

REGINALDO NOGUEIRA MILITAO JUNIOR

**CONCENTRADOR SOLAR LUMINESCENTE A BASE DE PMMA E
COMPLEXO TRIS(BIPYRIDINA)RUTÊNIO (II)**

Monografia apresentada na Escola Politécnica
como requisito obrigatório para a conclusão do
curso de Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabeth Grillo
Fernandes

LORENA – SP

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na publicação

Nogueira, Reginaldo

Concentrador solar luminescente a base de pmma e complexo
tris(bipyridina) rutênio (ii) / R. Nogueira – São Paulo, 2020

Trabalho de Formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Metalúrgia e Materiais.

1.Coletor Solar Luminescente (LCS) 2.Placa Solar 3.Energia Solar/Eficiência
4.PMMA – Poli(metil-metacrilato) 5.Complexo Rutênio [Ru(bpy)₃]Cl₆H₂O |.
Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgia e Materiais II.t

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Eunice da Silva, pelo heroísmo em mudar sua própria realidade, fazendo faculdade mesmo com uma família para cuidar, transformando a realidade de toda a família para melhor, me dando a oportunidade de ser um agente transformador da sociedade, viver meus sonhos e me desafiar enquanto profissional. Meu exemplo, inspiração, mentora e líder.

À minha irmã, Karine, por ser tão companheira e tão a favor de todos meus sonhos.

Aos meus amigos da Rep. Tribos, moradores e formados. Obrigado pelos aprendizados, por dividir as melhores experiências comigo, pelo crescimento, pelas festas, eventos, churrascos, estudos, trabalhos, entidades. Vocês são minha história!

A todos os voluntários, crianças e jovens do PCF, em especial à Gestão 2015: foi um prazer enorme fazer parte disso! Vocês me ensinaram muito! Um dos períodos mais felizes da minha vida! Vou levar pra sempre no coração.

A todos os membros do CAEM, em especial à Gestão 2016. Com certeza nossa dedicação pelo curso transformou no que ele é hoje: referência.

A professora, orientadora Elisabeth Grillo Fernandes. Professora, você me ajudou muito mais do que imagina. Acredito que no mundo precisamos apenas de pessoas que acreditem, e você acreditou no meu potencial e vou ser sempre muito grato por isso.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido.

“Não devemos nos orgulhar de sermos melhores que os outros, mas sim
melhores do que já fomos”

Bernardo Rocha de Rezende

RESUMO

Ultimamente novas pesquisas vem trazendo novos meios de geração de energia a partir de diferentes fontes renováveis. A motivação para este trabalho é contribuir para esse avanço tecnológico em materiais que utilizem o sol como fonte de energia. É evidente que o Brasil possui problemas energéticos que precisam de atenção e soluções de curto, médio e longo prazo. Uma das soluções é o uso da energia proveniente do sol que tem um grande potencial para promover reações químicas e, também, possui um viés mais sustentável que a energia proveniente do petróleo.

Este trabalho tem como foco o estudo de um material para concentrador solar voltado à aplicação sobre painéis solares com o propósito de absorver raios solares e concentrar a emissão em uma faixa de comprimento de onda que excite os canais onde existem os reatores para conversão de energia solar em energia elétrica. Para a produção das amostras foram usados como base os seguintes materiais: o polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o luminóforo à base de complexo bipiridínico de rutênio ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Com esses materiais foram feitos filmes finos sem defeitos a olho nu, como bolhas ou inclusões que poderiam interferir na sua qualidade ótica. Nas formulações considerou-se diferentes concentrações de luminóforo, as quais mostraram distintas respostas nas análises realizadas em relação aos espectros de absorção e emissão, mas mostrando chances para o propósito para o qual foi desenvolvido, que é o aumento da eficiência de um painel solar.

Palavras-chave: Poli(metacrilato de metila), concentrador solar luminescente, cloreto de tris(bipiridina) rutênio(II)

ABSTRACT

In recent times, new research has brought new ways of generating energy from different renewable sources. The motivation for this work is to contribute to this technological advance in materials that use the sun as an energy source. It is evident that Brazil has energy problems that need attention and short, medium and long term solutions. One solution is the use of energy from the sun that has great potential to promote chemical reactions and also is more sustainable than that from oil.

This work focuses on the study of a material for solar concentrator facing the implementation of solar panels in order to absorb sunlight and focus the issue in a wavelength range that excites the channels where there are reactors for solar energy conversion in electricity. For the production of the samples, the following materials were used as base: the polymer poly(methyl methacrylate) (PMMA) and the luminophore based on bipyridine ruthenium complex ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). With these materials thin films were made without defects to the naked eye, such as bubbles or inclusions that could interfere with their optical quality, In the formulations, different concentrations of luminophore were considered, which showed different responses in the analyzes carried out in relation to the absorption and emission spectra, but showing chances for the purpose for which it was developed, which is to increase the efficiency of a solar panel.

Keywords: Poly(methyl methacrylate); luminescent solar concentrator; tris(bipyridine) ruthenium (II) chloride

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - "Componentes e ordem de um painel solar típico."	14
Figura 2 - "Exemplo de como ocorre a excitação de um elétron."	15
Figura 3 - "Ilustração de como o espaço é preenchido por um novo elétron e o processo continua."	15
Figura 4 - "Ilustração representando a incidência de luz, os elétrons continuarão a se livrar dos átomos criando assim uma corrente elétrica"	16
Figura 5 - "Molécula PMMA"	17
Figura 6 - "Principais partes de um elipsômetro"	21
Figura 7 - "Complexo de rutênio com a bipiridina"	23
Figura 8 - "PMMA sob agitação constante "	26
Figura 9 - "Solução de Ru(bpi) ₃ "	27
Figura 10 - "Banho de ultrassom "	27
Figura 11 - "Esquema de secagem com atmosfera saturada com CHCL ₃ "	28
Figura 12 - "Diagrama δV X δh calculados: ■ Complexo de rutênio com a bipiridina, ● polímero, ▲ Clorofórmio, ♦ etanol."	33
Figura 13 - "Filme de PMMA com as suas características de arquivamento e estoque, branco"	34
Figura 14 - "Filme de PMMA com as suas características de arquivamento e estoque"	34
Figura 15 - "Filme de PMMA com as suas características de arquivamento e estoque"	35
Figura 16 - "Filme de PMMA e Ru(bpi) ₃ com as suas características de arquivamento e estoque com as medidas de índice de refração"	35
Figura 17 - "Filme de PMMA e Ru(bpi) ₃ com as suas características de arquivamento e estoque"	36
Figura 18 - "MEV da amostra Ru005 com a magnificação de 500X"	38
Figura 19 - "MEV da amostra Ru010 com a magnificação de 500X"	38
Figura 20 - "MEV da amostra Ru010 com a magnificação de 500X"	39
Figura 21 - "MEV da amostra Ru015 com a magnificação de 500X"	40
Figura 22 - "MEV da amostra Ru015 com a magnificação de 500X"	40
Figura 23 - "MEV da amostra Ru015 com a magnificação de 500X"	41
Figura 24 - "Espectro de absorção do filme de Ru(bipy)3 0,005% em PMMA(amostra Ru005)"	42
Figura 25 - "Espectro de absorção do filme de Ru(bipy)3 0,01% em PMMA(amostra Ru01)" ..	42

Figura 26 - "Espectro de absorção do filme de Ru(bipy)3 0,015% em PMMA(amostra Ru015)	43
"	43
Figura 27 - "Espectro UV/Vis do filme de polimetacrilato de metila com Ru(bipy)3, branco contra ar "	43
Figura 28 - "Espectro UV/Vis do filme de PMMA com Ru(bipy)3, branco contra um filme do próprio polímero "	44
Figura 29 - "Espectro UV/Vis do filme de PMMA com Ru(bipy)3, branco contra um filme do próprio polímero (linha vermelha) e branco contra o ar (linha preta, superior)."	44
Figura 30 - "Especetros de emissão de fluorescência de filmes de Ru([Bipy]3)2+ por irradiação em 458 nm"	48
Figura 31 - "Intensidade de emissão de acordo com a concentração "	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Contribuições de grupo para determinação dos parametros de Hansen 24

Tabela 2 – Composição das amostras e códigos correspondentes 2
Erro! Indicador não definido.8

Nenhuma entrada de índice de ilustrações foi encontrada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1	A Energia Solar	13
2.2	Efeito da Luminescência	16
2.3	Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	17
2.4	Complexos com propriedades luminescentes.....	18
2.5	Instrumentos de análise	18
3	Materiais e Métodos	22
3.1	Materiais	22
3.2	Estimativa da solubilidade entre polímero e complexo.....	22
3.3	Preparação dos filmes	24
3.4	Caracterização	28
3.5	Medida do índice de refração por elipsometria	28
3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
3.7	Espectroscopia UV-Vis	28
3.8	Espectroscopia de Fluorescência	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Estimativa da solubilidade entre polímero e complexo.....	29
4.2	Amostras Produzidas	32
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	35
4.4	Análise de Espectroscopia UV-Vis ⁴	39
4.4.1	Espectroscopia de excitação.....	43
5	CONCLUSÃO	48
6	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

A energia é algo fundamental para a sociedade atual, e a sua demanda cada vez maior tem levado à busca por novas fontes de energia. O modelo atual de geração de energia está fortemente atrelado a fontes não renováveis, portanto, a busca por novas fontes renováveis assim como o desenvolvimento das que já existem tem aumentado muito nos últimos dez anos. A energia adquirida através da luz do sol é uma das possibilidades para regiões com altos níveis de radiação solar e pouca incidência de nuvens(1).

A energia proveniente do sol é chamada de energia solar e é uma fonte renovável de alto potencial no Brasil por causa da sua alta incidência em seu território. A energia solar é coletada nos painéis solares sob a forma de luz visível, de raios infravermelhos, e de raios ultravioletas, os quais podem ser transformados em energia térmica ou elétrica.

Considerando as melhores condições para o melhor aproveitamento da energia solar, teremos irradiação solara direta e, assim, este tipo de energia pode ser explorado ao seu máximo. No Brasil existem diversas regiões onde esses requisitos são alcançados, e por isso esse tipo de energia tem muito potencial(1).

