

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
BACHARELADO EM FÍSICA**

Paula Gomes Pereira

**Produção e caracterização das nanopartículas poliméricas
fotogeradoras de carga**

**JUIZ DE FORA
2023**

Paula Gomes Pereira

**Produção e caracterização das nanopartículas poliméricas
fotogeradoras de carga**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de Física
da Universidade Federal de Juiz de Fora,
como requisito parcial à obtenção do título
de bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Legnani,
Coorientador: Dr. Thales Alves Faraco.

**JUIZ DE FORA
2023**

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pela autora.

Pereira, Paula Gomes.

Produção e caracterização das nanopartículas poliméricas fotogeradoras de carga / Paula Gomes Pereira. -- 2023.

54 p. : il.

Orientador: Cristiano Legnani

Coorientador: Thales Faraco

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, 2023.

1. Nanopartículas. 2. Miniemulsão. 3. P3HT. I. Legnani, Cristiano, orient. II. Faraco, Thales, coorient. III. Título.

Paula Gomes Pereira

**Produção e caracterização das nanopartículas poliméricas
fotogeradoras de carga**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Departamento de Física da Universidade
Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial
à obtenção do título de bacharel em Física.

Aprovada em 20 de julho de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cristiano Legnani - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof. Dr. Benjamin Fragneaud
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof^a. Dra. Indhira Oliveira Maciel
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

“A maior glória de uma vitória não consiste no cruzar a meta, mas sim no esforço até a alcançar.”

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, toda grande conquista em minha vida eu devo e dedico a ele. Estendo o agradecimento também à minha família que são a base de tudo pra mim, aos meus pais, Luiz e Maria, que sempre confiaram e acreditaram em mim; às minhas irmãs, Julia e Ana Bárbara, que são meu alicerce e pessoas que posso contar a todo momento; ao Pedro Henrique, por todo carinho, amor, apoio e força que ele me deu em todos os momentos.

Agradeço também ao meu orientador, Cristiano, pela oportunidade e pelos ensinamentos que me permitiram chegar até aqui e a todos os integrantes da equipe NANO da UFJF, obrigada pela partilha e pelos tempos de pesquisa. Em especial, gostaria de agradecer ao meu querido amigo e colega de profissão, Thales, que foi peça fundamental e necessária para a realização e conclusão dessa pesquisa, muito obrigada por todos os ensinamentos, pela paciência comigo, pela disponibilidade e ajuda de sempre; você é incrível e o seu sucesso é muito merecido.

Obrigada aos meus amigos que a graduação me deu Vinícius, Igor, Renan, Leandro. Em especial ao Heitor, que me deu uma mega força no final do curso. Ao meu amigo distante, Marcos, por sempre ser solícito e por acreditar em mim. Ao Gabriel, pelas caronas que permitem que eu reencontrasse minha família. Às minhas amigas, Sheucier e Clara, por dividirem um lar comigo em JF e por tornarem essa experiência incrível. Ao, Joey e Aika, por serem os bichinhos mais fofos que têm o poder de alegrar a nossa vida e nos fazer sentir tão amado.

Dedico este trabalho a todas as pessoas que fazem parte da minha vida e que amo. Mas em especial, ao meu querido professor de física do ensino médio, Dudu, que foi o incentivador e que implantou a ideia dessa graduação em minha vida. Apesar de ter feito eu passar grandes dificuldades aqui, foi um curso de grande aprendizado e proveito.

Obrigada UFJF, pela formação acadêmica e pelo crescimento pessoal que obtive estando aqui! Obrigada PROAE e às agências de fomento das pesquisas CAPES, CNPQ, FAPEMIG e FINEP, pelo auxílio financeiro que foi concedido ao projeto durante toda a graduação e que permitiu que eu o desenvolvesse.

RESUMO

Os estudos em nanociência têm aberto portas para diversos desenvolvimentos tecnológicos em diferentes áreas. Estudos demonstram que uma de suas aplicações pode produzir dispositivos fotovoltaicos em células solares para fins tecnológicos, e outra apresenta polímeros orgânicos que interajam com organismos vivos, como o caso do desenvolvimento de uma retina artificial. As células solares, por sua vez, funcionam por meio de estruturas fotovoltaicas (PV) semicondutoras que ao absorverem luz solar são capazes de transformar a energia radiante do sol em energia elétrica, gerando corrente. A aplicação de polímeros semicondutores orgânicos em função análoga ao semicondutor de uma célula solar tem sido muito promissora. Por outro lado, nos estudos da nanociência, as características óticas e elétricas das nanopartículas (NPs) poliméricas se sobressaem no desenvolvimento de células solares, garantindo uma boa absorção de luz visível (entre 400 nm e 700 nm) e um bom transporte de carga elétrica. O presente trabalho se esforçou em observar como se comportam as nanopartículas (NPs) poliméricas orgânicas fotogeradoras de carga quando se varia o tempo de sonicação utilizado na miniemulsão. O polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) é um semicondutor orgânico amplamente aplicado em dispositivos e foi usado neste trabalho como parte do experimento na síntese de NPs pelo método de miniemulsão, onde foi utilizado o dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfactante para estabilizá-las. As caracterizações de tamanho e absorção das NPs de P3HT, foram realizadas a partir das técnicas de Espectroscopia de Absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e o Espalhamento de luz dinâmico (DLS). Os resultados obtidos são muito satisfatórios: foram encontradas NPs de P3HT com tamanhos menores que 100 nm e com uma baixa concentração de surfactante, um indício de estabilização das NPs quando expostas à luz visível, e uma relação inversamente proporcional entre o tempo de sonicação, utilizado no método de miniemulsão, e o tamanho das NPs.

Palavras-chave: Nanopartículas, miniemulsão, P3HT.

ABSTRACT

Studies in nanoscience have opened doors to several technological developments in different areas. Studies show that one of its applications can produce photovoltaic devices in solar cells for technological purposes, and another presents organic polymers that interact with living organisms, as is the case of the development of an artificial retina. Solar cells, in turn, work through semiconductor photovoltaic (PV) structures that, when absorbing sunlight, are capable of transforming the sun's radiant energy into electrical energy, generating current. The application of organic semiconductor polymers in a similar function to the semiconductor of a solar cell has been very promising. On the other hand, in nanoscience studies, the optical and electrical characteristics of polymeric nanoparticles (NPs) stand out in the development of solar cells, ensuring good absorption of visible light (between 400 nm and 700 nm) and good transport of electrical charge. The present work endeavored to observe how charge photogenerating organic polymeric nanoparticles (NPs) behave when the sonication time used in the miniemulsion is varied. The polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT) is an organic semiconductor widely applied in devices and was used in this work as part of the experiment in the synthesis of NPs by the miniemulsion method, where sodium dodecyl sulfate (SDS) was used as surfactant to stabilize them. The size and absorption characterizations of the P3HT NPs were carried out using Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy (UV-Vis) and Dynamic Light Scattering (DLS) techniques. The results obtained are very satisfactory: P3HT NPs were found with sizes smaller than 100 nm and with a low concentration of surfactant, an indication of stabilization of the NPs when exposed to visible light, and an inversely proportional relationship between the sonication time used in the miniemulsion method, and the size of the NPs.

Keywords: Nanoparticles, miniemulsion, P3HT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo esquemático de um filme nanoparticulado	15
Figura 2: Esquema ilustrativo de posição de um implante subretiano	16
Figura 3: Estruturas moleculares de vários materiais doadores de elétrons (linha superior) e aceptadores de elétrons (linha inferior), usadas em OPVs	22
Figura 4: Bandas de energia dos polímeros semicondutores	23
Figura 5: Diagrama esquemático da formação controlada de partículas sob diferentes condições de concentração	26
Figura 6: Processos de degradação por a) coalescência e b) difusional	27
Figura 7: Como as NPs (em amarelo) se formam por meio da sonicação	28
Figura 8: Método de diálise para a eliminação de surfactantes de uma solução	29
Figura 9: Espectro luminoso relativo aos regimes da visão escotópica e fotópica, adotado pela CIE (Comission Internationale de l'Eclairage)	29
Figura 10: Espectro de absorção normalizado do polímero semicondutor P3HT	30
Figura 11: Esquema dos processos que ocorrem quando um feixe de radiação eletromagnética incide em uma célula que contém uma solução absorvente	31
Figura 12: Formação das NPs por miniemulsão, em A) a SE foi adicionada à SA, em B) acontece a formação das macroemulsões, em que quando passa pela sonicação resulta em C) nas miniemulsões	36
Figura 13: Da esquerda para a direita, é possível observar a eliminação do surfactante na solução de NPs. Há um intervalo de aproximadamente 3h entre cada imagem	37
Figura 14: Gráfico do diâmetro médio das NPs de P3HT sintetizadas pelo método de miniemulsão	39
Figura 15: Espectro de Absorção das NPs de P3HT sintetizadas por miniemulsão, em diferentes tempos de sonicação	40
Figura 16: Intensidade de absorção da banda de 550 nm em função do tempo de sonicação e tamanho das nanopartículas	41
Figura 17: Diminuição da intensidade da banda de absorção (em 550 nm) à medida que o tempo de sonicação aumenta e o tamanho das NPs diminuem	42
Figura 18: Espectro de emissão de uma lâmpada fluorescente branca típica	42

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Tempo de sonicação das NPs de P3HT feitas por miniemulsão, em relação ao diâmetro médio e ao IPd médio.....	38
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

λ - Comprimento de onda

ϵ - Coeficiente de concentração molar

η - Viscosidade

τ - Transmitância

Γ - Taxa de decaimento da função de correlação

A - Absorbância

θ - Ângulo de espalhamento

AOT - Di-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio

b - Caminho óptico da radiação

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

c - Concentração molar da espécie absorvente

CHCl_3 - Clorofórmio

CTAB - Brometo de cetrimônio, $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$

D_T - Coeficiente de difusão translacional

D_{ef} - Diâmetro efetivo

DI - Água deionizada

DLS - Espalhamento dinâmico de luz, do inglês *dynamic light scattering*

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

I - Intensidade do feixe transmitido

I_0 - Intensidade do feixe incidente

IOP - Fotovoltaicos inorgânicos, do inglês *inorganic photovoltaic*

IPd - Índice de polidispersividade

k_b - Constante de Boltzmann

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

n_0 - Índice de refração do meio

NPs - Nanopartículas

OPV - Fotovoltaicos orgânicos, do inglês *organic photovoltaic*

P3HT - Poli(3-hexiltiofeno)

PC₆₁BM - [6,6] - fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster

PLD – Deposição de laser pulsado

PSC - Célula solar de polímero, do inglês *polymeric solar cell*

PV - Fotovoltaico, do inglês *photovoltaic*

q - Valor numérico do vetor que descreve a luz espalhada

SA - Solução aquosa

SDS - Dodecil sulfato de sódio

SE - Solução estoque

T - Temperatura

UV-Vis - Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 CONTEXTO TECNOLÓGICO E BIOLÓGICO DAS NANOPARTÍCULAS	18
3 COLOIDES E TIPOS DE NANOPARTÍCULAS	20
4 POLÍMEROS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	22
5 TÉCNICAS E FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	25
6 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
6.1 SÍNTESE DE NPs POR MINIEMULSÃO	27
6.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
6.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	31
6.2.2 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)	33
7 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	35
7.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	35
7.1.1 MATERIAIS UTILIZADOS	35
7.1.2 MINIEMULSÃO	35
8 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
8.1 DLS DAS NPs POR MINIEMULSÃO	38
8.2 UV-VIS DAS NPs POR MINIEMULSÃO	40
9 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	44
10 REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia é uma tendência observada globalmente e é impulsionada por vários fatores como o crescimento populacional, industrialização, urbanização e mudanças nos padrões climáticos^{1,2}. Porém, embora o aumento do consumo de energia seja uma realidade, é importante buscar maneiras de tornar o uso mais eficiente e sustentável. Por esse motivo, nos últimos anos houve um crescente interesse na busca por fontes de energias renováveis e acessíveis. Impulsionados também, pelo esgotamento dos combustíveis fósseis e pelas preocupações com o aquecimento global³.

A energia solar se mostra uma fonte de energia altamente promissora. Renovável e inesgotável, ela é uma energia limpa e não gera poluição durante a geração de eletricidade, apresenta baixa emissão de carbono, o que reduz a quantidade de gases de efeito estufa, além de ser uma fonte de energia ampla e acessível. Além disso, ela é a mais abundante fonte de energia sustentável, visto que o planeta terra recebe mais energia solar em uma hora do que a energia total que é consumida em um ano inteiro⁴.

