

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

ALINE INGRID ALVES DOS REIS ALMEIDA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DE POLI(3-HEXILTIOFENO)-TiO₂**

BELO HORIZONTE
2019

UFMG/ICEx/DQ. 1330
D. 725

ALINE INGRID ALVES DOS REIS ALMEIDA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DE POLI(3-HEXILTIOFENO)-TiO₂**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em
Química – Físico-Química.

BELO HORIZONTE
2019

Ficha Catalográfica

A447p Almeida, Aline Ingrid Alves dos Reis
2019 Preparação e caracterização de nanocompósitos de
D poli(3-hexiltiofeno)-TiO₂ [manuscrito] / Aline Ingrid
Alves dos Reis Almeida. 2019.
[viii], 82 f. : il.

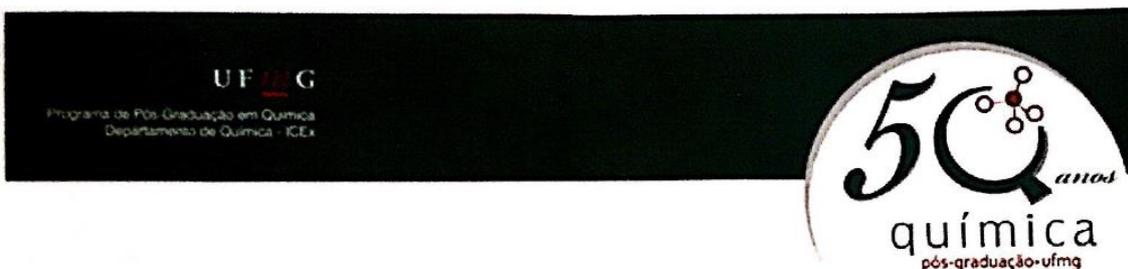
Orientador: Marcelo Machado Viana.
Coorientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Dióxido de titânio -
Teses 3. Nanopartículas - Teses 4. Polimerização -
Teses 5. Microscopia eletrônica - Teses 6. Energia -
Armazenamento - Teses 7. Energia - Conversão - Teses
I. Viana, Marcelo Machado, Orientador II. Calado,
Hállen Daniel Rezende, Coorientadora III. Título.

CDU 043



**"Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Poli(3-Hexiltiofeno)-
TiO₂"**

Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador
UFMG

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado - Coorientadora
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Profa. Renata Diniz
UFMG

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2019.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN-219) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação do Professor Dr. Marcelo Machado Viana e coorientação da Professora Dr^a. Hállen Daniel Rezende Calado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Edir e Geraldo, por sempre me incentivarem e apoiarem meus sonhos e projetos.

Às minhas irmãs, Denise, Raquel e Dayane, por serem minhas melhores amigas nos momentos bons e ruins.

Às minhas sobrinhas amadas, Yasmim e Alice, que são a alegria da minha vida.

Aos meus cunhados Rogério e Wallace, pela amizade e incentivo.

A todos os colegas do laboratório 219, pelo convívio, amizade, risadas e ajuda nos momentos difíceis. Em especial, à Juliana Cardoso pela amizade, apoio e por sempre compartilhar conosco seus conhecimentos com tanta generosidade, à Gabriella Correia pela ajuda inicial logo que ingressei na UFMG, às minhas amigas queridas Anne, Sthéfany e Marielle pelas muitas risadas e momentos de descontração.

À Professora Dr^a. Nelcy Della Santana Mohallem por ceder espaço no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) para meus experimentos, bem como pelos conselhos e ensinamentos.

Aos alunos do laboratório 133, pelo companheirismo e incentivo. Em especial, às alunas Luiza de Lazari e Glenda Lacerda pelas contribuições para este trabalho, além dos conselhos e do apoio.

À minha coorientadora Professora Dr^a. Hállen Daniel Rezende Calado pela contribuição e incentivo de sempre.

Ao Professor Dr. Marcelo Machado Viana, pela orientação na realização deste trabalho, bem como pelos muitos conselhos, apoio e incentivos.

Ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química. Em especial, ao Felipe Medeiros pelas medidas de TG/DTG e DSC.

Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em Química da UFMG.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Lista de Abreviaturas e Siglas	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Polímeros Conjugados	10
2.2 Nanopartículas de TiO₂	15
2.3 Nanocompósitos de P3HT-TiO₂	17
3. OBJETIVOS	22
4. SEÇÃO EXPERIMENTAL	23
4.1 Preparação das nanopartículas de TiO₂	23
4.2 Síntese do Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT)	23
4.3 Preparação dos nanocompósitos P3HT-TiO₂	24
4.4 Caracterizações	24
4.4.1 Difração de raios X	24
4.4.2 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)	25
4.4.3 Adsorção Gasosa	25
4.4.4 Atividade Fotocatalítica	26
4.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	27
4.4.6 Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR-ATR)	27
4.4.7 Análise térmica (TG/DTG)	28
4.4.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	28
4.4.9 Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível e Fluorescência	28
4.4.10 Rendimento Quântico de Fluorescência	29
4.4.11 Voltametria Cíclica	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 Caracterização das Nanopartículas de TiO₂	32
5.1.1 Difração de raios X (DRX)	32
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	33
5.1.3 Adsorção Gasosa	36
5.1.4 Atividade fotocatalítica	37

5.2 Caracterização do poli (3-hexiltiofeno) – P3HT e nanocompósitos de P3HT-TiO₂	39
5.2.1 Difração de raios X (DRX).....	39
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	40
5.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	45
5.2.4 Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR-ATR).....	50
5.2.5 Análise térmica (TG/DTG).....	51
5.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	55
5.2.7 Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível e Fluorescência	59
5.2.8 Rendimento Quântico de Fluorescência	63
5.2.9 Voltametria Cíclica.....	64
6. CONCLUSÕES	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura de alguns dos principais polímeros conjugados existentes. [poli(p-fenileno vinileno)s (PPV, MEHPPV e DOOPPV), polifluorenos (PF2/6 e MeLPPP), politiofenos (PDODT), polipiridinas (PPYe HPPY)]. Adaptado de MELO, J. S. S., <i>et al.</i> [24].	12
Figura 2: Estrutura de uma cadeia regiorregular de politiofeno.	14
Figura 3: Estrutura do poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).	15
Figura 4: Células unitárias para as variedades polimórficas do TiO ₂ : a) rutilo, b) bruquita e c) anatásio. Adaptado de MOELLMANN, J., <i>et al.</i> [40].	16
Figura 5: Aparato de síntese para o poli (3-hexiltiofeno). Fonte: próprio autor	24
Figura 6: Esquema do processo utilizado para avaliação da fotodegradação do azul de metileno pelas nanopartículas de TiO ₂ .	27
Figura 7: Gráfico da integral da banda de emissão versus a absorbância para o P3HT-TiO ₂ 2,0%.	30
Figura 8: a) Aplicação do potencial de forma linear em voltametria cíclica. b) Voltamograma obtido para um sistema reversível.	31
Figura 9: Esquema da célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizada no trabalho. Abreviaturas: ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo. Fonte: próprio autor.	32
Figura 10: Difratoograma de raios X da amostra nanoparticulada de TiO ₂ na fase cristalina anatásio.	33
Figura 11: Imagem de HRTEM para a amostra de TiO ₂ .	34
Figura 12: Histograma de distribuição de tamanho para as nanopartículas de TiO ₂ .	34
Figura 13: Padrão de difração de elétrons para a amostra de TiO ₂ na fase anatásio.	35
Figura 14: Isoterma de adsorção/dessorção para a amostra de TiO ₂ nanoparticulada. Inserção mostrando a distribuição do tamanho de poros para essa amostra.	36
Figura 15: a) Espectros de absorção UV-Vis do azul de metileno em diferentes tempos e na presença de TiO ₂ . b) Relação entre (C/C ₀) e tempo de adsorção do azul de metileno na superfície do TiO ₂ .	37
Figura 16: a) Espectros de absorção UV-Vis do azul de metileno em diferentes tempos e na presença de TiO ₂ , sob luz UV. b) Relação entre (C/C ₀) e tempo de fotodegradação do azul de metileno catalisado por TiO ₂ .	38
Figura 17: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.	39
	39
Figura 19: a) e b) Imagens de TEM para o P3HT. c) Difração de elétrons para o P3HT.	41
Figura 20: a), b) e c) Imagens TEM para o P3HT-TiO ₂ 1,0% mostrando sucessivas ampliações, d) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO ₂ 1,0%.	42

Figura 21: a) e b) Imagens TEM para o P3HT-TiO ₂ 1,0%, c) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO ₂ 1,0%.	42
Figura 22: a) Imagem TEM para o P3HT-TiO ₂ 1,0%, b) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO ₂ 1,0%.	43
Figura 23: a) b) e c) Imagens de TEM para o P3HT-TiO ₂ 2,0%. d) Difração de elétrons para o TiO ₂ inserido na matriz polimérica.	44
Figura 24: a) e b) Imagens TEM para o P3HT-TiO ₂ 2,0%. c) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO ₂ 2,0%.	44
Figura 25: a) Imagem TEM para o P3HT- TiO ₂ 5,0%, b) Imagens de HRTEM para o P3HT- TiO ₂ 5,0%.	45
Figura 26: Espectro de RMN ¹ H para a amostra de P3HT.	46
Figura 27: Tipos de ligação entre os monômeros na cadeia polimérica. Cabeça-cauda (HT), cabeça-cabeça (HH) e cauda-cauda (TT).	46
Figura 28: Espectro de RMN ¹ H para a amostra de P3HT-TiO ₂ 1,0%.	47
Figura 29: Espectro de RMN ¹ H para a amostra de P3HT-TiO ₂ 2,0%.	47
Figura 30: Espectro de RMN ¹ H para a amostra de P3HT-TiO ₂ 5,0%.	48
Figura 31: Espectro de RMN ¹³ C para a amostra de P3HT.	49
Figura 32: Espectros expandidos RMN ¹³ C para as amostras de nanocompósitos.	49
Figura 33: Espectro FTIR-ATR para a amostra de P3HT, com a indicação das bandas atribuídas.	50
Figura 35: Curvas TG e DTG para a amostra de P3HT.	52
Figura 36: Curvas TG para amostras de TiO ₂ , P3HT, P3HT-TiO ₂ 2,0% e P3HT-TiO ₂ 5,0%, como preparados.	53
Figura 37: Curvas DTG para amostras de TiO ₂ , P3HT, P3HT-TiO ₂ 2,0% e P3HT-TiO ₂ 5,0%, como preparados.	54
Figura 38: Curvas TG para amostras de TiO ₂ , P3HT e nanocompósitos pulverizados.	55
Figura 39: Curvas DTG para amostras de TiO ₂ , P3HT e nanocompósitos pulverizados.	55
Figura 40: Curvas de DSC mostrando as transições vítreas para amostras de a) P3HT, b) P3HT-TiO ₂ 1,0%, c) P3HT-TiO ₂ 2,0% e d) P3HT-TiO ₂ 5,0%.	56
Figura 41: Fusão retratada nas curvas de DSC para as amostras de a) P3HT, b) P3HT-TiO ₂ 1,0%, c) P3HT-TiO ₂ 2,0% e d) P3HT-TiO ₂ 5,0%.	57
Figura 42: Curvas DSC mostrando os picos de cristalização para o: a) P3HT, b) P3HT-TiO ₂ 1,0%, c) P3HT-TiO ₂ 2,0% e d) P3HT-TiO ₂ 5,0%.	58
Figura 43: Espectro de absorção UV-Vis para amostra de TiO ₂ em THF.	59
Figura 44: Espectros de absorção UV-Vis para a amostra de P3HT e para os nanocompósitos dissolvidos em THF.	60
Figura 45: Espectros de absorção UV-Vis para a amostra de P3HT e para os nanocompósitos dissolvidos em clorofórmio.	61

Figura 46: Espectros de emissão por fluorescência para a amostra de P3HT e para os nanocompósitos dissolvidos em THF.....	62
Figura 47: Espectros de emissão por fluorescência para o P3HT e os nanocompósitos dissolvidos em clorofórmio.	63
Figura 48: Voltamogramas cíclicos para o P3HT em diferentes velocidades de varredura a 25 °C. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / Acetonitrila.	64
Figura 49: Voltamogramas cíclicos para o P3HT-TiO ₂ 1,0% em diferentes velocidades de varredura a 25 °C. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / Acetonitrila.	65
Figura 50: Voltamogramas cíclicos para o P3HT-TiO ₂ 2,0% em diferentes velocidades de varredura a 25 °C. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / Acetonitrila.	65
Figura 51: Voltamogramas cíclicos para o P3HT-TiO ₂ 5,0% em diferentes velocidades de varredura a 25 °C. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / Acetonitrila.	66
Figura 52: Variação do potencial de pico anódico (E _{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o P3HT e nanocompósitos. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / Acetonitrila.....	67
Figura 53: Variação da corrente de pico anódico (i _{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o P3HT e nanocompósitos. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / Acetonitrila.....	68
Figura 54: Voltamogramas cíclicos para o P3HT, P3HT-TiO ₂ 1,0%, P3HT-TiO ₂ 2,0% e P3HT-TiO ₂ 5,0% na velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹ . Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / Acetonitrila.....	68

Lista de Tabelas

Tabela 1: Anéis de difração indexados.....	35
Tabela 2: Deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio α e β correspondentes às ligações do tipo HT e HH.....	46
Tabela 3: Porcentagem de ligações do tipo HT nas cadeias poliméricas.....	48
Tabela 4: Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para a amostra de P3HT.....	50
Tabela 5: Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) calculados a partir de curvas DSC.....	56
Tabela 6: Valores dos gradientes e rendimentos quânticos para cada amostra.....	63
Tabela 7: Resumo dos dados voltamétricos obtidos a 50 mV s^{-1}	67
Tabela 8: Potenciais dos picos anódicos para cada material obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 54.....	69

Lista de Abreviaturas e Siglas

ACN - Acetonitrila

ΔH_c – Entalpia de cristalização

ΔH_f – Entalpia de fusão

BET – Brunauer- Emmett-Teller

BJH - Barrett- Joyner-Halenda

CE – Contra eletrodo

CPEs – Polieletrólitos conjugados

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial, do inglês *differential scanning calorimetry*.

DTG – Termogravimetria derivada

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

HOMO - Orbital molecular ocupado mais alto, do inglês *highest occupied molecular orbital*

i_{pa} – Corrente de pico anódica

i_{pc} - Corrente de pico catódica

LEDs – Diodos emissores de luz, do inglês *light emitting diode*

LUMO - Orbital molecular não ocupado mais baixo, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MWCNT – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês *multi walled carbon nanotubes*

NPs – Nanopartículas

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)

PCEx - Polímeros condutores extrínsecos

PCIn – Polímeros condutores intrínsecos

PCs – Polímeros condutores

RMN – Ressonância magnética nuclear

T_c – Temperatura de cristalização

T_f – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

RESUMO

Neste trabalho, nanopartículas cristalinas de dióxido de titânio (TiO_2) foram sintetizadas e incorporadas em uma matriz de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) por meio de um processo de polimerização *in situ*. A síntese assistida por micro-ondas utilizando como precursor o tetracloreto de titânio em meio aquoso promoveu a formação de partículas com dimensões menores que 10 nm, o que garantiu termodinamicamente a formação exclusiva da fase cristalina anatásio. O tratamento térmico a 400°C originou uma amostra contendo nanopartículas interconectadas, possuindo morfologia heterogênea e com área superficial específica de $(457 \pm 32) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $(0,67 \pm 0,05) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Essa amostra se mostrou efetiva na fotodegradação do corante azul de metileno, o que evidenciou o potencial de atuação das nanopartículas como um fotocatalisador com tempo de meia-vida para os pares elétron-buraco suficientemente adequado. Em uma segunda parte do trabalho, nanocompósitos de P3HT- TiO_2 contendo 1,0; 2,0 e 5,0% m/m em TiO_2 foram preparados por polimerização *in-situ*. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão permitiram confirmar a presença de aglomerados submicrométricos e nanopartículas individuais de TiO_2 inseridas na matriz de P3HT. A inserção das nanopartículas promoveu uma pequena redução da regiorregularidade polimérica e pequenas variações das propriedades de absorção/emissão óptica, com destaque para a amostra de P3HT/ TiO_2 2,0% m/m que se mostrou mais promissora. Aumentos sistemáticos nas propriedades: temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão ocorreram com a inserção das nanopartículas de TiO_2 na matriz de P3HT. Voltamogramas cíclicos mostraram variações nos valores de potenciais de oxidação para os nanocompósitos comparativamente ao observado para a amostra de P3HT. Todas as amostras apresentaram comportamento semi-reversível nas velocidades estudadas. Os resultados apresentados nesse trabalho sugerem que há viabilidade de utilização dos nanocompósitos preparados em dispositivos de conversão e armazenamento de energia.

Palavras-chave: dióxido de titânio, poli(3-hexiltiofeno), nanocompósitos

ABSTRACT

In this work, crystalline titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles were synthesized and incorporated in a poly (3-hexylthiophene) (P3HT) matrix by means of an in-situ polymerization process. The microwave-assisted synthesis using titanium tetrachloride in aqueous media promoted the formation of particles smaller than 10 nm, which thermodynamically ensured the formation of the anatase crystalline phase. The heat treatment at 400 ° C resulted in a sample containing interconnected nanoparticles, having a heterogeneous morphology and a specific surface area of $(457 \pm 32) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and total pore volume of $(0.67 \pm 0.05) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. This sample was effective in the photodegradation of the methylene blue dye, which showed the potential of the nanoparticles to act as a photocatalyst with a suitable half-life for electron-hole pairs. In a second part of the work, P3HT/TiO₂ nanocomposites containing 1.0; 2.0 and 5.0% m / m in TiO₂ were prepared by in situ polymerization. Transmission electron microscopy images allowed to confirm the presence of submicron agglomerates and individual TiO₂ nanoparticles inserted in the P3HT matrix. The insertion of the nanoparticles promoted a small reduction of the polymer regiorregularity and small variations of the optical absorption/emission properties, especially the P3HT/TiO₂ 2% m/m sample, which was more promising. Systematic increases in the properties: glass transition temperature, crystallization temperature and melting temperature occurred with the insertion of the TiO₂ nanoparticles in the P3HT matrix. Cyclic voltammograms showed variations in the oxidation potential values for the nanocomposites compared to P3HT sample. All the samples showed semi-reversible behavior at scan rates studied. The results presented in this work suggest that there is feasibility of using the nanocomposites prepared in energy conversion and storage devices.

Keywords: titanium dioxide, poly(3-hexylthiophene), nanocomposites

1. INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento sustentável engloba vários fatores, e um dos principais é a utilização de fontes de energia renováveis e menos poluidoras para atender a crescente demanda energética em nosso planeta. De acordo com Richard Smalley, ganhador do prêmio Nobel de Química em 1996, os problemas relacionados à energia e meio ambiente serão os principais desafios nos próximos 50 anos [1]. Este é um cenário fértil que incentiva a busca por novas fontes de energia que possuam tecnologia capaz de competir com as fontes mais utilizadas na atualidade. Estudos revelaram que devido à sua posição geográfica, o Brasil recebe anualmente cerca de 15 trilhões de MWh de energia solar, criando oportunidade para a utilização dessa energia que é emitida de forma contínua e abundante e pode chegar a $3,8 \times 10^{18}$ milhões de J/ano, além de ser uma fonte que gera baixo impacto ambiental [1,2]. Devido à grande extensão territorial, a energia solar no Brasil é largamente distribuída e a quantidade de radiação solar em muitos locais é maior do que em muitas outras áreas do mundo. Na realidade, a fim de atender às necessidades globais de energia atuais, precisamos de apenas 0,1% da superfície da Terra para converter a luz solar em energia utilizável e estocável com uma eficiência de conversão de 10% [3]. Para aproveitamento dessa energia foram desenvolvidas as células solares, cujo funcionamento é baseado no efeito fotovoltaico, que converte energia solar em energia elétrica [1]. Desde o desenvolvimento dessa tecnologia, as células solares mais utilizadas são baseadas em silício, as quais ganharam prestígio devido à alta eficiência e maturidade tecnológica. Já foram relatadas eficiências acima de 20% para células baseadas em silício monocristalino, porém sua produção envolve um custo elevado, devido ao processo complexo de produção [1,4]. Deste modo, se torna interessante a produção de células solares de baixo custo para que se possa expandir a utilização dessa tecnologia [5].

Surgiram nos últimos anos propostas da utilização de compostos orgânicos na fabricação de células solares. Muitas pesquisas baseiam-se na utilização de polímeros condutores (PCs) em dispositivos fotovoltaicos [6,7]. Os PCs conservam as propriedades dos plásticos convencionais como flexibilidade, processamento na forma de filmes finos, leveza e a possibilidade de fabricação dos dispositivos sobre grandes áreas, além da forte absorção na região visível do espectro eletromagnético [6, 8-11].

No entanto, desafios criativos relacionados ao custo, estabilidade e eficiência de conversão ainda tem de ser inteiramente superados [3,7]

Numa outra vertente, tem-se a utilização de nanopartículas (NPs) inorgânicas como semicondutores em células solares. Estas NPs oferecem possibilidade de modulação da banda de energia proibida pelo ajuste de propriedades como tamanho e dopagem [8]. Dentre os materiais inorgânicos utilizados, as NPs de TiO_2 se destacam por possuírem altos coeficientes de absorção, baixa toxicidade, alta mobilidade eletrônica, facilidade de fabricação e estabilidade física e química bem conhecidas [11-12]. Desta forma, se torna interessante a utilização destas nanopartículas juntamente com os polímeros condutores formando os compostos conhecidos como materiais híbridos, os quais possuem componentes orgânicos e inorgânicos [13-14].

Neste sentido, este trabalho se propõe a contribuir para um avanço no desenvolvimento de nanomateriais que apresentam potencialidade de aplicação direta em dispositivos e em energias renováveis, por meio da preparação de híbridos baseados em dióxido de titânio (TiO_2) e polímeros conjugados com propriedades elétricas, óticas e superficiais moduláveis à aplicação requerida. A versatilidade em aplicações surge da possibilidade de variar a composição dos materiais [10].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados são polímeros que apresentam ligações duplas e simples alternadas ao longo da sua cadeia polimérica. As principais aplicações derivam da presença das ligações duplas alternadas que possibilitam a deslocalização de elétrons π , devido a sobreposição dos orbitais p_z das duplas ligações. Esta deslocalização é responsável pelo transporte de carga nos polímeros conjugados [15-18].

De acordo com o tamanho da cadeia polimérica, os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante) dão origem a bandas de energia, onde a primeira possui a maioria dos estados ocupados (banda de valência) e a segunda possui a maioria dos estados desocupados (banda de condução). A diferença de energia entre essas duas bandas, é chamada de banda de energia proibida (*band gap*) [19-21].

Observa-se uma linearidade entre o inverso do comprimento de conjugação ($1/n$) e a energia da primeira banda de absorção para políenos lineares de fórmula $(\text{CH}=\text{CH})_n$ - [22]. Considerando-se a cadeia de polímero infinita tem-se uma diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução igual a zero. Se assim o fosse um polieno deste tipo, no caso o poliacetileno, comportaria-se como um metal sendo um excelente condutor elétrico. Porém, o estudo do *trans*-poliacetileno puro demonstrou que polímeros conjugados são semicondutores e não metais orgânicos sintéticos. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é de 1,4 eV no caso do *trans*-poliacetileno. Utilizando-se o butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) como molécula modelo do polímero foram feitos estudos para esclarecer os resultados verificados anteriormente [23]. Tanto no que concerne a teoria como os resultados experimentais, evidenciou-se que as três ligações C-C não são equivalentes, não se tratando de uma deslocalização completa e sim um carácter intermediário entre um sistema livremente deslocalizado e uma molécula contendo duas ligações isoladas [24], se tratando, portanto, de um material semicondutor.

A banda de energia proibida pode ser representada por E_g . Incidindo radiação eletromagnética com fótons de energia maior que E_g sobre um polímero conjugado, ocorre absorção desse fóton e elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, caracterizando uma redistribuição da densidade eletrônica, o que implica uma relaxação elástica da cadeia polimérica. Essa absorção de energia pode levar a uma disponibilidade eletrônica para mecanismos de fotogeração elétrica [19-21]. Se um elétron excitado retornar ao nível fundamental libertará um fóton com energia mais baixa do que o fóton absorvido, o que explica o deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão em relação ao comprimento de onda máximo da absorção. Essa propriedade despertou o interesse do uso de alguns polímeros conjugados na construção de lasers.

Dentre os polímeros conjugados estão presentes os polieletrólitos conjugados (CPEs), os quais são polímeros conjugados que possuem grupos iônicos em suas cadeias laterais, que lhes conferem propriedades ópticas e eletrônicas únicas. Em água se dissociam formando cadeias poliméricas carregadas. Eles podem ser classificados de acordo com os grupos iônicos presentes em suas cadeias laterais, ou seja, catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos (grupos positivos e negativos na mesma cadeia). Esses

grupos iônicos presentes aumentam a solubilidade dos CPEs em água e em outros solventes polares [25].

Devido as suas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e iônicas, polímeros conjugados podem constituir a camada ativa de diodos emissores de luz (LEDs), podem ser usados em sensores químicos e biológicos e diversos tipos de dispositivos eletrônicos, como transistores, optoacopladores, fotodiodos, tríodos, reguladores de voltagem, em impressoras jato de tinta de alta resolução e lasers. Além disto, os polímeros conjugados conservam as propriedades dos plásticos convencionais como flexibilidade e processamento na forma de filmes finos [23,25]. A Figura 1 mostra a estrutura de alguns dos principais polímeros conjugados existentes.

