



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Amisse Ernestinho Dousane Milange

AVALIAÇÃO DE CORANTES PARA CÉLULAS  
SOLARES

Dissertação no âmbito do mestrado em Química, no ramo de  
Controlo da Qualidade e Ambiente, orientada pelo Professor  
Doutor Carlos Alberto Lourenço de Serpa Soares e apresentada ao  
departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia  
da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2022

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Amissse Ernestinho Dousane Milange

AVALIAÇÃO DE CORANTES PARA CÉLULAS  
SOLARES

Dissertação no âmbito do mestrado em Química, no ramo de Controlo da Qualidade e Ambiente, orientada pelo Professor Doutor Carlos Alberto Lourenço de Serpa Soares e apresentada ao departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para a obtenção do Grau de Mestre

Fevereiro de 2022

## **Agradecimentos**

Talvez não existam palavras suficientes e significativas que me permitam agradecer a todos com justiça e com o devido merecimento. Mas é tudo que posso fazer, usar palavras singelas para agradecer o apoio prestado ao longo dos últimos anos e que termina na concretização deste trabalho, que constitui mais uma das muitas etapas importantes do meu percurso académico e também pessoal.

Agradeço a Deus Jeová pela dádiva imerecida da vida e as bênçãos que tenho recebido, pois apesar de imperfeito tenho tido o suficiente para viver.

Agradeço ao Prof. Doutor Carlos Serpa por toda a ajuda técnica, emocional e disponibilidade demonstradas no decorrer deste trabalho.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, na pessoa de Marco Edilson pela síntese, purificação e fornecimento de algumas moléculas inéditas usadas no trabalho, também à DDW, *The Color House* pelo fornecimento dos corantes para o mesmo efeito.

À Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Moreno, pelas inúmeras explicações do funcionamento do curso e da vida em Coimbra,

À Fundação Calouste Gulbenkian, pelo suporte financeiro na etapa final do curso.

A todos os meus colegas e amigos que, de alguma forma, prestaram o seu apoio. Em especial, Otávio Chaves e Tiago Pinto pela ajuda, estímulo e amizade.

À minha família e irmãos da “Coimbra Leste” pelos apoios incondicionais, incentivo e confiança que sempre depositaram em mim.

A todos...o meu muito obrigado! Com todo o carinho e de coração agradeço, e para sempre minha gratidão será vossa.

## **Resumo**

Desde que em 1991 Michael Grätzel e a sua equipa introduziram um elétrodo constituído por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fotosensibilizado com um corante, as células solares sensibilizadas por corante DSSC aparecem como um dos métodos promissores para a futura produção de energia a partir de fontes renováveis. Embora o estudo intensivo das DSSC tenha permitido aumentar significativamente a sua eficiência ainda subsistem aspetos a ser melhorados, designadamente na seleção de corantes ambientalmente mais benignos e disponíveis. O trabalho teve como objetivo principal de identificar e avaliar potenciais compostos sintéticos, naturais e semissintéticos a serem estudados posteriormente em DSSC. Para isso, foram analisados os seguintes compostos: ftalocianina CuPcTs e porfirina TPFFS<sub>4</sub> enquadrados como compostos sintéticos; corantes alimentares de origem natural da família das bixinas, antocianinas, betalainas e clorofilas (NB 1289, NB 5006, NB 3027, NB 2212) e aqui referidos como naturais; e as bixinas Bix ABix e EBix, os dois últimos derivados dímeros da bixina, referidos como compostos semissintéticos. Analisou-se o comportamento cinético em relação a adsorção no filme de TiO<sub>2</sub>, quantificou-se o corante adsorvido no filme e verificou-se a estabilidade dos corantes na presença de luz e por voltametria cíclica analisou-se o comportamento das orbitais de fronteira HOMO e LUMO, onde os dados foram comparados com os dados de adquiridos pelos cálculos computacionais, através do programa Spartan<sup>14</sup>. Estes corantes apresentaram parâmetros químico-físicos viáveis para futuro estudo de desempenho fotovoltaico. No entanto CuPcTs teve a tendência de formar agregados, mas apresentou uma maior fotoestabilidade do que TPFFS<sub>4</sub>, com isto, prevê-se que a ftalocianina poderá continuar a gerar energia elétrica mesmo após grandes períodos de incidência solar. O corante natural Bix e seu derivado semissintético ABix são menos fotoestáveis do que os macrociclos tetrapirrólicos avaliados, portanto a cinética rápida de fotodegradação do Bix e ABix poderá ser um limitante para sua aplicação em DSSCs. Vale ressaltar que no caso da ABix, a inserção do heterociclo para o acoplamento das duas unidades de Bix não deslocou a região de absorção para o vermelho, sendo um vestígio de que os porfirinóides poderão ter maior conversão de energia elétrica do que os dois compostos da classe dos carotenóides avaliados nesse trabalho. O NB 3027, foi o mais fotoestável entre os corantes naturais analisados neste trabalho

**Palavra-chave:** DSSC, corante, fotoestabilidade natural, sintético semissintético

## **Abstract**

Since in 1991 Michael Grätzel and his team introduced an electrode consisting of a mesoporous film of TiO<sub>2</sub> nanoparticles photosensitized with a dye, dye-sensitized solar cells (DSSC) appear as one of the promising methods for the future production of energy from sources renewable. Although the intensive study of DSSCs has significantly increased their efficiency, there are still aspects to be improved, namely in the selection of more environmentally benign and available dyes. The main objective of this work was to identify and evaluate potential synthetic, natural and semi-synthetic compounds to be studied later in DSSC. For this, the following compounds were analysed: phthalocyanine CuPcTs and porphyrin TPFFS4 classified as synthetic compounds; food colorants of natural origin from the family of bixins, anthocyanins, betalains and chlorophylls (NB 1289, NB 5006, NB 3027, NB 2212) and referred herein as natural; and the bixins Bix ABix and EBix, the latter two dimer derivatives of bixin, referred to as semi-synthetic compounds. The kinetic behaviour in relation to adsorption on the TiO<sub>2</sub> film was analysed, the dye adsorbed on the film was quantified and the stability of the dyes in the presence of light was verified. By cyclic voltammetry, the behaviour of the boundary orbitals HOMO and LUMO was analysed, and the data were compared with the data acquired by computational calculations, through the Spartan'14 program. These dyes presented viable chemical-physical parameters for future study of photovoltaic performance. However, CuPcTs tended to form aggregates, but showed greater photostability than TPFFS4, with this, it is predicted that phthalocyanine will continue to generate electricity even after long periods of sunlight. The natural dye Bix and its semi-synthetic derivative ABix are less photostable than the tetrapyrrolic macrocycles evaluated, so the rapid kinetics of photodegradation of Bix and ABix may be a limiting factor for their application in DSSC. It is worth mentioning that in the case of ABix, the insertion of the heterocycle for the coupling of the two Bix units did not shift the absorption region to the red, which is a sign that the porphyrinoids may have greater conversion of electrical energy than the two compounds of the class of carotenoids evaluated in this work. NB 3027 was the most photostable among the natural dyes analysed in this work and it also stands out in the other classes addressed. Of the four natural dyes, NB 2212 is expected to have the lowest electron injection capacity for the TiO<sub>2</sub> conduction band.

**Keywords:** DSSC, dye, natural photostability, synthetic

## **Símbolos e abreviaturas**

|                    |   |
|--------------------|---|
| ABix               | Dímero-di-ácido da Bixina                           |
| ACN                | Acetonitrila  |
| AM                 | Massa de ar   |
| BC                 | Banda de condução                                   |
| Bix                | Bixina  |
| BV                 | Banda de valência                                   |
| CO <sub>2</sub>    | Dióxido de carbono                                  |
| CuPcTs             | Tetra-sulfônico-ftalocianina de cobre               |
| DSSC               | Células solares sensibilizadas por corante          |
| EBix               | Dímero-di-éster da Bixina                           |
| EG                 | Etileno glicol                                      |
| FF                 | Fator de preenchimento                              |
| HIT                | Tecnologia de camada intrínseca de heterojunção     |
| HOMO               | Orbital molecular ocupada de menor energia          |
| $J_{sc}$           | Densidade de curto-circuito                         |
| LUMO               | Orbital molecular desocupada de menor energia       |
| NB 1299            | Anatto  |
| NB 2212            | <i>Black carrot</i>                                 |
| NB 3027            | <i>Red beet</i>                                     |
| NB 5006            | Clorofilina de cobre                                |
| PCE                | Eficiência de conversão energética                  |
| PEG                | Polietileno glicol                                  |
| PVDF-HFP           | Poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) |
| T <sub>2</sub> /T  | Dissulfeto/tiolato                                  |
| <i>t</i> -BuOH     | Ter-butanol   |
| TCO                | Óxido condutor transparente                         |
| TiO <sub>2</sub>   | Dióxido de titânio                                  |
| TPFFS <sub>4</sub> | Tetraquis difluoro sulfofenil porfirina             |
| $V_{oc}$           | Tensão de circuito aberto                           |
| THF                | Tetraidrofurano                                     |