Dessa maneira, da mesma forma que as plantas convertem radiação solar em uma forma de energia necessária para sua sobrevivência (fotossíntese), o efeito fotovoltaico (PV) ocorre quando a energia dos fótons é convertida em energia elétrica. Considerando que o uso da energia elétrica desempenha um papel crucial em nossa sociedade moderna e é de extrema importância, dispositivos PVs surgiram como uma alternativa promissora do bom uso e disponibilidade da energia solar. E conseqüentemente, a utilização da energia solar por meio da tecnologia fotovoltaica tem despertado um interesse crescente nos dispositivos PVs.

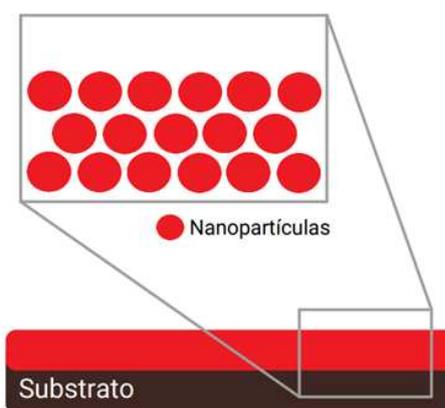
Esses dispositivos, conhecidos como células solares ou painéis solares, geram corrente elétrica a partir da absorção da luz solar, quando o semicondutor é excitado formando um par elétron-buraco, denominado éxciton. Existem três gerações de células solares desde a sua descoberta⁵, a primeira utiliza silício como material absorvedor de luz e oferece alta eficiência de conversão, sendo amplamente utilizada comercialmente. No entanto, é uma tecnologia cara devido ao alto grau de pureza necessário para o silício. A segunda geração, conhecida como filmes finos, também

utiliza materiais inorgânicos, mas possui menor eficiência em comparação com a primeira geração. A terceira geração são as células solares orgânicas (OPVs), que são baseadas em polímeros conjugados⁶, perovskitas^{7,8}, sensibilizadores de corante⁹ e híbridos orgânico-inorgânicos^{10,11}. Estas células solares possuem características atraentes, como flexibilidade, transparência e menor custo de produção. No entanto, ainda enfrentam desafios relacionados à degradação¹², o que limita sua produção em larga escala para uso comercial.

Os materiais orgânicos, pertencentes à terceira geração, se destacam como alternativas promissoras para aplicação em dispositivos devido às suas propriedades intrínsecas¹³. Tais como, a sua tecnologia que apresenta uma solução economicamente viável devido à sua capacidade de produção em massa¹⁴, embora o alto custo das matérias-primas pareça o contrário, a flexibilidade mecânica, o peso leve e a possível transparência do OPV que possibilitam fontes de energia portáteis e vestíveis¹⁵, a versatilidade química, que permite uma maior adaptabilidade às necessidades de cada dispositivo e a baixa temperatura de processamento, que permite usar substratos sensíveis ao calor, como o plástico e filmes finos e o menor impacto ambiental.

Nesse segmento, o objetivo desta pesquisa é fazer NPs orgânicas do polímero semicondutor poli(3-hexiltiofeno) P3HT. E uma possível aplicação para essas NPs é a criação de um filme fino de NPs para serem empregados em células solares, como indica a Figura 1. Dessa forma é possível desenvolver células solares com uma contribuição tecnológica, e desenvolver um implante de NPs de tal forma que eles possam interagir com organismos vivos, como uma retina artificial.

Figura 1: Modelo esquemático de um filme nanoparticulado

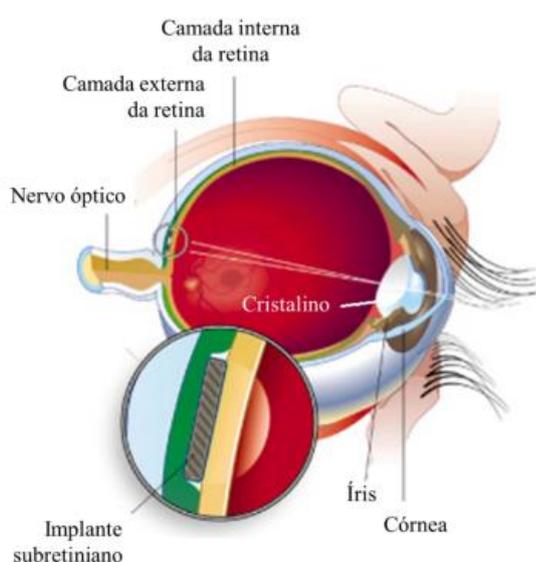


FONTE: Elaborada pela autora (2023).

A aplicação biológica mencionada é possível pois, em nosso olho, a retina transforma sinais luminosos em sinais elétricos, que então são captados pelos neurônios que compõem os fotorreceptores. Então o seu trabalho é converter luz em energia, como fazem as células solares. Logo, essa semelhança sustenta tal aplicação, que faz parte de um novo campo de pesquisa: a bioeletrônica. Este campo promove o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que interagem com o organismo humano. Ao implantar este dispositivo na retina (Figura 2), o sinal elétrico obtido por ele alcançará os neurônios presentes no fundo do olho e, se não estiverem danificados, irão entender esse sinal como sendo a luz voltando, até chegar na retina, permitindo com que imagens sejam processadas novamente.

Dito isso, a utilização de NPs em células solares tem sido um campo de pesquisa ativo nas últimas décadas visto que elas apresentam propriedades aprimoradas em comparação com partículas maiores do mesmo material, tais como alta reatividade, força, área de superfície e sensibilidade¹⁶. Compostos poliméricos com nanopartículas são um grupo crescente de materiais cujas propriedades podem ser controladas não apenas pelo tipo e tamanho do material, mas também por sua funcionalização. A funcionalização da superfície das nanopartículas permite sua ligação química e ajuda a aumentar sua compatibilidade com a matriz polimérica, além de limitar os efeitos indesejados de agregação¹⁷.

Figura 2: Esquema ilustrativo de posição de um implante subretiniano



FONTE: Traduzido e adaptado de Optobionics, 2008.

Além das propriedades intrínsecas das NPs e dos compostos poliméricos, a síntese desses materiais pode ser realizada por métodos relativamente simples e de baixo custo, desempenhando então um papel crucial na melhoria, eficiência e funcionalidade das células solares. Estas oportunidades têm impulsionado o desenvolvimento contínuo da tecnologia solar e têm o potencial de tornar a energia solar uma fonte mais acessível e eficiente.

Apesar das possíveis aplicações mencionadas, o objetivo desse trabalho se mantém na formação e caracterização das NPs poliméricas. A metodologia utilizada se deu pela síntese das NPs pelo método de miniemulsão, que será apresentado detalhadamente ao longo dos próximos capítulos e foi realizado um teste de degradação da suspensão coloidal. E segue-se para a caracterização de suas propriedades de diâmetro e absorção a partir de duas técnicas, respectivamente: o espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *Dynamic light scattering*) e o espectro de absorção de luz no ultravioleta-visível (UV-Vis).

2 CONTEXTO TECNOLÓGICO E BIOLÓGICO DAS NANOPARTÍCULAS

A nanotecnologia pode contemplar diversas áreas, tendo uma base multidisciplinar, transdisciplinar e interdisciplinar presente nas áreas da informação, medicina, engenharia, química, física e biologia¹⁸. Não há barreiras para a nanotecnologia; na nanomedicina, por exemplo, as NPs vêm sendo a esperança para a cura de doenças até então incuráveis, como o câncer¹⁹. Outro exemplo refere-se aos nanocosméticos que têm apostado em NPs^{20,21}, pois devido as suas dimensões contribuem para uma maior eficácia, prometendo durabilidade, eficiência, cores e fragrâncias aos produtos que as têm.

Nos últimos anos, houve uma evolução na nanotecnologia no tratamento e prevenção da formação de biofilme e infecção de microrganismos multirresistentes (MDR). Nesse segmento, NPs de tamanho e características físicas distintas são aplicadas em biofilmes e podem ser empregadas no tratamento de patógenos resistentes²². Quanto ao seu uso em diferentes desenvolvimentos terapêuticos, houve um avanço significativo no entendimento da biologia dos tumores. Em drogas utilizadas para o tratamento de câncer, as NPs desempenham a probabilidade de aumentar a solubilidade e estabilidade da droga, além de prolongar a meia-vida no plasma, dentre outras vantagens²³.

Uma das tecnologias em rápido desenvolvimento nos diversos campos da indústria, bem como nas áreas de pesquisa é o processo bioconvectivo (PI). A técnica PI refere-se ao transporte de substâncias ou energia em um meio fluido devido às atividades biológicas dos organismos vivos, além da significativa ajuda a melhorar qualquer processo em termos de eficiência energética, custo-benefício, compacidade, segurança e produtividade energética sustentável. Esse processo sofre uma intensificação, influenciado pelo fluxo bioconvectivo - movimento convectivo macroscópico - contendo as NPs e microrganismos móveis, como bactérias e algas²⁴.

No que se refere à preservação ambiental e produção agrícola, as NPs de quitosana-melatonina (CTS-HPMC-Mel) foram utilizadas a fim de melhorar os efeitos de salinidade do solo. Os efeitos benéficos da aplicação de quitosana e melatonina, separadamente, já foram previamente registradas com relação ao crescimento e produtividade das plantas, levando à hipótese de que as NPs podem levar a um melhor desempenho das plantas²⁵.

A inserção de NPs se mostrou interessante também quando inseridas em células solares de sulfeto de estanho e cobre (CZTS) a partir da técnica de deposição por laser pulsado (PLD). O pico de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) de NPs de prata (Ag) foi deslocado para uma região de comprimento de onda maiores, aumentando a energia do laser. Ao incorporar NPs de Ag em filmes ultrafinos de CZTS, a estrutura cristalina do filme melhorou e seu gap ótico diminuiu²⁶. Enquanto em outros estudos, uma avaliação térmica de células solares fotovoltaicas (PV) foi investigada com e sem a inclusão de NPs híbridas (combinação de diferentes materiais em escala nanométrica)²⁷.

Portanto, todos os estudos e aplicações que foram brevemente apresentadas nesse capítulo, evidenciam que a fabricação em nanoescala é incorporada em domínios multidisciplinares da ciência e tecnologia. Dentre os inúmeros benefícios de sua área, a nanotecnologia é um processo que combina os atributos básicos das ciências biológicas, físicas e químicas em escala de nanômetros. Fisicamente, o tamanho é reduzido; quimicamente, novas ligações e propriedades químicas são regidas; e ações biológicas são produzidas em nanoescala, como ligação de drogas e entrega em locais específicos²⁸.

3 COLOIDES E TIPOS DE NANOPARTÍCULAS

Coloides são misturas que apresentam aspecto de solução homogênea em grandes escalas. Neste trabalho, esta solução foi tratada em escalas nanométricas. Os componentes dos coloides são chamados de disperso e dispersante, sendo a quantidade de dispersante sempre superior. As partículas coloidais são sempre maiores que as moléculas individuais que precedem a mistura, e menores que as partículas macroscópicas. Além disso, sua dispersão é estável devido à interação entre as partículas do meio dispersante.

As NPs possuem características distintivas que podem ser destacadas. Em primeiro lugar, as NPs podem ser extremamente pequenas (~100 nm), com dimensões na escala nanométrica. O espalhamento da luz pelas partículas coloidais é uma propriedade característica desses materiais, assim como a possibilidade de ter propriedades ajustáveis e a capacidade de transporte de carga elétrica. As NPs são compostas por partículas dispersas e dispersantes, formando sistemas coloidais complexos. Importante ressaltar que, geralmente, as NPs não sedimentam naturalmente apresentando boa estabilidade. Por fim, as partículas apresentam movimento aleatório no meio dispersante, conhecido como movimento browniano.

As NPs podem ser agrupadas em duas classes: as orgânicas e as inorgânicas. As orgânicas podem incluir as NPs poliméricas, e as NPs inorgânicas incluem as NPs magnéticas, NPs metálicas (prata e ouro) e as NPs de semicondutores inorgânicos (dióxido de titânio, sílica e óxido de zinco).

Sistemas baseados em NPs de sílica (SiO_2) são amplamente estudados principalmente devido às suas características físicas, bem como a facilidade de processamento. Não obstante, o SiO_2 é também utilizado para revestimento de pontos quânticos (*quantum dots*) de semicondutores, como o cádmio, na forma de estruturas do tipo núcleo-casca (*core-shell*), empregados em biosensoriamento, uma vez que a sílica é inerte a uma vasta gama de solventes e menos tóxica em comparação a outros materiais²⁹.