2 REVISÃO DA LITERATURA

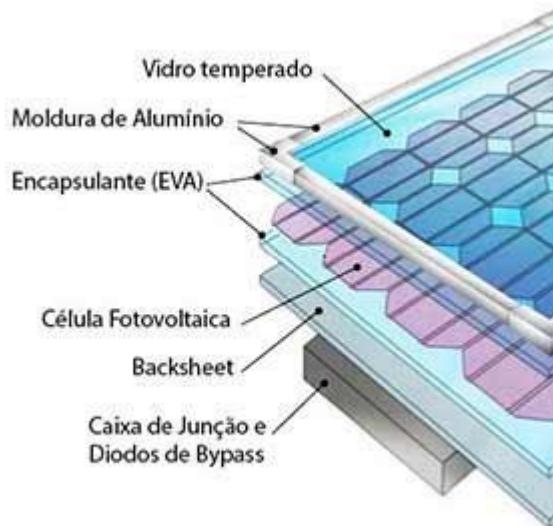
2.1 A Energia Solar

Existem dois meios principais para transformar a energia solar. O primeiro método é o direto e é resultado do contato da luz solar com os painéis fotovoltaicos que geram uma corrente elétrica que pode ser consumida. O segundo método é o indireto e a absorção da luz solar é feita através de estações de captação que concentram a energia solar, podendo assim ser armazenada(2).

A maior parte dos painéis fotovoltaicos são compostos por células fotovoltaicas de silício (Si). O funcionamento de uma célula fotovoltaica é bem interessante e funciona da seguinte maneira: O silício é composto de átomos que são carregados com elétrons. Os painéis fotovoltaicos, em sua maioria, são feitos com dois tipos de silício que é um material semicondutor e na presença de pequenas impurezas (dopantes) pode criar transportadores de cargas negativas e positivas. Por exemplo, a geração de um transportador de carga negativa pode ser através de um átomo de impureza como o fósforo que tem uma valência 5 enquanto no silício ela é 4. Assim, haverá um elétron excedente e esse tipo de semicondutor extrínseco será do tipo n. Por outro lado, se a impureza for de um átomo com menos valência que o silício, como o boro que possui apenas 3 elétrons na camada de valência, o que ocorrerá é a formação de um “buraco” eletrônico que tem características de carga positiva. Neste caso o semicondutor extrínseco é do tipo p. No painel fotovoltaico o silício carregado positivamente é colocado entre as placas de silício carregado negativamente e por consequência da interação com a luz do sol uma corrente elétrica é gerada.

Um painel solar típico é construído com os componentes como mostra a Fig 1.

Figura 1 – Componentes e ordem de um painel solar típico.



Fonte: <https://www.portalsolar.com.br/como-funciona-o-painel-solar-fotovoltaico.html>

A estrutura segue a ordem da Fig. 1. As células fotovoltaicas individuais são conectadas usando uma faixa condutora extremamente fina, a qual conecta todas as células fotovoltaicas criando assim um circuito. Essa série de células fotovoltaicas é então coberta com uma lâmina de vidro temperado, tratado com uma substância antiaderente e antirreflexo, emoldurado usando um quadro de alumínio. Atrás do painel fotovoltaico existe um dispositivo que possui dois condutores que são usados para conectar as placas fotovoltaicas, formando uma série de painéis. Por fim, esse conjunto de painéis é conectado através de cabos de corrente contínua ao inversor solar.

A interação da luz solar com os painéis gera o efeito fotovoltaico, processo esse responsável pela conversão da energia solar em eletricidade. Ele ocorre da seguinte maneira: as ondas eletromagnéticas da luz solar ao atingir a terra e, através de uma de suas componentes que são partículas chamadas fôtons, ao atingirem as células fotovoltaicas excitam elétrons do semicondutor que o compõe, como mostram as figuras 2 e 3. Como consequência, esses elétrons irão se movimentar e gerar uma corrente elétrica. Enquanto houver luz solar existirão elétrons pulando para lacunas de átomos diferentes como mostra a fig. 3.

Esta tecnologia representa cerca de 90% do mercado de painéis fotovoltaicos².

Figura 2 – Exemplo de como ocorre a excitação de um elétron.



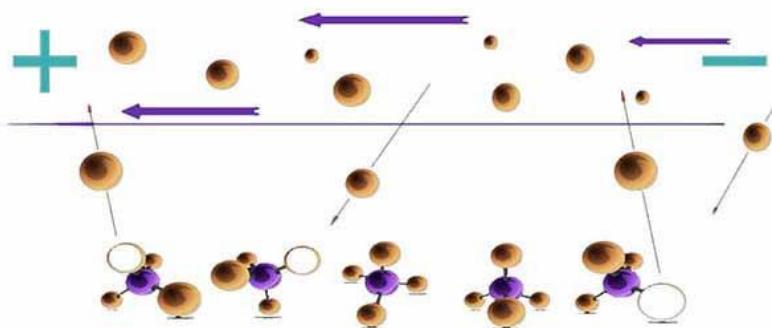
Fonte: <https://www.portalsolar.com.br/como-funciona-o-painel-solar-fotovoltaico.html>

Figura 3 – Ilustração de como o espaço é preenchido por um novo elétron e o processo continua.



Fonte: <https://www.portalsolar.com.br/como-funciona-o-painel-solar-fotovoltaico.html>

Figura 4 – Ilustração representando a incidência de luz, os elétrons continuarão a se livrar dos átomos criando assim uma corrente elétrica.



Fonte: <https://www.portalsolar.com.br/como-funciona-o-painel-solar-fotovoltaico.html>

2.2 Efeito da Luminescência

A luminescência geralmente se refere a emissão de luz pelo material depois dele ter absorvido energia. O termo luminescência foi introduzido por Wiedemann em 1888. A luminescência pode ser gerada por diferentes fontes de energia, incluindo energia eletromagnética, campos elétricos, Raios-X, e partículas carregadas com decaimento radioativo. Dependendo da natureza da fonte de excitação, a luminescência pode ser dividida em várias categorias, que são geralmente indicadas por um prefixo. No caso de foto excitação, a luminescência pode ser chamada de fotoluminescência(3).

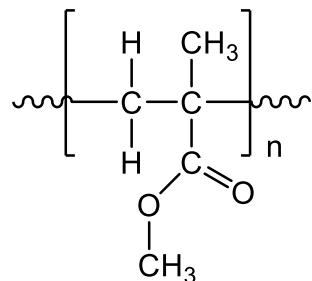
Alguns sólidos inorgânicos sofrem o fenômeno da luminescência e são chamados de materiais luminescentes. Eles geralmente requerem uma estrutura hospedeira cristalina. As propriedades características luminescentes são obtidas dopando o material hospedeiro com uma quantidade relativamente pequena de íons. A luminescência de sólidos inorgânicos pode ser de maneira ampla classificada em 2 mecanismos: luminescência de centros localizados e ativados e luminescência de semicondutores de excitação de banda para banda. Para induzir a luminescência a partir de um ativador sem uma fonte eficiente de absorção ou com pouca energia de excitação

disponível, um íon sintetizado é geralmente incorporado no material hospedeiro para transferir a energia por excitação para o ativador. A cor de emissão pode ser ajustada pela variação da concentração do dopante ou pela sua composição sem precisar mudar a rede hospedeira (3).

2.3 Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

O PMMA, ilustrado na Fig. 5, é um polímero com diversas características especiais que possui diversas aplicações tecnológicas como em implantes ósseos e próteses, materiais para propagação de luz, absorvente biológico no tratamento de água, por causa da sua alta transparência, resistência a temperatura e boa aceitabilidade pelo corpo humano(4).

Figura 5 – Molécula PMMA



Fonte: Do Autor usando o chemdraw

. Outras características interessantes para aplicação como um material para propagação de luz é a sua rigidez, estabilidade dimensional, dureza, resistência ao risco, excelente resistência ao raios solares (UV) e ao intemperismo o que possibilita a sua utilização em ambientes externos. O PMMA é obtido por polimerização do monômero metacrilato de metila através de diversos processos como moldagem por injeção, extrusão e sopro. Dependendo da sua formulação pode-se obter outras características interessantes para diversas aplicações como resistência química melhorada, contato com alimentos, resistência a esterilização por raios gama e adequações para aplicações biomédicas.

. Por fim, dependendo da composição, tamanho da cadeia, temperatura de transição vítreia (T_g) e massa molecular o PMMA pode ser utilizado em diferentes aplicações(5).

2.4 Complexos com propriedades luminescentes

Um luminóforo é um grupo/composto químico (orgânico ou inorgânico) que possui propriedades luminescentes, ou seja eles são capazes de emitir luz através da excitação por reações químicas. Podemos citar como exemplo alguns complexos de metais de transição, como cloreto de tris (bipiridina) rutênio (II).

Como exemplo de luminóforos inorgânicos, podemos citar o sulfeto de zinco dopado com íons de metais de terras raras, oxissulfetos de metais de terras raras dopados com outros íons de metais de terras raras, óxido de ítrio dopado com íons de metais de terras raras, entre outros.

Os luminóforos podem ser encontrados em diversos lugares como em luzes fluorescentes, telas de televisão, telas de monitores de computador, diodos orgânicos emissores de luz e bioluminescência (6).

2.5 Instrumentos de análise

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Para entender um pouco mais sobre a microestrutura de um material utiliza-se a análise de microscopia. Essa analise serve para se correlacionar diversas propriedades de um material, como por exemplo os defeitos com suas repostas mecânicas ou até mesmo o método utilizado na secagem com a microestrutura formada(7).

Dentre as técnicas mais utilizadas estão a Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV). A MO é usada, principalmente, para analisar a superfície de metais, materiais cerâmicos e poliméricos e deve ser usado em modalidade de reflexão, pois contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. A superfície do material deve ser preparada de modo a revelar importantes detalhes da microestrutura. A MEV vem com uma solução para quando se é necessário ter um aumento muito maior que 2.000 vezes para que seja possível detectar detalhes mais finos ou pequenos. Com essa análise e dependendo do material,

pode-se atingir até 900.000 vezes, mas, para análise de materiais normalmente o aumento é de ordem de 10.000 vezes. O funcionamento desta técnica se da pela análise pela irradiação de uma de uma área ou o microvolume por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz, o feixe de elétrons refletido (ou restroespelhado) é coletado e então mostrado a mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. Esta captação então pode ser fotografada e irá fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia). A preparação da superfície é um passo importante e ela pode passar ou não por polimento ou ataque químico, porém ela deve necessariamente, ser condutora de eletricidade para que a análise seja efetiva em qualquer que seja seu propósito, para isto um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície quando o material não for condutor. O MEV se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciência da vida entre outros. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. É possível ainda com adaptação da câmera da amostra de detectores de raio-X a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação da interação dos elétrons primários com a superfície é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons(7).

