

Cristiana Marques

# CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES AZO: EFICIÊNCIA E FOTODEGRADAÇÃO

Mestrado em Química  
Departamento de Química  
FCTUC

Setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA







Cristiana Filipa Almeida Marques

# **Células solares sensibilizadas por corantes azo: eficiência e fotodegradação**

**Dissertação apresentada para prova de Mestrado em Química, Área de  
especialização em Controlo de Qualidade e Ambiente**

Orientação:

Professor Doutor Carlos Serpa

**Setembro 2015**

Universidade de Coimbra



## Agradecimentos

Aprendi, ao longo desta caminhada, que a vida é para quem a sabe viver, mesmo que ninguém nasça para ela preparado. Que a vida é para quem é corajoso o suficiente para arriscar e humilde para aprender. Ora, a caminhada, nem sempre fácil, integrou, momentos em que a vontade de desistir parecia suplantar a de continuar. Subscrevendo as célebres palavras de Isaac Newton, “se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”.

Desta forma, não poderia deixar de agradecer às pessoas que, de uma ou outra forma, me ajudaram a construir este caminho, que passa agora por mais uma etapa.

Ao Professor Doutor Luís Arnaut, agradeço pela oportunidade de trabalhar no grupo de Fotoquímica, no qual me foi dado o privilégio de conhecer o mundo das Células Solares Sensibilizadas por Corante.

Ao Professor Doutor Carlos Serpa, meu orientador de estágio, agradeço por todo o conhecimento transmitido, pela disponibilidade, pelo apoio, pelo incentivo demonstrado e pela paciência sempre presente.

À minha co-orientadora, Dra. Patrícia de Jesus, obrigada pela ajuda sempre prestada, pelos conselhos e, paciência.

Aos meus colegas do grupo de Fotoquímica, obrigada por estarem sempre disponíveis para me ajudarem no meu trabalho e, também aqui, pela constante paciência.

Aos meus Amigos que, por serem isso mesmo, estiveram sempre presentes e (diretamente ou indiretamente), influenciaram e motivaram o meu percurso. Em especial, à Sandra e à Ana Maria, que sempre me acompanharam, e à minha colega de casa Milene.

À minha Avó, obrigada pelo apoio nunca falhado.

Aos meus Padrinhos, obrigada pela motivação e ajuda para chegar até aqui.

À minha Irmã Cátia, ao meu Cunhado Nuno e, em especial, aos meus Sobrinhos Daniel e Diana, um muito obrigada por todos os momentos.

E, obviamente, agradeço ao Hugo e à família, por estar sempre ao meu lado, pela motivação e encorajamento nos momentos mais difíceis.

Por fim, mas não menos importante, devo o maior dos agradecimentos à minha Mãe Conceição e o meu Pai António. Obrigada por me terem dado esta oportunidade de

ambicionar uma vida melhor. Obrigada por estarem sempre do meu lado: sem o vosso apoio, incentivo, compreensão e confiança nada disto teria sido possível.

**A todos vós, o meu sincero Obrigado, bem hajam!**



## Índice Geral

Índice de Figuras .....	I
Índice de Tabelas .....	V
Abreviaturas .....	VII
Resumo .....	IX
Abstract .....	XI

### **Capítulo I – Introdução**

<b>1. Corantes.....</b>	<b>1</b>
1.1 História dos Corantes .....	1
1.2 Importância dos Corantes azo .....	3
<b>2. Cinética de Adsorção .....</b>	<b>5</b>
<b>3. Fotodegradação .....</b>	<b>6</b>
<b>4. Células Solares.....</b>	<b>8</b>
4.1 História .....	8
4.2 Efeitos fotovoltaico de junção p-n .....	10
4.3 Células Solares Sensibilizadas por Corantes .....	11
4.3.1 Princípio de funcionamento das DSSC.....	11
4.3.2 Parâmetros de avaliação do desempenho das DSSC (IPCE, FF e Curvas I-V) .....	15

## Capítulo II – Resultados e Discussão

<b>1. Resultados e Discussão .....</b>	<b>21</b>
1.1 Resultados referentes ao estudo da Absorção dos Corantes.....	21
1.1.1 Em solução .....	22
1.1.2 Em filme de Dióxido de Titânio .....	22
1.1.2.1 Cinética de adsorção.....	23
1.2 Resultados referentes ao estudo da Desadsorção dos corantes.....	26
1.3 Resultados referentes ao estudo da Fotodegradação dos corantes.....	29
1.4 Resultados referentes ao estudo dos corantes em Células Solares.....	36

## Capítulo III – Conclusão

<b>Conclusão.....</b>	<b>45</b>
-----------------------	-----------

## Capítulo IV – Materiais e Métodos

<b>1. Material .....</b>	<b>49</b>
1.1 Reagentes, Solventes e materiais.....	49
1.2 Equipamento .....	50
1.3 Preparação de soluções.....	50

1.4 Preparação de filmes.....	51
1.5 Preparação de células.....	51
<b>2.Métodos .....</b>	<b>53</b>
2.1Espectroscopia de absorção UV-Visível.....	53
<b>3.Estudos .....</b>	<b>55</b>
3.1 Estudo da Adsorção.....	55
3.2 Estudo da Desadsorção.....	55
3.3 Estudo da Fotodegradação.....	55
3.4 Estudo das Células Solares.....	56
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>59</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>67</b>



## Índice de Figuras

**Figura 1.** Diagrama esquemático das cores primárias. Adaptado de: Dantas M.; Ramalho M., *Jogo de Partículas B - física e química B*, química 10º ano, p. 55, Texto Editores, 1.ªed., 2007.

**Figura 2.** Esquema de junção p-n e diagrama de bandas de energia de uma junção p-n. Os fótons com energia maior do que o hiato de energia,  $Luz (h.v) \geq Bandgap (E_g)$  (onde  $h$  é a constante de plank e  $v$  é a frequência da luz incidente), criam um par elétrons – lacuna, que é separado pela diferença do potencial eletroquímico nas zonas n e p. Adaptado de: [https://www.google.pt/search?q=jun%C3%A7%C3%A3o+pn&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ\\_AUoAWoVChMIkpHghKPPxwIVSNUUCh0G1Aci#imgc=VZCtG86qHAwrLM%3A](https://www.google.pt/search?q=jun%C3%A7%C3%A3o+pn&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ_AUoAWoVChMIkpHghKPPxwIVSNUUCh0G1Aci#imgc=VZCtG86qHAwrLM%3A).

**Figura 3.** Esquema do princípio de funcionamento de uma DSSC. Retirado de: Monteiro C. J. P.; *Desing, síntese e estudos fotofísicos de novos corantes para células solares*, Universidade Coimbra, p. 3, 2012.

**Figura 4.** Diagrama esquemático da cinética de uma DSSC. Retirado de: Monteiro C. J. P.; *Desing, síntese e estudos fotofísicos de novos corantes para células solares*, Universidade Coimbra, p. 4, 2012.

**Figura 5.** Curva ideal de J-V. Retirado de: J. S. de Souza, L. O. M. Andrade, A. S. Polo, *Nanomaterials for Solar Energy Conversion: Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ruthenium (II) Tris-Heteroleptic 23 Compounds or Natural Dyes*. In: de Souza, Flavio Leandro; Leite, Edson Roberto (Eds.). (Org.). *Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production*. 1ed.: Springer. 2012, 49-80.

**Figura 6.** Espectros de Absorção dos Corantes em solução. Corante *Amaranth* (—), corante *Allura Red AC* (—), corante *Brilliant Black BN* (—), corante *Sunset Yellow FCF* (—), corante *Tartrazine* (—) e corante *New Coccine* (—).

**Figura 7. A** – Espectros de um corante selecionado (*New Coccine*) em solução (—), em filme TiO<sub>2</sub> (—) e o filme em branco (—); **B** – Imagem ilustrativa de um filme de dióxido de titânio com o corante adsorvido.

**Figura 8: A**- Espectros de absorção UV-Visível do corante *Amaranth* durante 10 minutos de adsorção. Aos zero minutos (—), um terço de minuto (vinte segundos) (—), meio minuto (trinta segundos) (—), um minuto (—), um minuto e meio (—), dois minutos (—), três minutos (—), quatro minutos (—), cinco minutos (—), sete minutos e meio (—), dez minutos (—). **B**- Gráfico de absorvância em função do tempo de adsorção do corante *Amaranth* (■) no filme de TiO<sub>2</sub> e ajuste das exponenciais de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).

**Figura 9.** Gráfico de absorvância em função do tempo da adsorção de todos os corantes em estudo em filmes de TiO<sub>2</sub> sobre ajuste da exponencial de primeira ordem. Corante *Amaranth* (■), corante *Brilliant Black BN* (●), corante *Tartrazine* (▲), corante *New Coccine* (▼), corante *Sunset Yellow FCF* (◆), corante *Allura Red AC* (◄), corante *Brilliant Blue G* (►).

**Figura 10.** Gráfico de absorvância em função do tempo da adsorção do corante *Brilliant Blue G* em TiO<sub>2</sub> sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).

**Figura 11.** Gráfico de barras referente à quantidade de corante adsorvido.

**Figura 12.** Imagem ilustrativa do estudo da fotodegradação de cada um dos corantes estudados em meios diferentes.

**Figura 13. A**- Espectros de absorção em função do tempo de irradiação do corante *Brilliant Black BN* em acetonitrilo e azoto. Aos zero minutos (—), meio minuto (—), um minuto (—), um minuto e meio (—), dois minutos (—), dois minutos e meio (—), cinco minutos (—), sete minutos e meio (—), dez minutos (—), quinze minutos (—), vinte minutos (—) e trinta minutos (—). **B**- Gráfico da fotodegradação em função tempo do

corante *Brilliant Black BN* em acetonitrilo e azoto com ajuste das exponenciais de primeira (—) e segunda ordem (—).

**Figura 14.** Gráfico da degradação do corante *Amaranth* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

**Figura 15.** Gráfico da degradação do corante *Brilliant Black BN* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

**Figura 16.** Gráfico da degradação do corante *Tartrazine* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

**Figura 17.** Gráfico da degradação do corante *New Coccine* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

**Figura 18.** Gráfico da degradação do corante *Sunset Yellow FCF* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

**Figura 19.** Gráfico da degradação do corante *Allura Red Ac* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

**Figura 20.** Gráfico da degradação do corante *Brilliant Blue G* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

**Figura 21.** Imagem ilustrativa do equipamento para o estudo dos parâmetros das DSSC.

**Figura 22.** Imagem da célula solar do corante N3.

**Figura 23.** Imagem das células solares dos três corantes em estudo.

**Figura 24.** Curva IV referente à célula do corante *Brilliant Black BN* em  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 25.** Curva IV referente à célula do corante *Tartrazine* em  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 26.** Curva IV referente à célula do corante *New Coccine* em  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 27.** Curva IV referente à célula dos três corantes juntos em  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 28.** Comprimentos de onda da luz. Retirado de:  
[http://odin.physastro.mnsu.edu/~eskridge/astr101/kauf5\\_7.JPG](http://odin.physastro.mnsu.edu/~eskridge/astr101/kauf5_7.JPG).



## Índice de Tabelas

**Tabela 1:** Tipos de corante azo. Retirado de: M.A.Raul, M.A.Meetani, S.Hisaindee, *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals*, *Desalination* 276, 2011, pp. 13-27.

**Tabela 2:** Estrutura dos corantes estudados neste trabalho e a respectiva massa molar. Imagens retiradas de *SIGMA-ALDRICH*, respectivamente.

**Tabela 3:** Valores do tempo de adsorção dos corantes estudados nos filmes de TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 4:** Valores obtidos da quantidade de cada corante adsorvido ao filme.

**Tabela 5:** Valores de ajuste das exponencias de primeira e segunda ordem em relação aos corantes estudados em meios diferentes (seco; acetonitrilo e azoto; acetonitrilo).

**Tabela 6:** Valores obtidos do desempenho da célula solar com o corante N3.

**Tabela 7:** Valores obtidos para os parâmetros de caracterização das células solares nos corantes estudados.

**Tabela 8:** Valores obtidos para os parâmetros de caracterização da célula solar dos corantes juntos.



## Abreviaturas

$\epsilon$  – Coeficiente de absorvância molar

**c** – concentração

**n** – número de moles

$\lambda$  – Comprimento de onda

**Abs** - Absorvância

**BC** – Banda de condução

**BV** – Banda de Valência

**BG** - Bandgap

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de Carbono

**DMF** - Dimetilformamida

**DSSC** – Célula Solar Sensibilizada por Corante (do inglês “Dye Sensitized Solar Cell”)

**FF** - Fator de preenchimento

**HOMO** - Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês “Highest occupied molecular orbital”)

**IPCE** - Eficiência de conversão quântica (do inglês “Incident Photon-to-current Conversion Efficiency”)

**J<sub>SC</sub>** - Corrente de curto-circuito

**LUMO** – Orbital molecular desocupada de menor energia (do inglês “Lowest unoccupied molecular orbital”)

**O<sub>2</sub>** – Molécula de oxigênio

**OH** – Hidróxido, agente oxidante

**S** – Estado eletrônico singleto

**s** - Singleto

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de Titânio

**UV-vis** - Ultravioleta-Visível

**V<sub>OC</sub>** - Tensão do circuito aberto



## Resumo

A população Mundial tem vindo a crescer desmesuradamente nas últimas décadas, e, com ela, tem também aumentado o consumo de energia mundial, fruto das necessidades de cada um.

É neste contexto que surgem as energias renováveis, caracterizadas por serem inesgotáveis, não poluentes e disponíveis para todos. Estas provêm de recursos naturais que são naturalmente reabastecidos, como o sol, o vento, a água, marés, o calor interno da Terra. Apesar de extremamente vantajosas e progressivamente aperfeiçoadas, estas possuem elevados custos dos equipamentos.

No caso da energia solar, a energia luminosa pode ser capturada de forma direta, apenas sendo necessária a transformação da energia solar em outro tipo de energia utilizável (painéis fotovoltaicos) ou indireta. Atualmente, as células fotovoltaicas são, na sua maioria, fabricadas através da utilização de cristais monocristalinos ou policristalinos de silício ou silício amorfo, possuem uma eficiência muito reduzida, sendo que as (poucas) que atingem uma eficiência mais alta têm um custo de produção muito elevado.

Na presente investigação foram desenvolvidos estudos em corantes para uma potencial aplicação em células solares sensibilizadas, por corantes DSSC – *dye sensitized solar cells*. Os corantes estudados pertencem à classe dos azo corantes, que se caracteriza pela presença de pelo menos um grupo cromóforo (-N=N-) e de grupos ancorantes sulfónicos.

Para complementar a análise, e avaliar o potencial destes corantes em DSSC, foram realizados estudos da cinética de adsorção dos corantes em dióxido de titânio, do comportamento da desadsorção e estudada a sua degradação sob luz solar simulada. Os corantes estudados adsorvem eficientemente na superfície de filmes compostos com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Observou-se que os corantes se degradam em condições operacionais (na presença de oxigénio). A cinética de degradação foi ajustada a equações exponenciais.

Por último, e atendendo a conhecimentos de base científica existentes, foram selecionados alguns dos corantes estudados para avaliar o seu desempenho em DSSC, em que se procedeu à sua avaliação através de curvas I-V. Foram, estudadas células solares com os três corantes (*Brilliant Black BN, Tartrazine e New Coccine*) verificando-se que complementaram a absorção solar.



## Abstract

The World population has grown enormously in recent decades and with it has also increased the world's energy consumption, as a result of the needs of each.

It is in this context of this emerging renewable energy, characterized by being inexhaustible, clean and available for everyone. These come from natural resources that are naturally replenished, such as sun, wind, water, tides, the internal heat of the Earth. Though extremely advantageous, and steadily improved, these have high equipment costs.

In the case of solar energy, light energy can be captured directly, only requiring the transformation of solar energy into other usable energy (photovoltaic panels) or indirect. Currently, solar cells are mostly produced using monocrystalline or polycrystalline crystals of silicon or amorphous silicon, have a much reduced efficiency, and the (few) reaching a higher efficiency have a production cost very high.

In this study were developed studies on dyes for a potential application in sensitized solar cells, DSSC. The dyes studied belong to the class of azo dyes, which is characterized by the presence of at least one chromophore group ( $-N=N-$ ) and sulphonic anchoring groups.

For further analysis, and assess the potential of these dyes in DSSC, studies have been conducted from the dye adsorption kinetics in titanium dioxide, the desorption behavior, and studied their degradation under simulated sunlight. The studied dyes effectively adsorb on the surface of composite films with titanium dioxide nanoparticles ( $TiO_2$ ). It was observed that the dyes degrade in operating conditions (in the presence of oxygen). The degradation kinetics was adjusted to exponential equations.

Finally, taking into account scientific knowledge base existing, we selected some of the dyes studied to evaluate their performance in DSSC, which has conducted its evaluation through I-V curves. They were, in particular, solar cells studied in three dyes (Brilliant Black, Tartrazine and New Coccine) verifying that complemented the solar absorption.





**Capítulo I**  
*Introdução*

---



## 1. Corantes

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm-se tornado cada vez mais críticos e frequentes, devido, ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Tais problemas têm atingido dimensões catastróficas, facilmente identificadas, provocando as múltiplas alterações à qualidade do solo, ar e água.

Um exemplo claro, nos dias de hoje, é o da indústria têxtil. Esta é detentora de um dos processos de maior geração de poluentes, os corantes, contribuindo de forma quantitativa e qualitativa com carga poluidora para o meio ambiente. A contaminação ambiental é inevitável se os poluentes gerados, não forem alvo de correto tratamento [1,2,3].

O presente trabalho centra-se no estudo de alguns corantes da classe azo, que se caracterizam pela presença de pelo menos um grupo cromóforo (-N=N-). Consideramos a sua fotodegradação quando adsorvidos em filmes de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o seu potencial como corantes em células solares.

### 1.1 História dos Corantes

As cores exercem um inegável fascínio na humanidade. Por isto, os corantes foram objeto de inúmeras atividades comerciais e, atualmente, cerca de 10 mil compostos são comercializados industrialmente. Estes podem caracterizar-se como substâncias orgânicas ou inorgânicas [4,5].

No fim do século XIX, surgiram fábricas de corantes sintéticos na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, cujo objetivo principal se baseava no fornecimento das necessidades para as indústrias que fabricavam tecidos, couro e papel, incluindo-se, ainda, as indústrias alimentares, de cosméticos e tintas [6].

Os corantes naturais utilizados eram extraídos a partir de plantas ou animais com água, estando por vezes em condições de fermentação. A dinâmica do tempo, a procura por novas cores e a curiosidade do Homem fez com que fossem descobertos novos corantes e sobretudo de mais fácil acesso. O primeiro corante orgânico sintético foi obtido

em 1856, por William H. Perkin, através da oxidação da fenilamina (anilina) com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) [7,8,9].

Os corantes têm algumas particularidades estruturais nas suas moléculas: (i.) possuem a característica de absorver radiação, na faixa da luz visível; (ii.) os compostos com mais ligações duplas conjugadas na sua estrutura química - são os mais eficazes; (iii.) a família dos azocorantes é a mais utilizada, correspondendo a 70% de todos os corantes têxteis produzidos [10].

A forma e a frequência onde ocorre a absorção irá definir a cor do composto, e a cor observada é a complementar à cor absorvida (Figura 1).



**Figura1.** Diagrama esquemático das cores primárias. Adaptado de: Dantas M.; Ramalho M., *Jogo de Partículas B - física e química B*, química 10º ano, p. 55, Texto Editores, 1.ª ed., 2007.

Por exemplo, os corantes pretos absorvem radiação em toda a faixa do visível, enquanto os brancos refletem toda a luz visível. Quanto mais estreita for a faixa de absorção, mais intensa e brilhante será a cor apresentada. Sem dúvida que estas características contribuíram para a popularidade dos corantes sintéticos, uma vez que absorvem em comprimentos de onda bem definidos. A maioria dos corantes utilizados atualmente são compostos orgânicos sintéticos que se fixam, por exemplo, à fibra têxtil e conferem coloração à fibra (devido, principalmente, ao seu grupo cromóforo [11]). São adsorvidos pela fibra e permanecem retidos por retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes. Segundo a estrutura química que os corantes apresentam, podem ser classificados como azo, antraquinona, acridina, triariletano, xantenos. De acordo com o tipo de aplicação, os corantes podem ser classificados como, reativos, diretos, básicos ou ácidos [12,13,14,15].

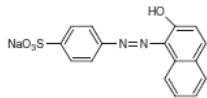
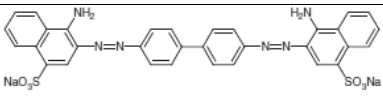
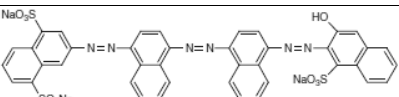
Neste trabalho foram feitos estudos com corantes do tipo azo.

## 1.2 Importância dos corantes azo

A classe dos corantes azo caracteriza-se pela presença de pelo menos um grupo cromóforo (-N=N-), mas podem alcançar até quatro grupos azo. Os grupos de azoto têm hibridização sp<sup>2</sup> e estão ligados normalmente a anéis aromáticos [16].

Estes corantes destacam-se, pois representam cerca de 60% do mercado mundial de corantes utilizados pelas indústrias têxteis [17]. Uma característica importante deste tipo de corantes é a elevada solubilidade em água e a formação de uma ligação covalente entre o corante e a fibra.

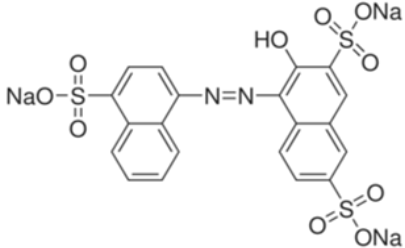
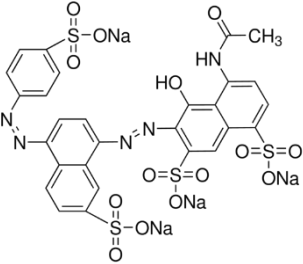
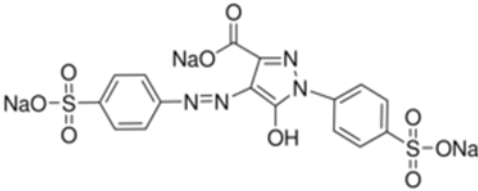
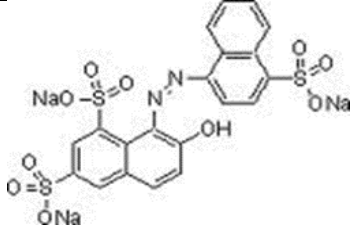
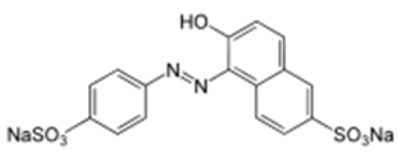
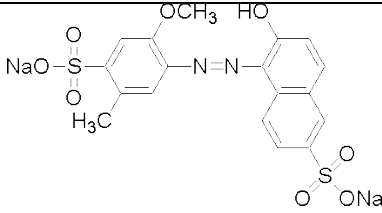
**Tabela 1:** Tipos de corante azo.

