



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

SERGIO FERNANDO CURCIO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DA
FTALOCIANINA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM PRESENÇA
DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

OURO PRETO – MG

2017

SERGIO FERNANDO CURCIO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DA
FTALOCIANINA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM PRESENÇA
DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

Monografia do Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharelado em
Física Geral da Universidade Federal de Ouro Preto

Orientador: Prof. Dr. Thiago Cazati

Co-orientadora: Profa. Dra. Jaqueline dos Santos Soares

Departamento de Física – ICEB – UFOP

OURO PRETO – MG

2017

cutte

Curcio, Sergio Fernando.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DA FTALOCIANINA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM PRESENÇA DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS [manuscrito] / Sergio Fernando Curcio. - 2017.

65f.: il.: color; tabs; mapas.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Cazati.

Coorientadora: Prof. Dr. Jaqueline dos Santos Soares.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física.

1. ftalocianina. 2. nanotubos de carbono de paredes multiplas. 3. supressão da fluorescência. I. Cazati, Thiago. II. Soares, Jaqueline dos Santos . III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Titulo.

Catálogo: ficha@sisbin.ufop.br

CDU:

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Grazi e meus filhos Gabriel e Marco.

Ao Professor Thiago Cazati pelos ensinamentos e dedicação.

À Professora Jaqueline dos Santos Soares pela Co-orientação.

À Universidade Federal de Ouro Preto.

Aos Professores do Departamento de Física da UFOP.

Aos colegas do LAMOE.

Aos colegas do PET-Física.

Aos colegas e amigos do curso.

RESUMO

Descobertas as propriedades fotofísicas das ftalocianinas as pesquisas científicas se direcionaram para as aplicações tecnológicas. Dentre elas se destacam a utilização em terapia fotodinâmica e a aplicação em filmes finos a fim de fabricar células solares orgânicas. A respeito desta última aplicação, sabendo que o espectro de absorção de radiação eletromagnética das ftalocianinas (*Pc*) se manifestam na banda Soret (300-400 nm) e na banda *Q* (600-750 nm), que é compatível com o espectro solar, tornando possível sua utilização como material captador ou receptor de radiação. Para aumentar a quantidade de portadores extraíveis (cargas livres) nas células solares orgânicas é necessário adicionar um material que aceite carga elétrica (molécula aceitadora) evitando que o elétron excitado retorne ao estado fundamental emitindo radiação ou, em outras palavras, dizemos que o material aceitador deveria produzir supressão da fluorescência das *Pc*. Neste sistema, as *Pc* atuam como materiais doadores de portadores de carga elétrica (molécula doadora), enquanto a função aceitadora pode ser obtida dos nanotubos de carbono (*CNT*, do inglês *Carbon Nanotubes*) e derivados.

Neste trabalho, analisou-se as propriedades fluorescentes da ftalocianina de hidróxido de alumínio (*AlOHPc*) em presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*MWCNT*, do inglês *Multi Wall Carbon Nanotubes*) funcionalizados com ácido carboxílico (*MWCNT-COOH*) através da análise fotofísica (absorção óptica, fluorescência estacionária e fluorescência resolvida no tempo) das misturas em solução alcoólica. Os resultados evidenciaram a ocorrência simultânea de dois tipos de supressões da fluorescência da *AlOHPc* causada pelos *MWCNT-COOH*. Através do ajuste do gráfico de Stern-Volmer por uma equação teórica obteve-se o volume da esfera de supressão (V_q) e a constante bimolecular de supressão (k_q) para a molécula de *AlOHPc* em presença de *MWCNT-COOH*.

ABSTRACT

Discovered the photophysical properties of phthalocyanines, scientific research was directed to technological applications as they use in photodynamic therapy and the application in organic solar cells. With respect to this last application, the electromagnetic radiation absorption spectrum of the phthalocyanines (*Pc*) is manifested in the Soret band (300-400 nm) and in the Q band (600-750 nm), which is compatible with solar spectrum and makes possible its use as donor materials of electric charge carriers. In order to increase the amount of extractable charge carriers it is necessary to add a substance that accepts electric charge by preventing the excited electron from decaying radiation or, in other words, we say that the added substance should produce quenching of the fluorescence of *Pc*. This quencher can be obtained from carbon nanotubes (*CNT*, abbreviation that will be used in this work) and derivatives.

In this work, the fluorescence properties of aluminum hydroxide phthalocyanine (*AlOHPc*) in the presence of multi-wall carbon nanotubes (*MWCNT*) functionalized with carboxylic acid (*MWCNT-COOH*) were analyzed through photophysical analysis (Optical absorption, stationary fluorescence and time resolved fluorescence) of the mixtures in alcoholic solution. The results evidenced the simultaneous occurrence of two types of quenching of the *AlOHPc* fluorescence caused by *MWCNT-COOH*. By adjusting the Stern-Volmer graph by a theoretical equation the volume of the quenching sphere (V_q) and the bimolecular quenching constant (k_q) for the *AlOHPc* molecule in the presence of *MWCNT-COOH* were obtained.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Típico dispositivo fotovoltaico orgânico de monocamada com estrutura tipo sanduíche. Nessa arquitetura, o dispositivo é composto por uma camada fotoativa (material eletrônico orgânico) depositada entre o eletrodo Cátodo e o Ânodo (ITO ou FTO).....16
- Figura 2: Ilustração da estrutura e funcionamento do dispositivo fotovoltaico orgânico de bicamada. A eficiência de dissociação das cargas fotogeradas (a,b) é melhorada pela transferência de elétrons na interface dos dois materiais (doador e aceitador de elétrons) (c), cujo processo inibe a recombinação entre os elétrons e buracos, aumentando assim o número de cargas livres coletadas pelos eletrodos (d) e melhorando a eficiência do dispositivo.....17
- Figura 3: Representação da estrutura química da: (a) indol e (b) da ftalocianina de base livre.....17
- Figura 4: Estrutura da molécula de Ftalocianina Metálica (M), onde M é um íon metálico (exemplo: Cu, Fe, Ni, Zn, Co, etc) alocado no centro da molécula.....18
- Figura 5: Espectro de absorção característico da ftalocianina sem metal central (linha preta) e da ftalocianina com metal central (linha vermelha).....19
- Figura 6: Orbitais hibridizados sp^3 , sp^2 e sp20
- Figura 7: Diversas estruturas de carbono. Diamante (a), grafite (b), fulereno C60(c), fulereno C540(d), fulereno C70(e) e nanotubo de carbono de parede simples (f).....20
- Figura 8: Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT).....21
- Figura 9: Diagrama de Jablonski e os respectivos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência[34].....24
- Figura 10: Supressão dinâmica. Gráfico de Stern-Volmer (a), curva de decaimento da fluorescência de uma molécula na presença e na ausência do supressor (b). A variação da inclinação revela a variação do tempo de vida[34].....28
- Figura 11: Supressão estática por uma esfera de supressão efetiva (a) e pela formação de um complexo não fluorescente do estado fundamental (b)[34].....29
- Figura 12: Supressão estática na presença de uma esfera de supressão efetiva. Gráfico de Stern-Volmer (a) e decaimentos de fluorescência da molécula na presença e na ausência do supressor (b)[34].....30

Figura 13: Supressão estática na formação de complexos não fluorescentes.Gráfico de Stern-Volmer (a) e as curvas de decaimento da fluorescência de uma molécula na presença e na ausência do supressor (b)[34].....	31
Figura 14: Estrutura química da ftalocianina de hidróxido de alumínio[14].....	34
Figura 15: Representação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (MWCNT-COOH) utilizados neste trabalho (fonte:www.intechopen.com).....	35
Figura 16: Espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu modelo UV-1800 localizado no LBBM do Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto.....	37
Figura 17: Espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu que pertence ao LAMOe do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto.....	39
Figura 18: Espectrômetro de fluorescência modelo Fluotime 200 da Picoquant pertencente ao LAMOe do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto.....	40
Figura 19: Espectrômetro Raman similar ao localizado no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física do ICEX da Universidade Federal de Minas Gerais (Fonte: http://www.nanocarbon.cz/instruments.html).....	41
Figura 20: Espectro de absorvância da solução de AIOHPc em álcool etílico (a), fluorescência estacionária da mesma solução com comprimento de onda de excitação de 636 nm (b).....	43
Figura 21: Curva de decaimento da fluorescência da solução de AIOHPc em álcool etílico com excitação em 636 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial.....	43
Figura 22: Espectro de absorvância do álcool etílico(a), espectro de absorvância dos MWCNT-COOH misturados em álcool etílico para nove concentrações diferentes (b), tem-se subtraído a absorvância do álcool etílico, máximos de absorvância em 260 nm (c).....	44
Figura 23: Espectro Raman do filme de MWCNT-COOH	45
Figura 24: Regiões da amostra onde estudou se o espectro Raman	45
Figura 25: Absorvância das soluções de AIOHPc em álcool etílico com MWCNT-COOH em concentrações diferentes subtraído a absorvância do álcool etílico (a), normalização da absorvância em 670 nm(b),subtração da absorvância dos MWCNT-COOH (c) e comportamento das intensidades máximas de absorção em 670 nm e 720 nm com o aumento na concentração de MWCNT-COOH (d).....	47

Figura 26: Fluorescência estacionária das soluções de AIOHPc em álcool etílico com os MWCNT-COOH em diferentes concentrações (a), representação gráfica da intensidade máxima da fluorescência estacionária em função da concentração de MWCNT-COOH (b).....	48
Figura 27: Gráfico de Stern-Volmer para amostras de solução de AIOHPc com diferentes concentrações de MWCNT-COOH. Observa-se que a distribuição de pontos cresce de forma não linear.....	48
Figura 28: Gráfico da razão dos tempos de vida τ_0/τ em função da concentração de MWCNT-COOH das soluções de AIOHPc com ajuste e valor de K_{SV} ($\tau_0 = 7,79$ ns).....	49
Figura 29: Ajuste sobre o gráfico de Stern-Volmer utilizando a Eq (12) que considera supressões dinâmica e estática acontecendo simultaneamente	50
Figura 30: Absorbância das soluções de AIOHPc em álcool etílico com MWCNT-COOH em concentrações diferentes substraindo a absorbância do álcool etílico (a), normalização da absorbância em 670 nm para as soluções com concentração 0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L de MWCNT-COOH (b), subtração da absorbância dos MWCNT-COOH e normalização para as soluções com concentração 0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L de MWCNT-COOH (c) e comportamento das intensidades máximas de absorção em 670 nm e 720 nm com o aumento na concentração de MWCNT-COOH (d).....	52
Figura 31: Fluorescência estacionária das soluções de AIOHPc em álcool etílico com os MWCNT-COOH misturados em concentrações diferentes (o comprimento de onda de excitação utilizado foi 636 nm)(a), intensidade máxima da fluorescência estacionária em função da concentração de MWCNT-COOH (b).....	53
Figura 32: Gráfico de Stern-Volmer para as dez amostras de solução de AIOHPc com diferentes concentrações de MWCNT-COOH.....	53
Figura 33: Razão dos tempos de vida τ_0/τ em função da concentração dos MWCNT-COOH das soluções de AIOHPc com ajuste e valor de K_{SV} ($\tau_0 = 6,64$ ns).....	54
Figura 34: Ajuste sobre o gráfico de Stern-Volmer utilizando a Eq (12) que considera supressões dinâmica e estática acontecendo simultaneamente.....	55
Figura 35: Imagem dos leds utilizados.....	62
Figura 36: Imagem e resposta espectral do fotodiodo MRD500.....	62
Figura 37: Imagem e esquema de pinout do PIC16F873.....	62
Figura 38: Esquema de funcionamento do instrumento.....	63

Figura 39: Observa-se em preto o espectro de absorção da solução aquosa de ftalocianina tetrassulfonada de níquel obtido com o espectrofotômetro USB-650-VIS-NIR da OCEAN OPTICS e em vermelho o obtido com o espectrofotômetro construído.....64

Figura 40: Observa-se em preto o espectro de absorção da solução etílica de rodamina B obtido com o USB-650 e em vermelho o espectro de absorção obtido com o instrumento construído.....64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volumes utilizados das soluções preparadas e a concentração obtida de AlOHPc em álcool etílico com MWCNT-COOH.....	36
Tabela 2: Volumes utilizados das soluções preparadas e a concentração obtida de MWCNT-COOH em álcool etílico.....	37
Tabela 3: Tempos de vida do estado singleto para as amostras da solução de AlOHPc em álcool etílico , todos ajustados com uma função monoexponencial (amplitude $A_1=100\%$) e qualidade do ajuste X^2	49
Tabela 4: Tempos de vida do estado singleto para as amostras da solução de AlOHPc em álcool etílico, os primeiros cinco ajustam com uma função monoexponencial(amplitude A_1) e os dois restantes ajustam com uma função biexponencial (amplitudes A_1 e A_2) e qualidade do ajuste X^2	54

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>A</i>	Absorbância
<i>AlClPcS₄</i>	Ftalocianina tetrassulfonada de hidróxido de alumínio
<i>AlOHPc</i>	Ftalocianina de hidróxido de alumínio
<i>C₆₀</i>	(C ₆₀ -I _h)[5,6]fulereno
<i>CI</i>	Conversão interna
<i>CIS</i>	Cruzamento intersistema
<i>CNT</i>	Nanotubo de carbono
<i>COOH</i>	Radical Carboxila
<i>CVD</i>	Deposição Química por Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
<i>D</i>	Molécula doadora
<i>D*</i>	Molécula doadora excitada
ϵ	Coefficiente de absorção molar
<i>F</i>	Intensidade de fluorescência da molécula
<i>F₀</i>	Intensidade de fluorescência da molécula na ausência do supressor
<i>FTO</i>	Óxido de Estanho dopado com Flúor
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>HOMO</i>	Orbital molecular ocupado de maior energia (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
<i>I</i>	Intensidade de luz irradiada
<i>I₀</i>	Intensidade de luz monocromática incidente
<i>IRF</i>	Função resposta do equipamento (<i>Instrument Response Function</i>)
<i>ITO</i>	Óxido de Índio-Estanho
<i>k_q</i>	Constante de supressão bimolecular
<i>K_S</i>	Constante de associação
<i>K_{SV}</i>	Constante de Stern-Volmer
<i>l</i>	Caminho óptico
<i>LUMO</i>	Orbital molecular desocupado de menor energia (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
<i>M</i>	Molécula orgânica
<i>M*</i>	Molécula orgânica excitada

<i>MWCNT</i>	Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (<i>Multi Wall Carbon Nanotubes</i>)
N_a	Constante de Avogadro
<i>NH-R</i>	Radical Amina
<i>OH-</i>	Radicais Hidroxilas
<i>OLEDs</i>	Diodos orgânicos emissores de luz (<i>organic light-emitting diode</i>)
<i>OPVs</i>	Orgânicos Fotovoltaicos (<i>organic photovoltaics</i>)
<i>Pc</i>	Ftalocianina
<i>PCBM</i>	[6,6]fenil-C ₆₁ -ácido butírico metil Ester
$[Q]$	Concentração molar do agente supressor
Q	Receptor / Supressor
Q^*	Receptor excitado
S_0	Estado fundamental
S_1	Primeiro estado excitado
S_2	Segundo estado excitado
S_n	n-estado singleto
sp^n	Orbital do Carbono de hibridização n
<i>SWCNT</i>	Nanotubos de Carbono de parede única (<i>Single Wall Carbon Nanotubes</i>)
t	Tempo
τ	Tempo de permanência da molécula no estado excitado singleto / tempo de vida
τ_0	Tempo de permanência da molécula no estado excitado singleto na ausência de supressor
T_1	Primeiro estado tripleto
<i>TFD</i>	Terapia fotodinâmica
<i>TCSPC</i>	Contagem de Fóton Único com Correlação Temporal (<i>time correlated single photon counting</i>)
T_n	n-estado tripleto
<i>UV-Vis</i>	Ultravioleta-visível
V_q	Volume da esfera efetiva
X	Concentração molar da amostra

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	24
2. 1.	PROCESSOS FOTOFÍSICOS INTRAMOLECULARES.....	24
2. 1. 1.	<i>Fluorescência</i>	25
2. 1. 2.	<i>Fosforescência</i>	25
2. 1. 3.	<i>Fluorescência atrasada</i>	26
2. 1. 4.	<i>Conversão interna</i>	26
2. 1. 5.	<i>Cruzamento inter-sistemas (CIS)</i>	26
2. 2.	PROCESSOS FOTOFÍSICOS INTERMOLECULARES.....	26
2. 2. 1.	<i>Supressão de fluorescência</i>	27
2. 2. 2.	<i>Supressão dinâmica</i>	27
2. 2. 2. 1.	<i>Transferência de elétrons</i>	28
2. 2. 3.	<i>Supressão estática</i>	28
2. 2. 4.	<i>Supressão estática por esfera de supressão efetiva</i>	29
2. 2. 5.	<i>Supressão estática por formação de complexo não fluorescente</i>	30
2. 2. 6.	<i>Supressão dinâmica e estática acontecendo simultaneamente</i>	31
3	OBJETIVOS.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4. 1.	MATERIAIS.....	34
4. 1. 1.	<i>Ftalocianina de hidróxido de alumínio</i>	34
4. 1. 2.	<i>Nanotubos de carbono de paredes multiplas funcionalizados com ácido carboxílico (MWCNT-COOH)</i>	34
4. 2.	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS.....	35
5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
5. 1.	<i>Espectroscopia de absorção óptica</i>	38
5. 2.	<i>Espectroscopia de fluorescência estacionária</i>	39
5. 3.	<i>Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo</i>	40

5. 4. Espectroscopia Raman.....	41
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
6. 1. Caracterização das propriedades fotofísicas.....	42
6. 1. 1. Caracterização óptica da ALOHPc em álcool etílico.....	42
6. 1. 2. Caracterização das propriedades ópticas dos MWCNT-COOH em álcool etílico.....	43
6. 1. 3. Caracterização estrutural por espectroscopia Raman dos MWCNT- COOH.....	44
6. 1. 4. Caracterização das propriedades ópticas da solução de ALOHPc em álcool etílico na concentração de 0,1mM com diferentes concentrações de MWCNT-COOH.....	46
6. 1. 5. Caracterização das propriedades ópticas da solução de ALOHPc em álcool etílico na concentração de 0,01mM com diferentes concentrações de MWCNT-COOH.....	51
7 CONCLUSÃO.....	56
8 REFERÊNCIAS.....	57
9 APÊNDICE.....	61

1. INTRODUÇÃO

Sendo a energia solar uma fonte por demais abundante de energia limpa, que nos atinge sem esforço nenhum, é natural o interesse científico e tecnológico na obtenção de dispositivos que possibilitem utilizar essa energia preferivelmente transformada em energia elétrica. O maior desenvolvimento, atualmente, se observa nos dispositivos inorgânicos que convertem energia do sol em energia elétrica. Na grande maioria esses dispositivos fotovoltaicos (ou células solares) são fabricados principalmente com silício (Si) de elevada pureza e apresentam elevado custo de produção. Os materiais semicondutores orgânicos, como os polímeros orgânicos conjugados e as moléculas orgânicas macrocíclicas (*macrocycle organic molecules*), vêm se tornando uma tecnologia emergente e viável economicamente para aplicações no campo de dispositivos fotovoltaicos [1,2]. Em particular, as moléculas orgânicas macrocíclicas podem ser de origens naturais ou sintéticas, são facilmente processadas na forma de filmes finos e podem ser solúveis em água. Tais propriedades permitem a confecção de dispositivos que evitam o uso de solventes nocivos para o ambiente, tais como solventes clorados (clorobenzeno, diclorometano, etc.) considerados ambientalmente perigosos [3,4,5]. Entanto a eficiência de conversão energética das células fotovoltaicas orgânicas (células solares à base de moléculas orgânicas macrocíclicas) atualmente tem alcançado 10% [11,12,13], sendo ainda baixa quando comparada com a eficiência das células inorgânicas (20% [13]), estas supõem uma alternativa de baixo custo para a necessidade de geração de eletricidade através da radiação solar. Além disso, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos apresentam extenso intervalo de absorção luminosa, podem ser fabricados tanto em substratos rígidos quanto em substratos flexíveis e a custo competitivo em relação aos tradicionais inorgânicos [6,7].

