para a resina dopada com o composto 5, a Figura 61 apresenta os espectros de FTIR antes (a) e após a exposição à radiação UVc por 4h (b).

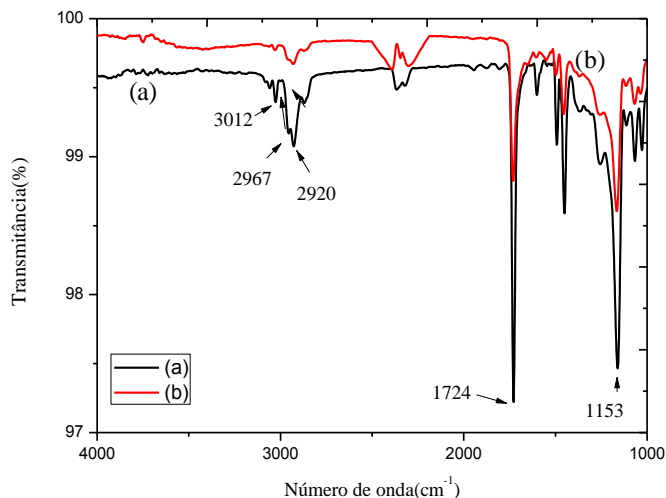
Figura 61 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 5 sem exposição (a) e após exposição por 4h (b).



A Figura 61 apresenta as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm^{-1} e 2920cm^{-1}). A deformação axial da ligação C=O do grupo éster da resina (1726cm^{-1}) foi observada. O mesmo perfil de espectro foi observado antes e após a exposição à radiação UVc, o que indica a presença do composto 5 no filme é a deformação axial da ligação C-H do sistema aromático (3012cm^{-1}). Não se observa alteração de intensidade ou deslocamento de sinais no espectro de FTIR da resina dopada com o composto 5, sugerindo uma alta estabilidade do filme na condição avaliada. Comparando-se esse resultado com os obtidos anteriormente, pode-se concluir que o filme dopado com o composto 5, o qual apresenta estrutura baseada na unidade tetrazol, apresenta a melhor estabilidade química até o momento.

Para a resina dopada com o composto 6, a Figura 62 apresenta os espectros de FTIR antes (a) e após a exposição à radiação UVc por 4h (b).

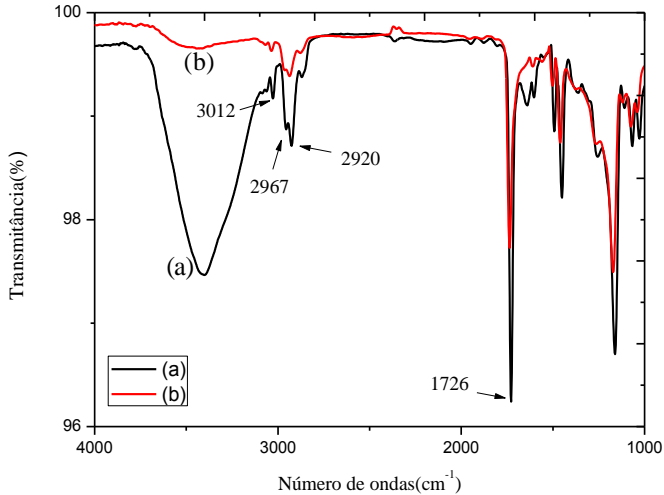
Figura 62 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 6 sem exposição (a) e após exposição por 4h (b).



A Figura 62 apresenta as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm^{-1} e 2920cm^{-1}). Em 1726cm^{-1} , observa-se a deformação axial da ligação C=O do grupo éster da resina. O mesmo perfil de espectro foi observado antes e após a exposição à radiação UVc. A deformação axial do anel aromático do composto 6 (3012cm^{-1}) foi observada. Observa-se considerável diminuição da intensidade dos sinais após a exposição à radiação UVc, o que sugere que o filme dopado com o composto 1 não apresenta grande estabilidade fotoquímica. Comparando este resultado com o anterior (filme dopado com o composto 5), nota-se que a substituição de H pelo grupo $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ no átomo de N do anel tetrazol contribuiu negativamente para a estabilidade fotoquímica deste filme.

Para a resina dopada com o composto 7, a Figura 63 apresenta os espectros de FTIR antes (a) e após a exposição à radiação UVc por 4h (b).