## Índice

|  |    |
|--|----|
| 1. Introdução.....   | 12 |
| 1.1 Radiação solar.....  | 15 |
| 1.2 Efeito fotovoltaico de junção p-n.....                             | 16 |
| 2. Fundamentação teórica.....  | 18 |
| 2.1 Tecnologias fotovoltaicas .....                                    | 18 |
| 2.1.1 Silício policristalino ( <i>p</i> -Si) .....                     | 18 |
| 2.1.2 Silício cristalino ( <i>c</i> -Si).....                          | 19 |
| 2.1.3 Silício amorfo ( <i>a</i> -Si).....                              | 20 |
| 2.1.4 Telureto de cádmio (CdTe) .....                                  | 20 |
| 2.1.5 Cobre-índio-gálio e Disseleneto de cobre-índio (CIS e CIGS)..... | 20 |
| 2.1.6 Arsenieto de Gálio (GaAs) .....                                  | 21 |
| 2.1.7 Célula solar híbrida.....  | 21 |
| 2.1.8 Célula solar orgânica .....                                      | 22 |
| 2.2 DSSC .....   | 23 |
| 2.2.1 Princípio de funcionamento.....                                  | 23 |
| 2.2.2 Corante.....   | 25 |
| 2.2.2.1 Corantes naturais .....  | 27 |
| 2.2.2.2 Corantes sintéticos .....                                      | 28 |
| 2.2.2.3 Eletrólito .....   | 29 |
| 2.3 Cinética de adsorção do corante .....                              | 30 |
| 2.3.2 Lei cinética da taxa de pseudo-segunda ordem .....               | 31 |
| 2.4 Fotodegradação de corante .....                                    | 32 |
| 2.4.1 Fotodegradação catalítica de corante.....                        | 32 |
| 2.4.2 Fotodegradação por meio de oxidação fotossensibilizada .....     | 33 |
| 3. Descrição Experimental.....   | 35 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.1   | Reagentes e Instrumentos .....   | 35 |
| 3.2   | Preparo das soluções de corantes e cálculo do coeficiente de extinção molar .....  | 36 |
| 3.3   | Preparação de Filmes de TiO <sub>2</sub> .....                                     | 36 |
| 3.4   | Estudo de Cinética de Adsorção .....   | 37 |
| 3.5   | Estudo da Dessorção .....  | 37 |
| 3.6   | Estudo da Fotodegradação .....   | 37 |
| 3.7   | Voltametria cíclica.....   | 38 |
| 3.8   | Cálculos computacionais .....  | 40 |
| 4.    | Resultado e discussão .....  | 41 |
| 4.1   | Ftalocianina CuPcTs e porfirina TPFFS <sub>4</sub> .....                           | 41 |
| 4.1.1 | Propriedades ópticas e perfil de adsorção.....                                     | 41 |
| 4.1.2 | Ensaio de fotoestabilidade .....   | 44 |
| 4.1.3 | Estudo eletroquímico e cálculos computacionais.....                                | 45 |
| 4.2   | Corante natural bixina (Bix) e semissintéticos ABix e EBix.....                    | 47 |
| 4.2.1 | Propriedades ópticas e perfil de adsorção.....                                     | 47 |
| 4.2.2 | Ensaio de fotoestabilidade .....   | 50 |
| 4.2.3 | Estudo eletroquímico e cálculos computacionais.....                                | 51 |
| 4.3   | Corantes naturais NB 1299, NB 5006, NB 3027 e NB 2212.....                         | 53 |
| 4.3.1 | Propriedades ópticas e perfil de adsorção.....                                     | 53 |
| 4.3.2 | Ensaio de fotoestabilidade .....   | 56 |
| 4.3.3 | Estudo eletroquímico e cálculos computacionais.....                                | 57 |
| 5.    | Conclusões.....  | 60 |
| 5.1   | Perspetivas Futuras .....  | 60 |
| 6.    | Bibliografia.....  | 62 |
| 7.    | Anexos.....  | 72 |
|       | Anexo 1: Preparação de solução de Bix, ABix e EBix 1 x10 <sup>-5</sup> M cada..... | 72 |



Anexo 2: Coeficiente de extinção molar..... 74

## Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Espectro solar medido em diferentes pontos. ....   | 15 |
| Figura 2: Representação do processo de efeito fotovoltaico. ....   | 16 |
| Figura 3: Ilustração das bandas de valência e bandas de condução de material isolador, semicondutor e condutor .....   | 17 |
| Figura 4: Diagrama das principais tecnologias das células fotovoltaicas .....  | 18 |
| Figura 5: Ilustração do princípio de funcionamento de uma DSSC. ....   | 25 |
| Figura 6: (A) Espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 25 e (B) sistema para obtenção de voltamogramas pelo potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204. ....   | 35 |
| Figura 7: Simulador solar usado para os experimentos. ....   | 38 |
| Figura 8: Aparelhos usados para controlo de potência. ....   | 38 |
| Figura 9: Espectros UV-vis normalizados para CuPcTs e TPFFS <sub>4</sub> em (A) meio aquoso e (B) filmes de TiO <sub>2</sub> . Para cada caso é mostrado como <i>inset</i> as correspondentes figuras do sistema avaliado. ....  | 42 |
| Figura 10: Cinética de adsorção das soluções aquosas de (A) CuPcTs e (B) TPFFS <sub>4</sub> em filmes nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> . Concentração da solução de CuPcTs e TPFFS <sub>4</sub> : $5 \times 10^{-5}$ M. ....   | 43 |
| Figura 11: Espectros UV-vis para filmes de TiO <sub>2</sub> na presença de uma concentração saturada de (A) CuPcTs e (B) TPFFS <sub>4</sub> antes e após diferentes tempos de irradiação de uma lâmpada de luz solar simulada sob uma potência de 0,1 W/cm <sup>2</sup> . (C) Gráfico de fotoestabilidade para CuPcTs e TPFFS <sub>4</sub> . Concentração da solução de CuPcTs e TPFFS <sub>4</sub> : $5 \times 10^{-5}$ M. .... | 44 |
| Figura 12: Espectros UV-vis normalizados em meio aquoso para (A) CuPcTs e (B) TPFFS <sub>4</sub> sem e após 60 min de irradiação solar simulada sob a potência de 0,1 W/cm <sup>2</sup> em filmes de corante-TiO <sub>2</sub> . ....   | 45 |
| Figura 13: Voltamogramas cíclicos para os compostos (A) CuPcTs e (B) TPFFS <sub>4</sub> obtidos em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M. [corantes] = 1 mM. ....   | 46 |
| Figura 14: Gráfico para os valores experimentais (por voltametria cíclica) e teóricos (por cálculos de DFT) dos orbitais moleculares de fronteira LUMO (L) e HOMO (H) dos corantes sintéticos CuPcTs e TPFFS <sub>4</sub> . O valor energético (eV) da BC de TiO <sub>2</sub> anatase e potencial redox do 3I/I <sub>3</sub> <sup>-</sup> foram obtidos da literatura .....  | 47 |
| Figura 15: Representação gráfica dos orbitais de fronteira LUMO e HOMO para CuPcTs e TPFFS <sub>4</sub> obtidas por cálculos teóricos via DFT pelo programa Spartan'14. ....   | 47 |
| Figura 16: Espectros UV-vis normalizados para Bix, ABix e EBix em (A) THF e (B) filmes de TiO <sub>2</sub> . A cor da solução de cada composto avaliado está representada como inset da figura à esquerda. ....  | 48 |
| Figura 17: Cinética de adsorção dos compostos (A) Bix e (B) ABix em filmes nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> . Concentração da solução de Bix e ABix: $1 \times 10^{-5}$ M. ....  | 49 |
| Figura 18: Espectro UV-vis para filme de TiO <sub>2</sub> na presença de uma concentração saturada de (A) Bix antes e após diferentes tempos de irradiação. (B) Gráfico de fotoestabilidade de Bix, ABix em filmes de TiO <sub>2</sub> ; e Bix, ABix e EBix em solução de THF: $1 \times 10^{-5}$ M. ....  | 51 |
| Figura 19: Voltamogramas cíclicos para os compostos (A) Bix e (B) ABix obtidos em solução de NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> 0,1M. [corantes] = 1 mM .....  | 51 |
| Figura 20: Gráfico para os valores experimentais (por voltametria cíclica) e teóricos (por cálculos de DFT) dos orbitais moleculares de fronteira LUMO (L) e HOMO (H) dos corantes Bix e ABix. O valor energético (eV) da BC de TiO <sub>2</sub> anatase e potencial redox do 3I/I <sub>3</sub> <sup>-</sup> foram obtidos da literatura .....   | 52 |
| Figura 21: Representação dos orbitais de fronteira LUMO e HOMO para Bix e ABix obtidas por cálculos teóricos via DFT pelo programa Spartan'14 .....  | 52 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22: Espectros UV-vis normalizados para NB 1299, NB5006, NB 3027 e NB 2212 em (A) meio aquoso e (B) filmes de TiO <sub>2</sub> adsorvidos com os respectivos corantes. ....   | 53 |
| Figura 23: Cinética de adsorção dos compostos (A) NB1289, (B) NB 5006, (C) NB 3027 e (D) NB 2212 em filmes nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> . Concentração da solução de NB 1289, NB 5006 e NB 2212: $5,6 \times 10^{-5}$ M e NB 3027: $2,37 \times 10^{-5}$ M.....                                 | 55 |
| Figura 24: Gráfico de fotoestabilidade de NB 1289, NB 5006, NB3027 e NB 2212 nos filmes de TiO <sub>2</sub> na presença de uma concentração saturada de cada composto antes e após diferentes tempos de irradiação de uma lâmpada de luz solar simulada sob uma potência de 0,1 W/cm <sup>2</sup> ..... | 57 |
| Figura 25: Níveis de energia dos orbitais moleculares dos corantes NB 1289, NB 5006, NB3027 e NB 2212. O valor energético (eV) da BC de TiO <sub>2</sub> anatase e potencial redox do 3I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> foram obtidos da literatura.....                                     | 58 |
| Figura 26: Representação dos orbitais de fronteira LUMO e HOMO para NB 1289, NB 5006 e NB 3027 obtidas por cálculos teóricos via DFT pelo programa Spartan'14 .....   | 59 |