Um típico dispositivo fotovoltaico orgânico possui como camada ativa de um material orgânico conjugado depositado entre eletrodos metálicos (Cátodo e Ânodo) com estruturas do tipo Eletrodo/Material orgânico fotoativo/Eletrodo, conhecida como estrutura tipo sanduíche, como ilustrado na *Figura 1*. Dependendo da finalidade, esta configuração básica pode variar em termos de número de camadas e/ou em termos de composição da camada fotoativa. O funcionamento e a eficiência dos mesmos dependem, simultaneamente e sinergicamente, das características dos materiais

(incluindo todos os seus elementos: eletrodo, camadas de injeção de cargas e camada ativa), da morfologia (incluindo a forma de deposição das camadas), da arquitetura dos dispositivos (monocamada, multicamada, com heterojunções).

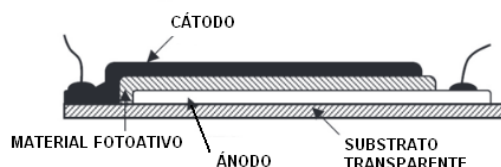


Figura 1: Típico dispositivo fotovoltaico orgânico de monocamada com estrutura tipo sanduíche Eletrodo/Material orgânico fotoativo/Eletrodo. Nessa arquitetura, o dispositivo é composto por uma camada fotoativa (material eletrônico orgânico) depositada entre o eletrodo cátodo (metal condutor) e o ânodo de óxido de índio-estanho (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO)

O mecanismo fundamental no processo de conversão de energia nos dispositivos orgânicos implica: absorção da luz e geração de éxcitons (chamado assim o par elétron-buraco), difusão dos éxcitons, dissociação dos mesmos em portadores de cargas livres, transporte e coleta dos portadores. Os três primeiros processos ocorrem muito rapidamente, na escala temporal de ordem dos picosegundos [8,9]. Os eletrodos metálicos são escolhidos de tal forma que a diferença de função trabalhos dos metais utilizados, mais precisamente a diferença de potencial de contato, seja suficiente para gerar um campo elétrico intrínseco no dispositivo, conhecido como *potencial de Built-in*, responsável por gerar o efeito fotovoltaico [10]. Portanto, os dispositivos fotovoltaicos são sistemas complexos com múltiplos processos ocorrendo simultaneamente e com diversas variáveis a serem ajustadas e aprimoradas para garantir um bom desempenho.

A utilização de materiais fotoativos que exibem mecanismos de transferência de energia ou carga, identificados como receptores e doadores de cargas, contribui para o aumento da eficiência de conversão de energia. Os materiais doadores de cargas, que fazendo uma analogia com a eletrônica inorgânica se denominam semicondutores tipo P, caracterizam-se pelo fato de facilmente mobilizar cargas (buracos) em resposta a adequada excitação. No entanto os receptores de cargas (semicondutores orgânicos tipo N) mobilizam elétrons como carga elétrica devido a sua eletronegatividade ou afinidade eletrônica aumentada. Colocando convenientemente materiais receptores e doadores que favoreçam a dissociação das cargas foto-geradas e conseqüentemente evitando a recombinação se obterá dispositivos de grande eficiência na conversão de luz em energia (Figura 2). Os dispositivos que se dispõem de camadas de materiais receptores

e doadores são denominados dispositivos de bicamadas, como o ilustrado na *Figura 2*. Os dispositivos cuja camada fotoativa é composta pela mistura (ou blenda) de materiais receptores e doadores são denominados dispositivos de heterojunções.

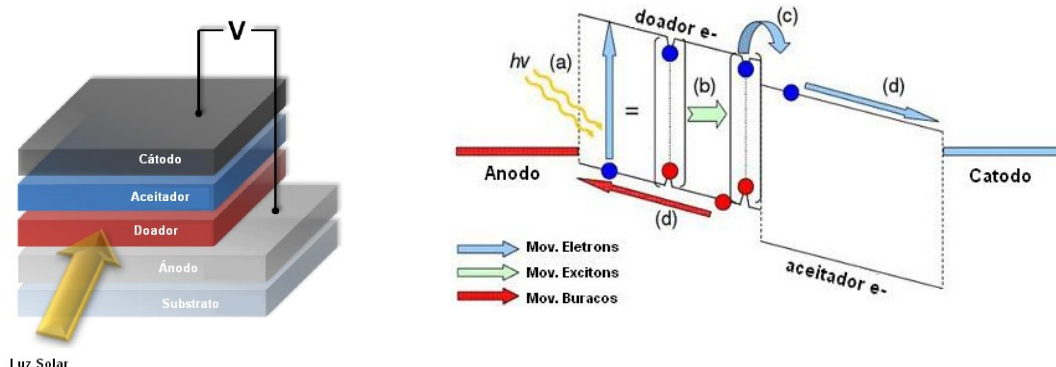


Figura 2: Ilustração da estrutura e funcionamento do dispositivo fotovoltaico orgânico de bicamada. A eficiência de dissociação das cargas foto geradas (a,b) é melhorada pela transferência de elétrons na interface dos dois materiais (doador e aceitador de elétrons) (c), cujo processo inibe a recombinação entre os elétrons e buracos, aumentando assim o número de cargas livres coletadas pelos eletrodos (d) e melhorando a eficiência do dispositivo

Dentre os materiais orgânicos conjugados com potencial aplicação em células solares destacam-se as ftalocianinas, caracterizadas como materiais doadores de cargas. As ftalocianinas, derivadas sintéticas das porfirinas, são semicondutores orgânicos tipo P cuja fórmula geral é $C_{32}H_{16}N_8$. O nome ftalocianina, do inglês *phthalocyanine* provem da combinação do prefixo *phthal* (do grego *naphtha*, óleo de rocha), lembrando a associação com seus precursores derivados do ácido ftálico e da palavra grega *cyanine* (azul escuro) [14,15]. As ftalocianinas são formadas por quatro unidades de indol unidos por átomos de nitrogênio (*Figura 3*).

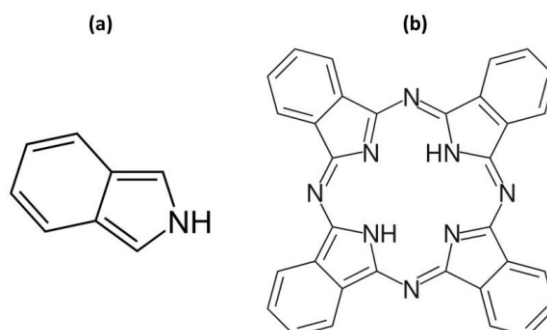


Figura 3: Representação da estrutura química da: (a) indol e (b) da ftalocianina de base livre

O macrociclo das ftalocianinas é formado por 18 elétrons π conjugados, que conferem aromaticidade. A ftalocianina de base livre (sem elemento metálico) é constituída por 32 átomos de carbono, 8 átomos de nitrogênio e 18 átomos de hidrogênio. A região central da molécula de ftalocianina pode ser ocupada por um elemento metálico (metaloftalocianina, ver *Figura 4*) gerando algumas alterações nas características específicas do composto original como, por exemplo, o aumento da solubilidade em solvente etanol e água [14,16].

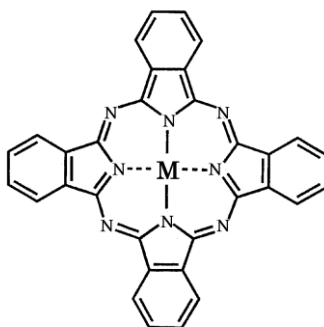


Figura 4: Estrutura da molécula de Ftalocianina Metálica (M), onde M é um íon metálico (exemplo: Cu, Fe, Ni, Zn, Co, etc) alocado no centro da molécula

Estas moléculas orgânicas apresentam características gerais como: estrutura molecular plana e centrossimétrica, sistema altamente conjugado e elevada absorção na região do ultravioleta-visível (região onde ocorre o fluxo máximo de fótons). Essas características as tornam especialmente adequadas para a integração em sistemas de conversão energética. A *Figura 5* mostra os espectros de absorção característicos da ftalocianina de base livre e da metaloftalocianina, onde é possível observar que as ftalocianinas possuem duas bandas de absorção.

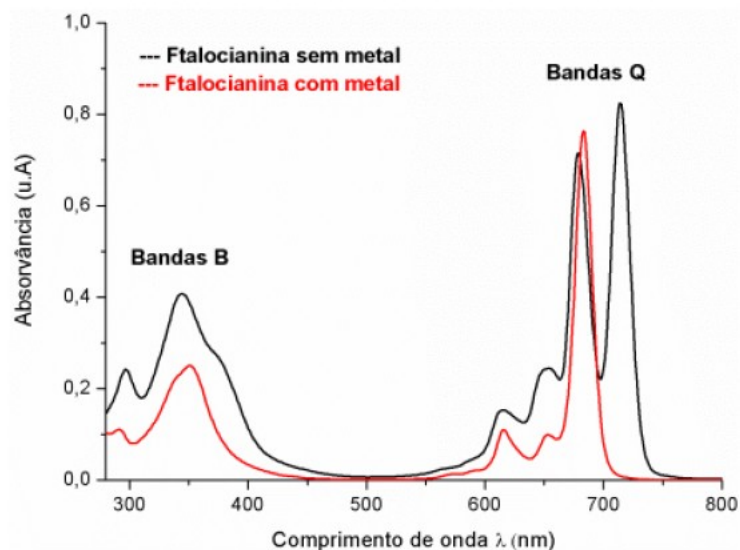


Figura 5: Espectro de absorção característico da ftalocianina sem metal central (linha preta) e da ftalocianina com metal central (linha vermelha)[15]

A banda Soret (ou banda B, dos 300 nm aos 400 nm) é produzida pela transferência eletrônica entre os orbitais moleculares dos grupos indol. As transições eletrônicas originadas na banda Soret provocam a redistribuição e o aumento da densidade eletrônica ao redor dos átomos de nitrogênio que ligam os grupos indol [14]. Na banda Q, da ftalocianina sem metal central, se observa formação de três picos de absorção na região entre 600-750 nm, sendo o pico de maior intensidade devido à absorção e os outros dois picos de menor intensidade devidos a transições vibracionais. A banda Q é originada por transições eletrônicas entre os orbitais moleculares dos grupos indol e os anéis benzênicos [14]. As variações de densidade eletrônica devidas às transições da banda Q não induzem uma carga pontual e pelo contrário a espalham por toda a molécula. Ainda com divergências na literatura, acredita-se que a banda Soret e a banda Q são devidas às transições eletrônicas dos orbitais π (*HOMO*) para o orbital π^* (*LUMO*) do macrociclo [14,17,18].

As ftalocianinas se caracterizam por possuir alta transferência de elétrons, moléculas não tóxicas, hidrofobicidade, alta estabilidade física e química, entre outras. No desenvolvimento de células solares, Yuen e co-autores [19] têm utilizado diferentes metaloftalocianinas com fulereno buscando o desenvolvimento de dispositivos com elevadas taxas de eficiência de conversão de energia. As ftalocianinas também têm sido aplicadas no desenvolvimento de cristais líquidos assim como fotossensibilizadores no tratamento medicinal por terapia fotodinâmica (*TFD*) [14].

Dentre os materiais que são atualmente utilizados como receptores de carga (semicondutores orgânicos tipo N) podem ser mencionados os fulerenos que são estruturas de carbono simétricas, por exemplo: (C₆₀-I_h)[5,6]fulereno (C₆₀) [20], [6,6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester (PCBM), nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT, do inglês *Single Wall Carbon Nanotubes*) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi Wall Carbon Nanotubes*).

O carbono compõe tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos, podendo assumir uma variedade de formas alotrópicas em função das três hibridizações nas quais pode se configurar (sp³, sp² e sp), como ilustra a *Figura 6* [21].

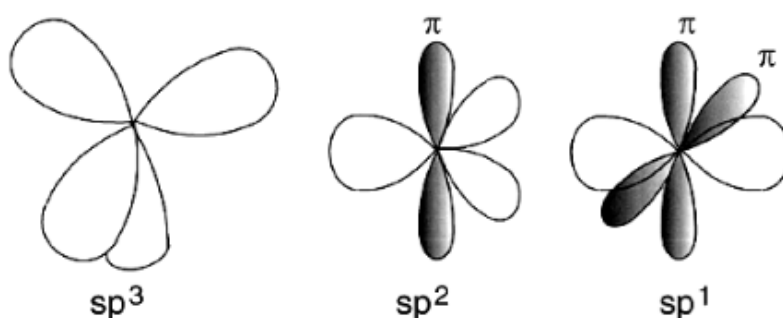


Figura 6: Orbitais hibridizados sp³, sp² e sp do átomo de carbono

Esses estados de ligação estão relacionados com determinados arranjos estruturais de maneira que as ligações sp originam estruturas em cadeia, as sp² produzem estruturas planares e as ligações sp³ estruturas tetraédricas. A combinação de ligações entre átomos de carbono pode resultar num número quase ilimitado de cadeias, anéis e redes. A *Figura 7* apresenta alguns exemplos de possíveis estruturas [21].

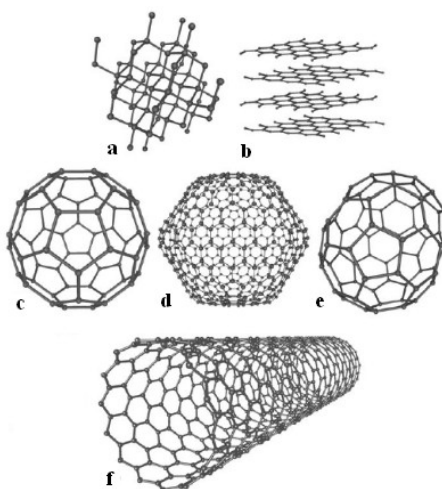


Figura 7: Diversas estruturas de carbono. Diamante (a), grafite (b), fulereno C₆₀ (c), fulereno C₅₄₀ (d), fulereno C₇₀ (e) e nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) (f)

O C_{60} , que é a estrutura mais estável entre os fulerenos, é formado a partir de um icosaedro truncando os 20 vértices, resultando assim, 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais, os átomos de carbono ocupam os 60 vértices. Os átomos nas bordas dos pentágonos têm ligação simples e os átomos ligados entre dois hexágonos têm ligação dupla [21].

O *PCBM* é um fulereno derivado do C_{60} que foi sintetizado pela primeira vez na década de 1990 por Wudl e co-autores [22]. É um material aceitador de elétrons e, portanto um semiconductor do tipo N de alta solubilidade e que misturado com polímeros conjugados tipo P são extensivamente utilizados na construção de células solares orgânicas de heterojunções [23,24,25,26].

O pesquisador Iijima mostrou, em 1985, como os nanotubos de carbono (*CNT*, do inglês *Carbon Nanotubes*) poderiam ser obtidos variando as condições de evaporação do arco voltaico utilizado originalmente na síntese de fulerenos [27]. Foi observado que a região central do catodo continha uma variedade de estruturas fechadas, incluindo nanopartículas e nanotubos que não tinham sido observados anteriormente. As primeiras amostras apresentavam comprimento de até 1 mm, sendo tubos concêntricos fechados em uma das extremidades ou camadas de grafite enroladas. Foi observado que o menor tubo apresentava 2,2 nm de diâmetro [27]. A separação entre os tubos era de 0,34 nm, que é correspondente à separação interlamelar entre as camadas de grafite. Os *CNT* são estruturas semelhantes ao fulereno e consistem de cilindros fechados nas extremidades por anéis pentagonais (*Figura 8*). Os *CNT* podem ser caracterizados como nanotubos de carbono de parede simples (*SWCNT*) ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*MWCNT*)[27].