As NPs metálicas são aquelas produzidas a partir de um elemento metálico, desde que atendam as definições de tamanho preconizadas pela nanotecnologia. A ótica, a eletrônica e as propriedades catalíticas das NPs metálicas são muito influenciadas pelo seu tamanho, forma e estrutura cristalina. Por exemplo, as NPs de

prata (NPAs) e as NPs de ouro (NPAus) têm sido amplamente utilizadas para aplicações biológicas e tecnológicas devido às suas propriedades óticas interessantes, conferidas pela interação da luz com os elétrons na superfície das NPs. Essas propriedades podem ser encontradas em um determinado comprimento de onda da luz, em que a oscilação coletiva de elétrons de condução na superfície das NPAs e NPAus entram em ressonância com a luz incidente causando um fenômeno chamado ressonância de plasma de superfície (SPR), resultando em forte extinção da luz^{30,31}.

Os polímeros são macromoléculas compostas por um grande número de unidades repetidas (monômeros) idênticas ou similares. Sua organização é baseada em uma arquitetura molecular do tipo cadeia que exhibe uma multiplicidade de composições, estruturas e propriedades. Dependendo do método de preparação dos coloides, existem dois tipos de NPs poliméricas: as nanoesferas e as nanocápsulas. As nanoesferas são sistemas de matrizes esféricas que possuem o princípio ativo disperso em uma matriz polimérica de forma homogênea; enquanto as nanocápsulas são sistemas vesiculares que envolvem o agente dentro de uma cavidade envolta por um invólucro polimérico, que controla sua liberação dependendo de sua natureza³².

Dessa forma, as NPs poliméricas abrangem um grupo maior de coloides, incluindo aqueles que não são feitos de semicondutores orgânicos como o poli (metil metacrilato) (PMMA)³³, sendo este um dos materiais poliméricos com alto índice de transparência e rigidez, além de grande potencial para substituição do vidro em diversas aplicações, simples ou técnicas. E existem as NPs poliméricas orgânicas, que são amplamente empregadas em células solares, devido a características como flexibilidade.

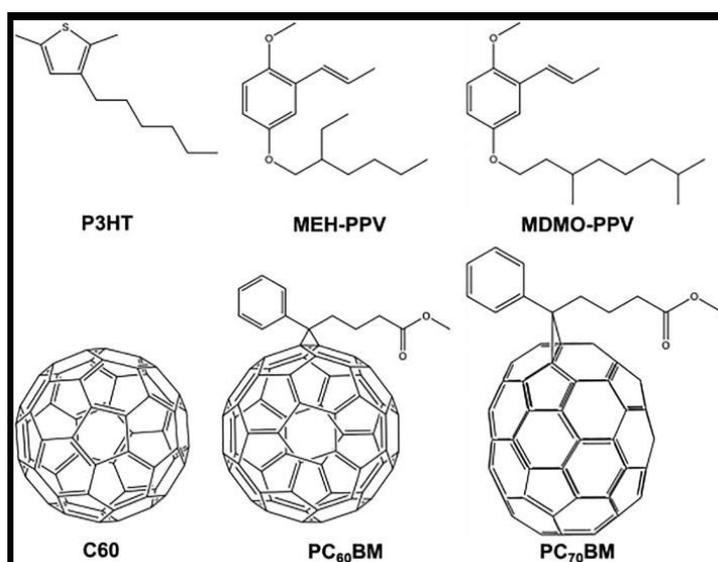
4 POLÍMEROS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os polímeros eram considerados estritamente isolantes até a descoberta de uma nova classe de polímeros há 40 anos: os polímeros conjugados condutores³⁴. Polímeros condutores possuem dupla ligação separadas por ligações simples ao longo da base de carbono. Essa alternância de ligação abre o *band gap* – termo, em inglês, utilizado para se referir à diferença de energia entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) - de energia proibida sistêmico para semicondutores. Em geral, os polímeros conjugados são intrinsicamente isolantes ou semicondutores fracos. Porém, o que os torna condutivos é a remoção (redução) ou adição de elétrons (redução eletroquímica).

A descoberta de polímeros conjugados permitiu pesquisas sobre as suas propriedades condutoras, que poderiam ser utilizados em tecnologias elétricas. Mais tarde, as propriedades semicondutoras de polímeros conjugados também foram exploradas. A partir de então, diversos materiais poliméricos passaram a ser utilizados na fabricação de células solares, como demonstra a Figura 3.

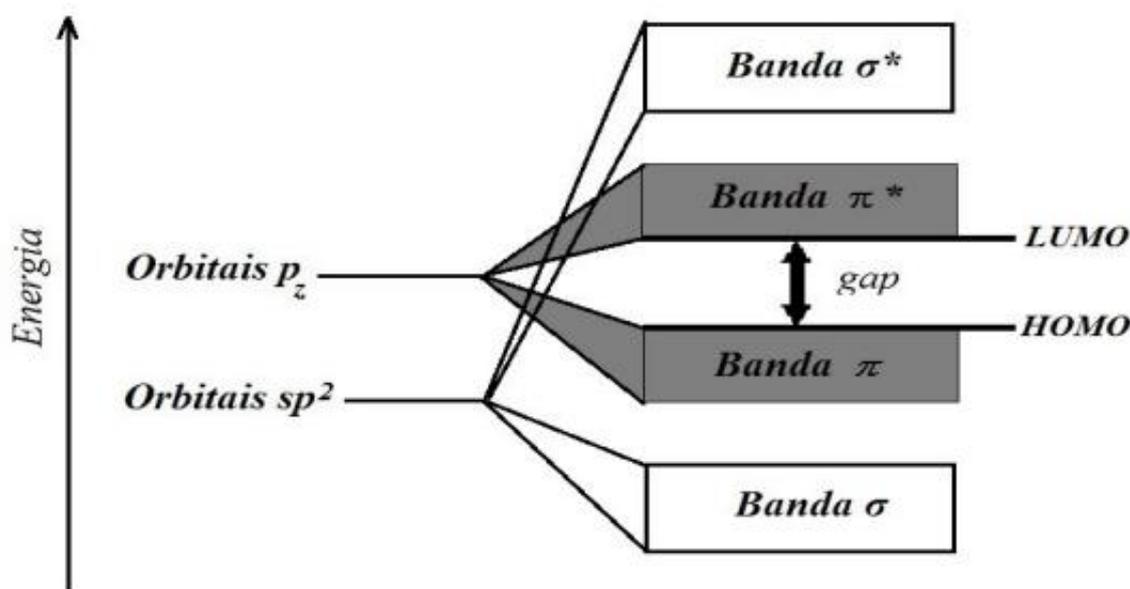
O *band gap* dos polímeros conjugados é uma das características mais importantes para as células solares poliméricas, pois controla suas características elétricas e ópticas.

Figura 3: Estruturas moleculares de vários materiais doadores de elétrons (linha superior) e aceptores de elétrons (linha inferior), usadas em OPVs



FONTE: BERGER (2018, p. 013509).

Figura 4: Bandas de energia dos polímeros semicondutores



FONTE: ELIEZER, Fernando (2013).

A Figura 4 mostra o diagrama de bandas de energia dos polímeros semicondutores orgânicos, em que a interação entre os orbitais π (nível HOMO) se assemelha ao máximo da banda de valência (BV) dos semicondutores inorgânicos, enquanto a interação entre os orbitais π^* (nível LUMO) dos semicondutores poliméricos é análogo ao mínimo da banda de condução (BC) dos semicondutores inorgânicos.

Nesse segmento, o projeto do polímero semicondutor orgânico de P3HT intercalado com uma molécula semicondutora orgânica de [6,6] - fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster (PCBM) tem sido amplamente utilizado na pesquisa em células solares poliméricas por quase uma década, desde que foi relatado pela primeira vez em 2002³⁵. Por meio do controle de nanomorfologia por otimização dos processos, auxiliado por avanços nas técnicas de microscopia de varredura de alta resolução, as células solares de P3HT:PC₆₁BM alcançou a melhor eficiência de registro certificado pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) equivalente a 5,4%³⁶.

Atualmente, os OPVs mais estudados são preparados a partir de blends de P3HT:PC₆₁BM. O polímero P3HT tem sido referência e vem sendo comumente usado como material doador de elétrons devido ao seu alto grau de cristalinidade, mobilidade de buracos razoavelmente alta (excedendo 0,1 cm²/Vs), banda de absorção em torno de 650 nm e gap eletrônico adequado que favorece a transferência de carga

eficiente^{37,38}. Além disso, derivados de fulereno, como o PCBM, têm sido usados como aceitadores de elétrons devido a sua alta mobilidade eletrônica (em torno de 10^{-4} cm^2/Vs) e são solúveis na maioria dos solventes orgânicos. Tal sistema P3HT:PC₆₁BM garante estabilidade a longo prazo e os dispositivos baseados neste sistema podem atingir eficiência de aproximadamente 5%^{39,40,41}.

5 TÉCNICAS E FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

Existem diversos métodos para a obtenção de NPs, tais como a ablação a laser^{42,43}; condensação a vapor^{44,45}; métodos químicos, que envolvem o crescimento de NPs em um meio líquido com vários reagentes^{46,47}; e métodos mecânicos, como a moagem^{48,49}. A escolha de uma dessas técnicas para produção das NPs vai depender da sua natureza e aplicação.

Geralmente, as NPs inorgânicas são sintetizadas pelo método químico e obtidas a partir de sais inorgânicos, resultando em átomos ligados por ligação metálica ou covalente formando a estrutura de uma NP. Em contrapartida, a maior parte das NPs orgânicas é formada por várias moléculas orgânicas independentes rearranjadas em uma estrutura de nanopartícula e a ligação entre as moléculas tem uma força menor quando comparada à ligação entre os átomos constituinte das NPs inorgânicas. Esta interação mais fraca entre as moléculas orgânicas faz com que elas degradem com mais facilidade, podendo também se coalescer com outra NP e originando partículas maiores. Como partículas maiores são mais favoráveis energeticamente que partículas menores, o tamanho das NPs orgânicas, diferentemente das inorgânicas, nem sempre será da ordem de nanômetros, e existem muitos fatores que limitam o tamanho das NPs orgânicas, tais como a agregação⁵⁰.

O processo de formação das NPs é conhecido por nucleação, onde acontece a formação de pequenas partículas em escala nanométrica a partir de uma fase dispersa em um meio dispersante. Tal processo é um passo crítico na síntese de NPs, onde moléculas e íons se agregam e formam núcleos estáveis que eventualmente crescem para se tornarem partículas completas.

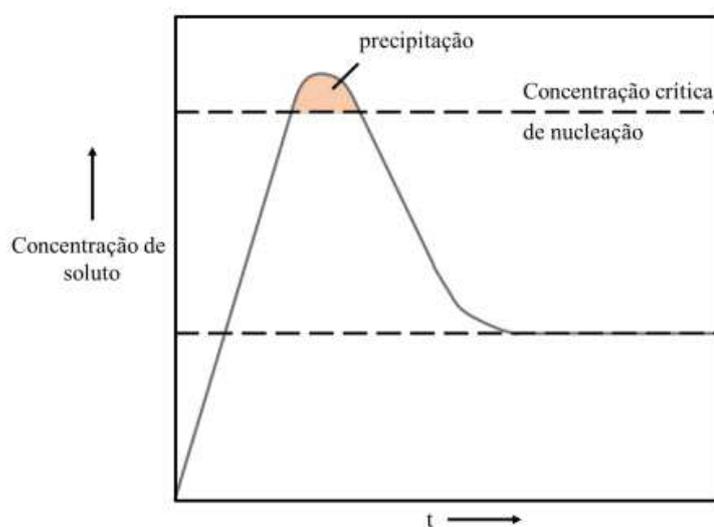
O processo químico de crescimento de NPs envolve a precipitação de uma fase sólida a partir de uma única fase líquida que contém vários componentes. Para um solvente particular, existe uma certa solubilidade para um dado soluto, de modo que a adição de qualquer excesso de soluto resultará em precipitação e formação de nanocristais. No caso da formação de NPs, para que a nucleação ocorra, a solução deve estar supersaturada, sendo que esta supersaturação pode ser alcançada modificando-se a temperatura, a pressão, ou adicionando componentes, causando uma alteração ΔG na energia livre de Gibbs⁵⁰. Como soluções saturadas não são estáveis do ponto de vista termodinâmico, uma separação de fases se torna

energeticamente favorável. O processo de precipitação basicamente consiste numa etapa de nucleação seguida de estágios de crescimento⁵¹.