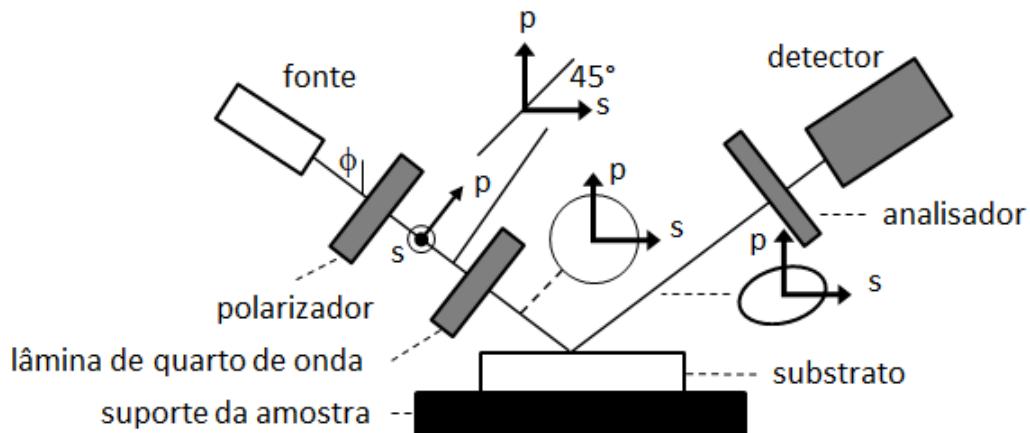
Elipsometria:

A elipsometria é uma poderosa ferramenta analítica para a caracterização de filmes finos em diversos materiais, incluindo semicondutores, filmes dielétricos, metais e polímeros. Também conhecida como Elipsometria Espectroscópica (SE), é uma técnica ótica sem contato, não destrutiva, que mede a mudança de polarização da luz refletida após interação com uma amostra. Essa mudança na polarização está relacionada às propriedades do material. Na Figura 6 está ilustrado um elipsômetro e suas principais partes(8).

A elipsometria é usada principalmente para medir a espessura do filme, o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k). Entretanto, esta técnica também pode ser usada para investigar outras propriedades que afetam a polarização da luz, como rugosidade, anisotropia óptica, natureza cristalina, composição, condutividade elétrica e expansão térmica. Como essa técnica não mede essas características diretamente, é necessário, para extrair informações úteis sobre filmes finos,

construir um modelo que descreva os parâmetros ópticos da amostra. Então, os parâmetros desconhecidos são ajustados para obter uma melhor correspondência entre a resposta teórica e os dados experimentais(8).

Figura 6 – Principais partes de um elipsômetro



Fonte: adaptado de Lévesque [LÉVESQUE, 2000]

Espectroscopia UV-Vis:

Uma técnica analítica que vem sendo usada há mais de 50 anos em espécies moleculares inorgânicas, orgânicas e bioquímicas, em diferentes tipos de materiais, pode ser feita através da espectrofometria na região ultravioleta-visível (UV-Vis). Ela pode ser explicada como o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Dentre os fenômenos físico-químicos que são objeto de estudo se caracterizam como interações (reflexão, refração, espalhamento elástico, interferência e difração) ou alterações nos níveis de energia de moléculas ou átomos. A absorção de radiação eletromagnética na região do UV e visível Vis em moléculas, átomos ou íons está normalmente associada a transições eletrônicas , essas transições ocorrem pela interação da radiação com o meio que a absorve e então um elétron salta de um estado eletrônico de baixa energia para outra de maior energia. Os métodos espectroscópicos de análise consistem na medida da quantidade de radiação emitida ou absorvida por moléculas ou átomos. Tais métodos são classificados nas diferentes regiões do espectro eletromagnético (raios gama, raios X, ultravioleta,

visível, infravermelho e radiofrequência), que fornecem diferentes informações sobre a matéria em estudo ou as aplicações de interesse. O resultado gráfico de uma técnica espectroscópica qualquer tem a sua resposta como uma função do comprimento de onda, ou mais comumente a frequência, o qual é chamado de espectro. Sua impressão gráfica pode ser chamada espectrograma ou, por comodidade, simplesmente espectro(9).

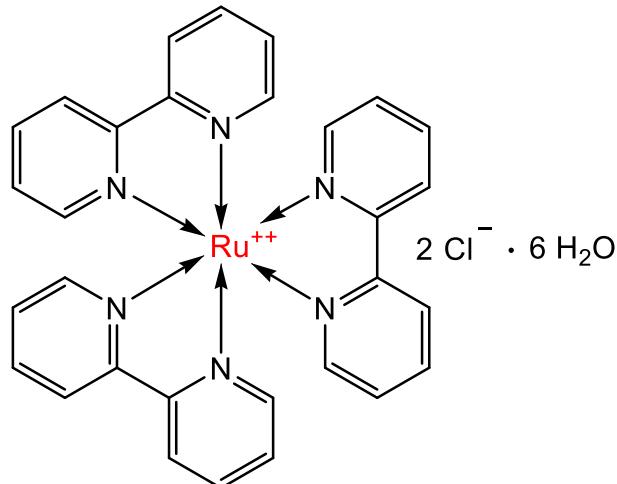
3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Para realização dessa pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais:

Poli(metacrilato de metila) (PMMA) da marca Pexiglas® V052 da Arkema (Figura 5), o complexo de rutênio com a bipiridina $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ru}(\text{bpi})_3$) (Figura 7) da G. Frederick Smith, Chemical Co., Columbus, OH, foi doação. Os solventes clorofórmio (CHCl_3) e etanol (EtOH), ambos com grau PA, são provenientes da Química Moderna e foram utilizados como recebidos.

Figura 7 - Complexo de rutênio com a bipiridina



Fonte: Do Autor usando o chemdraw.

3.2 Estimativa da solubilidade entre polímero e complexo

A estimativa de solubilidade entre PMMA, $\text{Ru}(\text{bpi})_3$ e os respectivos solventes foi feita por meio do método de contribuição de grupos de Van Krevelen. Este método é uma ferramenta que calcula uma dada propriedade a partir do princípio da aditividade(8).

Tabela 1 – Contribuições de grupo para determinação dos parâmetros de Hansen

	F_{di} (MJ/m³)¹/² / mol	F_{pi} (MJ/m³)¹/² / mol	E_{hi} (J/mol)
-CH₂-	270		
-CH₃	420		
>C=	70		
=CH-	200		
-COO-	390	490	7000
-OH	210	500	20000
-O-	100	400	3000
>N-	20	800	5000
-NH-	160	210	3100
-CO-	290	770	2000
>CH-	200		
>C<	-70		
Anel	190		
Anel aromático (-O<)	1270	110	
Anel aromático (-O)	1430	110	

Fonte: VAN KREVELEN, D.W. ,NIJENHUIS, K. TE. 2009

Assim, uma propriedade pode ser calculada pela soma individuais das contribuições de cada grupo da molécula. As propriedades avaliadas são as forças de interação e a energia de coesão, a partir das quais são calculados os parâmetros de solubilidade de Hansen. Estes parâmetros são calculados conforme as seguintes expressões:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (1)$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}} \quad (2)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad (3)$$

Onde, δ_d , δ_p , δ_h são os parâmetros de solubilidade de Hansen que estão associadas às contribuições por forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio, respectivamente. F_{di} , F_{pi} , E_{hi} , são os parâmetros de Hansen que se encontram tabelados para cada grupo; V é o volume molar calculado segundo a equação:

$$V = \frac{MM}{\rho} \quad (4)$$

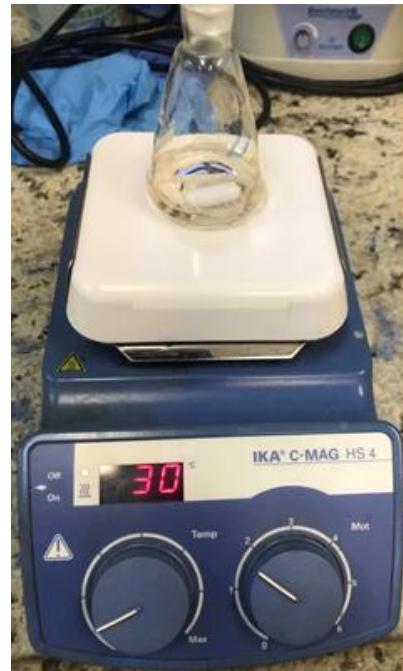
Em que MM é a massa molar da molécula e ρ a densidade(10).

3.3 Preparação dos filmes

Inicialmente, foram preparadas as soluções do polímero em CHCl_3 (concentração 10% m/V) e do complexo em EtOH (0,004% m/V) em separado. A solução polimérica foi realizada usando agitação magnética, na temperatura por volta de 30°C e durante 1h; este tempo corresponde aproximadamente aquele em que não se observa mais a presença de grânulos de polímero na solução.

Para todos os processos de confecção das amostras, as vidrarias de laboratório foram lavadas com água destilada e etanol com posterior secagem com secador de cabelo convencional para evitar qualquer tipo de contaminação nas substâncias e solventes utilizados para a confecção do coletor, pois o complexo é solúvel em água. A ideia por trás da lavagem em água seguida pela lavagem com etanol se dá pelo fato de que o álcool é mais volátil que a água e, mais ainda, os dois são solúveis entre si (moléculas apolares) o que auxilia na limpeza dos Erlenmeyers utilizados para a fabricação do coletor fotovoltaico. Já que um dos solventes é o Clorofórmio (CHCl_3) é muito importante que não haja água nas vidrarias, pois sua presença pode culminar na precipitação do polímero (PMMA) em solução. Depois do repouso da solução polimérica, foram calculadas as concentrações que usaríamos do complexo de rutênio com ligante bipiridínico.