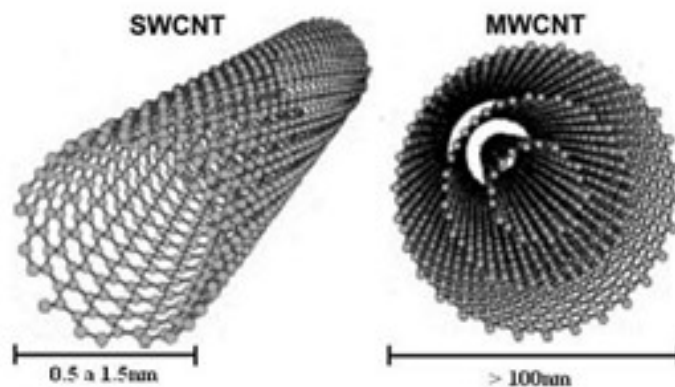


Figura 8: Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT)

Podemos imaginar os *SWCNT* como uma única camada de átomos enrolada até formar um cilindro. Essa camada simples está constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo à menor distância entre dois átomos de 0,14 nm.

Os nanotubos constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais, fechados nos seus extremos com fulerenos são conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*MWCNT*). A distância de separação entre átomos é a mesma que nos *SWCNT*, sendo que as ligações entre camadas são do tipo Van der Waals e a distância entre elas de 0,34 nm aproximadamente. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 sendo considerados como sistemas unidimensionais.

Dependendo de como as folhas se encontram enroladas, os *SWCNT* e os *MWCNT* podem apresentar propriedades condutoras ou semicondutoras [28]. Também possuem alta resistência mecânica, grande flexibilidade e condutividade térmica aumentada [29,30].

Quanto à síntese dos *CNT*, os métodos de preparação mais utilizados são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química por vapor (*CVD*). O método de *CVD*, do inglês “*Chemical Vapor Deposition*”, se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono a temperaturas inferiores aos 1000 ° C. Este método foi o utilizado no Laboratório de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (*UFMG*) para a o crescimento dos *MWCNT* utilizados neste trabalho em colaboração com o Professor Luiz Orlando Ladeira. Este processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico. Os diferentes tipos de mecanismos de crescimento são dependentes das interações entre as partículas metálicas e a superfície do substrato [31].

Os *CNT* são intrinsecamente inertes, porém a presença natural de impurezas e defeitos estruturais permite a ocorrência de transições eletrônicas. Na procura de novas propriedades se procede a agregar cadeias com funções conhecidas, chamando a este processo de funcionalização. A funcionalização tem por objeto criar meios para que haja transferência eletrônica nas paredes e extremidades dos nanotubos, gerar meios energeticamente favoráveis para a adição de moléculas ou nanopartículas e tornar os *CNT* hidrofílicos a fim de facilitar seu uso em suspensões de solventes polares [32].

Existem vários processos de funcionalização de nanotubos de carbono, entre eles temos a funcionalização por adsorção de átomos ou moléculas, a dopagem de substituição, a funcionalização por meio de defeitos estruturais e a funcionalização por meio da ação de ácidos carboxílicos [33], sendo que o principal objetivo desse processo é de permitir a passagem de corrente elétrica tornando o *CNT* mais hidrofílico além de gerar um sítio energeticamente favorável para deposição de partículas.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A fotofísica é definida como o estudo dos mecanismos físicos que surgem da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta ao infravermelho. Trataremos aqui dos processos de excitação e desativação de uma molécula orgânica semicondutora e as transições radiativas que originam a fluorescência e fosforescência.

2.1. PROCESSOS FOTOFÍSICOS INTRAMOLECULARES

O processo de excitação e desativação de uma molécula envolve transições eletrônicas entre diferentes estados energéticos. Essas transições que podem derivar em processos de absorção de fóton, fluorescência, fosforescência, cruzamento intersistema, conversão interna e fluorescência atrasada que são representados utilizando diagramas de Jablonski (*Figura 9*) [34].

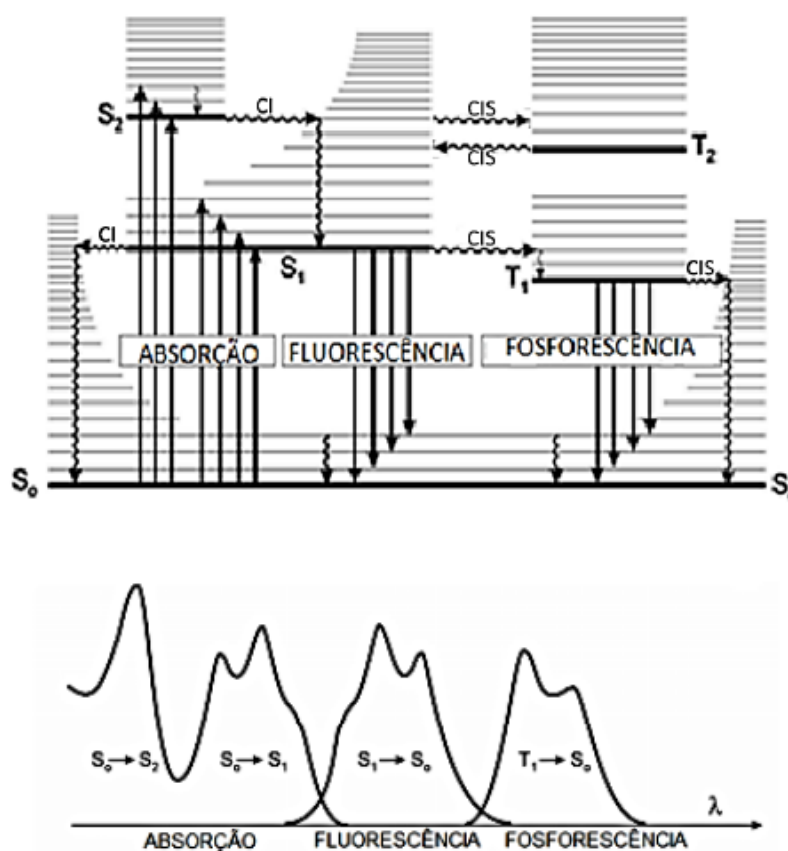


Figura 9: Diagrama de Jablonski e os respectivos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência.[35]

No diagrama os níveis eletrônicos indicados com S correspondem aos estados singleto (sendo S_0 o estado fundamental) e os indicados com T aos estados tripleto, as setas contínuas representam as transições eletrônicas entre estados, seja de excitação (ascendente) como de decaimento (descendente) e as setas tracejadas indicam os cruzamentos intersistema e decaimentos não radiativos. Os níveis vibracionais são representados por linhas horizontais de cor cinza [34].

No processo de excitação a molécula absorve radiação mudando de nível para outro de energia superior. Essa nova situação da molécula é instável com tendência a perder energia e decair em processos radiativos e não radiativos, voltando para o estado fundamental S_0 . A energia absorvida é dada por um determinado fóton que oferece ao menos a energia necessária para a transição de S_0 para S_1 , se a energia fosse maior, a transição, poderia levar a molécula para níveis eletrônicos superiores a S_1 . Energias de menor ordem podem resultar em mudanças nos níveis vibracionais sem transição de nível eletrônico. O decaimento ocorre por processos radiativos e não radiativos, os primeiros são classificados como fluorescência, fosforescência e fluorescência atrasada, pelos quais a molécula retorna ao nível fundamental emitindo radiação eletromagnética, os segundos são chamados de conversão interna e conversão intersistema. O tempo decorrido entre a mudança de nível, devida à excitação, e o decaimento ao estado originário é chamado de tempo de vida do estado excitado.

2.1.1. Fluorescência

Chama-se fluorescência a radiação emitida durante o decaimento a partir do primeiro nível vibracional no primeiro estado eletrônico excitado (S_1) para o estado eletrônico fundamental (S_0). Neste processo o elétron conserva a multiplicidade (de singleto para singleto) e, com isso, o retorno ao S_0 ocorre rapidamente, observando-se que o tempo de vida para o estado excitado está na faixa de 0,1ns a 0,1 μ s [34].

2.1.2. Fosforescência

Na fosforescência a emissão de luz é devida ao decaimento a partir do estado excitado tripleto (no diagrama de T_1 para S_0 , ver *Figura 9*). Existindo mudança de tripleto para singleto no estado fundamental, os tempos de vida e o comprimento de

onda dos fótons emitidos são consideravelmente mais longos comparados ao estado excitado singleto, variando de $1\mu\text{s}$ a 1s [34].

2.1.3. Fluorescência atrasada

A fluorescência atrasada é ativada termicamente, ocorrendo, assim, um cruzamento inter-sistema inverso, $T_1 \rightarrow S_1$. Isto ocorre quando a diferença de energia entre S_1 e T_1 é pequena e o tempo de vida de T_1 é bastante longo. Este processo resulta em espectro de emissão bem similar ao da fluorescência, porém com um tempo de vida do estado excitado mais longo que o tempo de vida da fluorescência, devido a sucessivas conversões inter-sistemas [34].

2.1.4. Conversão interna (CI)

Este processo consiste no decaimento da molécula excitada para estados da mesma multiplicidade. Este processo é seguido por um relaxamento vibracional (*RV*) para os menores níveis vibracionais do estado eletrônico sem emissão de radiação. A energia vibracional excedente pode ser transferida via fônons para o solvente durante colisões da molécula excitada com a molécula do solvente. A conversão interna de $S_1 \rightarrow S_0$ é possível, sendo menos eficiente que a conversão de $S_2 \rightarrow S_1$, porque o “gap” de energia entre S_1 e S_0 é muito maior, podendo competir com a fluorescência e com o cruzamento inter-sistema para o estado tripleto, no qual a fosforescência é possivelmente observada [34].

2.1.5. Cruzamento inter-sistemas (CIS)

Este processo envolve transições não-radiativas entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades, seja de um estado singleto para tripleto ou vice-versa. O cruzamento inter-sistemas pode ser rápido o suficiente ($0,1\text{ns}$ a $0,01\mu\text{s}$) para competir com outros processos de desativação de S_1 [34].

2.2. PROCESSOS FOTOFÍSICOS INTERMOLECULARES

Os processos fotofísicos intramoleculares caracterizam completamente as propriedades fotofísicas de uma molécula. Porém, no caso de sistemas de várias moléculas, é necessária uma caracterização mais ampla, onde se verifique os processos fotofísicos intermoleculares, os quais envolvem a interação de uma molécula doadora excitada (*D) com outras moléculas idênticas ou não (receptora, A) que se encontram no estado fundamental, contribuindo para a desativação da molécula. Dentre os processos fotofísicos intermoleculares que contribuem para a desativação de uma molécula, podemos destacar: transferência de energia (radiativa e não-radiativa), transferência de carga (elétrons e prótons), formação de excímeros e formação de exciplexos [34,35].

2.2.1. Supressão de fluorescência

Qualquer processo que diminua a intensidade de fluorescência de uma molécula fluorescente é chamado supressão. Ela resulta de uma variedade de efeitos como variação de concentração, solvente, efeito de filtro interno e interações intermoleculares. A supressão pode ser estática ou dinâmica e para ambos os efeitos deve existir interação entre a molécula fluorescente e o agente supressor. Conseqüentemente estes tipos de supressão fornecem informações importantes sobre a molécula fluorescente [34].

2.2.2. Supressão dinâmica

Esse processo se manifesta com a desativação do estado excitado devido à colisão (com perda de energia) da molécula fluorescente com o agente supressor, produzindo a desativação da molécula fluorescente sem emissão de fóton e sem alteração química das moléculas envolvidas. A magnitude dessa desativação é proporcional à concentração do agente supressor e da sua capacidade de difusão no meio. A equação de Stern-Volmer descreve a supressão dinâmica, sendo:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q] = \frac{\tau_0}{\tau} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde F é a intensidade de fluorescência na presença do supressor e F_0 na ausência dele, k_q é a constante bimolecular de supressão, τ_0 é o tempo de vida na ausência do supressor, τ é o tempo de vida em presença do supressor e $[Q]$ é a concentração do supressor. A constante bimolecular k_q reflete a eficiência da supressão ou acessibilidade da molécula fluorescente ao supressor. Temos também que K_{SV} como o produto de k_q e τ_0 .

De acordo com a Eq. (1), é possível construir o gráfico de Stern-Volmer que é linear (*Figura 10*), isso significa que as moléculas fluorescentes presentes em solução são acessíveis por igual ao supressor. O coeficiente angular da reta é o valor da constante de Stern-Volmer K_{SV} . Porém a linearidade do gráfico de Stern-Volmer não é prova suficiente de que a supressão da fluorescência é unicamente dinâmica, casos de supressão estática poderiam estar ocorrendo, podendo identificar cada um desses dois processos a partir das medidas de tempo de vida, da dependência com a temperatura e com a viscosidade da amostra. Na supressão dinâmica, o tempo de vida da molécula é alterado na presença do agente supressor, como mostram os perfis de decaimentos de tempo de vida da *Figura 10b* [34,35].

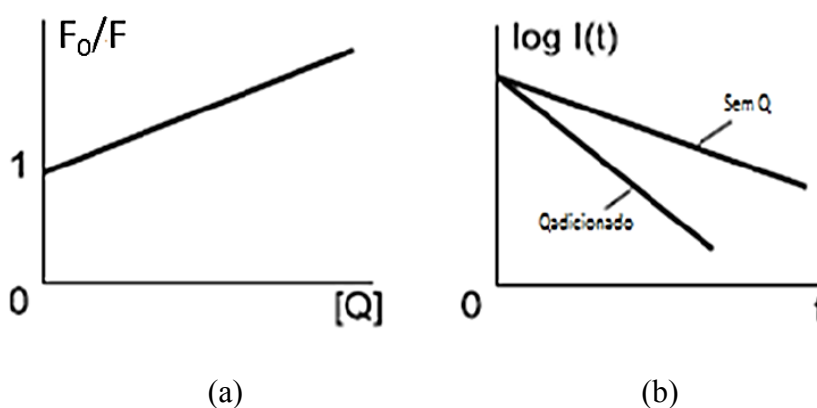
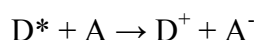


Figura 10: Supressão dinâmica. Gráfico de Stern-Volmer (a), curva de decaimento da fluorescência de uma molécula na presença e na ausência do supressor (b). A variação da inclinação revela a variação do tempo de vida[34]

2.2.2.1. *Transferência de elétrons fotoinduzidos*

A transferência de elétrons fotoinduzidos é um processo de transferência no estado excitado no qual um elétron excitado passa da molécula doadora (D^*) para a molécula aceitadora (A). Considera-se a transferência de elétrons fotoinduzidos como um processo de oxi-redução no estado excitado que produz separação de cargas. No

mecanismo de transferência de elétrons, mudam as cargas dos reagentes e produtos [34,36].



É um processo decorrente da supressão dinâmica como foi observado nos estudos de P. Ceroni [37] e H. Lin e co-autores [38].

2.2.3. Supressão estática

A supressão estática pode ocorrer de duas formas diferentes. Uma se deve a formação de uma esfera de supressão efetiva, região onde ocorre a difusão entre a molécula excitada (M^*) e o agente supressor (Q) durante o tempo de vida do estado excitado resultando num processo independente do tempo. Alternativamente pode formar-se um complexo não fluorescente entre a molécula (M) e o agente supressor (Q) quando ambos estão no estado fundamental e quando este complexo absorve luz, imediatamente retorna ao estado fundamental sem a emissão de fóton [34] (Figura 11).

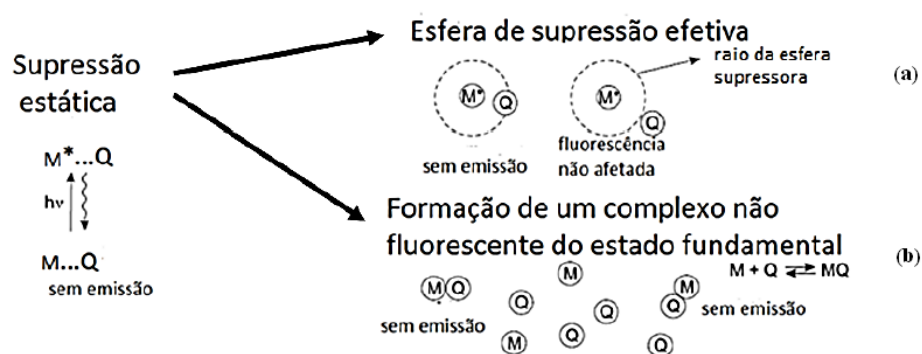


Figura 11: Supressão estática por uma esfera de supressão efetiva (a) e pela formação de um complexo não fluorescente do estado fundamental (b)[35]

2.2.4. Supressão estática por esfera de supressão efetiva

Segundo Valeur [34], Perrin propôs o modelo de supressão por esfera efetiva, quando a molécula supressora (Q) se encontra dentro de uma esfera de raio r e volume V_q centrada na molécula no estado excitado M^* ocorrerá a supressão. Pelo contrário, estando o supressor fora da esfera efetiva, não se produz supressão sobre M^* . Por tanto,

com o aumento da concentração do supressor tem-se decaimento na intensidade da fluorescência conforme descrito pela equação de Poisson:

$$\frac{F_0}{F} = e^{(V_q N_a [Q])}$$

Eq. (2)

Onde N_a é a constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). A Eq.(2) mostra comportamento exponencial crescente, porém para baixas concentrações é possível provar a aproximada linearidade da equação expandindo em polinômios de Taylor:

$$e^{(V_q N_a [Q])} \cong 1 + V_q N_a [Q]$$

Eq. (3)

Da Eq.(3) se extrai que a intensidade de fluorescência tem variação aproximadamente linear para baixas concentrações do supressor [34].