## Índice de tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Comparação da eficiência de células fotovoltaicas baseadas em laboratório e medidas em condições padrão de teste. ....                   | 22 |
| Tabela 2: Valores de conversão fóton-eletrão obtidos em diferentes classes de corantes naturais. ....  | 28 |
| Tabela 3: Principais reações envolvidas nos processos de fotodegradação catalítica .....   | 32 |
| Tabela 4: Parâmetros cinéticos da adsorção dos compostos CuPcTs e TPFFS <sub>4</sub> em filmes nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> . ....         | 43 |
| Tabela 5: Parâmetros cinéticos da adsorção dos compostos Bix e ABix em filmes nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> . ....                          | 49 |
| Tabela 6: Parâmetros cinéticos da adsorção dos compostos NB 1289, NB 5006, NB 3027 e NB 2212 em filmes nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> . .... | 55 |

## 1. Introdução

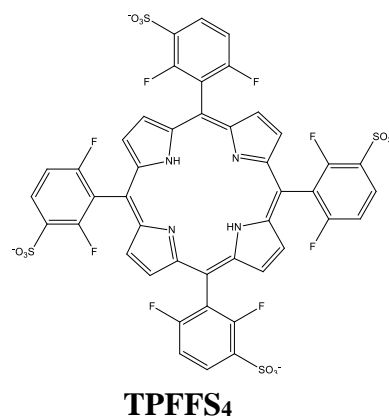
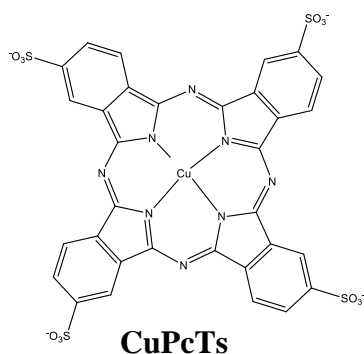
Nos últimos anos, têm surgido muitas abordagens para aproveitar a energia solar no que tange a sua conversão em eletricidade e neste modo, as células solares sensibilizadas por corantes (do inglês *dye-sensitized solar cells*, DSSC) aparecem como um dos métodos promissores para a futura produção de energia a partir de fontes renováveis. As DSSC têm uma atenção considerável porque são ecológicas, apresentam baixo custo de produção, não produzem ruídos e os corantes, considerados como fotosensibilizadores por captarem radiação solar, podem ser tanto sintéticos quanto semissintéticos e naturais [1]–[3]. No caso de fontes sintéticas, macrociclos tetrapirrólicos, como porfirinas e ftalocianinas, tem ganhado destaque principalmente pela sua capacidade de absorção na região espectral de maior incidência solar (comprimentos de onda maiores do que ultravioleta) e já no caso de fontes naturais, compostos extraídos de flores, frutos e vegetais, como carotenoides, antocianinas, betalainas e clorofila são avaliados como substitutos ou aditivos aos corantes sintéticos com o intuito de aumentar a eficiência de conversão da luz solar em energia elétrica e de oferecer alternativas ambientalmente benignas [4]–[6].

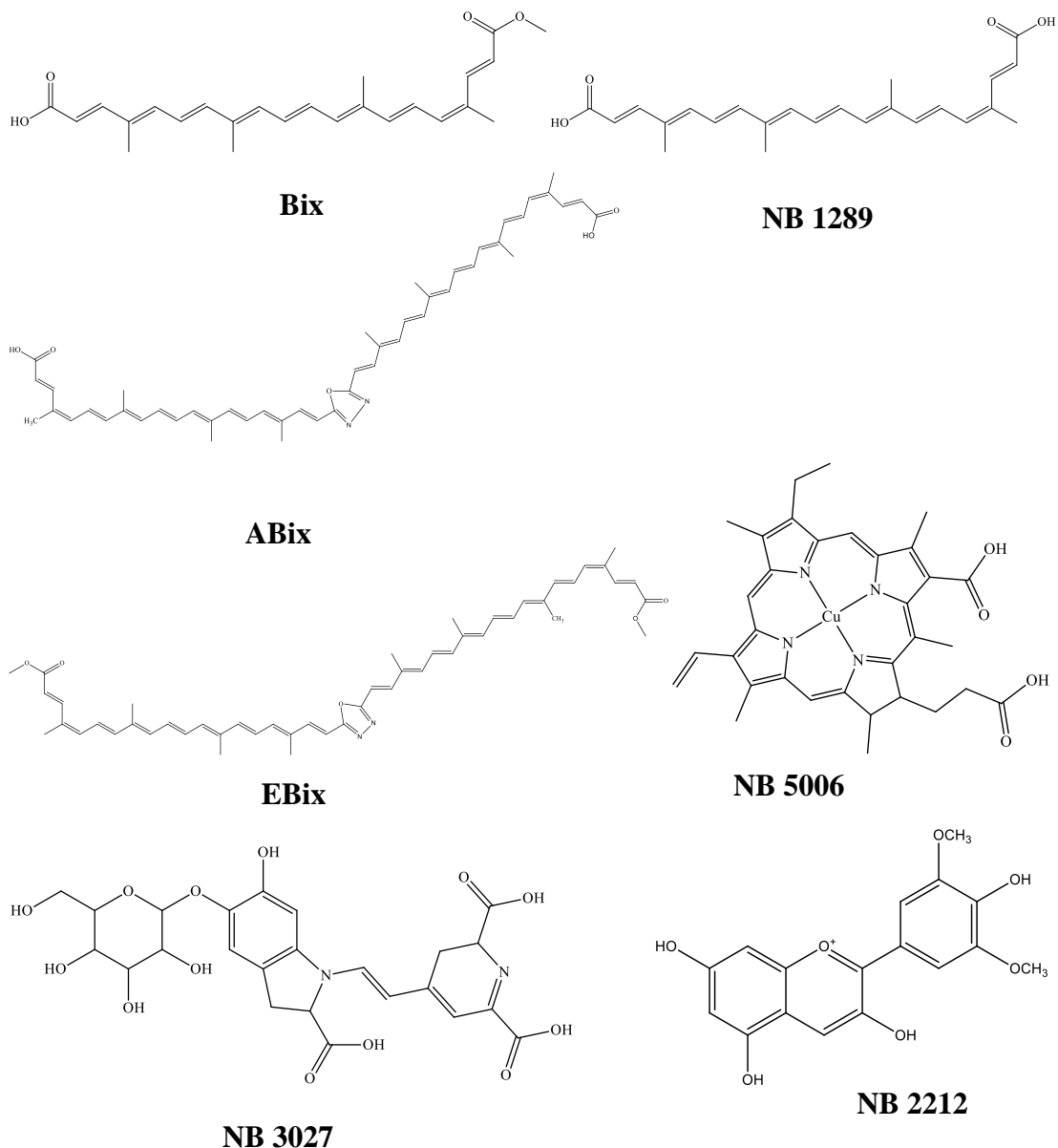
Quanto ao funcionamento, as células solares podem ser classificadas em células solares convencionais, que convertem a luz em eletricidade, através da geração de pares de elétrons – lacunas na junção p–n dos semicondutores e isto acontece quando a referida junção absorve fótons de luz de comprimento de onda apropriado. Entretanto, para evitar a recombinação de elétrons e lacunas, os semicondutores aplicados devem ser de alta pureza e livres de qualquer defeito. E a fabricação deste tipo de célula apresenta alguma dificuldade, apesar de sua elevada estabilidade, isto é, a capacidade do material de não se degradar e de não perder suas propriedades ao longo do tempo consideravelmente. O processamento dos semicondutores com as características necessárias para este fim, envolve altas temperaturas, o que aumenta o seu custo e demoram um longo tempo para retornar a energia gasta para sua fabricação o que limita para produção de eletricidade em escala industrial [7].