Figura 8 – PMMA sob agitação constante.



Fonte: Do Autor

A solução polimérica permaneceu 24h em repouso antes de adicionar a solução de Ru(bpi)₃ em EtOH. Esse tempo foi necessário para não se enxergar o complexo diperso no etanol.

Figura 9 - Solução de Ru(bpi)₃



Fonte: Do Autor

A mistura das duas soluções foi feita em determinadas proporções (Tabela 1) com agitação magnética por 30 minutos, seguindo-se 15 minutos em banho de ultrassom para remoção de bolhas de ar.

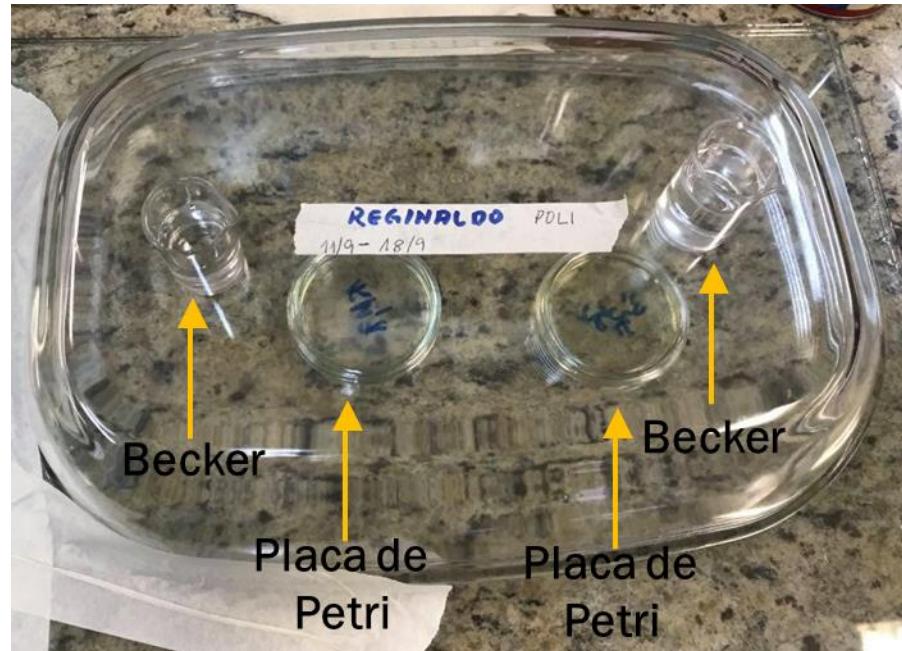
Figura 10 - Banho de ultrassom



Fonte: Do Autor

A solução final foi depositada em placa de Petri, coberta com sua própria tampa e adicionalmente uma cobertura maior para permitir deixar um pequeno Becker com o CHCl₃ para saturar o ambiente com este solvente e controlar a evaporação dele do filme líquido depositado; esta prática teve como objetivo formar filmes homogêneos, sem porosidades.

Figura 11 – Esquema de secagem com atmosfera saturada com CHCl₃



Fonte: Do Autor

Tabela 2. Composição das amostras e códigos correspondentes

Código	Volume solução PMMA (mL)	Volume solução Ru(bpi) ₃ (mL)	Proporção em massa Ru(bpi) ₃ /PMMA (%)	Proporção volumétrica CHCl ₃ /EtOH*
Ru005	9	1,17	0,005	7,70/1
Ru010	9	2,34	0,010	3,85/1
Ru015	9	3,52	0,015	2,56/1
Ru03	9	7,03	0,03	1,28/1

* O EtOH é não solvente para o PMMA.

3.4 Caracterização

3.5 Medida do índice de refração por elipsometria

A técnica de elipsometria é utilizada geralmente para a medir da espessura de filmes finos suportados e índice de refração. No presente estudo, embora os filmes analisados tenham espessuras maiores da ordem de 0,4 mm, a sua aplicação teve como objetivo avaliar o efeito da presença do não solvente na solução polimérica na qualidade do filme formado(8).

O equipamento utilizado nesse trabalho é um elipsômetro Rudolph Research Corporation, modelo AutoEL IV MS, existente no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI-EP-USP). Para esta técnica foi utilizado um feixe incidente de comprimento de onda de 632,8 nm e ângulo de 70°.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura¹

Para obtenção das micrografias, utilizou-se o Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 FEG. As amostras foram fraturadas criogênicamente, e metalizadas com ouro antes da sua observação, assim as amostras foram analisadas na superfície fraturada através da espessura da amostra.

3.7 Espectroscopia UV-Vis²

Para a obtenção dos espectros de absorção dos filmes utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis da Agilent, modelo 8453.

3.8 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de emissão foram realizados com o espectrofluorímetro Hitachi F-4500 com um suporte adaptado para filmes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estimativa da solubilidade entre polímero e complexo

Abaixo encontra-se os parâmetros de solubilidade de Hansen calculados das substâncias que foram utilizadas na parte experimental (Tabela 2).

Tabela 3 – Cálculo do parâmetro de solubilidade do PMMA

Número de Grupos	
-CH2-	1
-CH3	2
>C=	1
-COO-	1

Propriedades	
Densidade (g/cm ³)	1,187025
Massa Molar (g/mol)	102,68
V (cm ³ /mol)	86,5

Parâmetros de Solubilidade Calculados (MJ/m ³) ^{1/2}	
d	18,15
δp	52,69
δh	9,00
δv	18,31
δ	20,40

Fonte: Do Autor

Tabela 4 – Cálculo do parâmetro de solubilidade do Bipiridina

Número de Grupos	
>N-	6
-OH	12

Cl	2
Anel	6

Propriedades	
Densidade (g/cm ³)	2,29
Massa Molar (g/mol)	640,53
V (cm ³ /mol)	327

Parâmetros de Solubilidade Calculados (MJ/m³)^{1/2}	
ōd	14,31
ōp	6,03
ōh	28,78
ōV	15,53
ō	32,70

Fonte: Do Autor

Tabela 5 – Cálculo do parâmetro de solubilidade da clorofórmio

Número de Grupos	
-CH ₂ -	1
-CH ₃	2
>C=	1
-COO-	1

Propriedades	
Densidade (g/cm ³)	0,79
Massa Molar (g/mol)	58,08
V (cm ³ /mol)	73,52

Parâmetros de Solubilidade Calculados (MJ/m³)^{1/2}	
ōd	15,37
ōp	2,58
ōh	9,76
ōv	15,59
ō	18,39

Fonte: Do Autor

Tabela 6 – Cálculo do parâmetro de solubilidade da etanol

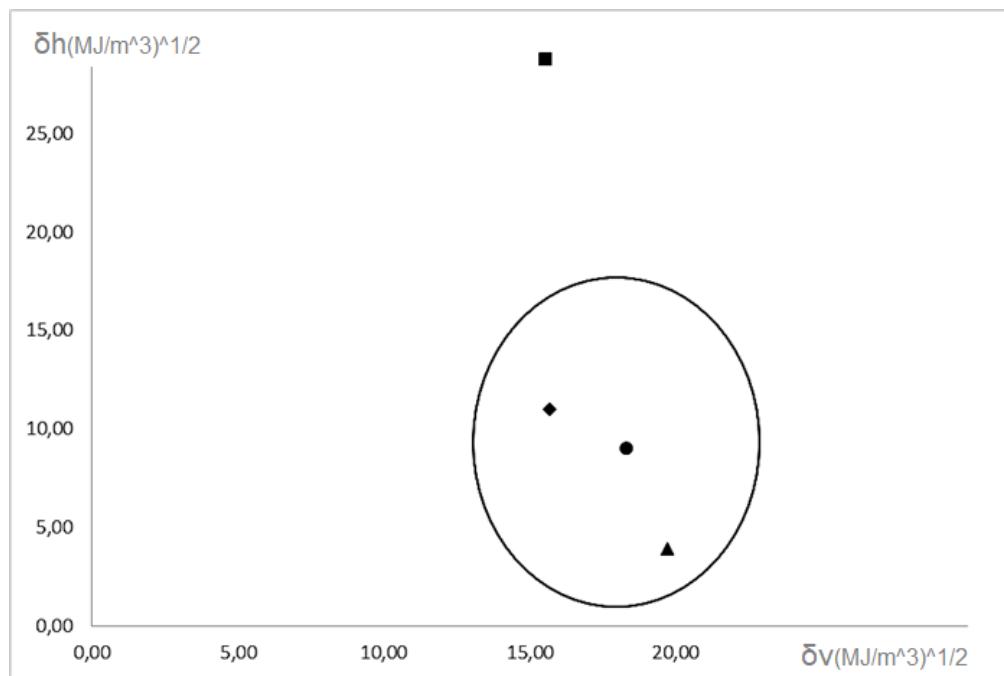
Número de Grupos	
-CH ₂ -	1
-CH ₃	2

>C=	1
-COO-	1
<hr/>	
Propriedades	
Densidade (g/cm ³)	0,789
Massa Molar (g/mol)	46,06
V (cm ³ /mol)	58,37769328
<hr/>	
Parâmetros de Solubilidade Calculados	
(MJ/m³)^{1/2}	
δ _d	15,42
δ _p	2,93
δ _h	10,95
δ _v	15,69
δ	19,14

Fonte: Do Autor

A partir dos valores de parâmetros de solubilidade de Hansen calculados para as substâncias estudadas, foi feito o diagrama δv X δh incluindo os valores do polímero e do complexo, recomenda-se a utilização de um raio de interação $5(MJ/m^3)^{1/2}$ na ausência de dados experimentais que indiquem algum valor específico(8)

Figura 13 - Diagrama δv X δh calculados: ■ Complexo de rutênio com a bipiridina, • polímero, ▲ clorofórmio, ♦ etanol.