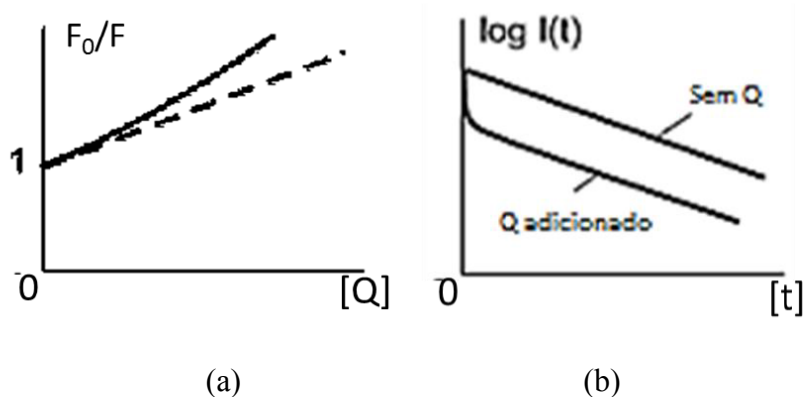


Figura 12: Supressão estática na presença de uma esfera de supressão efetiva. Gráfico de Stern-Volmer (a) e decaimentos de fluorescência da molécula na presença e na ausência do supressor (b)[34]

2.2.5. Supressão estática por formação de complexo não fluorescente

Em um processo de supressão estática por formação de complexos não fluorescentes, a intensidade de fluorescência diminui com a adição de um agente supressor [34]. Usando a relação para a constante de estabilidade do complexo K_S :

$$K_S = \frac{[MQ]}{[M][Q]} \quad \text{Eq. (4)}$$

E pela lei de conservação da massa:

$$[M]_0 = [M] + [MQ] \quad \text{Eq. (5)}$$

A relação de moléculas fluorescentes não complexas é:

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{1}{(1+K_S[Q])} \quad \text{Eq. (6)}$$

Considerando que em soluções bem diluídas a intensidade de fluorescência F é proporcional a concentração:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S[Q] \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde é fácil ver a semelhança desta relação com a da supressão dinâmica da Eq.(1) com K_S no lugar de K_{SV} . Na *Figura 13* se mostra o gráfico de Stern-Volmer e a curva de decaimento radiativo na presença e na ausência do supressor, podendo se observar semelhanças no primeiro com o gráfico da supressão dinâmica, porém no segundo a mesma inclinação das curvas indica que o tempo de vida não é alterado com a presença do supressor [34].

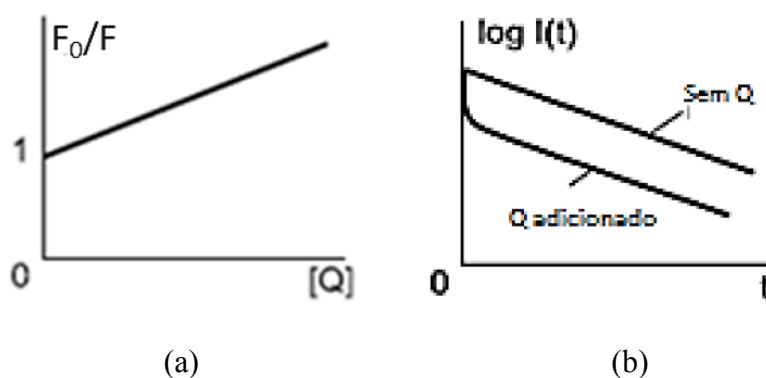


Figura 13: Supressão estática na formação de complexos não fluorescentes. Gráfico de Stern-Volmer (a) e as curvas de decaimento da fluorescência de uma molécula na presença e na ausência do supressor (b)[34]

2.2.6. Supressão dinâmica e estática acontecendo simultaneamente

Os processos estáticos e dinâmicos podem ser simultâneos resultando em mudanças na inclinação do gráfico de Stern-Volmer. Se considerarmos a supressão estática observada pela formação de um complexo não fluorescente temos que a razão F_0/F obtida para a supressão dinâmica deve multiplicar-se pela fração de moléculas fluorescentes [34], obtendo:

$$\frac{F_0}{F} = \left[\frac{F_0}{F}\right]_{din} \times \frac{[M]_0}{[M]}$$

Eq. (8)

E utilizando as equações de supressão dinâmica e estática temos:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_{SV}[Q])(1 + K_S[Q])$$

Eq. (9)

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_{SV} + K_S)[Q] + K_{SV}K_S[Q]^2$$

Eq.(10)

Que determina uma curva ascendente, sendo que K_{SV} e K_S podem se obter do ajuste da Eq.(10) ou fazendo ajuste linear de:

$$\frac{\frac{F_0}{F} - 1}{[Q]} = K_{SV} + K_S + K_{SV}K_S[Q]$$

Eq. (11)

Alternativamente pode utilizar-se o modelo de esfera de supressão efetiva obtendo:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_{SV}[Q]) e^{(V_q N_a [Q])}$$

Eq. (12)

Deve ser ressaltada a importância da análise dos tempos de vida do estado excitado determinar as constantes de supressão dinâmica e estática.

3. OBJETIVOS

Neste trabalho estudou-se o comportamento da absorção e da fluorescência da ftalocianina de hidróxido de alumínio (*AIOHPc*) na presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (*MWCNT-COOH*) com o objeto de verificar se esses materiais podem funcionar como receptores e doadores de cargas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunção a fim de melhorar sua eficiência energética.

Foram preparadas soluções puras de *AIOHPc* em álcool etílico em duas concentrações diferentes nas quais se adicionou diferentes concentrações de *MWCNT-COOH*. Também foi preparada uma série de amostras de *MWCNT-COOH* em álcool etílico nas mesmas proporções das primeiras amostras para efeito de comparação.

Seguidamente se fez a caracterização das propriedades fotofísicas das soluções. Obtiveram-se os espectros de absorção com o intuito de verificar as bandas de absorção dos materiais (receptores e doadores), os espectros de fluorescência estacionária e os tempos de vida do estado excitado para estudar o efeito do *MWCNT-COOH* na fluorescência da *AIOHPc*. Também se caracterizou estruturalmente os *MWCNT-COOH* por meio de espectroscopia Raman.

A análise dessas medidas foi realizada com o intuito de aplicar um modelo teórico que explique a interação intermolecular entre os materiais e assim propor uma explicação do fenômeno observado e, com isso, verificar que os materiais utilizados podem atuar como receptores e doadores de carga e melhorar a eficiência dos Orgânicos Fotovoltaicos (do inglês, *organic photovoltaics, OPV*).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será mostrada a estrutura química e algumas propriedades relevantes das moléculas de ftalocianina de hidróxido de alumínio (AlOHPc) e dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (MWCNT-COOH). Também serão descritas as concentrações e o método de preparo das soluções utilizadas neste trabalho.

4.1. *Materials*

4.1.1. *Ftalocianina de hidróxido de alumínio*

A molécula de Ftalocianina de Hidróxido de Alumínio (*AlOHPc*) é comercializada pela *Sigma-Aldrich*® com 85 % de pureza, e foi gentilmente cedida pela Professora Vanessa Mosqueira do Departamento de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto (*UFOP*) a quantidade necessária para a execução deste trabalho.

Na *Figura 14* representa a estrutura química da *AlOHPc*. A molécula de *AlOHPc* é formada por 32 átomos de carbono, 17 átomos de hidrogênio, 8 átomos de nitrogênio, 1 átomo de oxigênio e 1 átomo de alumínio, sua fórmula molecular é $C_{32}H_{17}AlN_8O$, e sua massa molar é de $556,51 \text{ g mol}^{-1}$. O átomo de alumínio da *AlOHPc* fica localizado no centro da molécula realizando ligações químicas com os átomos de nitrogênio dos anéis indol e com uma hidroxila (OH^-) formando uma geometria piramidal [14].

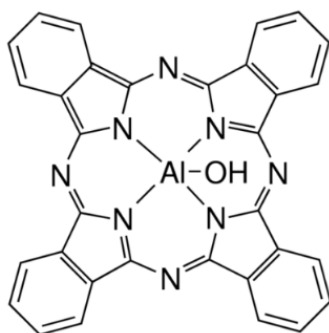


Figura 14: Estrutura química da ftalocianina de hidróxido de alumínio[14]

4.1.2. *Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (MWCNT-COOH)*

Os nanotubos de carbono puros são pouco solúveis na maioria dos solventes de uso comum nas pesquisas. Devido a esse fato faz-se a funcionalização de sua estrutura, adicionando diferentes grupos como amina ($NH-R$) ou carboxila ($COOH$). A funcionalização com $COOH$ (Figura 15) se mostra muito conveniente ao misturar os $MWCNT-COOH$ em álcool etílico proporcionando boa dispersão e homogeneidade nas soluções [39]. Neste trabalho foram utilizados os $MWCNT-COOH$ pelas já descritas características convenientes de solubilidade e, fundamentalmente, sua capacidade de atuar como aceitador de cargas. Os $MWCNT-COOH$ utilizados foram sintetizados (com o mencionado processo CVD) na $UFMG$ pelo grupo do Prof. Luiz O. Ladeira e cedidos pela Profa. Jaqueline Soares do Departamento de Física ($DEFIS-UFOP$).

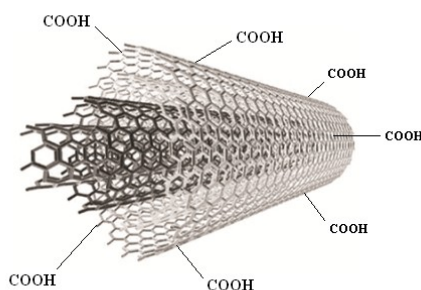


Figura 15: Representação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico ($MWCNT-COOH$)(fonte:www.intechopen.com)

4.2. *Preparação das soluções e concentrações utilizadas*

No estudo das propriedades fluorescentes da Ftalocianina de Hidróxido de Alumínio na presença de nanotubos de carbono funcionalizados foram preparadas soluções alcoólicas de $AIOHPc$ em concentração fixa variando-se apenas a concentração de $MWCNT-COOH$.

Para isso, foram preparadas soluções puras de $AIOHPc$ em álcool etílico (soluções matrizes) nas concentrações de 0,1mM (0,0556 g/L) e 0,01mM (0,0056 g/L). A escolha das concentrações foi com as informações do trabalho de costa [14] visando ter boas medidas dos espectros de absorção e fluorescência. A concentração de 0,1 mM foi a utilizada por Zhang e co-autores [40]. Para melhorar a solubilidade da $AIOHPc$ no álcool etílico colocou-se a solução no agitador ultrassônico por 15 (quinze) minutos. Em seguida, preparou-se a solução pura de $MWCNT-COOH$ em álcool etílico à concentração fixa de 0,1 g/L. A agitação da solução de $MWCNT-COOH$ se fez

manualmente devido ao fato dos *MWCNT-COOH* não se solubilizarem espontaneamente em álcool etílico e para evitar a agitação ultrassônica, pois verificou-se que os *MWCNT-COOH* se quebram aos serem colocados no ultrassom.

As soluções puras de *AIOHPc* foram fracionadas em outras 10 (dez) amostras adicionando-se diferentes volumes do solvente e da solução de *MWCNT-COOH* em álcool etílico segundo a tabela 1, de modo a obter soluções de *AIOHPc* nas concentrações fixas de 0,01mM (preparada a partir da solução pura de 0,1 mM) e de 0,001mM (preparadas a partir da solução pura de 0,01 mM) cada qual apresentando concentrações de nanotubos que variasse de 0,00 a 0,09 g/L. A agitação das soluções de *AIOHPc* preparadas com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH* se fez manualmente por um tempo de 10 (dez) segundos. Esse procedimento de agitação manual se utilizou sistematicamente e imediatamente antes da realização de quaisquer medidas.

Tabela 1: Volumes utilizados de solvente, solução matriz de *AIOHPc* e solução de *MWCNT-COOH* (0,1 g/L), na última coluna a concentração resultante de *AIOHPc* em álcool etílico com *MWCNT-COOH*

Volume de álcool [mL]	Vol. de <i>AIOHPc</i> em álcool [mL]	Vol. de <i>MWCNT-COOH</i> em álcool [mL]	Porcentagem <i>MWCNT-COOH</i>	Concentração <i>MWCNT-COOH</i> [g/L]
4,5	0,5	0,0	0%	0,00
4,0	0,5	0,5	10%	0,01
3,5	0,5	1,0	20%	0,02
3,0	0,5	1,5	30%	0,03
2,5	0,5	2,0	40%	0,04
2,0	0,5	2,5	50%	0,05
1,5	0,5	3,0	60%	0,06
1,0	0,5	3,5	70%	0,07
0,5	0,5	4,0	80%	0,08
0,0	0,5	4,5	90%	0,09

Na caracterização da solução alcoólica de *AIOHPc* com diferente concentrações *MWCNT-COOH* se fez necessário a compreensão das propriedades do *MWCNT-COOH* em solução alcoólica e em diferentes concentrações de nanotubos. Para isso, preparou-se 10 (dez) amostras de *MWCNT-COOH* em álcool etílico com cuja concentração de *MWCNT-COOH* variasse de 0,00 g/L a 0,09 g/L. As amostras de *MWCNT-COOH* foram preparadas a partir da mistura de diferentes volumes da solução pura de *MWCNT-COOH* a concentração de 0,1 g/L e do solvente. Na tabela 2 se detalha as proporções de preparo destas amostras. A agitação manual foi mantida para estas amostras.

Tabela 2: Volumes utilizados da solução de MWCNT-COOH em álcool etílico a 0,1 g/L e a concentrações das soluções resultantes de MWCNT-COOH em álcool etílico.

Volume de álcool [mL]	Vol. de MWCNT-COOH em álcool [mL]	Porcentagem MWCNT-COOH	Concentração MWCNT-COOH [g/L]
5,0	0,0	0%	0,00
4,5	0,5	10%	0,01
4,0	1,0	20%	0,02
3,5	1,5	30%	0,03
3,0	2,0	40%	0,04
2,5	2,5	50%	0,05
2,0	3,0	60%	0,06
1,5	3,5	70%	0,07
1,0	4,0	80%	0,08
0,5	4,5	90%	0,09

Os resultados referentes ao estudo das propriedades de fluorescência das soluções de *AlOHPc* na concentração de 0,01 mM com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH* estão apresentados no item 6.1.4. Os resultados pertinentes a solução de *AlOHPc* na concentração de 0,001 mM com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH* se encontram no item 6.1.5.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram: espectroscopia de absorção óptica (*UV-Vis*), para as medições de absorção óptica das amostras; espectroscopia de fluorescência estacionária, para obter as intensidades e os espectros de emissão das soluções; espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo, para medir o tempo de vida do estado excitado; e espectroscopia Raman, para a caracterização estrutural dos materiais estudados.

5.1. Espectroscopia de absorção óptica

Para as medidas de absorção óptica foi utilizado o espectrofotômetro de feixe duplo *Shimadzu* modelo UV-1800 com faixa de varredura de 190 nm a 1100 nm, localizado no Laboratório de Bioquímica e Biologia Molecular (*LBBM*) do Departamento de Ciências Biológicas da UFOP (*Figura 16*). Com ele foi possível medir os espectros de absorção das diferentes concentrações de misturas de *AlOHPc*, *MWCNT-COOH* e álcool etílico e obter os espectros de absorção das amostras e do solvente utilizado neste trabalho.

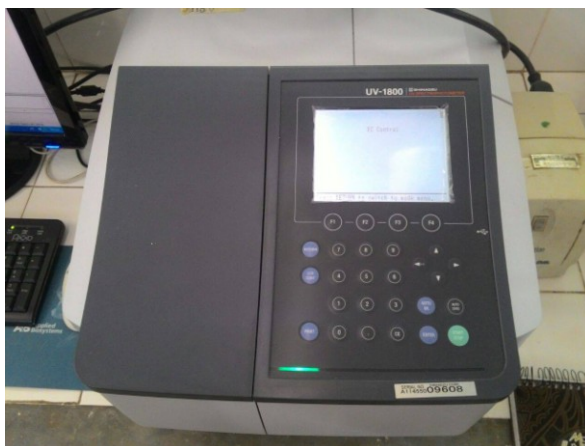


Figura 16: Espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu modelo UV-1800 localizado no LBBM do Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto

O funcionamento deste instrumento baseia-se no fato que a intensidade de absorção do material, que chamamos absorvância (A), depende do número de moléculas que possuem iguais capacidades de absorção e se encontram no caminho óptico do feixe de radiação do aparelho. A absorvância pode ser obtida pela equação:

$$A = -\log \frac{I_t}{I_0} = \varepsilon l X$$

Eq. (13)

Que é conhecida como lei de *Beer-Lambert*, onde, I_0 é a intensidade de luz monocromática incidente, I_t é a intensidade de luz transmitida, ε é o coeficiente de absorção molar [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], l é o caminho óptico [cm] e X é a concentração molar da amostra [mol L^{-1}]. O instrumento trabalha conectado a um computador com um software da *Shimadzu* que registra a absorção em função do comprimento de onda da fonte de luz. O instrumento possui feixe duplo que permite fazer medidas diferenciais descontando o espectro de absorção de uma amostra sobre outra na mesma operação.

5.2. *Espectroscopia de fluorescência estacionária*

Para o estudo da fluorescência estacionária das amostras foi utilizado um espectrofluorímetro de marca *Shimadzu* modelo RF-5301PC (*Figura 17*) localizado no Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (*LAMOe*) do Departamento de Física da *UFOP*. Neste equipamento se registrou as intensidades e os espectros de emissão das soluções com diferentes concentrações de *AIOHPc*, *MWCNT-COOH* e álcool etílico.



Figura 17: Espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu que pertence ao LAMOe do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto

O espectro de fluorescência estacionária foi obtido a partir de uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpada de xenônio) que é limitada, por um monocromador, a um feixe de luz monocromático que incide sobre a amostra. Essa luz monocromática que atinge a amostra é absorvida e conseqüentemente causa a fluorescência. Esta radiação fluorescente passa por outro monocromador posicionado à 90° do feixe

incidente, permitindo registrar no detector a intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda.

5.3. *Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo*

Para esta medida se utilizou o equipamento chamado de espectrômetro de fluorescência com resolução temporal modelo Fluotime 200 da Picoquant (*Figura 18*), pertencente ao LAMOE do Departamento de Física da UFOP. O instrumento utiliza a técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (do inglês, *time correlated single photon counting, TCSPC*). A espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo é a técnica utilizada para determinar o tempo de permanência da molécula no estado excitado singleto, que a seguir será chamado tempo de vida (τ), e que fornece informações sobre os processos intramoleculares e intermoleculares. O tempo de vida da molécula no estado excitado é determinado pela diferença de tempo entre a absorção e a detecção de um pulso de fluorescência.