O modelo conceitual desenvolvido por LaMer⁵² é utilizado para exemplificar a monodispersão em soluções coloidais. Nele, assume-se que a concentração do soluto vai aumentando ao longo do tempo até atingir uma concentração crítica de nucleação. Quando a concentração de soluto ultrapassa a concentração crítica, o aumento da concentração é desacelerado, indicando a formação de novos núcleos. Devido à formação destes núcleos, a concentração cai momentaneamente para abaixo do limiar crítico, de forma que nenhum novo núcleo seja formado, parando o processo de nucleação. Os núcleos já formados seguem crescendo até que, por fim, a solução inicial já não esteja supersaturada e o sistema atinja uma concentração de equilíbrio. Esta relação entre concentração de soluto em função do tempo está representada na Figura 5.

Embora este modelo de nucleação seja útil para a compreensão da formação das partículas, ele não revela informações sobre o tamanho final ou concentração de partículas. É sabido, no entanto, que a concentração e o tamanho das NPs sintetizadas podem ser ajustados de diversas formas, sendo algumas delas discutidas neste trabalho. Para as NPs poliméricas, que são o foco dessa pesquisa, as sínteses das NPs foram realizadas por uma técnica do método químico: a miniemulsão, que será tratada no próximo capítulo.

Figura 5: Diagrama esquemático da formação controlada de partículas sob diferentes condições de concentração



FONTE: Horn e Rieger, 2001.

6 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

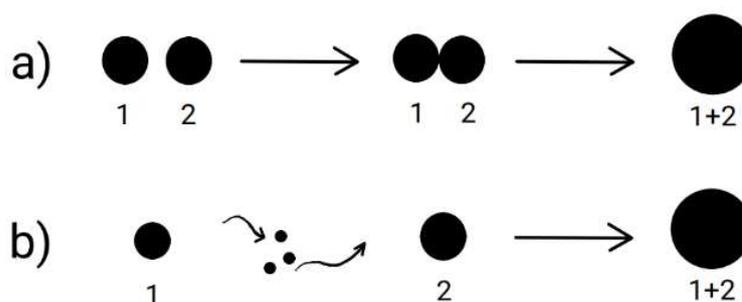
Como visto na sessão anterior, as propriedades óticas e elétricas do polímero semiconductor de P3HT são úteis nas aplicações de filmes e células solares. Este trabalho se concentrou no desenvolvimento de nanopartículas poliméricas de P3HT. Esta sessão apresentará o conteúdo teórico que serviu de base para as sínteses e caracterizações dessas NPs. Abordaremos questões essenciais para a compreensão dos procedimentos experimentais e seus resultados.

6.1 SÍNTESE DE NPs POR MINIEMULSÃO

A miniemulsão ou nanoemulsão, foi inicialmente apresentada por Chou⁵³ em 1980 para descrever dispersões de gotículas nanométricas de um líquido em outro líquido imiscível. Uma característica presente nesse método é a instabilidade termodinâmica, por esse motivo torna-se necessário o uso de um surfactante (ou emulsificantes) e cossurfactantes para que essas soluções se mantenham estáveis e não sofra nenhuma degradação difusional ou coalesçam⁵⁴. A degradação por coalescência envolve a aglomeração de partículas dispersas, enquanto a difusional envolve a migração de espécies químicas através do material por difusão. Tais processos estão esquematicamente apresentados na Figura 6.

A concentração de surfactante é crucial para criar condições de processamento reprodutíveis que auxiliam no desenvolvimento das NPs. Há estudos, por exemplo, que mostram que a concentração de surfactante na dispersão é um parâmetro crítico que deve ser otimizado e que à medida que aumenta a concentração de surfactante, o tamanho das NPs tende a diminuir⁵⁵.

Figura 6: Processos de degradação por a) coalescência e b) difusional



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

O surfactante aniônico utilizado neste trabalho, SDS, é sintetizado por sulfonação de álcoois laurílicos de base petroquímica ou oleoquímica e é uma molécula linear com uma cauda alquila de 12 átomos de carbono, ligada a um grupo sulfato que confere à molécula as propriedades anfífilas exigidas de um surfactante. Apesar de ser um importante material na estabilização das NPs, os surfactantes apresentam características tóxicas ao sistema aquático, nos ecossistemas terrestres e para os seres humanos, quando utilizados em grandes concentrações de trabalho. O ciclo de toxicidade começa desde a sua própria síntese, descarte e posterior exposição ao meio ambiente⁵⁶.

No preparo da miniemulsão, há a fase aquosa e a fase solvente. A fase solvente é a que chamamos de solução estoque composta pelo material a ser nanoparticulado e a fase aquosa contém o surfactante. A solução estoque é adicionada à solução aquosa e é mantida sob agitação rigorosa, formando-se gotículas da fase solvente estabilizadas pela presença do surfactante, dando origem a uma macroemulsão. É importante que agitação seja realizada por um mecanismo de alto cisalhamento para que a taxa de degradação e coalescência sejam equilibradas, podendo ser feita por equipamentos como emulsificadores de alta pressão, sonicadores e dispersores mecânicos de alta velocidade^{57,58}.

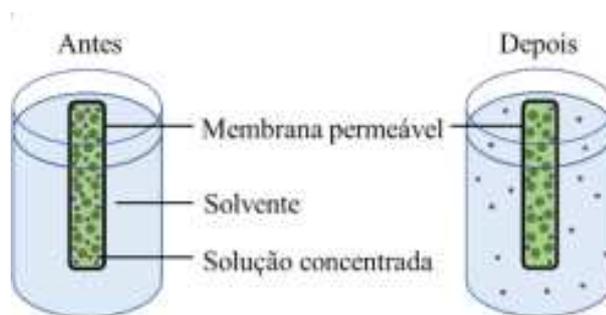
Neste trabalho, foi usado um sonicador de ponta, onde vibrações de alta frequência se propagam na solução em forma de ondas mecânicas. Essas vibrações, por sua vez, são as causadoras das quebras das macroemulsões originando partículas nanométricas. Esse resultado acontece em escalas invisíveis a olho nu, na Figura 7 esquematizamos esse processo. As ondas mecânicas emitidas pelo sonicador criam pequenas bolhas no líquido e quando as bolhas não atingem um volume no qual não pode mais absorver energia, elas entram em colapso.

Figura 7: Como as NPs (em amarelo) se formam por meio da sonicação



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

Figura 8: Método de diálise para a eliminação de surfactantes de uma solução

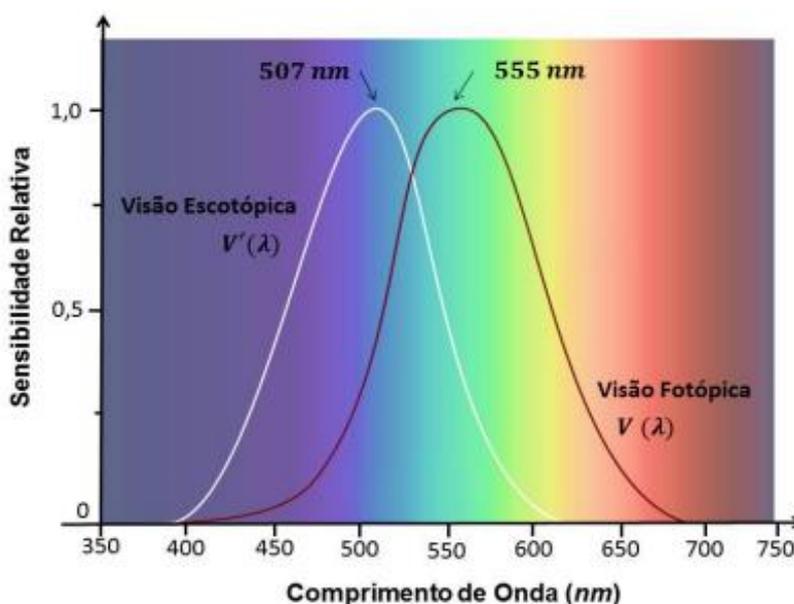


FONTE: AKEMI, Nathália (2022).

As bolhas formadas se colidem com partículas da fase solvente, quebrando-as em partículas nanométricas obtendo a fase da miniemulsão. Posteriormente, o solvente da solução estoque deve ser eliminado junto com os resquícios de surfactantes na solução. Dessa forma é garantido que se obtenha apenas as NPs que permanecerão formadas devido à ação do surfactante na síntese, sendo que, em geral, cada gotícula corresponderá a uma nanopartícula^{59,60}.

Existem diversos métodos de remoção dos surfactantes, como a calcinação e a extração por solvente⁶¹, tratamento com ozônio⁶², extração com fluido de CO₂ supercrítico⁶³ e tratamento com H₂SO₄⁶⁴, dependendo da natureza do material.

Figura 9: Espectro luminoso relativo aos regimes da visão escotópica e fotópica, adotado pela CIE (Comission Internationale de l'Eclairage)

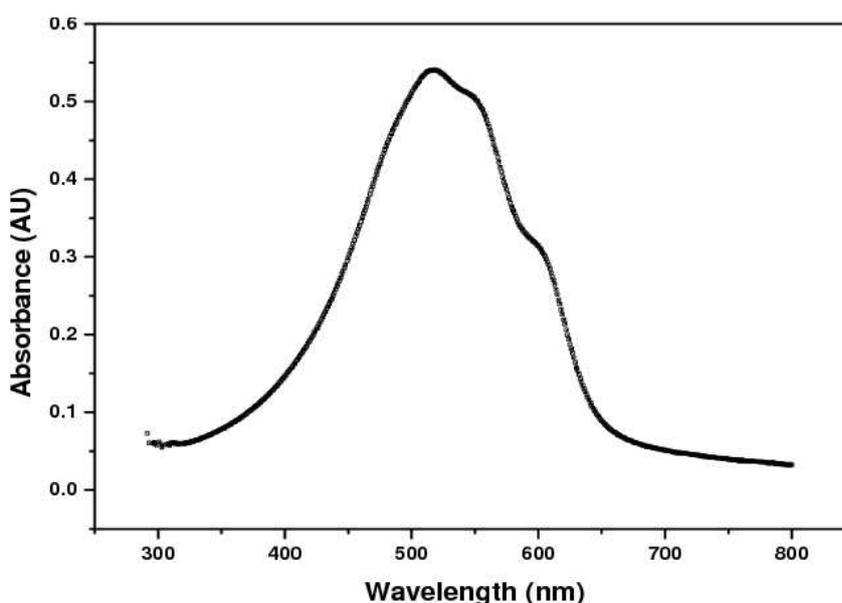


FONTE: FARACO, Thales Alves. Dissertação (2019).

O processo utilizado neste trabalho é a diálise química⁶⁵, ela é feita a partir de uma membrana permeável de celulose imersa em água deionizada. No interior da membrana é colocado o coloide, dessa forma as substâncias de peso maior (surfactante) atravessam membranas semipermeáveis, enquanto substâncias de peso menor (água deionizada) têm livre passagem, havendo a troca do surfactante pela água. O método utilizado é apresentado na Figura 8.

O polímero escolhido para ser utilizado nas sínteses desse trabalho foi o P3HT, visto que ele possui bons comportamentos em células solares e ainda apresentou uma boa eficiência, como foi apresentado nos capítulos anteriores³⁴. Além das vantagens mencionadas para aplicações em OPVs, o polímero P3HT apresenta características importantes para o desenvolvimento em implantes subretinianos. Sua absorção se aproxima do espectro da visão humana em regimes da visão fotópica e a visão escópica, como pode ser observado ao comparar os dois espectros apresentados nas Figuras 9 e 10⁶⁶. Onde a visão fotópica é a visão que apresenta sensibilidade à cor, enquanto a visão escópica são sensíveis ao brilho e não detectam cor. Além disso, o P3HT passou por testes de viabilidade celular e apresentou baixo índice de toxicidade em células, tornando-se um material biocompatível para aplicações biológicas⁶⁷.

Figura 10: Espectro de absorção normalizado do polímero semiconductor P3HT



FONTE: ABDULLAH hussein (2015).

6.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico estão detalhadas as técnicas de caracterização, arranjos e equipamentos experimentais utilizados neste trabalho.