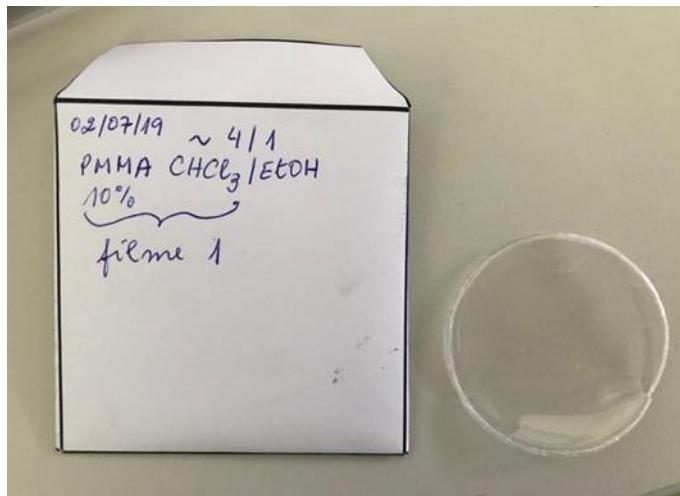
Fonte: Do Autor

Assim, aparentemente os dois componentes não devem ser compatíveis, pois o complexo se encontra distante do raio considerado para o polímero, porém, podemos verificar que os solventes tem boa miscibilidade com o polímero pois se encontram dentro do círculo. Considerando a concentração do Ru(bpi)₃ e a viscosidade da solução polimérica é provável que o complexo se mantenha disperso na matriz polimérica.

4.2 Amostras Produzidas

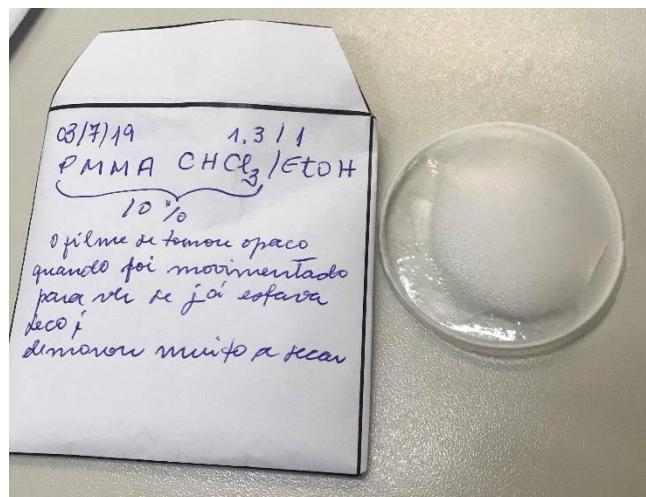
A seguir são apresentados os filmes após secagem.

Figura 13 – Filme de PMMA com as suas características de arquivamento e estoque.



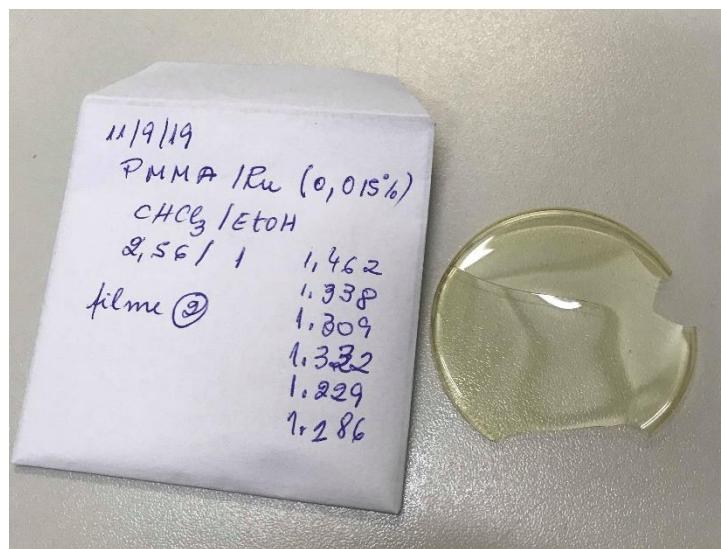
Fonte: Do Autor

Figura 14 - Filme de PMMA com as suas características de arquivamento e estoque



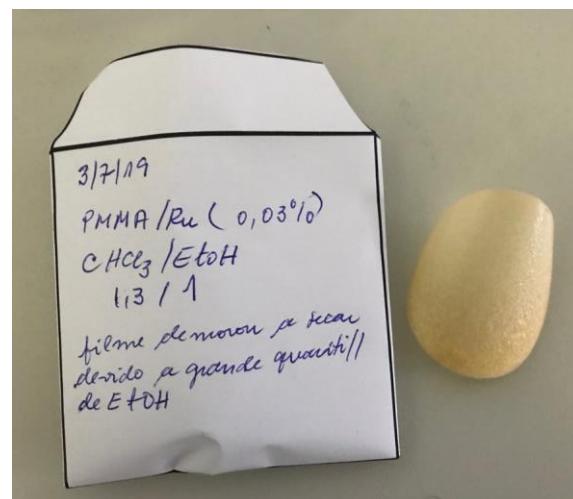
Fonte: Do Autor

Figura 15 - Filme de PMMA e Ru(bpi)₃ com as suas características de arquivamento e estoque com as medidas de índice de refração



Fonte: Do Autor

Figura 16 - Filme de PMMA e Ru(bpi)₃ com as suas características de arquivamento e estoque

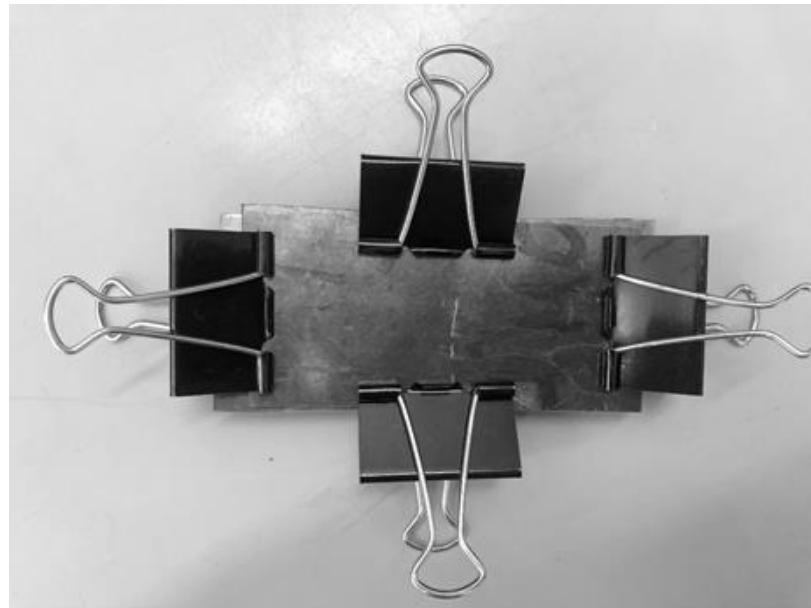


Fonte: Do Autor

Com pode ser visto, os filmes tendem a ficar mais amarelados conforme se aumenta a proporção solvente não solvete até o ponto em que se torna totalmente opaco na concentração mais alta.

Pelo fato das amostras produzidas na placa de Petri terem sofrido deformação na sua remoção, foi feito um tratamento à temperatura da T_g do PMMA (aproximadamente 105°C), por um período de 24h, os filmes foram colocados entre duas placas de vidro fechadas por grampos (ver figura 17) para obter amostras poliméricas planas e, posteriormente, repetir os ensaios com o elipsômetro (ver figuras 13-16). Além disso, poderia haver a remoção de solventes residuais e relaxação de tensões. Depois do tratamento térmico as amostras foram resfriadas e armazenadas em um dessecador.

Figura 17 - Artefato composto de placas de vidro e grampos usados no tratamento térmico dos filmes



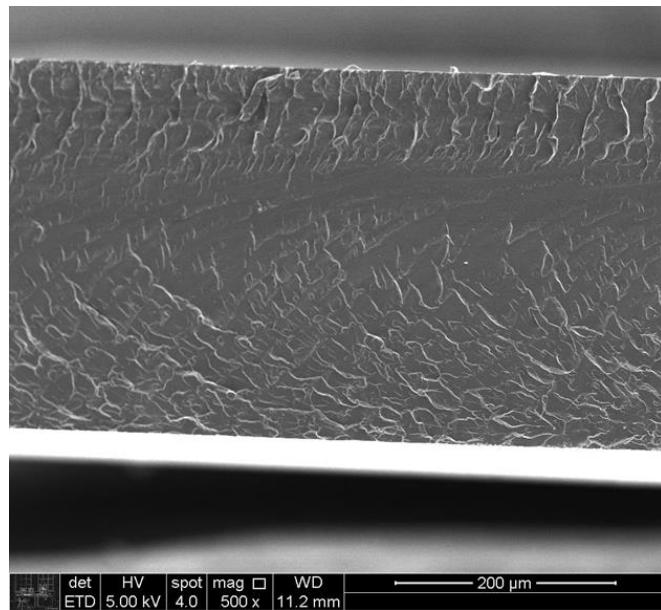
Fonte: Do Autor

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para essa análise foram utilizados os filmes confeccionados com diferentes concentrações.

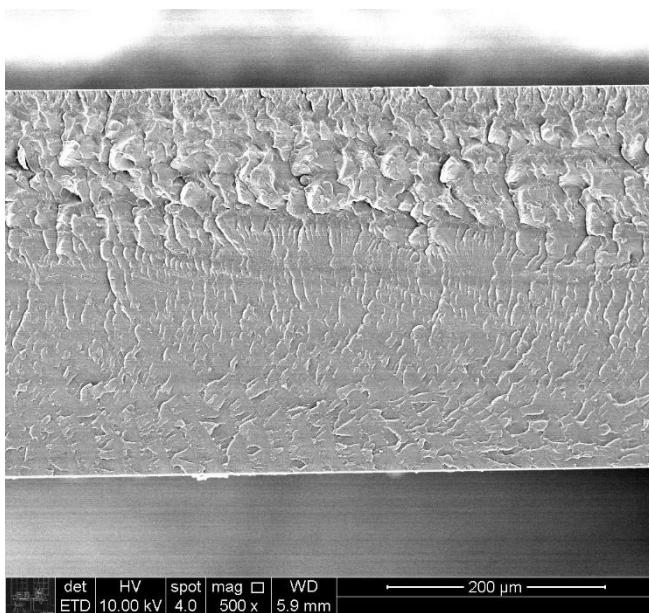
Em todas as imagens apresentadas a seguir, foi possível verificar que os filmes não apresentaram bolhas, o que sugere que o método de saturação da atmosfera com clorofórmio no momento da preparação pode controlar a evaporação do solvente. Pode-se dizer também que aparentemente a fratura foi frágil. Como os sistemas tem origem em misturas de solvente, onde o solvente do complexo Ru(bpi)₃ é não solvente do PMMA, possam ter causado regiões da fratura que possam mudar o seu grau de fragilidade. Como ilustrado pelo diagrama apresentado na Figura 12, poderia haver uma morfologia da matriz de PMMA indicando separação de fase devido à mistura de solvente-não solvente, a qual ocorreria durante a evaporação dos solventes.