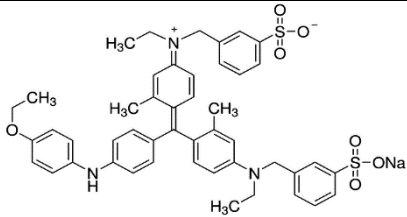
Classe	Corante (Respetivo, exemplo)	Estrutura
Monoazo	Laranja II	
Diazo	Vermelho Congo	
Triazo	Azul direto 71	

**Fonte:** M.A.Raul, M.A.Meetani, S.Hisaindee, *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals*, *Desalination* 276, 2011, 13-27.

Na tabela seguinte são apresentados os corantes que foram utilizados neste trabalho.

**Tabela 2:** Estrutura dos corantes estudados neste trabalho e a respectiva massa molar.

Corante	Estrutura	Fórmula	Massa Molar (g/mol)
<i>Amaranth</i>		$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	604.47
<i>Brilliant Black BN</i>		$C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$	867.68
<i>Tartrazine</i>		$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	534.36
<i>New Coccine</i>		$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	604.47
<i>Sunset Yellow FCF</i>		$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	452.37
<i>Allura Red Ac</i>		$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$	496.42

<p><i>Brilliant Blue G</i></p>		$C_{47}H_{48}N_3NaO_7S_2$	854.02
------------------------------------	---	---------------------------	--------

Fonte: retiradas de *SIGMA-ALDRICH*, respetivamente.

## 2. Cinética de Adsorção

O processo de adsorção define-se como sendo a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido. Também pode ser considerada como um tipo de partição que ocorre na referida superfície [18].

No processo adsorvido as espécies das fases fluidas aderem e são ou não retidas nas superfícies em dois principais níveis de interação. Um primeiro tipo, de natureza física, que envolve forças de dispersão e de van der Waals, não sendo as suas entalpias muito significativas  $\Delta H_{ads}^0 \approx -40 \text{KJ mol}^{-1}$  [19].

A adsorção é um processo de separação, no qual uma fase fluida (gasosa ou líquida) é colocada em contacto com uma fase porosa sólida, que tem a propriedade de, seletivamente, fixar uma ou mais espécies que inicialmente estavam contidas na fase fluida. A adsorção envolve a acumulação ou a concentração de substâncias na superfície interfacial ou na fronteira de fases. A parte da fase fluida adsorvida designa-se por adsorvato, enquanto a fase sólida na qual se dá a adsorção é designada por adsorvente.

Este é, frequentemente, o método mais económico de separação, se as espécies a remover estiverem presentes em concentrações relativamente pequenas. A adsorção possui inúmeras aplicações a nível industrial [20]:

- ✓ desumidificação de ar e outros gases;
- ✓ remoção de odores e impurezas de gases industriais;
- ✓ recuperação de vapores de solventes a partir de misturas diluídas com ar e outros gases;
- ✓ fracionamento de misturas gasosas de hidrocarbonetos;
- ✓ remoção da humidade dissolvida em gasolina;

- ✓ descoloração de produtos petrolíferos;
- ✓ descoloração de soluções aquosas de açúcar;
- ✓ remoção de corantes de óleos e xaropes;
- ✓ purificação de óleos vegetais e animais.

Consoante o tipo de forças de atração predominantes na fixação do adsorvato, podem considerar-se dois tipos de adsorção: a adsorção física e adsorção química.

Interações mais fortes, a nível energético de reações químicas, são conhecidas como adsorção química. Na adsorção física, o soluto adsorvido não fica dissolvido no sólido, mas apenas retido na sua superfície (devido a interações moleculares com as moléculas superficiais do sólido), enquanto na adsorção química as moléculas dos reagentes podem estabelecer verdadeiras ligações químicas com os átomos da superfície, o que se pode avaliar pela grandeza da interação reagente – metal.

No equilíbrio de adsorção é conhecido o comportamento cinético adsorvido, pela observação da variação da concentração do corante na fase fluida em função do tempo.

Para caracterizar o comportamento cinético de uma reação é necessário determinar como varia a velocidade da reação à medida que esta progride. É importante salientar este facto, porque para definir um mecanismo de adsorção apropriado é necessário prever a velocidade com que um dado poluente é removido da solução. Diversos fatores afetam a cinética de adsorção, tais como o tamanho das partículas do adsorvente, a temperatura da reação, o pH e a concentração inicial de corante.

### **3. Fotodegradação de corantes**

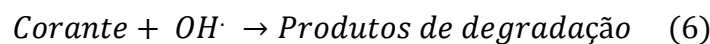
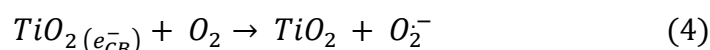
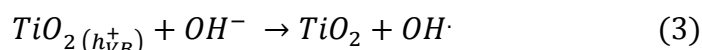
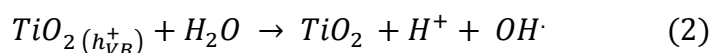
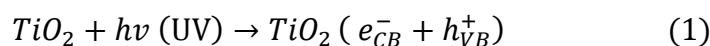
A fotodegradação catalítica de corantes, assistida pela presença de dióxido de titânio faz-se, tipicamente, em reatores. Estes corantes são incorporados em células fotoquímicas cilíndricas, através de uma vigorosa agitação de partículas de dióxido de titânio presentes em meio aquoso <sup>[21,22]</sup>. O desenvolvimento de reatores fotocatalíticos, baseados em membranas ou superfícies revestidas para degradação de corantes azo, pode ter interessantes aplicações industriais <sup>[23]</sup>. Para tal o estudo da adsorção destes corantes



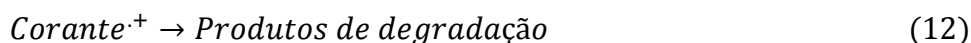
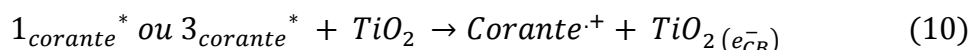
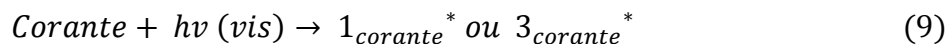
em filmes finos de  $TiO_2$  e o estudo da fotodegradação neste meio poderá ser um contributo relevante.

Os mecanismos de fotodegradação catalítica de compostos azo na presença de  $TiO_2$  podem dividir-se em oxidação catalítica e oxidação fotossensibilizada [24].

As reações relevantes na superfície do  $TiO_2$  que levam à degradação do corante pelo mecanismo de oxidação catalítica são expressas da seguinte forma:

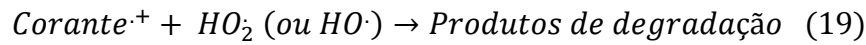
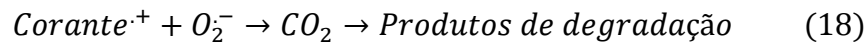
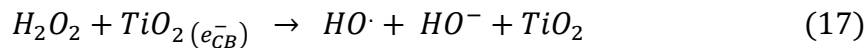
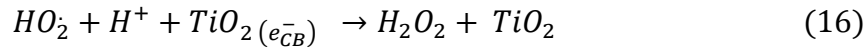
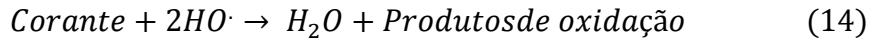
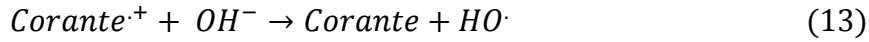


O mecanismo de oxidação fotossensibilizada por radiação visível ( $\lambda > 420\text{nm}$ ), também denominada por fotodegradação assistida, é diferente da via implicada sob luz UV. O mecanismo sugere que a excitação do corante se dá por adsorção de luz visível, primeiramente no estado singleto ou tripleto e, posteriormente, por injeção de eletrões a partir do corante excitado para a banda de condução das partículas de  $TiO_2$ . Considere-se então que o corante é convertido para o radical catiónico ( $corante^+$ ), que sofre a seguir degradação para produzir produtos:



Os radicais catiónicos de corantes reagem, imediatamente, com os iões hidroxilo, dando-se a oxidação por meio das reações 13 e 14, ou interagem eficazmente com  $O_2^-$ ,

$HO_2^{\cdot}$  ou  $HO^{\cdot}$ , gerando intermediários que por último levam à formação de  $CO_2$  (reações (15 a 19)).



## 4. Células Solares

Antes de nos debruçarmos sobre o funcionamento de células solares de terceira geração - objeto fulcral do nosso interesse - iremos, neste ponto, abordar a história das células solares, assim como o efeito fotovoltaico de junção p-n.

### 4.1 História

As formas de energia alternativas estão em constante evolução tecnológica. Entre elas, destaque para a energia solar, pela sua enorme disponibilidade:  $3 \times 10^{24}$  J por ano, o que supera o consumo mundial atual de  $4.1 \times 10^{20}$  J [25,26,27].

Genericamente, alargada surpresa se gera ao afirmarmos que a tecnologia fotovoltaica se demonstra viável há mais de 160 anos. Produzir eletricidade através de energia solar não é, de facto, uma novidade. Esta ciência foi descoberta pela primeira vez em 1839, apesar de avanços significativos se terem dado, tão-somente, a partir do século XX. Em 1839, Edmond Becquerel (físico francês), observou que quando a luz incidia sobre um eléctrodo sólido imerso numa solução eletrolítica era gerada uma corrente elétrica. A este fenómeno deu-se o nome de efeito fotovoltaico [26,28,29].

Em 1883 foi criada a célula solar pelo inventor americano, Chartes Fritt's no entanto esta apresentava apenas 1% de eficiência. Posteriormente, Russell Ohl (em 1941) inventou a célula solar de silício. Com esta descoberta, a eficiência das células solares começou a crescer. Os cientistas do laboratório de *Bell*, em 1954, desenvolveram a primeira célula solar de silício cristalino com uma eficiência de 6%, anunciando assim que as células fotovoltaicas de silício poderiam ser no futuro uma possibilidade de aproveitamento de uma fonte de energia ilimitada a energia solar <sup>[28,29,30]</sup>.

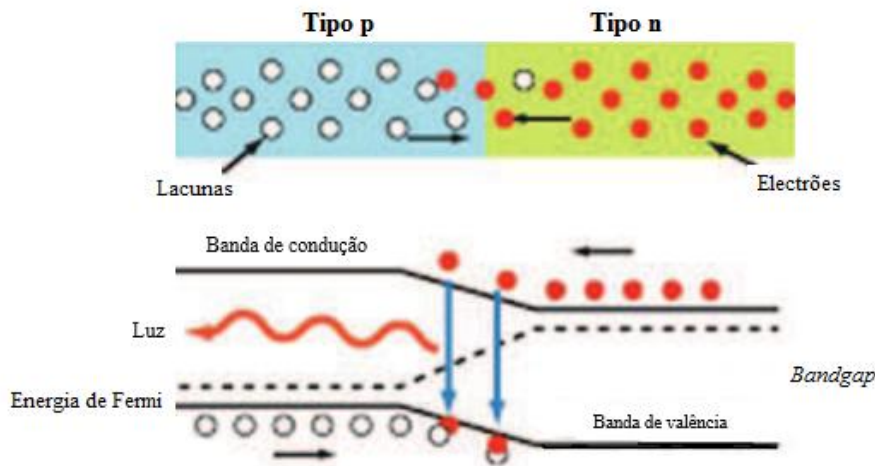
Atualmente, com o avanço da tecnologia, já se encontra no mercado uma maior eficiência na produção de células solares. Laboratorialmente, já foram produzidas células de silício monocristalino com uma eficiência de 24.7% <sup>[31,32]</sup>, porém, o excesso de consumo e o elevado custo na produção das células solares de silício monocristalino levaram à utilização em larga escala de materiais policristalinos. Neste sentido, têm-se efetuado experiências com o objetivo de combater estas desvantagens, desenvolvendo um interesse na preparação de células de filmes finos <sup>[33]</sup>.

As células solares estão divididas em três categorias, sendo chamadas de primeira, segunda e terceira geração. As células de primeira geração, como o nome indica, foram as primeiras a serem desenvolvidas: à base de silício cristalino, apresentam um elevado custo de produção. As células de segunda geração baseadas em filmes finos foram desenvolvidas para melhorar a redução de custos de produção, mas a eficiência destas células ainda não alcançou um patamar satisfatório que possa torná-las viáveis na substituição das células de silício cristalino. Entre as mais bem-sucedidas constam-se as de CdTe (junção de Cádmio e Telúrio), GaAs (junção de Gálio e Arsênio) e finalmente as de CuInSe (junção de Cobre Índio e Selênio) <sup>[34,35,36,37]</sup>. Em contrapartida, as células de terceira geração surgiram no âmbito da tecnologia emergente, procurando associar eficiência e baixo custo e superar as desvantagens já imputadas às anteriores. Nesta geração de células solares os estudos realizados focam-se no aproveitamento da parte visível da luz solar abundante para alcançar a eficiência de conversão máxima (luz em eletricidade). Neste quadrante, incluem-se células híbridas orgânicas/inorgânicas <sup>[38]</sup>, células fotovoltaicas orgânicas baseadas em heterojunções de materiais poliméricos <sup>[39]</sup> ou entre materiais orgânicos de baixo peso molecular <sup>[40]</sup>. Ainda neste subcampo de pesquisa atual, e inventadas por Michael Grätzel em 1991 <sup>[41]</sup>, encontram-se as células solares sensibilizadas por corante (CSSC). Estas últimas, também designadas como *dye-sensitized solar cell* (DSSC), estarão na base de discussão deste trabalho.

## 4.2 Efeito fotovoltaico de junção p-n

O funcionamento de uma célula solar baseia-se no efeito fotovoltaico que ocorre em materiais semicondutores. Para se perceber o conceito fundamental dos semicondutores deve-se considerar a teoria de distribuição de energia em bandas. Neste caso, há que considerar dois aspetos muito importantes: (i.) é necessário saber o grau de mobilidade das cargas no material; (ii.) o transporte das cargas num semicondutor deve ser analisado. O transporte de cargas num semicondutor deriva da aplicação de um campo elétrico e da difusão das cargas devido a um gradiente de densidade de cargas. Um semicondutor caracteriza-se pela presença de eletrões com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC), entre estas duas existe um intervalo de energia (*band gap*) ( $E_g$ )<sup>[42,43]</sup> (Figura 2). Isto é, os semicondutores têm a capacidade de converter a luz solar diretamente em corrente elétrica, explorando assim o efeito fotovoltaico. No processo de conversão, a luz que incide sobre a superfície do semicondutor gera uma excitação de eletrões da BV para a BC, visto que ocorre absorção.

Por cada fóton absorvido são gerados dois portadores de carga: uma lacuna de banda de valência (carga positiva - semicondutor do tipo p) e um eletrão na banda de condução (carga negativa – semicondutor tipo n), que são separadas e transportadas pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica<sup>[44,45]</sup>.



**Figura 2.** Esquema de junção p-n e diagrama de bandas de energia de uma junção p-n. Os fótons com energia maior do que o hiato de energia,  $Luz (h\nu) \geq Band\ gap (E_g)$  (onde  $h$  é a constante de plank e  $\nu$  é a frequência da luz incidente), criam um par eletrões – lacuna, que é separado pela diferença do potencial eletroquímico nas zonas n e p. Adaptado de: <https://www.google.pt/search?q=jun%C3%A7%C3%A3o+pn&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbn=is>

ch&sa=X&ved=0CAYQ\_AUoAWoVChMIkpHghKPPxwIVSNUUCh0G1Aci#imgrc=VZCtG86qHAwrLM%3A.

### **4.3 Células solares sensibilizada por corante**

As células solares sensibilizadas por corante, DSSC, baseiam-se na utilização de um corante capaz de transferir um elétron no estado excitado para um óxido semicondutor, começando o processo que gera corrente. Desde a primeira célula solar nanocristalina sensibilizada por corante, desenvolvida por Grätzel e O'Reagan em 1991 (com o desempenho de 7,1%), tem-se alcançado uma melhoria relevante chegando a obter-se uma eficiência de cerca de 13% <sup>[46,47]</sup>. Desde então, as DSSC vêm atraindo a atenção de investigadores e industriais, na tentativa de ser alcançada uma célula solar de baixo custo, com uma produção relativamente simples e uma elevada eficiência <sup>[48,49]</sup>.

#### **4.3.1 Princípio de funcionamento das DSSC**

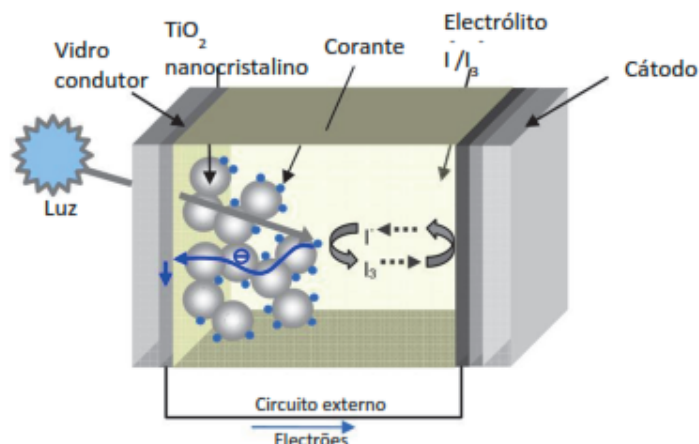
As DSSC são constituídas principalmente por moléculas de corante (*dye*), um semicondutor nanocristalino ( $\text{TiO}_2$ ), um eletrólito (solução de iodo), duas placas de vidro condutor e um catalisador (platina ou grafite).

O corante é o elemento responsável em absorver a radiação do visível de forma eficiente, injetar elétrons no semicondutor e aceitar elétrons do par redox presente no eletrólito para ser regenerado, repetindo este ciclo sucessivamente. Os corantes mais propícios devem ter uma intensa absorção na região do visível e infravermelho próximo, uma passagem rápida dos elétrons do estado excitado para a banda de condução do semicondutor e um longo tempo de vida no estado excitado. Desta forma, a transferência de elétrons ocorrerá antes do decaimento para o estado fundamental. Assim, é importante que o composto permita uma estabilidade nos estados excitados, fundamental e oxidado. Além disso, o composto também deve possuir uma boa agregação com a superfície semicondutora e rápida regeneração a partir dos eletrólitos <sup>[50,51,52]</sup>.

Os semicondutores nanocristalinos são constituídos por uma rede tridimensional de partículas de óxidos, que são incorporados de modo a permitirem a ocorrência de

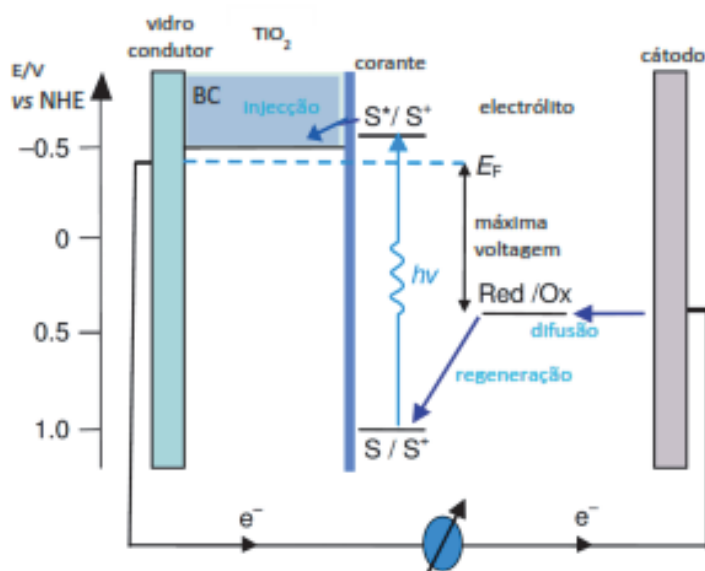
condução elétrica <sup>[53,54]</sup>. De entre os vários semicondutores, o  $\text{TiO}_2$ , atendendo às suas propriedades, é o mais usado em DSSC: baixo custo, não é prejudicial ao meio ambiente e apresenta boa estabilidade química sob a irradiação visível <sup>[50,55,56,57]</sup>. A quantidade de energia necessária para injetar um eletrão diretamente na BV do  $\text{TiO}_2$  para a BC é de 3eV (limite que diferencia um semiconductor de um isolante, tendo este último um comprimento de onda entre os 350-380nm). Este valor corresponde à zona ultravioleta, sendo demasiado elevado para um espectro solar. Como tal, e para ultrapassar este problema, a solução é assegurada pela adsorção de um corante <sup>[42,58]</sup>.

O eletrólito mais usado nas DSSC é o par redox triodeto/iodeto ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ). Este desempenha um papel importante no funcionamento das DSSC, pois é o responsável pela redução dos catiões do corante ancorado na superfície do semiconductor e pelo transporte de cargas entre o foto e o contra elétrodo durante o processo de regeneração do corante. Após a injeção de eletrões para o semiconductor, o corante oxidado deve ser reduzido ao seu estado fundamental <sup>[59,60]</sup> (Figura 3). No entanto, a utilização deste eletrólito líquido tem alguns inconvenientes, especialmente considerando que a fotovoltagem máxima da célula é limitada pela diferença entre o potencial redox da espécie eletroquímica ativa presente no eletrólito e o nível de Fermi (energia correspondente ao ultimo nível energético ocupado por eletrões) do semiconductor. Todavia, e, por enquanto, ainda é esta a opção mais eficiente <sup>[61]</sup>. Mesmo assim, outros problemas comuns podem identificar-se na utilização de eletrólitos líquidos, como a evaporação, o vazamento, as dificuldades de selagem e a contaminação por impurezas, colocando em perigo a estabilidade e durabilidade das DSSC <sup>[62]</sup>. Porém, têm-se procurado soluções, tais como o uso de eletrólitos sólidos ou poliméricos (forma de géis), cuja capacidade se mantém muito inferior à dos eletrólitos líquidos <sup>[63,64]</sup>.



**Figura 3.** Esquema do princípio de funcionamento de uma DSSC. Retirado de: Monteiro C. J. P.; *Desing, síntese e estudos fotofísicos de novos corantes para células solares*, Universidade Coimbra, p. 3, 2012.