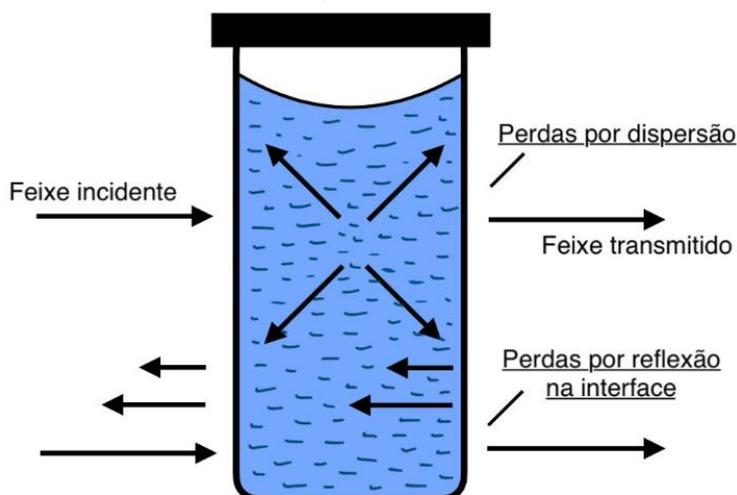
6.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) consiste em uma técnica de caracterização experimental que estuda o comportamento da matéria quando exposta à radiação eletromagnética na faixa em torno de 100 a 400 nm (ultravioleta) e 400 a 750 nm (visível).

A absorção, nesta faixa de energia, está normalmente associada a transições eletrônicas. Estas ocorrem quando, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, um elétron é promovido de seu orbital molecular no estado fundamental, para o caso de materiais orgânicos, estado ocupado de maior energia (HOMO), para um orbital desocupado de menor energia (LUMO).

A intensidade de um feixe de radiação eletromagnética é atenuada ao atravessar um meio que contém uma espécie absorvente (Figura 11), devido a sucessivos processos de absorção, reflexões nas paredes da célula e fenômenos de dispersão.

Figura 11: Esquema dos processos que ocorrem quando um feixe de radiação eletromagnética incide em uma célula que contém uma solução absorvente



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

No processo de absorção, a intensidade do feixe transmitido (I) se relaciona com a do feixe incidente (I_0) pela lei de Lambert-Beer dada por:

$$I = I_0 * 10^{-\epsilon(\lambda)cb}, \quad (1)$$

onde $c = [\text{mol} * \text{l}^{-1}]$ é a concentração da espécie absorvente, ϵ é o coeficiente de concentração molar ao comprimento de onda λ e b [cm] é o caminho óptico da radiação no meio. A razão das intensidades é denominada por transmitância (τ), onde um meio totalmente absorvente obtém-se uma transmitância nula ($I = 0$), enquanto para um meio completamente transparente à energia incidente, ela é unitária ($I = I_0$):

$$\tau = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon(\lambda)cb}. \quad (2)$$

Embora a transmitância seja uma grandeza cujo significado é intuitivo, é vulgarmente substituída pela absorbância (A) que apresenta a vantagem de variar linearmente com a concentração, caminho óptico e coeficiente de absorção molar:

$$A = -\log_{10}\tau = \epsilon(\lambda)cb. \quad (3)$$

As análises são realizadas em espectrofotômetros, equipamentos que possuem, de modo geral, uma fonte de energia radiante, um seletor de comprimento de onda para a medida, recipiente para a amostra que não absorva radiação na faixa aplicada, um detector de radiação que converte a energia radiante em sinal elétrico mensurável e uma unidade de processamento e leituras dos sinais obtidos.

O tipo de solvente utilizado para solubilizar a amostra deve ser escolhido de acordo com a sua capacidade de não absorver radiação na região que serão realizadas as medidas, evitando assim interferências.

Os espectros de absorção das amostras apresentadas nesse trabalho foram obtidos através do espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800, que pertence ao Núcleo de Pesquisas Químicas (NUPEQ) do Departamento de Química da UFJF.

6.2.2 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *Dynamic light scattering*), também chamada de espectroscopia de correlação de fótons (PCS, do inglês *photon correlation spectroscopy*), é uma técnica utilizada para avaliação da distribuição das dimensões de partículas submicrômicas em suspensão líquida. Uma partícula quando iluminada por uma luz, como um laser, irá espalhar a luz em várias direções. A técnica de caracterização de nanopartículas, DLS, consiste na análise das flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo. Essa análise nos fornece informações do movimento da partícula, o tamanho das NPs que compõem o coloide e o índice de polidispersividade (IPd).

Em amostras monodispersas (sistema coloidal cujas partículas da fase são aproximadamente do mesmo tamanho) e diluídas, o movimento das partículas pequenas suspensas em um líquido tendem a se mover em caminhos pseudoaleatórios ou estocásticos através do líquido, mesmo se o líquido em questão estiver calmo. As partículas continuamente móveis dentro da dispersão causam interferências construtivas e destrutivas e, portanto, a intensidade da luz espalhada flutua ao longo do tempo⁶⁸. Com esse movimento, conhecido como movimento browniano, a flutuação de intensidade na luz espalhada é correlacionada com intervalos curtos de decaimento Γ que possui relação com o coeficiente de difusão translacional da partícula, D_T descrito por:

$$\Gamma = D_T * q^2, \quad (4)$$

em que q é o valor numérico do vetor que descreve a luz espalhada, e ele está relacionado com uma série de propriedades instrumentais e da luz, que pode ser expresso por:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (5)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento, λ é o comprimento da luz incidente e n_0 é o índice de refração do meio incidente. Caso as partículas possam ser assumidas esfericamente simétricas, e não permeáveis ao solvente (por exemplo, proteínas globulares, outros polímeros e vesículas lipídicas em suspensão), usa-se a equação

de Stokes-Einstein para o cálculo do diâmetro efetivo (D_{ef}), ou hidrodinâmico, das partículas em equilíbrio térmico com o solvente⁶⁹:

$$D_{ef} = \frac{k_b T}{3\pi\eta D_T}, \quad (6)$$

sendo k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura e η a viscosidade da fase líquida em que as partículas estão dispersas. Para o diâmetro efetivo, conta-se o diâmetro da partícula associada a contra-íons e camadas de hidratação que difundem junto com a partícula.

A função de distribuição dos raios encontrados nos dá o índice de polidispersividade (IPd) a solução coloidal. O IPd para DLS normalmente descreve a heterogeneidade de uma amostra a partir da intensidade de luz espalhada por várias frações das partículas que diferem em seus tamanhos e é calculada por $(\text{largura}/\text{média})^2$ para cada pico⁷⁰. Seu valor pode variar entre 0,01 e 1, sendo que quanto maior o IPd, menos monodispersa a amostra é. Foi estabelecido que amostras com IPd menor que 0,05 são consideradas monodispersas, enquanto amostras com IPd maior que 0,70 são consideradas polidispersas (padrões ISO 22412:2017 e ISO 22412:2017)⁷¹.

As equações matemáticas descritas indicam que os resultados DLS dependem de algumas variáveis, incluindo viscosidade do solvente⁷², instrumento⁷³, temperatura⁷⁴, índice de refração do material⁷⁵, entre outros.

As caracterizações por DLS apresentadas neste trabalho foram obtidas a partir de um analisador de tamanho de partícula da Malvern Panalytical, modelo Zetasizer Nano ZS90, pertencente ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) do Departamento de Química da UFJF.

7 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta sessão apresenta a metodologia utilizada para a realização dos experimentos, bem como etapas de cada procedimento. Cinco amostras de NPs de P3HT foram produzidas, no entanto, cada uma delas foi concluída com diferentes tempos de sonicação - 2,5 min, 5 min, 10 min, 20 min e 40 min.

7.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

7.1.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a síntese das NPs poliméricas orgânicas, o poli(3-exiltiofeno-2,5-dil) regiorregular (P3HT, >93% de pureza) foi obtido da Lumtec Co., o solvente clorofórmio (CHCl_3) foi adquirido da Vetec, Sigma-Aldrich e o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS, >99% de pureza) foi obtido da Sigma-Aldrich.

7.1.2 MINIEMULSÃO

Para a técnica de formação de NPs pelo método de miniemulsão, o polímero foi diluído em clorofórmio (CHCl_3), com uma constante dielétrica de 4,81 (a 20 °C) e ponto de ebulição a 61 °C, segundo a tabela da Sigma-Aldrich. A solução estoque (SE) foi preparada a partir de 30 mg de P3HT diluído em 3 ml de CHCl_3 , com uma concentração em massa de 10 mg/ml. A solução aquosa (SA) foi composta por 2 mg de surfactante (SDS) em 2 ml de água deionizada, com foco em produzir NPs em concentrações baixas de surfactantes de 1 mg/ml devido à sua toxicidade. A escolha do SDS como surfactante é sustentada devido as NPs apresentarem diâmetros ligeiramente menores em comparação com as NPs feitas por outros surfactantes, como o brometo de cetrimônio (CTAB) e sulfosuccinato de sódio (AOT)⁷⁶.

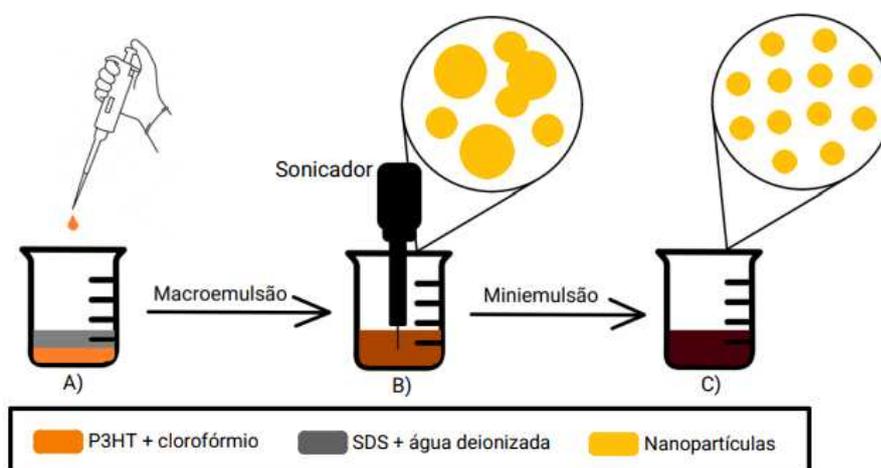
A SA foi deixada sob banho de glicerina a 30 °C e sob agitação magnética a 400 rpm por 15 min, enquanto a SE foi deixada somente sob agitação magnética a 500 rpm com uma temperatura de 30 °C, por 16 h para que o polímero dilua bem no clorofórmio. Ambas as soluções foram deixadas sobre uma placa aquecedora até que se tenha uma mistura homogênea.

Assim que ambas as soluções estejam homogêneas à mesma temperatura, a SE é adicionada a SA em uma proporção de 1:1 em volume, formando a macroemulsão. Uma vez que misturadas as duas soluções, a macroemulsão permanece em agitação magnética durante 1 hora, mantendo a temperatura inicial de 30 °C e 800 rpm de agitação.

Com o sonicador *Sonics Vibra Cell*, disponibilizado pelo departamento de Biologia da UFJF; as macroemulsões foram sonicadas a 100% de frequência (20 KHz), em diferentes tempos para observarmos o comportamento do tamanho das nanopartículas em função do tempo de sonicação. Foram realizadas 5 amostras para testes de síntese variando o tempo de sonicação entre elas. Partindo de um tempo inicial de 2,5 min, seguimos para tempos 2x maiores que os anteriores sendo, portanto, 5, 10, 20 e 40 minutos. Dessa forma, as macroemulsões foram quebradas formando as NPs. As etapas desse método de síntese estão representadas esquematicamente na figura 12 que se segue.

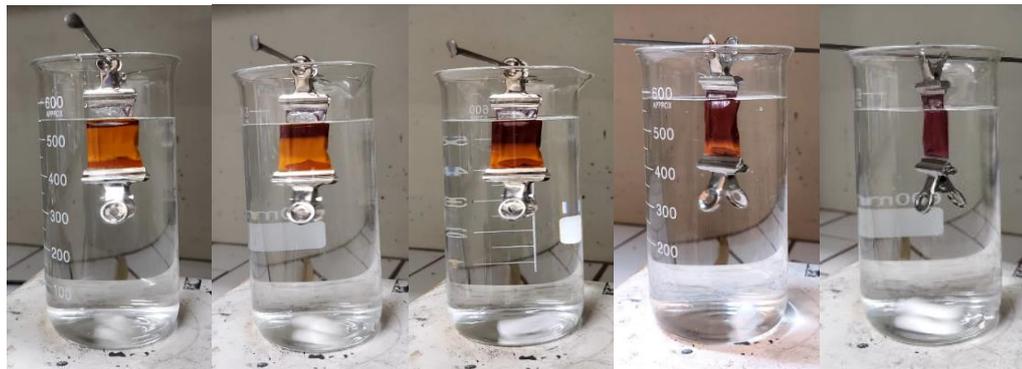
Após a formação das NPs é necessário fazer um procedimento para a eliminação do surfactante utilizado para estabilizar as NPs, garantindo que se obtenha apenas as NPs no coloide. Para facilitar o processo de diálise, a água foi deixada sob rotação para que ela esteja em constante movimentação, e ainda, deve ser trocada com frequência. A diálise ocorre lentamente e pode ser observada a variação da suspensão na Figura 13, quando o surfactante é liberado ao passar do tempo. Todas as sínteses aqui apresentadas foram submetidas a diálise por 24h.