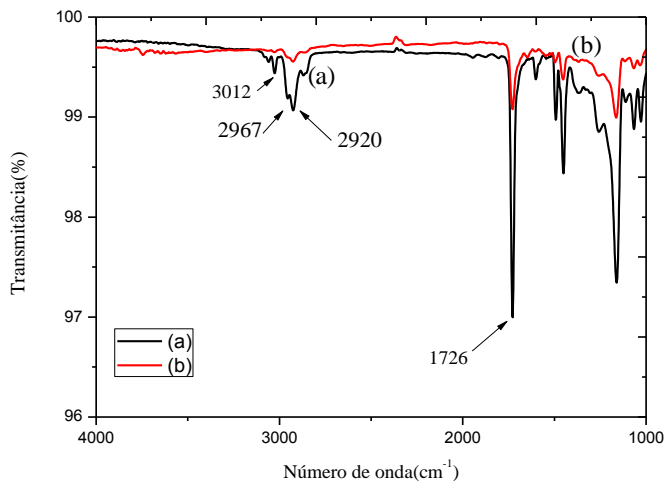
Figura 63 - Espectros de FTIR para a resina dopada com o composto 7 sem exposição (a) e após exposição por 4h (b).



A Figura 63 apresenta as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm^{-1} e 2920cm^{-1}), a deformação axial da ligação C=O (1726cm^{-1}), a deformação axial da ligação C-H aromático (3012cm^{-1}). Em 340cm^{-1} observa-se a deformação da ligação típica de O-H do composto 7. Esta deformação foi suprimida após a exposição à radiação UVc, provavelmente devido à eliminação da hidroxila por um processo de fotodesidratação. Observa-se também diminuição na intensidade de outras deformações. Dessa forma, pode-se concluir que o filme dopado com o composto 7 também não apresenta boa estabilidade fotoquímica.

Para a resina dopada com o composto 8, a Figura 64 apresenta os espectros de FTIR antes e após a exposição à radiação UVc por 4h.

Figura 64 - Espectros de FTIR da resina dopada com o composto 8 sem exposição (a) e após exposição por 4h à radiação UVc (b).



A Figura 64 apresenta as deformações axiais das ligações C-H do sistema alifático (2967cm^{-1} e 2920cm^{-1}). Observa-se a deformação axial da ligação C=O do grupo éster da resina (1726cm^{-1}). O mesmo perfil de espectro foi observado antes e após a exposição à radiação UVc. A deformação axial (3012cm^{-1}) refere-se ao anel aromático do composto 8. Observa-se considerável diminuição da intensidade dos sinais após a exposição à radiação UVc, o que sugere que o filme dopado com o composto 8 não apresenta grande estabilidade fotoquímica. Portanto, dentre os compostos baseados na unidade tetrazol, o filme dopado com o composto 5 parece ser o que apresenta maior estabilidade fotoquímica.

Analisando os FTIRs das Figuras 56 a 64, pode-se observar que os compostos 3 e 5 apresentaram-se os mais estáveis em relação à degradação fotoquímica na condição avaliada. Este resultado é extremamente importante, uma vez que permite determinar possível condição de utilização, bem com, se fazer previsão de estabilidade em função do tempo de uso.

Considerando a condição avaliada, a qual é proporcional à incidência de energia durante quatro dias (96h) no pico de maior energia, que é o mês de janeiro no sul do Brasil, a estabilidade observada, embora

seja necessário ampliar os estudos, demonstra viabilidade para possível aplicação.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo foram desenvolvidos filmes de resina poliéster utilizando técnica de *spin coating*. Diferentes programações de rotação e tempo do *spin coating* foram avaliadas e a melhor condição foi utilizada neste estudo. Os compostos estudados foram avaliados quanto à absorção na região do UV-Vis e quanto à emissão por fluorescência. Todos os compostos apresentaram absorção e emissão na região avaliada, sendo os melhores resultados observados para o composto 5. No processo de dopagem, as misturas físicas foram preparadas utilizando-se diclorometano como solvente. Após a preparação dos filmes dopados, os mesmos foram deixados evaporar o solvente por 24h em atmosfera controlada.

Todos os filmes dopados foram caracterizados por espectroscopia de FTIR. As estabilidades térmicas foram avaliadas por análise termogravimétrica. Todos os filmes dopados apresentaram aumento de estabilidade térmica quando comparados com os dopantes puros.

Os filmes obtidos foram avaliados quanto à morfologia por microscopia de força atômica. As micrografias obtidas apresentam texturas muito semelhantes, entretanto a espessura dos filmes foi bastante variada.