Por outro lado, as células solares que utilizam corantes fotoexcitáveis funcionam com um princípio distinto, onde o processo de absorção da luz ocorre em nível molecular. Este tipo de célula apresenta baixo custo de produção, flexibilidade, baixo peso e envolvem tecnologias de filmes finos, podendo incluir células solares a base de cristal nano, células solares a base de polímero, células solares sensibilizadas por corante [8].

Vale ressaltar que mesmo as células solares de corantes fotoexcitáveis receberem grande atenção nos últimos anos em relação às células de silício convencionais, mas ainda há grande necessidade em identificar fotosensibilizadores com propriedades química-físicas que satisfaçam os primeiros critérios a serem aplicados em DSSC, como exemplo fotoestabilidade e elevada capacidade de absorção na região de maior incidência solar [9].

Neste contexto, o presente trabalho constitui um estudo teórico e experimental de triagem de compostos sintéticos, semissintéticos e naturais a serem futuramente avaliados em DSSC. Cada composto foi estudado em função da capacidade de adsorção e fotodegradação em filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>. Os corantes sintéticos avaliados pertencem à classe dos macrociclos tetrapirrólicos, nomeadamente o 3,4',4'',4'''-tetra-sulfônico-ftalocianina de cobre (CuPcTs) e 5,10,15,20-tetraquis (2,6-difluoro-3-sulfofenil) porfirina (TPFFS<sub>4</sub>). Em contrapartida, os corantes alimentares de origem natural, nomeadamente, *Annatto*, *Copper chlorophyllin*, *Red beet*, e *Black carrot*, que posteriormente são designados respetivamente por NB 1299, NB 5006, NB 3027 e NB 2212, de acordo com ficha de catálogo da empresa produtora dos mesmos (DDW, *The Color House*) foram avaliados e comparados frente ao produto natural bixina (Bix) e seus dois derivados semissintéticos: dímero diácido da bixina (ABix) e dímero diéster da bixina (EBix). Note-se que no grupo de quatro corantes alimentares de origem natural referidos está incluído o composto denominado *Anatto* que é uma bixina (nor-bixina) e que o composto *Copper chlorophyllin* não é estritamente um composto natural, mas sim semissintético derivado do pigmento natural clorofila [10]. A sua estabilidade em relação a meio ácido e à luz, características de hidrofiliabilidade e elevado poder colorante tornam este composto um corante alimentar bastante utilizado e, portanto, de elevada disponibilidade; por esta razão será neste trabalho avaliado no grupo de corantes alimentares “naturais”. Estes compostos têm as seguintes formas estruturais:





O objetivo geral do trabalho visa identificar potenciais compostos sintéticos, naturais e semissintéticos a serem estudados posteriormente em DSSC e os objetivos específicos assentam-se em, caracterizar espectroscopicamente os compostos tanto em solução quanto em filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$ , determinar sua cinética de adsorção e fotoestabilidade em função do tempo de irradiação e determinar por voltametria cíclica e cálculos computacionais os orbitais de fronteira de maior e menor energia, do inglês *highest occupied molecular orbital* (HOMO) e *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO), respectivamente.

## 1.1 Radiação solar

De forma simples, o funcionamento da DSSC, é baseada na captação da energia solar pelo fotossensibilizador que irá injetar seu elétron no sistema de condução. Portanto, a energia solar é a fonte renovável para o funcionamento da DSSC. Tal energia, é uma forma de radiação eletromagnética formada numa reação nuclear que ocorre no interior do Sol. Nessa reação o hidrogénio é convertido em hélio, existindo uma perda de massa que é convertida em energia. A reação anterior produz cerca de  $4 \times 10^{20}$  Watts, dos quais 51% atingem a superfície terrestre.

Ao pensarmos em energia solar fotovoltaica, principalmente em projetos de larga escala, a radiação solar que se pretende aproveitar é aquela que atinge a superfície da Terra. Esta radiação sofre uma atenuação ao passar pela atmosfera pois uma parte da mesma é absorvida pelos constituintes do manto atmosférico, como o oxigénio (O<sub>2</sub>), o ozono (O<sub>3</sub>), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e vapores de água (H<sub>2</sub>O). O efeito desta atenuação é visível na Figura 1.

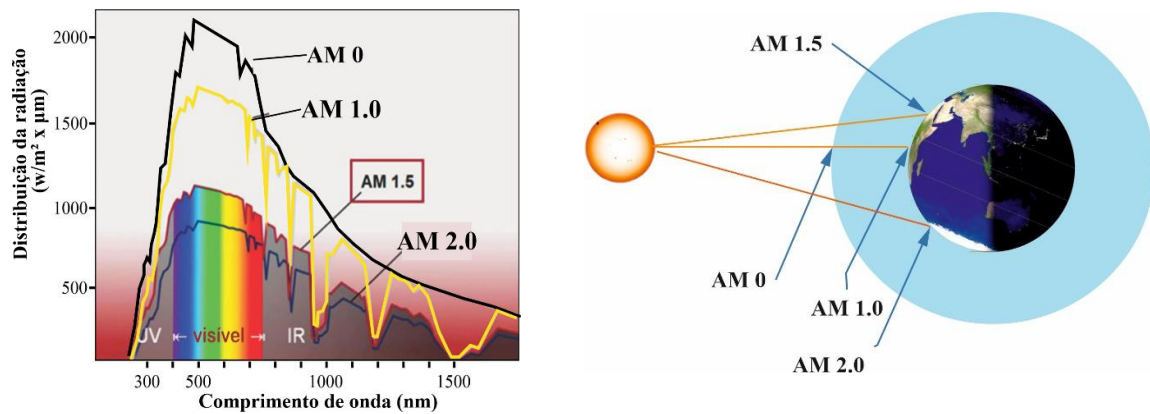


Figura 1: Espectro solar medido em diferentes pontos. Adaptada [7]

A atenuação sofrida pela radiação na atmosfera terrestre depende da distância do caminho e da nebulosidade que a radiação encontra ao percorrer este caminho. Quanto maior for a atenuação menor é naturalmente a radiação que incide na superfície da Terra.

A massa de ar (do inglês *air mass*, AM) atravessada pela radiação quando medida no topo da atmosfera toma o valor 0, assim o espectro correspondente à radiação incidente no topo da atmosfera é designado por AM 0. Quando a radiação é medida na superfície terrestre a massa



de ar atravessada depende do ângulo de incidência da radiação em relação à superfície do planeta. Em relação à superfície do planeta, a massa de ar é sempre calculada considerando dias de céu limpo. Na superfície do planeta a massa de ar atravessada pode ser calculada pela aproximação indicada na equação 1, em que  $\theta$  é o ângulo zenital.

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1)$$

O espectro solar padrão para medidas de eficiência de células solares é o AM 1.5, representado na Figura 1. Para este espectro a irradiância, ou seja, a quantidade de energia radiativa recebida do Sol por unidade de área e por unidade de tempo, corresponde a  $1000 \text{ W/m}^2$ .

### 1.2 Efeito fotovoltaico de junção p-n

O efeito fotovoltaico pode ser entendido como o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semiconductor, provocado pela absorção da luz, por isso, o funcionamento de uma célula solar é baseado na capacidade de materiais semicondutores converterem diretamente luz em eletricidade através deste efeito [11].

Este efeito acontece na área de junção entre o semiconductor do Tipo-P e o semiconductor do Tipo-N, segundo mostrado na Figura 2. Os elétrons livres do semiconductor Tipo-N migram para o semiconductor Tipo-P para ocuparem os espaços. Na área de junção surge assim um campo elétrico permanente que impede que os elétrons continuem a fluir.