Figura 12: Formação das NPs por miniemulsão, em A) a SE foi adicionada à SA, em B) acontece a formação das macroemulsões, em que quando passa pela sonicação resulta em C) nas miniemulsões



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

Figura 13: Da esquerda para a direita, é possível observar a eliminação do surfactante na solução de NPs. Há um intervalo de aproximadamente 3h entre cada imagem



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos das 5 amostras distintas de NPs de P3HT sintetizadas pelo método de miniemulsão, sendo que a distinção entre elas está no tempo de sonicação escolhido - 2,5 min, 5 min, 10 min, 20 min e 40 min. Todas foram analisadas por meio das técnicas de caracterização apresentadas. Como visto anteriormente, as técnicas de formação de NPs não nos dizem respeito acerca do tamanho das partículas. Portanto, o objetivo aqui é apresentar uma relação entre o tempo de sonicação, utilizado na miniemulsão, em função do tamanho das NPs, além de outros comportamentos interessantes observados.

8.1 DLS DAS NPs POR MINIEMULSÃO

Na Tabela 1, são apresentados os diâmetros médios das 5 sínteses realizadas das NPs de P3HT, com seu respectivo IPd, utilizando o SDS como surfactante. O diâmetro médio e o IPd médio referem-se a média de 3 medidas produzidas. A concentração dos materiais orgânicos dissolvidos em CHCl_3 na SE se manteve constante em todas as sínteses e igual a 10 mg/ml.

Para os diferentes tempos de sonicação, é possível observar que no início quando o tempo tem uma variação pequena, as NPs são consideradas invariantes em seu tamanho. À medida que esse intervalo vai aumentando em 2x, é observado um comportamento mais significativo de diminuição do tamanho das NPs, isso acontece em razão de que elas estão sujeitas por mais tempo a vibração do sonicador e conseqüentemente são quebradas e diminuídas.

Tabela 1: Tempo de sonicação das NPs de P3HT feitas por miniemulsão, em relação ao diâmetro médio e ao IPd médio

Tempo de sonicação (min)	Diâmetro médio (nm)	IPd Médio
2,5	172 ± 1	$0,15 \pm 0,02$
5	174 ± 1	$0,15 \pm 0,01$
10	168 ± 1	$0,16 \pm 0,01$
20	$120,0 \pm 0,6$	$0,25 \pm 0,01$
40	92 ± 1	$0,21 \pm 0,01$

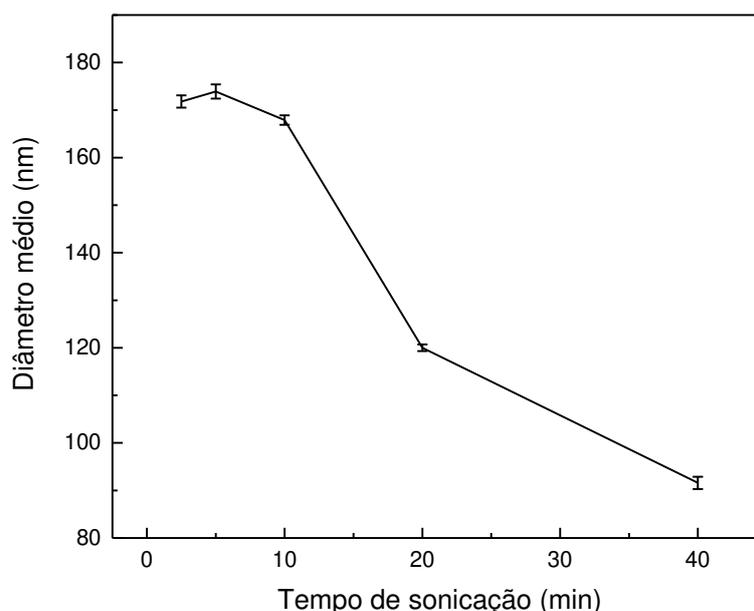
FONTE: Elaborada pela autora (2023).

Esse comportamento descrito pode ser melhor observado na Figura 14, onde o erro apresentado nos remete a uma constância inicial de tamanho para intervalos de tempo menores e à medida que o intervalo de tempo dobra, há um salto maior no diâmetro das NPs. Para as NPs com aplicação em OPVs, é interessante que elas sejam as menores possíveis, uma vez que a intenção é diminuir o caminho de percolação de um éxciton até a superfície doadora de elétrons.

Ainda na Tabela 1, os IPds apresentados possuem um valor baixo e mais próximos a 0,01. Dessa maneira, segundo os padrões ISO, as NPs que foram sintetizadas nesse trabalho apresentaram o mesmo tamanho na distribuição do coloide, ou seja, indicam que as dispersões coloidais feitas são relativamente monodispersas.

O tempo de sonicação apresenta um papel importante no tamanho das NPs, visto que foram obtidas NPs com tamanhos variados entre 170 nm e 91 nm. Para aplicações em tecidos biológicos, pode ser mais interessante que as NPs tenham um diâmetro maior (> 100 nm), pois neste caso as NPs devem permanecer em meio extracelular pelo maior tempo possível e, quanto maior o diâmetro das partículas, maior o tempo necessário para elas adentrem as células^{77,78}.

Figura 14: Gráfico do diâmetro médio das NPs de P3HT sintetizadas pelo método de miniemulsão



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

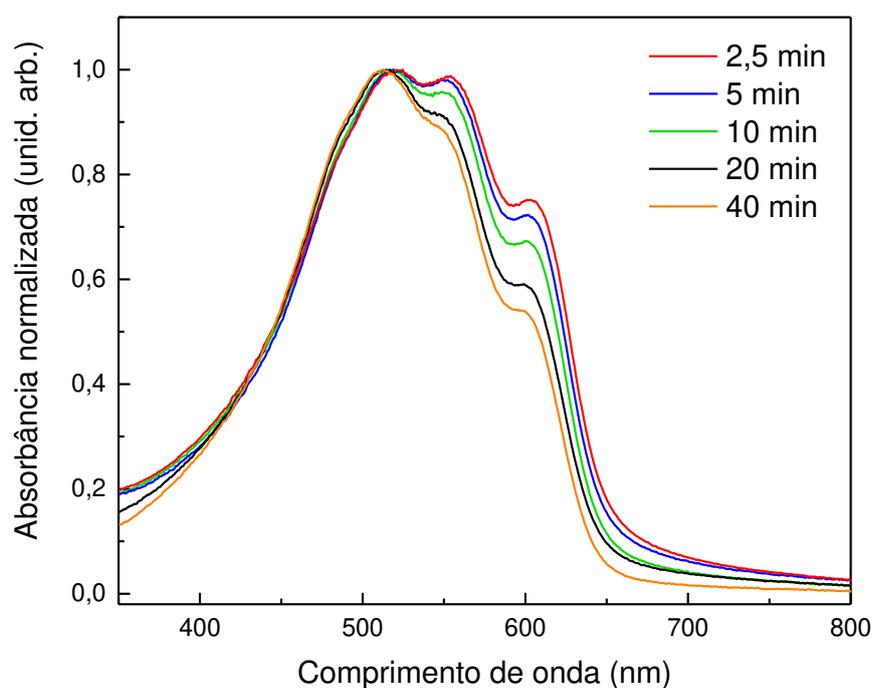
Dessa forma, as NPs de menor tempo de sonicação apresentaram um melhor desempenho para aplicações biológicas já que elas possuíram maior diâmetro. Por outro lado, para aplicações em OPVs, é interessante que as NPs, sejam as menores possíveis, uma vez que a intenção é diminuir o caminho de percolação do éxciton (par elétron-buraco) até à superfície doadora/aceitadora que compõe os OPVs. E, portanto, as de maior tempo de sonicação.

8.2 UV-VIS DAS NPs POR MINIEMULSÃO

A posição do centro da banda referente ao comprimento de onda no qual um material irá absorver luz depende não somente da sua estrutura química do material analisado, mas também de sua conformação e do meio em que se encontra. Na Figura 15, é apresentada a absorção no espectro da luz visível das NPs sintetizadas.

As bandas que aparecem em torno de 513 nm, 550 nm e 600 nm, apresentadas nesses espectros, referem-se a transições intermoleculares entre as cadeias poliméricas de P3HT.

Figura 15: Espectro de Absorção das NPs de P3HT sintetizadas por miniemulsão, em diferentes tempos de sonicação



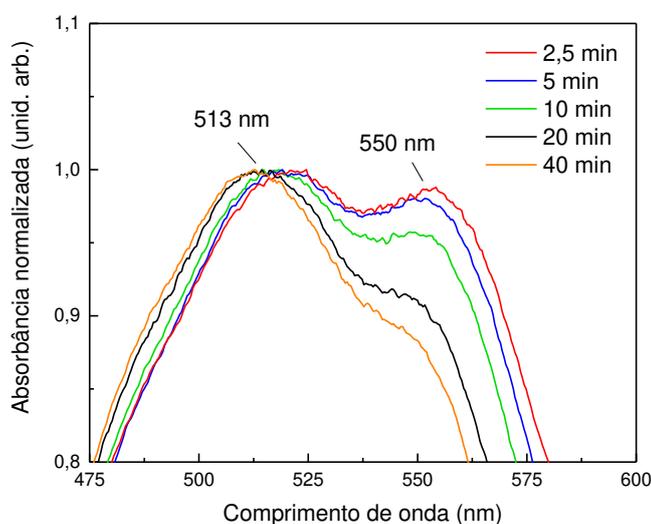
FONTE: Elaborada pela autora (2023).

Os picos máximos de absorção em cerca de 513 nm corresponde à ligação π - π^* das cadeias aleatoriamente enoveladas do polímero. As bandas de 550 nm e 600 nm ocorrem devido a interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, em especial entre os orbitais π dos anéis de tiofênicos empilhados, que passam a ser mais prováveis quando estão em suspensão coloidal do que em SE. As de menor energia (600 nm) são transições do tipo 0-0 e as de maior energia (550 nm) são transições do tipo 0-1.

Existem estudos que mostram que à medida que o P3HT se cristaliza, ou seja, apresenta uma estrutura ordenada, o espectro de absorção UV-Vis se desloca para o vermelho, conhecido como deslocamento batocrômico^{79,80}. Para OPVs, é importante que se obtenha um espectro mais amplo possível, sendo capaz de absorver a maior quantidade de fótons possível.

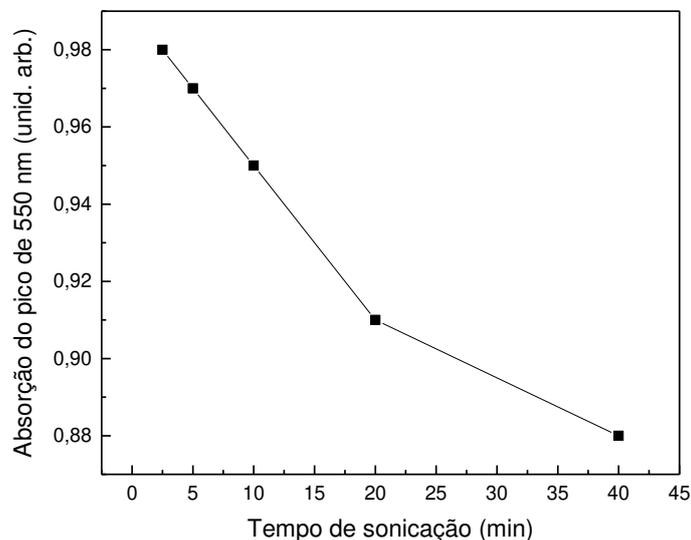
Além disso, foi analisada nas Figuras 16 e 17, a banda em torno de 550 nm para analisar seu comportamento em função do tempo de sonicação, e consequentemente do diâmetro das NPs. A partir do gráfico é possível perceber que à medida que o tempo de sonicação aumenta a absorção das NPs tende a diminuir, ou seja, para partículas menores o pico de absorção diminui. Há estudos que relacionam a intensidade desse pico com a ordenação do empacotamento das cadeias do polímero⁸¹.