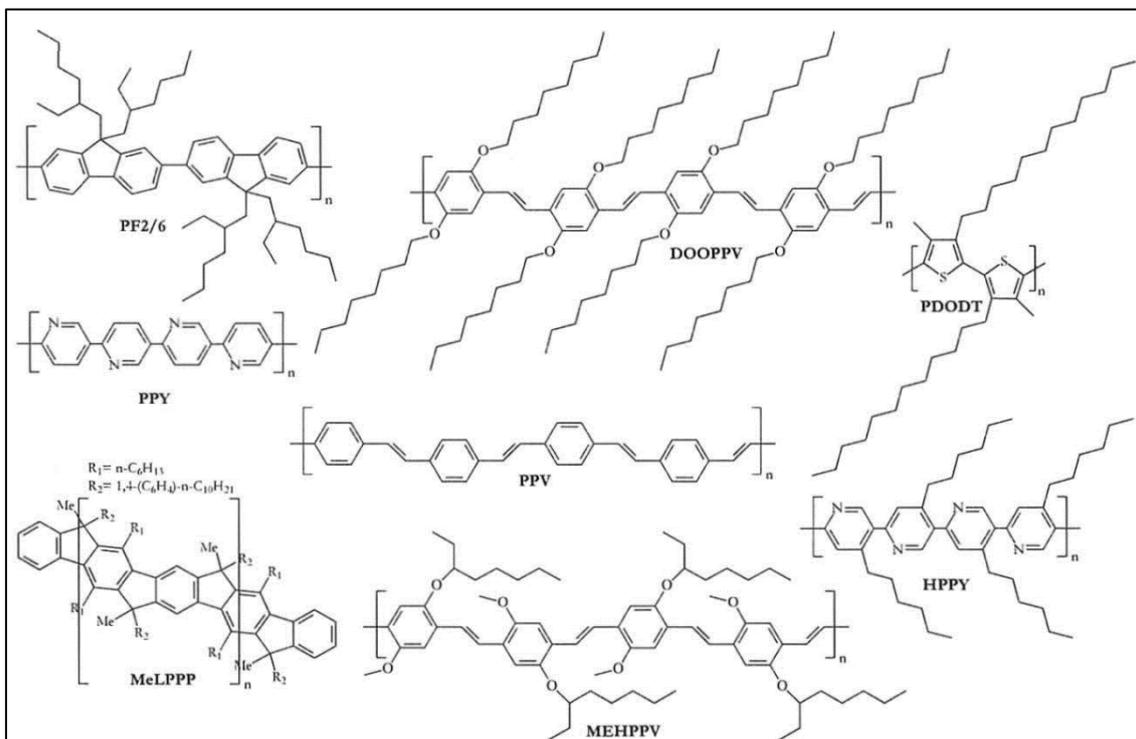


Figura 1: Estrutura de alguns dos principais polímeros conjugados existentes. [poli(p-fenileno vinileno)s (PPV, MEHPPV e DOOPPV), polifluorenos (PF2/6 e MeLPPP), politiofenos (PPDOT), polipiridinas (PPYe HPPY)]. Adaptado de MELO, J. S. S., *et al.* [24].

Os polímeros condutores podem ser classificados como polímeros condutores intrínsecos (PCIn) e polímeros condutores extrínsecos (PCEX). Nos PCIn a condução de eletricidade ocorre devido a sobreposição dos orbitais p_z ao longo da cadeia polimérica. Já os PCEX possuem partículas condutoras adicionadas de 5 a 30% em massa. Estas partículas são conhecidas como dopantes e a dopagem pode ser do tipo p, quando um

elétron é transferido do polímero para o dopante (oxidação) ou do tipo n, quando a migração do elétron acontece no sentido inverso (redução) [15]. Na dopagem tipo p ocorre a perda de elétrons de pares eletrônicos não compartilhados, uma vez que, estes são mais fáceis de serem removidos do que os elétrons π da cadeia polimérica [26-27]. Os processos de dopagem modificam o caráter da hibridização do polímero e pode gerar um aumento na coplanaridade da molécula, aumentando a deslocalização dos elétrons e consequente condutividade do polímero [28].

As propriedades eletroluminescentes de polímeros conjugados foram observadas no início dos anos 70 pelos cientistas Shirakawa, Heeger e MacDiarmid com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno [25]. No ano 2000 estes cientistas receberam o prêmio Nobel de Química. Esta descoberta só foi possível porque um estudante de Shirakawa utilizou uma quantidade de catalisadores 1000 vezes superior ao planejado enquanto preparava filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. Foi obtido um polímero com um aspecto metálico de folha de alumínio, mas que não conduzia eletricidade de forma tão eficiente quanto um metal. A partir da análise dos resultados, o pesquisador Shirakawa descobriu que a variação das condições de reação levava a obtenção de filmes de poliacetileno com cor de cobre e prata. Shirakawa estabeleceu uma parceria com o cientista MacDiarmid, pesquisador na Universidade da Pensilvânia. Ao tratarem o filme de poliacetileno com iodo molecular, num processo conhecido como dopagem, o filme passou da sua cor prateada inicial para prata escura, o que resultou na mudança de outras propriedades do polímero. A medida da condutividade elétrica do filme dopado foi realizada por Alan Heeger, que descobriu que a adição de I_2 promovia um aumento de 10^7 vezes na condutividade. Os três cientistas publicaram o seu trabalho em 1977 [24,29]. Os poliacetilenos não são polímeros fluorescentes, mas essas descobertas proporcionaram um grande avanço no desenvolvimento de polímeros com aplicações no campo da eletrônica [25]. A explicação teórica para a condução de eletricidade por polímeros só veio mais tarde, pois necessitava da descoberta do elétron e da elucidação do seu envolvimento numa ligação química, sendo necessário também o desenvolvimento dos conceitos básicos atuais de orbitais moleculares [24].

Nos últimos anos ocorreu um crescimento significativo nas pesquisas relacionadas às estruturas poliméricas conjugadas, o que conduziu ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores. A partir da utilização de modificações

químicas apropriadas, os PCs podem chegar a exibir condutividades comparáveis à do cobre, chegando a (10^6 S cm^{-1}) [29].

As propriedades ópticas dos PCs são o resultado das modificações nos seus estados eletrônicos. Assim, ao modular o estado eletrônico do polímero, pode-se obter materiais com aplicações específicas que estão relacionadas com suas propriedades eletrônicas/ópticas, sendo ponto de partida para construção de alguns dispositivos [30]. Dentre os polímeros mais estudados de polímeros conjugados, pode-se citar o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno. Os politiofenos são largamente estudados, apesar de possuírem algumas restrições em relação à solubilidade em alguns solventes e baixa processabilidade. A introdução de substituintes na cadeia polimérica, torna possível a obtenção de novas propriedades físicas e químicas desejadas. Na literatura existem diversos trabalhos relacionados à derivados do politiofeno [29].

A condutividade dos politiofenos depende diretamente da regiorregularidade da cadeia polimérica (Figura 2) e do método utilizado no processamento. O grau de ordenação das estruturas pode ser inferido pelas propriedades ópticas (espectros de absorção e emissão) e são dependentes da técnica utilizada na produção de filmes [31].

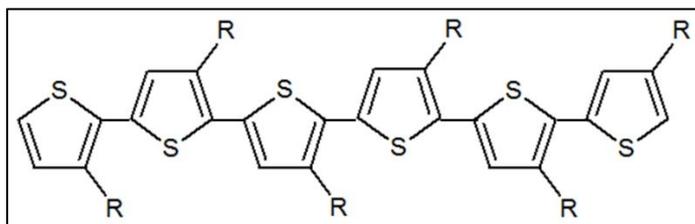


Figura 2: Estrutura de uma cadeia regiorregular de politiofeno.

Um dos politiofenos mais pesquisado e utilizado é o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), cuja estrutura química está representada na Figura 3. Sua estrutura regiorregular e suas propriedades de absorção de luz em uma ampla faixa do espectro solar, permitem o uso deste polímero em camadas fotossensíveis de células solares. Este polímero apresenta valores de banda de energia proibida próximos de 2 eV. É solúvel em alguns solventes orgânicos como o clorofórmio (CHCl_3), clorobenzenos e tolueno (C_7H_8) [32]. A solubilidade torna viável a utilização do poli(3-hexiltiofeno) em campos

de pesquisa de eletrônica orgânica. As características do material sintetizado, como massa molecular, pureza, índice de polidispersividade e regiorregularidade, influenciam o desempenho deste em dispositivos eletrônicos [33-35].

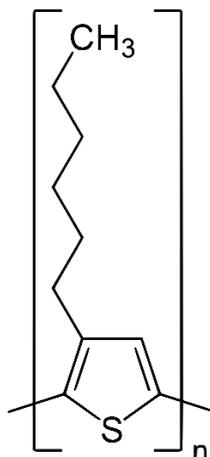


Figura 3: Estrutura do poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

O poli(3-hexiltiofeno) é utilizado em diversas aplicações, como na formação de híbridos com MWCNT (*multi-walled carbon nanotube*) a partir de ligações covalentes, como relatado por Alves e colaboradores [36], que investigaram diferenças estruturais entre o P3HT, os híbridos com ligações covalentes entre P3HT e MWCNT e os híbridos sem ligações covalentes entre os componentes. Os autores relataram que os híbridos com ligações covalentes entre P3HT e MWCNT apresentam um aumento considerável na condutividade elétrica. Patrício e colaboradores [37] relataram a utilização do P3HT para a formação de blendas com o poliuretano em diferentes concentrações e investigaram propriedades térmicas, morfológicas e ópticas. Os filmes mostraram alta elasticidade, devido à presença de poliuretano, e mantiveram as propriedades ópticas e elétricas do P3HT, o que os tornaram interessante para aplicações em dispositivos eletro-ópticos.

2.2 Nanopartículas de TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor, que pode ser encontrado nas variedades polimórficas anatásio, rutilo e bruquita (Figura 4). As formas anatásio e rutilo são as mais utilizadas e que possuem maiores aplicações comerciais, são utilizadas principalmente como pigmento branco para aplicação em tintas, fibras sintéticas, vidro, cerâmica, plásticos, papéis, esmaltes, etc [38-39]. Nanopartículas de

TiO₂ apresentam alta estabilidade química e propriedades fotocatalíticas e anticorrosivas que permitem aplicações tecnológicas diversas.

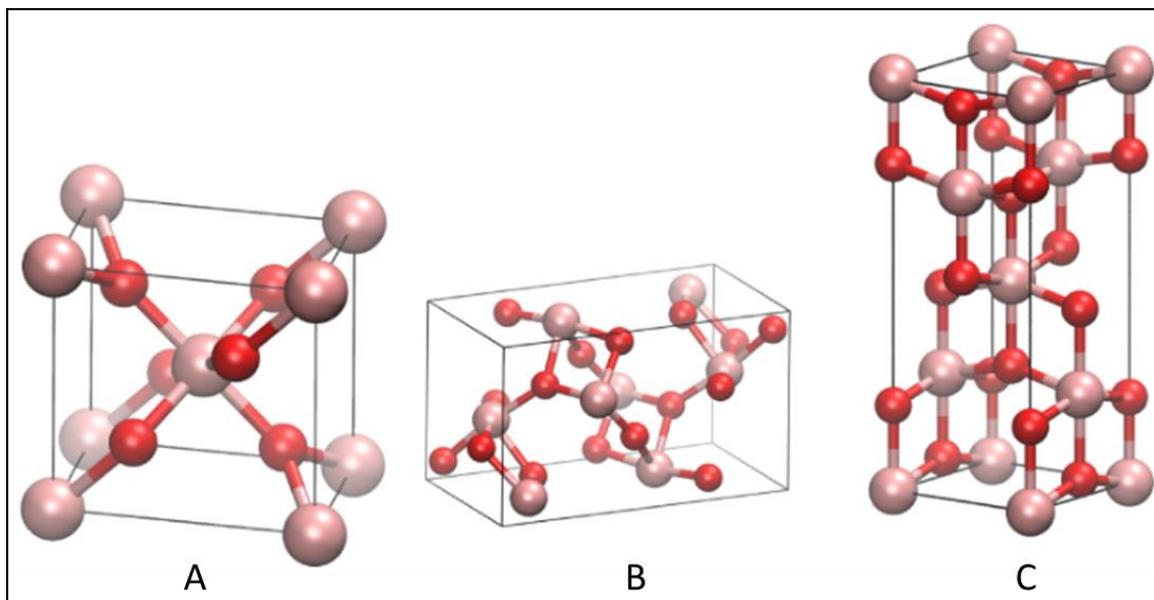


Figura 4: Células unitárias para as variedades polimórficas do TiO₂: a) rutilo, b) broquita e c) anatásio. Adaptado de MOELLMANN, J., *et. al.* [40].

A síntese das nanopartículas ou nanoestruturas de TiO₂ pode ser realizada de modo a se obter esferas, bastões, nanotubos ou fios. Sua síntese pode ocorrer a partir de diferentes métodos, dentre os quais destaca-se a eletrodeposição, a oxidação direta, o processo hidrotermal e o método sol-gel [41].

Além da aplicação em tintas, o TiO₂ é também utilizado como aditivo na indústria de alimentos, em produtos farmacêuticos, cosméticos, em protetores solares com objetivo de absorver radiação UV e em dispositivos eletrônicos para geração de energia. As nanopartículas de TiO₂ são consideradas não tóxicas e apresentam também outras características interessantes para sua aplicação, comportamento dielétrico, propriedades óticas, propriedades de permeação e separação, propriedades térmicas, etc. Como as aplicações são vastas aumenta-se a cada dia o interesse em pesquisas relacionadas a este nanomaterial [38,42-43].

As aplicações tecnológicas deste óxido advêm de suas propriedades elétricas, óticas e estruturais que possuem potencial para serem modificadas. Com a redução do tamanho da nanopartícula, o valor de *band gap* aumenta, deslocando o espectro de absorção para valores menores de comprimento de onda. Isso demonstra que a energia

de gap é modulável. Além disso, ele apresenta uma boa estabilidade sobre temperaturas e umidade variadas, e também em diferentes valores de pH [44].

Por ser capaz de absorver luz ultravioleta, o TiO_2 é por vezes aplicado na degradação de compostos orgânicos. Esta aplicação é bastante útil na descontaminação ambiental, como por exemplo, no tratamento de água e na purificação do ar. Para isso são geradas espécies reativas de oxigênio durante o processo fotocatalítico, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), superperóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$), e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [45].

O radical com maior potencial de oxidação é o radical hidroxila (2,80 V), podendo levar a completa mineralização de espécies orgânicas em água a partir dos processos de fotocatalise. O dióxido de titânio pode ser utilizado na forma suspensa ou suportado. Em ambos os casos a incidência de radiação UV (220-400 nm) com uma intensidade superior ao *band-gap* leva a promoção do elétron presente na banda de valência para a banda de condução e são gerados pares elétron/buraco ($e^-_{\text{BC}} / h^+_{\text{BV}}$). Esta transferência de elétrons leva a reações de oxidação, pelos buracos gerados, de compostos orgânicos e/ou água adsorvidos na superfície do catalisador. Esse mecanismo é capaz de produzir radicais orgânicos e radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos. Os processos de redução acontecem na banda de condução e a partir de O_2 , as espécies $\cdot\text{O}_2^-$ e H_2O_2 são geradas [38].

2.3 Nanocompósitos de P3HT-TiO₂

Nos últimos anos houve um avanço significativo no desenvolvimento de produtos e processos a partir da utilização de partículas numa escala nanométrica (1 a 100 nm). Existe um consenso na comunidade científica de que esta tecnologia tem potencial para mudar de forma profunda o mundo em que vivemos e que o desenvolvimento da nanotecnologia está diretamente relacionado ao desenvolvimento econômico de um país [42, 46-47]. Em todos os países industrializados a nanotecnologia é um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação [46,48].

O ponto mais interessante em relação à nanotecnologia é a possibilidade de mudança nas propriedades físico-químicas para nanomateriais em relação aos materiais em escalas maiores. Alguns exemplos são mudanças na reatividade, condutividade elétrica, propriedades ópticas, magnéticas, comportamento térmico, resistência do

material, solubilidade e atividade catalítica [46,49]. Existem nanomateriais que apresentam propriedades únicas, como é o caso dos nanotubos de carbono, fios e pontos quânticos, filmes finos, emissores de laser, etc [50].

Os estudos relacionados à nanotecnologia envolvem a funcionalização de materiais, como por exemplo, a incorporação de nanopartículas em estruturas de diversos materiais que pode gerar modificações em suas propriedades. Os nanocompósitos podem ser obtidos a partir de diferentes métodos e na literatura são relatados trabalhos de nanocompósitos de poliacetileno, polipirrol, politiofeno, PANI e derivados [46,51-52]. Nos nanocompósitos, pelo menos uma dimensão de um dos componentes do material possui escala nanométrica. Em alguns tipos de nanocompósitos poliméricos, nanopartículas inorgânicas são adicionadas nas matrizes poliméricas gerando modificações em suas propriedades. Um exemplo é a introdução de diferentes nanopartículas de carbono para fabricação de pneus e em tintas destinadas à pintura de automóveis [46,53-54]. Dependendo dos materiais de partida utilizados e do tipo de síntese empregada, os nanocompósitos podem ser amorfos, cristalinos ou semicristalinos [55-56]. De maneira geral, os nanocompósitos podem ser constituídos de dois ou mais componentes diferentes, podendo ser do tipo: inorgânico-inorgânico, inorgânico-orgânico ou orgânico-orgânico [51-53].

Nos últimos anos, diferentes nanopartículas de ouro, prata, ferro, óxido de zinco (ZnO), óxido de cobre (CuO), nanotubos de carbono e dióxido de titânio foram produzidas e incorporadas a matrizes poliméricas para o desenvolvimento de nanocompósitos. Uma das características que tornam as nanopartículas atrativas para este fim é a alta área superficial decorrente das pequenas dimensões que estas apresentam, diferenciando seu potencial de reatividade do material numa escala maior, o que pode proporcionar diferenças em propriedades físicas e químicas [56-58].

A aplicação de nanocompósitos poliméricos na fabricação de dispositivos de conversão de energia solar em energia elétrica tem sido foco de várias pesquisas nos últimos anos [5,8,12,35,59]. Além das promessas de obtenção de dispositivos mais econômicos baseados em nanocompósitos, as pesquisas relacionadas aos materiais híbridos são impulsionadas pela ambição de fabricação de dispositivos mais eficientes, a partir da melhora na separação de cargas e na coleta de luz [59-60]. Em nanocompósitos poliméricos contendo polímeros condutores, o polímero atua como

doador de elétrons e as nanopartículas podem atuar como receptores e transportadores de elétrons [60-61]. Dentre os PCs, o P3HT possui alta mobilidade de buracos e é um bom doador de elétrons [61]. A combinação destes materiais pode melhorar o transporte de cargas, aumentando a condutividade. Como dito anteriormente, um dos aspectos mais interessante para obtenção de nanocompósitos é a chance de se obter novas propriedades, diferentes dos materiais isolados [62].

A síntese de nanocompósitos de poli(3-hexiltiofeno) e TiO_2 pode ocorrer utilizando diferentes metodologias. Boon e colaboradores [63] relataram a síntese de híbridos de TiO_2 e P3HT a partir da polimerização *in situ* utilizando ácido iodobenzóico para modificação das nanopartículas de TiO_2 . Neste estudo, o objetivo era principalmente promover uma ancoragem mais eficiente do polímero na superfície das nanopartículas. Além da síntese, também foi avaliada a aplicação destes híbridos em dispositivos fotovoltaicos e resultados promissores foram obtidos. Vários estudos estão baseados na modificação da superfície de nanopartículas de TiO_2 .

Hunag e colaboradores [64], utilizaram o ácido 2-tiofenocarboxílico para modificação da superfície de TiO_2 , de modo a melhorar a interação desta com o polímero, favorecendo a polimerização *in situ* e promovendo uma melhora na transferência de carga e na estabilidade química de nanocompósitos de P3HT e TiO_2 . Os autores verificaram uma diminuição na barreira de energia para a transferência de carga entre as NPs de TiO_2 e o P3HT.

Como alternativa para controle da dinâmica de transferência de cargas interfaciais em estruturas do tipo TiO_2 / P3HT, Loheeswaran e colaboradores [65], relataram a utilização de moléculas com dipolos permanentes para melhorar a interação entre as nanopartículas e o polímero e aumentar a geração de fotocorrentes, suprimindo a recombinação de portadoras de carga. O efeito das propriedades da interface nas propriedades eletrônicas, também está presente nos trabalhos de Prashanthan e colaboradores [66], que realizaram a modificação da interface a partir da sensibilização da superfície do dióxido de titânio com uma monocamada de corantes a base de rutênio e concluíram que ocorre uma melhora na mobilidade dos buracos nos nanocompósitos em relação ao sistema TiO_2 -P3HT não modificado. Moléculas sensibilizadoras também podem auxiliar no transporte de buracos, facilitando a injeção de elétrons no TiO_2 e reduzindo a extensão da recombinação de pares elétron-buraco.

A ancoragem do P3HT na superfície das NPs de TiO_2 por ligação covalente foi estudada por Zhang e colaboradores. Diversos grupos químicos de ancoragem têm sido utilizados, sendo que os mais populares incluem o carboxilato, fosfonato, silano e assim por diante, enquanto o grupo ácido cianoacrílico tem sido amplamente utilizado e mostrado ligar-se eficientemente ao TiO_2 [67]. A funcionalização pode ocorrer na cadeia lateral ou no grupo final da cadeia polimérica, sendo que esta última é preferida para evitar torções e perda de conjugação. A estratégia utilizada por Zhang e colaboradores foi a preparação dos nanocompósitos de P3HT- TiO_2 utilizando grupos ácido cianoacrílico ligado no grupo final do P3HT regiorregular, que posteriormente foi ligado à superfície de TiO_2 e verificaram um aumento na interação interfacial melhorando a atividade fotocatalítica [67]. Outros trabalhos também relataram a síntese de híbridos a partir do P3HT regiorregular e TiO_2 mesoporoso utilizando o ácido cianoacrílico para funcionalização do grupo final de P3HT e avaliaram a aplicação para fabricação de células solares sensibilizadas por corantes usando o P3HT funcionalizado [68].

O comportamento óptico do P3HT e a influência de nanopartículas de TiO_2 neste comportamento, foram investigados por Jiang e colaboradores [69] a partir da utilização de espectroscopia de absorção UV-Vis e luminescência. Os híbridos foram preparados por adição das nanopartículas a soluções de P3HT e os resultados permitiram estabelecer o processo de transferência de carga entre polímeros conjugados e semicondutores inorgânicos em compostos híbridos [69]. O poli(3-hexiltiofeno) tem sido relatado como um sensibilizador eficiente para o dióxido de titânio, pois além da absorção na região visível, possui uma maior mobilidade de transportadores de carga. Zhang e colaboradores [70], prepararam compósitos de P3HT e TiO_2 e avaliaram a estabilidade destes frente a utilização como fotocatalisadores. Além de apresentarem capacidade de adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno sob luz visível, os compósitos mostraram estabilidade física e química mesmo após 10 horas de utilização na fotodegradação daquele corante.

Neste trabalho, foram realizadas sínteses de nanocompósitos poliméricos de poli(3-hexiltiofeno) e nanopartículas de TiO_2 com potencial de aplicação em dispositivos de conversão de energia. Para estudar a influência da quantidade de nanopartículas nos materiais híbridos, foram sintetizados materiais com diferentes

concentrações de TiO_2 e os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas instrumentais.

3. OBJETIVOS

Este trabalho propõe a preparação e o estudo de propriedades térmicas, ópticas e eletroquímicas de nanocompósitos formados por poli(3-hexiltiofeno) e nanopartículas de TiO_2 . São objetivos específicos deste trabalho:

- Síntese e caracterização textural, morfológica e estrutural do poli(3-hexiltiofeno) e TiO_2 nanoparticulado;
- Preparação e caracterização espectroscópica, estrutural, eletroquímica e morfológica de materiais nanocompósitos de P3HT/ TiO_2 com variabilidade da porcentagem mássica de TiO_2 de 1,0 a 5,0%.
- Estudos fotofísicos, fotocatalíticos e eletroquímicos dos materiais a fim de se avaliar o rendimento quântico de fluorescência e a capacidade de fotodegradação do corante azul de metileno.

4. SEÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das nanopartículas de TiO₂

As nanopartículas de TiO₂ na fase cristalina anatásio foram sintetizadas a partir da precipitação do tetracloreto de titânio (TiCl₄). Para esta reação, 50 mL de água destilada foram adicionados a um balão de reação mantido em banho de gelo, onde acrescentou-se 2 mL de TiCl₄ vagarosamente e sob agitação. O pH foi ajustado até o valor 8 utilizando-se hidróxido de amônio. Após 30 minutos de agitação, o precipitado foi colocado no reator micro-ondas Microwave Digeston System START D da Milestone e a temperatura foi mantida a 80 °C durante 4 minutos. Em seguida, o material nanoparticulado obtido foi lavado e centrifugado até alcançar a neutralidade. A amostra foi seca em estufa a 85 °C. O TiO₂ foi calcinado a 400 °C durante 2 horas, a taxa de aquecimento e resfriamento utilizada foi de 5 °C min⁻¹, para obtenção da fase cristalina anatásio. Li e Zeng [71] relataram a obtenção de nanopartículas de TiO₂, na fase cristalina anatásio, a partir da precipitação do tetracloreto de titânio utilizando hidróxido de amônio e calcinação a 400 °C, porém neste estudo a hidrólise do TiCl₄ é realizada em uma solução de ácido sulfúrico diluído.