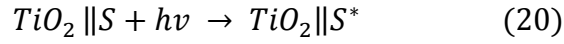
Para se aperfeiçoar o rendimento das DSSC é necessário conhecer na íntegra o processo eletroquímico que nelas acontece. A eficiência de uma DSSC é determinada pelo nível de energia eletrónico do estado excitado LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e do estado fundamental HOMO (*highest occupied molecular orbital*) do corante, do nível Fermi do semiconductor e do potencial redox do eletrólito. Além disto, o funcionamento das DSSC é medido através de uma cinética relativa de vários processos de transferência de carga <sup>[65,66]</sup> (Figura 4).



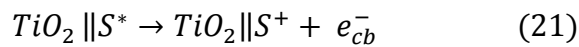
**Figura 4.** Diagrama esquemático da cinética de uma DSSC. Retirado de: Monteiro C. J. P.; *Desing, síntese e estudos fotofísicos de novos corantes para células solares*, Universidade Coimbra, p. 4, 2012.

As seguintes reações representam os vários processos que ocorrem nas DSSC:

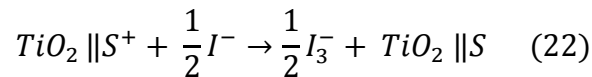
1. Excitação do corante: o foto-sensibilizador adsorvido na superfície do semicondutor absorve a luz solar incidente do estado fundamental ( $S$ ) para o estado excitado ( $S^*$ ):



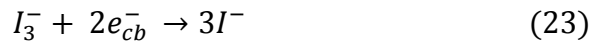
2. Injeção de elétrons: os elétrons excitados são injetados para a banda de condução do semicondutor dando origem à oxidação do sensibilizador ( $S^+$ ):



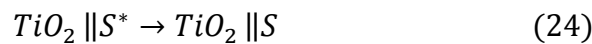
3. O sensibilizador oxidado ( $S^+$ ) é regenerado pela aceitação de elétrons vindos do iodo iodeto:



4. O mediador redox triiodeto difunde-se através do contra-eléctrodo e é reduzido em iodeto:



5. O estado excitado do corante decai para o estado fundamental:



6. Recombinação dos elétrons injetados com os catiões do corante:



7. Recombinação dos elétrons injetados com o mediador redox triiodeto:



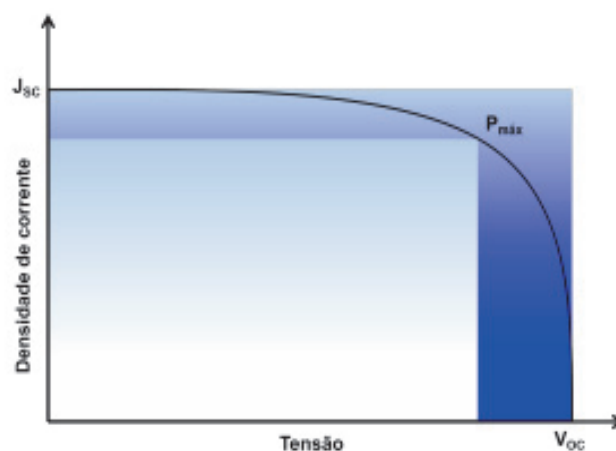


Para um bom rendimento da célula, o tempo da reação (21) deve ser muito menor do que o tempo de decaimento do estado excitado para o estado fundamental do corante (24).

O processo físico que ocorre no interior das DSSC é fundamental para a construção destas células e para um melhor desempenho.

#### 4.3.2 Parâmetros de avaliação do desempenho das DSSC (IPCE, FF e Curvas I-V)

Nesta secção vamos estudar os parâmetros do desempenho das DSSC e a dependência destes parâmetros nos componentes das células. A corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), a tensão do circuito aberto ( $V_{OC}$ ), o fator de preenchimento (FF), a eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) e a eficiência de conversão quântica (IPCE) são determinados a partir da curva I-V, como se encontra ilustrado na Figura 5.



**Figura 5.** Curva ideal de J-V. Retirado de: J. S. de Souza, L. O. M. Andrade, A. S. Polo, *Nanomaterials for Solar Energy Conversion: Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ruthenium (II) Tris-Heteroleptic 23 Compounds or Natural Dyes*. In: de Souza, Flavio Leandro; Leite, Edson Roberto (Eds.). (Org.). *Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production*. 1ed.: Springer. 2012, 49-80.

Uma curva I-V mostra as possíveis combinações de corrente e voltagem obtidas de um circuito. Uma célula solar produz o máximo de foto-corrente quando não existe uma diferença de potencial no circuito, ou seja, em condição de curto-circuito ( $J_{SC}$ ).

Seguindo o mesmo raciocínio, a voltagem máxima é obtida quando a corrente é zero, sendo chamado de potencial de circuito aberto ( $V_{OC}$ ).

A potência máxima,  $P_{max}$ , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa é igual à resistência interna da célula, ou seja, o produto de corrente versus potência é máximo. Este ponto corresponde à corrente máxima ( $J_m$ ) e ao potencial máximo ( $V_m$ ). Definimos o fator de preenchimento, FF, equação 1, como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica,  $P_{teo}$ . Quanto mais a curva I-V se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

O FF será melhorado se reduzirmos a recombinação ou utilizarmos como contra-eléctrodo um bom eletrocatalisador para a reação de oxidação <sup>[53]</sup>. O valor ideal de FF é 1, mas este valor não pode ser alcançado devido a vários mecanismos de redução (como, por exemplo, a recombinação de carga) <sup>[67]</sup>. Assim, o valor típico de FF está compreendido entre 0.8 e 0.5 <sup>[42]</sup>.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teo}} = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_o} \quad \text{Equação 1}$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar,  $\eta$ , é definida como potência gerada no ponto máximo,  $P_{max}$ , em condições padrão bem definidas, dividida pela potência da radiação incidente (irradiância  $\approx 80 \text{ mW cm}^{-2}$ ), equação 2 <sup>[68]</sup>. Uma das vantagens das DSSC com respeito às demais tecnologias é que o seu desempenho é praticamente insensível a mudanças de temperatura, isto é, uma variação da temperatura de 20°C a 60°C não surte praticamente qualquer efeito sobre a eficiência de conversão de energia <sup>[69,70]</sup>.

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc} \times 100\%}{\text{Irradiância}} = \frac{P_{max}}{\text{irradiância} \times \text{Área}} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

A resposta espectral é obtida pela medida de resposta eléctrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda.

O IPCE (*Incident Photon-to-current Conversion Efficiency*) é definida como a razão entre o número de electrões recolhidos pela célula solar e o número de fótons de uma dada energia incidente sobre a célula solar, e pode ser representado pela equação (3) <sup>[71,72]</sup>.

$$IPCE = 1240 \times \frac{J_{sc} (A/m^2)}{\lambda (nm) \times P (W/m^2)} \quad \text{Equação 3}$$

A relação na equação (4) é obtida pelo seguinte procedimento. Como mencionado anteriormente, o IPCE é definido como a relação do número de elétrons com o número de fótons.

$$IPCE = \frac{N^{\circ} \text{ de elétrons } (n)}{N^{\circ} \text{ de fótons } (N)} \quad \text{Equação 4}$$

Na equação (5), multiplica-se  $q/s$  para estimar a corrente por unidade de área que dá a equação 6, em que  $q$  e  $s$  representam a carga do elétron e a unidade de superfície, respetivamente.

$$IPCE = \frac{qn/s}{qN/s} = \frac{J_{sc} (A/m^2)}{qN/s/m^2} \quad \text{Equação 5}$$

A potência incidente ( $P$ ) em  $W/m^2$  tem a relação de  $P (W/m^2) = N \times (hc / \lambda)$ , que pode ser rearranjado para ser  $N = (P \times \lambda)/hc$ . IPCE é, portanto, expressa pela Equação (6)

$$IPCE = \frac{J_{sc} \times hc}{q \times \lambda \times P} \quad \text{Equação 6}$$

Usando a constante de Planck ( $h$ ) de  $6,626 \times 10^{-34}$  (Js), a velocidade da luz ( $c$ ) de  $2,998 \times 10^8$  (m/s) e a carga do elétron ( $q$ ) de  $1,602 \times 10^{-19}$  (C = As), o número 1240 na Equação (4) é obtido pelo ajuste de grandezas. O IPCE depende então da absorção de luz [72,73].



## **Capítulo II**

### *Resultados e Discussão*

---



## 1. Resultados e Discussão

No seguimento do capítulo anterior, os estudos que se seguem, foram efetuados com os seguintes corantes: *Amaranth*, *Brilliant Black BN*, *Tartrazine*, *New Coccine*, *Sunset Yellow FCF*, *Allura Red AC* e *Brilliant Blue G*.

Antes de procedermos ao estudo efetivo dos corantes aplicados a células solares, foi analisado o comportamento de cada um deles em filmes de dióxido de titânio, tendo-se para isso realizado estudos da cinética de adsorção, de desadsorção e de fotodegradação dos corantes.

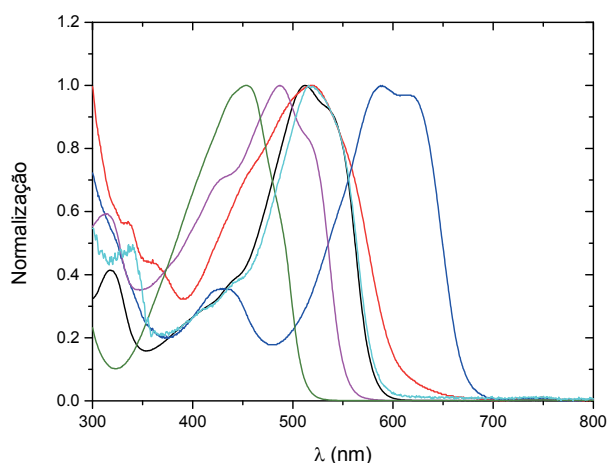
Estes corantes exibem absorção de radiação ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. Este fenómeno tem origem nas transições eletrónicas que ocorrem nas moléculas quando são sujeitas à interação com a luz visível. Só é possível ocorrer a adsorção destes corantes ao dióxido de titânio, uma vez que estes corantes, em estudo, contêm o grupo ancorante, do tipo sulfónico ( $-\text{SO}_3^-$ ). O grupo ancorante é de grande importância, visto que estabelece ligações (covalentes, pontes de hidrogénio, e Van der Waals) <sup>[73]</sup> com a superfície do  $\text{TiO}_2$ , conseguindo assim favorecer um bom acoplamento eletrónico entre o corante e o  $\text{TiO}_2$  <sup>[74,75,76]</sup>.

### 1.1 Resultados referentes ao estudo da Absorção dos Corantes

Primeiramente, é essencial conhecer o comportamento destes corantes em solução, questionando-se em que comprimento de onda absorve, a largura do pico e a concentração, para depois podermos aplicá-los, se possível, a DSSC. Depois de recolhidos os espectros em solução e de se verificar que seguem os padrões por nós escolhidos, passamos à interação do corante com o filme de dióxido de titânio. Estudos preliminares permitiram-nos concluir que concentrações baixas de corantes ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M e  $2.5 \times 10^{-5}$  M) não nos permitiam avançar para o estudo de desadsorção destes corantes. Por esta razão, os ensaios foram realizados a uma concentração de  $5 \times 10^{-4}$  M.

### 1.1.1 Em solução:

Na figura 6 podem observar-se os espectros de absorção dos corantes em solução ( $5 \times 10^{-4}$  M em dimetilformamida (DMF)). Escolheu-se apresentar estes dados normalizados, porque nos possibilitam uma comparação/sobreposição das bandas direta, conseguindo assim a escolha dos “melhores” corantes a serem aplicados nas DSSC.



**Figura 6.** Espectros de Absorção dos Corantes em solução. Corante *Amaranth* (—), corante *Allura Red AC* (—), corante *Brilliant Black BN* (—), corante *Sunset Yellow FCF* (—), corante *Tartrazine* (—) e corante *New coccine* (—).

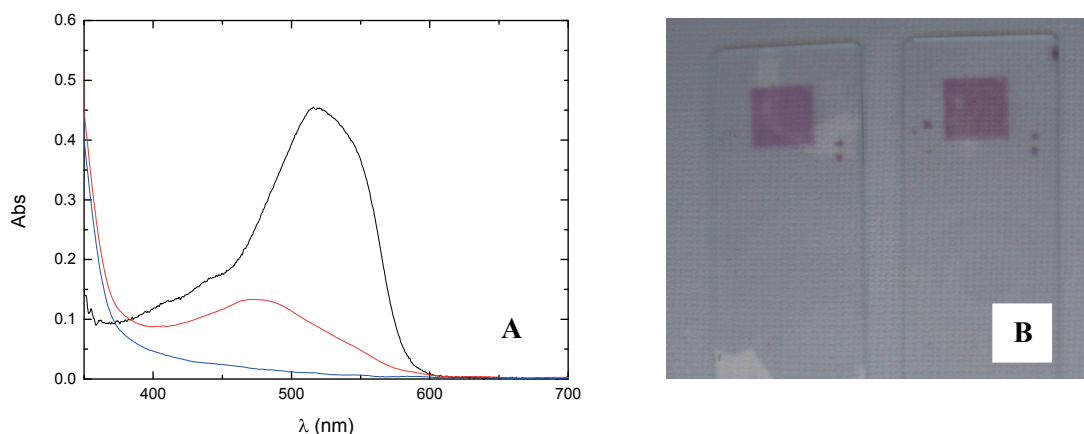
Analisando a Figura 6, conclui-se que o corante *Tartrazine* apresenta a banda de absorção entre os 450-475 nm, o corante *Sunset Yellow FCF* entre os 490-510 nm, o *Brilliant Black BN* entre 580-650 nm e por fim os corantes *Amaranth*, *Allura Red AC* e *New Coccine* que absorvem entre os 500-550 nm. A absorção destes corantes cobre uma zona importante da radiação visível, tornando-os potenciais corantes para captação de luz solar para DSSC. Naturalmente que, além do referido, fatores de estabilidade e reatividade são igualmente relevantes para a sua potencial utilização.

### 1.1.2 Em filme de dióxido de titânio:

Os filmes de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foram preparados através da técnica *screen printing* (Figura 7B), na qual a pasta é depositada por cima de uma tela (*screen*). Esta



técnica permite-nos uma maior reprodutibilidade, apesar de uma menor espessura comparando com a técnica de *Doctor Blade*. Na Figura 7A estão representados espectros ilustrativos de um corante selecionado, em solução, em filme TiO<sub>2</sub> e em filme branco.

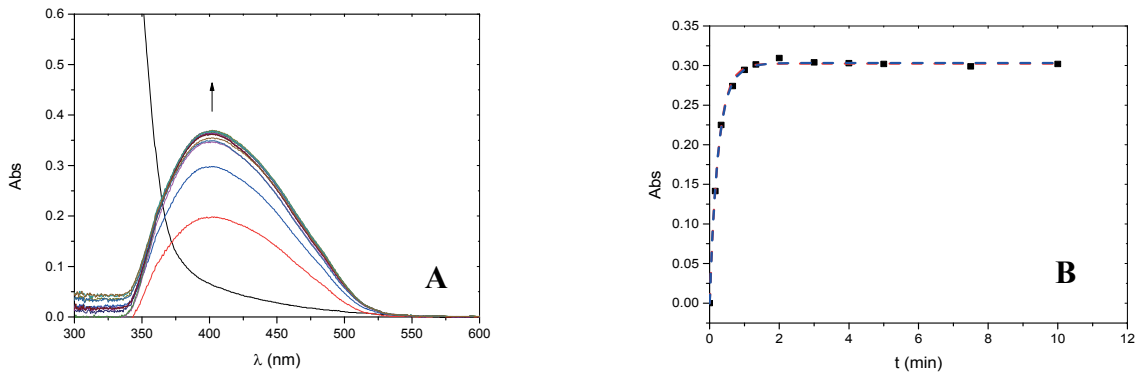


**Figura 7.** **A** – Espectros de um corante selecionado (*New Coccine*) em solução (—), no filme TiO<sub>2</sub> (—) e o filme sem corante (—); **B** – Imagem ilustrativa de um filme de dióxido de titânio com o corante adsorvido.

#### 1.1.2.1 Cinética de adsorção:

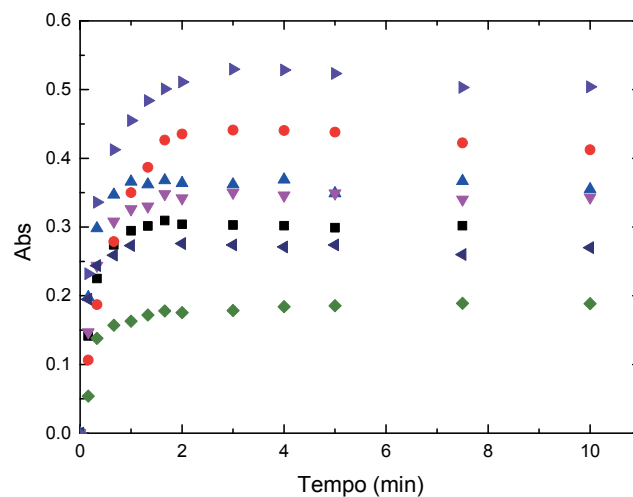
A cinética de adsorção caracteriza a velocidade com a qual as moléculas de corante são adsorvidas pela superfície adsorvente, o que se aplica neste caso ao TiO<sub>2</sub>. Esta velocidade depende das características físico-químicas do corante (como por exemplo, a natureza do corante, o peso molecular, e a solubilidade) e do adsorvente (natureza e estrutura dos poros). A cinética de adsorção pode seguir uma lei exponencial de ordem zero, primeira ou segunda ordem<sup>[77]</sup>.

Na Figura 8, apresenta-se um exemplo selecionado dos espectros da absorção do corante *Amaranth* após imersão do filme em solução (0 a 10 minutos), assim como o ajuste exponencial de primeira e segunda ordem.



**Figura 8.** A- Espectros de absorção UV-Visível do corante *Amaranth* durante 10 minutos de adsorção. Aos zero minutos (—), um terço de minuto (vinte segundos) (—), meio minuto (trinta segundos) (—), um minuto (—), um minuto e meio (—), dois minutos (—), três minutos (—), quatro minutos (—), cinco minutos (—), sete minutos e meio (—), dez minutos (—). B- Gráfico de absorvância em função do tempo de adsorção do corante *Amaranth* (■) no filme de  $\text{TiO}_2$  e ajuste das exponenciais de primeira ordem (---) e segunda ordem (---).

Com a finalidade de comparar a cinética de adsorção de cada um dos corantes apresentados anteriormente, separaram-se os resultados entre a exponencial de primeira ordem e a exponencial de segunda ordem (Figura 9).



**Figura 9.** Gráfico de absorvância em função do tempo da adsorção de todos os corantes em estudo em filmes de  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem. Corante *Amaranth* (■), corante *Brilliant Black BN* (●), corante *Tartrazine* (▲), corante *New Coccine* (▼), corante *Sunset Yellow FCF* (◆), corante *Allura Red AC* (◄), corante *Brilliant Blue G* (►).

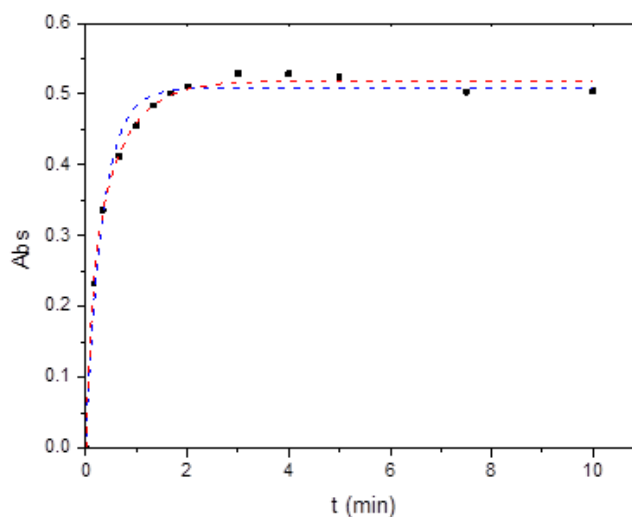
Os resultados experimentais foram ajustados a uma equação exponencial de primeira e segunda ordem, como já foi referido, com as seguintes fórmulas:

$$Y = A1 \times e^{(-x/t1)} + y_0 \text{ (equação exponencial de primeira ordem)}$$

e

$$Y = A1 \times e^{(-x/t1)} + A2 \times e^{(-x/t2)} + y_0 \text{ (equação exponencial de segunda ordem)}$$

Na Figura 10 encontra-se representada a absorvância em função do tempo de um dos corantes estudados, em TiO<sub>2</sub> sobre ajuste da exponencial de primeira e segunda ordem. Os restantes ajustes realizados a cada corante encontram-se documentados nos anexos desta dissertação.



**Figura 10.** Gráfico de absorvância em função do tempo da adsorção do corante *Brilliant Blue G* em TiO<sub>2</sub> sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).

Na tabela 3, pode-se observar os valores do tempo de adsorção dos corantes estudados.

**Tabela 3:** Valores do tempo de adsorção dos corantes estudados nos filmes de TiO<sub>2</sub>.

Corante	1º ordem (t1)	2º ordem (t1 e t2)	
		t1	t2
<i>Amaranth</i>	0.25	0.19	0.35
<i>Brilliant Black BN</i>	0.60	0.60	0.60
<i>Tartrazine</i>	0.19	0.19	0.19

<i>New Coccine</i>	0.28	0.24	0.7
<i>Sunset Yellow FCF</i>	0.26	0.008	0.57
<i>Allura Red AC</i>	0,12	0.09	0.3
<i>Brilliant Blue G</i>	0.33	0.11	0.6

Em todos os casos a quantidade adsorvida aumenta com o tempo, chegando depois a um ponto de saturação.

O *Tartrazine* e o *Brilliant Black BN* apresentam os mesmos tempos para ajuste de primeira e segunda ordem. Logo, pode afirmar-se que a equação de ajuste de primeira ordem ajusta-se bem para estes corantes. Contudo, os tempos obtidos são bastante distintos e embora apenas uma componente seja necessária para um ajuste da cinética de adsorção para ambas, as suas estruturas e números de grupos ancorantes presentes são bastante distintas.

Se olharmos apenas para o primeiro tempo podemos colocar no mesmo grupo *Amaranth*, *Tartrazine*, *New Coccine*, *Sunset Yellow FCF*. O mais rápido é o *Allura Red AC* e o mais lento é o *Brilliant Black BN*. É interessante denotar que o corante cujo tempo de adsorção é mais demorado (*Brilliant Black BN*) é o único que tem na sua estrutura quatro grupos ancorantes  $\text{SO}_3^-$ . É evidente que os valores obtidos são concordantes com o tamanho das moléculas, isto é, as moléculas de menor dimensão são as mais rápidas a adsorver (pelo menos no que concerne a esta primeira componente cinética de adsorção), e as maiores as mais lentas.

