PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO_2 SENSIBILIZADOS COM DERIVADOS DE XANTENOS

Magali Ferreira das Chagas (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Éder Carlos Ferreira de Souza, Sandra Regina Masetto Antunes, Anderson Gomes (Coorientador), Christiane Philippini Ferreira Borges (Orientadora). e-mail: cpfborges@uol.com.br.
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Palavras-Chave: Célula de Gratzel, dióxido de titânio, Rosa de Bengala, Eosina.

Resumo

As células solares permitiram a captação e a transformação de energia solar em energia elétrica, contribuindo assim, para utilização de energia limpa renovável de forma sustentável. Os objetivos deste trabalho foram caracterizar espectroscopicamente os xantenos, Rosa de Bengala® (RBB), Eosina® (EOS), Dec-Rosa de Bengala e Dec-Eosina, em diferentes solventes visando uso em células solares fotossensibilizadas com corantes (DSSCs), preparar e caracterizar filmes de TiO_2, e analisar a adsorção dos corantes nos filmes. Os resultados de absortividade molar em etanol para RBB e EOS foram semelhantes ao encontrado na literatura, valores das absortividades molares em acetonitrila foram maiores para os derivados xantênicos substituídos, sendo a acetonitrila utilizada para deposição dos corantes nos filmes. Os resultados obtidos sugerem que é necessária a continuidade dos estudos para definição dos melhores parâmetros (solvente, temperatura, tempo) para a deposição dos corantes nos filmes visando o uso em DSSCs.

Introdução

Com o desenvolvimento da tecnologia solar fotovoltaica ao longo das últimas décadas, existe atualmente, um vasto leque de possibilidades para fabricar um dispositivo que permite a conversão da energia solar em eletricidade. O desenvolvimento da tecnologia solar tem sido motivado pela procura por baixos custos de produção, durabilidade dos painéis solares e baixo custo de aquisição. Entre os óxidos semicondutores mais estudados e aplicados às células solares sensibilizadas com corante (DSSCs) está o óxido de titânio (TiO_2) devido às suas propriedades de transporte de elétrons, estabilidade química na presença do eletrólito, ausência de toxicidade, disponibilidade e elevado *gap* energético (> 3eV). (SEQUEIRA, S. I. H., 2012).

As células de Grätzel constituem um dos mais promissores dispositivos de energia fotovoltaica da nova geração, pois apresentam diversas vantagens em relação aos dispositivos fotovoltaicos de silício, elas permitem a construção de módulos transparentes, melhor aproveitamento sobre uma faixa mais ampla de radiação, menor sensibilidade ao ângulo de incidência de radiação e das condições de nebulosidade, além da utilização de materiais de baixa ou média pureza. (AHMAD et al, 2012; AGNALDO et al, 2006; GRÄTZEL, 2003)

Os corantes orgânicos são uma alternativa viável aos compostos organometálicos, possuindo as seguintes vantagens: estruturas moleculares facilmente modificadas e sintetizadas; menor preocupação com os custos e a nível

ambiental, por ausência de metais raros ou tóxicos na composição destes corantes; absortividade molar elevada, tornando estes corantes adequados para aplicação em DSSCs de estado sólido. (SEQUEIRA, S. I. H., 2012).

Nesse contexto, este projeto teve o objetivo de avaliar derivados de xantenos como fotossensibilizadores em DSSCs. Foram escolhidos dois derivados de xantenos síntéticos, a Dec-RBB e a Dec-Eosina, para comparar suas características espectroscópicas com as dos compostos comerciais, RBB e EOS.

Materiais e Métodos

Preparação da solução dos fotossensibilizadores

Foram utilizados os derivados de xantenos Dec-RBB e a Dec-Eosina sintetizados anteriormente pelo Grupo de Pesquisa Síntese e caracterização espectroscópica de compostos orgânicos e materiais, e os compostos comerciais Eosina® da Sigma-Aldrich e Rosa de Bengala® da INLAB. Foram preparadas soluções dos compostos estudados em etanol absoluto VETEC®, acetonitrila e metanol VETEC® com concentrações na faixa de 3 $x10^{-6}$ mol/L a 6 $x10^{-6}$ mol/L. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os fotossensibilizadores foram caracterizados por absorção molecular na região do UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro CARY 100 VARIAN com faixa de varredura de 400 a 700 nm.