4.2 Síntese do Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT)

A síntese do P3HT foi realizada utilizando-se a polimerização do monômero 3-hexiltiofeno (3-HT) assistida pelo oxidante cloreto férrico (FeCl₃) em meio anidro e atmosfera inerte [36,72,73]. Preparou-se 15 mL de soluções contendo 0,1 mol L⁻¹ de 3-HT e 0,4 mol L⁻¹ de FeCl₃ em clorofórmio. FeCl₃ anidro foi adicionado a um balão tritubulado acoplado a um condensador de refluxo contendo barra magnética e um funil de adição com equalizador, ao funil de adição acrescentou-se o monômero diluído em clorofórmio previamente seco. O conteúdo do funil foi adicionado lentamente ao sistema reacional. O sistema permaneceu sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Após o período reacional, o polímero foi precipitado na presença de metanol e em seguida foi realizada a filtração à vácuo. O polímero foi purificado durante 48 horas em extrator Soxhlet utilizando metanol.

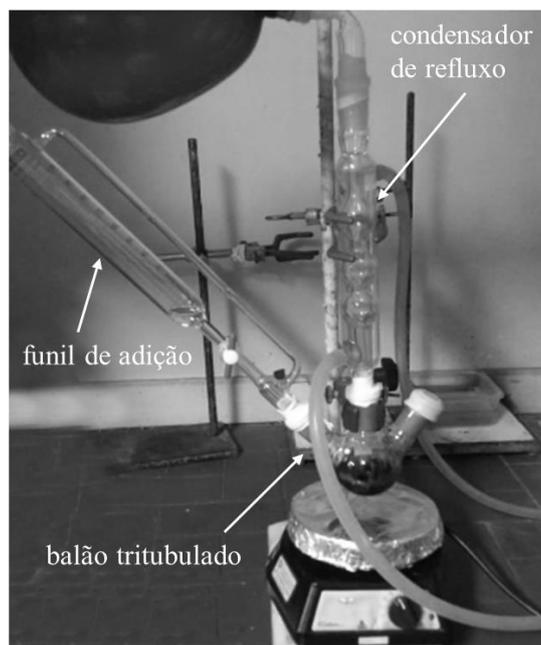


Figura 5: Aparato de síntese para o poli (3-hexiltiofeno). Fonte: próprio autor

4.3 Preparação dos nanocompósitos P3HT-TiO₂

Foram sintetizados nanocompósitos contendo 1,0%, 2,0% e 5,0% m/m de TiO₂. A dispersão do TiO₂ em clorofórmio durante 30 minutos foi realizada utilizando banho de ultrassom. O TiO₂ disperso em 15 mL de clorofórmio foi vertido em um balão tritubulado contendo barra magnética. Em seguida, adicionou-se ao balão uma solução de FeCl₃ 0,4 mol L⁻¹ em clorofórmio. Para a polimerização *in situ* foi utilizado um condensador de refluxo e o 3-hexiltiofeno foi vertido lentamente a partir de um funil de adição com equalizador. O sistema ficou 24 horas sob agitação em atmosfera inerte e temperatura ambiente [62,64]. A precipitação e purificação dos nanocompósitos foram realizadas de maneira semelhante à metodologia descrita para o P3HT, na seção 4.2. Os nanocompósitos obtidos foram intitulados como P3HT-TiO₂ 1,0%; P3HT-TiO₂ 2,0% e P3HT-TiO₂ 5,0%.

4.4 Caracterizações

4.4.1 Difração de raios X

A fase cristalina e os padrões de difração de raios X (DRX) foram registrados utilizando-se o equipamento XRD-7000 da Shimadzu. Os materiais foram analisados na forma de pó com velocidade de varredura de 2 ° min⁻¹ utilizando tubo de cobre como

fonte de radiação e na faixa de análise de 0 até 80° (2θ). O tamanho do cristalito para as nanopartículas de TiO₂ foi calculado usando a equação de Scherrer (1), que relaciona o tamanho do cristalito com o alargamento das linhas de difração [74].

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{\beta}} \quad (1)$$

Na equação (1), L corresponde ao tamanho do cristalito, k é a constante de forma (nesse caso foi utilizado o valor de 0,94, considerando nanopartículas esféricas), λ é o comprimento de onda dos raios X (CuKα 1,54053 Å), β é o alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima e θ_β é o ângulo de difração.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

Obtivemos imagens de microscopia eletrônica de transmissão com o uso do equipamento Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV. A amostra de P3HT-TiO₂ 5,0% foi dissolvida em THF e o material foi gotejado em uma grade de cobre com poros de 200 mesh. As amostras de P3HT, P3HT-TiO₂ 1,0% e P3HT-TiO₂ 2,0% foram dissolvidas em clorofórmio e gotejadas sobre grades de carbono de 300 mesh. O TiO₂ foi disperso em isopropanol e também foi utilizada grade de carbono de 300 mesh.

4.4.3 Adsorção Gasosa

Para estudo das características texturais das nanopartículas de TiO₂, foi utilizada a técnica de adsorção gasosa, a qual consiste na adsorção de um gás na superfície de um sólido, geralmente poroso. As isotermas de adsorção resultantes são plotadas como: quantidade adsorvida *versus* pressão relativa de equilíbrio (P/P₀) [75].

Neste trabalho foi utilizado como adsorbato o gás N₂. Através desta técnica é possível obter medidas da área superficial específica, distribuição de tamanho e volume dos poros e tamanho de partículas. O equipamento utilizado foi o Autosorb – Quantachrome NOVA 1200, pertencente ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) do Departamento de Química – UFMG. A degaseificação inicial foi feita por meio de aquecimento e em seguida a amostra foi resfriada em nitrogênio líquido e a medida de adsorção e dessorção em função da pressão relativa (P/P₀) foi realizada. Para determinação da área superficial específica, foi utilizado o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e para cálculo da distribuição e volume de poros foi usado o método BJH (Barrett- Joyner-Halenda). O diâmetro médio esférico das partículas foi calculado a

partir das equações 2, 3 e 4, onde a área superficial específica (S) é dada pela área total do material (S_T) dividida pela massa (m).

$$S = \frac{S_T}{m} = \frac{S_T}{V\rho} \quad (2)$$

Considerando as nanopartículas esféricas, temos: $S_T = 4\pi r^2$ e $V = 4/3\pi r^3$

Logo:

$$S = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3 \rho} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (3)$$

Assim, o diâmetro médio das partículas (d) é dado por:

$$d = \frac{6}{\rho S} \quad (4)$$

Onde d é o diâmetro da partícula, ρ é a densidade (g cm^{-3}) e S é a área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) medida na adsorção gasosa. Quando as partículas são consideradas esféricas ou cúbicas, utiliza-se o número 6 como fator de forma.

4.4.4 Atividade Fotocatalítica

As nanopartículas de TiO_2 sintetizadas foram testadas em relação a habilidade de fotodegradar o corante industrial azul de metileno, quando incididas com radiação ultravioleta. Inicialmente, foi realizado um teste de adsorção para verificar qual o tempo necessário para que o sistema alcance o equilíbrio de adsorção do corante na superfície das nanopartículas. Para este, foi feita uma solução de azul de metileno de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e foram adicionadas 20 mg de TiO_2 . O sistema foi mantido numa câmara escura por 24 horas e foram retiradas alíquotas de 5 mL nos tempos: 40 min, 80 min, 120 min, 160 min, 220 min, 280 min, 340 min, 400 min e 24 hs. As alíquotas foram centrifugadas e foram obtidos espectros de absorção UV-Vis do azul de metileno.

Para o teste fotocatalítico, foi feita uma solução 10^{-5} de azul de metileno, a solução foi mantida no escuro por 400 min e foi retirada a primeira alíquota (descrita neste trabalho como alíquota de tempo 0 min). Em seguida a lâmpada UV, presente na câmara, foi ligada e foram retiradas alíquotas nos tempos: 30 min, 60 min, 120 min, 180 min (Figura 6). Todas as alíquotas foram centrifugadas e foram obtidos espectros de absorção UV-Vis para observação da degradação do corante.

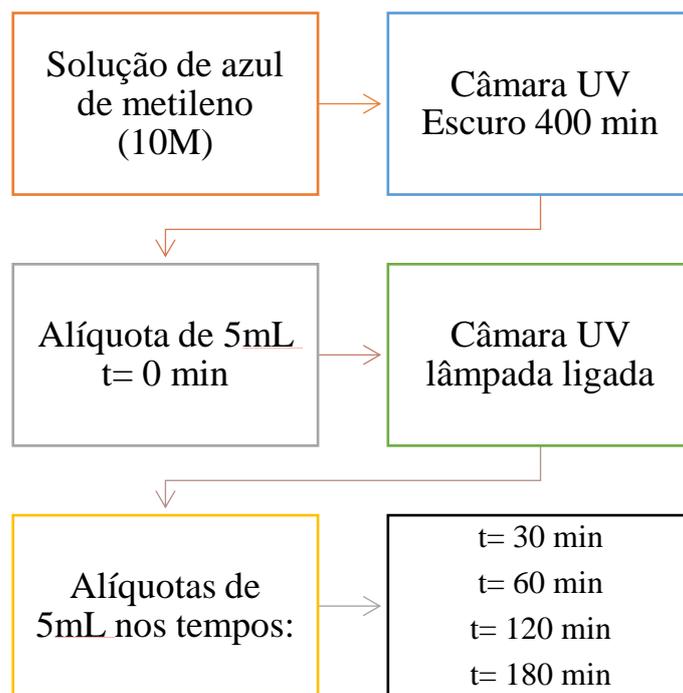


Figura 6: Esquema do processo utilizado para avaliação da fotodegradação do azul de metileno pelas nanopartículas de TiO_2 .

4.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Utilizando-se o espectrômetro de RMN Bruker AVANCE DRX 400 (400MHz), foram feitos RMN ^1H e ^{13}C do P3HT e dos nanocompósitos. Além de auxiliar na caracterização das amostras e identificação das ligações, esta técnica foi utilizada com o objetivo de estudar a regiorregularidade das cadeias poliméricas. Preparou-se soluções a partir da dissolução de 15 mg de cada material em 600 μL de CDCl_3 . Foi utilizada agitação magnética durante 3 horas para a dissolução das amostras e posteriormente foi realizada filtração em algodão.

4.4.6 Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR-ATR)

Para verificar os grupos funcionais presentes nas amostras e a obtenção dos materiais desejados, foram feitas análises por FTIR utilizando-se o equipamento Perkin Elmer FTIR RX I e foi utilizado o modo reflectância total atenuada (ATR-diamante). Como o acessório de ATR dispensa o preparo de amostras, as análises foram feitas com o material em pó.

4.4.7 Análise térmica (TG/DTG)

As amostras foram submetidas a uma programação controlada de temperatura para verificação da variação da massa das amostras em função da temperatura. Utilizou-se o equipamento TGA5000 da TA Instruments pertencente ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química – UFMG. A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético. Os materiais foram aquecidos até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para análise térmica dos materiais utilizamos também a calorimetria exploratória diferencial (DSC) com o uso do equipamento DSC Q2000 da TA Instruments, que também pertence ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química – UFMG. Nesta técnica, a temperatura da amostra e de uma referência são mantidas iguais a partir do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. A partir das curvas obtidas por calorimetria diferencial de varredura pode ser realizado o cálculo da variação de entalpia dos processos envolvidos no aquecimento e resfriamento da amostra, como fusão e cristalização. Além disso, é possível determinar a capacidade calorífica do material e se ele sofre transição vítrea na faixa de temperatura estudada. As determinações são feitas a partir da análise de curvas de fluxo de calor (miliwatts, mW) *versus* temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo (min) [76]. Para a caracterização das amostras utilizou-se os procedimentos descritos a seguir:

Aquecimento de 25 até $240\text{ }^{\circ}\text{C}$

Resfriamento de 240 até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Aquecimento de -80 até $240\text{ }^{\circ}\text{C}$

Todas as etapas foram realizadas a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.4.9 Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível e Fluorescência

A espectroscopia de absorção molecular UV-Vis está baseada na absorção de radiação eletromagnética na região de comprimento de onda de 200 a 780 nm . A absorção da radiação nesta faixa de comprimento de onda está restrita a um número limitado de grupos funcionais chamados cromóforos. É medida a transmitância (T) ou absorvância (A) de soluções contidas em células transparentes que contém um caminho

óptico (b) em cm. A relação entre a concentração c da substância que absorve radiação e a absorbância é dada pela lei de Beer, equação 5, a qual é uma lei limite no sentido de que é válida para concentrações baixas de analito [77,78].

$$A = \epsilon bc \quad (5)$$

onde ϵ representa a absortividade molar e c a concentração.

A fluorescência é um tipo de luminescência molecular, ou seja, envolve a excitação de moléculas por absorção de fótons na região UV/Vis e posterior emissão a partir do estado excitado da molécula. Na fluorescência a emissão se dá pela transição entre estados vibracionais de mesma multiplicidade de spin (simpleto-simpleto). Um outro tipo de luminescência é a fosforescência, a qual envolve a transição entre níveis de multiplicidade diferente (triplete-simpleto). A fluorescência possui um tempo de vida médio menor estando relacionada com as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, já que as transições $n \rightarrow \pi^*$ são transições proibidas que envolvem um tempo de vida médio maior [77,78].

Para análise da absorção na região do UV-Vis do espectro eletromagnético e fluorescência, as amostras foram preparadas mediante dissolução de 1 mg do material em 5 mL de tetrahidrofurano (THF), utilizando-se agitação magnética para a completa dissolução. Foram feitas diluições para obtenção de soluções com concentração de 8 mg L^{-1} e utilizou-se cubeta de quartzo ($b = 1 \text{ cm}$). Os equipamentos utilizados foram um espectrofotômetro UV-Vis Hitachi U-2010 e um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse.

4.4.10 Rendimento Quântico de Fluorescência

A partir de espectros de absorção UV-Vis e de emissão por fluorescência dos materiais, foram determinados rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f). A determinação do rendimento quântico de fluorescência faz-se por referência a outro composto cujo rendimento quântico é conhecido. Neste trabalho, utilizou-se como padrão a fluoresceína, a qual possui Φ_f de 0,79. Preparou-se 5 soluções de fluoresceína, em NaOH 0,1M, com as concentrações: $0,4 \text{ } \mu\text{M}$, $0,6 \text{ } \mu\text{M}$, $0,8 \text{ } \mu\text{M}$, $1,0 \text{ } \mu\text{M}$ e $1,2 \text{ } \mu\text{M}$. O $\lambda_{\text{máx}} = 434 \text{ nm}$ na absorção foi utilizado para excitação das soluções na obtenção do espectro de emissão por fluorescência.

O valor da integral da banda de emissão para cada solução e o valor de absorvância no $\lambda_{\text{máx}}$ foram utilizados para obtenção de um gráfico, no qual o coeficiente angular da reta obtida serve de base para o cálculo do ϕ_f , utilizando a equação 6 [79,80].

$$\Phi_A = \Phi_P \left(\frac{\text{Grad}_A}{\text{Grad}_P} \right) \left(\frac{n_A^2}{n_P^2} \right) \quad (6)$$

Na equação 6, Φ_A é o rendimento quântico da amostra em estudo, Φ_P é o rendimento quântico do padrão, n_A é o índice de refração do solvente utilizado para a amostra e n_P é o índice de refração do solvente utilizado para o padrão. O gradiente de A (Grad_A) e o gradiente de P (Grad_P) são, respectivamente, os coeficientes angulares das retas obtidas nos gráficos de absorvância *versus* integral da banda de fluorescência para as amostras e para o padrão [79,80].

A regressão linear mostrada na Figura 7 foi utilizada para determinação dos gradientes mencionados, e como exemplo foi escolhida a amostra de P3HT-TiO₂ 2,0% para ilustrar o método de obtenção do rendimento quântico de fluorescência. Os valores de gradiente para os demais materiais e o padrão foram obtidos utilizando-se a mesma metodologia.

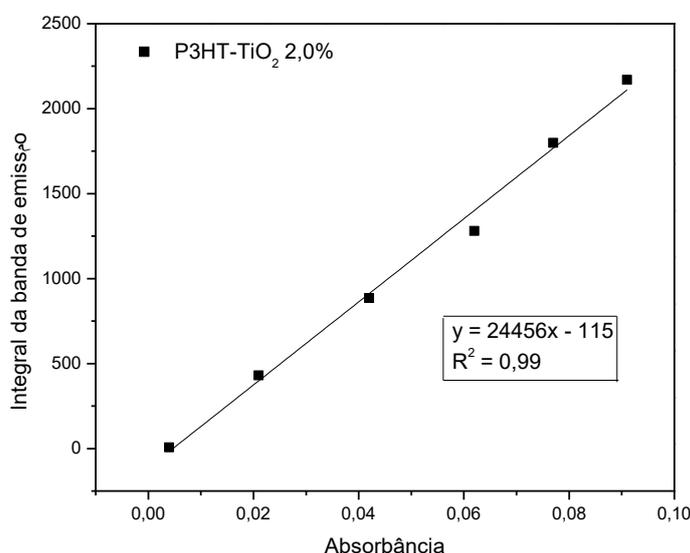


Figura 7: Gráfico da integral da banda de emissão versus a absorvância para o P3HT-TiO₂ 2,0%.

Para o cálculo do Grad._A, utilizou-se 5 soluções de cada amostra, com as concentrações de 0,3 mg L⁻¹, 0,6 mg L⁻¹, 0,9 mg L⁻¹, 1,2 mg L⁻¹, e 1,5 mg L⁻¹. O solvente utilizado foi o THF. A largura de fenda utilizada na fluorescência foi de 2,5 tanto para o padrão quanto para as amostras.

4.4.11 Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando-se a técnica de voltametria cíclica, a qual é baseada em fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo de trabalho e a camada adjacente da solução, em uma célula eletroquímica. Nesta técnica, ocorre a aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (ET) e um eletrodo de referência (ER) e é medida a corrente resultante entre o eletrodo de trabalho e um contra eletrodo (CE). Na voltametria cíclica, o potencial é varrido de maneira cíclica (Figura 3.a), de modo que processos de redução e oxidação possam ser observados, desde que o material em estudo tenha caráter reversível (Figura 8) [28].

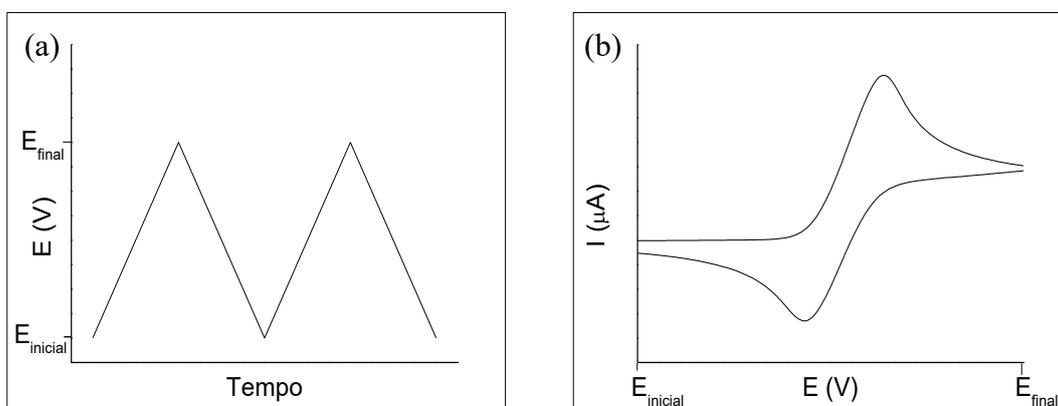


Figura 8: a) Aplicação do potencial de forma linear em voltametria cíclica. b) Voltamograma obtido para um sistema reversível.

Experimentos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula de um único compartimento contendo 3 eletrodos, um eletrodo de trabalho de platina ($a = 2,49 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), um eletrodo de Ag/Ag⁺ como pseudo eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina ($a = 5,25 \text{ cm}^2$). As análises foram feitas em potenciostato Palm Sens (LEQAJMPe/DQ-UFGM). Foram preparadas soluções com 5 mg de cada material em 1 mL de clorofórmio anidro. Utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de Bu₄NBF₄

(tetrabutylamônio tetrafluoroborato) em acetonitrila anidra $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, sob atmosfera de N_2 .

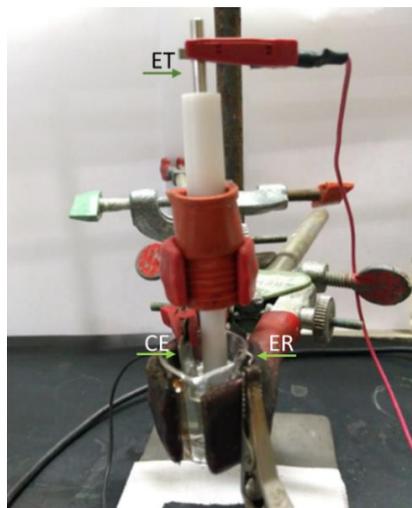


Figura 9: Esquema da célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizada no trabalho. Abreviaturas: ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo. Fonte: próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das Nanopartículas de TiO_2

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

A síntese assistida por micro-ondas e a posterior calcinação a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ conduziu à formação de nanopartículas na fase cristalina anatásio, como mostrado no difratograma apresentado na Figura 10 [81]. Sob as condições experimentais utilizadas não foram observados picos referentes às fases cristalinas bruquita e rutilo. Os picos que aparecem em 2θ ($\text{CuK}\alpha$) = $25,3^\circ$; $37,9^\circ$; $48,0^\circ$; $54,1^\circ$; $54,6^\circ$; $62,8^\circ$; $68,8^\circ$; $70,1^\circ$ e $75,2^\circ$ foram indexados comparando-se os dados experimentais com a ficha cristalográfica PDF N° 4-577 (anatásio).

Zeng e colaboradores [82] sintetizaram nanopartículas de TiO_2 partindo do mesmo precursor utilizado nesse trabalho (TiCl_4) e utilizando ácido sulfúrico. Nesse estudo, as amostras calcinadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ também se apresentaram como nanopartículas cristalinas na fase anatásio. Citando por exemplo o método de tratamento hidrotérmico para obtenção de TiO_2 amorfo, verifica-se a possibilidade de cristalização nas fases anatásio, bruquita e rutilo, dependendo da temperatura, tamanho de partícula e reagentes

utilizados. De modo geral, em temperaturas abaixo de 600 °C e partículas com tamanhos inferiores a 10 nm, a fase cristalina rutilo não é observada [83-84].

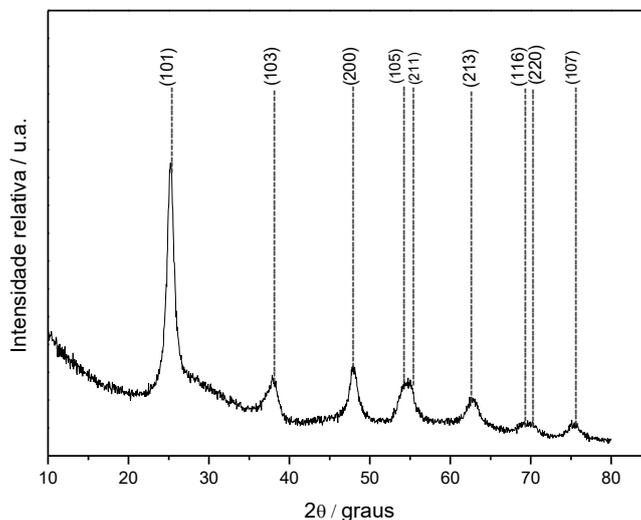


Figura 10: Difratograma de raios X da amostra nanoparticulada de TiO_2 na fase cristalina anatásio.

Um diâmetro médio do cristalito de 7 nm foi estimado a partir da largura à meia altura do pico de difração (200) e utilizando a equação de Scherrer (equação 1). Esse pico foi escolhido por apresentar a melhor linha de base para os cálculos. Além da largura, a definição dos picos de difração também está relacionada à cristalinidade do nanomaterial, bem como ao tamanho do cristalito. Quanto maior a largura do pico, menor será o tamanho calculado para o cristalito, como pode ser observado na equação (1) [85].

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 11) é possível observar a morfologia das nanopartículas de TiO_2 e uma distância entre os planos cristalográficos de 0,35 nm. Essa distância corresponde ao plano (101) indexado no difratograma de raios X para o TiO_2 na fase cristalina anatásio (PDF N° 4-577) (Figura 10). A partir das imagens MET foi construído um histograma de distribuição de tamanhos (Figura 12), no qual é possível observar que a maioria das nanopartículas apresentaram tamanho na faixa de 7 a 8 nm. Esse resultado corrobora o tamanho de cristalito obtido a partir da técnica de difração de raios X.

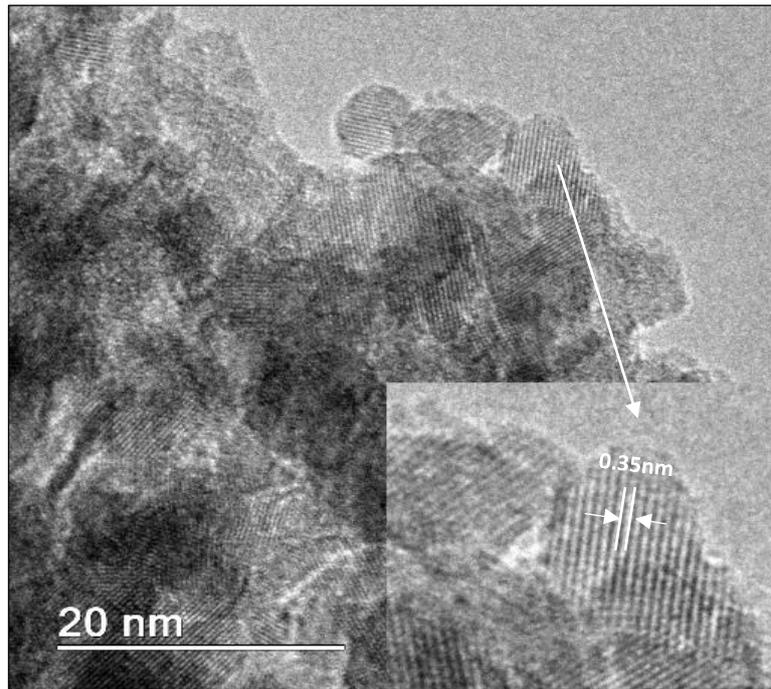


Figura 11: Imagem de HRTEM para a amostra de TiO₂.