As análises de absorção e emissão de fluorescência dos filmes dopados apresentaram significativa redução nas propriedades ópticas quando comparados com compostos puros em solução, apesar de utilizar as mesmas concentrações na solução e em filmes. A explicação para a supressão observada nas análises por fluorescência pode estar associada à supressão das transições eletrônicas pela resina, que também possui unidades que podem absorver na mesma região.

Quanto às análises de UV dos compostos, verificou-se alterações na faixa de absorção nos filmes em relação às soluções. Essa constatação pode ser atribuída ao processo de concentração que existe desde a solução até a secagem do solvente e a formação do filme e/ou, ainda, a própria resina que também possui elétrons π e, conseqüentemente, também absorve.

Para determinar a eficiência de transição eletrônica, o rendimento quântico dos filmes foi determinado. Os filmes dopados que apresentaram os melhores rendimentos foram os obtidos a partir dos compostos 3 e 5.

As estabilidades fotoquímicas também foram avaliadas e os filmes obtidos a partir do composto 3 e, principalmente, a partir do composto 5, mostraram-se os mais estáveis.

Comparando os resultados obtidos por meio de todas as análises, pode-se concluir que o filme dopado com o composto 5, o qual apresenta estrutura baseada na unidade tetrazol, apresentou os melhores resultados.

Estes resultados demonstram a viabilidade de aplicação desta tecnologia no desenvolvimento de filmes finos de materiais orgânicos com possível aplicação para células solares orgânicas. Apesar do grande número de resultados obtidos, ainda é necessário ampliar o tempo de avaliação dos compostos para estabelecer-se previsões de tempo de vida útil em aplicações práticas.

REFERÊNCIAS

- [1] MME - PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030 / Ministério de Minas e Energia, colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME: EPE, 2000.
- [2] TURNER, J.; PARISI, A. V.; TURNBULL, D. J. Reflected solar radiation from horizontal, vertical and inclined surfaces: Ultraviolet and visible spectral and broadband behaviour due to solar zenith angle, orientation and surface type. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 92, n. 1, p. 29-37, 2008.
- [3] MARLTETTA, A. (2001) **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. São Carlos. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de São Paulo, 2001.
- [4] PEREIRA, M. V. DE M. (2008) **Propriedades ópticas de blindas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz**. Minas Gerais. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [5] SILVA, F. R.; OLIVEIRA, H. S. M. de; MARINHO, G. S. **Análise dos componentes global e difusa da radiação solar em Natal-RN entre 2007 e 2008**. II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES - Florianópolis, 18 a 21 de novembro de 2008.
- [6] GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISIKAWA Y.; WARTA, W. Progress In Photovoltaics: **Research and Applications**, v. 15, 2007.
- [7] VALLÊRA, A. M. Tese. (Doutorado em Física). Departamento de Física e Centro de Física da Matéria Condensada (CFMC), Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Lisboa.
- [8] GOLDEMBERG J.; LUCON, O. **Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento**, 2008.
- [9] LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J. S.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y. **Nature Materials**, v. 4, p. 864–868, 2005.
- [10] CÂMARA, C. F. **Sistemas Fotovoltaicos Conectados à Rede Elétrica**. Universidade Federal de Lavras, UFLA, MG, 2011.
- [11] GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISIKAWA, Y.; WARTA, W. Progress In Photovoltaics: **Research and Applications**, v. 15, 2007.

- [12] ADANS, W. G.; DAY, R. E. The action of light on selenium. **Proceedings of the Royal Society**, 1977.
- [13] SUN, S. S.; SARICIFTCI, N. S. Organic photovoltaics: mechanism, materials, and devices. **Boca raton: CRC Press Taylor & Francis group**, 2005.
- [14] RAZYKOV, T. M.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H. S.; UPADHYAYA, H. M. Solar photovoltaic eletricity: Current status and future propects. **Solar Energy**, v. 85, p.1580-1608, 2011.
- [15] FERNANDES, C. A. de O.; GUARONGHE, V. M. **Energia Solar**. Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/esolar/esolar.html>>. Acesso: 07 ago. 2013.
- [16] AVRUTIN, V.; IZYUMSKAYA, N.; MORKOÇ, H. Review Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 49, p. 337–364, 2011.
- [17] GHENSEV, A. **Materiais e processos de fabricação de células fotovoltaicas**, UFLA, 2006.
- [18] CENTRO DE REFERÊNCIA PARA A ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVO BRITO (CRESESB). Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos. Rio de Janeiro: CEPTEL, 1999.
- [19] EPIA (European Photovoltaic Industry Association Renewable Energy House), **ANNUAL REPORT**, 2011.
- [20] SUSANNA, G. L.; SALAMANDRA, T. M.; BROWN, A. D.; CARLO, F.; BRUNETTI, A. REALE. Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, p. 1775-1778, 2011.
- [21] HELMUT, M. S.; WILLAMES, A. S.; ALMEIDA, C. A. B. **Eficiência de semicondutores na conversão fotovoltaica**. VIII ERMAC . 1-4, 2008.
- [22] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, p. 183-185, 1986.
- [23] PEUMANS, P.; BULOVIC, V.; FORREST, S. R. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double hetero