Figura 18 - MEV da amostra Ru005 com a magnificação de 500X



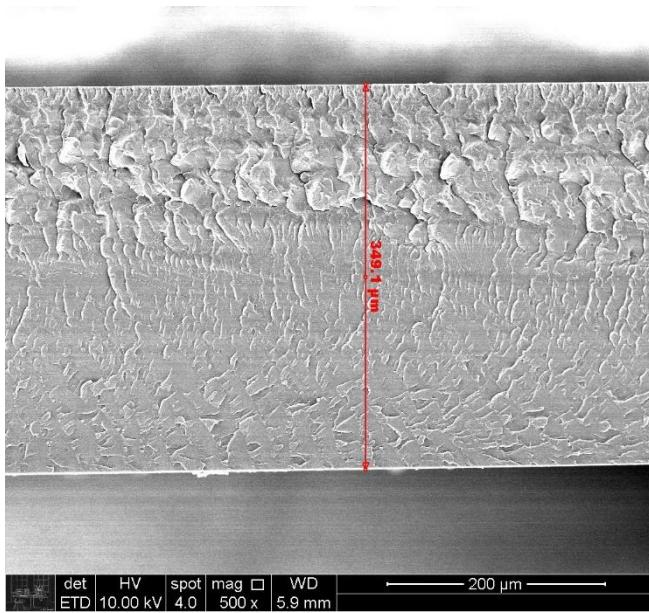
Fonte: Do Autor

Figura 19 – MEV da amostra Ru010 com a magnificação de 500X



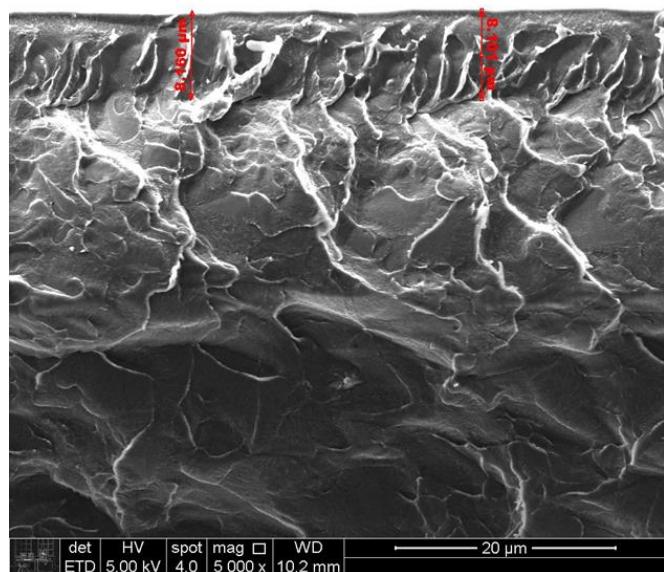
Fonte: Do Auto

Figura 20 – MEV da amostra Ru010 com a magnificação de 500X



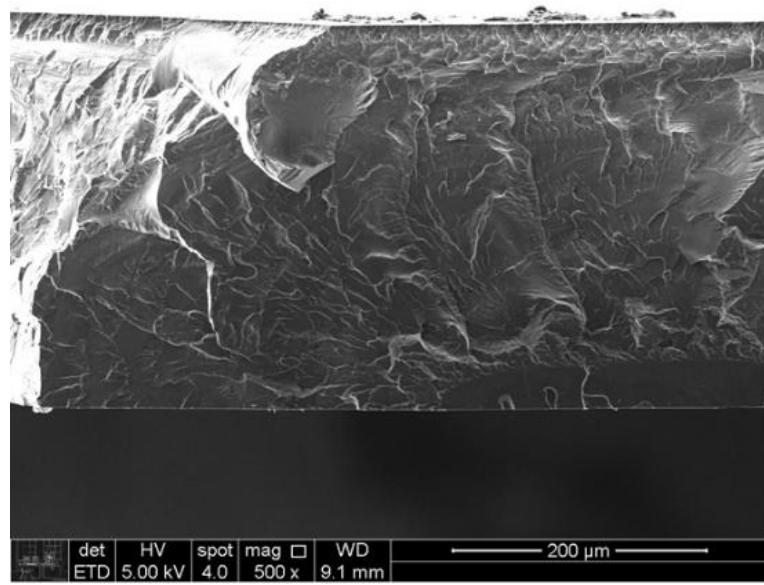
Fonte: Do Autor

Figura 21 – MEV da amostra Ru015 com a magnificação de 5000X



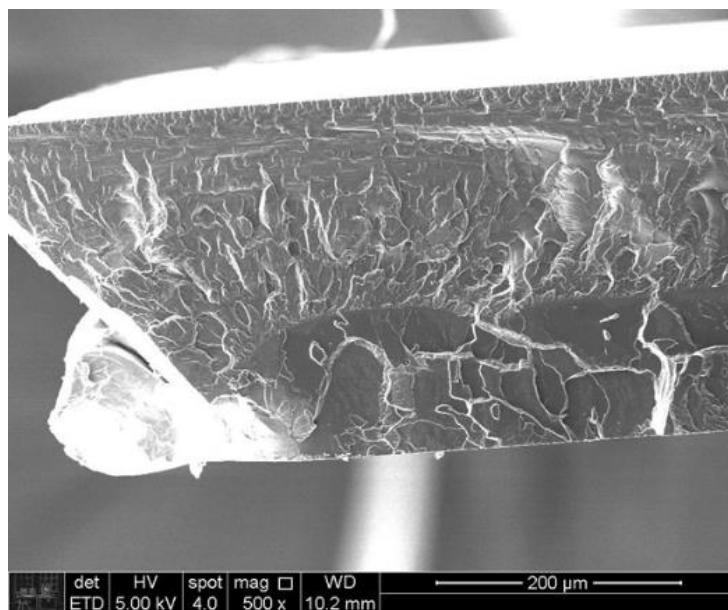
Fonte: Do Autor

Figura 22 - MEV da amostra Ru015 com a magnificação de 500X



Fonte: Do Autor

Figura 23 - MEV da amostra Ru015 com a magnificação de 500X



Fonte: Do Autor

Foi identificado nas imagens um novelamento estatístico mais fechado através da espessura que poderiam supor a formação de uma interface no interior do filme; ou seja, isso diria que algum processo de separação teria ocorrido durante a evaporação do solvente, considerando que a pressão de vapor do CHCl₃ é maior do que a do EtOH, ou seja, ele evapora mais rápido e o que poderia aumentar a concentração do não solvente à medida que evaporasse o solvente. Consequentemente, poderia ocorrer formações de regiões ricas em polímero rodiadas pelo EtOH que ao evaporar haveria uma coalescência e a criação das interfaces.

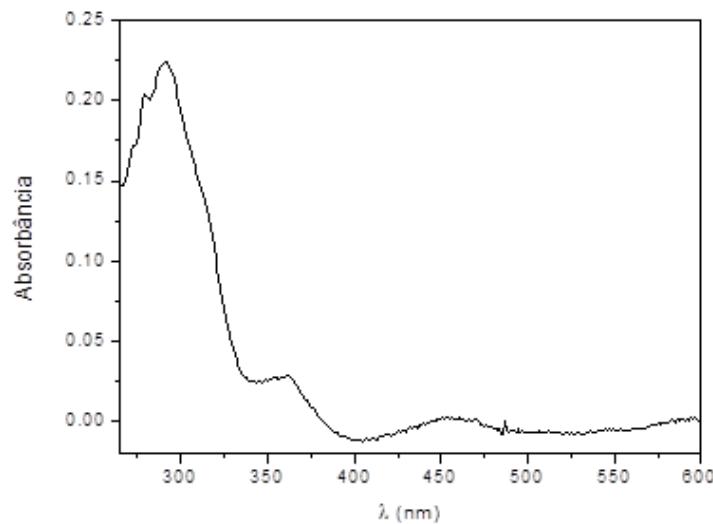
Analizando as Figuras 17 e 20 podemos perceber que existem camadas de densidades diferentes ao longo da espessura do filme. Podemos supor que ocorreu a competição entre dois processos: primeiro a evaporação que estaria dominando e, em um segundo momento, a difusão que passaria a ser controlada pela camada mais densa que se forma no primeiro momento.

4.4 Análise de Espectroscopia UV-Vis

As Figuras a seguir apresentam os espectros UV-Vis obtidos para as amostras com concentração de 0,005, 0,01 e 0,015 de Ru(bpy)₃ respectivamente. Foi obtido o espectro do filme proposto como coletor solar luminescente e comparado com um filme de PMMA sem o

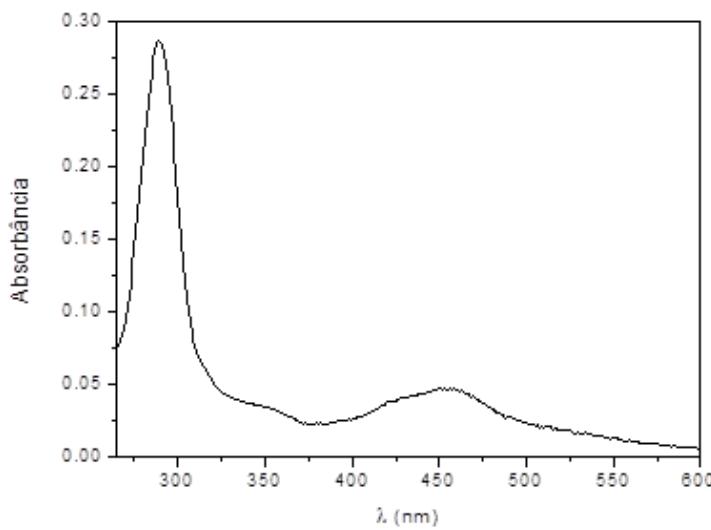
luminóforo, obtendo os espectros mostrados na Figura 29. Vale comentar que os espectros de absorção para os dois filmes são muito semelhantes, de forma que para uma melhor visualização, apenas uma curva foi apresentada no gráfico.