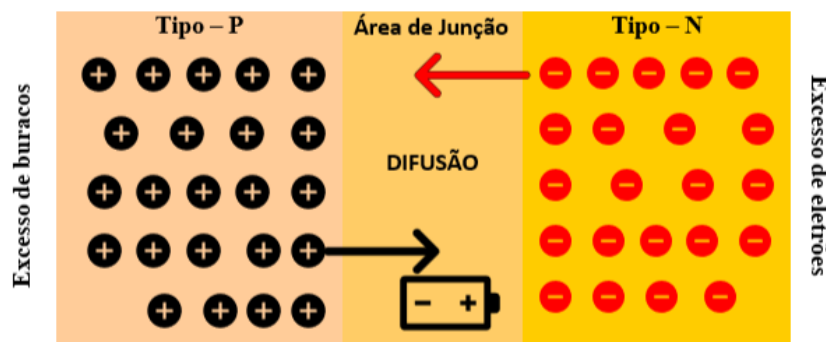


Figura 2: Representação do processo de efeito fotovoltaico. Adaptado [12]

No processo de conversão, a luz incidente que atinge a superfícies do semiconductor cria portadores de carga que são transportados e separados pela estrutura do dispositivo

produzindo a corrente elétrica. Neste caso, a eficiência do semicondutor depende da teoria de distribuição de energia em banda, onde é necessário saber o grau de mobilidade das cargas e a análise do transporte das mesmas. Este transporte de carga num semicondutor deriva do campo elétrico aplicado e na difusão das cargas, originado pelo gradiente de densidade de cargas [12].

Na Figura 3, ilustra-se a distribuição dos elétrons nas bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) de sólidos para melhor se perceber a diferença que existe entre os sólidos semicondutores, isoladores e condutores. Podemos verificar que um semicondutor pode caracterizar-se pela existência de elétrons com energias distintas na BV, BC e entre estas bandas há um intervalo de energia designada por hiato de energia ou do inglês *band gap*.

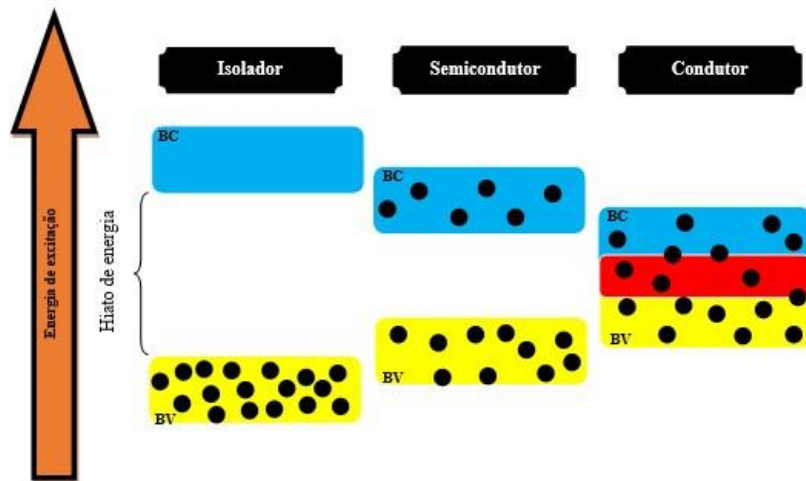


Figura 3: Ilustração das bandas de valência e bandas de condução de material isolador, semicondutor e condutor. Adaptado [13]

## 2. Fundamentação teórica

### 2.1 Tecnologias fotovoltaicas

No início de 1877, foi descoberto e produzido por W.G. Adams e seu colaborador R.E. Day, o primeiro sistema meramente sólido, que produziu eletricidade quando expuseram uma barra de selênio cristalino à luz [14]. No entanto é considerado Chales Fritts, como o inventor da primeira célula solar em 1883, ao usar junções formadas por revestimento de selênio com uma camada fina de ouro [15]. Desde então outros tipos de células fotovoltaicas foram sendo descobertos e trabalhados para melhorar as suas eficiências.

A Figura 4, mostra um diagrama resumido sobre algumas das tecnologias de células fotovoltaicas.

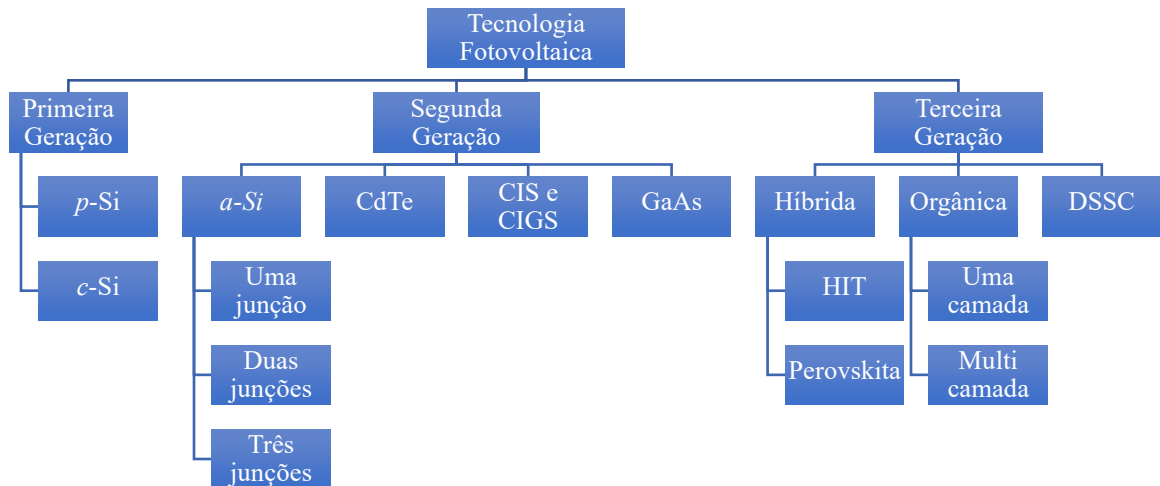


Figura 4: Diagrama das principais tecnologias das células fotovoltaicas. Adaptado [16]

#### 2.1.1 Silício policristalino (*p-Si*)

As células de silício policristalino têm um custo de produção inferior comparado com tecnologia de *c-Si*, por necessitar menos energia no processo para a sua fabricação, mas apresentam um rendimento elétrico inferior (entre 11% e 13%, obtendo-se até 17% em laboratório)[17]. Esta redução de rendimento é causada pela imperfeição do cristal, devido ao sistema de fabrico.

A eficiência destas células é tanto menor quanto menor for os cristais que a constituem, o que justifica as eficiências mais altas dos módulos mais recentes que apresentam cristais com tamanhos da ordem de centímetros.

### **2.1.2 Silício cristalino (c-Si)**

Com a criação da primeira de célula solar de silício cristalino em 1954, cuja eficiência foi de quase 6%, motivou a comunidade de pesquisadores a explorarem este tipo de célula solar, no entanto, este resultado é considerado por muitos, como o início da “era moderna fotovoltaica”. Depois de mais de 60 anos de evolução a eficiência máxima atingida até as datas recentes por uma célula de silício é de 25,6% [18] e ao aplicar os parâmetros de modelagem de última geração, resultou em um máximo de eficiência teórica de 29,43% para uma célula de 110  $\mu\text{m}$  de espessura [19].

As células de silício cristalino ocupam o primeiro lugar no que se refere aos módulos fotovoltaico instalados no mundo, cenário que se espera mantenha nos próximos anos [20] e o seu rendimento é em torno de 16%, podendo subir até cerca de 23% em laboratório e apesar do custo para a fabricação de um modulo de c-Si ser mais elevado em comparação com a maior parte das tecnologias fotovoltaicas existentes, devido ao processo de fabricação destas células ser altamente complexa e sofisticada [21].

Para que haja uma conversão de energia solar em energia elétrica por uma célula de silício é necessário ter material muito puro, procedendo-se de seguida a dopagem (contaminação) do material com a intenção de alterar as propriedades elétricas do silício, concretamente a substituição de átomos de silício na rede cristalina com outros átomos que contêm maior ou menor número de valência. Esta substituição, dependendo do caso, poderá gerar dois tipos de materiais:

- Material do tipo p, quando o átomo dopante tiver menos elétrons de valência do que o silício. Este material possui excelente capacidade de receber elétrons que o silício.
- Material do tipo n, é resultante da introdução de um dopante na rede cristalina, o qual contem mais elétrons de valência comparado com o silício, tornando assim um material com excelente capacidade de oferecer elétrons que o silício.