structure photovoltaic diodes. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 19, p. 2650-2652, 2000.

[24] HEEGER, A. J. ET ALL. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. **Science**, v. 317, p. 222-225, 2007.

[25] ROWELL, M. W. ET ALL. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 19, 2006.

[26] WU, Z. ET ALL. Transparent, conductive carbon nanotube films. **Science**, v. 305, p. 1273-1276, 2004.

[27] GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J. Flexible lightemitting diodes made from soluble conducting polymers, **Nature**, v. 357, p. 477-479, jun. 1992.

[28] SHAHEEN, S. E.; RADSPINNER, R.; PEYGHAMBARIAN, N.; JABBOUR, G. E. Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 2996-2998, out. 2001.

[29] CONTRERAS, M. A. ET ALL. Replacement of transparent conductive oxides by single-wall carbon nanotubes in Cu (In,Ga) Se₂-based solar cells. **Journal of Physical Chemistry**, v. 111, n. 38, p. 14045-14048, 2007.

[30] CHOUS, S. A.; HOTH, C. N.; SCHINSKY, P.; BRABEC, C. J.; High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends. **Advanced Materials**, v. 19, p. 3973-3978, 2007.

[31] SREEKUMAR, S. ET ALL. Single-wall carbon nanotube films. **Chemical Materials**, v. 15, p. 175-178, 2003.

[32] DAI, H.; LI, X.; ZHANG, L.; WANG, X.; SHIMOYAMA, I.; SUN, X.; SEO, W.; Langmuir blodgett assembly of densely aligned single-walled carbon nanotubes from bulk materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 16, p. 4890-4891, 2007.

[33] GRUNER, G. Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 3533-3539, 2006.

- [34] BARTH, S.; H. BASSLER. Intrinsic photoconduction in PPVtype conjugated polymers. **Physical Review Letters**, v. 79, p. 4445–4448, 1997.
- [35] MAIA, D.; DE PAOLI, M-A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204- 215, 2000.
- [37] FRANZENRAICH, N.; LYRA, F. **Energia Solar: Fundamentos e Tecnologias de Conversão Heliotérmica e Fotovoltaica**. Editora Universitária - UFPE, 1995.
- [38] AGUIAR R. J.; COLLARES, P.; M. Conde, J. P. A Simple Procedure for the Generation of Sequences of Daily Radiation Values Using Markov Transition Matrices. **Solar Energy**, v. 40, n. 3, 1988.
- [39] CERDEIRA, A.; ALVES, M. **Maximização da Energia Fornecida por um Painel Fotovoltaico**. 2001. (Trabalho de conclusão de Curso), Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Setúbal, 2001.
- [40] ARAUJO G. L.; SANCHEZ E. Analytical Expressions for the Determination of the Maximum Power Point and the Fill Factor of a Solar Cell. **Solar Cells**, v. 5, 1982.
- [41] CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. UFPR, 2010.
- [42] PETRITSCH, K. **Organic Solar Cell Architectures**. 2000. (Tese de doutorado), Cambridge and Graz, 2000.
- [43] HARRISON, M. G. J.; GRÜNER, J.; SPENCER, G. C. W. **Physics Review B**. v. 55, p. 7831, 1997.
- [44] KARL, N.; BAUER, A.; HOLZÄPFEL, J.; MARKTANNER, J.; MÖBUS, M.; STÖLZLE, F. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** v. 252, p. 243, 1994.
- [45] RAND, B. P.; GENOE, J.; HEREMANS, P.; POORTMANS, J. Progress In Photovoltaics: **Research and Applications**, 2007.
- [46] KANATZIDIS, M. C. Conductive polymers. **Chemicals Eng.News**, v. 3, p. 36-54, 1990.
- [47] CHUJO, Y. Organic-inorganic hybrid materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.1, p. 806-811, 1996.