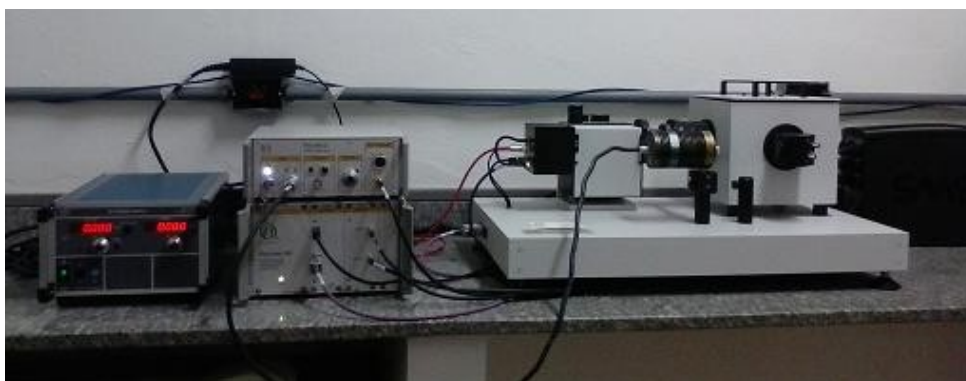


Figura 18: Espectrômetro de fluorescência modelo Fluotime 200 da Picoquant pertencente ao LAMOE do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto

No estudo de tempo de vida das moléculas em soluções utilizou-se um laser de diodo pulsado de 636 nm como fonte de excitação, com frequência de pulsos entre 10 MHz e 20 MHz e contagem máxima de 2000 fótons, e um filtro antes do detector de emissão para impedir que o laser de excitação contribuísse na contagem de fótons. É necessário, ao começar as medidas com este instrumento, obter a curva de decaimento da solução espalhadora de nanopartículas de sílica. A resposta obtida, chamada *IRF* (do inglês, *Instrument Response Function, Função Resposta do Instrumento*) é utilizada, junto com as contagens de tempo de vida, pelo software Fluofit® (do mesmo fabricante)

para fazer o ajuste sobre a Eq.(14) da medida experimental e obter uma função da intensidade da fluorescência respeito do tempo.

$$I(t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i e^{\frac{-t}{\tau_i}}$$

Eq.(14)

5.4. *Espectroscopia Raman*

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas pela professora Dra Jaqueline Soares do Departamento de Física (*DEFIS-UFOP*) no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da *UFMG* coordenado pelo Prof Marcos Pimenta.

As medidas de espectroscopia Raman confocal foram realizadas em um espectrômetro *ALPHA 300* da *WITec* e equipado com detector (charged – coupled device (*CCD*)). A luz de um laser de He-Ne (632,8 nm) com potência de 4 mW na amostra, é focada na superfície da amostra usando uma objetiva com ampliação de $\times 100$. Depois de obter um ponto focal na superfície da amostra, a luz do espalhamento Raman é coletada pela objetiva e enviada para os sistemas de detecção onde é gravada usando um espectrômetro acoplado com um detector (*Figura 19*). É possível obter o espectro Raman característico para cada molécula porque cada amostra molecular possui seu próprio conjunto vibracional e, desta forma, torna-se possível à identificação do material estudado. O deslocamento Raman é medido em número de onda (cm^{-1}), que é o número de ciclos de vibração por unidade de comprimento.

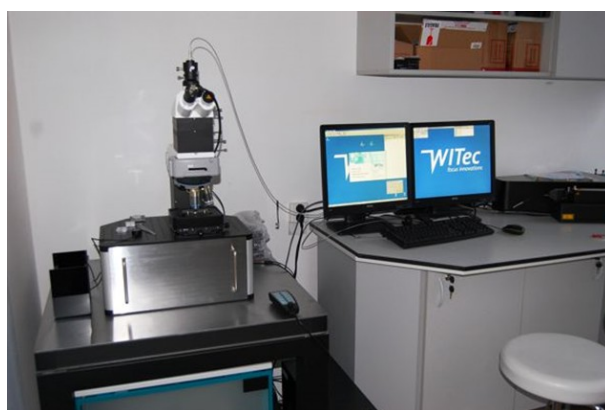


Figura 19: Espectrômetro Raman similar ao localizado no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (Fonte:<http://www.nanocarbon.cz/instruments.html>)

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização espectroscópica de absorção óptica na região do UV-Vis, fluorescência estacionária, as medidas de tempo de vida e espectroscopia Raman foram fundamentais no estudo das propriedades fotofísicas das soluções de *AlOHPc* com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH* em álcool etílico. Os estudos das propriedades fotofísicas revelaram os processos intramoleculares e intermoleculares que acontecem nas amostras radiadas como explicado no capítulo 2. Neste capítulo se mostram os resultados obtidos das caracterizações dos materiais (solução de *AlOHPc*, solução de *MWCNT-COOH*, solução de *AlOHPc* com *MWCNT-COOH* em álcool etílico em diferentes concentrações) assim como a discussão desses resultados.

6.1. Caracterização das propriedades fotofísicas

6.1.1. Caracterização óptica da *AlOHPc* em álcool etílico

Para caracterizar opticamente a *AlOHPc* se obteve os espectros de absorção e fluorescência estacionária da solução de *AlOHPc* em álcool etílico na concentração de 0,01mM sem *MWCNT-COOH* (seja 0,00 g/L). Na *Figura 20a* se observa o pico de absorção correspondente a banda Q na região do vermelho em aproximadamente 670 nm assim como um pico menor ou ombro nos 605 nm e o pico de absorção da banda Soret em 350 nm aproximadamente, característicos da *AlOHPc* tal como se descreve no trabalho de C. B. Costa [14]. Na *Figura 20b* se mostra a fluorescência estacionária da solução para excitação em 636 nm, nele pode se observar um pico principal de fluorescência em 680 nm e um ombro em 663 nm aproximadamente, também de acordo com o trabalho de C. B. Costa [14].

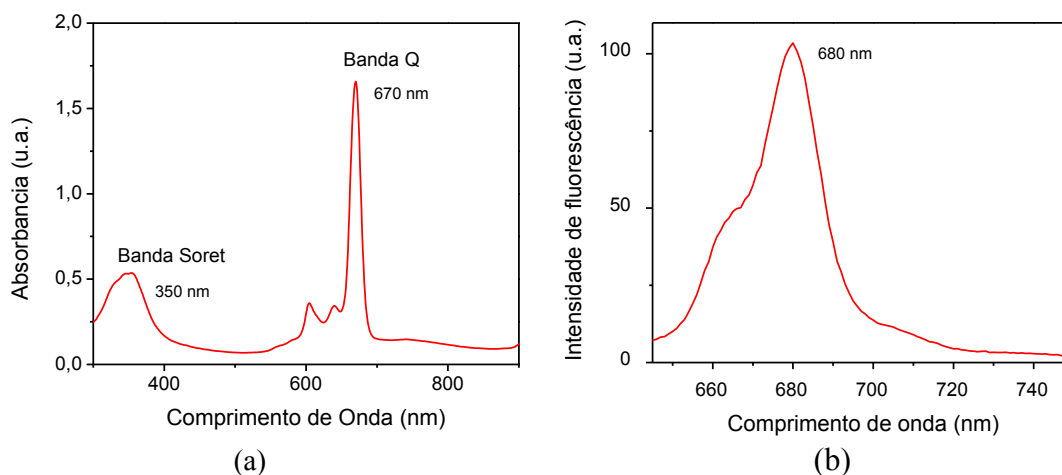


Figura 20: Espectro de absorvância da solução de AIOHPc em álcool etílico (a), fluorescência estacionária da mesma solução com comprimento de onda de excitação de 636 nm (b)

Para a caracterização da solução de AIOHPc em álcool etílico se obteve os tempos de vida do estado excitado. A curva de decaimento da fluorescência da solução de AIOHPc aparece na Figura 21. O melhor ajuste desta curva foi obtido utilizando uma função monoexponencial onde se obteve tempo de vida de 7,79 ns.

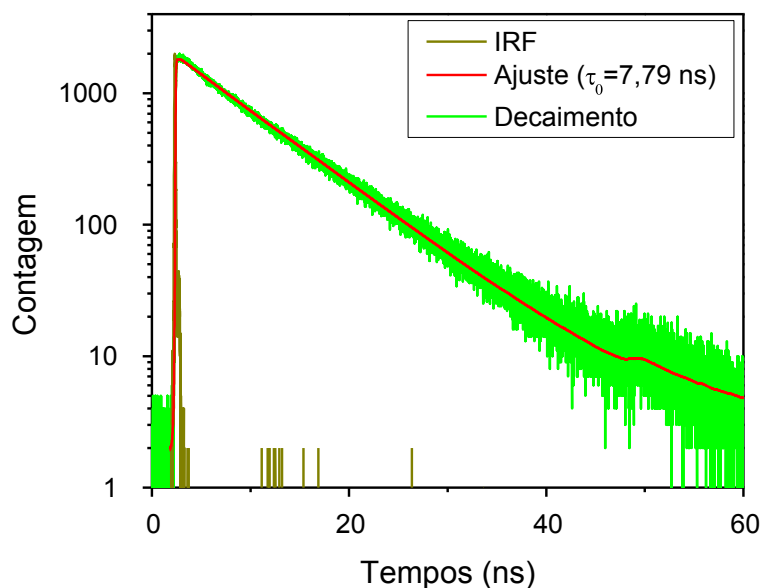


Figura 21: Curva de decaimento da fluorescência da solução de AIOHPc em álcool etílico com excitação em 636 nm. Em vermelho a curva de ajuste monoexponencial

6.1.2. Caracterização das propriedades ópticas dos MWCNT-COOH em álcool etílico

Para o estudo das propriedades fotofísicas dos *MWCNT-COOH* se obteve os espectros de absorção das soluções de *MWCNT-COOH* em álcool etílico em diferentes concentrações. Na *Figura 22a* observa-se o espectro de absorção do álcool etílico. Na *Figura 22b*, pode-se observar que os *MWCNT-COOH* mostram um pico em 260 nm compatível com a literatura, na *Figura 22c* observa-se o crescimento linear da absorção com o aumento na concentração dos *MWCNT-COOH* em 260 nm[41,42].

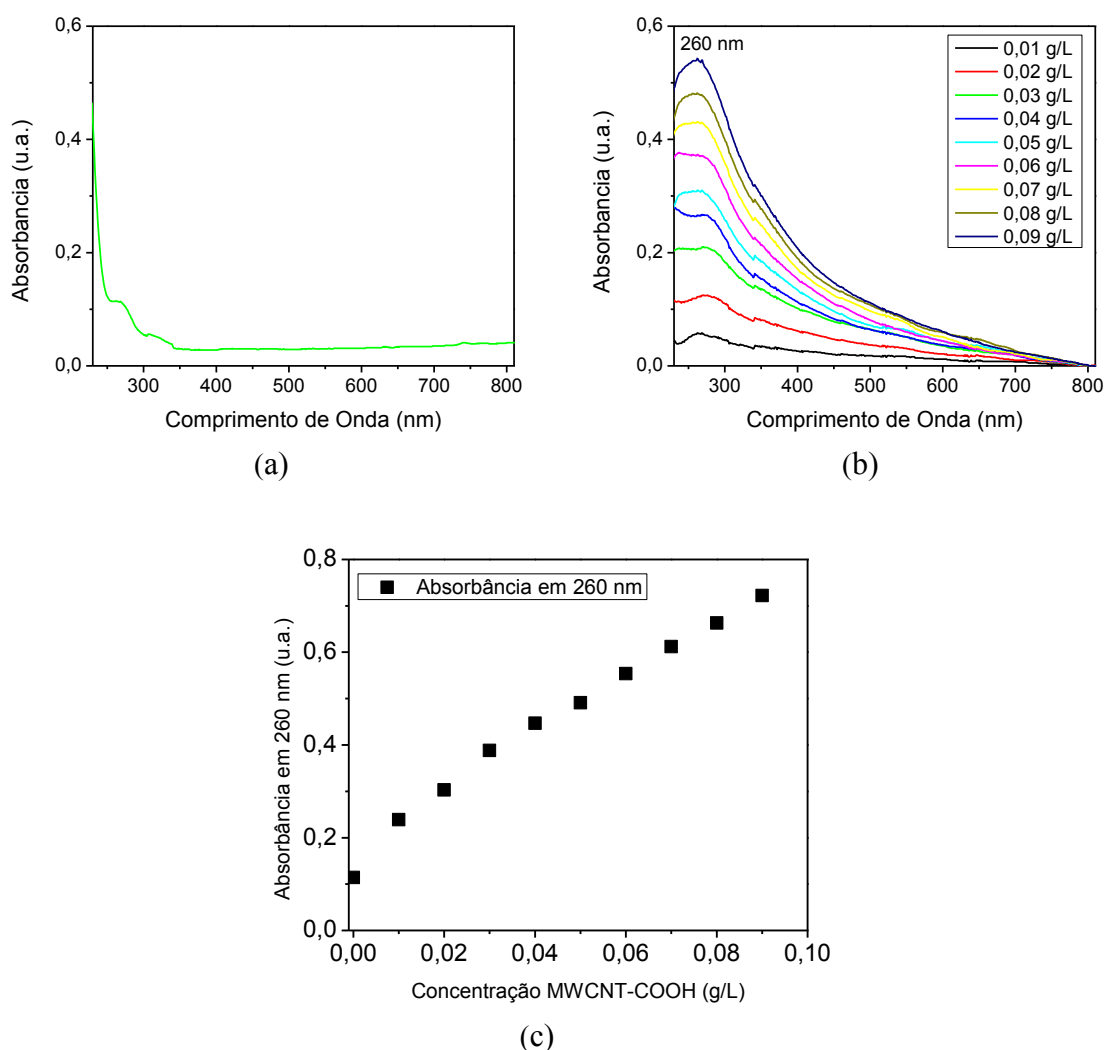


Figura 22: Espectro de absorbância do álcool etílico (a), espectro de absorbância dos *MWCNT-COOH* misturados em álcool etílico para nove concentrações diferentes (b), subtraído a absorbância do álcool etílico, máximos de absorbância em 260 nm (c)

6.1.3. Caracterização estrutural por espectroscopia Raman dos *MWCNT-COOH*

Na *Figura 23* se observa o gráfico obtido com o espectrômetro Raman, onde são registrados os modos normais de vibração para três regiões do filme obtido ao depositar uma gota de solução num substrato e evaporar o solvente.

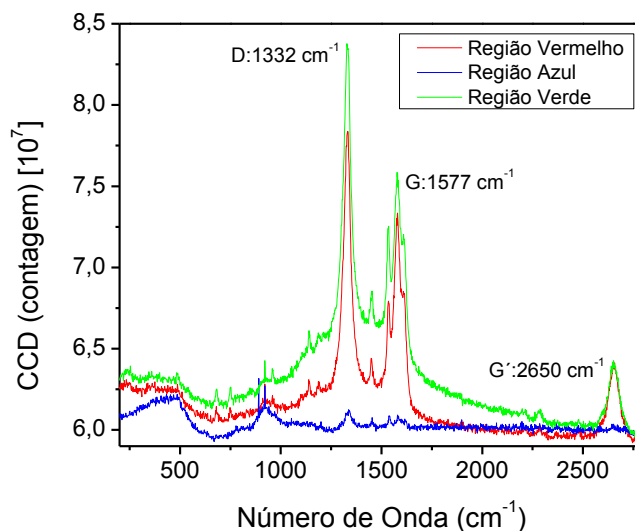


Figura 23: Espectro Raman do filme de MWCNT-COOH

Observam-se na *Figura 24* duas fotografias com diferentes aumentos da região da amostra analisada, obtidas com o microscópio que forma parte do sistema Raman utilizado. Esses pontos são identificados com as cores vermelho, azul e verde com o objetivo de caracterizar cada região que e correspondem as cores indicadas (*Figura 23*).

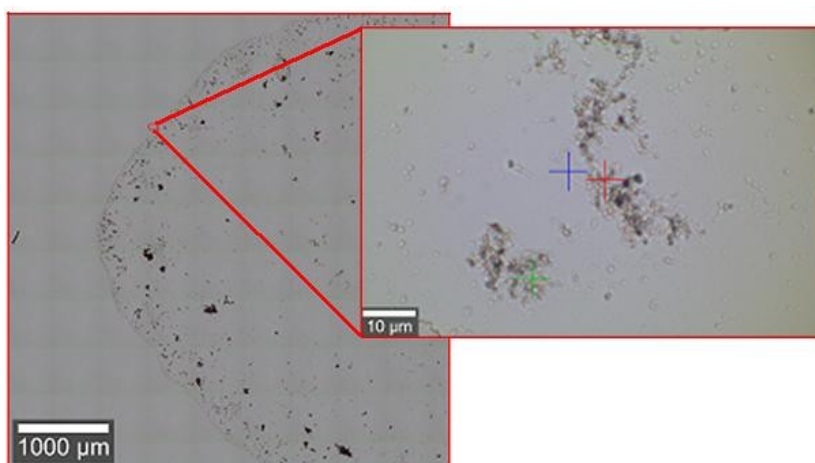


Figura 24: Regiões da amostra onde estudou se o espectro Raman

Nas regiões vermelho e verde se observam as bandas *D*, *G* e *G'* que são características dos *MWCNT* [31,41,43,44] , não obtendo nenhum registro identificável

na região azul. Nos espectros em verde e vermelho se observa inversão na intensidade dos picos D e G quando comparados com *MWCNT* puros segundo a literatura. Porém sabe-se que dita inversão é observada em *MWCNT* com defeitos estruturais [43,45], podendo então atribuir essas intensidades invertidas a funcionalização com *COOH*.