Preparação do filme

Primeiramente foi realizada a limpeza das placas de vidro utilizadas, em seguida foi preparada e depositada uma pasta com dióxido de titânio nas placas. Posteriormente foi realizada a secagem e tratamento térmico das mesmas. Após sinterização das placas, elas foram mergulhadas em solução do sensibilizador por 24 horas (a solução foi alocada previamente em um recipiente fechado de modo que se possa deixar placa submersa). A camada de dióxido de titânio foi voltada para cima, de modo que a mesma não seja riscada por fricção na parte inferior do recipiente. Após isso, colocou-se a placa em placa de Petri e deixou-se em dessecador por 24 horas. Em seguida, fez-se caracterização espectroscópica das placas por reflexão no UV-Vis para analisar a adsorção do corante.

Resultados e Discussão

Com a análise dos espectros de absorção óptica na região do visível das soluções dos derivados xantênicos estudados neste trabalho, pode-se determinar a região de absorção máxima dos mesmos, conforme apresentado na Figura 1 (a) e a partir do gráfico da Figura 1 (b) foi realizada a determinação da absortividade molar (ε) dos compostos em cada solvente.

A partir dos dados obtidos dos gráficos semelhantes aos apresentados na Figura 1 para cada um dos compostos estudados foi elaborada a Tabela 1 onde são apresentados aos valores de absortividade molar(ε) e comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{máx}$) determinados em etanol.

Figura 1 – (a) Espectros de absorção óptica na região do visível em solução de RBB® em etanol. (b) Gráfico de absorbância em 558 nm de RBB em função da concentração.

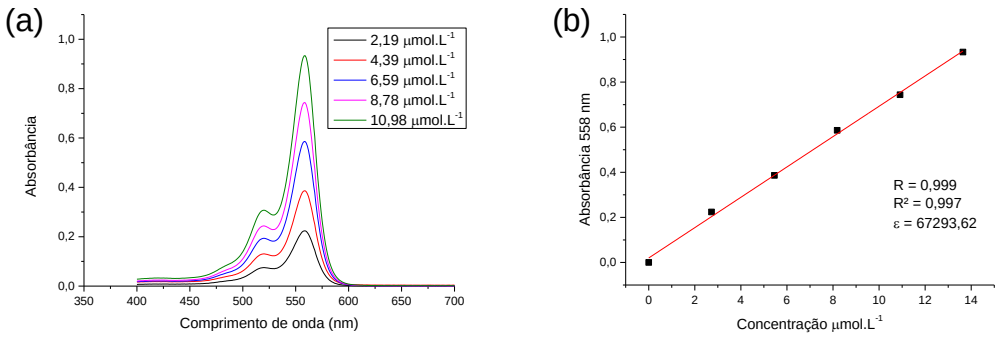


Tabela 1 – Valores do comprimento de onda máximo (λ_{max}) e absortividade molar (ε) das bandas de absorção dos derivados de RBB e EOS em etanol.

Derivado Xanteno	λ_{max} (nm)	$\varepsilon/10^4$ (L cm^{-1} mol^{-1})	λ_{max}(nm)	$\varepsilon/10^4$ (L cm^{-1} mol^{-1})
Eosina	531	8,08 ± 0,22	497	6,73 ± 0,17
RBB	588	6,73 ± 0,18	518	2,19 ± 0,07
Dec-Eosina	537	12,8 ± 0,31	501	3,60 ± 0,12
Dec-RBB	568	11,7 ± 0,03	527	3,65 ± 0,98

Também foram analisadas as soluções dos compostos nos solventes em acetonitrila e metanol em diversas concentrações. Todos os corantes tiveram altas absortividades molares nesses solventes, exceto a Dec-Eosina em acetonitrila.