Figura 24- Espectro de absorção do filme de Ru(bpy)₃ 0,005% em PMMA (amostra Ru005)



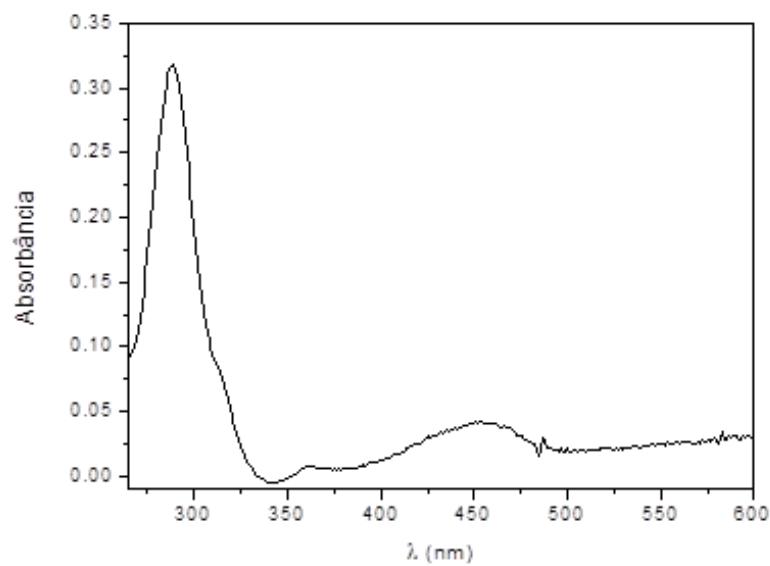
Fonte: Do Autor

Figura 25 - Espectro de absorção do filme de Ru(bpy)₃ 0,01% em PMMA (amostra Ru010)



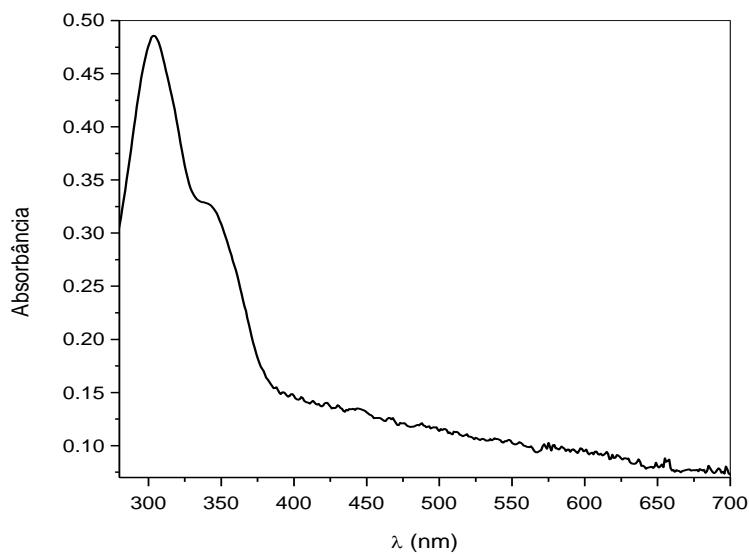
Fonte: Do Autor

Figura 26 - Espectro de absorção do filme de Ru(bipy)₃ 0,015% em PMMA (amostra Ru015)



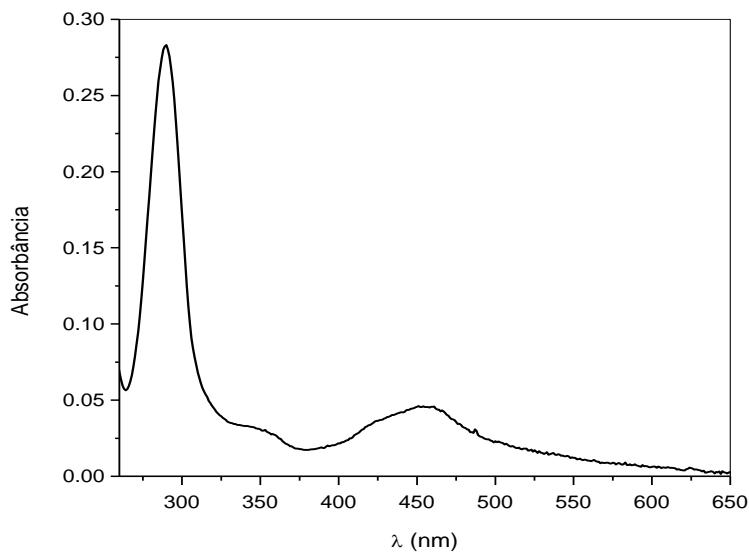
Fonte: Do Autor

Figura 27 - Espectro UV/Vis do filme de PMMA com Ru(bipy)₃, branco contra ar.



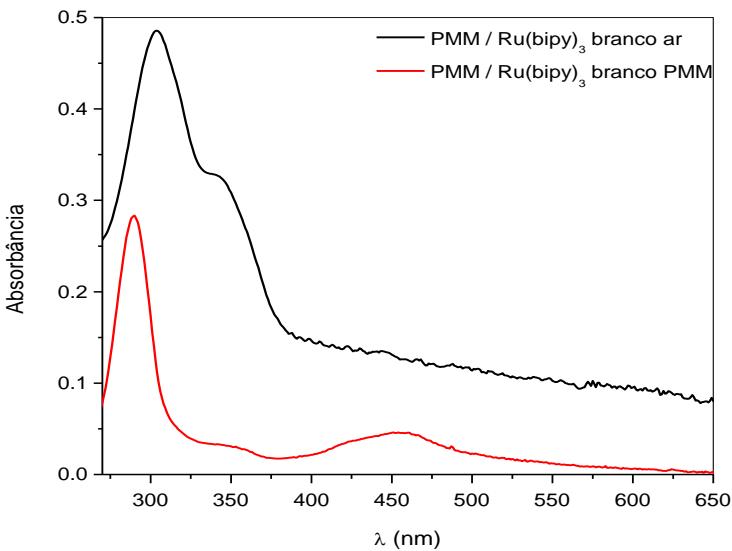
Fonte: Do Autor

Figura 28 - Espectro UV/Vis do filme de PMMA com Ru(bipy)₃, branco contra um filme do próprio polímero.



Fonte: Do Autor

Figura 29 - Espectro UV/Vis do filme de PMMA com Ru(bipy)₃, branco contra um filme do próprio polímero (linha vermelha) e branco contra o ar (linha preta, superior).



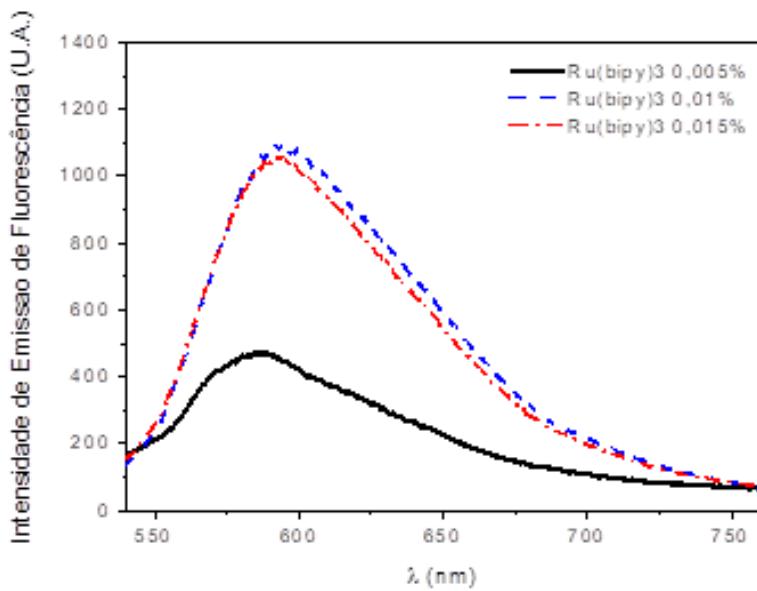
Fonte: Do Autor

Verificou-se que a absorção ocorre em uma ampla faixa de comprimento de onda para o espectro obtido contra o ar, sendo que a região de maior intensidade na absorção é a região do ultravioleta, com um máximo de 305 nm de comprimento de onda, aproximadamente. O espectro contra o branco de PMMA forneceu o comprimento de onda de excitação para a análise de fluorescência, correspondendo ao máximo do pico a 458 nm (Figura 31).

4.5 Espectroscopia de excitação

O máximo de excitação se encontra à 454 nm e o máximo de emissão à 610 nm. Os espectros de excitação e emissão dos filmes possuem o máximo de excitação à 456-458 nm e o máximo de emissão à 594 – 596 nm Figura 35. Portanto, as diferentes concentrações de $\text{Ru}([\text{bpy}]_3)^{2+}$ não resultam em deslocamentos e/ou alterações no perfil espectral significativas.

Figura 30 - Espectros de emissão de fluorescência de filmes de $\text{Ru}([\text{bpy}]_3)^{2+}$ por irradiação em 458 nm.



Fonte: Do Autor

Todos os filmes (Ru0,005%, Ru0,01% e Ru0,015%) foram expostos as mesmas condições de ensaio: Exc458nm, Fexc10, Femi5 700V, 1200V.

No caso dos filmes de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ todos apresentam o mesmo perfil espectral de emissão que é praticamente idêntico ao observado em solução aquosa.