6.1.4. Caracterização das propriedades ópticas da solução de *AlOHPc* em álcool etílico na concentração de 0,01mM com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH*

Na *Figura 25a* se observa o espectro de absorção das soluções de *AlOHPc* em álcool etílico na concentração de 0,01mM com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH* tendo subtraído o espectro de absorção do solvente (álcool etílico). Observa-se o pico correspondente a banda *Q* na região do vermelho em aproximadamente 670 nm assim como um pico menor (ou ombro) nos 605 nm característicos da *AlOHPc*, com evidente diminuição da intensidade desses picos com o aumento da concentração de *MWCNT-COOH*. Na *Figura 25b* mostra-se o espectro de absorção normalizado em 670 nm onde se observa um ombro em 720 nm que incrementa sua intensidade com o aumento da concentração de *MWCNT-COOH*. Na *Figura 25c* se mostra o espectro de absorção obtido da subtração do espectro de absorção da *Figura 25a* e o espectro de absorção dos *MWCNT-COOH* (*Figura 22a*). Se observa que a intensidade da absorção nos comprimentos de onda menores ao pico da *AlOHPc* decresce, porém na região de 720 nm, mantém-se o pico observado na *Figura 25b*. Isto provavelmente se deve a formação de complexos (fluorescentes ou não fluorescentes) resultante da interação covalente ou não covalente entre *AlOHPc* e *MWCNT-COOH* como observado no trabalho de Zhang e co-autores [40]. A *Figura 25d* mostra o comportamento das intensidades máximas de absorção em 670 nm e 720 nm com o aumento na concentração de *MWCNT-COOH*, onde se observa que, tanto a diminuição no pico de 670 nm como o crescimento no pico de 720 nm, não são lineares como deveria acontecer na formação de complexos não fluorescentes (*Figura 13*). O estudo da variação do tempo de vida pode confirmar a formação de complexos. Porém a apreciável queda no pico da banda de absorção *Q* da *AlOHPc* (670 nm) poderia dever-se a que os *MWCNT-COOH* em suspensão conseguem absorver os fótons incidentes

impedindo que uma parte das moléculas de *AIOHPc* (parte que cresce com o aumento da concentração dos *MWCNT-COOH*) atinjam os estados excitados da banda *Q*.

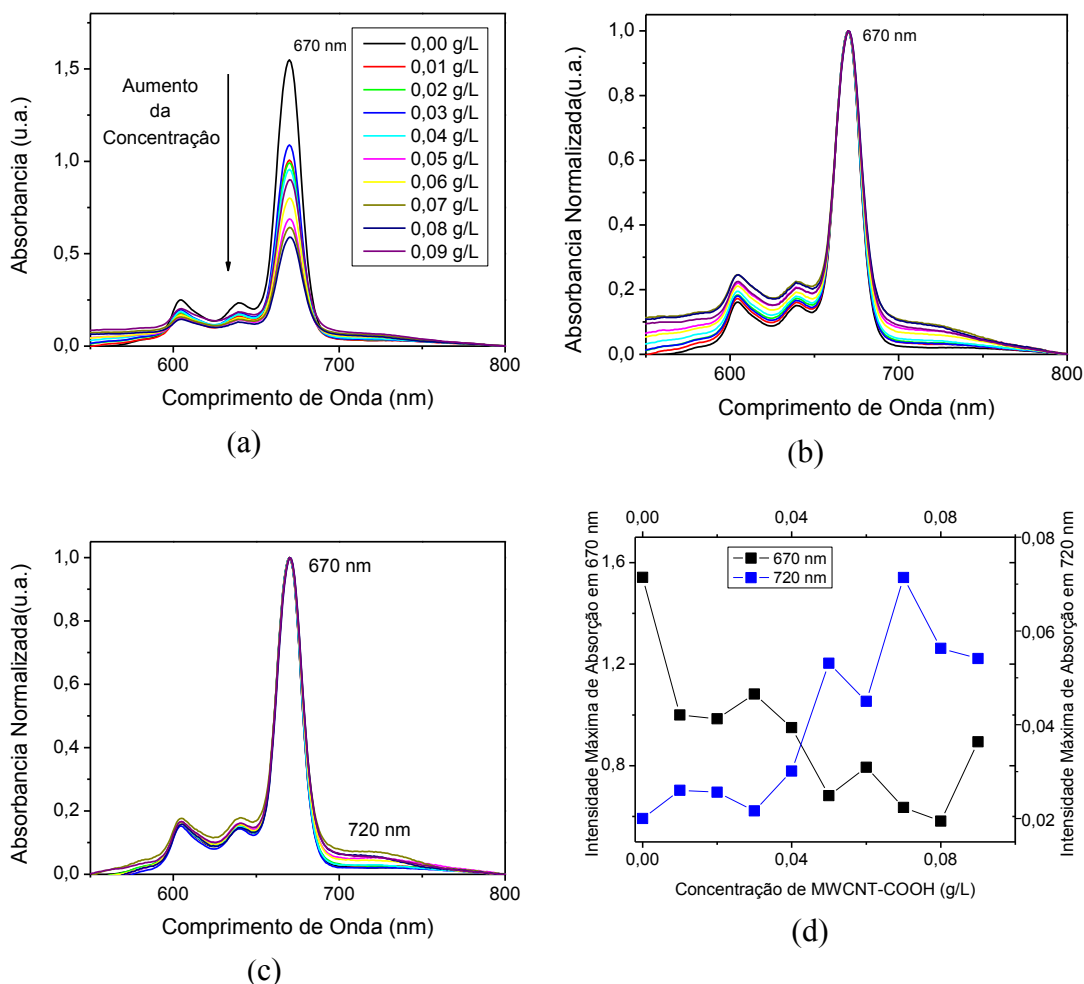


Figura 25: Absorbância das soluções de *AIOHPc* em álcool etílico com *MWCNT-COOH* em concentrações diferentes subtraindo a absorbância do álcool etílico (a), normalização da absorbância em 670 nm (b), subtração da absorbância dos *MWCNT-COOH* (c) e comportamento das intensidades máximas de absorção em 670 nm e 720 nm com o aumento na concentração de *MWCNT-COOH* (d)

Os espectros de fluorescência estacionária para as soluções de *AIOHPc* em álcool etílico com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH* se mostram na *Figura 26a*, onde aparecem os picos de fluorescência característicos da *AIOHPc* em 680 nm e ombros em 663 nm para todas as concentrações. É possível observar também a diminuição intensidade da fluorescência com o aumento da concentração de *MWCNT-COOH*. Na *Figura 26b* foram registradas as intensidades dos picos em 680 nm em função da concentração de *MWCNT-COOH*, se observando um caráter decrescente na distribuição de pontos. Tal como exposto no item 2.2.1 podemos assumir que o aumento

na concentração de *MWCNT-COOH* produz supressão na fluorescência da solução da *AIOHPc*.

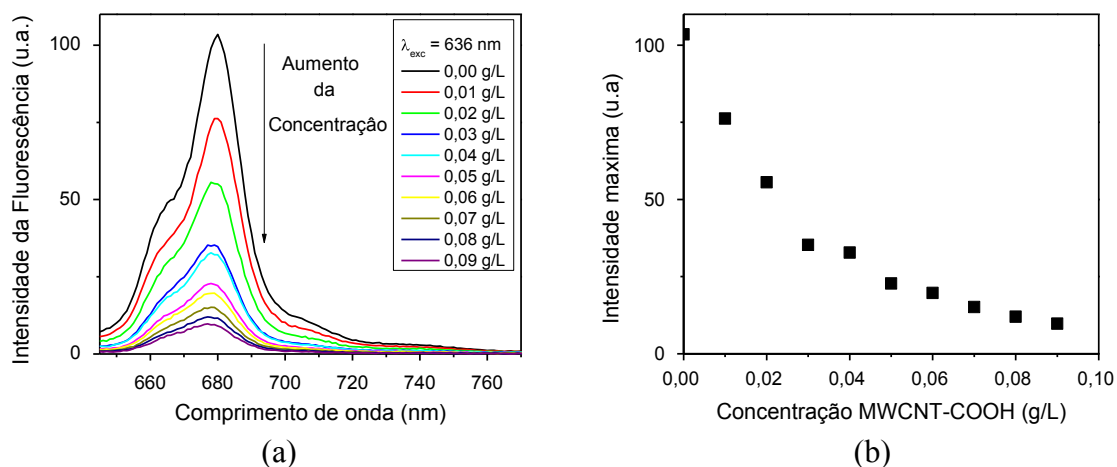


Figura 26: Fluorescência estacionária das soluções de AIOHPc em álcool etílico com os *MWCNT-COOH* em diferentes concentrações (a), representação gráfica da intensidade máxima da fluorescência estacionária em função da concentração de *MWCNT-COOH* (b)

Com os dados da *Figura 26b* é possível montar o gráfico de Stern-Volmer, mostrado na *Figura 27*, onde é fácil observar que o crescimento de F_0/F em função da concentração de *MWCNT-COOH* não é linear. O comportamento não linear do gráfico (curvatura ascendente) caracteriza uma típica supressão estática por esfera de supressão efetiva (ver item 2.2.5).

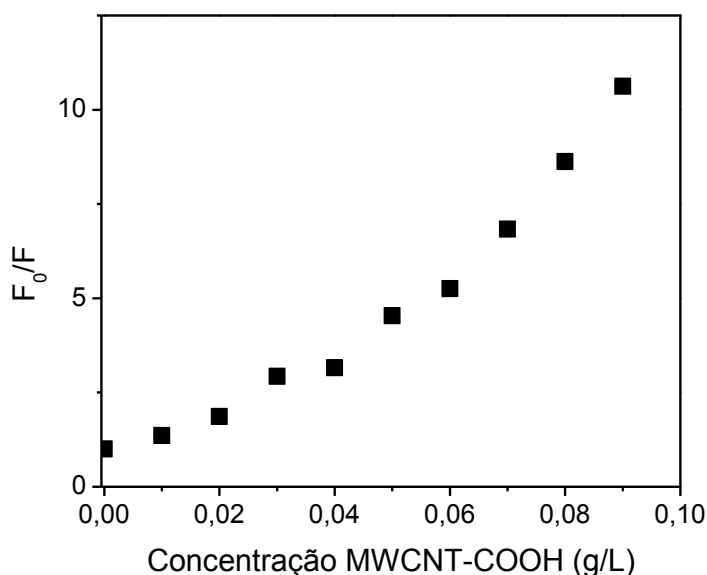


Figura 27: Gráfico de Stern-Volmer para amostras de solução de AIOHPc com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH*. Observa-se que a distribuição de pontos cresce de forma não linear

Obtendo os tempos de vida das soluções de *MWCNT-COOH* em álcool etílico em diferentes concentrações e fazendo o ajuste correspondente se construiu a *tabela 3* e com esses valores se montou o gráfico da *Figura 28*. Ajustando o gráfico com a Eq. (1) do item 2.2.2 é possível obter a constante de Stern-Volmer (K_{SV}).

Os valores da *tabela 3* mostram a diminuição do tempo de vida do estado singlete com o aumento da concentração de *MWCNT-COOH*, indicando a ocorrência de supressão dinâmica (ver item 2.2.2).

Tabela 3: Tempos de vida do estado singlete para as amostras da solução de AIOHPc em álcool etílico, todos ajustados com uma função monoexponencial (amplitude $A_1=100\%$) e qualidade do ajuste X^2

Porcentagem MWCNT-COOH	Concentração MWCNT-COOH [g/L]	τ_1 [ns]	A_1	X^2
0%	0,00	7,79±0,06	100 %	1,133
10%	0,01	7,72±0,06	100 %	1,057
20%	0,02	7,54±0,06	100 %	1,022
30%	0,03	7,43±0,05	100 %	0,971
40%	0,04	7,43±0,05	100 %	0,966
50%	0,05	7,39±0,05	100 %	0,941
60%	0,06	7,35±0,05	100 %	0,954
70%	0,07	7,32±0,05	100 %	0,919
80%	0,08	7,31±0,05	100 %	0,938
90%	0,09	7,25±0,05	100 %	0,952

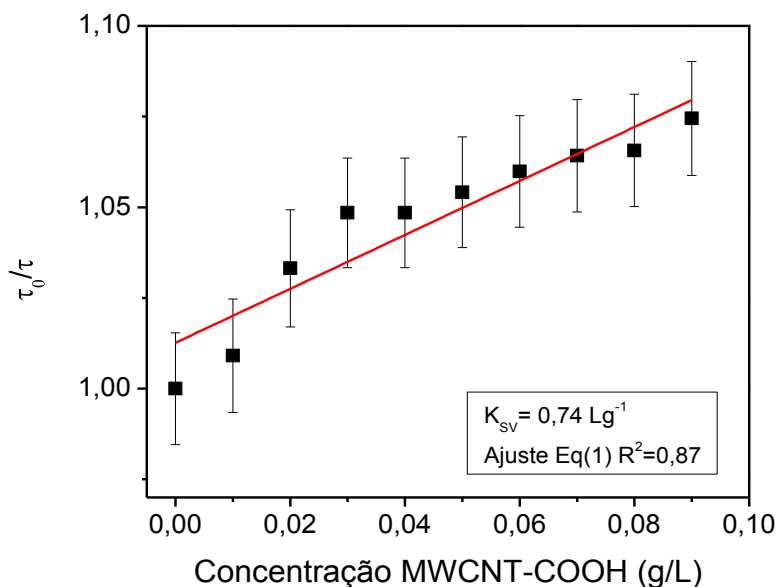


Figura 28: Gráfico da razão dos tempos de vida τ_0/τ em função da concentração de MWCNT-COOH das soluções de AIOHPc com ajuste e valor de K_{SV}

Conhecido o valor da K_{SV} ($0,74 \text{ Lg}^{-1}$) é possível calcular a constante bimolecular de supressão (k_q) também pela Eq.(1) (fazendo $k_q = K_{SV}/\tau_0$). O item 2.2.2, referido à supressão dinâmica, indica que a constante k_q reflete a acessibilidade da molécula fluorescente ao supressor ou, em outras palavras, a eficiência do supressor ao atuar sobre a molécula fluorescente.

Entretanto a não linearidade no gráfico de Stern-Volmer da *Figura 27* leva a propor a existência de supressão estática por esfera efetiva ocorrendo simultaneamente como foi descrito no item 2.2.6. Utilizando a Eq (12) (ver item 2.2.6) se faz o ajuste do gráfico de Stern-Volmer da *Figura 27* fixando o valor da K_{SV} . A curva ajustada e o valor do produto $V_q N_a$ obtido no ajuste é mostrado na *Figura 29*, indicando a existência de supressão simultânea.

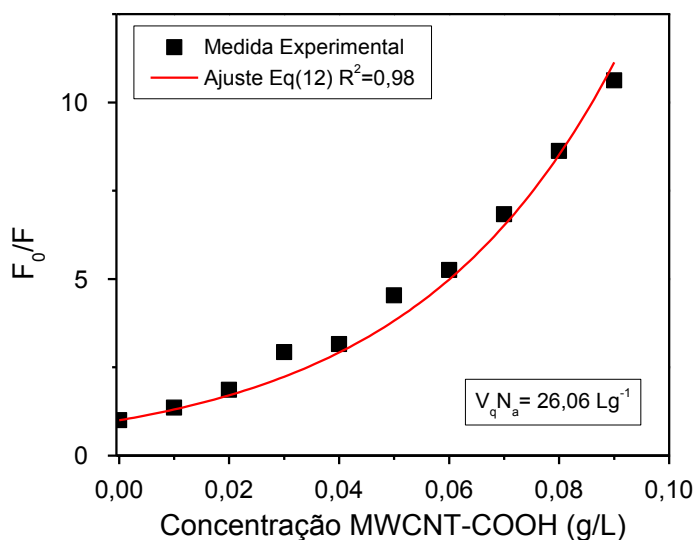


Figura 29: Ajuste sobre o gráfico de Stern-Volmer utilizando a Eq (12) que considera supressões dinâmicas e estáticas acontecendo simultaneamente

O ajuste permitiu calcular o volume da esfera de supressão efetiva (V_q) sendo o valor obtido de $0,043 \times 10^{-21} \text{ Lg}^{-1}$. No trabalho de Zhang e co-autores [40] o valor de V_q calculado para solução de ftalocianina tetrassulfonada de hidróxido de alumínio ($AlCIPcS_4$) contendo *SWCNT* foi de $0,120 \times 10^{-21} \text{ Lg}^{-1}$. O valor obtido neste trabalho para a constante k_q , relacionada com a supressão dinâmica, foi de $0,095 \times 10^9 \text{ Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$, entando o valor informado para dita constante por Zhang e co-autores (para os *SWCNT*) foi de $0,233 \times 10^9 \text{ Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$. Portanto, a presença da supressão dinâmica sugere a ocorrência da transferência de carga fotoinduzida entre a molécula fluorescente de *AlOHPc* e a supressora *MWCNT-COOH* (ver item 2.2.2.1).

6.1.5. Caracterização das propriedades ópticas da solução de AIOHPc em álcool etílico na concentração de 0,001mM com diferentes proporções de MWCNT-COOH

De acordo com os resultados obtidos preparou-se uma outra solução matriz de AIOHPc na concentração de 0,01mM (0,0056 g/L), com o objetivo de alterar a relação entre molécula e supressor estudando o efeito na supressão da fluorescência. Seguem as caracterizações das propriedades ópticas das amostras.

Na *Figura 30a* se observa o espectro de absorção das soluções de AIOHPc na concentração de 0,001mM em álcool etílico com diferentes concentrações de MWCNT-COOH tendo subtraído o espectro de absorção do solvente (álcool etílico). Observa-se os picos correspondentes à banda Q já conhecidos, que são visíveis somente para as três concentrações menores de MWCNT-COOH (0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L), diminuindo a intensidade deles com o aumento da concentração de MWCNT-COOH. Faz-se evidente aqui que os MWCNT-COOH mostram alta absorção de radiação obstruindo a absorção da AIOHPc. Na *Figura 30b* se mostra o espectro de absorção normalizado em 670 nm, para as soluções com concentração 0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L de MWCNT-COOH, onde é possível observar o crescimento do ombro em 720 nm em relação ao pico da banda Q. Na *Figura 30c* se mostra o espectro de absorção normalizada, para as soluções com concentração 0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L de MWCNT-COOH, obtido da subtração do espectro de absorção da *Figura 30a* e o espectro de absorção dos MWCNT-COOH (*Figura 22a*). A *Figura 30d* mostra o comportamento das intensidades máximas de absorção em 670 nm e 720 nm com o aumento na concentração de MWCNT-COOH.