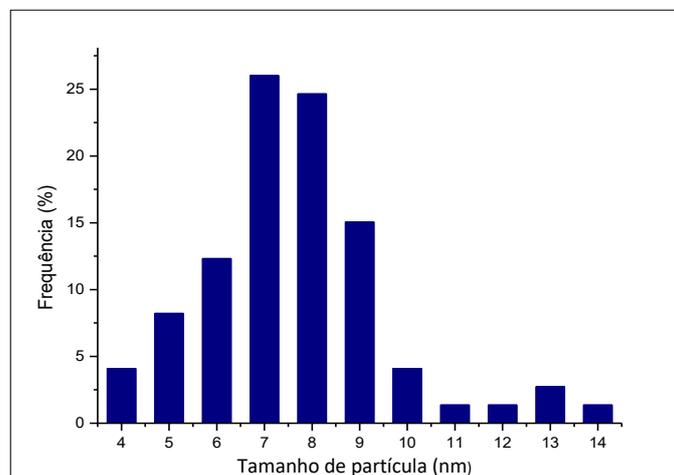


Figura 12: Histograma de distribuição de tamanho para as nanopartículas de TiO₂.

Na imagem de difração de elétrons (Figura 13) são mostrados os anéis de difração característicos da natureza policristalina das nanopartículas de TiO₂. A indexação dos anéis de difração foi realizada por comparação com a ficha JCPDS card. No: 21-1272 e está representada na Tabela 1. A imagem confirmou a presença da

estrutura cristalina do tipo anatásio para o TiO_2 , o que está em concordância com o padrão de difração de raios X obtido [82].

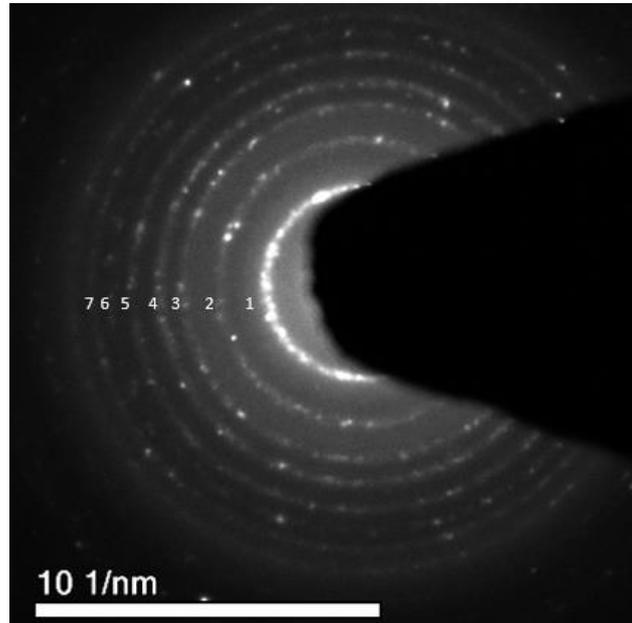


Figura 13: Padrão de difração de elétrons para a amostra de TiO_2 na fase anatásio.

Tabela 1: Anéis de difração indexados.

Número	d	h	k	l
1	3,520	1	0	1
2	2,431	1	0	3
3	1,892	2	0	0
4	1,699	1	0	5
5	1,480	2	0	4
6	1,364	1	1	6
7	1,279	1	0	7

5.1.3 Adsorção Gasosa

A Figura 14 mostra a isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio para a amostra de TiO₂ nanoparticulada termicamente tratada a 400 °C e também a distribuição de tamanho de poros para essa amostra.

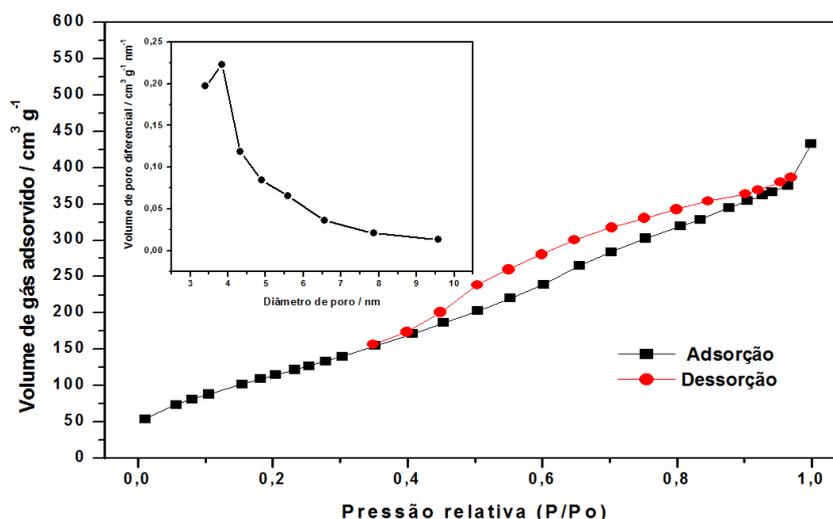


Figura 14: Isoterma de adsorção/dessorção para a amostra de TiO₂ nanoparticulada. Inserção mostrando a distribuição do tamanho de poros para essa amostra.

A isoterma pode ser classificada como sendo do tipo IV, que segundo a IUPAC é característica de materiais mesoporosos [86]. Além disso, observa-se a existência de um “loop” de histerese do tipo IV, que é característico de sólidos aglomerados ou agregados que podem originar estruturas tridimensionais contendo microporos e/ou mesoporos na forma de fendas [86]. A partir da imagem inserida na Figura 14, uma estreita faixa de distribuição de poros (3 a 8 nm) obtida pelo método BJH é observada. Surpreendentemente, as nanopartículas de TiO₂ apresentaram área superficial específica de $(457 \pm 32) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $(0,67 \pm 0,05) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, valores consideravelmente elevados para esse tipo de material. Viana e colaboradores [87] também sintetizaram nanopartículas de TiO₂ na fase cristalina anatásio por meio da decomposição térmica de tetraisopropóxido de titânio (IV). Os autores observaram valores de área superficial específica e volume de gás nitrogênio adsorvido consideravelmente inferiores aos valores observados nesse trabalho, o que limitou a aplicação daquele material como um fotocatalisador. Utilizando um valor de densidade teórica de $3,9 \text{ g cm}^{-3}$, determinou-se um diâmetro médio esférico de 4 nm para essa

amostra, um valor relativamente mais baixo comparativamente aos valores de tamanho de partícula obtidos por DRX e MET.

5.1.4 Atividade fotocatalítica

O estudo da adsorção do corante nas nanopartículas é um passo importante para a avaliação da fotodegradação efetiva de moléculas contaminantes. Desta forma, foi medida previamente a capacidade adsorptiva do corante industrial azul de metileno na superfície do TiO_2 . Na literatura são encontrados vários estudos relatando a fotodegradação desse corante, o qual é usado como uma das moléculas modelo na contaminação de água [88]. A eficiência na adsorção e o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foram investigados a partir dos espectros de absorção molecular UV-Vis e da curva de concentração de azul de metileno em função do tempo. Observou-se que em cerca de 400 min o sistema já havia alcançado o equilíbrio de adsorção, como pode ser observado na Figura 15.

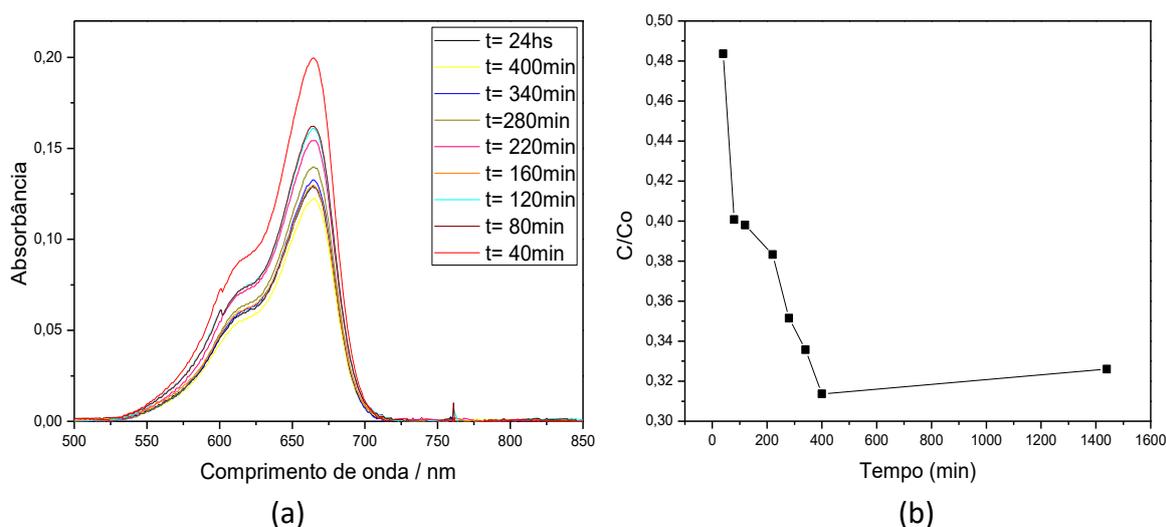


Figura 15: a) Espectros de absorção UV-Vis do azul de metileno em diferentes tempos e na presença de TiO_2 . b) Relação entre (C/C_0) e tempo de adsorção do azul de metileno na superfície do TiO_2 .

Após a adsorção completa do corante na superfície das nanopartículas, iniciou-se o teste de atividade fotocatalítica, que durou cerca de 180 minutos. Na Figura 16 pode ser observada a redução da absorbância do azul de metileno para a banda centrada em $\lambda = 664$ nm, bem como a diminuição da relação C/C_0 (concentração/concentração inicial) desse corante com o tempo [89]. Dessa forma, as nanopartículas apresentam eficiência de fotodegradação de 99% para o corante azul de metileno.

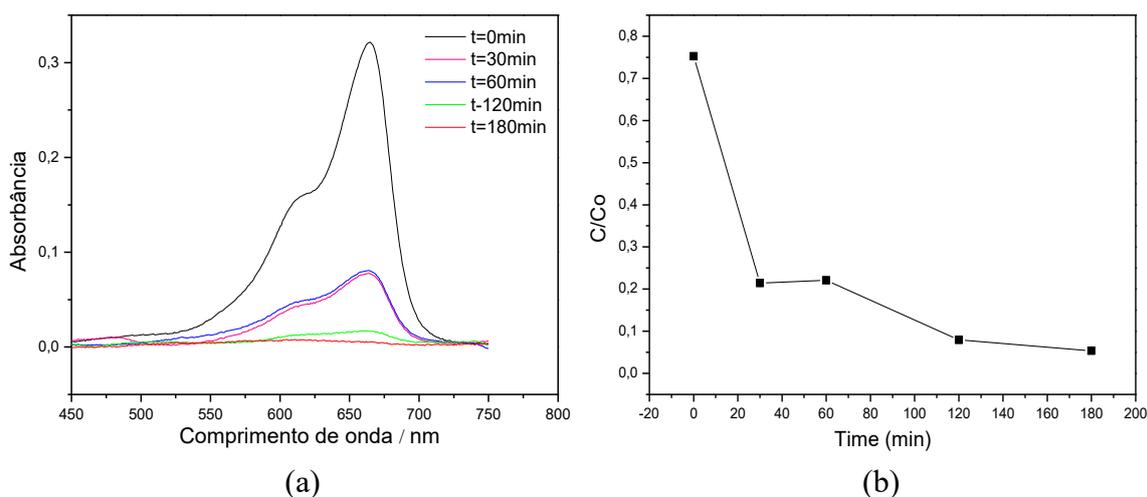


Figura 16: **a)** Espectros de absorção UV-Vis do azul de metileno em diferentes tempos e na presença de TiO_2 , sob luz UV. **b)** Relação entre (C/C_0) e tempo de fotodegradação do azul de metileno catalisado por TiO_2 .

Neste sistema o TiO_2 atua como um fotocatalisador, devido a sua propriedade de absorção de radiação ultravioleta. Essa absorção levou à promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução gerando pares elétron/buraco com tempo de meia-vida suficientes para a geração de radicais hidroxila a partir da água adsorvida na superfície do TiO_2 . Esses radicais são capazes de oxidar a molécula do corante promovendo sua degradação [90-91]. O TiO_2 é considerado um dos catalisadores mais fotoativos dentre os semicondutores [92]. Alguns fatores que influenciam a fotoatividade de um catalisador são a área superficial e sua capacidade de adsorção.

Como visto anteriormente, a partir da técnica de adsorção gasosa, o TiO_2 sintetizado possui uma boa capacidade de adsorção e uma elevada área superficial. Os resultados evidenciam que as nanopartículas apresentam propriedades fotoeletrônicas promissoras que poderão ser conjugadas às propriedades do polímero condutor em um nanocompósito.

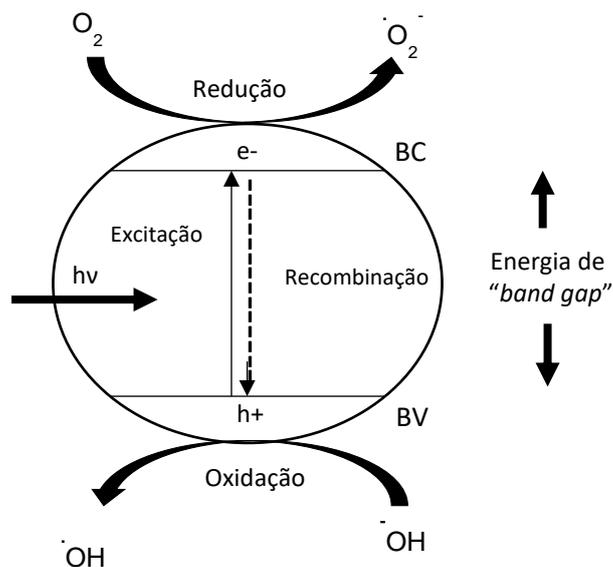


Figura 17: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.

5.2 Caracterização do poli (3-hexiltiofeno) – P3HT e nanocompósitos de P3HT-TiO₂

5.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração para P3HT e nanocompósitos, mostrados na Figura 18, revelaram que, à medida que se aumenta a porcentagem de TiO₂ nos nanocompósitos, picos característicos do TiO₂ na fase anatásio se tornam mais evidentes. O pico em $2\theta = 23,4^\circ$ é consequência da reflexão no plano cristalino (020) do P3HT e está associado ao empilhamento π - π das cadeias principais de politiofenos [93]. Não ocorre deslocamento visível na posição do pico devido à presença de TiO₂ nos nanocompósitos, mas é possível observar uma sobreposição ao pico (101) do TiO₂ anatásio para o P3HT-TiO₂ 5,0%. A fase cristalina do TiO₂ não foi alterada com a inserção na polimerização *in-situ* do P3HT [94-96].

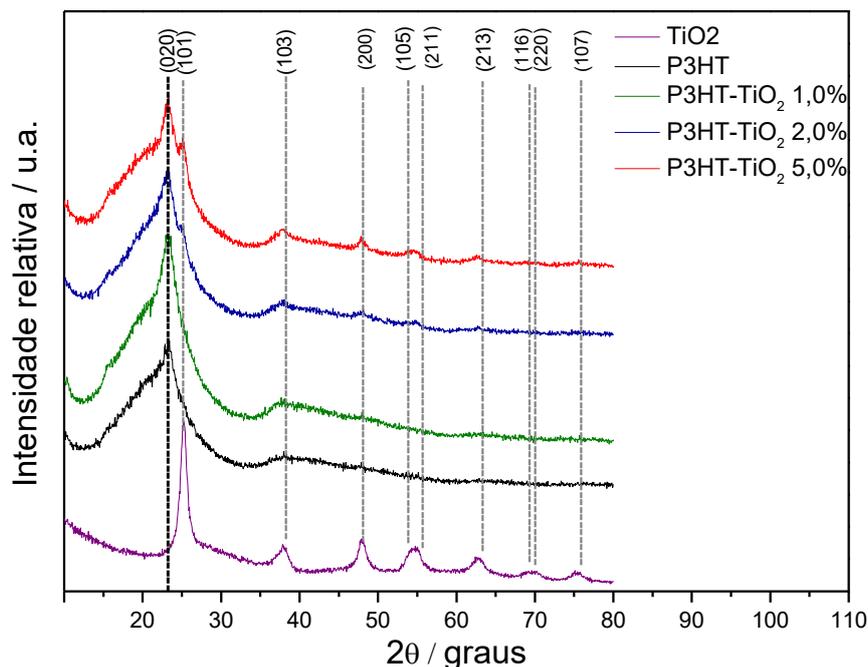


Figura 18: Difratogramas de raios X para as amostras de TiO₂, P3HT e nanocompósitos de P3HT-TiO₂.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 19, mostra imagens de TEM para a amostra de poli (3-hexiltiofeno). A Figura 19 (b) traz uma ampliação da Figura 19 (a), onde vê-se a formação do filme de P3HT sobre a grade de cobre. Porém, esse filme apresenta alguns rompimentos, o que pode ter sido provocado pela própria incidência do feixe de elétrons, embora o polímero apresente condutividade elétrica. Outra possível explicação está na preparação das amostras para análise por TEM em que um filme polimérico de baixa espessura se rompeu com a evaporação do solvente. A partir destas imagens percebe-se que não foi possível detectar o aspecto semicristalino do P3HT, pois no padrão de difração de elétrons, mostrado na Figura 19 (c), não é possível visualizar os anéis cristalográficos próprios de materiais que possuem cristalinidade.

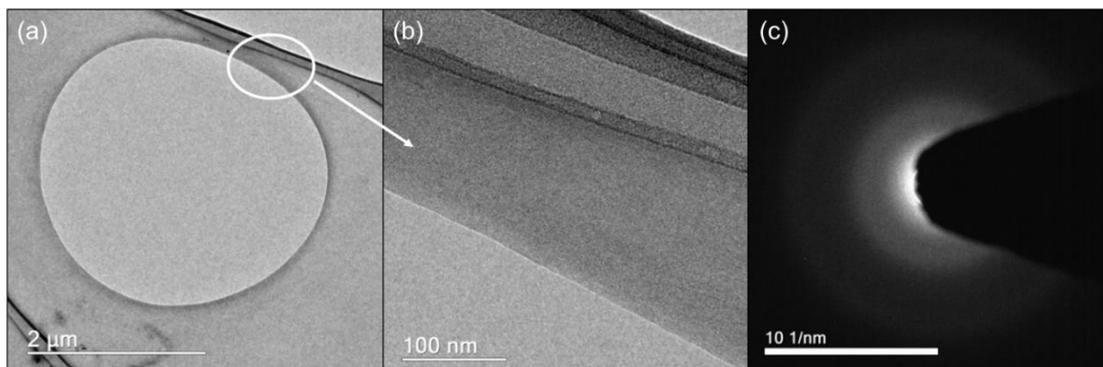


Figura 19: a) e b) Imagens de TEM para o P3HT. c) Difração de elétrons para o P3HT.

Na Figura 20 são mostradas imagens HRTEM para o nanocompósito P3HT-TiO₂ 1,0%. Na Figura 20 (a) é possível observar que a formação do filme sobre a grade de carbono foi mais eficiente do que para o P3HT, o que pode ser justificado pela modificação no solvente utilizado para preparação das amostras. Para o P3HT utilizou-se THF e para o P3HT-TiO₂ 1,0% foi utilizado clorofórmio, no qual a solubilidade do polímero é mais elevada. Ampliações subsequentes desta imagem (Figuras 20 (b), 20 (c), 20 (d), 21 (b) e 21 (c)) mostram a presença de aglomerados de nanopartículas de TiO₂. Nas Figuras 20 (d) e 21 (c) é possível identificar a distância interplanar entre os planos cristalinos de algumas nanopartículas. Na Figura 22 (b) é possível identificar de maneira mais nítida essa distância, por apresentar uma nanopartícula de TiO₂ isolada.

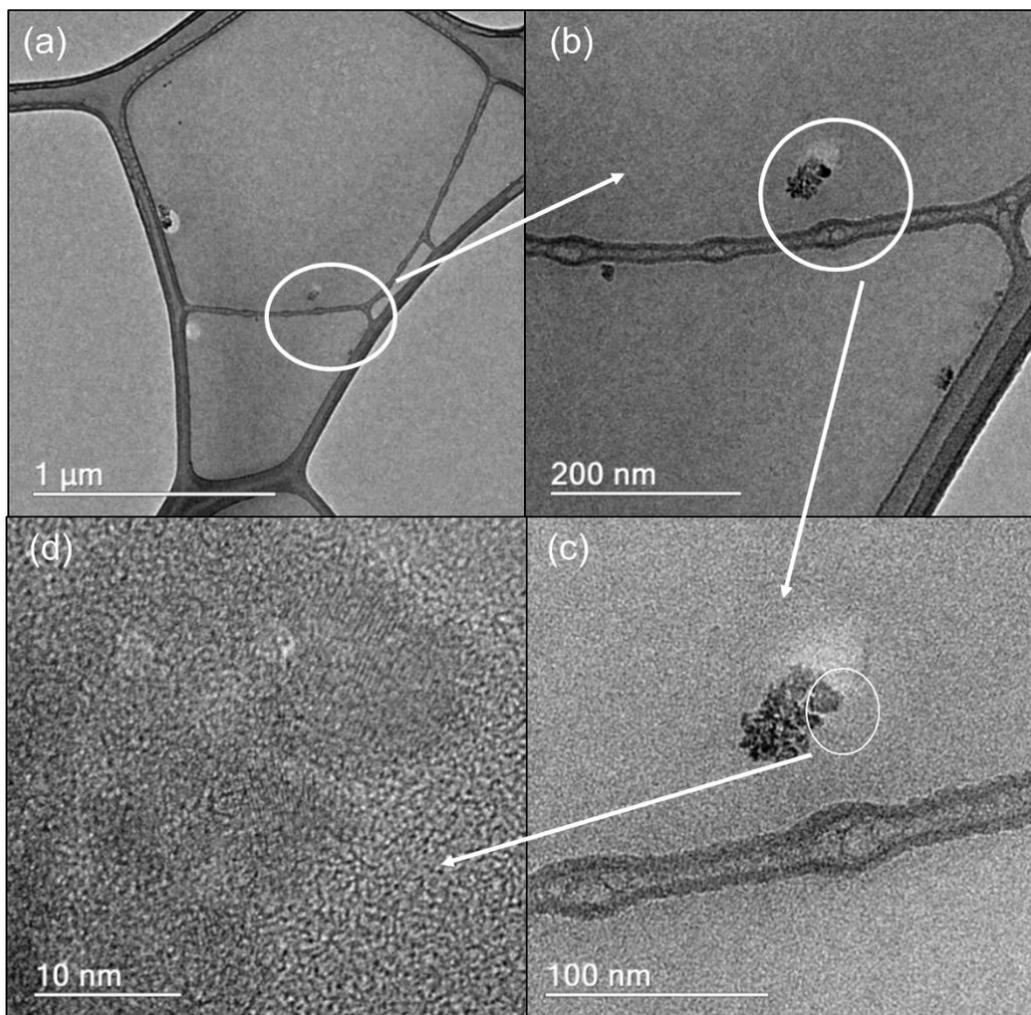


Figura 20: a), b) e c) Imagens TEM para o P3HT-TiO₂ 1,0% mostrando sucessivas ampliações, d) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO₂ 1,0%.

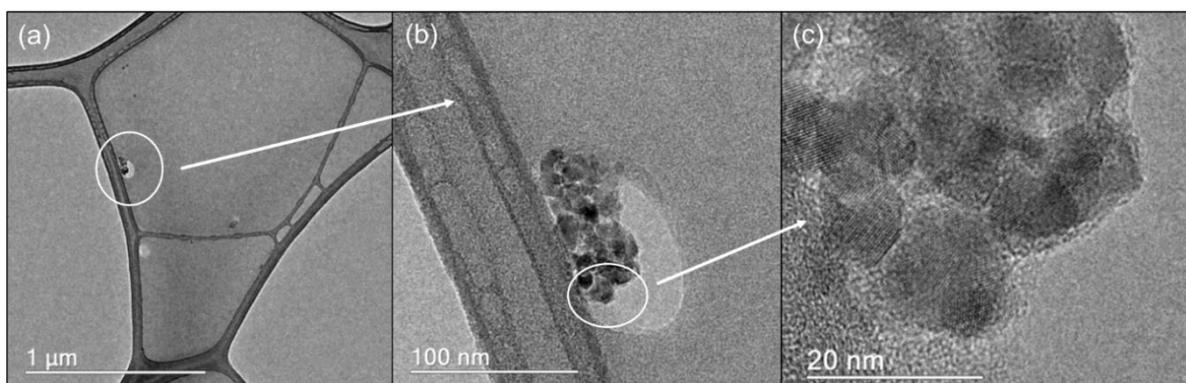


Figura 21: a) e b) Imagens TEM para o P3HT-TiO₂ 1,0%, c) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO₂ 1,0%.