### **2.1.3 Silício amorfo (a-Si)**

As células de silício amorfo são de uma tecnologia com um custo mais reduzido, mas em contrapartida a sua eficiência é também reduzida, atingindo os 14,6% numa situação de junção múltipla [22]. Esta eficiência decresce consideravelmente depois de algumas horas de exposição solar [23]. Todavia apresentam vantagens que podem compensar este decréscimo de eficiência: são células de fabricação relativamente fácil e barato e baixo consumo de energia para a sua produção.

O funcionamento das células de silício amorfo (a-Si), baseia-se nos mesmos princípios de silício cristalino. No entanto a forma como a célula é construída é diferente. Os primeiros dispositivos deste tipo a serem construídos com uma eficiência razoável eram do tipo p-i-n, isto é, possuíam uma fina camada p e uma fina camada n separadas por uma camada de silício intrínseco (não dopado). Neste tipo de célula, a camada intrínseca é a responsável pela absorção da radiação, a qual não poderá ter uma espessura superior a 0,5  $\mu\text{m}$ , para ser possível a separação de cargas no seu interior [24].

### **2.1.4 Telureto de cádmio (CdTe)**

Células solares fotovoltaicas de filme fino de telureto de cádmio são constituídos por dois materiais principais; o cádmio e o telúrio, onde o cádmio é um subproduto da mineração de zinco e o telúrio é um subproduto do processamento do cobre.

Estas células apresentam menor custo de produção e maior eficiência comparadas com as células a-Si, mas a toxicidade do cádmio representa uma ameaça ambiental que também é um grande problema com a tecnologia de filme do CdTe. Associado a isto e devido a disponibilidade limitado do elemento relativamente raro (Te), a fabricação em grande escala desses módulos é restringida [25].

### **2.1.5 Cobre-índio-gálio e Disseleneto de cobre-índio (CIS e CIGS).**

A célula solar CIGS já alcançaram uma melhoria significativa na eficiência de conversão de 27,652%, que é mais de 43% maior do que os relatos de literaturas anteriores para esta tecnologia [26].

Estas células são tipicamente formadas de várias camadas, sendo a mais importante a CIGS absorvente, que é um material hiato que varia de 1,06 a 1,7 eV, dependendo da razão da concentração de índio (In) em relação à concentração de gálio (Ga) [27].

Apesar de ser uma tecnologia promissora, apresenta alguns desafios como por exemplo a falta de compreensão de alguns pontos, como o caso de tratamento de ativação de junção e a escassez do índio, que pode atrapalhar o processo de produção.

### **2.1.6 Arsenieto de Gálio (GaAs)**

As células fotovoltaicas baseadas em GaAs correspondem a uma combinação de gálio (Ga) e arsênio (As) e também possuem estrutura cristalina podendo ser depositado na forma de filmes finos [16]. Possui uma propriedade única de resistência ao calor, e isso torna uma opção adequada para sistemas fotovoltaicos para aplicações espaciais. Esta abordagem também é viável para as GaAs de filme fino, essencial para reduzir seu custo de fabricação para comercialização, com aumento de desempenho de 21,85% para 24,32% e flexibilidade superior (flexão 1000 vezes) em configuração sequencial, do inglês *tandem* [28].

### **2.1.7 Célula solar híbrida**

As células solares híbridas são uma combinação de materiais semicondutores inorgânicos e orgânicos. Convencionalmente, as células solares são feitas de materiais inorgânicos (principalmente silício) que apresentam alta eficiência de conversão, mas contêm alto custo de produção. Por outro lado, células solares feitas de materiais orgânicos com baixo custo de produção e sua funcionalidade podem ser decididas por síntese química e desenho molecular. Portanto, as células solares híbridas combinam a vantagem dessas duas tecnologias e surgem como uma célula solar barata e altamente eficiente. Um exemplo dessa tecnologia é a Hetero-junção com Camadas Finas Intrínsecas (do inglês *Heterojunction Intrinsic-layer Technology*, HIT) que consistem em materiais de *a*-Si e *c*-Si, cuja eficiência de conversão destes módulos é maior superior à de módulos *c*-Si convencionais.

### 2.1.8 Célula solar orgânica

As células solares orgânicas são fabricadas sem sistemas de processamento a vácuo, usando ferramentas de impressão de última geração em um processo contínuo. Portanto, elas têm tempos de retorno de energia gasto para a fabricação curtos e menos impacto no meio ambiente durante a fabricação e as operações. O princípio de funcionamento das células solares orgânicas é baseado no par de lacunas de elétrons (doador / aceitador). Quando eles são iluminados, os fótons de energia luminosa excitam o doador e fornecem força motriz suficiente para transferir o elétron para o aceitador, criando assim uma lacuna no lado doador e este processo continua, o par elétron-lacuna é então transportado e coletado antes da recombinação acontecer [29]. As células solares orgânicas são particularmente atraentes para a construção de sistemas fotovoltaicos integrados devido à sua flexibilidade mecânica e semitransparência, mas a eficiência de conversão e a confiabilidade de longo prazo são barreiras significativas para sua implementação em larga escala.

Existem inúmeras pesquisas que foram realizadas com o propósito de melhorar a eficiência destas células, como é o caso do uso de heterojunções de poli-3-hexil-tiofeno (P3HT), ácido [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-metil butírico (PCBM) e novos materiais doadores [30]. A eficiência de conversão relatada em 1990 foi aumentada de 1% para mais de 11% nos últimos. Na tabela 1, são apresentadas as eficiências de algumas tecnologias fotovoltaicas e segundo mesma, a tecnologia GaAs lidera na eficiência.

**Tabela 1:** Comparação da eficiência de células fotovoltaicas baseadas em laboratório e medidas em condições padrão de teste.

| Tecnologia | Eficiência (%) | Área (cm <sup>2</sup> ) | V <sub>oc</sub> (V) | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | Empresa     |
|------------|----------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------|-------------|
| a-Si       | 10.2 ± 0.3     | 1.001 (da)              | 0.896               | 16.36                                 | 69.8   | AIST        |
| c-Si       | 25.3 ± 0.5     | 147.7 (da)              | 0.740               | 41.8                                  | 82.7   | Panasonic   |
| p-Si       | 21.25 ± 0.4    | 242.74 (t)              | 0.6678              | 39.80                                 | 80.0   | Trina Solar |
| CdTe       | 21.0 ± 0.4     | 1.0623 (ap)             | 0.8759              | 30.25                                 | 79.4   | First Solar |
| CIGS       | 21.0 ± 0.6     | 0.9927 (ap)             | 0.757               | 35.70                                 | 77.6   | Solibro     |
| GaAs       | 28.8 ± 0.9     | 0.9927 (ap)             | 1.122               | 29.68                                 | 86.5   | Alta Div    |
| Perovskita | 15.6 ± 06      | 1.020 (da)              | 1.074               | 19.29                                 | 75.1   | AIST        |
| Orgânica   | 11.0 ± 04      | 0.993 (da)              | 0.793               | 19.40                                 | 71.4   | Toshiba     |
| DSSC       | 13 ± 0.4       | 1.005 (da)              | 0.744               | 22.47                                 | 71.2   | Sharp       |

Fonte: Adaptado [16]

## 2.2 DSSC

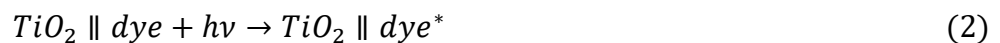
A células solar sensibilizada com corante, DSSC, é a terceira geração de células solares e consiste basicamente em eletrodo semicondutor, corante, eletrólito e contra-eletoetro [31]. Baseia-se na utilização de um corante capaz de transferir um eletrão no estado excitado para um óxido semicondutor, começando 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%) [19], [20], tem-se alcançado uma melhoria muito relevante chegando a obter-se uma eficiência de cerca de 13% [21], [22].

A partir desse momento, 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. Uma das principais desvantagens das células DSSC é o uso de um eletrólito líquido, o qual pode acarretar em vazamentos ou volatilização do solvente e, dessa forma, diminuir o tempo de vida útil dos dispositivos. Com isso, os eletrólitos poliméricos sólidos ou em gel são materiais mais atrativos para substituir o eletrólito líquido [35].

### 2.2.1 Princípio de funcionamento

Numa DSSC, o núcleo do dispositivo é a fina camada mesoporosa de óxido metálico semicondutor, sensibilizado com um corante orgânico ou metalo-orgânico. O ânodo, ou seja, o fotoeletrodo consiste numa camada semicondutora depositada sobre um substrato condutor, geralmente vidro com um óxido condutor transparente (TCO), adsorvido à superfície das nanopartículas semicondutoras estão as moléculas de corante. O espaço entre o fotoeletrodo (ânodo) e o contra-eletoetro (cátodo) encontra-se preenchido pelo eletrólito.