Relativamente ao segundo tempo, podemos dividir estes corantes em dois grupos, em que num primeiro grupo temos, *Amaranth*, *Tratazine* e *Allura Red AC* e, num segundo, temos *Brilliant Black BN*, *Brilliant Blue G*, *New Coccine* e o *Sunset Yellow FCF*. São caracterizados, nesta segunda componente de adsorção, por um tempo mais longo.

## **1.2 Resultados referentes ao estudo da Desadsorção dos Corantes**

As curvas da cinética de adsorção apenas nos dão informação sobre a velocidade de adsorção dos corantes ao filme de  $\text{TiO}_2$  e da quantidade relativa de corante adsorvida ao

filme, mas não nos permite determinar de forma exata a quantidade de corante adsorvido ao filme de TiO<sub>2</sub>. Para tal, é necessário desadsorver o corante ao filme e quantificar o número de moléculas que estavam adsorvidas.

Aplicando a lei de Beer Lambert:

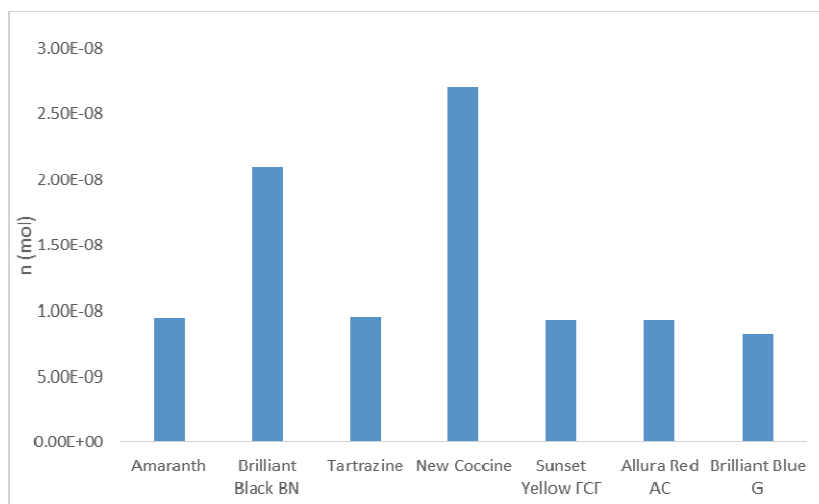
$$A = \epsilon lc$$

em que **A** corresponde a absorvância,  **$\epsilon$**  corresponde ao coeficiente de absorvidade molar, **l** o caminho ótico percorrido pela luz e **c** a concentração da solução. Sabendo que os valores dos coeficientes de absorvidade molar para os comprimentos de onda de absorção máxima,  $\epsilon = A / lc$ , de cada molécula em solução são conhecidos, foi possível calcular a concentração da solução obtida (tabela 4).

**Tabela 4:** Valores obtidos da quantidade de cada corante adsorvido ao filme.

Corante	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> ) ( $\lambda_{max}$ / nm)	[ ] inicial (M)	Abs (em sol) ( $\lambda_{max}$ / nm)	c (M) ( em 3 ml de solvente)	n (mol)
<i>Amaranth</i>	15599 (525.5)	5 x 10 <sup>-4</sup>	0.044	3.16E-06	9.5E-09
<i>Brilliant Black BN</i>	27308 ou 28265 (580.5)	5 x 10 <sup>-4</sup>	0.094	7.0E-06	2.1E-08
<i>Tartrazine</i>	21775 (426.5)	5 x 10 <sup>-4</sup>	0.07	3.2E-06	9.6E-09
<i>New Coccine</i>	11121 (513.5)	5 x 10 <sup>-4</sup>	0.1	9.0E-06	2.7E-08
<i>Sunset Yellow FCF</i>	13712 (482)	5 x 10 <sup>-4</sup>	0.038	3.2E-06	9.3E-09
<i>Allura Red AC</i>	18630 (508)	5 x 10 <sup>-4</sup>	0.056	3.1E-06	9.3E-09
<i>Brilliant Blue G</i>	51082 (610.5)	5 x 10 <sup>-4</sup>	0.014	2.7E-06	8.2E-09

De forma a facilitar a interpretação dos dados da tabela anterior, apresenta-se na Figura 11, um gráfico de barras referente à quantidade de moléculas de cada corante em mol que se encontra adsorvida ao filme de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 11.** Gráfico de barras referente à quantidade de corante adsorvido.

Analisando os resultados obtidos, denota-se que de filmes com a mesma espessura e concentrações iniciais iguais, se obtêm distintas quantidades de corante adsorvido. Podemos começar por agrupar os corantes por grupos ancorantes, isto é, colocamos no mesmo grupo os corantes *Tartrazine*, *Sunset Yellow FCF*, *Allura Red AC* e *Brilliant Blue G* que possuem dois grupos sulfônicos. Com três grupos sulfônicos temos os corantes *Amaranth* e *New Coccine* e por fim o *Brilliant Black BN* com quatro grupos sulfônicos.

Observou-se uma grande diferença de quantidade adsorvida dos corantes *Brilliant Black BN* e *New Coccine* em comparação com os restantes corantes (o dobro da quantidade se comparado com os restantes corantes). Porém estes dois corantes apresentam quantidades adsorvidas semelhantes. Este facto é de alguma forma inesperado, pois estes corantes têm diferentes grupos ancorantes (quatro e três, respetivamente) que poderiam, se todos ancorados, levar a uma adsorção em que as moléculas cobrem a superfície do filme de  $\text{TiO}_2$ , e assim ocuparem uma área relativamente maior do que as restantes moléculas (que teriam uma orientação perpendicular ao filme). Tal parece não acontecer, pois uma maior ocupação da superfície por cada molécula levaria a uma menor densidade de ocupação, exatamente o contrário

do observado. Isto poderá significar que o *Brilliant Black BN* e *New Coccine* ancoram utilizando apenas um (ou dois) dos seus grupos ancorantes.

Analisando a estrutura, a posição e a quantidade de grupos ancorantes sulfoxi ( $-\text{SO}_3^-$ ), somos tentados a realizar algumas correlações, ainda que seja difícil uma total correspondência. Moléculas de estrutura semelhante como *Sunset Yellow FCF* e *Allura Red AC*, parecem adsorver quantidades semelhantes. A molécula de *New Coccine* apresenta o mesmo número de grupos sulfoxi em relação à molécula de *Amaranth*, mas consegue adsorver quase três vezes mais. Logo, o corante *Amaranth* apenas se está a ancorar com dois grupos, tal como os corantes *Allura Red AC*, *Sunset Yellow FCF* e *Tartrazine*.

Esta diferença pode ser resultante do facto de os grupos estarem em posições opostas, podendo então ancorar-se por apenas um dos grupos ocupando menos espaço, numa geometria perpendicular à superfície do  $\text{TiO}_2$ . Se o corante estiver ancorado à superfície pelos três grupos, a quantidade do corante adsorvida deverá ser menor do que a adsorvida com os grupos em posições opostas.

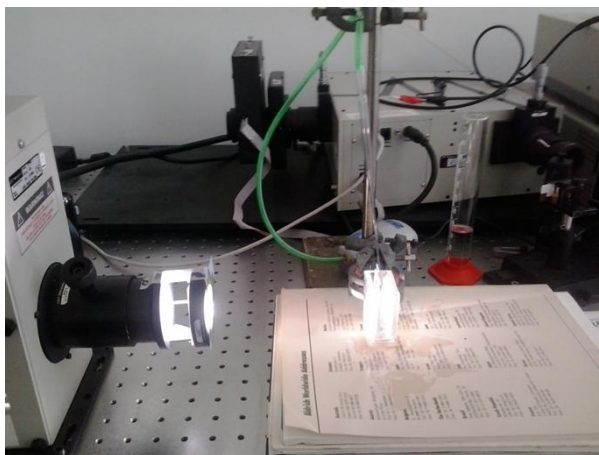
A molécula de *Brilliant Blue G* é a que menos adsorve, algo porventura provocado pela sua grande dimensão e a possibilidade de uma absorção face às partículas de  $\text{TiO}_2$ , ocupando assim bastante espaço.

A adsorção de grandes quantidades de compostos azo aos filmes finos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  indicia que permite reter quantidades para depois se proceder a um processo de fotodegradação. Indica, cumulativamente, que para compostos estáveis adsorvidos em condições operacionais, estes corantes podem ser utilizados em DSSC.

### **1.3 Resultados referentes ao estudo da Fotodegradação dos Corantes**

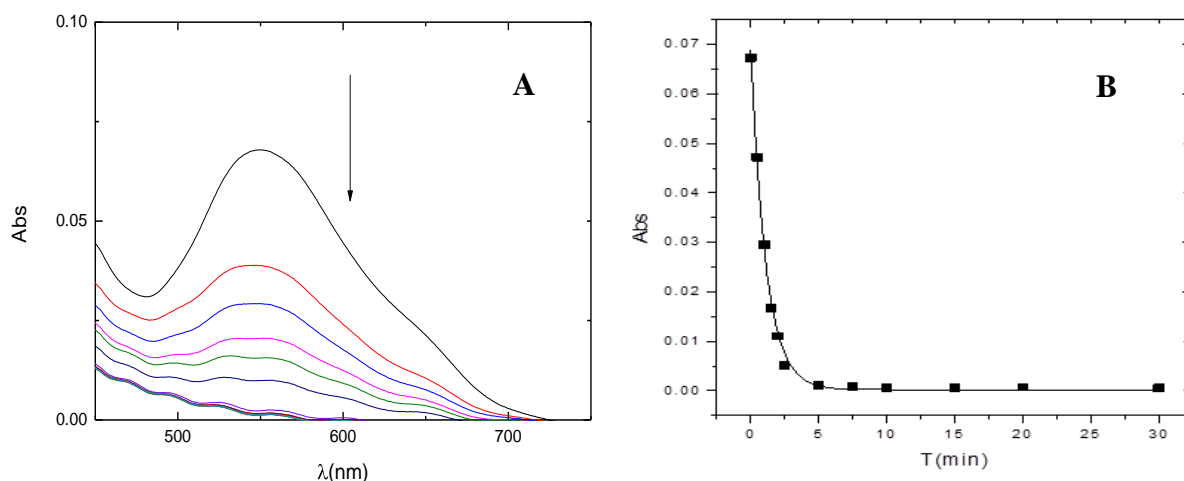
Os estudos de adsorção provaram que os corantes estudados adsorvem eficientemente na superfície de filmes compostos com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Tendo em conta que um dos fins deste trabalho incide sobre a determinação da eficiência dos corantes estudados em células solares demonstra-se ser de extrema importância avaliar o comportamento de cada um deles na presença de luz para, posteriormente, se proceder à geração de corrente eléctrica.

A absorção dos filmes é controlada no comprimento de onda de absorção máxima de cada um dos corantes referenciados na tabela 4. Estes mesmos filmes são expostos ao simulador solar (Figura 12).



**Figura 12.** Imagem ilustrativa do estudo da fotodegradação de cada um dos corantes estudados em meios diferentes.

Na Figura 13 apresenta-se um exemplo dos espectros de fotodegradação durante intervalos de tempo controlados, do corante *Brilliant Black BN* após tempos de imersão do filme na solução. Os resultados obtidos para os restantes corantes encontram-se em anexo.

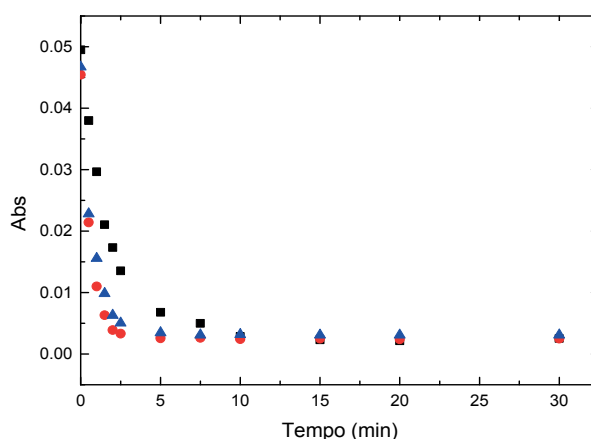


**Figura 13.** A– Espectros de absorção em função do tempo de irradiação do corante *Brilliant Black BN* em acetonitrilo e azoto. Aos zero minutos (—), meio minuto (—), um minuto (—), um minuto e meio (—), dois minutos (—), dois minutos e meio (—), cinco minutos (—), sete minutos e meio (—), dez minutos (—), quinze minutos (—), vinte minutos (—) e trinta minutos (—). B–

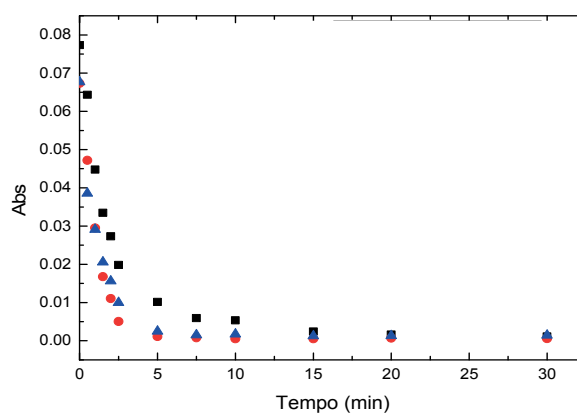


Gráfico da fotodegradação em função tempo do corante *Brilliant Black BN* em acetonitrilo e azoto com ajuste das exponenciais de primeira (—) e segunda ordem (—).

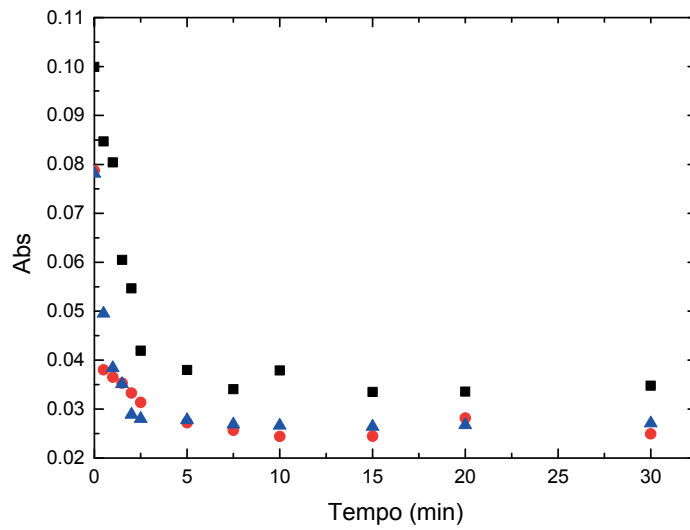
Todos os corantes foram estudados com vista a adquirir condições para as células solares. Decidiu-se estudar cada corante em três distintos meios: a seco, em acetonitrilo com a presença de azoto (de forma a evitar a presença de oxigénio) e só em acetonitrilo, uma vez que este último é o solvente mais utilizado em células solares. Nas figuras seguintes (14 à 20), apresentam-se os resultados relativos aos estudos da degradação de cada corante em estudo na presença de luz proveniente do simulador solar nos diferentes meios.



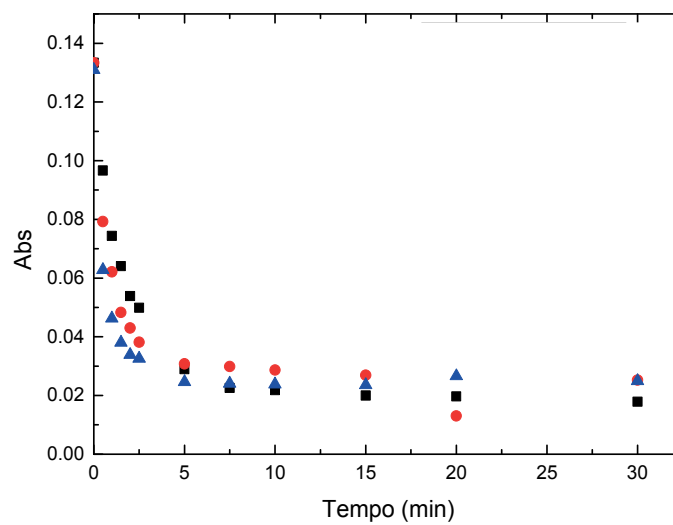
**Figura 14.** Gráfico da degradação do corante *Amaranth* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).



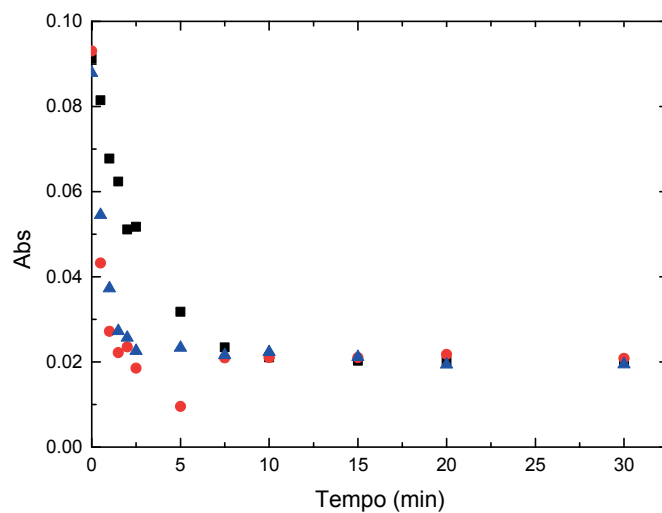
**Figura 15.** Gráfico da degradação do corante *Brilliant Black BN* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).



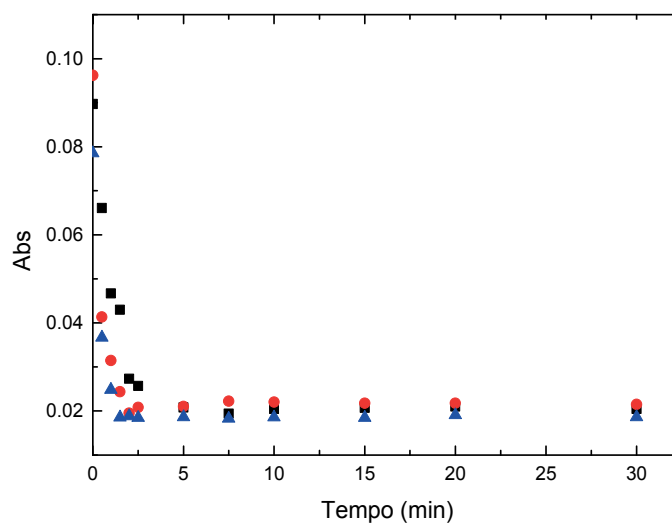
**Figura 16.** Gráfico da degradação do corante *Tartrazine* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).



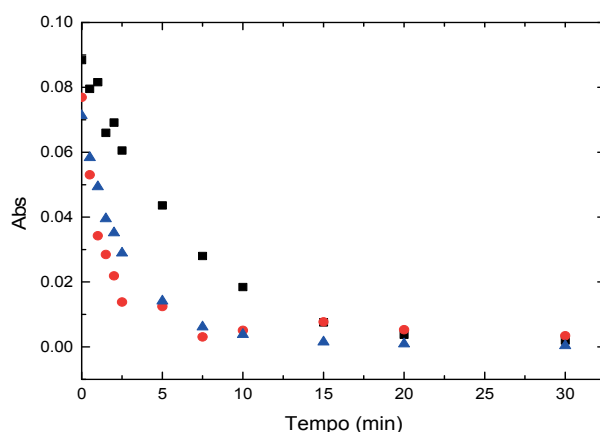
**Figura 17.** Gráfico da degradação do corante *New Coccine* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).



**Figura 18.** Gráfico da degradação do corante *Sunset Yellow FCF* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).



**Figura 19.** Gráfico da degradação do corante *Allura Red AC* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).



**Figura 20.** Gráfico da degradação do corante *Brilliant Blue G* em função do tempo, em filme seco (■), acetonitrilo e azoto (◆), e em acetonitrilo (▲).

Na tabela seguinte encontram-se os valores de ajuste das exponenciais aos corantes estudados nos diferentes meios.

**Tabela 5:** Valores de ajuste das exponencias de primeira e segunda ordem em relação aos corantes estudados em meios diferentes (seco; acetonitrilo e azoto; acetonitrilo).

Corantes	Meio usado	Ajuste das equações exponenciais		
		1ªOrdem (T1)	2ªOrdem (T1 e T2)	
			T1	T2
<i>Amaranth</i>	Seco	1.708	1.448	5.647
	Acetonitrilo + Azoto	0.613	0.007	0.619
	Acetonitrilo	0.734	0.0001	0.906
<i>Brilliant Black BN</i>	Seco	1.741	1.556	17.278
	Acetonitrilo + Azoto	1.118	1.118	1.118
	Acetonitrilo	1.172	0.014	1.491
<i>Tartrazine</i>	Seco	1.660	1.660	1.660
	Acetonitrilo + Azoto	0.400	0.009	0.758
	Acetonitrilo	0.668	0.018	0.793
	Seco	1.632	0.490	2.542

<i>New Coccine</i>	Acetonitrilo + Azoto	0.930	0.6	6.721
	Acetonitrilo	0.563	0.263	1.397
<i>Sunset Yellow FcF</i>	Seco	2.736	2.736	2.736
	Acetonitrilo + Azoto	0.447	0.354	0.699
	Acetonitrilo	0.698	0.698	0.698
<i>Allura Red AC</i>	Seco	1.095	1.095	1.095
	Acetonitrilo + Azoto	0.406	0.013	0.553
	Acetonitrilo	0.420	0.420	0.420
<i>Brilliant Blue G</i>	Seco	6.691	6.691	6.691
	Acetonitrilo + Azoto	1.243	0.897	2.947
	Acetonitrilo	2.759	1.099	3.351

Em todos os casos se verifica a fotodegradação dos corantes quando expostos à luz do simulador solar, sendo tal, denotado pelo desaparecimento progressivo da banda de absorção na zona do visível de cada um dos corantes. O facto de não, se verificar o aparecimento de qualquer banda nova na zona do UV-Vis, evidencia que, o processo de degradação leva a compostos em que os grupos cromóforos destes corantes estão completamente degradados.

Como se pode verificar pela análise da tabela 5, não existe uma relação direta entre o meio e o comportamento geral dos corantes em estudo.