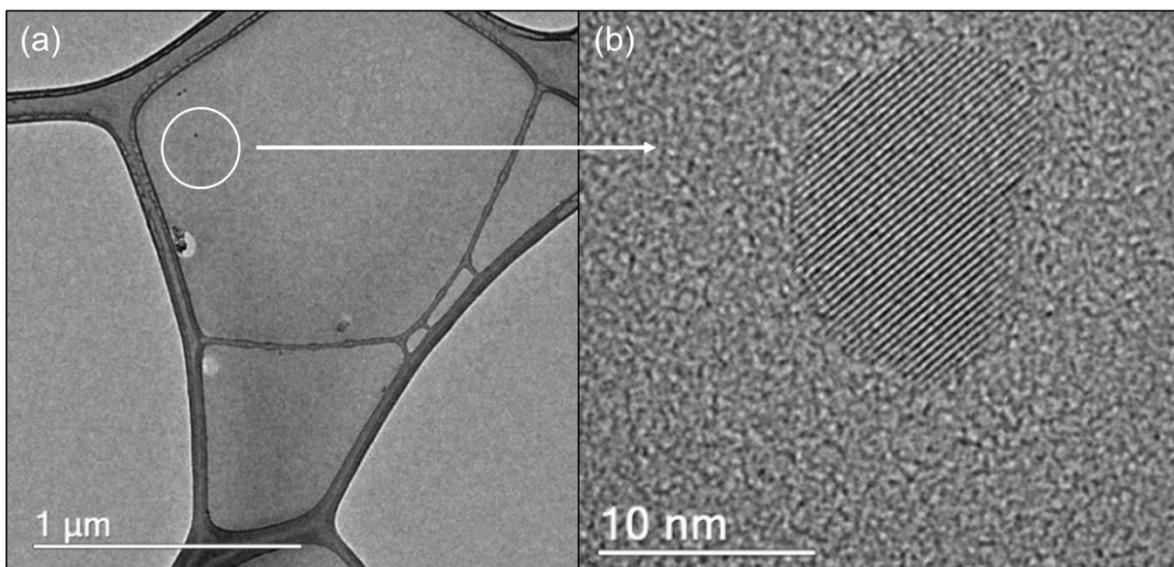


Figura 22: a) Imagem TEM para o P3HT-TiO₂ 1,0%, b) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO₂ 1,0%.

A Figura 23 apresenta imagens TEM do nanocompósito P3HT-TiO₂ 2,0%. Mais uma vez, vê-se a formação do filme de P3HT sobre a grade de cobre, com apenas alguns rompimentos. Sobre a matriz polimérica identifica-se que as nanopartículas de TiO₂ em algumas regiões estão mais agregadas e em outras mais dispersas. A difração de elétrons foi utilizada (Fig. 23 (d)) e mostrou os anéis cristalográficos próprios do padrão de difração para as nanopartículas de TiO₂ na fase cristalina anatásio. Na imagem mostrada na Figura 24 observa-se mais uma vez a agregação típica das nanopartículas de TiO₂.

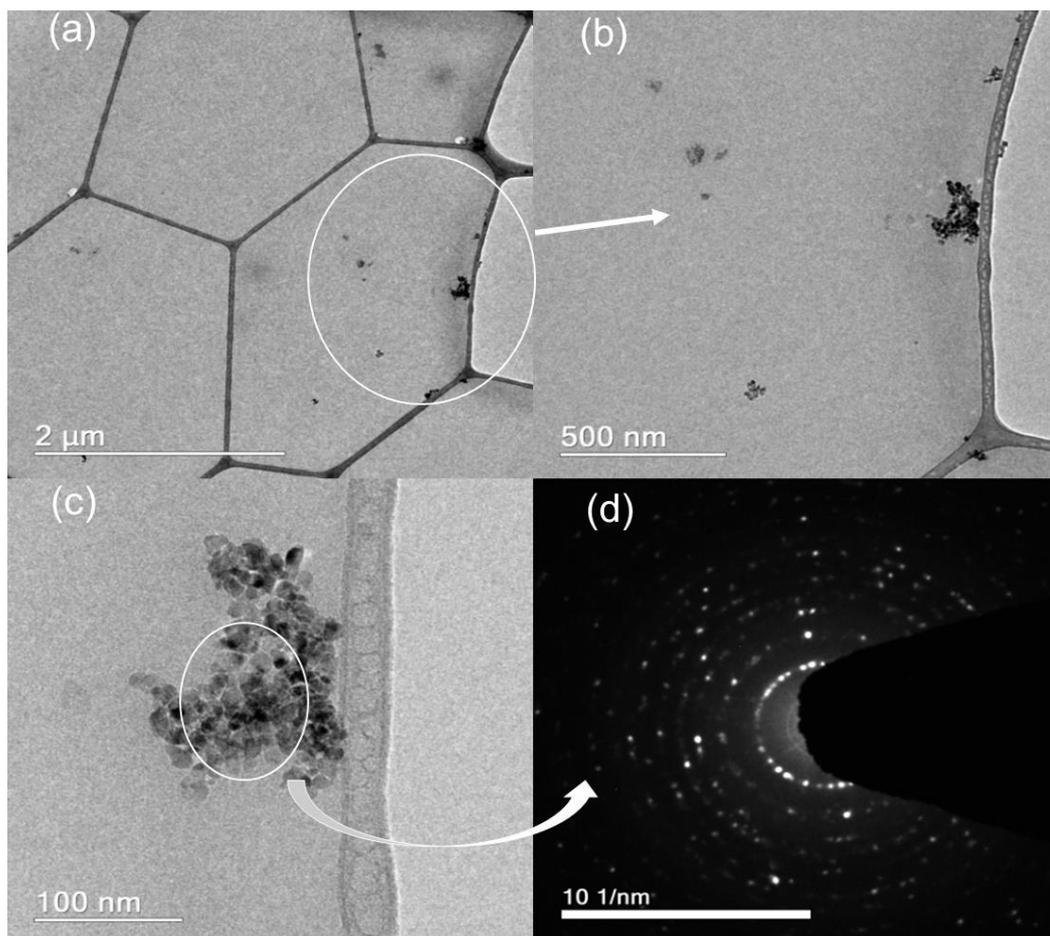


Figura 23: a) b) e c) Imagens de TEM para o P3HT-TiO₂ 2,0%. d) Difração de elétrons para o TiO₂ inserido na matriz polimérica.

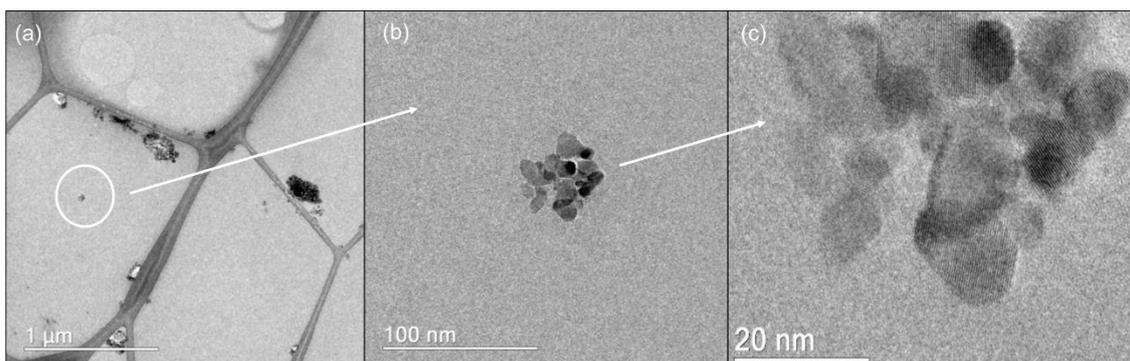


Figura 24: a) e b) Imagens TEM para o P3HT-TiO₂ 2,0%. c) Imagem HRTEM para o P3HT-TiO₂ 2,0%.

As imagens TEM e HRTEM correspondentes ao nanocompósito P3HT-TiO₂ 5,0% são mostradas na Figura 25. Na expansão desta imagem, é possível identificar as nanopartículas e os planos cristalográficos com distância de 0,35nm, evidenciando a

presença de NPs de TiO₂ na fase cristalina anatásio por comparação com os dados da ficha cristalográfica PDF N° 4-577 (anatásio). A associação dos resultados de microscopia e DRX mostram que a inserção das nanopartículas para polimerização *in situ* não causou modificações significativas na morfologia e na estrutura cristalina das nanopartículas de dióxido de titânio [97].

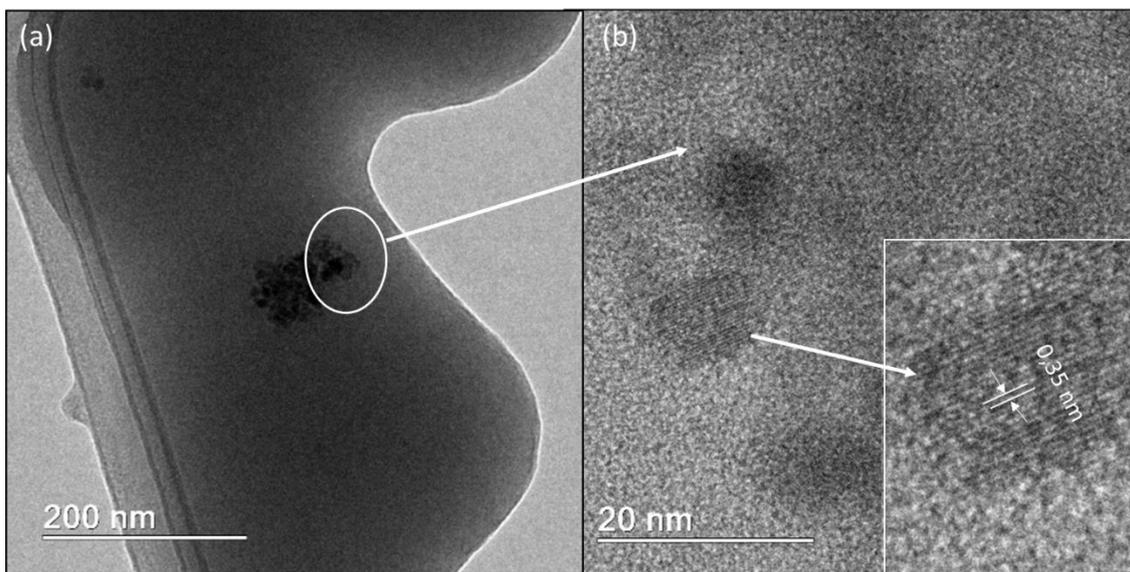


Figura 25: a) Imagem TEM para o P3HT- TiO₂ 5,0%, b) Imagens de HRTEM para o P3HT- TiO₂ 5,0%.

5.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Na Figura 26 observa-se o espectro de ¹H RMN para o P3HT e a indicação dos seus sinais típicos. Os monômeros que formam as cadeias poliméricas podem se ligar de diferentes formas, como mostrado na Figura 27. A prevalência de ligações do tipo cabeça-cauda (HT) caracteriza cadeias poliméricas regiorregulares [98,99]. Os deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio α e β , assim como o desdobramento dos sinais, são caracterizados pelos diferentes tipos de ligação presentes na cadeia principal, como mostrado na Tabela 2. Com a integração dos picos correspondentes às conexões cabeça-cauda (HT) e cabeça-cabeça (HH) observou-se que o P3HT sintetizado possui 71% de ligações do tipo HT, tendo regiorregularidade em sua cadeia.

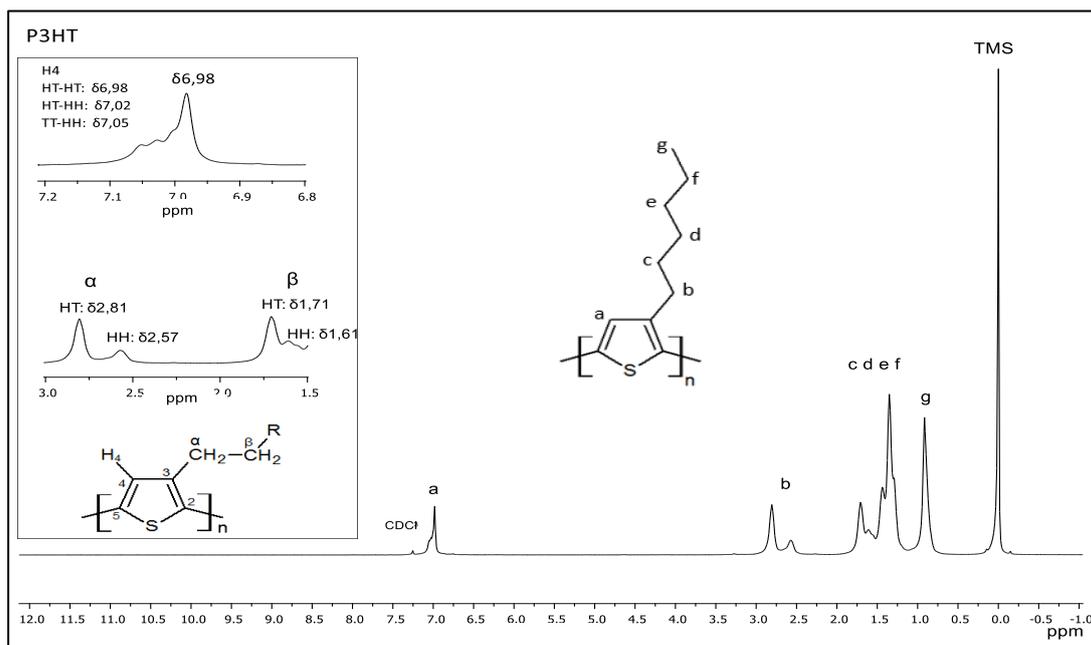


Figura 26: Espectro de RMN ^1H para a amostra de P3HT.

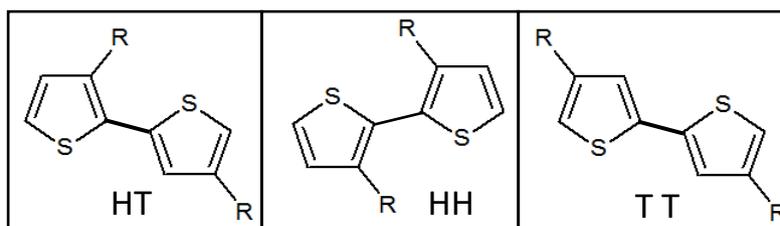


Figura 27: Tipos de ligação entre os monômeros na cadeia polimérica. Cabeça-cauda (HT), cabeça-cabeça (HH) e cauda-cauda (TT).

Tabela 2: Deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio α e β correspondentes às ligações do tipo HT e HH.

Tipo de ligação	Hidrogênio α δ (ppm)	Hidrogênio β δ (ppm)
HT	2,81	1,71
HH	2,57	1,61

Os espectros de RMN ^1H para os nanocompósitos (Figura 28, 29 e 30) mostraram que a regiorregularidade resultante das ligações HT varia com o aumento do TiO_2 . A Tabela 3 mostra que o P3HT- TiO_2 2,0% possui maior regiorregularidade em sua cadeia que os demais nanocompósitos. Outro indício da regiorregularidade é o sinal em δ 6,98 ppm referente ao hidrogênio aromático (H_4) em cadeias com ligações do tipo HT-HT [98].

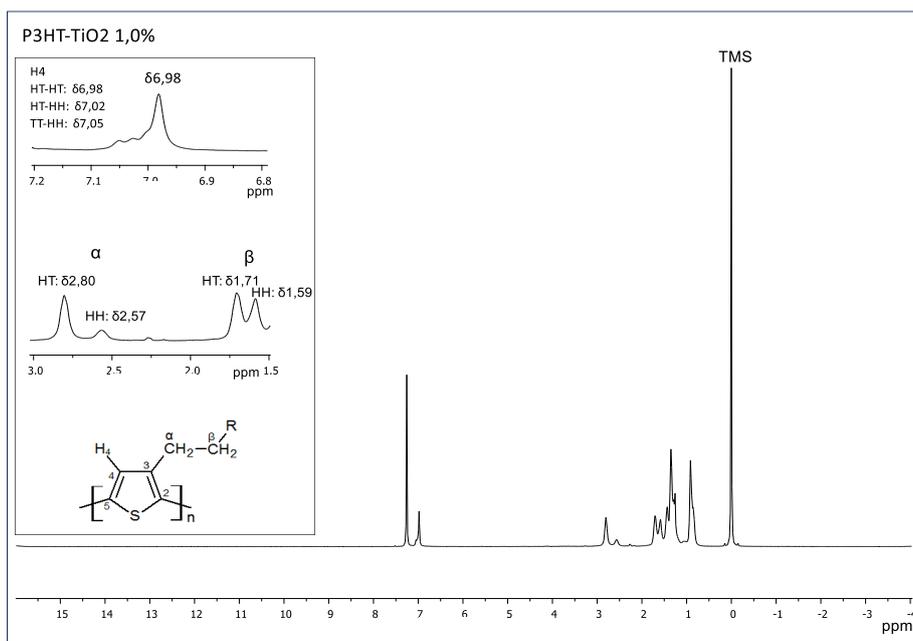


Figura 28: Espectro de RMN ^1H para a amostra de P3HT- TiO_2 1,0%.

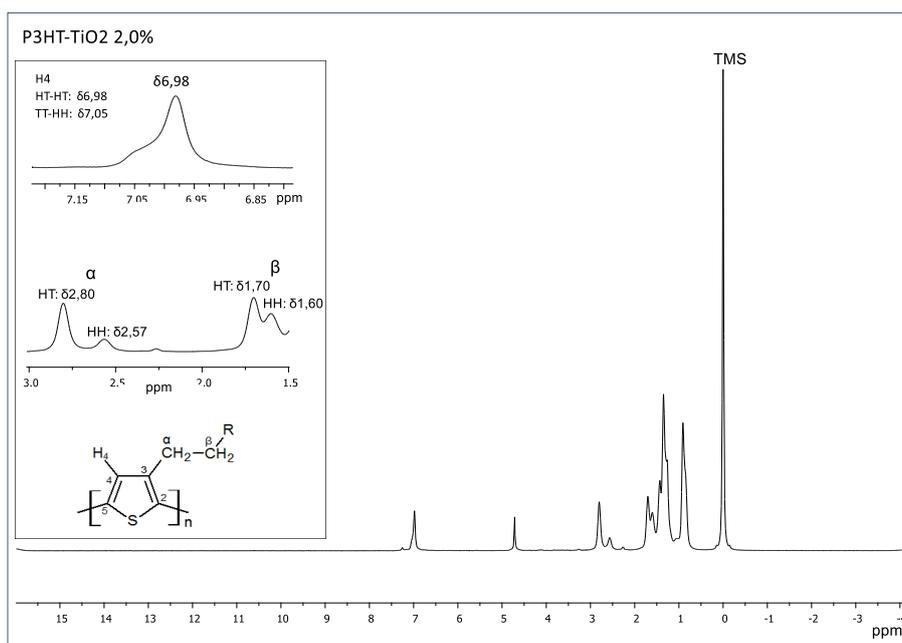


Figura 29: Espectro de RMN ^1H para a amostra de P3HT- TiO_2 2,0%.

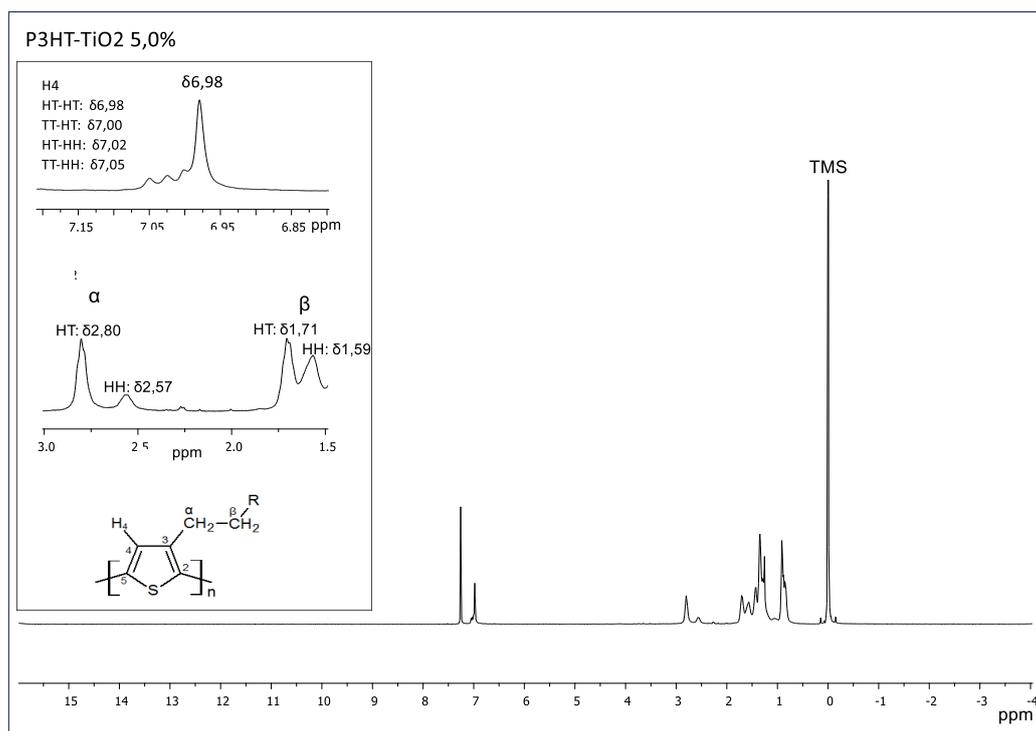


Figura 30: Espectro de RMN ¹H para a amostra de P3HT-TiO₂ 5,0%.

Tabela 3: Porcentagem de ligações do tipo HT nas cadeias poliméricas.

Nanomaterial	Porcentagem de Ligações HT
P3HT	71%
P3HT- TiO ₂ 1,0%	64%
P3HT- TiO ₂ 2,0%	69%
P3HT- TiO ₂ 5,0%	66%

Na Figura 31 temos o espectro de RMN ¹³C para o P3HT, observa-se quatro sinais bem resolvidos para os carbonos do anel aromático. Todos os deslocamentos são referentes a conexões do tipo (HT-HT), como indicado na figura [98]. Para os nanocompósitos exibidos na Figura 32 é possível observar os mesmos sinais. Apesar do TiO₂ influenciar na regiorregularidade das cadeias, há predominância de ligações do tipo HT. Quanto maior a regiorregularidade maior a condutividade proporcionada pela

sobreposição de orbitais p_z ao longo da cadeia polimérica que possui ligações duplas e simples alternadas [100].

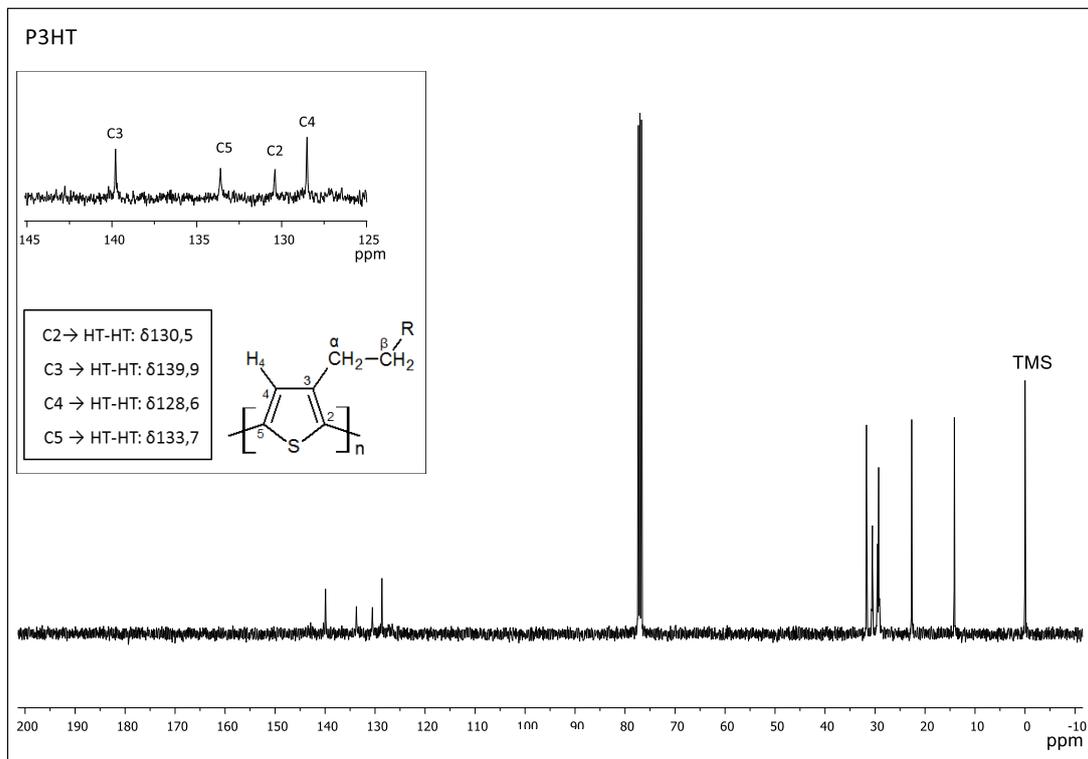


Figura 31: Espectro de RMN ^{13}C para a amostra de P3HT.