Figura 16: Intensidade de absorção da banda de 550 nm em função do tempo de sonicação e tamanho das nanopartículas



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

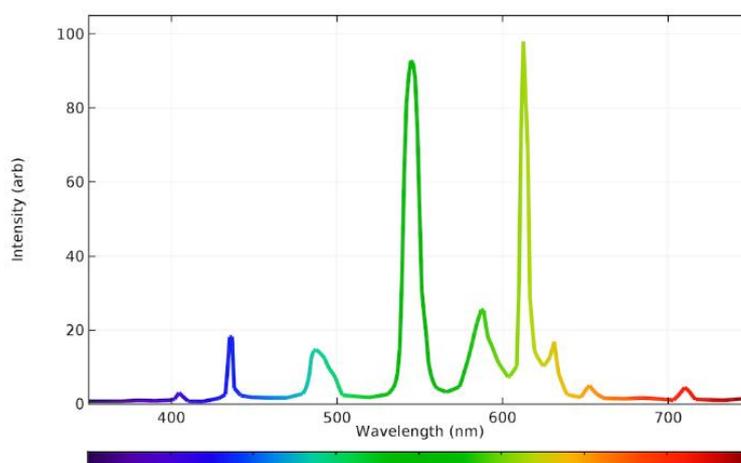
Figura 17: Diminuição da intensidade da banda de absorção (em 550 nm) à medida que o tempo de sonicação aumenta e o tamanho das NPs diminuem



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

Nas sínteses que foram realizadas é possível perceber a diminuição de intensidade da banda de absorção e, portanto, um menor ordenamento das cadeias do polímero. Uma outra observação, é que está havendo um pequeno deslocamento pro violeta à medida que o tempo de sonicação aumenta, que é o efeito contrário ao deslocamento batocrômico. Estas observações podem estar relacionadas com possíveis quebras das cadeias poliméricas quando submetidas a tempos de sonicação muito altos.

Figura 18: Espectro de emissão de uma lâmpada fluorescente branca típica



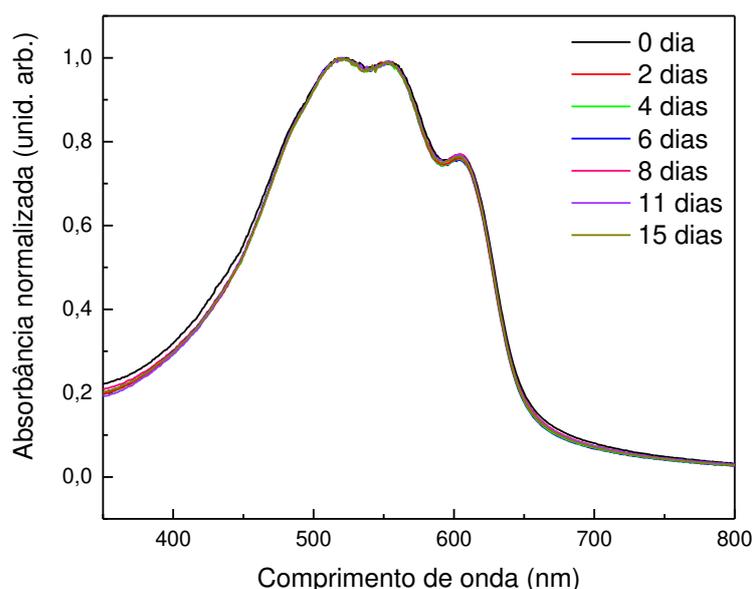
FONTE: Daniel Smith, CONSOL (2016).

Porém, esse comportamento deve ser melhor analisado com outras técnicas de caracterização que não foram realizadas nessa pesquisa, como o raio-X, para verificar o que acontece estruturalmente com o polímero.

Além disso, foi realizado um teste de degradação com as NPs em suspensão aquosa, a partir da síntese 2,5 min. Esse teste consiste na exposição direta da suspensão coloidal em lâmpada fluorescente branca de 9 W de potência, por 15 dias consecutivos. A lâmpada e o coloide ficaram a uma distância de 14 cm. Neste teste, o espectro de emissão de uma lâmpada fluorescente convencional, apresentado na Figura 18, coincide com o espectro de absorção do polímero de P3HT como visto na Figura 10, dessa forma há a interação do polímero com a luz e buscaremos identificar qual é o comportamento dessa interação ao longo do tempo.

A partir da Figura 19, é possível perceber que o comportamento do espectro das NPs não apresentou alteração nesse intervalo de tempo, mesmo as NPs estando em suspensão aquosa, expostas à luz visível e em atmosfera ambiente. Dessa forma, com estes resultados há um bom indicativo de que as transições intermoleculares da cadeia polimérica não tiveram mudanças significativas e que as NPs apresentaram uma tendência à estabilidade.

Figura 19: Teste de degradação das NPs de P3HT ao longo de 15 dias



FONTE: Elaborada pela autora (2023).

9 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho teve como foco a produção e caracterização de NPs de P3HT pelo método de miniemulsão. Para isso, foi necessário o uso de surfactantes para manter as NPs estáveis, porém o seu uso é prejudicial ao meio ambiente podendo até serem tóxicos aos seres vivos. Por esse motivo, buscou-se produzir NPs pequenas de P3HT para favorecerem o uso em OPVs e a baixa concentração do surfactante visa reduzir os seus impactos e possibilita a aplicação biológica.

A síntese foi realizada cinco vezes, variando o tempo de sonicação no método de miniemulsão (2,5 min, 5 min, 10 min, 20 min e 40 min) para determinar as condições para a obtenção de partículas menores. Futuramente, espera-se fazer a mesma síntese para o tempo de 80 minutos, a fim de verificar o diâmetro das NPs para tempos mais longos, observando se há diminuição ou se há estabilização em seu tamanho.

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) nos mostrou que é possível encontrar nanopartículas poliméricas pequenas (< 100 nm) variando o tempo de sonicação, e ainda serem monodispersas com um IPd baixo próximo a 0,2. Além disso, elas foram sintetizadas com uma concentração muito baixa de surfactante (SDS), o que favorece a aplicação biológica dessas NPs.

No espectro de absorção do UV-Vis, foi possível observar que as NPs de P3HT absorvem em boa parte do espectro visível, o que representa um bom comportamento para aplicações como em OPVs. Houve uma queda nos picos de intensidade de absorção e um leve deslocamento para o violeta, ambas as situações aconteceram à medida em que o tempo de sonicação aumentava, ou seja, quanto menor eram as partículas. Esse comportamento pode não ser interessante, já que há indícios de que a cadeia do polímero está sendo quebrada devido ao alto tempo de sonicação. Porém, é um comportamento inconclusivo, já que não obtivemos caracterizações específicas que demonstrem tal comportamento.

O teste de degradação mostrou certa estabilidade das NPs em suspensão aquosa submetidas à luz visível. Não foi possível analisar o espectro de absorção nesse teste, pois a suspensão ficou aberta (apenas uma fita foi utilizada para evitar contaminação da amostra) para a exposição da luz visível ser direta, e por isso possíveis evaporações podem ter acontecido alterando a concentração do coloide.

Como maior concentração da suspensão implica em mais absorção, esse parâmetro não pode ser avaliado pois houve alterações na amostra.

Para pesquisas futuras, espera-se que sejam feitas as mesmas sínteses, porém pelo método de nanoprecipitação – método de síntese que não utiliza surfactante, com o intuito de tentar reproduzir partículas tão pequenas como as sintetizadas aqui, mas sem o uso de surfactantes. Assim, poderá se verificar se as NPs manterão o mesmo comportamento nos dois métodos de preparação. Além disso, a intenção é produzir NPs utilizando uma molécula semicondutora aceitadora de elétrons, compostas por uma molécula de PC₆₁BM, e da blenda P3HT:PC₆₁BM tanto pelo método de miniemulsão como o de nanoprecipitação. Uma outra análise interessante que se deseja realizar, são as caracterizações específicas das NPs com alto tempo de sonicação que visam identificar o comportamento da cadeia polimérica em função do tempo de sonicação, assim como entender possíveis comportamentos de ordenamento e suas consequências. Com as NPs da camada aceitadora e doadora de elétrons, espera-se que sejam produzidos os filmes nanoparticulados para a produção das células solares poliméricas orgânicas, a fim de testar o implante subretiniano. Com o intuito também de comparar a eficiência das NPs na fabricação dos OPVs em relação com os OPVs fabricados com os filmes desses materiais.

As rotas de síntese que foram apresentadas neste trabalho são replicáveis, de fácil reprodução e apresentam baixo custo. Inclusive os resultados aqui apresentados acerca da síntese de NPs puramente orgânicas aplicadas como camada fotoativa em dispositivos OPVs têm uma importância significativa, uma vez que são considerados pioneiros em âmbito nacional.

10 REFERÊNCIAS

-
- ¹ UETA, K., YAMASHITA, S., & YOSHIDA, Y. (2019). **Analysis of factors affecting electricity consumption and their trends in OECD countries.** Energy Policy, 133, 110921.
- ² POUDINEH, R., & JAMASB, T. (2017). **The future of electricity demand: Customers, citizens and loads.** Applied Energy, 194, 163-171.
- ³ Heinberg, R., & Fridley, D. (2016). **The end of fossil fuels.** Nature, 537(7622), 488-489.
- ⁴ TAO, Meng. **Inorganic photovoltaic solar cells: silicon and beyond.** The Electrochemical Society Interface, v. 17, n. 4, p. 30, 2008.
- ⁵ ROSA, Eduardo Henrique dos Santos; BARROZO TOLEDO, Luiz Felipe Ribeiro. **Uma revisão dos princípios de funcionamento de células solares orgânicas.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 43, p. e20200519, 2021.
- ⁶ TUNCEL, Dönüs; DEMIR, Hilmi Volkan. **Conjugated polymer nanoparticles.** Nanoscale, v. 2, n. 4, p. 484-494, 2010.
- ⁷ NIEDERBERGER, Markus et al. **A general soft-chemistry route to perovskites and related materials: synthesis of BaTiO₃, BaZrO₃, and LiNbO₃ nanoparticles.** Angewandte Chemie-International Edition, v. 43, n. 17, p. 2270-2273, 2004.
- ⁸ STRANKS, Samuel D.; SNAITH, Henry J. **Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices.** Nature nanotechnology, v. 10, n. 5, p. 391-402, 2015.
- ⁹ GRÄTZEL, Michael. **Dye-sensitized solar cells.** Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.
- ¹⁰ SHEN, Mingwu; SHI, Xiangyang. **Dendrimer-based organic/inorganic hybrid nanoparticles in biomedical applications.** Nanoscale, v. 2, n. 9, p. 1596-1610, 2010.

-
- ¹¹ DESCALZO, Ana B. et al. **The supramolecular chemistry of organic–inorganic hybrid materials**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, n. 36, p. 5924-5948, 2006.
- ¹² KREBS-MOBERG, Miles et al. **Third generation of photovoltaic panels: A life cycle assessment**. *Renewable Energy*, v. 164, p. 556-565, 2021.
- ¹³ Li Y, Huang W, Zhao D, Wang L, Jiao Z, Huang Q, Wang P, Sun M, Yuan G. **Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor**. *Molecules*. 2022; 27(6):1800.
- ¹⁴ F. C. Krebs, “**Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 394 – 412 (2009).
- ¹⁵ T. F. O'Connor, A. V. Zaretski, S. Savagatrup, A. D. Printz, C. D. Wilkes, M. I. Diaz, E. J. Sawyer, and D. J. Lipomi, **Wearable organic solar cells with high cyclic bending stability: Materials selection criteria**. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 144, 438 – 444
- ¹⁶ EALIA, S. Anu Mary; SARAVANAKUMAR, Manickam Puratchiveeran. **A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application**. In: IOP conference series: materials science and engineering. IOP Publishing, 2017. p. 032019.
- ¹⁷ Pielichowski, Krzysztof, and Tomasz M Majka. **Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles - Synthesis, Properties, and Applications**. San Diego: Elsevier, 2019. Micro & Nano Technologies Ser. Web.
- ¹⁸ ANTUNES FILHO, Sérgio; BACKX, Bianca Pizzorno. **Nanotecnologia e seus impactos na sociedade**. *Revista Tecnologia e Sociedade*, v. 16, n. 40, p. 1-15, 2020.
- ¹⁹ SCHMAL, Martin. **Desafio da Nanotecnologia na Engenharia**. *Revista Brasileira de Engenharia Química I* 1º quadrimestre, p. 34, 2017.
- ²⁰ BARIL, M. B. et al. **Nanotecnologia aplicada aos cosméticos**. *Visão Acadêmica*, v. 13, n. 1, 2012.
- ²¹ DA SILVA, Andressa Alves. **Síntese e estabilização e nanopartículas de ouro para fins biotecnológicos e cosméticos**. 2016. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) Universidade de São Paulo, São Paulo.