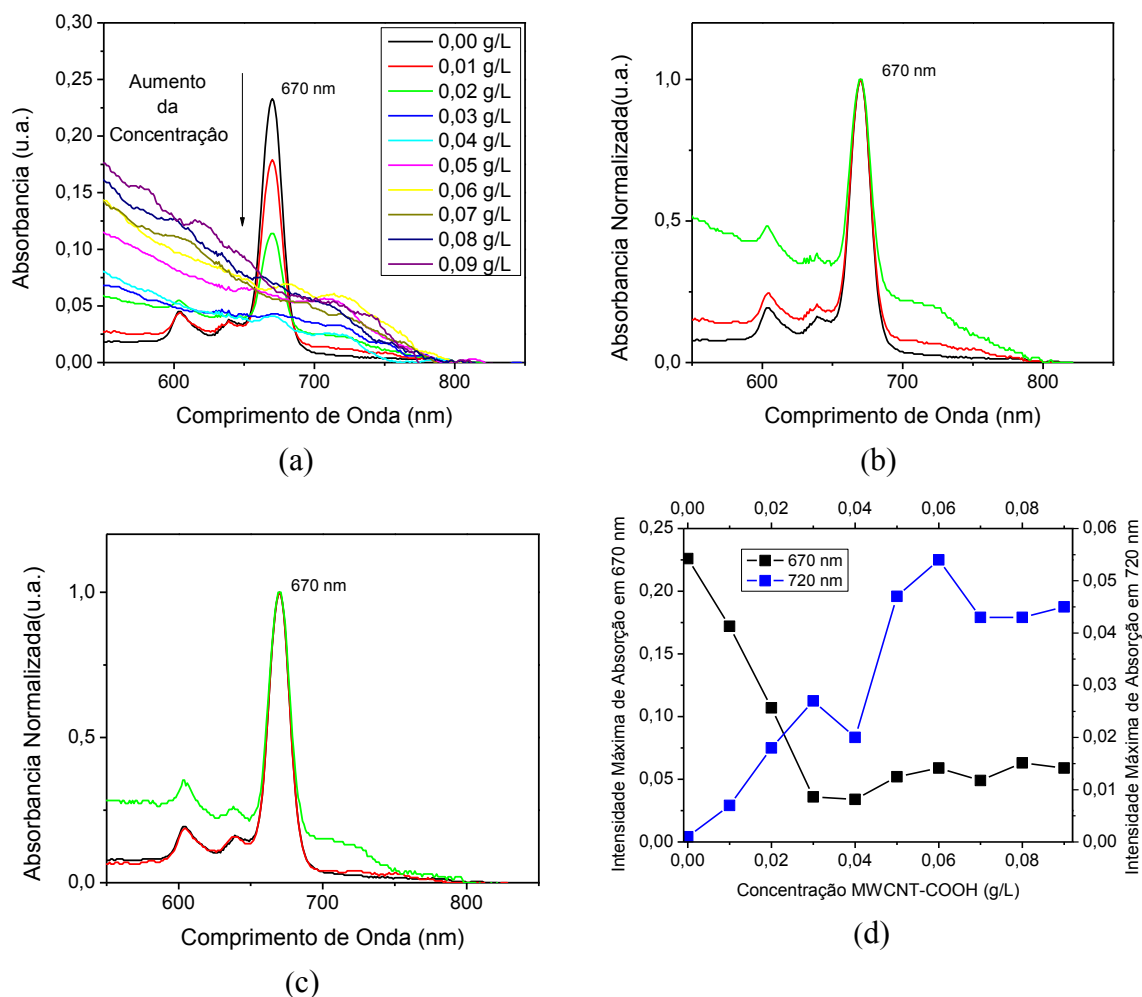


Figura 30: Absorbância das soluções de AIOHPc em álcool etílico com MWCNT-COOH em concentrações diferentes subtraído a absorbância do álcool etílico (a), normalização da absorbância em 670 nm para as soluções com concentração 0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L de MWCNT-COOH (b), subtração da absorbância dos MWCNT-COOH e normalização para as soluções com concentração 0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L de MWCNT-COOH (c) e comportamento das intensidades máximas de absorção em 670 nm e 720 nm com o aumento na concentração de MWCNT-COOH (d)

Temos na *Figura 31a* o espectro de fluorescência estacionária para as soluções de AIOHPc em álcool etílico com diferentes concentrações de MWCNT-COOH. Observa-se nele picos característicos da AIOHPc de fluorescência em 680 nm apenas para as menores concentrações de MWCNT-COOH (0,00 g/L, 0,01 g/L e 0,02 g/L). Observa-se também a diminuição da fluorescência com o aumento da concentração de MWCNT-COOH. Na *Figura 31b* foram registradas as intensidades dos picos de 680 nm em função da concentração de MWCNT-COOH, se observando caráter decrescente na distribuição de pontos. Tal como foi visto na análise da solução mais concentrada podemos assumir que o aumento na concentração de MWCNT-COOH produz supressão

na fluorescência da *AIOHPc*, porém mais intensa que a observada no estudo da solução mais concentrada (item 6.1.4).

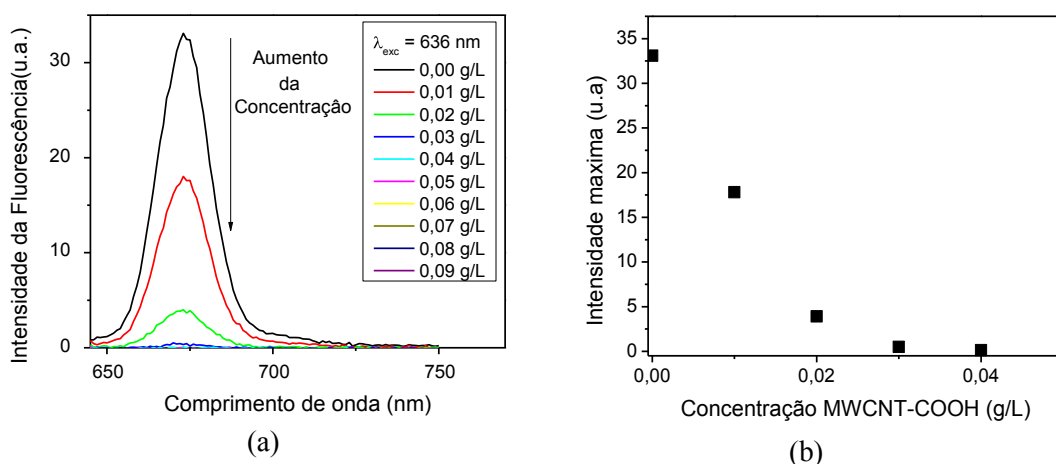


Figura 31: Fluorescência estacionária das soluções de *AIOHPc* em álcool etílico com os *MWCNT-COOH* misturados em concentrações diferentes (o comprimento de onda de excitação utilizado foi 636 nm)(a), intensidade máxima da fluorescência estacionária em função da concentração de *MWCNT-COOH* (b)

Com os dados da *Figura 31b* é possível montar o gráfico de Stern-Volmer, mostrado na *Figura 32*, onde se observa facilmente que o crescimento não é linear como acontece com a solução mais concentrada.

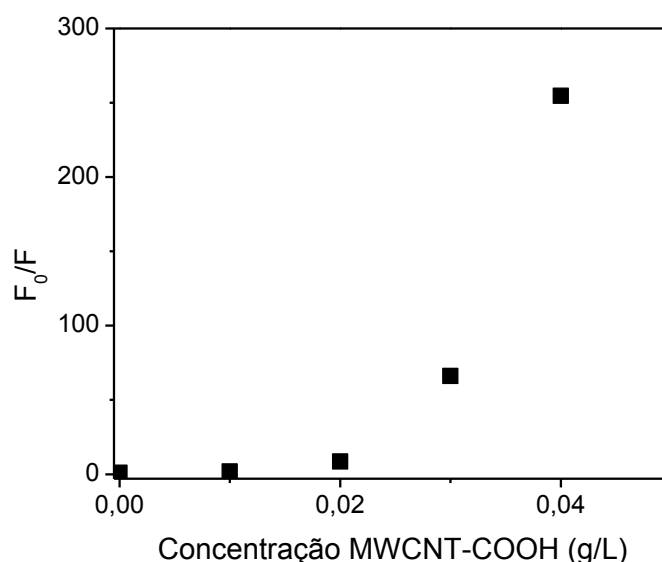


Figura 32: Gráfico de Stern-Volmer para as soluções de *AIOHPc* com diferentes concentrações de *MWCNT-COOH*

Obtendo os tempos de vida das soluções de *MWCNT-COOH* em álcool etílico em diferentes concentrações e fazendo o ajuste correspondente se construiu a *tabela 4* e

com esses valores foi construído o gráfico da *Figura 33*. Ajustando o gráfico com a Eq. (1) do item 2.2.2 é possível obter a constante de Stern-Volmer (K_{SV}).

Tabela 4: Tempos de vida do estado singlete para as amostras da solução de AlOHPc em álcool etílico, os primeiros cinco ajustam com uma função monoexponencial (amplitude A_1) e os dois restantes ajustam com uma função biexponencial (amplitudes A_1 e A_2) e qualidade do ajuste X^2

Porcentagem MWCNT-COOH	Concentração MWCNT-COOH [g/L]	τ_1 [ns]	A_1	τ_2 [ns]	A_2	X^2
0%	0,00	6,64±0,05	100 %	-	-	1,003
10%	0,01	6,62±0,05	100 %	-	-	0,954
20%	0,02	6,53±0,05	100 %	-	-	0,971
30%	0,03	6,49±0,05	100 %	-	-	0,992
40%	0,04	6,46±0,04	100 %	-	-	1,076
50%	0,05	6,54±0,01	25,07%	0,218±0,003	74,93%	1,035
60%	0,06	6,54±0,01	6,25%	0,194±0,001	93,75%	1,070

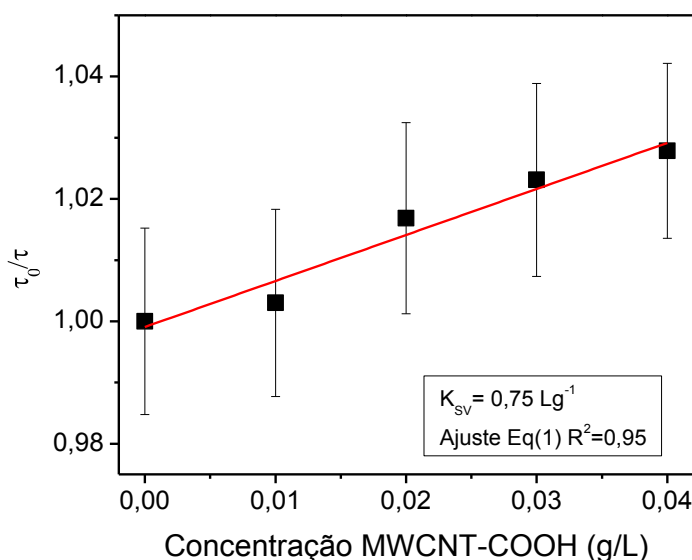


Figura 33: Razão dos tempos de vida τ_0/τ em função da concentração dos MWCNT-COOH das soluções de AlOHPc com ajuste e valor de K_{SV} ($\tau_0 = 6,64$ ns).

Foi observada uma ligeira diminuição do τ em função do aumento na concentração de *MWCNT-COOH* nas soluções com concentração até 0,04 g/L (*tabela 4*). Em concentrações maiores que 0,04 g/L observou-se o surgimento de um segundo tempo de vida (τ_2) mais curto cuja amplitude (A_2) aumenta com o aumento da concentração de *MWCNT-COOH*. Esse tempo de vida pode ser atribuído à formação de agregados favorecido pela presença dos *MWCNT-COOH*. A variação do tempo de vida do estado singlete (τ_1) observado na *tabela 4* confirma a presença de supressão

dinâmica, porém, como já observada, a não linearidade no gráfico de Stern-Volmer da *Figura 33* leva a propor a coexistência de supressão estática por esfera efetiva ocorrendo simultaneamente como descrito no item 2.2.6. Conhecido o valor da K_{SV} ($0,75 \text{ Lg}^{-1}$) se calculou k_q cujo valor é $0,113 \times 10^9 \text{ Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Entretanto, como aconteceu com as amostras de maior concentração de *AlOHPc*, a não linearidade no gráfico de Stern-Volmer da *Figura 32* leva a propor a existência de supressão estática por esfera efetiva ocorrendo simultaneamente como foi descrito no item 2.2.6. Utilizando a Eq (12) (ver item 2.2.6) se faz o ajuste do gráfico de Stern-Volmer da *Figura 32* fixando o valor da K_{SV} . A curva ajustada e o valor do produto $V_q N_a$ obtido no ajuste é mostrado na *Figura 34*, indicando a existência de supressão simultânea.

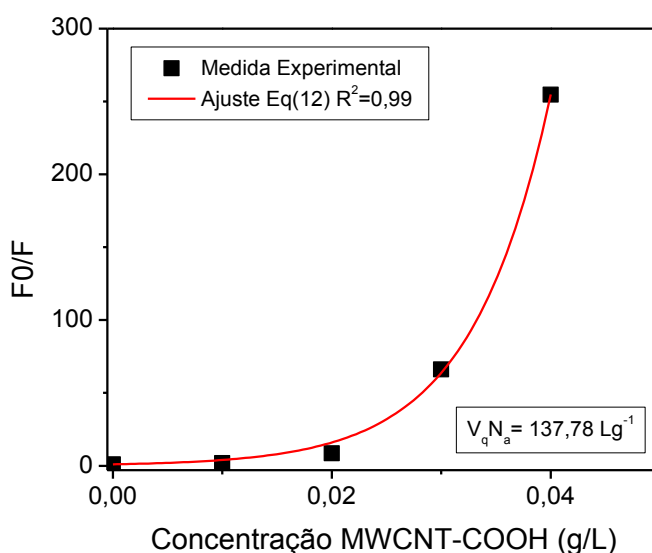


Figura 34: Ajuste sobre o gráfico de Stern-Volmer utilizando a Eq (12) que considera supressões dinâmica e estática acontecendo simultaneamente

O ajuste permitiu calcular o volume da esfera de supressão efetiva (V_q) sendo o valor obtido de $0,229 \times 10^{-21} \text{ Lg}^{-1}$. O valor de V_q calculado resulta em cinco vezes superior ao obtido para a solução mais concentrada de *AlOHPc*.

7. CONCLUSÃO

O estudo da fluorescência da ftalocianina de hidróxido de alumínio (*AIOHPc*) em álcool etílico contendo diferentes concentrações de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico (*MWCNT-COOH*) foi realizado utilizando técnicas espectroscópicas de absorção *UV-Vis*, fluorescência estacionária e resolvida no tempo. Os espectros de absorção das soluções de *AIOHPc* contendo *MWCNT-COOH* revelaram picos correspondente a banda *Q* característicos da *AIOHPc*, com evidente diminuição das intensidades desses picos com o aumento da concentração de *MWCNT-COOH*, onde também se observou o surgimento de um ombro em 720 nm, atribuído a possível formação de complexos resultante da interação entre *AIOHPc* e *MWCNT-COOH* como observados na literatura. Entretanto, a existência desses complexos não foi confirmada pelas técnicas de fluorescência, porém podem ainda ter ocorrido.

Os resultados da espectroscopia de fluorescência e os tempos de vida obtidos mostraram que os *MWCNT-COOH* suprime a fluorescência da solução de *AIOHPc* nas concentrações estudadas por dois tipos de supressão, que ocorrem simultaneamente: a estática por esfera efetiva e a dinâmica, sendo que esta última indicaria a ocorrência da transferência de carga fotoinduzida entre a *AIOHPc* e *MWCNT-COOH*.

Aplicaram-se satisfatoriamente os ajustes sobre os gráficos experimentais de Stern-Volmer obtidos utilizando uma equação que considera ambas as supressões (a dinâmica e a estática por esfera efetiva), o que permitiu obter parâmetros como o volume da esfera de supressão (V_q) e a constante bimolecular de supressão (k_q) para a molécula de *AIOHPc* em presença de *MWCNT-COOH*. Os valores obtidos para k_q indicaram que a supressão dinâmica não é expressivamente afetada pela concentração de *AIOHPc*. No entanto, a supressão estática por esfera efetiva, expressa por V_q , varia com a concentração de *AIOHPc*.

Os resultados poderiam indicar que a supressão de fluorescência da *AIOHPc* produzida pelos *MWCNT-COOH* é do tipo simultânea e a existência da supressão dinâmica indica a ocorrência da transferência de carga fotoinduzida entre a molécula fluorescente de *AIOHPc* e a supressora *MWCNT-COOH* tornando possível sua utilização como doadores ou receptores de cargas, respectivamente, em dispositivo fotovoltaico orgânico de heterojunção.