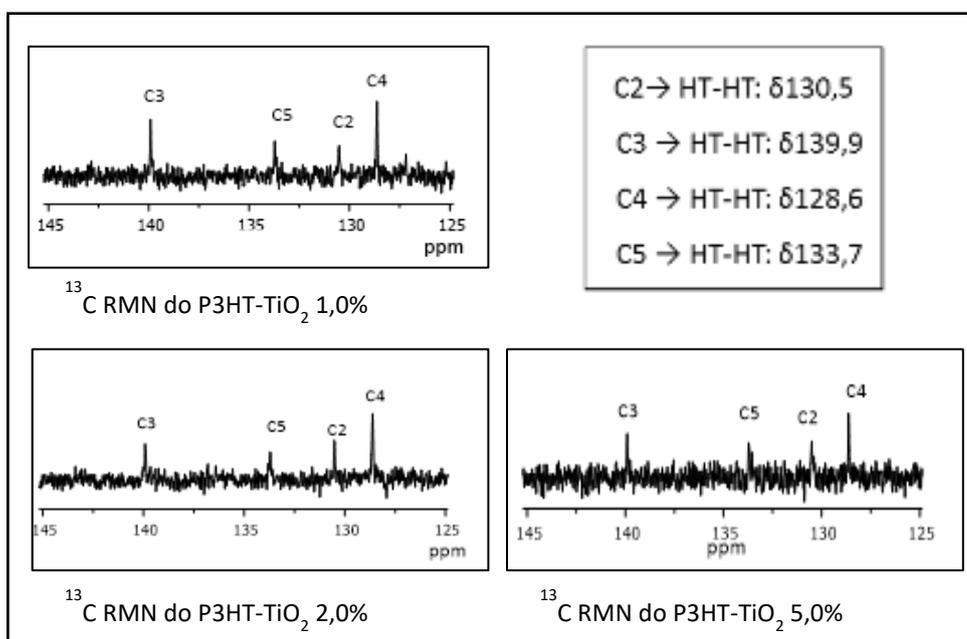


Figura 32: Espectros expandidos RMN ^{13}C para as amostras de nanocompósitos.

5.2.4 Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR-ATR)

Na Figura 33 está representado o espectro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para o P3HT e também estão indicados os números de onda referentes às diferentes vibrações. A atribuição das bandas para o P3HT é mostrada na Tabela 4.

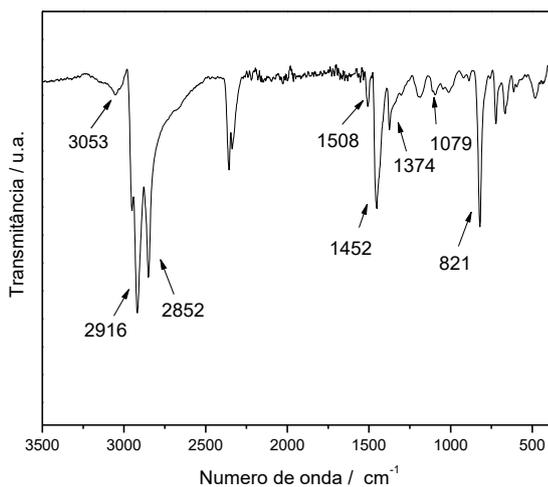


Figura 33: Espectro FTIR-ATR para a amostra de P3HT, com a indicação das bandas atribuídas.

Tabela 4: Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para a amostra de P3HT.

3053 cm⁻¹	ν (=C-H) do anel de tiofeno
2916 cm⁻¹	ν_{as} (CH ₂)
2852 cm⁻¹	ν_s (CH ₂), ν_s (CH ₃)
1508cm⁻¹	ν (C=C) do anel de tiofeno
1452 cm⁻¹	δ_{as} (CH ₃), tesoura CH ₂
1374 cm⁻¹	δ_s (CH ₃), estiramento na fase C-S-C + C-C
1079 cm⁻¹	Faixa de deformação de C-H no plano do tiofeno
821 cm⁻¹	Vibração fora do plano do C-H do anel de tiofeno

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do TiO₂, P3HT e nanocompósitos são apresentados na Figura 34. Além das bandas características do P3HT, os nanocompósitos com 2,0% e 5,0% de NPs de TiO₂ apresentaram outros modos vibracionais. Observa-se o surgimento de uma banda a 460 cm⁻¹, que é um forte indicativo da presença de TiO₂ [61]. Também é observado um decaimento nos valores de transmitância nesta região, o que contribui para essa indicação. Outro indicativo da presença do TiO₂ nos nanocompósitos é uma banda de baixa intensidade em 1630 cm⁻¹, correspondente à vibração dos grupos OH presentes na superfície das nanopartículas de TiO₂ [61]. Desta forma, os espectros obtidos complementam os resultados de difração, indicando a presença de TiO₂ e o modo como ele interfere na absorção de radiação na região do infravermelho para os nanocompósitos.

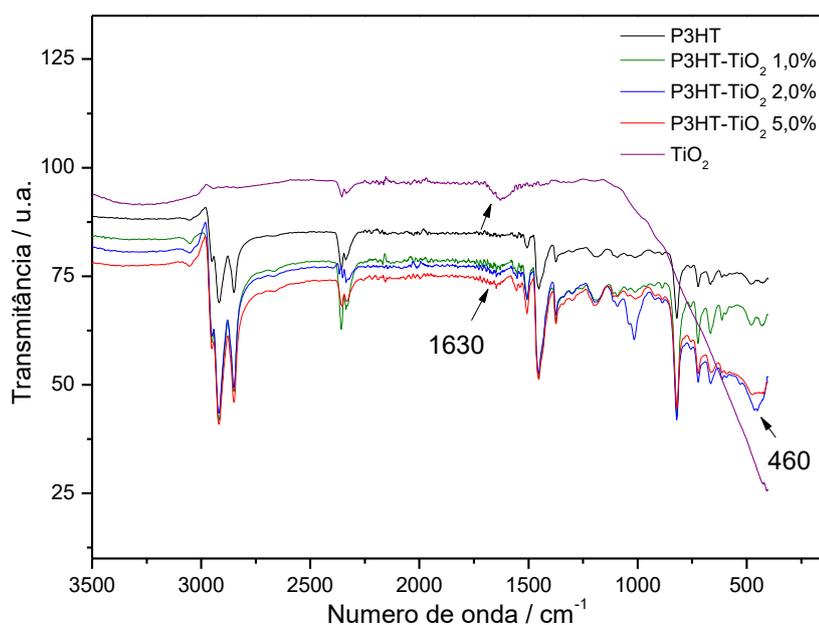


Figura 34: Espectro FTIR-ATR para a amostra TiO₂, P3HT e nanocompósitos, com a indicação de bandas características do TiO₂.

5.2.5 Análise térmica (TG/DTG)

A Figura 35 exibe as curvas TG e DTG para a amostra de poli (3-hexiltiofeno). Nesta medida a amostra foi aquecida até a temperatura de 800 °C. O P3HT apresentou dois eventos de perda de massa, o primeiro em 470 °C e o segundo em 570 °C. O primeiro evento de degradação corresponde a uma perda de massa de 48%. O segundo evento corresponde a uma perda de massa de 52%. É observado que o polímero degrada

completamente ao final do processo. A perda de massa referente ao primeiro evento é devida à perda do grupo hexil ligado ao anel de tiofeno. Acima de 500 °C ocorre a decomposição dos anéis aromáticos da cadeia principal [36]. A temperatura de degradação pode sofrer variações dependendo da forma de preparação das amostras. Na literatura existem relatos da primeira perda de massa do poli (3-hexiltiofeno) em 350 °C [101]. Nesse processo de degradação ocorre rompimento de ligações químicas covalentes na cadeia principal ou lateral com a geração de espécies que são reativas e capazes de propagar esse processo. Existem vários fatores diferentes que podem resultar nesta degradação, como por exemplo, o calor, a luz ou alguma tensão mecânica sofrida pelo material. As características próprias de cada material influenciam diretamente na estabilidade destes frente ao calor fornecido na termogravimetria. Fatores que influenciam na redução da energia das ligações na cadeia do polímero podem aumentar ou diminuir a estabilidade térmica, dentre estes, as ramificações presentes na cadeia, a regiorregularidade, morfologia, massa molar e a cristalinidade de cada material. Conhecer a estabilidade térmica do material torna-se fundamental para aplicações tecnológicas futuras [102].

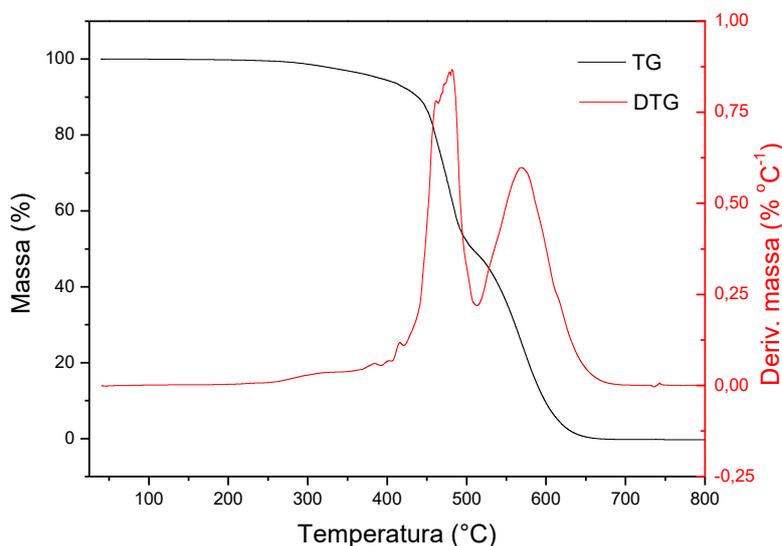


Figura 35: Curvas TG e DTG para a amostra de P3HT.

A análise por termogravimetria dos polímeros e dos nanocompósitos foi realizada com os materiais em duas formas diferentes. Na Figura 36 são mostradas as curvas de degradação do P3HT, P3HT-TiO₂ 2,0%, P3HT-TiO₂ 5,0% em seu estado

natural após a síntese, esta figura também apresenta a curva de degradação térmica para as nanopartículas de TiO_2 , a curva para o P3HT-TiO_2 1,0% não foi obtida nestas condições pois a amostra já havia sido pulverizada. A Figura 37 mostra as curvas DTG para o P3HT, P3HT-TiO_2 2,0%, P3HT-TiO_2 5,0%, onde é possível observar que o nanocompósito com 2,0% de TiO_2 apresenta uma estabilidade térmica bem próxima, e relativamente superior, ao polímero puro. O P3HT-TiO_2 5,0% apresentou uma estabilidade reduzida em comparação ao P3HT, o pico máximo referente a primeira perda aparece em 328 °C, o que indica que a presença de TiO_2 nesta proporção pode ter dificultado o crescimento das cadeias poliméricas e também levado a uma possível perda de ordenação estrutural e/ou cristalinidade do polímero.

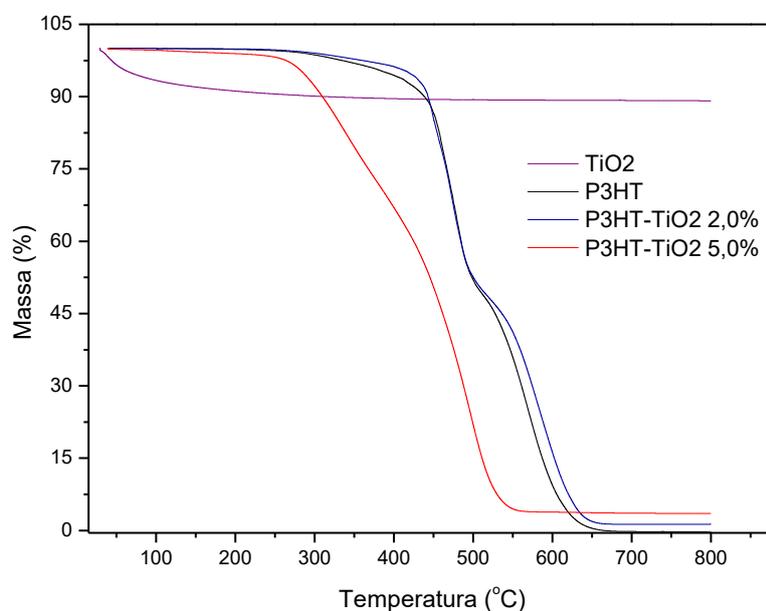


Figura 36: Curvas TG para amostras de TiO_2 , P3HT, P3HT-TiO_2 2,0% e P3HT-TiO_2 5,0%, como preparados.

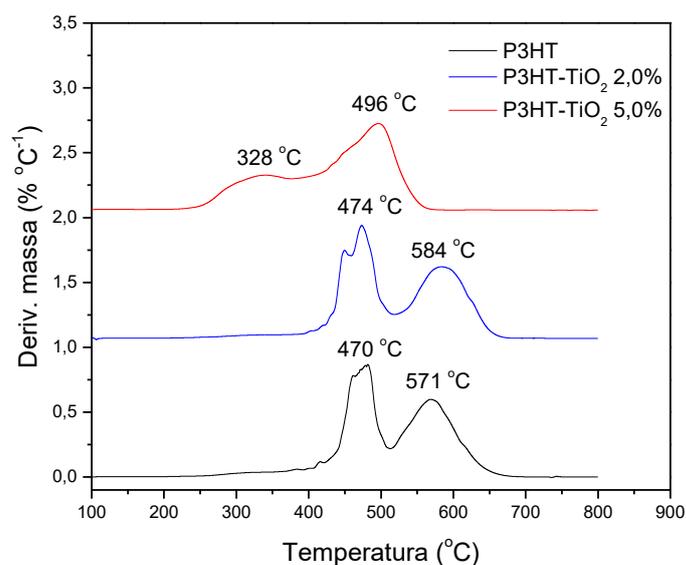


Figura 37: Curvas DTG para amostras de TiO₂, P3HT, P3HT-TiO₂ 2,0% e P3HT-TiO₂ 5,0%, como preparados.

A Figura 38 mostra as curvas TG para as amostras em estudo no estado pulverizado. Pode-se observar uma mudança no formato das curvas, já é conhecido o fato de que a forma das amostras pode alterar a estabilidade térmica [76]. Neste caso, a temperatura de degradação para o primeiro evento foi de aproximadamente 324 °C para o P3HT, um valor bastante inferior ao verificada para a amostra não pulverizada. Na Figura 39 as curvas de DTG revelam que a perda da cadeia lateral provavelmente ocorre em duas etapas. É interessante observar que o terceiro evento, que corresponde a decomposição dos anéis aromáticos da cadeia principal, ocorre em uma temperatura consideravelmente mais alta para o P3HT-TiO₂ 2,0%, evidenciando uma maior estabilidade térmica para este material, o que concorda com os resultados obtidos para o material como preparado.

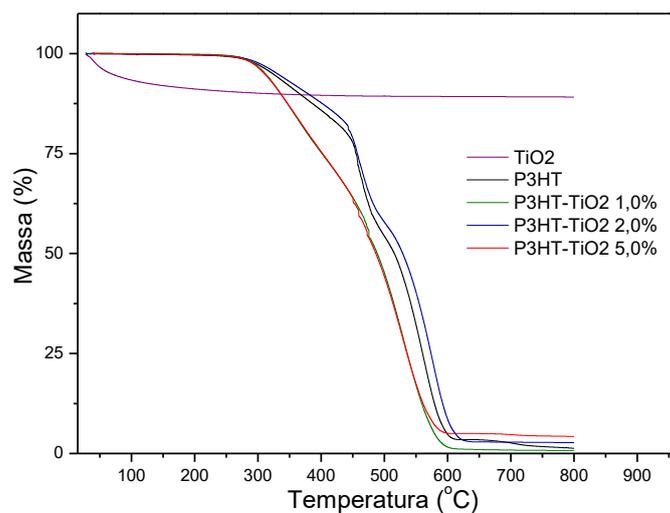


Figura 38: Curvas TG para amostras de TiO₂, P3HT e nanocompósitos pulverizados.

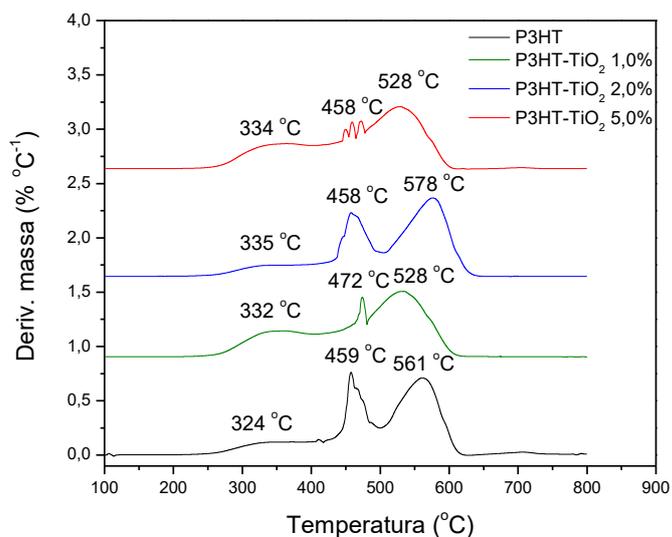


Figura 39: Curvas DTG para amostras de TiO₂, P3HT e nanocompósitos pulverizados.

5.2.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Medidas de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas para investigação de processos de modificação na organização estrutural que podem ocorrer nos materiais, como exemplo, transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_f). A transição vítrea é a temperatura na qual segmentos de cadeia polimérica adquirem energia suficiente para iniciar movimentos vibracionais, rompendo forças de atração molecular. A T_g pode ser observada a partir da mudança na linha de base da curva de

DSC. Como se trata de uma transição de segunda ordem é acompanhada por alterações na capacidade calorífica da amostra. [102-103]. Na Figura 40 são apresentadas as curvas DSC para os materiais sintetizados. Na Tabela 5 tem-se os valores obtidos para a T_g de cada material.

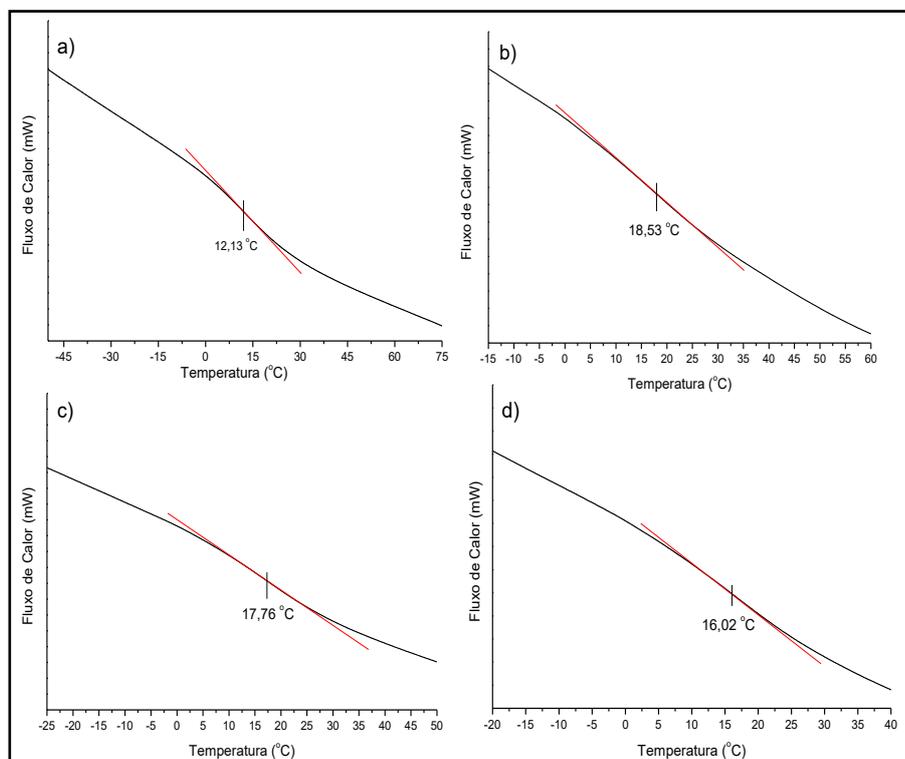


Figura 40: Curvas de DSC mostrando as transições vítreas para amostras de a) P3HT, b) P3HT-TiO₂ 1,0%, c) P3HT-TiO₂ 2,0% e d) P3HT-TiO₂ 5,0%.

Tabela 5: Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) calculados a partir de curvas DSC.

Amostra	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
P3HT	12,1	73,9	11,0	164,8	3,2
P3HT-TiO ₂ 1,0%	18,5	85,6	6,7	169,3	1,7
P3HT-TiO ₂ 2,0%	17,8	91,6	3,3	176,4	2,6
P3HT-TiO ₂ 5,0%	16,0	93,2	2,8	173,7	2,2

Percebe-se um aumento na temperatura de transição vítrea para todos os nanocompósitos comparativamente ao polímero puro. Este aumento pode indicar cadeias mais rígidas, ou ainda com um maior comprimento, as quais permitem tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas sem comprometer a estrutura do material. Esse resultado é vantajoso para aplicação em dispositivos que são submetidos a variações térmicas [29].

Os dados obtidos para porcentagens de ligações HT são condizentes com valores de entalpia de fusão determinados por DSC (Figura 41). O aumento da entalpia de fusão é um reflexo da cristalinidade do material, pois quanto mais regiões cristalinas maior a quantidade de calor absorvido na fusão do material. Polímeros com maior regiorregularidade apresentam maior grau de ordenação do material [99,100]. Além disso, os valores relativos às temperaturas de fusão trazem informações acerca da distribuição de valores do comprimento da cadeia principal do polímero. Esta dependência foi descrita teoricamente para poliolefinas [104].

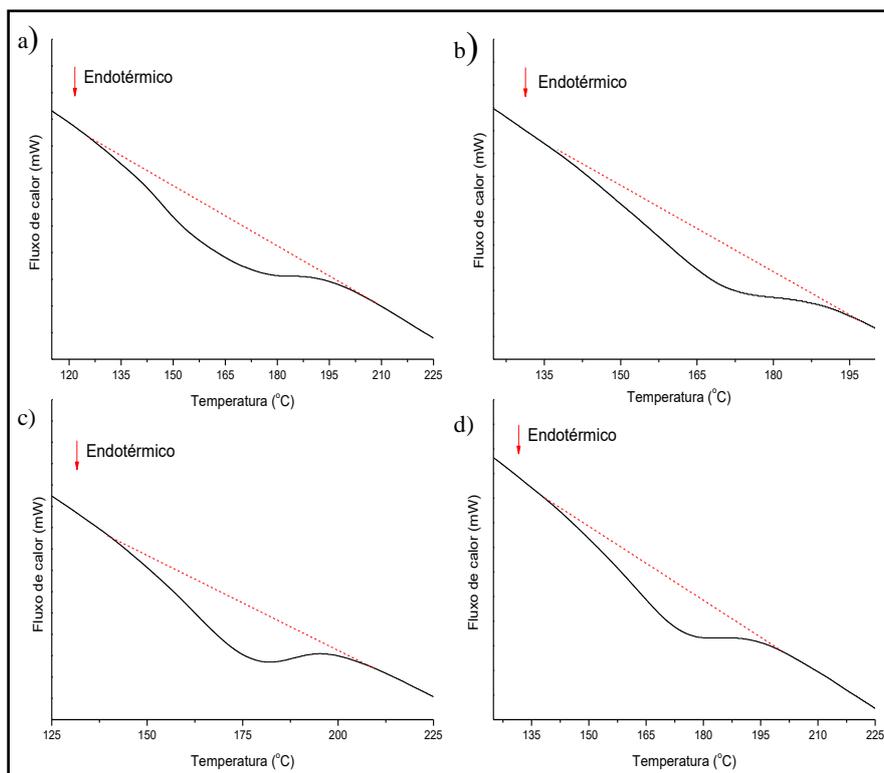


Figura 41: Fusão retratada nas curvas de DSC para as amostras de **a)** P3HT, **b)** P3HT-TiO₂ 1,0%, **c)** P3HT-TiO₂ 2,0% e **d)** P3HT-TiO₂ 5,0%.

Os valores de entalpia de fusão e temperatura de fusão foram calculados e estão expressos na Tabela 5. De acordo com os dados obtidos para os nanocompósitos, o P3HT-TiO₂ 2,0% possui a maior porcentagem de ligações HT (resultado obtido por RMN) e também a maior entalpia de fusão. Sendo, portanto, o material com maior grau de ordenação das cadeias poliméricas de acordo com esta técnica.

A temperatura de cristalização e entalpia de cristalização (Tabela 5) também foram calculadas a partir das curvas DSC (Figura 42). Já é conhecido que os materiais em estudo possuem caráter semicristalino e isto é confirmado pelos picos de cristalização observados [104, 37]. A partir dos resultados apresentados na Tabela 6, percebeu-se um aumento na temperatura de cristalização com a adição das nanopartículas de TiO₂, já a entalpia de cristalização diminuiu. Os autores Heinrich e Thelakkat [104] relataram que um aumento na temperatura de cristalização pode indicar um aumento no peso molecular do polímero.