A operação de um DSSC é baseada em processo de etapas múltiplas, conforme descrito na Figura 5. Na etapa 1, a luz absorvida pelo sensibilizador que é adsorvido na superfície da camada de  $TiO_2$  excita um eletrão – os eletrões do sensibilizador são fotoexcitados, de acordo com a equação química 2:





Na etapa 2, um elétron é então injetado do sensibilizador excitado para a BC do semicondutor, deixando assim o sensibilizador em estado oxidado, com forme a equação 3:

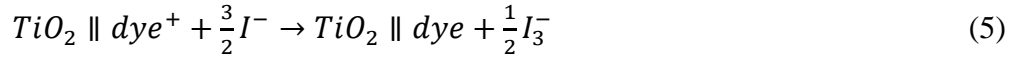


Na etapa 3, o elétron injetado viaja através da camada de  $TiO_2$  e flui através do circuito externo para chegar ao contra-eléctrodo.

Na etapa 4, o mediador redox triodeto difunde-se através do contra-eléctrodo e é reduzido em iodeto, seguindo a equação 4:



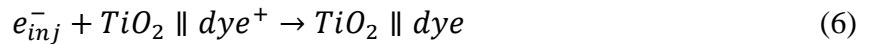
Na etapa 5, o sensibilizador é reduzido (regeneração) pela aceitação de elétron vindo do ião iodeto [36]:



Com este funcionamento, podemos afirmar que a DSSC é um dispositivo conservador, pois produz a corrente eléctrica sem alterar a composição química das substâncias.

E para além das etapas acima referidas, poderão de qualquer modo ocorrerem outras etapas durante o funcionamento da DSSC, nomeadamente:

Etapa 6, que consiste na recombinação entre os electrões injetados e os cations do corante, constituindo assim o principal mecanismo de recombinação na DSSC:



E a etapa 7, que é recombinação entre os electrões injetados com o mediador redox triodeto:



Com etapas, a eficiência da célula é descrita como a razão entre a potência máxima de saída do dispositivo e a potência da radiação electromagnética incidente, conforme indicado nas equações 8 ou 9:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} \quad (8)$$

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sh}}{P_{inc}} \quad (9)$$

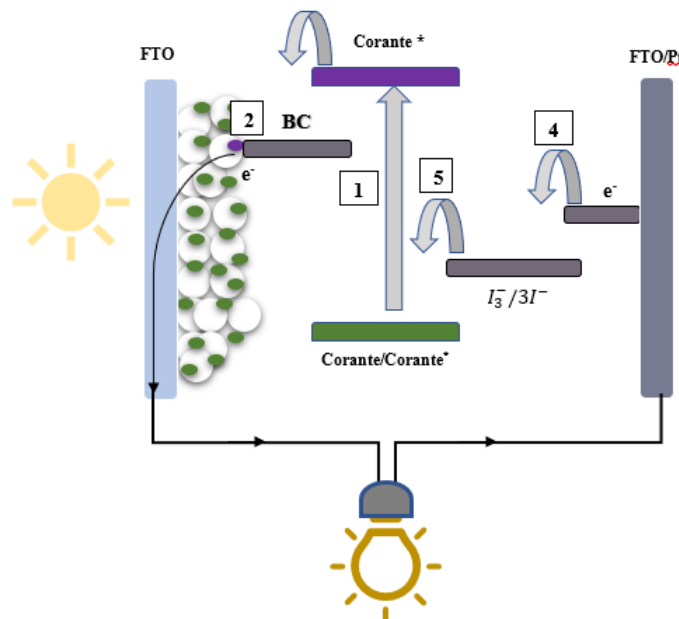


Figura 5: Ilustração do princípio de funcionamento de uma DSSC. Adaptado [37]

### 2.2.2 Corante

O corante é utilizado para que ocorra a sensibilização do semicondutor [38]. Trata-se de componente chave para obter uma eficiência maior, pois possui uma capacidade fundamental de melhorar a absorção de fótons de luz visível. Numa DSSC o fotoelétrodo em si pode ser quase transparente à luz visível e infravermelha, portanto é sensibilizado de forma a aumentar a eficiência. Se uma porção maior do espectro solar for absorvida, mais energia solar pode ser convertida em energia elétrica. Podemos mesmo afirmar que o desempenho de uma DSSC depende principalmente do corante sensibilizador. O espectro de absorção do corante e a ancoragem à superfície do semicondutor de dióxido de titânio são assim parâmetros importantes para determinando a eficiência da DSSC.

O corante nas DSSC vai, pois, absorver a luz (visível), bombear um elétron para a banda de condução da camada de  $\text{TiO}_2$ , aceitar um elétron do par redox e, em seguida, repetir o ciclo. Neste contexto um sensibilizador deve possuir certas características como (1) alcance forte da absorção no visível; (2) alta adsorção e estabilidade na superfície do fotoelétrodo; (3) adequado potencial redox; e (4) boa eficiência nos processos de injeção e regeneração de cargas [39].

A história das células solares sensibilizadas por corantes começou em 1972 com o desenvolvimento de um óxido de zinco sensibilizado com um corante de origem natural: clorofila. O principal problema era que uma única camada de moléculas de corante uma superfície permitiu que apenas 1% de luz solar incidente fosse absorvida [40][40]. O seguinte grande desenvolvimento ocorreu com sensibilização de filmes nanoparticulados de dióxido de titânio com um novo complexo (sintético) de rutênio: (Ru)bipiridil. Nas próximas secções discorreremos acerca da utilização de corantes de origem natural e sintéticos usados em DSSC.

O corante é utilizado para que ocorra a sensibilização do semicondutor [38]. Trata-se de componente chave para obter uma eficiência maior, pois possui uma capacidade de melhorar a absorção de fótons de luz visível.

A presença de corante nas DSSC, é de extrema importância, pois absorver a luz visível, bombeia um elétron para a banda de condução da camada de  $\text{TiO}_2$ , aceita um elétron do par redox e, em seguida, repete o ciclo. Neste contexto um sensibilizador deve possuir certas características como (1) alcance forte da absorção no visível; (2) alta estabilidade na superfície oxidada; (3) adequado potencial redox; e (4) boa eficiência nos processos de injeção e regeneração de cargas [39].

A história das células solares sensibilizadas por corantes começou em 1972 com o desenvolvimento de um óxido de zinco sensibilizado com um corante de origem natural: clorofila. O principal problema era que uma única camada de moléculas de corante uma superfície permitiu que apenas 1% de luz solar incidente fosse absorvida [40]. O seguinte grande desenvolvimento ocorreu com sensibilização de filmes nanoparticulados de dióxido de titânio com um novo complexo (sintético) de rutênio: (Ru)bipiridil. Nas próximas secções discorreremos acerca da utilização de corantes de origem natural e sintéticos usados em DSSC.

### 2.2.2.1 Corantes naturais

Os corantes naturais podem ser considerados uma alternativa para fotossensibilizadores para DSSC pois são acessíveis em termos económicos, flexíveis, abundantes e sustentáveis, e potencialmente podem reduzir o uso de metais nobres. Os corantes naturais, designados por pigmentos, são usualmente extraídos de flores, folhas, sementes, frutos ou mesmo algas. Têm diversas cores, são solúveis em água e tipicamente contêm grupos hidroxilos. É importante salientar que é necessária a presença de um grupo ancorante para se dar a ligação com o fotoelétrodo. Do ponto de vista químico várias classes de corantes naturais têm sido usadas como sensibilizadores em DSSC, incluindo antocianinas, clorofilas, carotenoides, flavonoides, cianinas e taninos. A eficiência de DSSC com corantes naturais atinge usualmente valores inferiores a 1%, ainda que historicamente, o primeiro uso de sensibilizadores porfirinoides em dióxido de titânio foi relatado em 1993 para derivados de clorofila  $\beta$ -substituídos e porfirinas naturais afins, atingindo uma eficiência máxima de 2,6% [41] Foi observado que o desempenho do DSSC pode ser aprimorado pela escolha do método de extração adequado, designadamente na escolha do solvente e processo de extração [42].

Entre cada classe de corantes naturais estudados os valores de conversão fóton-eletrão tipicamente obtidos são distintos, e existem também grandes diferenças entre os valores obtidos para a mesma classe de corante. Como exemplo apresentamos valores selecionados para cada tipo de corante resumidos na Tabela 2. Os valores na tabela foram escolhidos de forma a ilustrarem os valores máximos obtidos bem como a diversidade de valores obtidos.