Ainda assim, se nos cingirmos a uma análise com uma equação exponencial de primeira ordem, a degradação dos corantes é aparentemente mais rápida na presença de acetonitrilo com azoto em comparação com as experiências em que o oxigénio estava presente no acetonitrilo (exceto para o corante *New Coccine*). Tal observação é algo surpreendente, na medida em que os valores observados pouco diferem. A conclusão mais provável será que a presença de oxigénio dissolvida no acetonitrilo não influencia grandemente a cinética de fotodegradação.

Genericamente, em meio seco a fotodegradação é mais lenta. Apresentam-se os mesmos tempos para ajuste das exponenciais de primeira e segunda ordem dos corantes,

*Tartrazine; Allura Red AC; Sunset Yellow FCF; e Brilliant Blue G.* Poder-se-á então, afirmar que a equação de ajuste de primeira ordem se ajusta melhor a estes corantes.

No meio acetonitrilo com azoto, apenas o corante *Brilliant Black BN* apresenta o mesmo tempo de ajuste da exponencial de primeira e segunda ordem. Assim sendo, também aqui, a equação de ajuste de primeira ordem ajusta-se melhor.

Por fim, para o meio só acetonitrilo apresentam os mesmos tempos para o ajuste de 1ª e 2ª ordem os corantes: *Allura Red Ac* e o *Sunset Yellow FCF*. Ora, verifica-se, mais uma vez, que a equação de ajuste de 1ª ordem ajusta-se bem a estes corantes.

Denote-se o facto de haver uma redução consistente nos valores da absorvância para todos os corantes, documentada nas Figuras de 13 a 20. Estes valores atingem em pouco tempo de irradiação com luz visível um valor nulo. Uma vez que o centro cromóforo possui uma elevada densidade eletrónica nas ligações azo, é facilmente atacado por espécies eletrofílicas fortes. Os nossos resultados indicam que o centro cromóforo presente na molécula do corante sofre um intenso ataque eletrofílico por agentes oxidantes (como  $\text{OH}\cdot$ ). Esta rutura, como consequência, promove o surgimento de novas espécies secundárias, mas nestas espécies o centro cromóforo já está degradado, não se vendo qualquer absorção na zona UV-vis.

#### **1.4 Resultados referentes ao estudo dos Corantes em Células Solares**

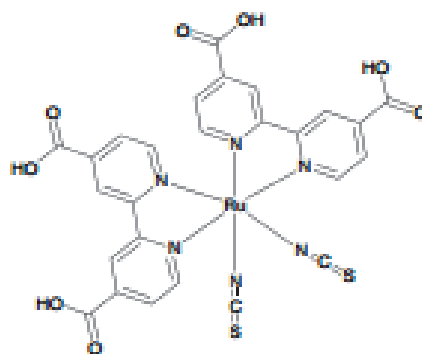
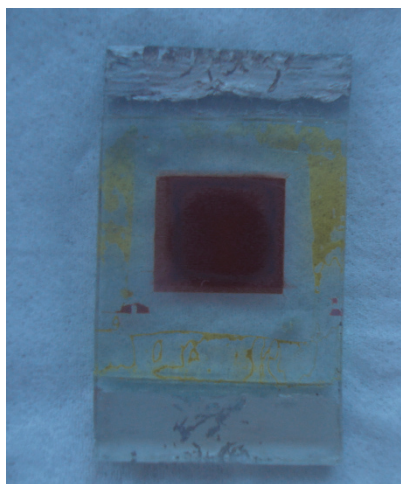
Como já foi referido anteriormente, este trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de utilizar corantes azo em DSSC e obter a performance das DSSC utilizando corantes do tipo azo. Ainda que os resultados obtidos nas experiências de fotodegradação indiquem que as possibilidades de usar estes corantes em DSSC sejam reduzidas, dada a sua limitada estabilidade quando adsorvidos em  $\text{TiO}_2$ , consideramos interessante realizar alguns estudos com DSSC. Para tal, importa avaliar os parâmetros de caracterização das células através das curvas I-V.

A Figura 21 ilustra como foi feito o estudo referente as DSSC.



**Figura 21.** Imagem ilustrativa do equipamento para o estudo dos parâmetros das DSSC.

Antes de se escolher os corantes que queríamos aplicar nas células solares, testou-se diferentes preparações da solução de eletrólito (adquirida e preparada em laboratório) e diferentes platinas (Pt). Para um melhor rendimento das células usou-se o  $\text{TiCl}_4$ . Nestes testes preliminares, utilizou-se o corante N3 (Figura 22) conhecido como um dos corantes com maior eficiência utilizado em células solares.



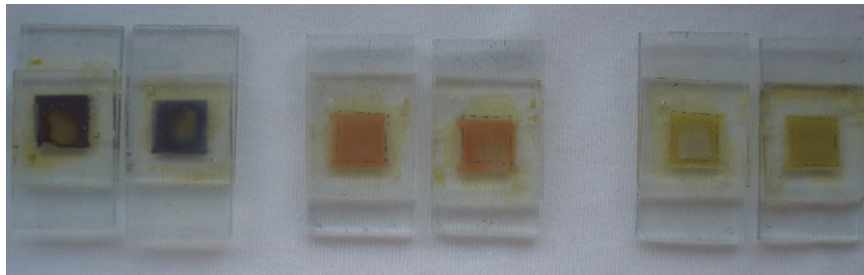
**Figura 22.** Imagem da célula solar do corante N3.

O melhor resultado que se conseguiu recolher foi com o eletrólito preparado em laboratório, usando a *Pt-Catalys T/SP* (tabela 6).

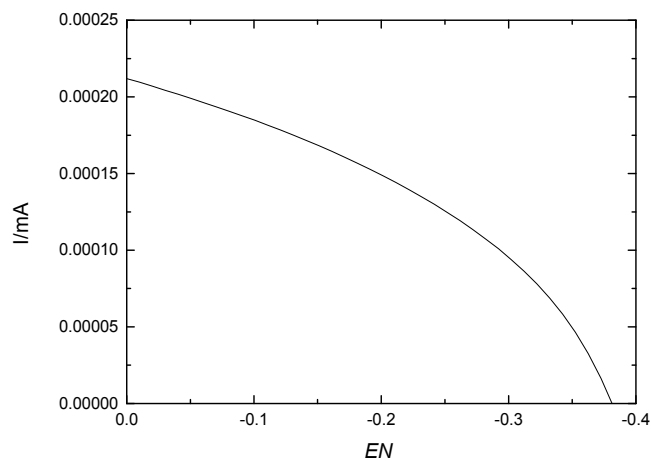
**Tabela 6:** Valores obtidos do desempenho da célula solar com o corante N3.

Corante	$J_{SC}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	$P_{máx.}$	FF	$\eta$ (%)
N3	2.26E-03	0.67	0.0022	0.606	5.97

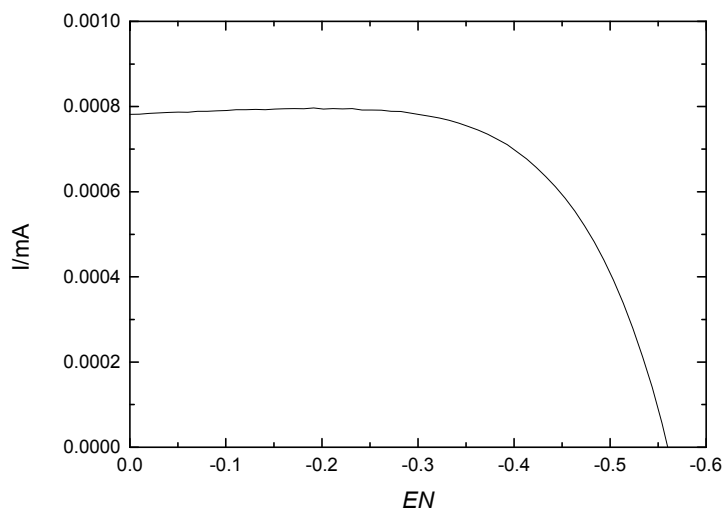
Depois de se escolher as melhores condições para a preparação de células, testaram-se 3 corantes: *Brilliant Black BN*, *Tartazine*, e *New coccine* (Figura 23).

**Figura 23:** Imagem das células solares dos três corantes em estudo.

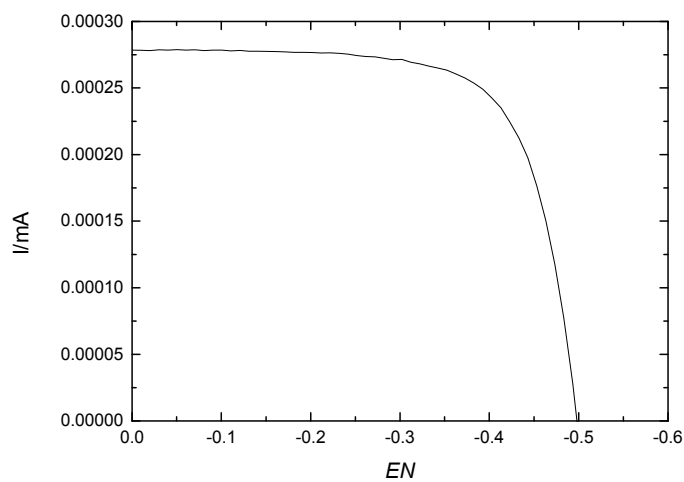
A seleção destes corantes, teve como base, o seu comportamento espectral e a sua quantidade de adsorção verificado anteriormente. Nas Figuras 24, 25 e 26 são apresentados os resultados referentes às curvas I-V obtidas da leitura das células.

**Figura 24.** Curva I-V referente à célula do corante *Brilliant Black BN* em  $TiO_2$ .





**Figura 25.** Curva I-V referente à célula do corante *Tartrazine* em  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 26.** Curva I-V referente à célula do corante *New Coccine* em  $\text{TiO}_2$ .

Na tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos para cada um dos parâmetros fotoeletroquímicos, determinados a partir das curvas I-V.

**Tabela 7:** Valores obtidos para os parâmetros de caracterização das células solares nos corantes estudados.

<b>Corante</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>P<sub>máx</sub></b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
<i>Brilliant Black BN</i>	2.12E-01	3.73E-01	3.14E-05	0.40	0.087
<i>Tartrazine</i>	7.82E-01	5.54E-01	2.80E-04	0.65	0.777
<i>New Coccine</i>	2.78E-01	4.93E-01	9.78E-05	0.71	0.272

Analisando estes valores e comparando com a nossa referência (N3) pode-se concluir que estes apresentam um rendimento muito inferior. Naturalmente denotou-se também nestes ensaios que estes são muito sensíveis à luz solar, e têm como consequência a degradação.

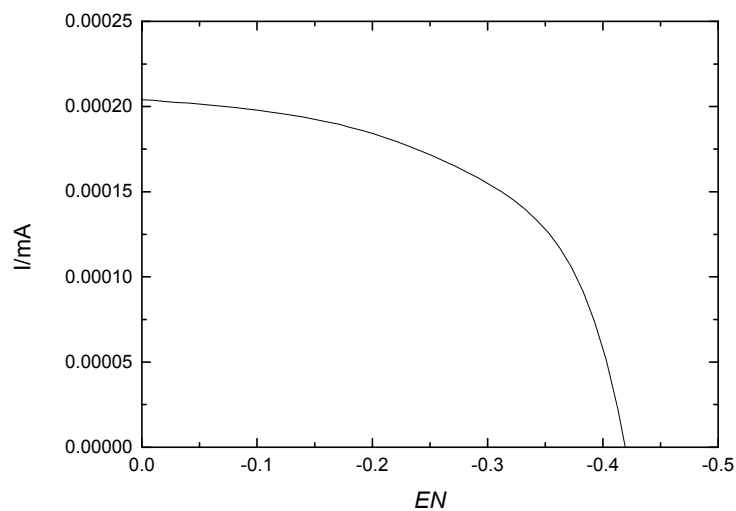
Em termos dos valores obtidos do parâmetro do circuito aberto ( $V_{oc}$ ) verifica-se que se obteve valores muito baixos para os corantes azo em estudo, naturalmente valores baixos de  $V_{oc}$  levam a rendimentos baixos. Tal é, provavelmente, o reflexo de uma injeção de carga muito reduzida, do corante para o dióxido de titânio. Comparando os corantes azo, o *Tartrazine* foi o que obteve melhores valores de  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ , obtendo assim o melhor valor de rendimento.

Curiosamente o fator de preenchimento (FF) para todas as células é bastante satisfatório.

Deve-se também referir que a baixa espessura dos filmes utilizados na construção das DSSC pode contribuir para a baixa eficiência demonstrada nas células em estudo. É claro que aqui a comparação com a célula de N3 construída é muito relevante, pois essa célula foi construída nas mesmas condições que as células com os corantes azo.

Na tentativa de melhorarmos o rendimento das células preparou-se uma célula solar em que o corante seria uma mistura dos três corantes azo (Figura 27). Note-se que a conjugação destes três corantes permite uma cobertura bastante completa do espectro de absorção visível (Figura 6). A preparação desta célula teve em atenção os resultados obtidos anteriormente para as quantidades adsorvidas de cada um dos corantes.

Na Figura 27, observa-se a curva I-V da junção dos corantes azo.



**Figura 27.** Curva I-V referente à célula dos três corantes juntos em  $\text{TiO}_2$ .

A tabela 8 apresenta os valores obtidos através da curva I-V da junção dos corantes azo.

**Tabela 8:** Valores obtidos para os parâmetros de caracterização da célula solar dos corantes juntos.

<b>Corante</b>	<b>Jsc (mA)</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>P<sub>máx</sub></b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
Corantes Juntos	2.04E-01	4.13E-01	4.68E-05	0.56	0.130

Examinando os valores do rendimento desta mistura de corantes podemos concluir que este objetivo de aumentar o seu rendimento não foi atingido.



**Capítulo III**  
*Conclusão*

---



## **Conclusão**

Nos últimos tempos, os corantes e pigmentos azo atraíram considerável atenção, uma vez que representam, não só, a maior classe química no índice de cor, como também a maior classe de corantes utilizados na indústria e na química analítica. Deste modo, procurou-se com esta investigação avaliar o comportamento dos corantes estudados, tendo em vista a sua utilização em DSSC e focando-nos, especialmente, na estabilidade dos compostos quando adsorvidos em filmes de dióxido de titânio e sob irradiação solar.

Através dos estudos da cinética de adsorção e de desadsorção, foi possível concluir que os corantes estudados adsorvem eficientemente na superfície de filmes compostos por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Contudo, o tamanho da molécula de cada corante e a presença de grupos sulfônicos e ancorantes interfere na adsorção ao filme.

Relativamente aos estudos da fotodegradação, constatou-se - através da equação exponencial de primeira ordem - que os corantes, em geral, são mais rápidos no seu processo de fotodegradação na presença de acetonitrilo do que em seco. A presença de oxigénio aparenta ter apenas uma influência diminuta na cinética de fotodegradação.

Quanto à utilização dos corantes estudados em DSSC, através das curvas I-V obtiveram-se rendimentos muito baixos. Tais rendimentos eram já esperados, pois na presença de luz, se ter constatado que os filmes de corantes azo adsorvidos em  $\text{TiO}_2$  se degradam muito facilmente, não concretizando assim o último objetivo deste trabalho.

No entanto, e para análise futura, ficam algumas sugestões de melhoramento para as DSSC, tais como o estudo da estabilidade do corante através da posição dos grupos, dado que são determinantes para o seu desfecho, uma maior espessura dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , uma vez que os corantes têm de adsorver fortemente na superfície dos filmes, um controlo da luz incidente nas DSSC.

Por outro lado, é bastante interessante podermos concluir que a utilização de dióxido de titânio (nomeadamente, em filmes finos) em conjugação com luz solar (visível) permite a eficiente e aparentemente completa degradação de corantes azo. Estes corantes adsorvem facilmente e em quantidade assinalável as partículas de dióxido de titânio devido à presença de grupos ancorantes, e a sua fotodegradação ocorre rapidamente. Estamos em crer que tal poderá vir a relevar no tratamento de poluentes da indústria têxtil.





## **Capítulo IV**

### *Materiais e Métodos*

---



## **1. Materiais**

Nesta secção, são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados, para a realização deste estudo.

### **1.1 Reagentes, Solventes e materiais**

- Ti-Nanoxide HP/SP
- Ti-Nanoxide (pasta mais espessa, mas não se consegue ler a embalagem)
- PT-Catalys T/SP
- Electrodag 1415 (prata)
- Dimethylformamide
- Titanium (IV) Chloride ( $\text{TiCl}_4$ )
- Titanium (IV) chloride tetrahydrofuran complex
- Acetona
- Etanol
- Dimetilformamida (DMF)
- Oxigénio ( $\text{O}_2$ )
- Azoto ( $\text{N}_2$ )
- 4-Tert-Butylpyridine 96%
- Guanidine Thiocyanate
- Lithium Iodide, poder, 99.9% metls basis
- 1-butyl-3-Methylimidazolium iodide
- Iodo Anidro 99.999% em grânulos (-10mesh)
- Valeronitrile
- Selante termplástico
- Vidro condutor
- Telas (screen)
- Material de uso comum
- Gelo
- berbequim
- Corante *Amaranth*

- Corante *Brilliant Black BN*
- Corante *Tartrazine*
- Corante *New Coccine*
- Corante *Sunsent Yellow FCF*
- Corante *Allura Red Ac*
- Corante *Brilliant Blue G*

## 1.2 Equipamento

Para a elaboração deste trabalho foram necessários os seguintes aparelhos:

- Simulador solar, Newport, modelo 67005, Lamp. Power 50-500w
- Eco Chemie, Autolab PGSTAT10
- Robax da Schott
- Espectrofotômetro de Uv-Vis-Nir, Cary Series 5000.

## 1.3 Preparação de soluções

- Solução de NaOH 0,1M: Pesa-se a massa de NaOH para 50 mL. Dissolve-se o NaOH em água destilada, depois transfere-se a solução para um balão volumétrico de 50 mL. Completa-se o balão com água até a marca da aferição.

- Solução líquida de *Titanium IV Chloride* (TiCl<sub>4</sub>): 10g de gelo; completar com água destilada até 20ml; 0.267g de TiCl<sub>4</sub>

- Preparação do electrólito (I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>): 0.28M de 4-Tert-Butylpiridine 96%; 0.05M Guanidine Thicyanate; 0.025M Lithium Iodite, poder, 99.9% metls basis; 0.06M 1-Butyl-3-Methylimidazolium iodite; 0.04M Iodo Anitro 99.9% em grânulos (-10mesh); (15/85) Valeronitrile

- Foram preparadas soluções em dimetilformamida de  $5 \times 10^{-4}$  M para todos os corantes estudados.

#### **1.4 Preparação de filmes**

A deposição das nanopartículas de dióxido de titânio em placas de vidro é realizada pela técnica de *Screen printing*. De seguida, o filme é colocado no equipamento Robax da *Schott* até este ser condensado utilizando uma gama de temperaturas até 500°C, durante 1h30min. Após o arrefecimento dos filmes (de aproximadamente 60°C), são armazenados, por fim, em solvente até serem utilizados.

#### **1.5 Preparação de células**

Para a realização de uma célula solar, é necessário cortar o vidro condutor com as dimensões de 2,5cm x 2,0cm em duplicado. De seguida, desenha-se numa folha de papel um retângulo com as dimensões do vidro, devendo-se posteriormente fazer um quadrado (1cm x 1cm) dentro deste. Primeiro, contudo, é necessário fazer dois furos com a ajuda do berbequim num dos vidros para se introduzir, quando a célula estiver pronta, o eletrólito ( $I/I_3^-$ ); um furo é feito no canto superior esquerdo do quadrado e o outro é feito no canto inferior direito do quadrado.

Por imprescindível, após obtermos as dimensões desejadas e os furos prosseguimos para a lavagem dos vidros; com o uso de luvas, lavam-se os vidros com etanol e água destilada. Para secar estes vidros não deverá utilizar-se papel absorvente (por deixar vestígios), optando-se em alternativa pelo uso de um pano.

Para um melhor funcionamento/leitura das células é necessário colocar os vidros numa caixa de Petri com o lado condutor virado para cima e cobri-los com a solução líquida,  $TiCl_4$ , deixando aquecer durante 30 minutos até uma temperatura de 70°C. Retiram-se os vidros para passar por etanol e deixa-se secar. Os vidros para a construção do cátodo guardam-se para não apanharem pó.

- **Preparação do filme de  $TiO_2$  (ânodo):**

Depois de os vidros estarem secos e de se confirmar qual o lado condutor, passa-se então à construção do filme  $TiO_2$ . Na parte condutora coloca-se, com a forma de um quadrado de largura 1x1cm a pasta de  $TiO_2$ . Deixa-se repousar durante 5 minutos e aquece-se o filme no Robax de *Schott* durante 15 minutos até alcançar os 140°C. Deixa-se

novamente arrefecer e volta-se a colocar outra camada de  $\text{TiO}_2$ , repousando novamente (5 minutos); depois coloca-se no processo de *sintering* (cozedura) até aos  $500^\circ\text{C}$  (pré-programada), demorando este processo aproximadamente 1h30min.

Para se obter uma maior reprodutividade das células, volta-se a repetir este processo de imersão dos filmes na solução líquida,  $\text{TiCl}_4$ , com as camadas de  $\text{TiO}_2$ . Assim, deixa-se aquecer até aos  $70^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Retira-se e, com a ajuda de uma pinça, passamos por etanol, deixando (de seguida) secar. Após a secagem, volta-se a colocar os filmes no processo de *sintering* até aos  $500^\circ\text{C}$ , para que a selagem seja realizada convenientemente.

Quando os filmes atingem os  $80^\circ\text{C}$  de arrefecimento (não deixar arrefecer até à temperatura ambiente), mergulha-se nas soluções previamente já feitas dos corantes, pelo menos durante 6 horas (para que ocorra o máximo de adsorção).

- Preparação do filme de Platina (cátodo):

No outro pedaço de vidro que estava guardado, no lado condutor, passa-se à deposição de platina. Depois de confirmado o lado condutor, também se coloca com a forma de um quadrado de largura 1x1cm a platina (o quadrado terá de ficar dentro dos furos para que estes não sejam tapados pela platina). De seguida, coloca-se o filme no processo de *sintering* até aos  $400^\circ\text{C}$  (pré-programada), durante aproximadamente cerca de 56 minutos. Por fim, deixa-se arrefecer.

- Montagem da célula:

Para a finalização da célula são imprescindíveis dois passos: a selagem e a introdução do eletrólito ( $\text{I}/\text{I}_3^-$ ).