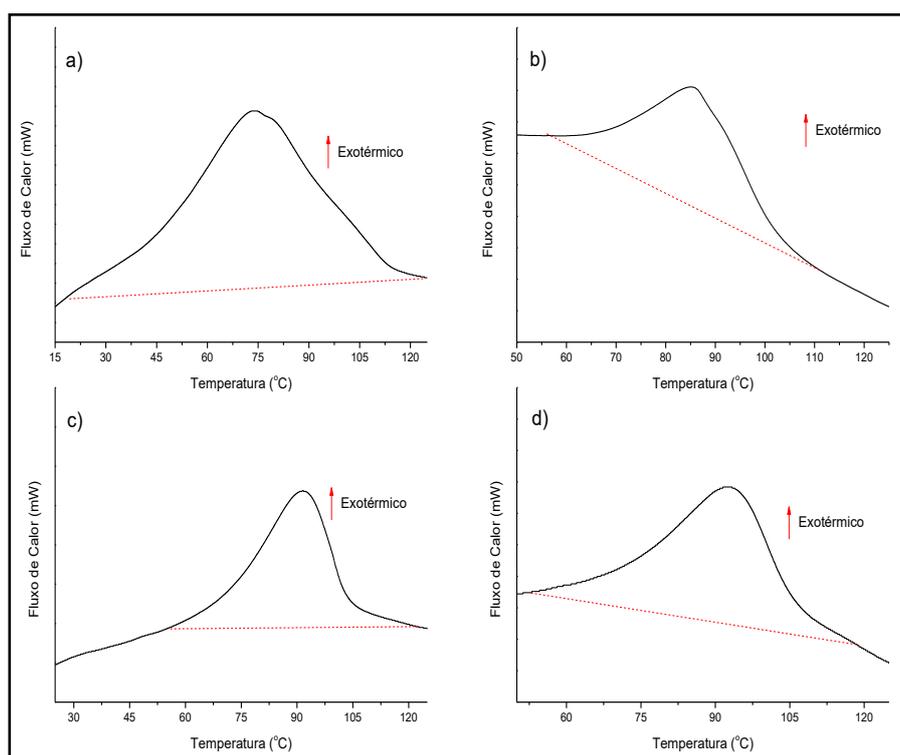


Figura 42: Curvas DSC mostrando os picos de cristalização para o: **a)** P3HT, **b)** P3HT-TiO₂ 1,0%, **c)** P3HT-TiO₂ 2,0% e **d)** P3HT-TiO₂ 5,0%.

3.2.7 Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível e Fluorescência

O espectro de absorção UV-Vis para as nanopartículas de TiO₂ dispersas em tetraidrofurano (THF) (Figura 43) mostra uma banda de absorção na região ultravioleta com comprimento de onda máximo de 260 nm, o que está de acordo com a literatura [105]. O espectro de absorção molecular UV-Vis para a solução de P3HT em THF (Figura 44) apresenta duas bandas de absorção, a de menor intensidade aparece em $\lambda = 261$ nm e a mais intensa aparece em $\lambda = 434$ nm [105]. Na Figura 44, além do espectro do P3HT, são mostrados espectros de absorção molecular UV-Vis para soluções de nanocompósitos em THF. O nanocompósito com 2,0% de TiO₂ apresenta um aumento da intensidade de absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em relação ao P3HT puro e aos demais nanocompósitos. Percebeu-se um sutil deslocamento no máximo de absorção para $\lambda = 437$ nm para os nanocompósitos em relação ao P3HT puro. Os deslocamentos dos máximos de absorção para o vermelho podem indicar um aumento na conjugação da cadeia polimérica [15]. Outra possível explicação está no fato de que polímeros conjugados em solução possuem maior possibilidade de rotação em torno das ligações simples existentes na cadeia principal, permitindo variações conformacionais que podem reduzir ou comprometer a planaridade das cadeias poliméricas o que influencia diretamente a absorção UV-Vis por estes materiais [15,106]. Morgera e colaboradores [106] relataram que para a absorção de amostras sólidas, geralmente ocorre um deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção para o vermelho devido ao maior grau de ordenação das cadeias neste estado.

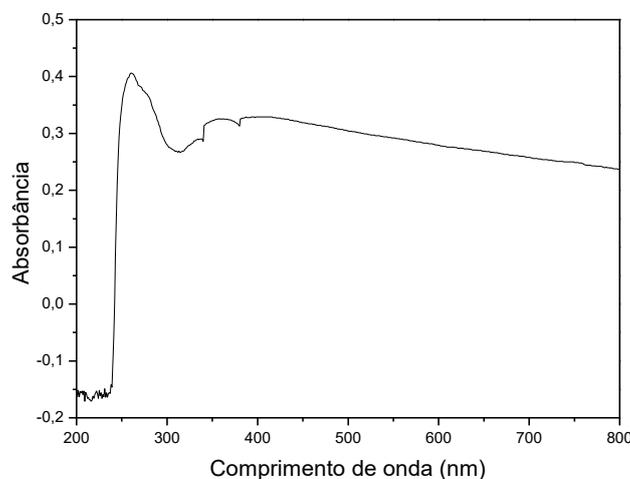


Figura 43: Espectro de absorção UV-Vis para amostra de TiO₂ em THF.

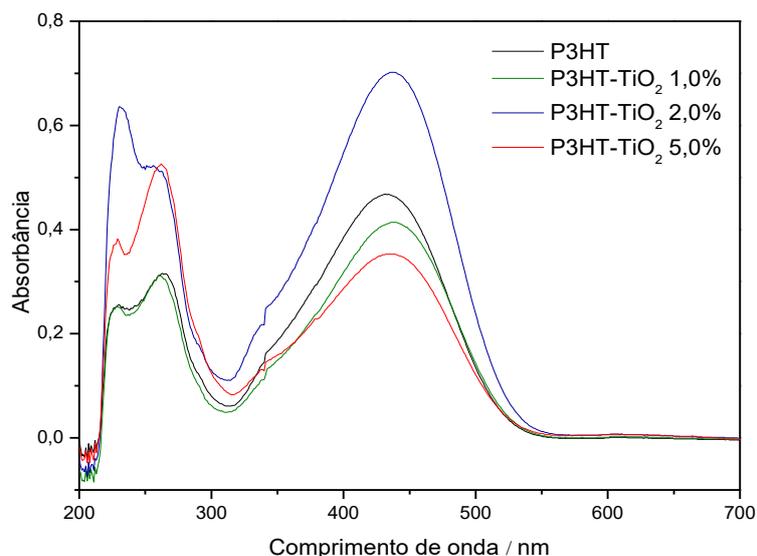


Figura 44: Espectros de absorção UV-Vis para a amostra de P3HT e para os nanocompósitos dissolvidos em THF.

Comparando-se os espectros dos nanocompósitos e do polímero puro (Figura 44) é possível perceber que no espectro de absorção UV-Vis para P3HT-TiO₂ 5,0% a banda em 261 nm possui uma intensidade de absorção maior que a banda em 434 nm, o que pode ser um reflexo do maior conteúdo de TiO₂ neste material, já que este apresenta uma banda de absorção nesta região. Para o P3HT-TiO₂ 2,0% e P3HT-TiO₂ 5,0% percebeu-se que a presença das nanopartículas de TiO₂ conduz a um aumento da intensidade de absorção na região ultravioleta em relação ao polímero puro e no caso do P3HT-TiO₂ 2,0% há um aumento da intensidade de absorção na própria banda referente ao polímero o que pode indicar um aumento da capacidade de deslocamento de cargas devido a presença do dióxido de titânio neste material.

Foram obtidos também espectros de absorção molecular UV-Vis para o P3HT, P3HT-TiO₂ 1,0%, P3HT-TiO₂ 2,0% e P3HT-TiO₂ 5,0% dissolvidos em clorofórmio (Figura 45). As amostras apresentaram maior solubilidade neste solvente, como já relatado na literatura [107]. Não foi observado o fenômeno de solvatocromia, que faz com que as substâncias que absorvem no visível apresentem cores marcadamente diferentes em diferentes solventes, devido à solvatação, podendo gerar variações nas transições eletrônicas entre os níveis de energia [108]. Neste caso, houve apenas um pequeno deslocamento do comprimento de onda máximo para $\lambda = 437$ nm. O P3HT-

TiO₂ 2,0% novamente apresenta maior intensidade de absorção que os demais materiais. A Figura 45 mostra que a banda com maior intensidade de absorção para o P3HT-TiO₂ 5,0% está situada em $\lambda = 437$ nm, diferentemente de quando o material foi dissolvido em THF, o que pode ser entendido se levarmos em conta a maior solubilidade em clorofórmio. Nesta amostra, apesar da banda de absorção em cerca de 250 nm não superar em intensidade a banda em 450 nm, verifica-se que a relação das intensidades das bandas de absorção é a menor comparativamente às demais amostras.

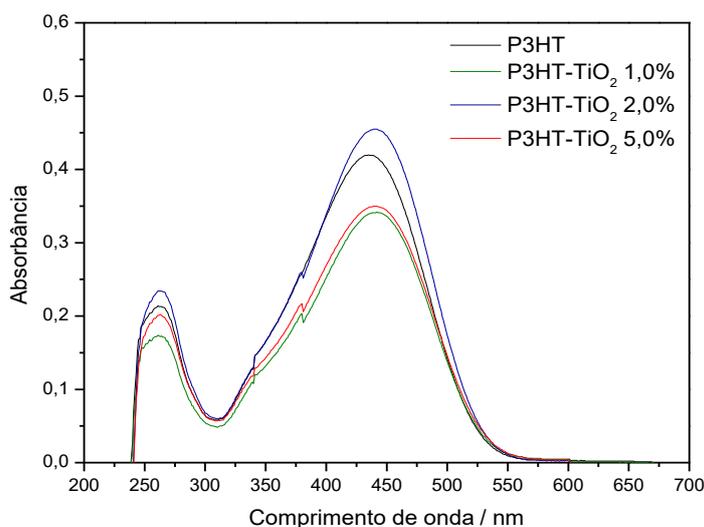


Figura 45: Espectros de absorção UV-Vis para a amostra de P3HT e para os nanocompósitos dissolvidos em clorofórmio.

A Figura 46 apresenta os espectros de emissão por fluorescência do P3HT e dos nanocompósitos dissolvidos em THF. Quando o polímero absorve energia ocorre uma relaxação não radiativa da cadeia polimérica e a energia emitida terá um valor menor que a energia absorvida, causando assim um deslocamento no comprimento de onda máximo de emissão em relação à absorção, conhecido como desvio Stokes. Desta forma, o comprimento de onda máximo na emissão das soluções do polímero e dos nanocompósitos encontrados em THF é 565 nm. Pode ser observado que o material com maior intensidade de emissão é o P3HT-TiO₂ 2,0%, o que era esperado, já que este nanocompósito também apresentou uma maior intensidade de absorção que os demais materiais. Para obtenção dos espectros, as soluções foram irradiadas com energia no comprimento de onda de excitação correspondente ao máximo referente à absorção molecular, neste caso no $\lambda = 434$ nm. Além do P3HT-TiO₂ 2,0%, os demais materiais

também apresentaram o comportamento esperado em relação à quantidade de energia absorvida.

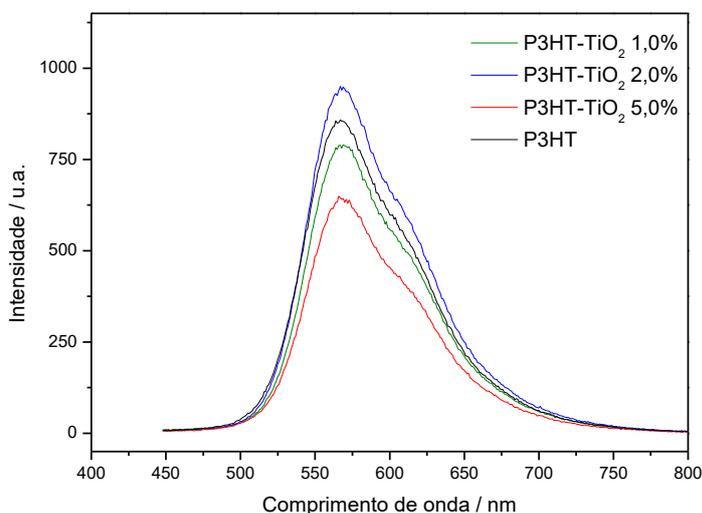


Figura 46: Espectros de emissão por fluorescência para a amostra de P3HT e para os nanocompósitos dissolvidos em THF.

Nos espectros de emissão por fluorescência para o P3HT e para os nanocompósitos dissolvidos em clorofórmio (Figura 47) é possível perceber que o polímero puro e o P3HT-TiO₂ 2,0% apresentam intensidades de emissão praticamente iguais. Comparando-se com o espectro de absorção neste mesmo solvente, observa-se que o comportamento é semelhante, uma vez que, ambos possuem intensidades de absorção próximas. Porém, para os materiais dissolvidos em THF este comportamento não é observado, o que pode indicar que a maior solubilidade em clorofórmio influencia mais diretamente na absorção do polímero em seu estado puro.

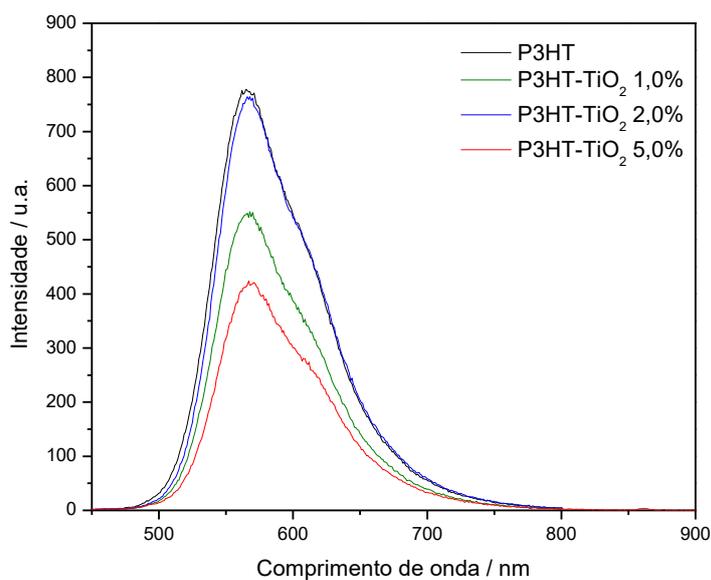


Figura 47: Espectros de emissão por fluorescência para o P3HT e os nanocompósitos dissolvidos em clorofórmio.

5.2.8 Rendimento Quântico de Fluorescência

A Tabela 6 mostra os valores dos gradientes (coeficientes angulares) para cada amostra, bem como os valores de rendimento quântico de fluorescência obtidos a partir da equação (6). A obtenção dos rendimentos quânticos só é possível devido à grande sensibilidade apresentada pela fluorescência [79,80]. Apesar disto, nas amostras estudadas não foi possível observar grandes diferenças entre os valores para cada material analisado.

Tabela 6: Valores dos gradientes e rendimentos quânticos para cada amostra.

Amostra	Grad.A	Rendimento Quântico de Fluorescência
P3HT	23713	0,17
P3HT-TiO₂ 1,0%	24482	0,18
P3HT-TiO₂ 2,0%	24456	0,18
P3HT-TiO₂ 5,0%	24103	0,17

5.2.9 Voltametria Cíclica

Foram obtidos voltamogramas cíclicos para o P3HT em diferentes velocidades de varredura, 10 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} e 50 mV s^{-1} , como pode ser visto na Figura 48. Na faixa de potencial utilizada, o P3HT apresentou um pico de oxidação (pico anódico) em aproximadamente $1,05 \text{ V}$ e um pico de redução (pico catódico) em $0,56 \text{ V}$ para a velocidade de 50 mV s^{-1} , a partir da qual obteve-se a melhor resposta eletroquímica [26]. Nas figuras 49, 50 e 51, são mostrados os voltamogramas para os nanocompósitos P3HT-TiO₂ 1,0%, P3HT-TiO₂ 2,0% e P3HT-TiO₂ 5,0%, respectivamente. Os materiais exibem picos anódicos bem definidos que correspondem à perda de elétrons pelo polímero de maneira semi-reversível.

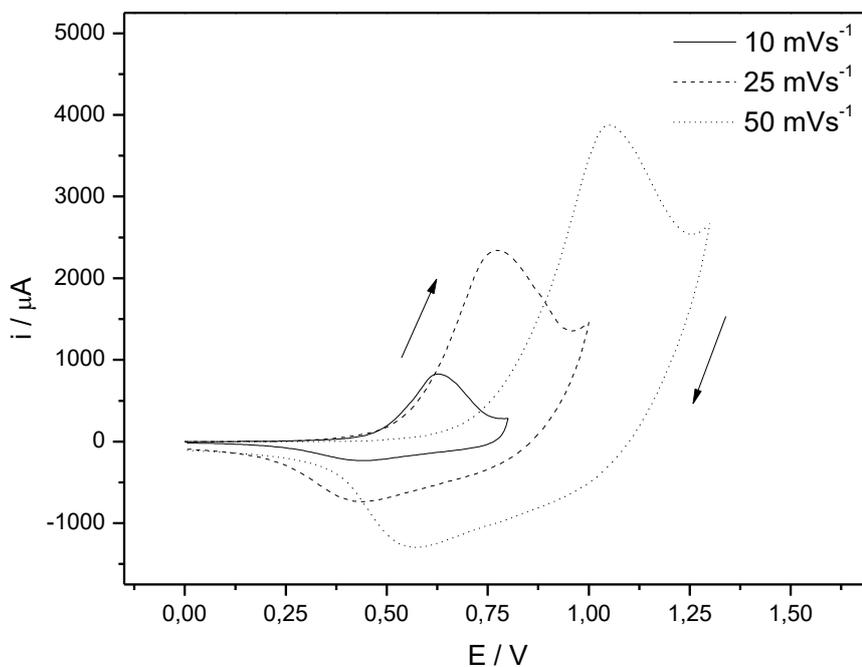


Figura 48: Voltamogramas cíclicos para o P3HT em diferentes velocidades de varredura a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

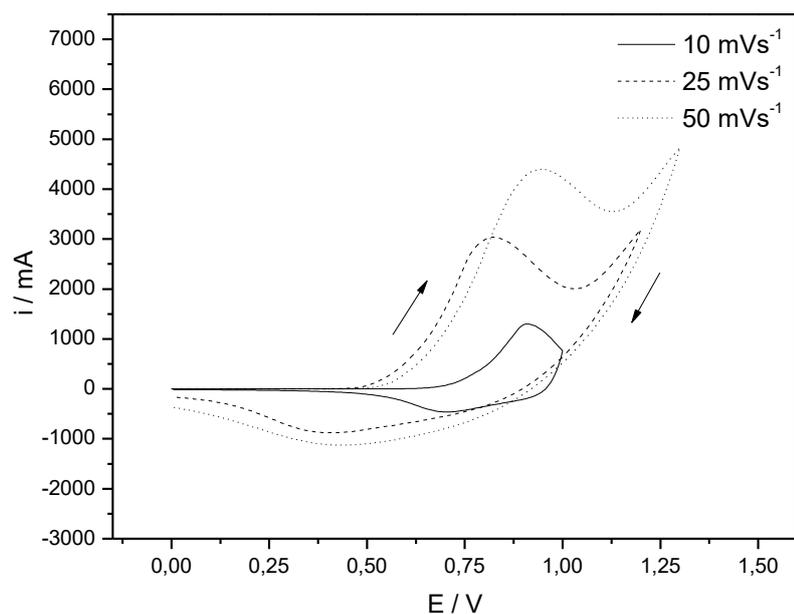


Figura 49: Voltamogramas cíclicos para o P3HT-TiO₂ 1,0% em diferentes velocidades de varredura a 25 °C. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

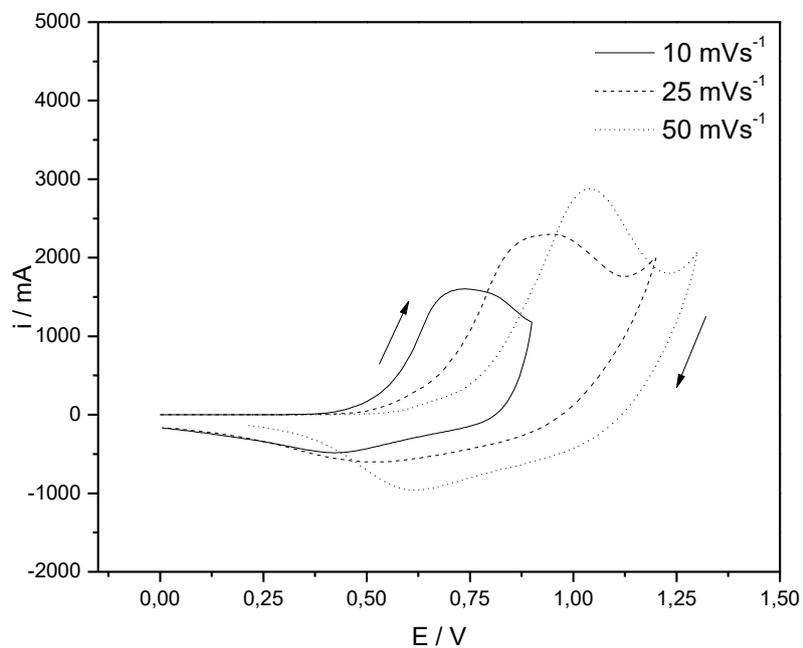


Figura 50: Voltamogramas cíclicos para o P3HT-TiO₂ 2,0% em diferentes velocidades de varredura a 25 °C. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

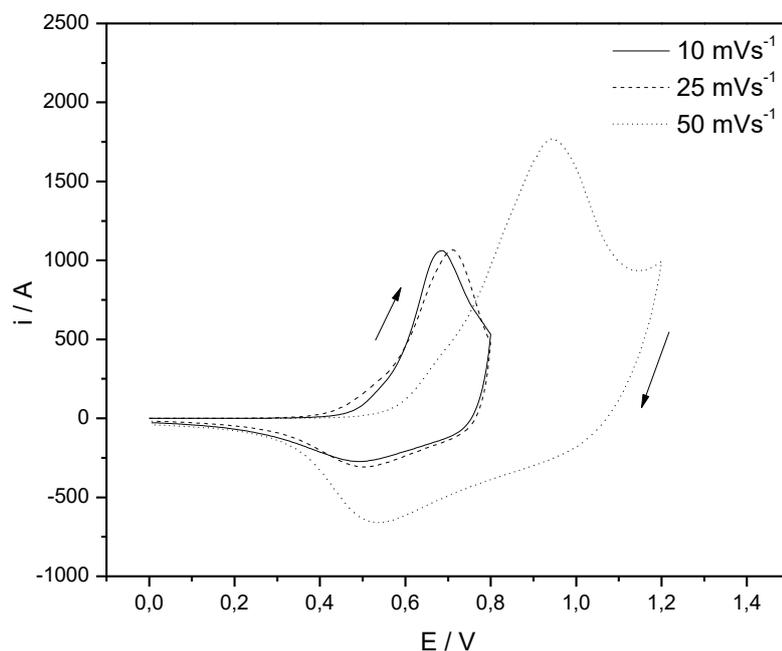


Figura 51: Voltamogramas cíclicos para o P3HT-TiO₂ 5,0% em diferentes velocidades de varredura a 25 °C. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

Os valores dos potenciais de pico anódico (E_{pa}) e potenciais de pico catódico (E_{pc}) encontrados para cada material na velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ estão listados na Tabela 7. A Figura 52 mostrou que a relação entre os potenciais pico anódicos e a raiz quadrada da velocidade de varredura revela um comportamento linear para o P3HT e o P3HT-TiO₂ 2,0%. A Tabela 7 mostra também os valores calculados para i_{pa} / i_{pc} e para $\Delta E_{p/2}$, para cada material na velocidade de varredura 50 mV s⁻¹. Como pode ser observado, todos os materiais exibiram valores de i_{pa} / i_{pc} maiores que 1, o que indica um comportamento semi-reversível. Além disto, os valores de $\Delta E_{p/2}$ confirmaram este comportamento, uma vez que, se situam em valores menores que 0,90 V [27-28, 107-108]. A Figura 53 mostra os gráficos de corrente *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura para os materiais em estudo, percebeu-se uma relação linear para o P3HT, P3HT-TiO₂ 1,0% e P3HT-TiO₂ 2,0%.

Tabela 7: Resumo dos dados voltamétricos obtidos a 50 mV s⁻¹.

Materiais	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	i _{pa} / i _{pc}	Δ E _{p/2}
P3HT	1,05	0,56	3,00	0,49
P3HT-TiO ₂ 1,0%	0,95	0,44	3,82	0,51
P3HT-TiO ₂ 2,0%	1,04	0,61	3,06	0,43
P3HT-TiO ₂ 5,0%	0,95	0,53	2,72	0,42

Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹ / Acetonitrila.