Tabela 7. Área normalizada para os filmes de $\text{Ru}(\text{bpy})_3$

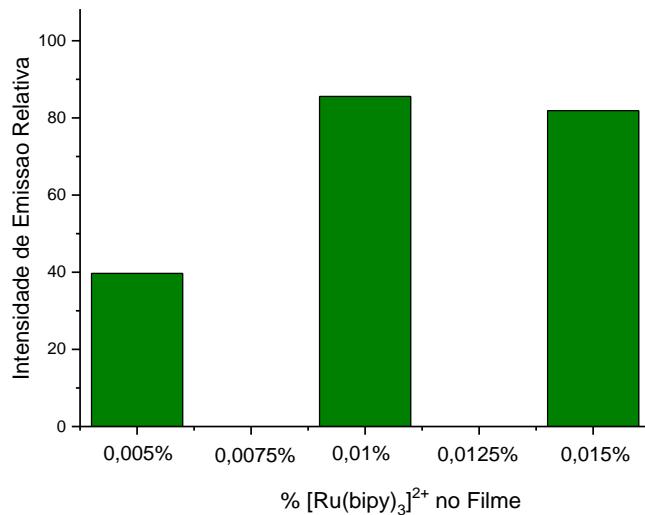
Filmes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (excitação 458 nm/fendas: exc_10;emi_05 700V)		
Filme	Área	Área Normalizada fator 5,71287
Ru005	226,832	39,70
Ru010	488,824	85,56
Ru015	467,611	81,85

Fonte: Do Autor

Como pode ser visto na Tabela 5, a área sob a curva dos filmes com 0,01 e 0,015% de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ são muito similares e possuem praticamente o dobro do tamanho da curva com 0,005,

o que mostra uma intensidade de emissão significativamente maior para os filmes com maior teor de $\text{Ru}([\text{bipy}]_3)^{2+}$. Porém, sem muita variação para um teor acima de 0,01, o que pode ser confirmado na figura 35.

Figura 31 - Intensidade de emissão em função da concentração $\text{Ru}(\text{bipy})_3$.



Fonte: Do Autor

Todos os filmes foram excitados na região da banda transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) (458 nm) e a excitação na banda LC (≈ 285 nm) resultou em espectros de menor intensidade de emissão impossibilitando a reproduzibilidade satisfatória nos espectros.

A intensidade de emissão no filme de mais baixa concentração (0,005%) é de aproximadamente 40 e como pode ser visto na Figura 36 ela aumenta para 89 quando a concentração passa para 0,01 e sofre uma leve queda no filme de maior concentração de $\text{Ru}(\text{bipy})_3$ (0,015%).

4.6 Elipsometria

Nesta analise iremos verificar e comparar o efeito do luminóforo no índice de refração aparente dos filmes produzidos com diferentes concentrações e após tratamento térmico do filme; os filmes não são finos na ordem de grandeza em que a elipsometria geralmente é aplicada. Além disso, o objetivo principal foi o de verificar a qualidade do filme formado; a hipótese é que a presença de defeitos como bolhas, dispersão não homogênea do luminóforo, e densidades locais da matriz de PMMA devido a mistura solvente-não solvente possam causar espalhamentos e interferir nos valores medidos.

Na Tabela 4 temos os resultado de índice de refração aparente obtidos na análise de elipsometria, onde os filmes com tratamento estão identificados com o apóstrofo (') e os mesmos filmes sem nenhum tratamento. O índice de refração da literatura para o comprimento de onda de 632,8 é 1,49(x). Porém, os valores mostrados na tabela 4 são menores provavelmente por efeitos ópticos causados pelos aspectos morfológicos em camadas que foram observados no MEV e das espessuras estarem na ordem dos 300 μm . O resultado da análise da amostra Ru005 ficou impossibilitado pelo fechamento do PMT por causa do COVID-19.

Tabela 8. Dados obtidos para as amostras antes do tratamento:

PMMA	Ru005	Ru010	Ru015	PMMA'	Ru005'	Ru010'	Ru015'
1,361		1,343	1,462	1,460	1,444	1,401	1,410
1,413		1,238	1,338	1,452	1,431	1,373	1,409
1,429		1,325	1,309	1,447	1,411	1,393	1,439
1,431		1,252	1,332	1,437	1,396	1,458	1,460
1,436		1,537	1,229	1,437	1,399	1,489	1,464
1,439		1,303	1,286	1,440	1,397	1,489	1,402
1,374		1,252		1,439	1,392	1,441	1,420
1,354		1,411		1,438	1,404	1,411	1,416
1,379				1,445	1,396	1,427	1,453
1,446				1,459	1,409	1,457	1,434

Fonte: Do Autor

Tabela 9. Estatísticas dos índices de refração das amostras sem e com tratamento:

amostra ($\lambda=632,8$ nm)	PMMA	PMMA'	Ru005	Ru005'	Ru010	Ru010'	Ru015	Ru015'
Média	1,4062	1,445		1,408	1,333	1,435	1,326	1,431
Mediana	1,421	1,443		1,4015	1,314	1,434	1,321	1,427
Desvio padrão	0,031	0,00728		0,0127	0,073281	0,0329	0,051	0,0193
Varância	0,001	0,0000789		0,000289	0,01013	0,001586	0,00599	0,00051

Fonte: Do Autor

Observando os filmes produzidos podemos verificar que sofreram uma curvatura na superfície (veja as figuras 13-16), dada a tensão superficial da solução com a parede da placa de Petri, o que pode ter interferido nos resultados extraídos para estas amostras em um primeiro momento. Analisando os dados das tabelas 6 e 7 pode-se observar que não foi possível tirar conclusões significativas a respeito de mudanças do índice de refração do PMMA (1,406) causado pela presença do luminóforo e a variação da sua concentração, mas os dados de variância e desvio padrão sugerem que os filmes com tratamento térmico, tem maior homogeneidade em sua estrutura, dado que ambas medidas da dispersão dos resultados diminuem. Comparando os filmes tratados termicamente, observa-se que eles apresentaram valores maiores do que aqueles do filme pristino. Além disso, com relação aos filmes com o luminóforo parece que os valores do índice de refração aparente são menores do que aquele do PMMA sem o complexo Ru(bpy)₃.

5 CONCLUSÃO

No presente estudo foram produzidos e analisados filmes de PMMA dopados com o complexo Ru(bpy)₃ para sobreposição em painéis solares para aumento de eficiência. Além disso, a utilização do PMMA, já usado comumente em aplicações onde existe a necessidade de se ter resistência ao intemperismo, seria ideal para esta aplicação, sendo ele ainda barato e de fácil acesso.

Em suma, o método de contribuição de grupo de Van Krevelen, realizado neste trabalho para avaliar a miscibilidade de um par polímero-complexo, se mostrou bem conveniente e pode ser utilizado como uma primeira abordagem no desenvolvimento de materiais com capacidade luminescente. Por meio dos parâmetros de solubilidade calculados (δ_d , δ_p , δ_h) e da Fig 12 verificou-se que o sistema matriz-fase dispersa-solventes pode desenvolver morfologias consequentes da separação de fase.

O aumento da concentração do Ru(bpy)₃ é uma importante variável tanto na confecção das amostras (sistema envolvendo solvente-não solvente do PMMA), quanto nas análises de emissão de fluorescência. Aparentemente, a concentração ideal encontrada foi a da amostra intermediária de Ru010, pois concentrações maiores do complexo implica em maior quantidade de não-solvente levando ao risco do filme passar de translucido para opaco, como ocorreu aqui neste trabalho na amostra mais concentrada, e a amostra intermediaria também mostrou um pico maior de emissão relativa que a amostra Ru015.

Com a técnica de elipsometria, obtivemos resultados interessantes para se comparar as diferentes concentrações do luminóforo nas amostras, e quando comparado com as amostras com tratamento térmico os resultados mostram uma diferença que pode ser explicado pelo alívio de tensões e até mesmo liberação de algum solvente residual. Para a consolidação dos resultados novas análises e produção de novas amostras com novas concentrações de luminoforo para se confirmar a concentração ideal, ou utilizar as mesmas concentrações, porém com diferentes luminoforos para efeitos de comparação.

Em futuras pesquisas pode-se estudar a viabilidade de uso de outros polímeros com propriedades óticas similares ao do PMMA. Também, pode-se avaliar outros complexos luminescentes que podem ser usados da mesma maneira, porém, será necessário a verificação de suas propriedades e posterior comparação com as obtidas neste trabalho. Outro estudo importante

seria a deposição dos filmes sobre uma célula fotovoltaica para comparação do aumento da eficiência.

6 REFERÊNCIAS

- [1] <https://revistapesquisa.fapesp.br/para-aproveitar-o-sol/> (hora 22:00, 21/07/2020)
- [2] <https://www.portalsolar.com.br/como-funciona-o-painel-solar-fotovoltaico.html> (hora 20:00, 17/03/2019)
- [3] M Aurélio B, Desenvolvimento e caracterização de dispositivos luminescentes híbridos, 2006.
- [4] Lu Li, Ruosong Li, Mengmeng Li, Z. Rong, T Fang. Theoretical selection of solvent for production of electrospun PMMA fibers with wrinkled surfaces. Royal society of chemistry.
- [5] Umar Ali, Khairil Juhanni Bt. Abd Karim & Nor Aziah Buang, A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA), 2015.
- [6] Dragan, Andrei (2017), Organic Luminophores, ChemPubSoc Europe.
- [7] CALLISTER, W. D. Jr. Materials Science and Engineering. 5ºed. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2000.
- [8] L., Lévesque. Refractive Index Determination of Materials on Thin Films Transparent Substrates Using Ellipsometry. Physics Education. 35 359.
- [9] J. M. G. Martinho. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

- [10] VAN KREVELEN, D.W. ,NIJENHUIS, K. TE. Properties of Polymers - Their correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th Edition. Elsevier Press. 2009.
- [11] <https://www.eag.com/pt/techniques/spectroscopy/spectroscopic-ellipsometry/>
- [9] J. Liu; T. Liu; S. Kumar, Effect of solvent solubility parameter on SWNT dispersion in PMMA, School of Polymer, Textile and Fiber Engineering, 2005.
- [10] D. Cambié; F. zhao; V. Hessel; M. G. Debije; T. noel, A leaf-inspired luminescent solar concentrator for energy-efficient continuous-flow photochemistry.
- [12] <https://www.significados.com.br/energia-solar/> (hora 22:44, 06/03/2019)

[https://refractiveindex.info/?shelf=organic&book=poly\(methyl_methacrylate\)&page=Szczurowski](https://refractiveindex.info/?shelf=organic&book=poly(methyl_methacrylate)&page=Szczurowski)