Nota-se que a Dec-Eosina e a Dec-RBB possuem uma cadeia carbônica apolar grande e em solventes polares próticos como etanol e metanol tem uma menor interação em relação a acetonitrila. A partir dos dados obtidos de gráficos semelhantes aos apresentados na Figura 1 para cada um dos compostos estudados foi elaborada a Tabela 2 referente aos valores de ε e $\lambda_{máx}$ obtidos em acetonitrila. Comparativamente, observou-se que os $\lambda_{máx}$ obtidos dos espectros de UV-Vis para etanol e acetonitrila estão próximos. Das espécies estudadas, o máximo de absorção é observado em cerca de 568 nm para a Dec-RBB em etanol e acetonitrila, e 537 nm para a Dec-Eosina em etanol. Verifica-se que os valores de absortividade molar para o etanol e acetonitrila são próximos.

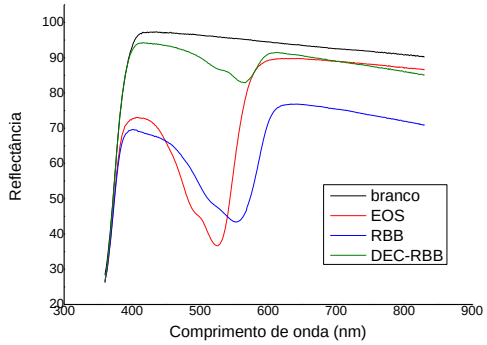
Tabela 2 – Valores do comprimento de onda máximo (λ_{max}) e absortividade molar (ε) dos derivados estudados em acetonitrila.

Derivado Xanteno	λ_{max}(nm)	$\varepsilon/10^4$ (L cm^{-1} mol^{-1})	λ_{max} (nm)	$\varepsilon/10^4$ (L cm^{-1} mol^{-1})
Eosina	527	7,41 ± 0,09	495	2,81 ± 0,03
RBB	557	10,7 ± 0,44	517	3,05 ± 0,14
Dec-RBB	567	12,0 ± 0,19	525	3,47 ± 0,06

A preparação do filme espesso de TiO_2 ocorreu de maneira satisfatória. Como é possível verificar pela Figura 2, os xantenos RBB e EOS tiveram uma adsorção maior as placas do que corantes Dec-RBB e Dec-Eosina em acetonitrila. Isso ocorre devido à característica apolar das estruturas. Assim, os resultados obtidos sugerem que é necessário a continuidade dos estudos para definição dos

melhores parâmetros (solvente, temperatura, tempo) para a deposição dos corantes nos filmes visando o uso em DSSCs.

Figura 2 - Espectros de reflectância os filmes puros e após deposição os compostos xantênicos estudados.



Conclusão

Os corantes comerciais RBB e EOS em acetonitrila se mostraram muito mais eficazes na adsorção em filmes de TiO_2. Os resultados obtidos sugerem que é necessário a continuidade dos estudos para definição dos melhores parâmetros (solvente, temperatura, tempo) para a deposição dos corantes nos filmes visando o uso em DSSCs.

Agradecimentos

A UEPG, a minha orientadora Prof.ª Dr.ª Christiane P. F. Borges e meu coorientador Anderson Gomes. Ao PIBIC/CNPq e Fundação Araucária pela bolsa.

Referência

VIOMAR, A. *et al*. Influência do método de obtenção de partículas de Nb_2O_5 empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO_2/Nb_2O_5. **Rev. Virtual Química**, v. 8, n. 3, p. 889-900, 2016.

SONAI, G.G. *et al*.. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: Um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1357-1365, 2015.

AGNALDO, J.S.; *et al*. Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante. **Rev. Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77 - 84, 2006.

SEQUEIRA, S. I. H. **Células solares sensibilizadas por novos corantes derivados de cumarinas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, Universidade de Lisboa, 2012.

O' REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W; OVERTON, T.; ROURKE, J.; **Inorganic Chemistry**, W. H. Freeman, 5th edition, 2009.