Para se proceder à selagem, recorre-se a um polímero. Recorta-se um quadrado com 2cm de diâmetro e dentro deste recorta-se um outro quadrado com 1,3cm de diâmetro e coloca-se à volta do filme de  $\text{TiO}_2$ . É importante que o selante não toque no filme, existindo uma pequena distância entre eles (1,5mm). Esta distância vai servir de entrada/saída do eletrólito. De seguida, coloca-se o filme de platina sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ , sobrepondo parcialmente as placas de vidro. É necessário derreter o selante com a ajuda de um ferro de soldar. Colocar a ponta do ferro sobre a parte superior da célula por cima

do selante (nunca por cima dos filmes). Quando a selagem é bem feita, previne a entrada de humidade para o interior da célula e ajuda a evitar a evaporação dos solventes orgânicos que fazem parte do eletrólito.

Por fim, deixa-se arrefecer e, com a ajuda de uma micro-pipeta, introduz-se o pouco da solução de eletrólito nos furos efetuados no vidro. Para que o eletrólito não evapore rapidamente, coloca-se um pouco de selante termoplástico nas duas aberturas. Para obtermos uma melhor condução elétrica, pintam-se as faces condutoras externas dos vidros de suporte do ânodo e cátodo com pasta de prata.

## **2. Métodos**

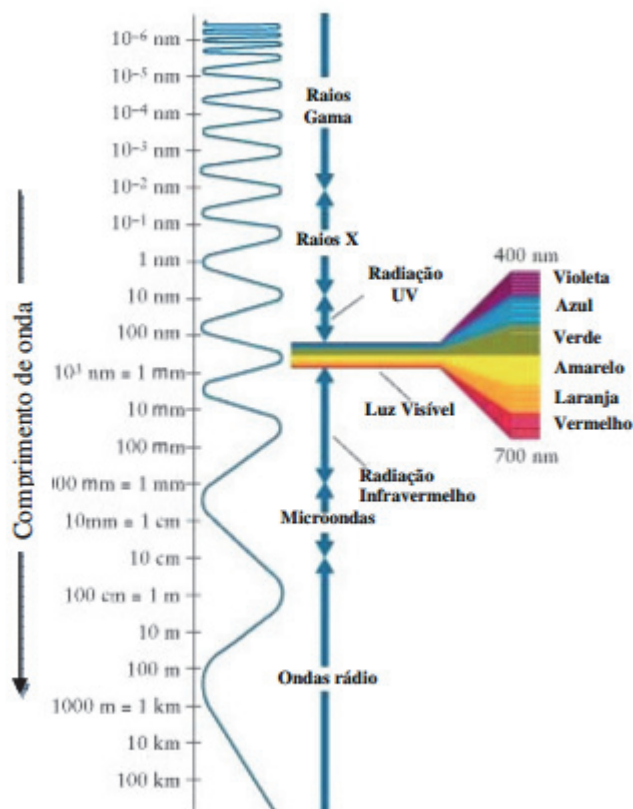
Segue-se a descrição do método utilizado para a realização deste trabalho.

### **2.1 Espectroscopia de absorção UV-visível**

Este tipo de espectroscopia refere-se à quantidade da radiação eletromagnética na região cujo comprimento de onda se situa entre 200 e 780 nm.

A absorção de radiação ultravioleta ou visível, geralmente, resulta da excitação de eletrões de ligação. A espectroscopia visível baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho.

A Figura 28 mostra a relação entre o comprimento de onda da luz e os tipos comuns de radiação eletromagnética. As regiões onde o comprimento de onda é muito curto correspondem ao tipo de radiação penetrante e muitas vezes prejudicial, como os raios X, raios gama e a radiação ultravioleta.



**Figura 28.** Comprimentos de onda da luz. Retirado de:

[http://odin.physastro.mnsu.edu/~eskridge/astr101/kauf5\\_7.JPG](http://odin.physastro.mnsu.edu/~eskridge/astr101/kauf5_7.JPG).

Como consequência, os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligação nas espécies que se pretende estudar. A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para identificar grupos funcionais numa molécula, como também é importante na determinação quantitativa de compostos, contendo grupos adsorventes.

Foram registados espectros de absorção no espectrofotómetro de UV-Vis-Nir, Cary Series 5000, utilizando células de quartzo de 1cm de percurso ótico e filmes de placa de vidro com dióxido de titânio adsorvido, adquirindo deste modo o espectro de absorção dos compostos em estudo.



### **3. Estudos**

#### **3.1 Estudo da Adsorção**

Foram preparadas para todos os corantes soluções de DMF de  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ . As soluções são colocadas em caixas de Petri, com o tempo controlado mergulha-se o filme de  $\text{TiO}_2$  na solução. Retira-se, passa-se por etanol e tira-se um espectro para confirmação de que o corante está a adsorver ao filme. Após a realização do espectro, o filme é novamente mergulhado na solução e repete-se o procedimento anterior até o filme se encontrar saturado de moléculas, para todos os corantes estudados.

#### **3.2 Estudo da Desadsorção**

Após a adsorção total dos corantes à superfície do semicondutor, junta-se 1 a 2 gotas de uma solução de  $\text{NaOH}$  0,1M. De seguida, mergulha-se o filme em 3ml de DMF e as moléculas do sensibilizador desadsorvem do filme, ficando na solução. Pela adsorvância obtida pelo espectro de UV-Vis da solução, e conhecendo o valor do coeficiente molar da molécula, obtém-se, através da Lei de Beer ( $A = \epsilon lc$ ), a concentração dos corantes e posteriormente o número de moles de moléculas que se encontravam adsorvidas ao filme para todos os corantes estudados.

#### **3.3 Estudo da Fotodegradação**

Este estudo consistiu na verificação do comportamento dos corantes à exposição solar. Foi utilizado o simulador solar *Newport* com uma lâmpada de referência 67005 de potência entre os 50 e os 500w. Nas experiências realizadas foi utilizada uma potência de 113w. Os filmes mantiveram-se a adsorver no corante; em seguida, com o tempo controlado, foram expostos ao simulador. Ao longo do tempo controlado, foram efetuados espectros para se registar o comportamento de cada corante em meios diferentes (seco; acetoneitrilo e azoto; e só acetoneitrilo).

### **3.4 Estudo das Células Solares**

O processo de preparação de uma célula é demorado, apesar de fácil realização.

As células após estarem construídas, segundo o procedimento anteriormente descrito, são submetidas ao simulador solar, com aproximadamente 80W de potência. Usando o potenciômetro da Eco Chemie, Autolab PGSTAT10, obtemos a eficácia através das curvas corrente – tensão (I-V).

**Capítulo V**

*Referências Bibliográficas*

---



## **Referências bibliográficas**

1. Clarke, E. A. e Anliker,R.; Organic Dyes and Pigments; *O. Hutzinger (Ed.) in Handbook of Environmental chemistry*, Vol. 3A, Springer Berlin.
2. Weber, E. J. e Stickney, V. C.; *Water Res.* 1993, 27, 63.
3. Anliker, R.; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 1, 211, Chem. Abstr. 1978, 88, 84102n.
4. *The New Grolier Multimedia Encyclopedia*; Novato: Grolier Electronic Publishing, Inc. C 1993.
5. Abrahant, E. N.; *Dyes and Their Intermediates*; Edward Arnold Ltd.; London, 1977.
6. CHERN, H.W.;WU, C.H.; CHANG, H.W. *Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor. Journal of Hazardous Materials*, v.B137, 2006 p.336-343.
7. Motschi, H.; *Chemical Safety*; M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ., 1994, 329.
8. Estlander, T.; *Contact Dermatitis*, 1998, 18, 290.
9. Thompson, D. V., *The materials and techniques of medieval painting*; Dover Publications, New York, 1956.
10. Vandevivere, P.V.; Bianch,R; Verstrade,W.; *J.Chem.Technol.Biotechnol*, 1998 72,289.
11. Kumar, J. K.; Sinha, A. K., ‘Resurgence of natural colourants, a holistic view’,*Natural Product Letters* 18(1), 2004, 59-84.
12. Mills, J. S.; White, R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth and Co, London, 1987.
13. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M.V. B., *Corantes têxteis, Química Nova*, 23 (1), 2000, 71-78.
14. Ferreira, E. S, B.; Hulme,A. N.; McNab, H.; Guye,A., ‘The natural constituents of historical textile dyes’, *Chemical Society Reviews* 33(6), 2004, 329-336.
15. Delamare, F.; Guineau, B., *Colour, making and using dyes and pigments*, Thames and Hudson Ltd, London, 2000.
16. Galindo, C.; Kalt, A.; *Dyes Pigm.* 1999, 42, 199.
17. Kung,A.;Peralta-Zamora,P.; *Quím.Nova*; vol.25;No.1;2002;78,82.

18. Armando J. Latourrette O. Pombeiro, *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*, 4ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2003.
19. Sebastião J. Formosinho, Luís G. Arnaut, *Cinética Química*, Imprensa da UC, Coimbra, 2003.
20. VASCONCELLOS, Celso S. Vasconcellos. Planejamento - *Avaliação da aprendizagem: Práxis de mudança* – Por uma práxis transformadora, São Paulo: Libertad, 2003.
21. M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals*, Desalination 276, 2011, 13-27.
22. B. Yue, Y. Zhou, J. Xu, Z. Wu, X. Zhang, Y. Zou, S. Jin, *Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates*, *Environmental Science & Technology* 36, 2002, 1325–1329.
23. J. Saien, A.R. Soleymani, *Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO<sub>2</sub> process and employing a new method in kinetic study*, *Journal of Hazardous Materials* 144, 2007, 506–512.
24. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations*, A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 2004, 1–14.
25. Vichi, F.M.; Mansor, M.T.C.; *Quim. Nova* 2009, 32, 757.
26. Grätzel, M.; *Photoelectronics cells*. *Nature* 2001, 414, 338.
27. Service, R.F. *Is it Time to shot for the Sun?* *Science* 2005, 309, 548.
28. Komp, R. J. *Practical photovoltaics: electricity from solar cells*, 3ª. ed., aatec publications Ann Arbor, 2001.
29. Smestad, G. P. *Optoelectronics of solar cells*, 1ª. ed., SPIE: Bellingham, 2002.
30. Tatsuo Saga. *Advances in crystalline silicon solar cells technology for industrial mass production*. *NPG Asia Materials*, 2 (3): 96-10, July 2010.
31. Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A.; Ferrazza, F. *Novel 19.8% efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cell*. *Review Applied Physics Letters*, Sydney-Austrália, v. 73, n. 14, p. 1991-1993, 1998.
32. Mahesh Dhonde and Rajesh Jaiswal. *TiO<sub>2</sub> Microstructure, Fabrication of thin film solar cells and introduction to dye sensitized solar cells*. *Indian Journal of Research*, 90-92, Mach 2013.

33. Matsubara, H.; Tanabe, T.; Moto, A.; Mine, Y.; Takagishi, S. *Over 27% efficiency GaAs/InGaAs mechanically stacked solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 50, p.177-184, 1998.
34. Green, M. A. *Physica* e 2002, p.14, 65.
35. *Emergy Efficiency & Renewable Emergy*, U. S. Department of Energy; 2010.
36. *Solar Technologies market report*: p.24-58; November 2011.
37. *Sunshot Vision Study*: p.25-29; February 2012.
38. a) Coakley, K.M.; Liu, Y.X.; Goh, C.; McGehee, M. D. *MRS Bull* 2005, 30, 37;  
b) Milliron, D. J.; Gur, I.; Alivisatos, A. P. *MRS Bull.* 2005,30,41.
39. a) Dennler, G.; Sariciftci, N. S. *Proc. IEEE* 2005, 93, 1429; b) Coakley, K.M.; McGehee, M. D. *Chem. Mat.* 2004, 16, 4533; c) Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Saricifti, N. S. *MRS Bull*, 2005, 30,33.
40. a) Forrest, S. R. *MRS Bull.* 2005, 30, 28 ; b) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrrest, S. R. *J. Appl. Phys.* 2003, 93,3693.
41. a) Grätzel, M. *Nature* 2001, 44, 338; b) Grätzel, M. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2000, 8, 171; c) Garcia, C. G.; Iha, N. Y. M. *Int. J.Photoenergy*2001, 3, 137; d) SchmidtMende,L.; Bach, U.; Humphry-Baker, R.; Horiuchi, T.; Miura, H.; Ito, S.; Uchida, S.; Gratzel, M. *Adv. Mater.*2005, 17, 813; e) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.
42. John Wiley & Sons,CJ Chen. *Physics of solar energy*, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada, 2011.
43. Barrio R., Gandia J.; Cárabe J.; González N.; Torres I.; *Solar Energy Materials and solar cells*, 2010, 94, 2, 282-286.
44. Landsberg P. T.; Markvart.; *Practical Handbook of Photovoltaics*, 123-124, 2003.
45. Karamarkovi J., *Microelectronics Jornal*, 29, 7, 473-474, 1998.
46. Chiba, Y. ; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. Y.; *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 2006, 45, L638.
47. Simon M.; Aswani Y.; Peng G.; Robin Humphry-Baker; Basile F. E. Curchod; Negar A.; Tavernelli I.; Rothlisberger U.; Md Khaja Nazeeruddin, and Michael Gratzel. *Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphrin sensitizers.* *Nature chemistry*, 6(3):242-7; March 2014.

48. O'Reagn, B.; Grätzel, M. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. *Nature*, 353, 737, 1991.
49. Jena, A.; Mohanty, S. P.; Kumar, P.; Naduvath, J.; Gondane, V.; Lekha P.; Das, J.; Narula, H. K.; Mallick, S. ; Bhargava, P. *Dye sensitized solar cells: A review Transactions of the indian Ceramic Society*, 71, 1, 2012.
50. Michael Grätzel. *Dye-sensitized solar cells*. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2): 145-153, October 2003.
51. Grätzel M., Durrant J., *Dye sensitized solar cells*, cap.8.
52. A Hagfeldt and M Grätzel. *Molecular photovoltaics*. *Accounts of chemical Research*, 269-277, 2000.
53. Gary Hodes. *Electrochemistry of Nanomaterials*. *Wley-Vch GmbH*, Israel, first edit edition, 2001.
54. Azimah Omar and Huda Abdullah. *Electron Transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, March, 2003, 31: 149-157.
55. Shane Ardo and Gerald J. M.; *Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO<sub>2</sub> semiconductor surfaces*. *Chemical society reviews*, January, 2009, 38(1): 115-64.
56. Lee K.; Suryanarayanan V.; Huang J.; Thomas K.; Lin J.; Elsevier, 2009.
57. Luque A.; Hegedus S.; *Handbook of photovoltaic science*. England, 2<sup>nd</sup> edition, 2011.
58. Kay A.; Grätzel M.; *Sol energy Mat Sol. Cells*, 1494, 1996.
59. Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Jacques E Moser, Mohammad K. N., Takashi Sekiguchi and Grätzel M.; *A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitized and polymer gel electrolyte*. *Nature materials*, June 2003, 2(6):402-7.
60. Longo C. and Paoli M.; *Dye-sensitized solar cells: A successful combination of materials*, 2003, 14(6): 889-901.
61. Deb S.K.; Ferrere S.; Frank A.J.; Geeg B.A.; Huang S.Y.; *Rev. Materials Science*, 1998, 590, 25056, 1-5.
62. Kalyanasundaram K.; Grätzel M.; Ver. *Coordination Chemistry reviews*, 1998, 77, 1-3, 347-414.
63. Kubo W.; Murakoshi K.; Kitamura T.; Wada Y.; *Chem.lett*, 1998, 12, 1241.



64. Nazeruddin M.; Rodicio A.; Humphry-Baker R.; Grätzel; *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 115, 6382.
65. Asbury J et al., *J. Phys. Chem.*, 2001, 105, 4545-4557.
66. P.Falaras, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998, 53-163.
67. Shane Ardo and Gerald J. M.; *Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO<sub>2</sub> semiconductor surfaces. Chemical society reviews*, January, 2009, 38(1): 115-64.
68. Canestraro, C.D.; Rodrigues, P.C.; Marchiori, C. F.N.; Schneider, C .B.; Akcelrud, L.; Koehler, M.; Roman, L. S., *The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of 117 solar cells based on donor – acceptor – donor copolymers. Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95, 2287–2294.
69. Bundgaard, E.; Krebs, F. C., *Review Low band gap polymers for organic photovoltaics. Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91 954–985.
70. Miles, R.W.; Hynes, K.M.; Forbes, I. *Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2005, 51, 1- 42.
71. Sun, S.-S and Sariciftci, N. S., *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials and Devices, CRC Press, New York*, 2005.
72. Korean J. Chem. Eng.; *Light management in dye-sensitized solar cell, Review Paper*, 2010, 27(2), 375-384.
73. Grätzel M., *Coord. Chem. Rev.*, 77.352,1998.
74. Anderson N. A.; Lin, T.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 56, 491, 2005.
75. Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1283, 2004.
76. Bae E.; Choi W.; Park J.; Shin H. S.; Kim S. B.; Lee J., *J.Phys. Chem.B.*, 108, 14093,2004.
77. C.-R. Lee, H.-S. Kim, I.-H. Jang, J.-H. Im, N-G Park, *Pseudo First-Order Adsorption Kinetics of N719 Dye on TiO Surface, ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 2011,1953–1957.



*Anexos*

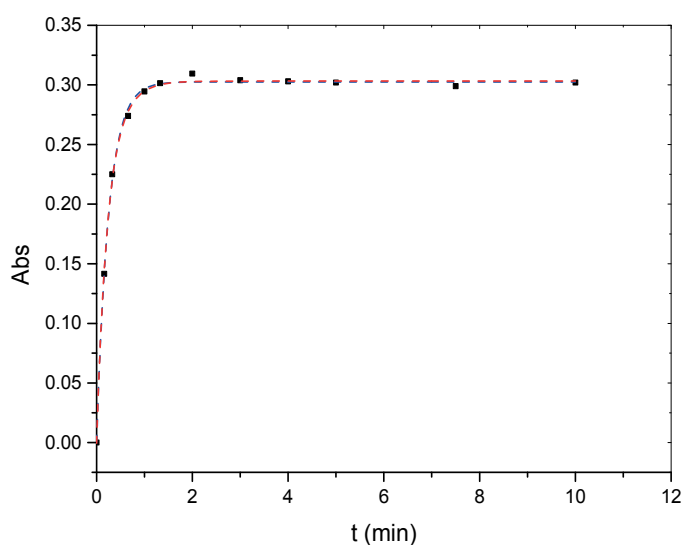
---



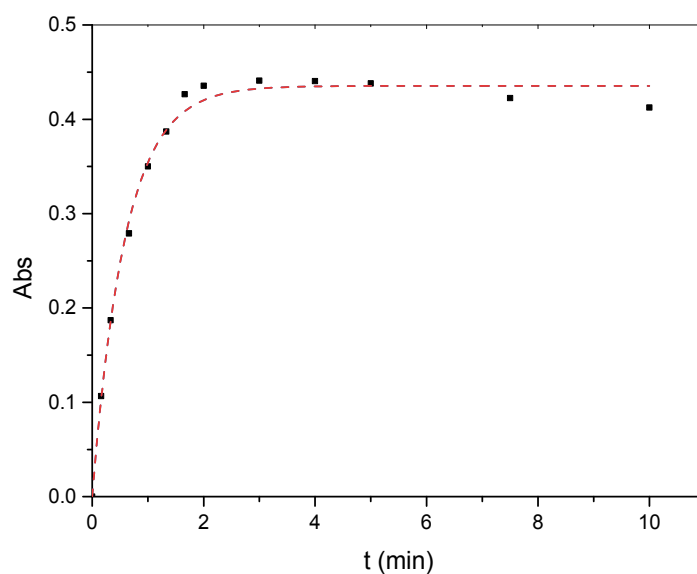
# 1. Resultados referentes ao estudo de Absorção dos Corantes

## 1.1 Cinética de adsorção:

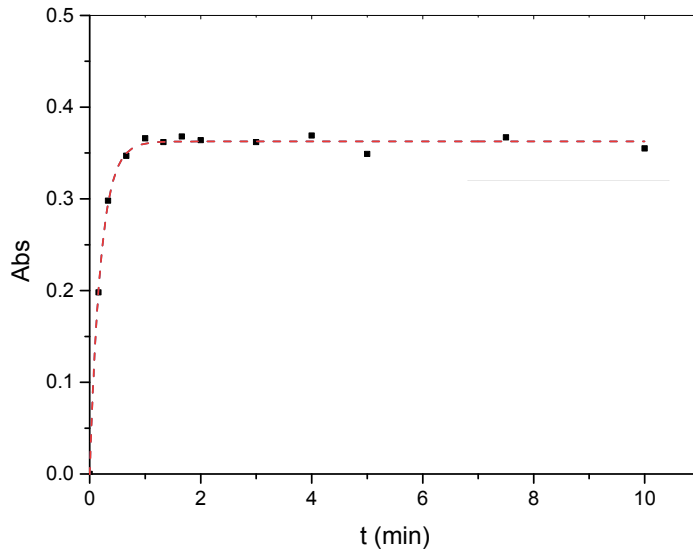
- Gráfico de absorvância em função tempo da adsorção do corante *Amaranth* em  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).



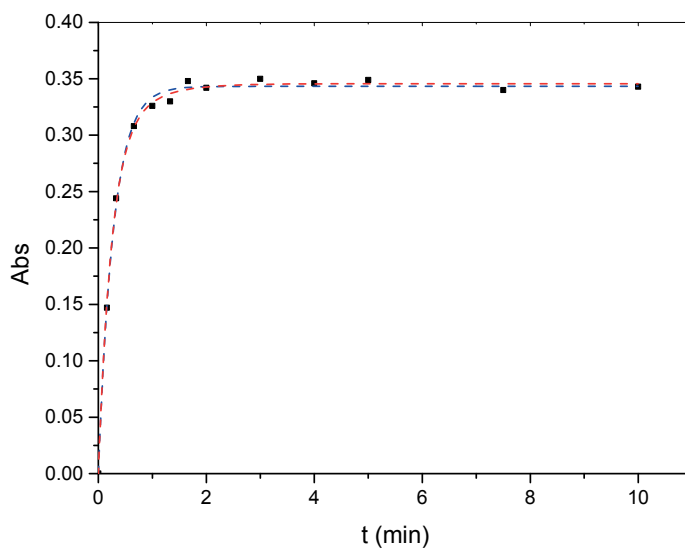
- Gráfico de absorvância em função tempo da adsorção do corante *Brilliant Black BN* em  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).