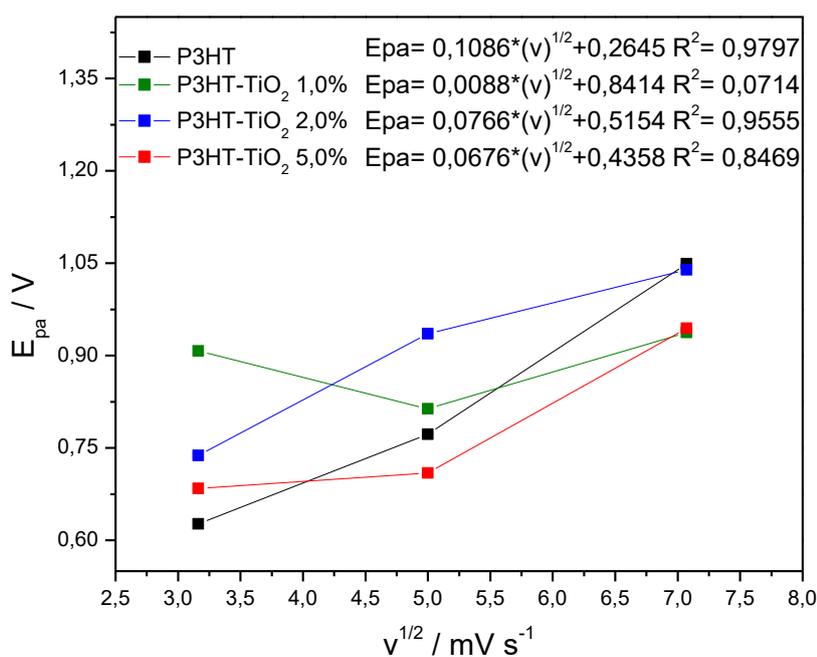


Figura 52: Variação do potencial de pico anódico (E_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o P3HT e nanocompósitos. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

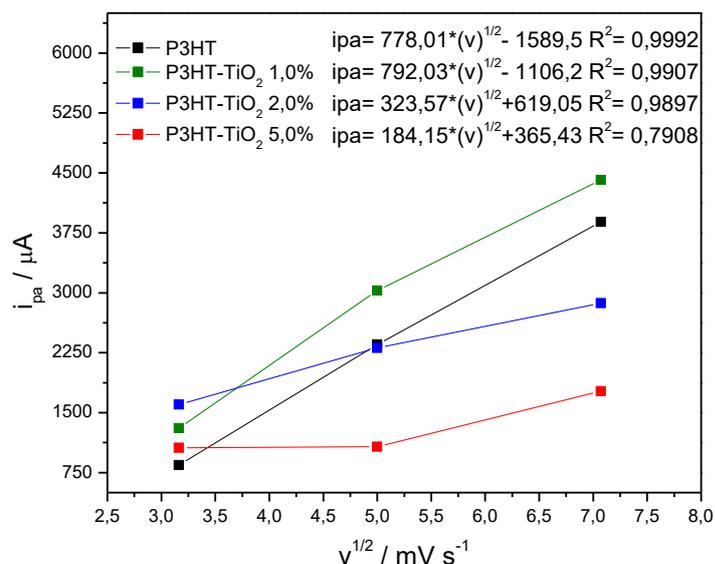


Figura 53: Variação da corrente de pico anódico (i_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o P3HT e nanocompósitos. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

A Figura 54 mostra os voltamogramas cíclicos para o P3HT, P3HT-TiO₂ 1,0%, P3HT-TiO₂ 2,0% e P3HT-TiO₂ 5,0%, obtidos na velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹.

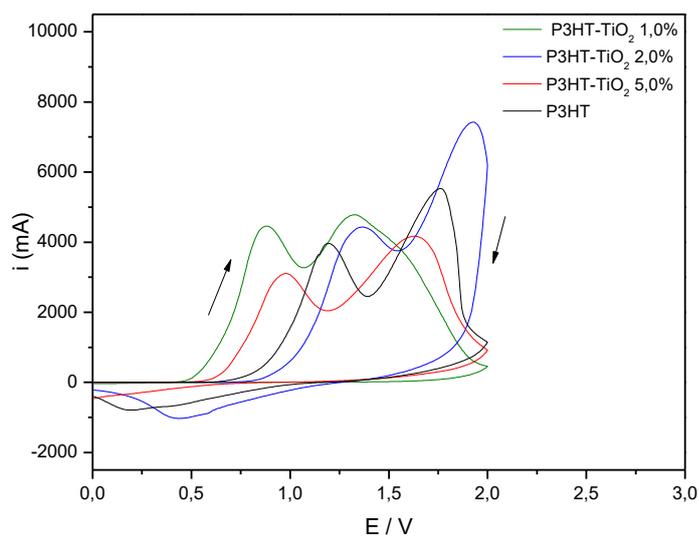


Figura 54: Voltamogramas cíclicos para o P3HT, P3HT-TiO₂ 1,0%, P3HT-TiO₂ 2,0% e P3HT-TiO₂ 5,0% na velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

Percebe-se que quando a varredura é realizada na faixa de 0,0 a 2,0 V aparece um novo pico anódico tanto para o P3HT como para os nanocompósitos [26]. Comparando-se os voltamogramas, nota-se que a presença do TiO₂ exerce uma influência nas propriedades eletroquímicas do P3HT. Na Tabela 8 estão relatados os potenciais de pico anódico obtidos a partir do voltamograma mostrado na Figura 54. Em relação aos demais nanocompósitos e ao polímero puro é possível observar que o P3HT-TiO₂ 2,0% apresenta um aumento no potencial de pico anódico para os dois picos de oxidação, o que mostra que este material é mais difícil de ser oxidado [26-28,36].

Tabela 8: Potenciais dos picos anódicos para cada material obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 54.

Materiais	E_{pa1} (V)	E_{pa2} (V)
P3HT	1,19	1,76
P3HT-TiO₂ 1,0%	0,88	1,32
P3HT-TiO₂ 2,0%	1,36	1,92
P3HT-TiO₂ 5,0%	0,97	1,62

Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ Acetonitrila.

6. CONCLUSÕES

O processo de polimerização *in situ* utilizando diferentes quantidades de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas mostrou-se eficiente na preparação de nanocompósitos de P3HT-TiO₂.

As técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão permitiram a estimativa de um tamanho médio para as nanopartículas de TiO₂ e trouxeram evidências da presença destas nanopartículas nos nanocompósitos em estudo, além de demonstrarem que a adição das nanopartículas para polimerização *in situ* não causa modificações significativas na morfologia e na estrutura cristalina das nanopartículas de dióxido de titânio. Outras técnicas utilizadas, como espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia na região do infravermelho mostraram que a presença das nanopartículas e as dificuldades relacionadas à dispersão não impediram que a polimerização acontecesse, mas afetaram a regioregularidade dos polímeros obtidos e possivelmente os comprimentos das cadeias poliméricas.

A cristalinidade dos polímeros, estudada aqui a partir da técnica de calorimetria diferencial de varredura, está diretamente relacionada à regioregularidade das cadeias e os resultados obtidos para a cristalinidade dos materiais estão em concordância com a porcentagem de ligações do tipo HT calculada a partir dos espectros de RMN. Desta forma, o esqueleto polimérico nos nanocompósitos apresenta regioregularidade, embora ocorra a diminuição das porcentagens de ligações HT quando comparados à porcentagem dessas ligações no poli(3-hexiltiofeno) puro.

Percebe-se que o nanocompósito com maior potencial para aplicação em dispositivos fotovoltaicos é o P3HT-TiO₂ 2,0%, pois possui maior porcentagem de ligações HT, um maior caráter semicristalino e uma maior estabilidade térmica revelada a partir das curvas de TG obtidas. Além disso, nos espectros de absorção UV-Vis e emissão por fluorescência este nanocompósito apresentou resultados concordantes, tendo a maior intensidade de absorção e maior intensidade de emissão em diferentes solventes. A caracterização eletroquímica, realizada por voltametria cíclica, revelou que este nanocompósito apresenta um potencial de oxidação maior que o polímero no estado puro o que pode comprometer sua utilização em células solares.

Para aplicações futuras é importante verificar a reprodutibilidade do método de síntese utilizado, tentando melhorar a dispersão das nanopartículas de TiO₂. Para além disso, novas caracterizações eletroquímicas dos materiais, como cronopotenciometria, são necessárias para avaliar a aplicabilidade dos materiais em dispositivos fotovoltaicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AHMAD, M. S.; PANDEY, A. K.; RAHIM, N. A. (2017). Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 77: 89-108.
- [2] ALVES, J. P. C. (2011). Estudos Fotofísicos e Fotovoltaicos de Sistemas Polímero-Fulereno e Nanopartículas de CdSe. 2011. 61p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [3] VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. (2009). Energia, Meio Ambiente e Economia: O Brasil no Contexto Mundial. *Química Nova*. 32: 757-767.
- [4] FREITAS, J. N. (2009). Células Fotovoltaicas Híbridas de Polímeros Condutores e Nanopartículas Inorgânicas. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [5] PAN, Z., *et al.* (2015). Conjugated Polyelectrolyte-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Effects of Chain Length and Aggregation on Efficiency. *Applied Materials & Interfaces*. 7: 16601-16608.
- [6] JUNG, J., *et al.* (2014). Organic – Inorganic Nanocomposites Composed of Conjugated Polymers and Semiconductor Nanocrystals for Photovoltaics. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 52: 1641-1660.
- [7] MUHAMMAD, A., ABDEL, A., MAAROUFI, K. (2018). Kinetic approach to degradation mechanisms in polymer solar cells and their accurate lifetime predictions. *Journal of Power Sources*. 391: 134-147.
- [8] GUNES, S., *et al.* (2008). Photovoltaic characterization of hybrid solar cells using surface modified TiO₂ nanoparticles and poly (3-hexylthiophene). *Nanotechnology* 19: 1-5.
- [9] XU, S., *et al.* (2012). The influence of the oxidation degree of poly(3-hexylthiophene) on the photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)/TiO₂ composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 96: 286-291.

- [10] KWONG, C. Y., *et al.* (2004). Poly (3-hexylthiophene): TiO₂ nanocomposites for solar cell applications. *Nanotechnology*. 15: 1156–1161.
- [11] FREITAS, F. S., *et al.* (2012). Tailoring the interface using thiophene small molecules in TiO₂/P3HT hybrid solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 14: 11990-11993.
- [12] XIONG, J., *et al.* (2014). Enhanced efficiency and stability of polymer solar cells with TiO₂ nanoparticles buffer layer. *Organic Electronics*. 15: 835-843.
- [13] YANG, Y. Y., Chan, S. H. (2013). Metallic nanoparticles in active layer for hybrid photovoltaic device applications. *Thin Solid Films*. 544: 175-181.
- [14] MA, X., Ni. X. (2013). Using upconversion nanoparticles to improve photovoltaic properties of poly (3-hexylthiophene)–TiO₂ heterojunction solar cell. *Journal of Nanoparticle Research*. 15:1547.
- [15] CALADO, H. D. R. (2004). Poli(tiofenos) substituídos: estudo das propriedades eletroquímicas, ópticas e investigação da aplicação para sensores de metais. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).
- [16] AZEVEDO, D. (2013). Caracterização fotofísica do polímero luminescente Poly-3-Diethyl-butylsulfonate-hexyl-thiophene (P3DEBAHT) em solução e sua interação com diferentes surfactantes. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade de Coimbra.
- [17] HUMMELGEN, I. A., ROMAN, L. S., LIMA, J. R. (1998). Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 98: 55 – 63.
- [18] GOMES, J. (2007). Misturas de acetato de celulose-brometo de poli{[9,9’bis(6’ N,N,Ntrimetilamónio) hexil]fluoreno-fenileno}: preparação, caracterização e cinética de libertação. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

- [19] FREITAS, J. N. (2009). Células Fotovoltaicas Híbridas de Polímeros Condutores e Nanopartículas Inorgânicas. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [20] PAN, Z., *et al.* (2015). Conjugated Polyelectrolyte-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Effects of Chain Length and Aggregation on Efficiency. *Applied Materials & Interfaces*. 7: 16601-16608.
- [21] SALVATIERRA, R. V. (2014). Filmes Finos de Polímeros Condutores e Nanoestruturas de Carbono Obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, Caracterização e Aplicações em Dispositivos Fotovoltaicos. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [22] JUNG, J., *et al.* (2014). Organic – Inorganic Nanocomposites Composed of Conjugated Polymers and Semiconductor Nanocrystals for Photovoltaics. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 52: 1641-1660.
- [23] SHIRAKAWA, H. (1977). *et al.* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society*. 16: 578-580.
- [24] MELO, J. S. S., MORENO, M. J., BURROWS, H. D. GIL, M.H. (2004). *Química De Polímeros*. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra. 405-443.
- [25] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J. (1989). Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 88: 317-332.
- [26] RONCASELLI, L. K. M. (2016). Fabricação e caracterização elétrica de filmes nanoestruturados e derivados do politiofeno. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente.
- [27] CALADO, H. D. R. *et al.* (2008). Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly (3-octadecylthiophene). *Synthetic Metals*. (158): 1037-1042.
- [28] PACHECO, W. F. *et al.* (2013). Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Rev. Virtual Química*. 5: 516–537.

- [29] SOUZA, J. F. P. (2014). Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos. Tese (Doutorado) - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE, Universidade Federal do Paraná.
- [30] LEE, H. J. & PARK, S. (2004). Electrochemistry of Conductive Polymers. *Journal of Physical Chemistry B*. 108: 16365-16371.
- [31] KUILIA, B. K. *et al.* (2007). In-Situ Synthesis of Soluble Poly (3-hexylthiophene)/Multiwalled Carbon Nanotube Composite: Morphology, Structure, and Conductivity. *Macromolecules*. 40: 278-287.
- [32] BOISBLANC, J. (2011). Synthesis and Characterization of P3HT:PCBM Organic Solar Cells. Tese (Doutorado).
- [33] TSOI, W. C. *et al.* (2011). The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films. *Journal of the American Chemical Society*. 133: 9834–9843.
- [34] NGUYEN, H. T. *et al.* (2015). Synthesis and characterization of three-arm star-shaped conjugated poly(3-hexylthiophene)s: impact of the core structure on optical properties. *Polymer International*. Int. 64: 1649–1659.
- [35] XIONG, J., *et al.* (2014). Enhanced efficiency and stability of polymer solar cells with TiO₂ nanoparticles buffer layer. *Organic Electronics*. 15: 835-843.
- [36] ALVES, A. P. P., *et al.* (2016). Poly (3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1:1) hybrids: Structure and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 209: 111-120.
- [37] PATRÍCIO, P. S. O. *et al.* (2006). Correlation between thermal, optical and morphological properties of heterogeneous blends of poly (3-hexylthiophene) and thermoplastic polyurethane. *Journal of Physics-Condensed Matter*. 18: 7529-7542.
- [38] MARCONE, G. P. S. (2011). Avaliação de ecotoxicidade de nanopartículas de dióxido de titânio e prata. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [39] ZABAN, A., *et al.* (1998). Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots. *Langmuir*. 14: 3153-3156.

- [40] MOELLMANN, J., *et al.* (2012) A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 24: 424206.
- [41] CRISAN, M., *et al.* (2007) TiO₂-based nanospindles obtained from different Ti-alkoxides. *J. thermal. Anal. Calorim.* 88: 171-176.
- [42] GIRARDELLO, F. (2016). Nanopartículas de Dióxido de Titânio e Avaliação da sua Toxicidade no Mexilhão Dourado (*Limnoperna Fortunei*). Tese (Doutorado) – Instituto de Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- [43] DARBANDI, M., DICKERSON, J. H. (2016). Nanoscale engineering of TiO₂ nanoparticles: Evolution of the shape, phase, morphology, and facet orientation. *Materials Letters*. 180: 212-218.
- [44] CHEN, X.M MAO, S. S. (2007) Titanium dioxide nanomaterials synthesis, properties, modifications, and application. *Chemistry Review*. 107: 2891-2959.
- [45] RINCÓN, A. G., PULGARÍN, C. (2003). Photocatalytic inactivation of *E. coli*: effect of light intensity and of TiO₂ concentration. *Appl. Catal. B*. 44: 263-284.
- [46] BASSATTO, G. V. (2011). Nanotecnologia: Uma investigação fundamentada na educação pela pesquisa se refletindo na formação de professores e no ensino de química. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [47] ROCCO, M. C., (2002). (Roco 2002). *International Journal of Engineering Education*. 18: 488-497.
- [48] NOLASCO, L. G. (2016). Regulamentação Jurídica da Nanotecnologia. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Biodiversidade, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- [49] BURLESON, D. J., DRIESSEN, M. D., PENN, R. L., (2004). On the characterization of environmental nanoparticles. *Journal Environ Science Health Part A*. 39: 2707-2753.
- [50] DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C., (2006). Nanotecnologia- Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. 1. Ed. São Paulo: Artliber.

- [51] BEIN, T. (1992). Conjugated and Conducting Nanostructures in Zeolites. Elsevier Science. 102: 295 - 322.
- [52] RUIZ – HITZKY, E., ARANDA, P. (1997). Confinement of conducting polymers into inorganic solids. *Anales de Química*. 93: 197-212.
- [53] HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R. E. (2006). Polymer – Matrix Nanocomposites, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composites Materials*. 40: 1511-1565.
- [54] CHINELLATO, A. C., VIDOTTI, S. E., HUB, G. H., PESSAN, L. A. (2010). Compatibilizing Effects of Acrylic Acid Modified Polypropylene on the Morphology and Permeability Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 70: 458-465.
- [55] MAIA, D. J., DE PAOLI, M. A. ALVES, O. L. (2000). Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*. 23: 204-215.
- [56] SCHAUMANN, G. E., *et al.* (2015). Understanding the fate and biological effects of Ag – and TiO₂ nanoparticles in the environment: The quest for advanced analytics and interdisciplinary concepts. *Science of the Total Environment*. 535: 3-19.
- [57] SHI, H., *et al.* (2012). Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Part Fibre Toxicol*. 10: 1-33.
- [58] YUNUS, I. S., *et al.*, (2012). Nanotechnologies in water and air pollution treatment. *Environmental Technology Reviews*. 1: 136-148.
- [59] FREITAS, F. S., *et al.* (2012). Tailoring the interface using thiophene small molecules in TiO₂/P3HT hybrid solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 14: 11990-11993.
- [60] FRISCHKNECHT, A. K., *et al.* (2016). Anomalous photocurrent response of hybrid TiO₂:P3HT solar cells under different incident light wavelengths. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 157: 907-912.
- [61] WU, J., *et al.* (2013). An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly(3-hexylthiophene). *Scientific Reports* 3: 1283.

- [62] BABAZADEH, M., GOHARI, F. R., OLAD, A. (2011). Characterization and physical properties investigation of conducting polypyrrole/TiO₂ nanocomposites prepared through a one-step “*in situ*” polymerization method. *Journal of Applied Polymer Science*. 123:1922-1927.
- [63] BOON, F. *et al.* (2014). Synthesis of TiO₂-Poly (3-hexylthiophene) Hybrid Particles through Surface-Initiated Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *Langmuir*. 30: 11340–11347.
- [64] HUANG, J., IBRAHEM, M. A., CHU, C. (2013). Interfacial engineering affects the photocatalytic activity of poly (3-hexylthiophene)-modified TiO₂. *RCC Advances*. 3: 26438-26442.
- [65] LOHEESWARAN, S. *et al.* (2017). Controlling recombination kinetics of hybrid poly-3-hexylthiophene (P3HT)/titanium dioxide solar cells by self-assembled monolayers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28: 4732–4737.
- [66] PRASHANTHAN, K. *et al.* (2017). Enhancement of hole mobility in hybrid titanium dioxide/poly (3-hexylthiophene) nanocomposites by employing an oligothiophenedye as an interface modifier. *J. Mater. Chem. C*. 5: 11758-11762.
- [67] ZHANG, J. *et al.* (2015). Dramatic enhancement of visible light photocatalysis due to strong interaction between TiO₂ and end-group functionalized P3HT. *Applied Catalysis B: Environmental*. 174: 193–202.
- [68] KREUGER, R. A. *et al.* (2011). End-Group Functionalization of Poly (3-hexylthiophene) as an Efficient Route to Photosensitize Nanocrystalline TiO₂ Films for Photovoltaic Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3: 2031-2041.
- [69] JIANG, L. *et al.* (2015). Optical properties of poly (3-hexylthiophene) and interfacial charge transfer between poly (3-hexylthiophene) and titanium dioxide in composites. *Journal of Luminescence*. 159: 88-92.
- [70] ZHANG, J. *et al.* (2015). Study on stability of poly (3-hexylthiophene)/titanium dioxide composites as a visible light photocatalyst. *Applied Surface Science*. 349: 650-656.

- [71] LI W., ZENG T. (2011). Preparation of TiO₂ Anatase Nanocrystals by TiCl₄ Hydrolysis with Additive H₂SO₄. *Plos one* 6: 1-6.
- [72] WANG, D. *et al.* (2009). Characterization and photocatalytic activity of poly (3-hexylthiophene)-modified TiO₂ for degradation of methyl orange under visible light. *Journal of Hazardous Materials*. 169: 546–550.
- [73] JIN, D. *et al.* (2014). A derivative photoelectrochemical sensing platform for herbicide acetochlor based on TiO₂-poly (3-hexylthiophene)-ionic liquid nanocomposite film modified electrodes. *Talanta*. 127: 169–174.
- [74] ZENOU, V. Y. and S. BAKARDJIEVA (2018). Microstructural analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO₂ anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis. *Materials Characterization* 144: 287-296.
- [75] THOMMES, M. *et al.* (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. IUPAC Technical Report. 87: 9-10.
- [76] LUCAS, E. F.; SOARES B. G.; MONTEIRO E. E. C. (2001). Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise térmica. *Epapers*. 247-279.
- [77] GONSALVES, A. M. d'A. R., SERRA, M. E. S., PINEIRO, M. (2005) Espectroscopias vibracional e eletrônica. *Imprensa da Universidade de Coimbra*. 59-133.
- [78] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. (2002) *Princípios de Análise Instrumental*. Artmed Editora S. A. 5: 275-340.
- [79] WILLIAMS, A. T. R., WINFIELD, S. A.; MILLER, J. N. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer. *Analyst*. 108: 1067-1071.
- [80] DHAMI, S. A. *et al.* (1995). Phthalocyanine fluorescence at high concentration: dimers or reabsorption effect? *Photochem. Photobiol*. 61: 341-346.
- [81] EL-DEEN, S. S., *et al.* (2018). Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries. *Ionics* 24: 2925-2934.

- [82] LI, W. ZENG, T. (2011). Preparation of TiO₂ Anatase Nanocrystals by TiCl₄ Hydrolysis with Additive H₂SO₄. *Plos one* 6: 1-6.
- [83] REYES, D. C., *et al.* (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*. 19: 1-10.
- [84] LIN, H. F. *et al.* (2012). Synthesis of High-Quality Brookite TiO₂ Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed: Tuning Catalysts from Inert to Highly Reactive. *Journal of the American Chemical Society*. 134: 8328-8331.
- [85] ABAZARI, R., MAHJOUR, A. R., SANATI, S. (2014). A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. *Rsc Advances*. 4: 56406-56414.
- [86] ROUQUEROL, F. *et al.* (2013). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Academic Press.
- [87] VIANA, M. M., SOARES, V. F., MOHALLEM, N. D. S. (2010). Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles, *Ceramics International*. 6: 2047–2053.
- [88] LI, Y. *et al.* (2014). Low-Temperature Synthesis of Anatase TiO₂ Nanoparticles with Tunable Surface Charges for Enhancing Photocatalytic Activity. *Plos one*. 9: 1-19.
- [89] BRAUER, J. I. SZULCZEWSKI, G. (2014). Important Role of Surface Fluoride in Nitrogen-Doped TiO₂ Nanoparticles with Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B*. 118: 14188–14195.
- [90] ARAÚJO, K. S. (2016). *Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais*. 11: 387-401
- [91] PASCHOALINO, F. C. S. (2008). *Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.*
- [92] TERAN, F. (2014). *Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. REMOA/UFSM*. 14: 3316-3325.

- [93] QU, Y., *et al.* (2012). A novel melting behavior of poly (3-alkylthiophene) cocrystals: premelting and recrystallization of component polymers. *Polymer Chemistry* 3: 3301-3307.
- [94] LI, H. *et al.* (2011). Poly (3-hexylthiophene)/TiO₂ Nanoparticle Functionalized Electrodes for Visible Light and Low Potential Photoelectrochemical Sensing of Organophosphorus Pesticide Chlopyrifos. *Anal. Chem.* 83: 9681–9686.
- [95] GENG, H. *et al.* (2013). Electrogenerated chemiluminescence and interfacial charge transfer dynamics of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)–TiO₂ nanoparticle thin film, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15: 3504-3509.
- [96] WANG, D. (2009). Characterization and photocatalytic activity of poly (3-hexylthiophene)-modified TiO₂ for degradation of methyl orange under visible light. *Journal of Hazardous Materials.* 169: 546-550.
- [97] COLPANI, G. L. (2017). Dopagem ne nanopartículas de TiO₂ com terras raras via ultrassom e funcionalização com carboximetil-β-ciclodextrina para fotocatalise heterogênea. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [98] CHEN, T.-A., *et al.* (1995). Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal of the American Chemical Society* 117: 233-244.
- [99] LI, J., PANG, Y. (1997). Regiocontrolled Synthesis of Poly((3-hexylthiophene-ylene)ethynyls): Their Characterization and Photoluminescent Properties. *Macromolecules* 30: 7487-7492.
- [100] KULIA, B. K. *et al.* (2007). In-Situ Synthesis of Soluble Poly(3-hexylthiophene)/Multiwalled Carbon Nanotube Composite: Morphology, Structure, and Conductivity. *Macromolecules.* 40: 278-287.
- [101] YANG, Z. (2019). Preparation and characterization of poly (3-hexylthiophene) / carbon nanotubes hybrid material via in-situ click chemistry. *Materials Chemistry and Physics.* 223: 797-804.
- [102] CASSEMIRO, S. M. (2013). Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos

para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. Tese (Doutorado)
- Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

[103] CANEVAROLO, S. V. Jr. (2003). Técnicas de Caracterização de Polímeros Ed. Artliber, São Paulo.

[104] HEINRICH, C. D., THELAKKAT, M. (2016). Poly-(3-hexylthiophene) bottlebrush copolymers with tailored side-chain lengths and high charge carrier mobilities. J. Mater. Chem. C. 4: 5370-5378.

[105] ROESING, M. HOWELL, J. BOUCHER, D. (2017). Solubility characteristics of poly(3 hexylthiophene). Polymer Physics. 12: 1075-1087.

[106] MORGERA, A. F. (2004). Influence of a non-ionic surfactant on the UV-vis absorption features of regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene) in water-based dispersions. Synthetic Metals. 147: 149-154.

[107] BARD, A. J., FAULKNER, L. R. (1980). Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. 50: 388.

[108] ALVES, M. R. A. (2013). Síntese e caracterização físico-química e eletroquímica de materiais poliméricos derivados do tiofeno β -substituído para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidades Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.