- [48] MACLACHLAN, M. J.; MANNERS I.; OZIN, G. A. NeW (Inter)Faces: polymers and inorganic materials. **Advanced Materials**, v. 12, p. 675-681, 2000.
- [49] PYUN, J.; MATYJASZEWSKI, K. Synthesis of nanocomposites organic/inorganic hybrids materials using controlled “living” radical. **Chemistry of Materials**, v. 13, 2001.
- [50] SCHNITZLER, D. C. **Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel**. 2003. (Dissertação de Mestrado), DQ-UFPR, 2003.
- [51] PRON, A.; RONNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymers Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.
- [52] BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons and solitons in conductive polymers. **Acc. Chemimicals Res**, v. 18, p. 309-315, 1985.
- [53] PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Curitiba, Hemus, 2000.
- [54] Pesquisadores em polímeros ganham Nobel de Química. **Polímeros**. São Carlos, v. 10, n. 3, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282000000300005&lng=pt&nrm=isso>
- [55] PATERNO, L. G. **Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica De Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações**. Departamento de Engenharia de Materiais/DEMa-UFSCar, São Carlos, SP.
- [56] BIANCHI, R. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 141p. (Tese de Doutorado), Universidade de São Paulo, 2002.
- [57] PETTERSSON, L. L. A.; ROMAN, L. S.; INGANÄS, O. J. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 487, 1999.
- [58] AERNOUTS, T. **Organic Bulk Heterojunction Solar Cells**. Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
- [59] SILVERSTEIN, R. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Ed. 7, LTC, 2006.

- [60] HOLLER, J. F.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S. R. Princípios da análise Instrumental, 6ª Edição, Editora Bookman, 2009.
- [61] ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods na Techniques**. John Wiley and Sons, 2ª Ed., 2007.
- [62] MARTELLI, C.; ATVARIS, T. D. Z. Espectrometria Eletrônica de Emissão, **Chemkeys, Liberdade para Aprender, Creative Commons (BY-NC-AS)**.
- [63] GONÇALVES, M. L. S. **Métodos Intrumentais para Análise de Soluções** - Análise quantitativa - 4ª Edição - Lisboa, 2001.
- [64] BREDÁS, J. L.; CORNIL, J.; HEEGER, A. J. **Advanced Materials**, v. 8 n. 447, 1996.
- [65] SILVA, E.; RODRIGUES, G.; FALJONI, A.; CILENTO, G. **Photobiol.** 1991.
- [66] STÖHR, J. **NEXAFS Spectroscopy**, Springer, Heidelberg, 1992.
- [67] DALDOSSO, N.; ET ALL. **Journal of Luminescence**. v. 121, n. 344, 2006.
- [68] **Relação entre rigidez molecular e rendimento quântico**. Disponível em: <http://wikipedia.qwika.com/en2pt/Stokes_shift>, Acesso em 24 mar. 2014.
- [69] RABECK, J. R. **Experimental Methods in Protochemistry and Photophysics**. J. Wiley and Sos, Chichester, 1982.
- [70] LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third Edition, Springer, NewYork, 2006.
- [71] Disponível em:
<<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>> Acesso em 15 mai. 2014.
- [72] Disponível em: <<http://infosign.net.br/cast-e-calandrado-metodos-de-fabricacao-do-frontal-vinil-adesivo/#ixzz2ww9BAJp2> Follow us: @InfoSignBR on Twitter > Acesso em 29 mai. 2014.
- [73] Disponível em:
<<http://www.sdicompany.com/en/device/device2.php>> Acesso em 29 mai. 2014.
- [74] WESTRUP, J. L. **Síntese e caracterização de composto fotoluminescente derivado do benzotiadiazol**. 2014. Dissertação.

(Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2014.

[75] MANUAL DA RESICOLOR. 2014.

[76] LIU, Y.; LIU, M. S.; JEN, A. K. Y. **Acta Polymers**, v. 50, p. 105–108, 1999.

[77] TSAI, J. H.; LEE, W. Y.; CHEN, W. C.; YU, C. Y.; HWANG, G. W.; TING, C. **Chemical Materials**, v. 22, p. 3290-3299, 2010.

[78] LU, C.; WU, H. C.; CHIU, Y. C.; LEE, W. Y.; CHEN, W. C. **Macromolecules**, v. 45, p. 3047-3056, 2012.

[79] GREENHALGH, C. W.; CAREY, J.L.; NEWTON, D. F. **Dyes Pigm.**, v. 1, p. 103-120, 1980.