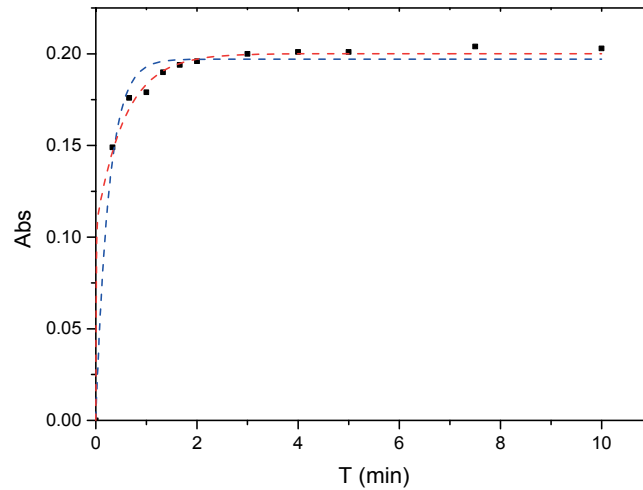
- Gráfico de absorvância em função tempo da adsorção do corante *Tartrazine* em  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (---) e segunda ordem (- - -).



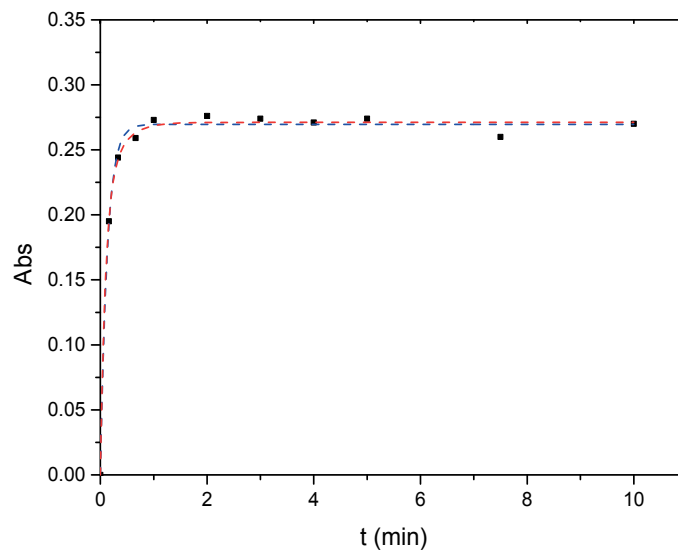
- Gráfico de absorvância em função tempo da adsorção do corante *New Coccine* em  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (---) e segunda ordem (- - -).



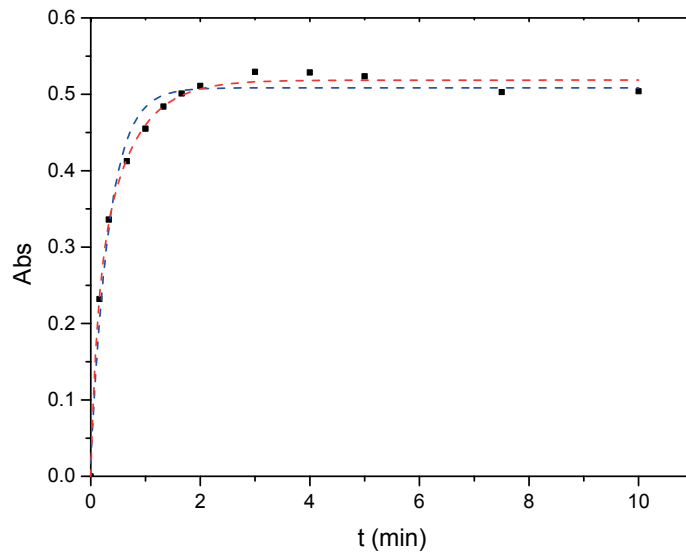
- Gráfico de absorvância em função tempo da adsorção do corante *Sunset Yellow FCF* em  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).



- Gráfico de absorvância em função tempo da adsorção do corante *Allura Red AC* em  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).



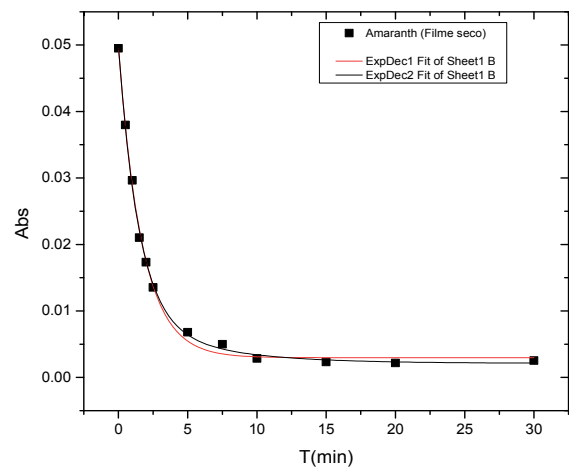
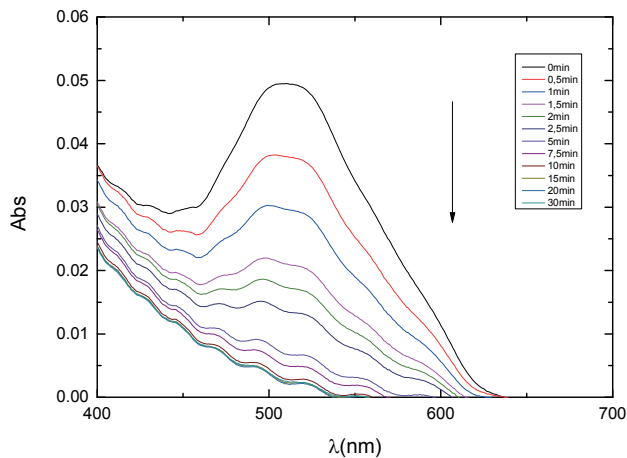
- Gráfico de absorvância em função tempo da adsorção do corante *Brilliant Blue G* em  $\text{TiO}_2$  sobre ajuste da exponencial de primeira ordem (- - -) e segunda ordem (- - -).



## 2. Resultados referentes ao estudo da Fotodegradação dos Corantes

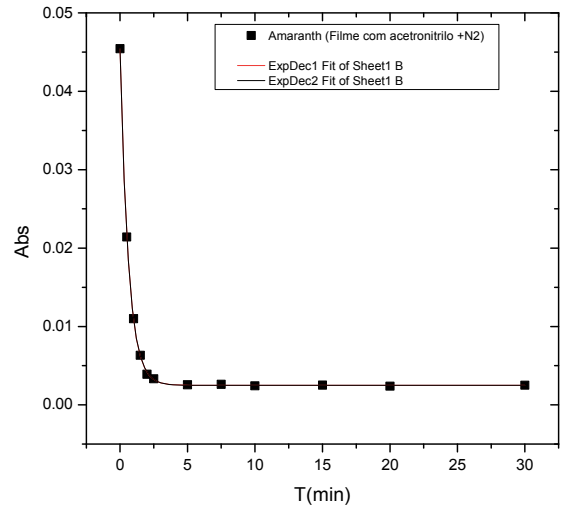
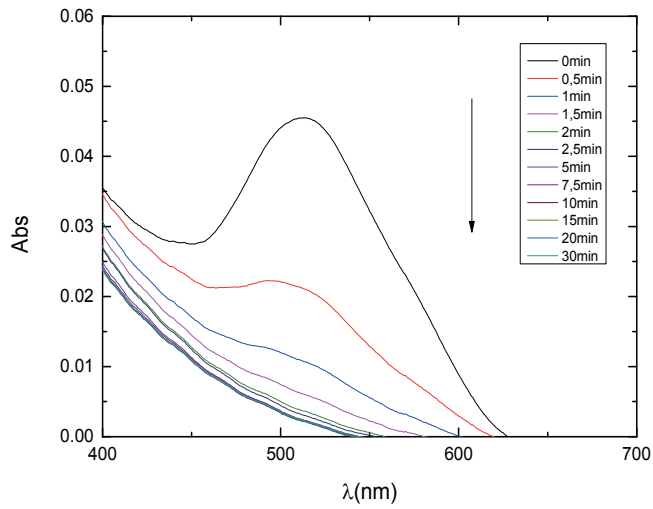
- Corante *Amaranth*

✓ Em seco

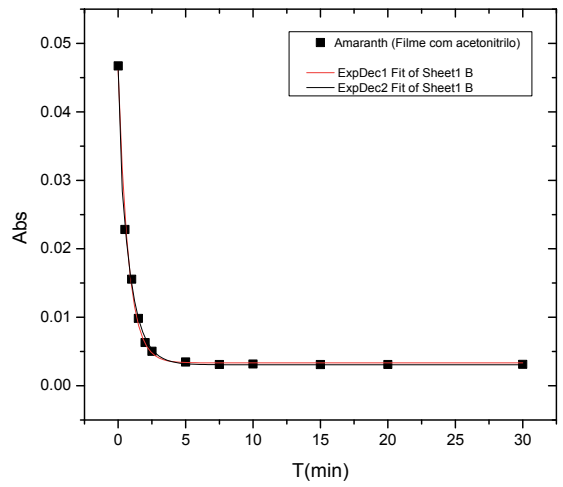
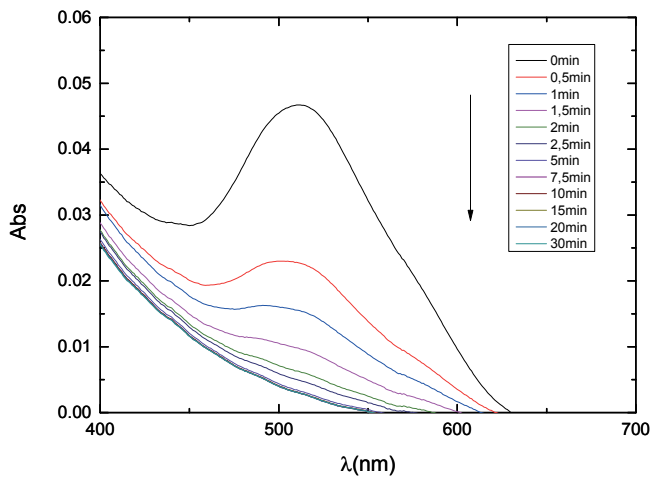




✓ Em acetonitrilo com azoto

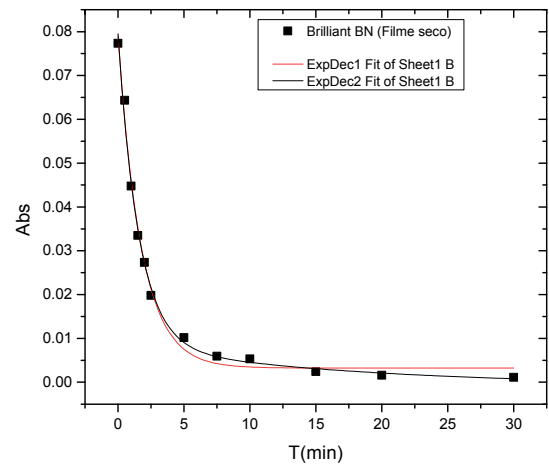
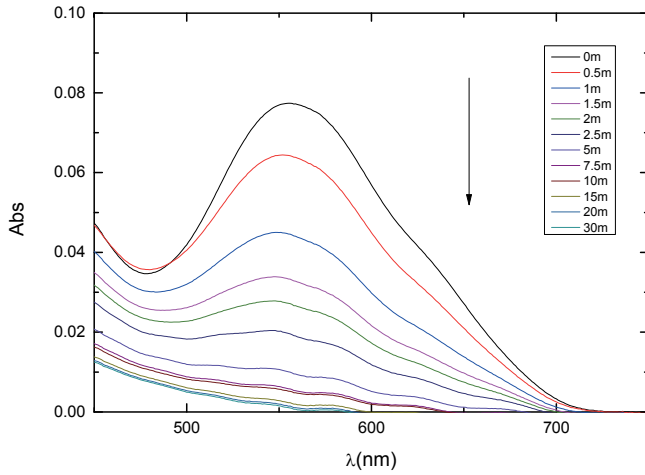


✓ Em acetonitrilo

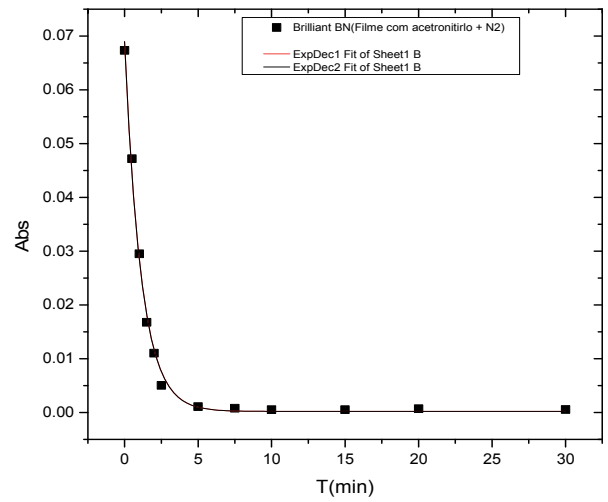
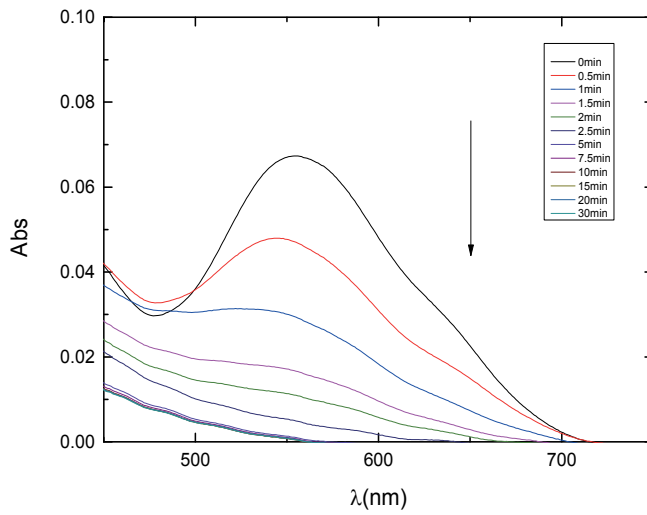


• **Corante *BrilliantBlue BN***

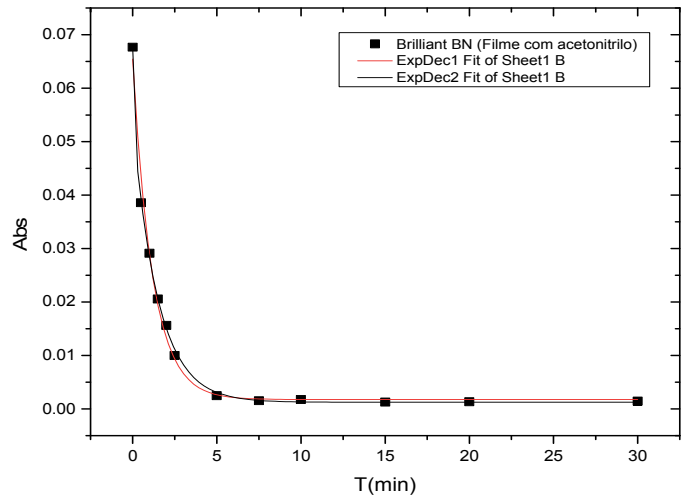
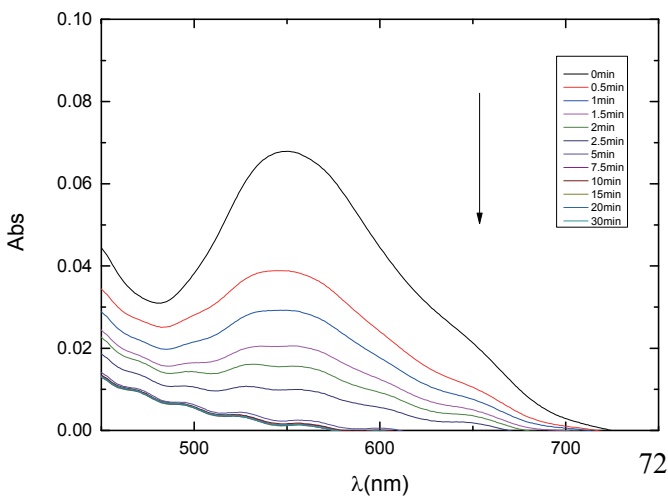
✓ Em seco



✓ Em acetonitrilo com azoto

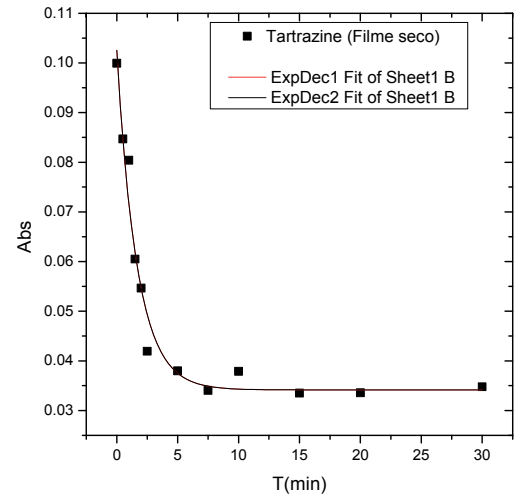
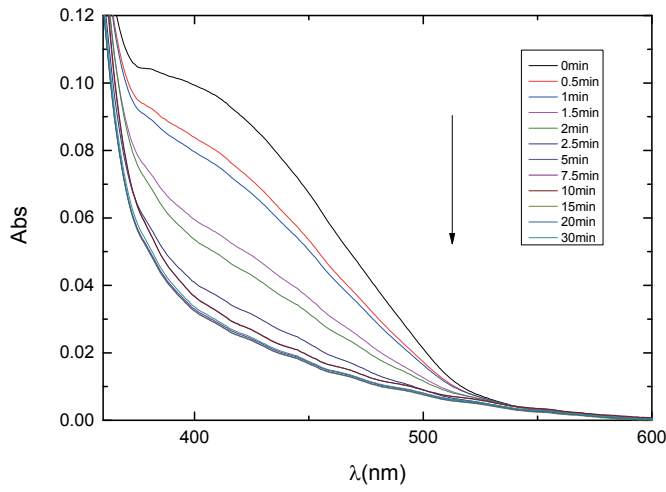


✓ Em acetonitrilo

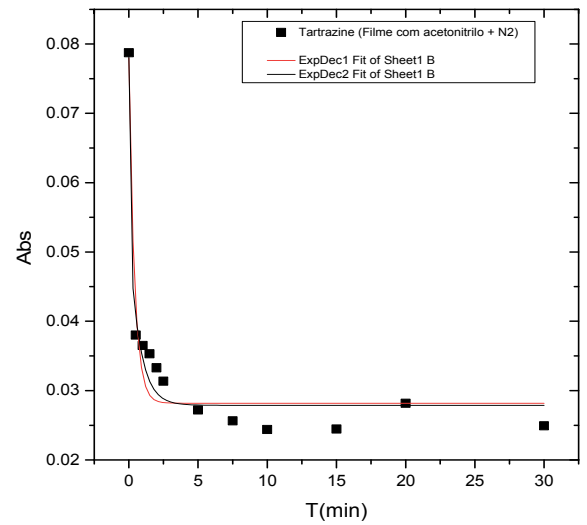
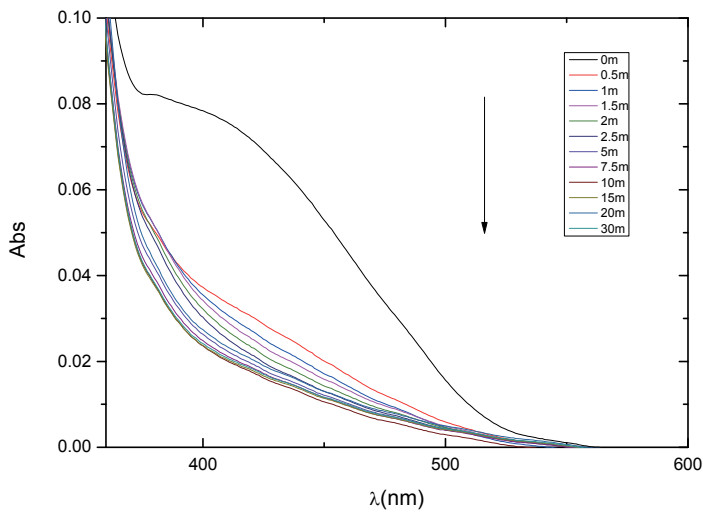


• **Corante Tartrazine**

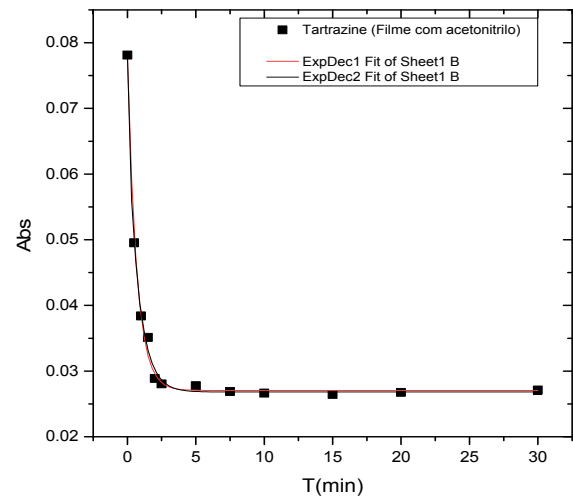
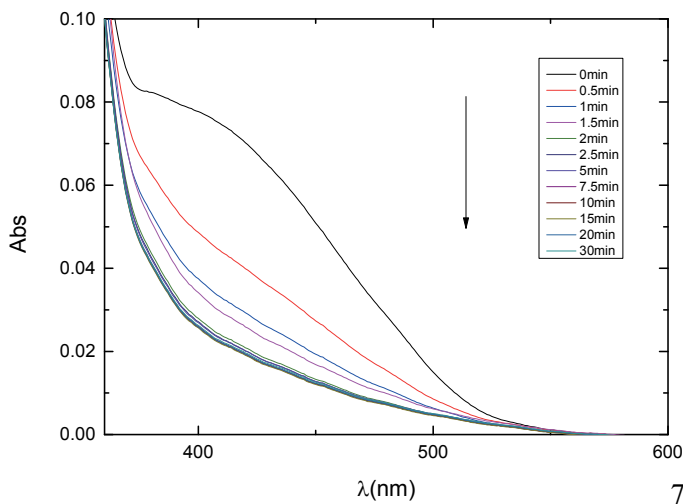
✓ Em seco