-
- ²² HETTA, Helal F. et al. **Nanotechnology as a promising approach to combat multidrug resistant bacteria: a comprehensive review and future perspectives.** Biomedicines, v. 11, n. 2, p. 413, 2023.
- ²³ OJHA, Anupama et al. **Abordagens recentes baseadas em nanopartículas e nanomateriais no direcionamento e gerenciamento atualizados do câncer: uma revisão.** Cânceres, v. 15, n. 1, pág. 162, 2023.
- ²⁴ BISWAS, Nirmalendu et al. **Enhanced energy and mass transport dynamics in a thermo-magneto-bioconvective porous system containing oxytactic bacteria and nanoparticles: cleaner energy application.** Energy, v. 263, p. 125775, 2023.
- ²⁵ GOHARI, Gholamreza et al. **Mitigation of salinity impact in spearmint plants through the application of engineered chitosan-melatonin nanoparticles.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 224, p. 893-907, 2023.
- ²⁶ YIĞIT GEZGIN, Serap; KILIÇ, Hamdi Şükür. **The effect of Ag plasmonic nanoparticles on the efficiency of CZTS solar cell: an experimental investigation and numerical modelling.** Indian Journal of Physics, v. 97, n. 3, p. 779-796, 2023.
- ²⁷ GAD, Ramadan et al. **Evaluation of thermal management of photovoltaic solar cell via hybrid cooling system of phase change material inclusion hybrid nanoparticles coupled with flat heat pipe.** Journal of Energy Storage, v. 57, p. 106185, 2023.
- ²⁸ MALIK, Shiza; MUHAMMAD, Khalid; WAHEED, Yasir. **Nanotechnology: A revolution in modern industry.** Molecules, v. 28, n. 2, p. 661, 2023.
- ²⁹ FUJIWARA, E. et al. **Síntese de nanopartículas de sílica para a aplicação em nanofluidos.**
- ³⁰ ERACLITO, Cassio. **Síntese e caracterização de nanopartículas metálicas e suas aplicações em biologia.** UFAL, 2015
- ³¹ MELO JR, Maurício Alves et al. **Preparation of silver and gold nanoparticles: a simple method to introduce nanotechnology into teaching laboratories.** Química Nova, v. 35, p. 1872-1878, 2012.
- ³² Urrejola, R. Y., Qian, J. Z., Cao, J. X. **Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles.** Powder Technology, v. 163, n. 3, p. 160-168, 206.

-
- ³³ DEMIR, Mustafa M. et al. **Optical properties of composites of PMMA and surface-modified zincite nanoparticles.** *Macromolecules*, v. 40, n. 4, p. 1089-1100, 2007.
- ³⁴ BERGER, P. R.; KIM, M. **Polymer solar cells: P3HT: PCBM and beyond.** *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 10, n. 1, 2018.
- ³⁵ MT Droga, EU. Hirsch, e G. Wantz, **P3HT:PCBM, best-seller em pesquisa de polímeros fotovoltaicos.** *Adv.Mate.* 23, 3597 – 3602 (2011).
- ³⁶ LAIRD, Darin W. et al. **Advances in Plexcore active layer technology systems for organic photovoltaics: roof-top and accelerated lifetime analysis of high performance organic photovoltaic cells.** In: *Organic Photovoltaics VIII.* SPIE, 2007. p. 157-164.
- ³⁷ P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyn, et al. **P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: relation between morphology and electro-optical characteristics.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006), pp. 2150-2158.
- ³⁸ O. Oklobia, T.S. Shafai, **A quantitative study of the formation of PCBM clusters upon thermal annealing of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cell.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117 (2013), pp. 1-8.
- ³⁹ J.A. Hauch, P. Schilinsky, S.A. Choulis, R. Childers, M. Biele, C.J. Brabec. **Flexible organic P3HT: PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008), pp. 727-731.
- ⁴⁰ B. Zimmermann, U. Würfel, M. Niggemann. **Long term stability of efficient inverted P3HT: PCBM solar cells.** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009), pp. 491-496.
- ⁴¹ W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger. **Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology.** *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005), pp. 1617-1622.
- ⁴² LONGSTRETH-SPOOR, L. et al. **Nanostructure of room temperature deposited TiB₂ on Si (001) by pulsed laser ablation.** *Thin solid films*, v. 516, n. 18, p. 5981-5984, 2008.

-
- ⁴³ SEMALTIANOS, N. G. **Nanoparticles by laser ablation.** Critical reviews in solid state and materials sciences, v. 35, n. 2, p. 105-124, 2010.
- ⁴⁴ SWIHART, M. T. **Vapor-phase synthesis of nanoparticles. Current opinion in colloid & interface science.** v. 8, n. 1, p. 127-133, 2003.
- ⁴⁵ MALEKZADEH, M.; SWIHART, M. T. **Vapor-phase production of nanomaterials.** Chemical Society Reviews, v. 50, n. 12, p. 7132-7249, 2021.
- ⁴⁶ GARCÍA-BARRASA, J.; LÓPEZ-DE-LUZURIAGA, J. M.; MONGE, M. Silver. **Nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications.** Central European journal of chemistry, v. 9, n. 1, p. 7-19, 2011
- ⁴⁷ AMMAR, S.; FIÉVET, F. **Polyol synthesis: A versatile wet-chemistry route for the design and production of functional inorganic nanoparticles.** Nanomaterials, v. 10, n. 6, p. 1217, 2020.
- ⁴⁸ KONNERTH, C. et al. **Impact of stressing conditions and polymer–surfactant interactions on product characteristics of organic nanoparticles produced by media milling.** Powder Technology, v. 294, p. 71-79, 2016.
- ⁴⁹ DE CARVALHO, J. F. et al. **Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling.** Applied Surface Science, v. 275, p. 84-87, 2013.
- ⁵⁰ AKEMI, Nathália. **Síntese e caracterização de nanopartículas para aplicação em dispositivos orgânicos conversores de luz.** Juiz de fora, Tese de doutorado - UFJF (2022).
- ⁵¹ PENG, X.; WICKHAM, J.; ALIVISATOS, A. P. **Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “focusing” of size distributions.** Journal of the American Chemical Society, v. 120, n. 21, p. 5343-5344, 1998
- ⁵² LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, **Production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols.** Journal of the American chemical society. v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.
- ⁵³ CHOU, Y. J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. **Mechanism of emulsification of styrene using hexadecyltrimethylammonium bromide-cetyl alcohol mixtures.** Polymer colloids II, p. 599-618, 1980.
- ⁵⁴ LANDFESTER, K. **Synthesis of colloidal particles in miniemulsions.** Annu. Rev. Mater. Res., v. 36, p. 231-279, 2006.

-
- ⁵⁵ SATAPATHI, Soumitra et al. **Synthesis of nanoparticles of P3HT and PCBM for optimizing morphology in polymeric solar cells.** Applied Surface Science, v. 323, p. 13-18, 2014.
- ⁵⁶ REBELLO, Sharrel et al. **Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants.** Environmental chemistry letters, v. 12, p. 275-287, 2014.
- ⁵⁷ ASUA, J. M. **Miniemulsion polymerization.** Progress in Polymer science, v. 27, n. 7, p. 1283-1346, 2002.
- ⁵⁸ FONSECA, L. B. et al. **Production of PMMA nanoparticles loaded with praziquantel through “in situ” miniemulsion polymerization.** Macromolecular Reaction Engineering, v. 7, n. 1, p. 54-63, 2013.
- ⁵⁹ DURAND, A.; MARIE, E. **Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization.** Advances in colloid and interface science, v. 150, n. 2, p. 90-105, 2009
- ⁶⁰ HECHT, L. L. et al. **Determination of the ideal surfactant concentration in miniemulsion polymerization.** Macromolecular Chemistry and Physics, v. 214, n. 7, p. 812-823, 2013.
- ⁶¹ T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990, 63, 988; C. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature, 1992, 114, 10834; G. J. D. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin, Chem. Rev., 2002, 102, 4093.
- ⁶² M. T. J. Keene, R. Denoyel and P. L. Llewellyn, Chem. Commun., 1998, 2203;
- ⁶³ S. Kawi and M. W. Lai, Chem. Commun., 1998, 1407
- ⁶⁴ C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt and F. Schu"th, Chem. Mater., 2004, 16, 2918.
- ⁶⁵ MICHINA, Youlia et al. **Ripening of catanionic aggregates upon dialysis.** Langmuir, v. 25, n. 2, p. 698-706, 2009.
- ⁶⁶ FARACO, Thales Alves; **Desenvolvimento de Biosubstratos Transparentes para a Aplicação em Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis.** DOUTORADO EM FÍSICA (2019).
- ⁶⁷ GHEZZI, Diego et al. **A polymer optoelectronic interface restores light sensitivity in blind rat retinas.** Nature Photonics, v. 7, n. 5, p. 400-406, 2013.

-
- ⁶⁸ A. Meller, R. Bar-Ziv, T. Tlusty, E. Moses, J. Stavans, S.A. Safran. **Localized dynamic light scattering: a new approach to dynamic measurements in optical microscopy.** *Biophys. J.*, 74 (1998), pp. 1541-1548.
- ⁶⁹ BHATTACHARJEE, Sourav. **DLS and zeta potential—what they are and what they are not?** *Journal of controlled release*, v. 235, p. 337-351, 2016.
- ⁷⁰ G. Maulucci, M. De Spirito, G. Arcovito, F. Boffi, A.C. Castellano, G. Briganti. **Particle size distribution in DMPC vesicles solutions undergoing different sonication times.** *Biophys. J.*, 88 (2005), pp. 3545-3550.
- ⁷¹ AMPARO, L. R. et al. **Nanomaterials for food applications.** Elsevier, 2018
- ⁷² E.L. Gilroy, M.R. Hicks, D.J. Smith, A. Rodger. **Viscosity of aqueous DNA solutions determined using dynamic light scattering.** *Analyst*, 136 (2011), pp. 4159-4163.
- ⁷³ M. Naiim, A. Boualem, C. Ferre, M. Jabloun, A. Jalocha, P. Ravier. **Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements.** *Soft Matter*, 11 (2015), pp. 28-32.
- ⁷⁴ P.S. Santiago, F. Moura, L.M. Moreira, M.M. Domingues, N.C. Santos, M. Tabak. **Dynamic light scattering and optical absorption spectroscopy study of pH and temperature stabilities of the extracellular hemoglobin of *Glossoscolex paulistus*.** *Biophys. J.*, 94 (2008), pp. 2228-2240.
- ⁷⁵ V. Filipe, A. Hawe, W. Jiskoot. **Critical evaluation of nanoparticle tracking analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates.** *Pharm. Res.*, 27 (2010), pp. 796-810.
- ⁷⁶ BELLACANZONE, Christian et al. **Effect of Different Ionic Surfactants on the Structural, Photophysical, and Morphological Properties of Water-Based P3HT: PCBM Nanoparticle Dispersions and Films.** *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 38, n. 2, p. 2000219, 2021.
- ⁷⁷ SALATIN, S.; MALEKI DIZAJ, S.; YARI KHOSROUSHAHI, A. **Effect of the surface modification, size, and shape on cellular uptake of nanoparticles.** *Cell biology international*, v. 39, n. 8, p. 881-890, 2015.
- ⁷⁸ LU, F. et al. **Size effect on cell uptake in well-suspended, uniform mesoporous silica nanoparticles.** *Small*, v. 5, n. 12, p. 1408-1413, 2009.

-
- ⁷⁹ RAHIMI, K. et al. **Controllable processes for generating large single crystals of poly (3-hexylthiophene)**. *Angewandte Chemie*, v. 124, n. 44, p. 11293-11297, 2012.
- ⁸⁰ RAHIMI, K. et al. **Light absorption of poly (3-hexylthiophene) single crystals**. *Rsc Advances*, v. 4, n. 22, p. 11121-11123, 2014.
- ⁸¹ ANTONI, Lílian de Oliveira de. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em heterojunção de P3HT/PCBM e aplicação de materiais plasmônicos**. 2014.