8. REFERENCIAS

- [1] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci: Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338 (2007).
- [2] H. Spanggaard, F.C.Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83, 125-146 (2004).
- [3] Peter Jaffé, Gerenciamento de contaminações por solventes clorados, NICKOL & PARTNER GmbH, 1ª edição, 08/2008
- [4] A. S. da Cunha, Investigação Detalhada de uma Área Contaminada por Etenos Clorados, Dissertação de Mestrado USP (2010)
- [5] P. E. de T. Salgado e H. R. N. Marona, Informações Gerais e Ecotoxicológicas de Solventes Clorados, Centro de Recursos Ambientais – CRA (2004)
- [6] K. M. Coakley, M. D. McGehee, Conjugated Polymer Photovoltaic Cells, *Chemistry of Materials*, 16, 4533-4542, (2004).
- [7] C. J. Brabec: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83, 273 (2004).
- [8] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet. (2008). Polymer-Fullerene composite solar cells. Ed. *Angew. Chem. Int.* 47, 58-77.
- [9] J. Lee et al, Charge transfer state versus hot exciton dissociation in polymer fullerene blended solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (34), 11878–11880 (2010).
- [10] T. Cazati. Efeito da Fotocondução em diodos com camadas ativa de derivados do PPV. (2008). Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo (USP).
- [11] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, et al.: Small bandgap polymers for organic solar cells (polymer material development in the last 5 years) *Polymer Reviews*, 48, 531-582 (2008).
- [12] S. H. Jin Sh, B. V. K. Naidu, H. S. Jeon, et. al., Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1187-1193 (2007).
- [13] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (2015) *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2015; 23:1–9
- [14] C. B. Costa. Propriedades Fotofísicas da Hidroxido Ftalocianina de Alumínio em diferentes meios, Dissertação de Mestrado UFOP (2016)

- [15] C. C. de Melo, Síntese e investigações estruturais de arranjos supramoleculares formados por metaloporfirinas e metaloftalocianinas. 2012. 113 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2012.
- [16] K. T. de Oliveira et al., Conceitos Fundamentais e Aplicações de Fotossensibilizadores do Tipo Porfirinas, Clorinas e Ftalocianinas em Terapias Fotônicas. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 310-335, 2015. DOI:10.5935/1984-6835.20150016
- [17] J. Mack, N. Kobayashi, Low Symmetry Phthalocyanines and their Analogues. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 2, p. 281-321, 2011. DOI:10.1021/cr9003049
- [18] D. Rotelok, Síntese de novos materiais baseados em ftalocianinas para captura de CO₂. 2013. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.
- [19] A. P. Yuen et al, Photovoltaic properties of M-phthalocyanine/fullerene organic solar cells, *Solar Energy* 86 (2012) 1683–1688
- [20] W. H. Powell, F. Cozzi, G. P. Moss, C. Thilgen, R. J.-R. Hwu e A. Yerin, Nomenclature for the C₆₀-Ih and C₇₀-D_{5h}(6) Fullerenes (IUPAC Recommendations 2002) *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 4, pp. 629–695, 2002.
- [21] I. C. L. Rocha., Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de NTCPS/Al₂O₃ Via Funcionalização Covalente UFRGS (2011)
- [22] Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; Lepeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. (1995). "Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives". *The Journal of Organic Chemistry*. 60 (3): 532–538. doi:10.1021/jo00108a012.
- [23] C. Chiang, C. Wu, Bulk heterojunction perovskite–PCBM solar cells with high fill factor, *Nature Photonics* 10, 196–200 (2016)
- [24] D. Chen, A. Nakahara, D. Weiss, D. Nordlund, T. P. Russell, P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology, *Nano Lett.*, 2011, 11 (2), pp 561–567 (2010)
- [25] D. A. M. Egbe, G. Adam, A. Pivrikas, A. M. Ramil, E. Birckner, V. Cimrova, H. Hoppe e N. S. Sariciftci, Improvement in carrier mobility and photovoltaic performance through random distribution of segments of linear and branched side chains, *Journal of Materials Chemistry* (2010)

- [26] T. Munters , T. Martens , L. Goris, V. Vrindts, J. Manca, L. Lutsen, W. De Ceuninck, D. Vanderzande, L. De Schepper, J. Gelan, N.S. Sariciftci, C.J. Brabec, A comparison between state-of-the-art ‘gilch’ and ‘sulphinyl’ synthesized MDMO-PPVyPCBM bulk hetero-junction solar cells, *Thin Solid Films* 403 –404 (2002) 247–251
- [27] S. Karthikeyan, P. Mahalingam e M. Karthik, Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes, *E-Journal of Chemistry*, 2009, 6(1), 1-12
- [28] E. Skúlason, Metallic and Semiconducting Properties of Carbon Nanotubes, *Modern Physics*, Nov 2005
- [29] J. Hone, M.C. Llaguno, M.J. Biercuk, A.T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J.E. Fischer, Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials, *Appl. Phys. A* 74, 339–343 (2002)
- [30] V. N. Popov, Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering R* 43 (2004) 61–102
- [31] A. de Oliveira L., Caracterização de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NCPMs) por Espectroscopia, INPE (2005)
- [32] S. Binotto, Funcionalização de Nanotubos de Carbono, Dissertação de Mestrado, UNIFRA (2008).
- [33] A. H. de A. Gomes, Comportamento eletroquímico de nanotubos de carbono suportados sobre diferentes substratos, Dissertação de Mestrado, UFV (2010).
- [34] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2^a ed. 2001.
- [35] A. C. B. Almeida, Estudo das Propriedades Fotofísicas da Clorofilina Cúprica de Sódio: Influencia do Solvente, Concentração e pH, Dissertação de Mestrado UFOP (2016)
- [36] A. Vlček Jr., Highlights of the spectroscopy, photochemistry and electrochemistry of $[M(CO)_4(a\text{-diimine})]$ complexes, $M=Cr, Mo, W$; *Coordination Chemistry Reviews* 230 (2002) 225-242
- [37] P. Ceroni, *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*, 2012, XIV, 234 p., ISBN: 978-94-007-2041-1
- [38] H. Lin, Y. Weng, H. Huang, Q. He, M. Zheng, e F. Bai, Photoinduced partial charge transfer between conjugated polymer and fullerene in solutions, *Applied Physics Letters* 84, 2980 (2004); doi: 10.1063/1.1712025

- [39] H. R. Aghabozorg, S. S. Kish, A. M. Rashidi. Solubility of functionalized carbon nanotubes in different solvents (2010) Journal of Applied Chemical Researches Winter 2010, Vol. 3, No. 12
- [40] X. Zhang, X. Shao, π - π Binding Ability of Different Carbon Nano-materials with Aromatic Phthalocyanine Molecules: Comparison between Graphene, Graphene Oxide and Carbon Nanotubes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (2014).
- [41] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, Elsevier, Carbon 49 (2011) 2581–2602
- [42] M. Deborah, A. Jawahar, T. Mathavan, M. K. Dhas, A. M. F. Benial, Spectroscopic studies on sidewall carboxylic acid functionalization of multi-walled carbon nanotubes with valine, 1386-1425 (2014) Elsevier B.V.
- [43] J. S. Soares, Estudo da interação de Nanotubos de Carbono com substrato de quartzo cristalino, Tese de Doutorado, UFMG (2011)
- [44] L. Bokobza e J. Zhang, Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites eXPRESS Polymer Letters Vol.6, No.7 (2012) 601–608
- [45] S. L. H. Rebelo, A. Guedes, M. E. Szcfczyk, A. M. Pereira, J. P. Araújo e C. Freire, Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic materials, Phys.Chem.Chem.Phys., 2016, 18, 12784

9. APÊNDICE

Espectrofotômetro UV-Visível de absorção de baixo custo implementado com LEDs e conexão a PC

Introdução

Apresenta-se neste apêndice um trabalho derivado da utilização de espectrômetros de absorção desde a iniciação científica até o trabalho de conclusão do curso. Trata-se de um espectrofotômetro UV-Visível de absorção de baixo custo que foi construído aplicando conhecimentos prévios em eletrônica e as experiências com os equipamentos do LAMOe. O trabalho foi desenvolvido no âmbito do PET-Física com a co-orientação do Professor Edson J. de Carvalho.

A espectrofotometria é um método de análise óptica muito usado em investigações físicas, químicas y biológicas. O espectrofotômetro é um instrumento que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém uma quantidade desconhecida de soluto, e uma que contém uma quantidade conhecida de dito soluto. Grande parte dos espectrofotômetros encontrados em laboratórios de investigação e análise baseia seu funcionamento em uma lâmpada de amplo espectro, cuja emissão é descomposta por elementos mecânico-óptico com o fim de radiar as amostras com determinados comprimentos de onda. Postula-se aqui a construção de um espectrofotômetro de baixo custo onde a emissão é obtida partindo de leds de diferentes cores e o cálculo da absorção se obtém pela resposta de um fotodiodo apropriadamente posicionado. Tanto o controle da emissão dos leds como a informação obtida do fotodiodo processa-se com um microcontrolador PIC, que por sua vez, envia toda essa informação a um PC para posterior análise. É de destacar a ausência de partes móveis em este projeto fonte de falhas e incertezas, assim como de sensores CCD com os quais não se cumpriria a premissa de baixo custo. Para contraste dos resultados foi utilizado o espectrofotômetro USB-650-VIS-NIR da OCEAN OPTICS. Tanto a programação do microcontrolador como a do computador foi implementada na linguagem C.

Materiais

Utilizaram-se sete leds de diferente cor e por tanto diferente comprimento de onda de emissão. Eles são infravermelho (890 nm), vermelho (643 nm), laranja (613 nm), amarelo (590 nm), verde (523 nm), azul (467 nm) e UV (393 nm) (Figura 35).

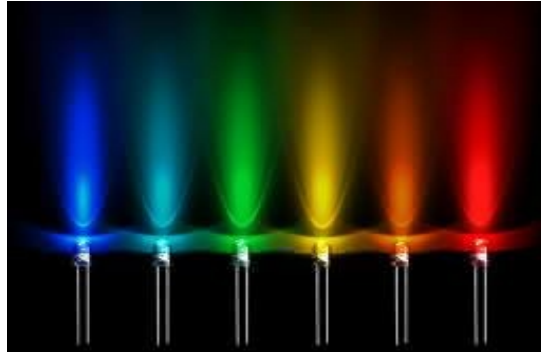


Figura 35. Imagem dos leds utilizados

Também utilizou-se um fotodiodo do tipo MRD500 fabricado por Motorola (Figura 36).

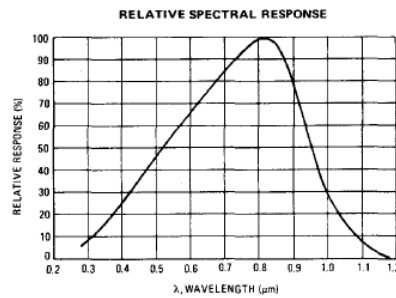


Figura 36. Imagem e resposta espectral do fotodiodo MRD500

O microcontrolador PIC16F873 (Figura 37) controla os leds obedecendo ao comando do PC, faz a leitura do fotodiodo e devolve esse dado para o PC.

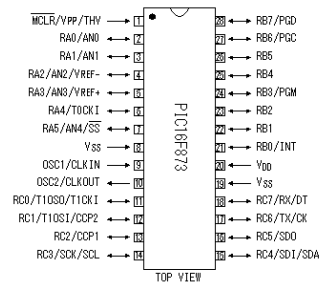


Figura 37. Imagem e esquema de pinout do PIC16F873

Metodologia

A cubeta com a solução fica no caminho óptico entre os leds e o fotodiodo, um por um os leds se acendem e o sinal, amplificado e digitalizado, passa do microcontrolador ao PC (*Figura 38*). A absorção se calcula aplicando a lei de Beer-Lambert (Eq. (13) item 5.1).

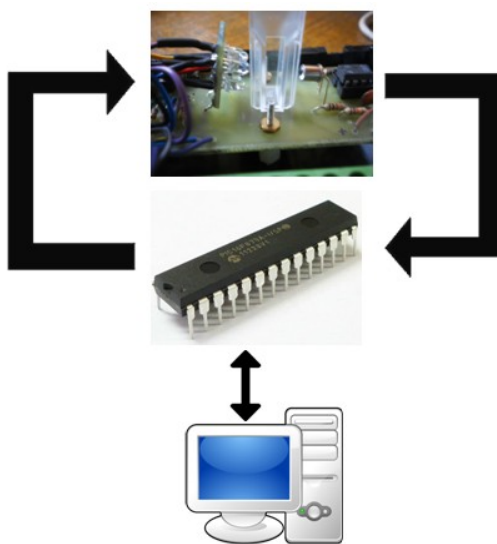


Figura 38. Esquema de funcionamento do instrumento

Resultados

Na *Figura 39* observa-se o espectro de absorção obtido para a solução aquosa da ftalocianina tetrassulfonada de níquel com o projeto assim como o espectro obtido com o espectrofotômetro USB-650-VIS-NIR da OCEAN OPTICS. O pico de absorção se encontra em 620 nm para o instrumento de referência e em 613 nm para o instrumento aqui descrito.

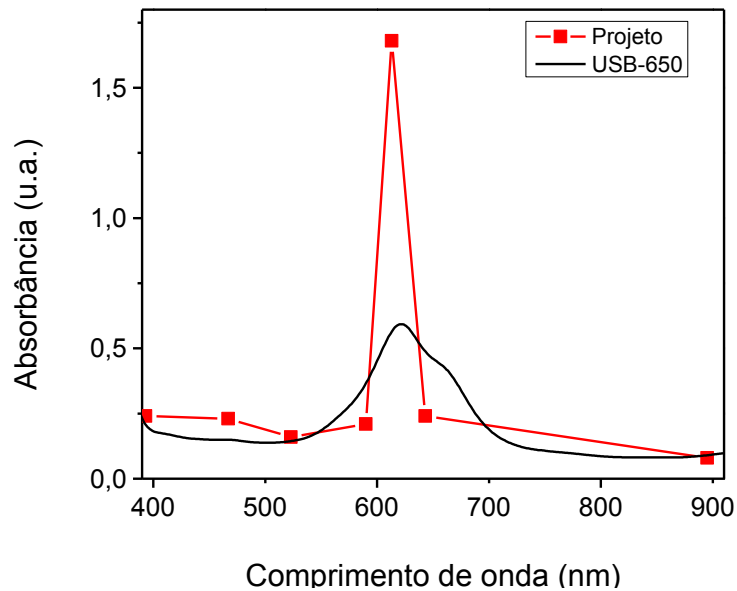


Figura 39. Observa-se em preto o espectro de absorção da solução aquosa de ftalocianina tetrassulfonada de níquel obtido com o espectrofotômetro USB-650-VIS-NIR da OCEAN OPTICS e em vermelho o obtido com o espectrofotômetro construído

Na *Figura 40* observa-se o espectro de absorção obtido para a solução etílica de rodamina B com o projeto assim como o espectro obtido com o espectrofotômetro USB-650-VIS-NIR da OCEAN OPTICS. O pico de absorção se encontra em 550 nm para o instrumento de referência e em 523 nm para o instrumento aqui descrito.

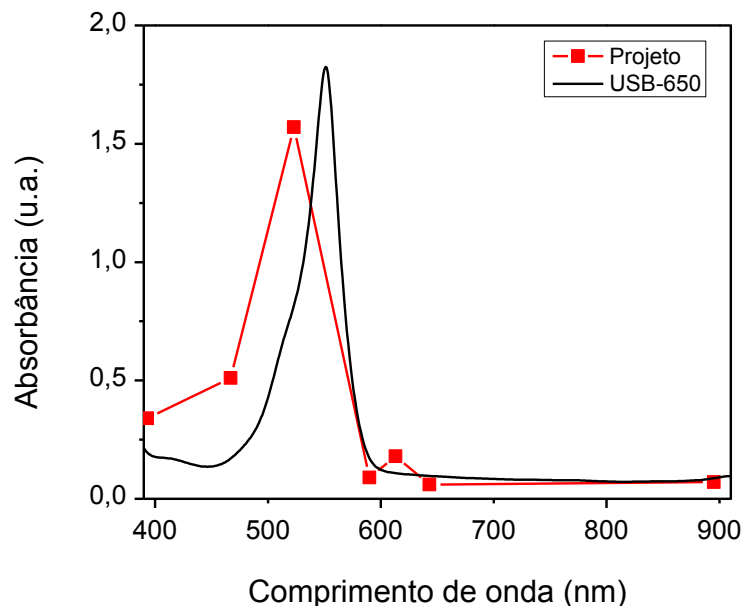


Figura 40. Observa-se em preto o espectro de absorção da solução etílica de rodamina B obtido com o USB-650 e em vermelho o espectro de absorção obtido com o instrumento construído

Conclusão

Obteve-se um resultado ótimo nas medidas do espectro de absorção das amostras com o instrumento implementado em comparação com o comercial. A premissa de baixo custo foi alcançada, pois o custo total do experimento não excedeu os R\$ 200,00.

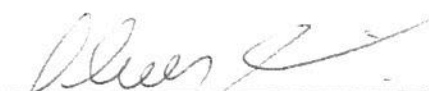
Referências

- [1] E. da N. Gaião, E. P. Medeiros, W. da S. Lyra, P. N. T. Moreira, P. C. Vasconcelos, E. C. Silva, M. C. U. Araújo. Um fotômetro multi-LED microcontrolado, portátil e de baixo custo. Nota Técnica, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, v. 28, n.6, p. 1102–1105, 2005.
- [2] F. Pereira, PIC, Programação em C, 2a ed., Érica: São Paulo, 2003.
- [3] R. Füllgraf, Espectrofotômetro portátil com led RGB para análises químicas e biológicas (2012), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Departamento Acadêmico de Eletrônica.

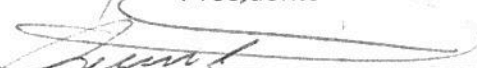


ATA DA SESSÃO PÚBLICA PARA JULGAMENTO DA MONOGRAFIA DE SÉRGIO FERNANDO CURCIO, ALUNO DO CURSO DE FÍSICA, DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO.

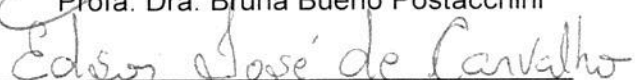
Aos dez dias do mês de fevereiro de dois mil e dezessete, às 09h: 30min, na sala de Seminários da Física do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, reuniu-se a Comissão Julgadora, composta pelos Professores Thiago Cazati, Bruna Bueno Postacchini e Edson José de Carvalho, para defesa da Monografia do aluno Sérgio Fernando Curcio do Curso de Física, intitulada **“ESTUDO DAS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DA FTALOCIANINA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM PRESENÇA DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS”**. A sessão pública foi aberta pelo Professor Thiago Cazati, Presidente da Comissão Julgadora e orientador, que após formalidades de praxe passou a palavra ao aluno para uma breve apresentação de seu trabalho para a Comissão Julgadora e para o público presente. A seguir, passou-se à arguição. Terminada a arguição, a Comissão reuniu-se em sessão secreta para elaborar o relatório individual de apreciação da Monografia e para atribuir ao aluno a nota de julgamento. De acordo com a banca o aluno foi aprovado, tendo obtido a média 10,0 (dez). Encerrada a sessão secreta, o Professor Thiago Cazati, Presidente da Comissão Julgadora, proclamou o resultado do trabalho. Nada havendo mais a tratar, foi encerrada a sessão da qual lavrou-se a presente ata que vai assinada pela Comissão Julgadora. Ouro Preto, 10 de fevereiro de 2017.



Prof. Dr. Thiago Cazati.
Presidente



Profa. Dra. Bruna Bueno Postacchini



Prof. Dr. Edson José de Carvalho.