✓ Em acetonitrilo com azoto

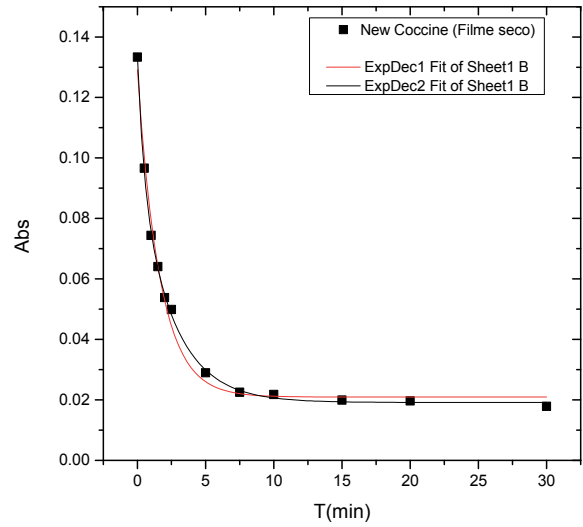
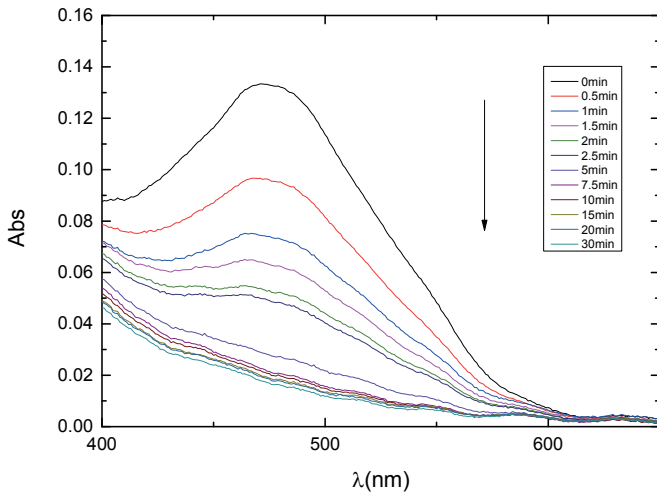


✓ Em acetonitrilo

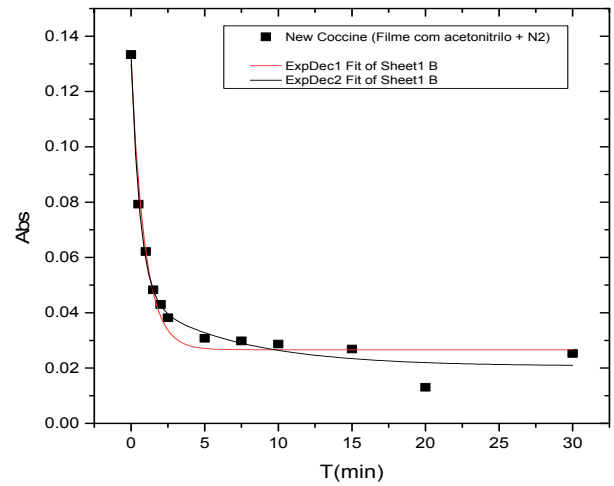
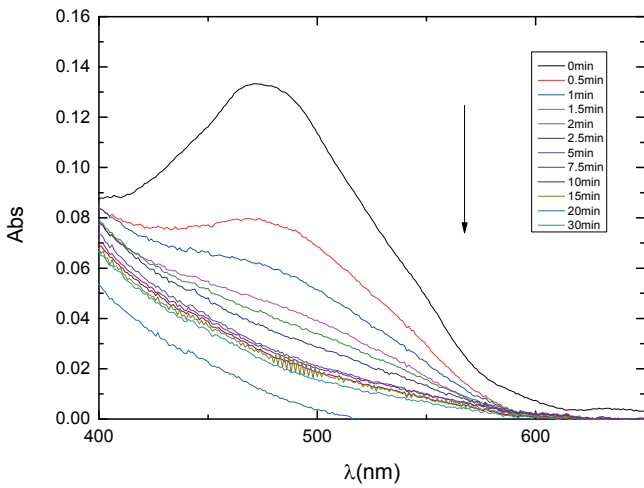


• **Corante *New Coccine***

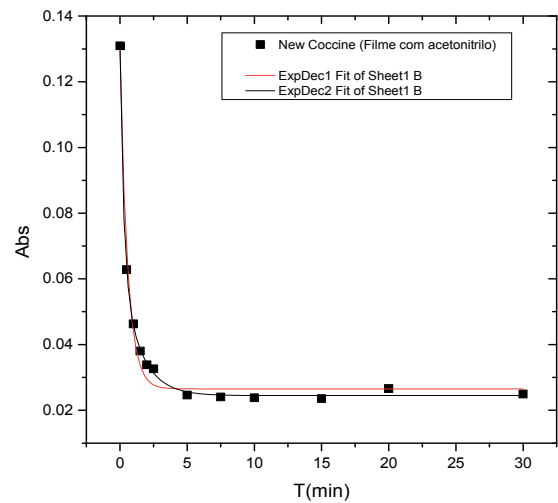
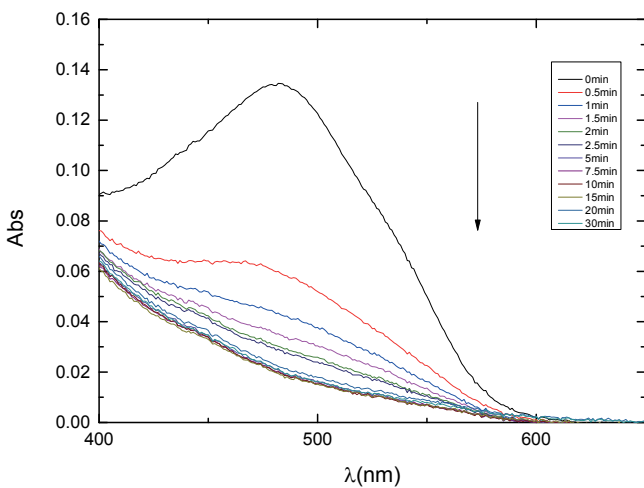
✓ Em seco



✓ Em acetonitrilo com azoto

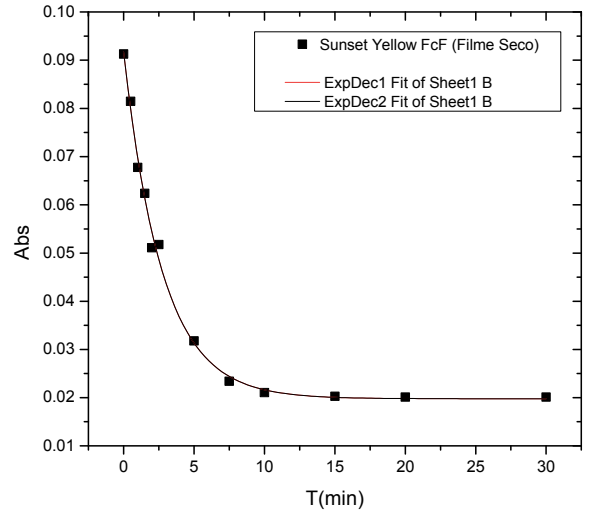
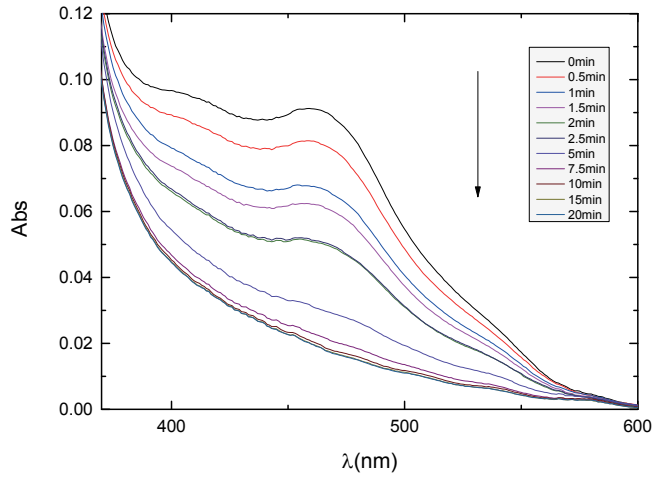


✓ Em acetonitrilo

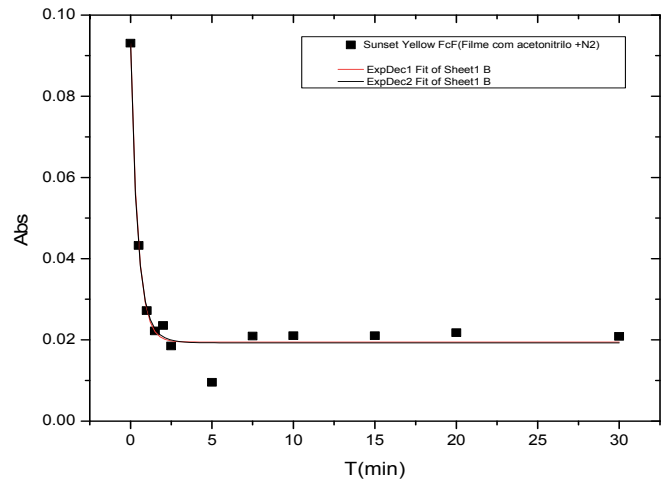
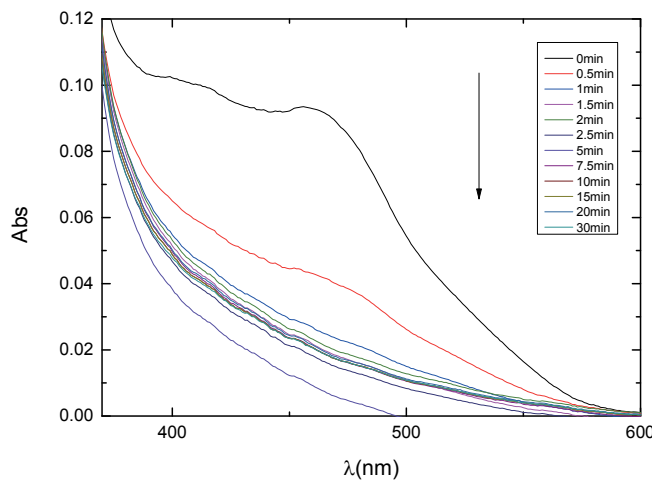


• **Corante Sunsent Yellow FcF**

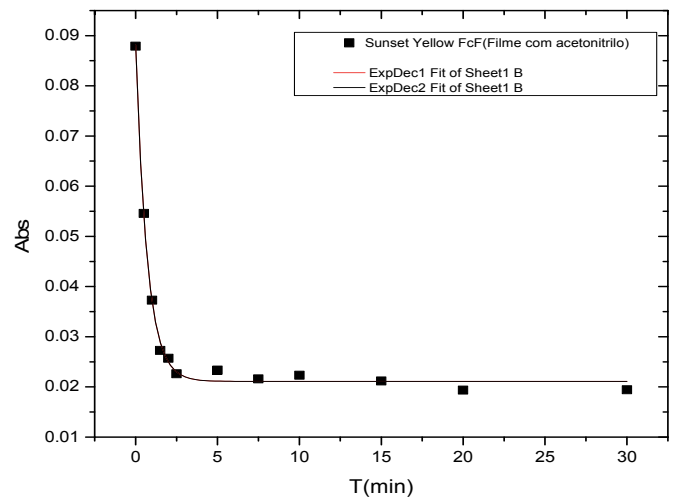
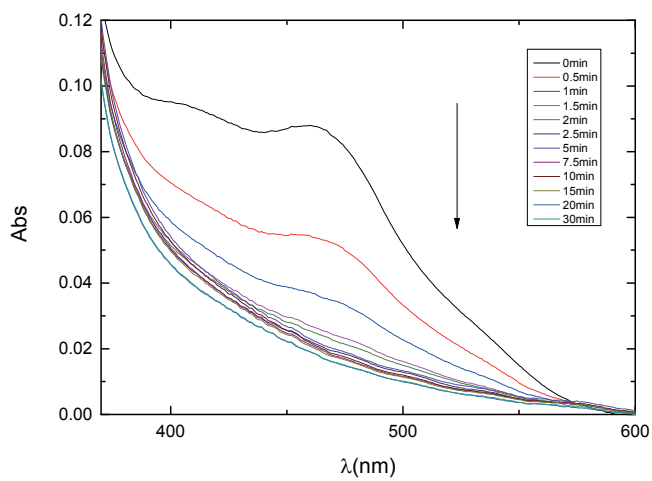
✓ Em seco



✓ Em acetoneitrilo com azoto

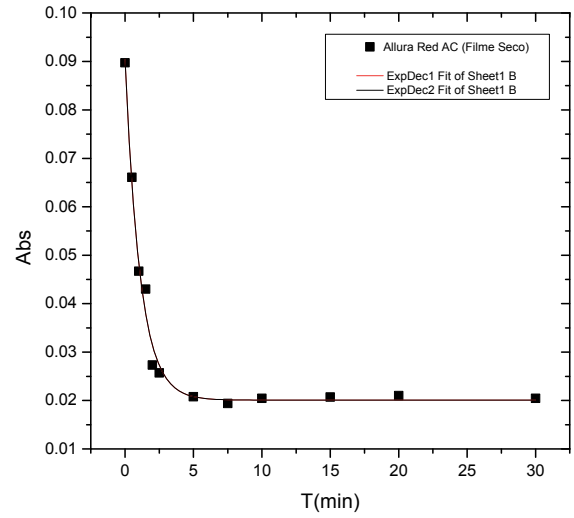
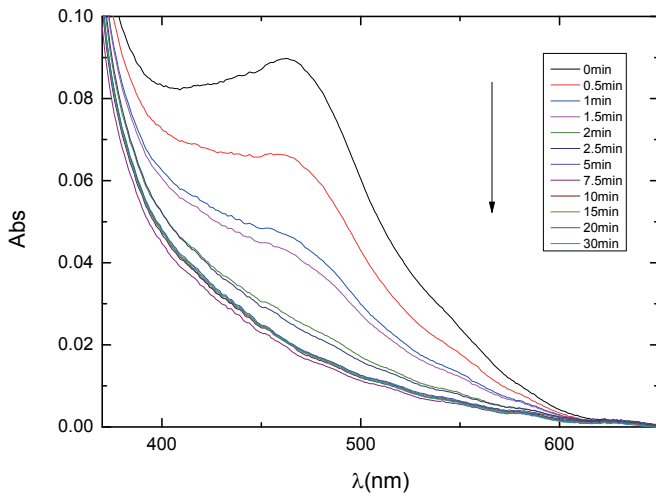


✓ Em acetoneitrilo

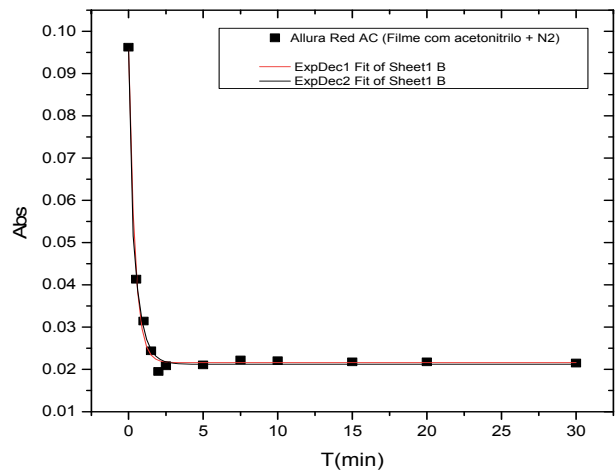
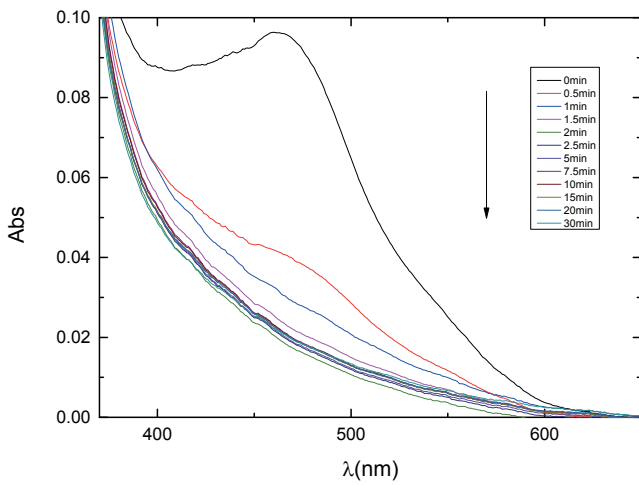


• **Corante *AlluraRedAc***

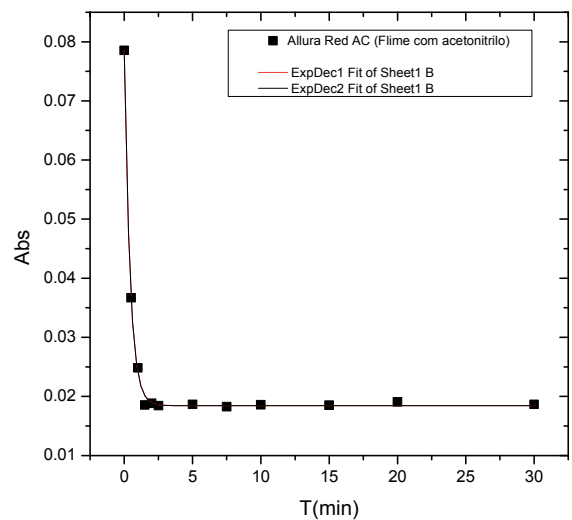
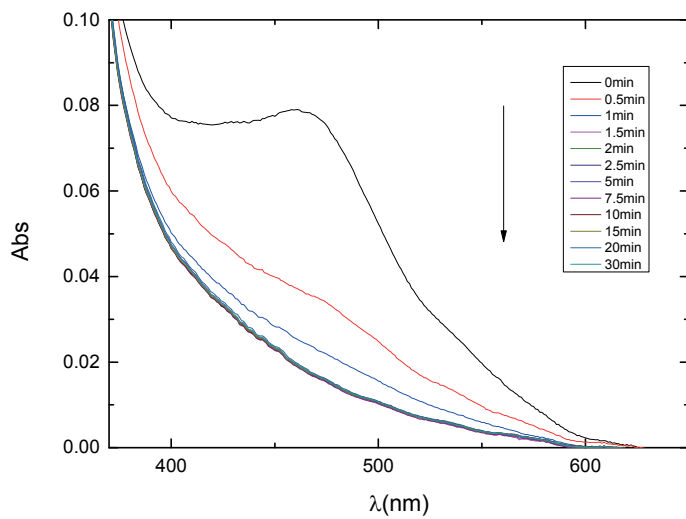
✓ Em seco



✓ Em acetonitrilo com azoto

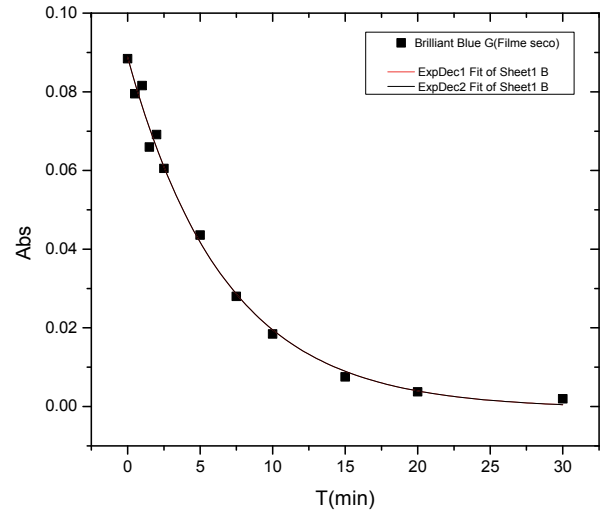
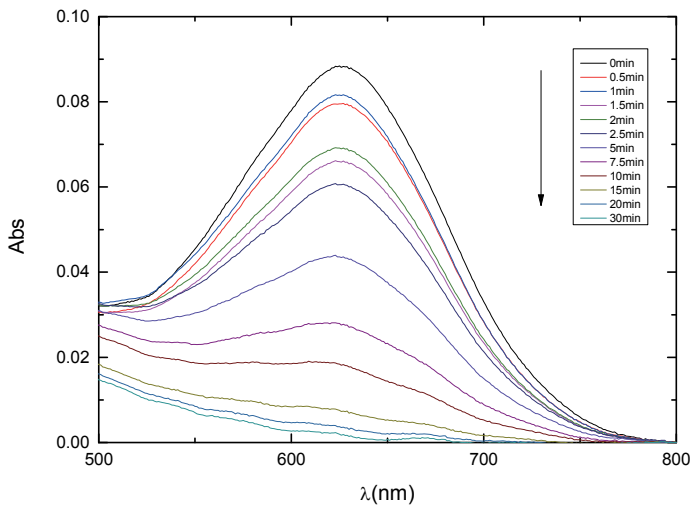


✓ Em acetonitrilo

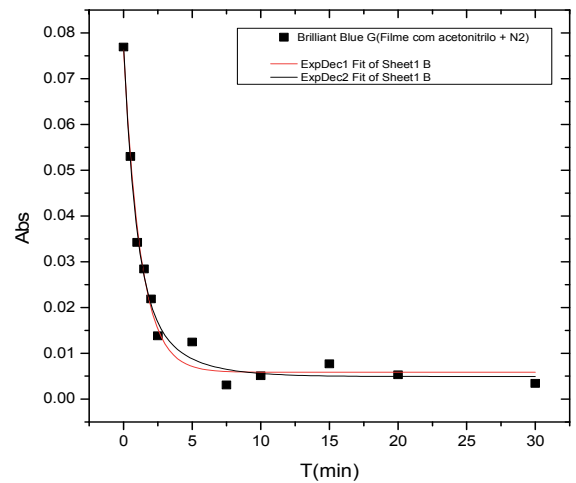
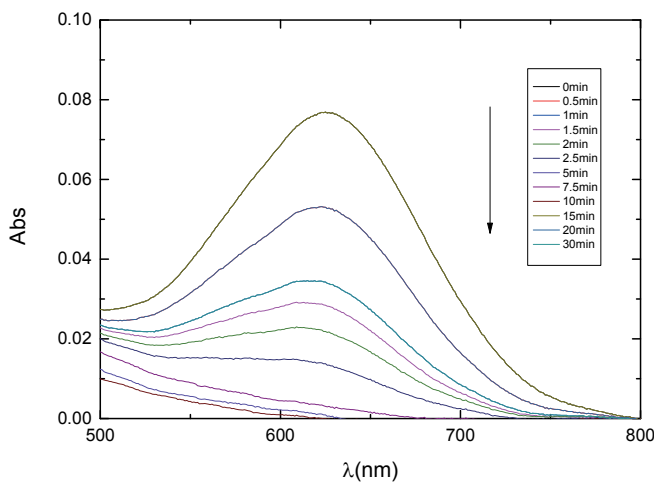


• **Corante BrilliantBlue G**

✓ **Em seco**



✓ **Em acetonitrilo com azoto**



✓ **Em acetonitrilo**