Uma forma de aumentar a eficiência de conversão de energia solar é melhorar a resposta espectral dos sensibilizadores, ou seja, as moléculas de corante devem absorver na maior faixa de comprimentos de onda possível. No entanto, devido a limitação de absorbância, um sensibilizador (natural) individual pode absorver apenas numa faixa limitada de comprimentos de onda. Para a máxima captação de energia solar um sistema pancromático, que poderia absorver fótons ao longo de toda a faixa de espectro visível pode ser conveniente. A co-sensibilização de um filme de  $\text{TiO}_2$ , utilizando corantes com diferentes propriedades de absorção misturados, é uma abordagem possível para fazer uma DSSC pancromático e ultrapassar as limitações típicas na faixa de absorvância de corantes naturais.[43], [44]

**Tabela 2:** Valores de conversão fóton-eletrão obtidos em diferentes classes de corantes naturais.

| Classe de corantes | Origem              | Eletrólito                | Cátodo                       | PCE (%) | Ref. |
|--------------------|---------------------|---------------------------|------------------------------|---------|------|
| Clorofilas         | Espinafre           | $I^-/I_3^-$ em EG         | Carbono                      | 0,56    | [45] |
|                    | Folhas de Pandan    | NaI em PVDF-HFP           | Pt                           | 0,51    | [46] |
|                    | Folhas de papaia    | $I^-/I_3^-$ em ACN        | Pt                           | 0,07    | [47] |
| Antocianinas       | Casca de mangostão  | $T_2/T^-$ em ACN          | Casca de mangostão / Carbono | 2,63    | [48] |
|                    | Framboesas          | $I^-/I_3^-$ em ACN        | Pt                           | 1,5     | [49] |
|                    | Couve roxa          | $I^-/I_3^-$ em PEG        | Carbono                      | 0,024   | [50] |
| Betainas           | Cato                | $I^-/I_3^-$ em t-BuOH/ACN | Pt                           | 0,674   | [51] |
|                    | Beterraba           | $I^-/I_3^-$ em EG         | Carbono                      | 0,49    | [45] |
|                    | Batata-doce amarela | $I^-/I_3^-$               | Pt                           | 0,057   | [52] |

### 2.2.2.2 Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos usados em DSSC podem ser divididos em corante que contém um metal (designados de corantes organometálicos) e que não contém metal (sendo estes últimos designados por corantes orgânicos). Dentro da classe de corantes sintéticos que contém metal salientam-se os corantes complexos de rutênio (complexos de polipiridil e tiocianato de Ru) que podem converter aproximadamente cerca de 11% da energia solar para eletricidade sob condições AM1,5. Estes complexos são sensibilizadores eficazes devido à sua alta eficiência, propriedades fotoeletroquímicas favoráveis, excelente estabilidade química e absorção intensa de transferência de carga em uma ampla faixa visível. Estes tipos de complexos constituem provavelmente a classe de corantes estudada com maior sucesso, mas ainda há espaço para melhorias. Por exemplo a procura de complexos de Rutênio eficientes enquanto corantes em DSSC, mas sem o grupo tiocianato é um objetivo de investigação corrente. [53]

As altas eficiências dos corantes do complexo de rutênio têm sido atribuídas à ampla faixa de absorção desses complexos [40]. Vários corantes sintéticos orgânicos possuem também amplas faixas de absorção, têm aplicações fototerapêuticas e fotoquímicas e a facilidade da sua síntese tem levado a que sejam intensamente investigados como sensibilizadores. DSSC

com alguns destes corantes atingiram eficiências superiores a 10% [54]. Exemplos deste tipo de corantes são: corantes cumarínicos, hemicorantes de cianina, corantes de indolina, corantes de carbazol, corantes de trifenilamina, perilenos, corantes de ftalocianina, e corantes de porfirina. Por exemplo um corante com uma base de porfirina de zinco atingiu uma eficiência de 12%. [55] Porfirinas meso-substituídas, em particular ligadas a um grupo cromóforo doador em ponte doador- $\pi$ -porfirina aceitante (“push-pull”) atingem um excelente desempenho fotovoltaico em DSSCs. [56] As ftalocianinas são macrociclos robustos e intensamente coloridos (habilidades de coleta de luz nas regiões espectrais de vermelho longínquo e do infravermelho próximo) e com elevada estabilidade química, térmica e luminosa, propriedades que são de suma importância para aplicações fotovoltaicas. O desempenho dos dispositivos baseados em ftalocianinas melhorou ao longo dos anos, atingindo eficiências superiores a 6%, graças ao desenho racional da estrutura de ftalocianinas[5].

### 2.2.2.3 Eletrólito

Nas DSSC, o eletrólito funciona como meio de condução das espécies iônicas e regenerador do corante, devendo cumprir os seguintes requisitos [57]:

- ❖ Deve possuir uma elevada condutividade e uma absorção mínima na zona do visível;
- ❖ O seu potencial redox deve ser mais negativo do que o potencial de oxidação do corante, para que a regeneração do corante seja mais eficiente;
- ❖ Ter uma boa penetração no filme para estabelecer contacto entre os dois elétrodos;
- ❖ Não deve sofrer alterações químicas ao longo do tempo, nem causar a dessorção do corante;
- ❖ Não devem reagir com o selante para não afetar a estabilidade da célula.

Com estes requisitos acima referidos, o eletrólito mais comum nas DSSC é composto por uma solução do par redox de triiodeto/iodeto ( $I_3^-/I^-$ ) e pode ser otimizada através de uma escolha do solvente a usar ou por adicionar aditivos que melhoram as propriedades da célula [58], [59]. Para além deste par redox, existem pares redox alternativos, como iões de cobalto, iões de níquel ou o ferroceno [60]. E há também vários polímeros orgânicos que já

foram testados com sucesso em DSSC para a condução das espécies iônicas, por exemplo o PEDOT (poli (3,4-etilenodioxitiofeno)), o P3HT (poli (3-hexiltiofeno)), o aspiro-MeOTAD e também materiais inorgânicos que apresentam uma concorrência com o par redox  $I_3^-/I^-$  na capacidade regeneradora de corante, como caso de iodeto de cobre (CuI), o tiocianato de cobre (CuSCN) e o óxido de níquel (NiO) [59].

### 2.3 Cinética de adsorção do corante

A cinética de adsorção, caracteriza a rapidez com que moléculas de uma fase fluida são transferidas para a superfície de um sólido. Esta rapidez depende das características físico-químicas da fase fluida, como por exemplo, a natureza do fluido, o peso molecular, e a solubilidade e do sólido (natureza e estrutura dos poros).

Neste processo, as espécies das fases fluidas aderem nas superfícies da fase sólida e são ou não retidas em dois principais níveis de interação, que podem ser de natureza física, que envolve forças de dispersão e de Wan der Waals, não sendo as suas entalpias muito significativas e as de natureza química [61].

Uma vez que a adsorção envolve aderência da fase movel a superfície da fase solida, podemo-la considerar como um processo de separação, pois nela envolve o acúmulo ou a concentração de substâncias na superfície interfacial ou na fronteira das fases.

#### 2.3.1 Lei cinética de pseudo-primeira ordem

Um das primeiras equações de taxa cinética estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, 1898, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem, cuja é amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e baseada na capacidade de adsorção do sólido [62]

A equação de taxa de pseudo-primeira ordem é geralmente usada na forma proposta por Ho e McKay [63], sendo mais utilizada para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas e foi representada da seguinte maneira:

$$\ln[q_e - q(t)] = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

onde  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido,  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido no

equilíbrio,  $k_1$  a constante de taxa de pseudo-primeira ordem e  $t$ , o tempo da reação. Esta equação também pode ser escrita na seguinte forma:

$$q(t) = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (11)$$

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção.

Ao fazer uso da equação de Lagergren há de se considerar também que em muitas vezes  $q_e$  é desconhecido, pois o processo é extremamente lento. Neste caso, é necessário obter a real capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_e$ , extrapolando os dados experimentais para tempo infinito ou por método de tentativa e erro [64].

### 2.3.2 Lei cinética da taxa de pseudo-segunda ordem

A lei da taxa de pseudo-segunda ordem também é baseada na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. É descrito geralmente como:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (12)$$

Onde  $k_2$  é a constante de taxa de pseudo-segunda ordem.

A equação 12, pode ser escrita também da seguinte forma:

$$q(t) = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (13)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, o gráfico  $(t/q)$  versus  $t$ , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear  $(1/kq^2)$  e coeficiente angular  $(1/q_e)$ . O valor da constante  $(k)$  é obtido através do coeficiente linear da reta.



## 2.4 Fotodegradação de corante

A Fotodegradação de corante, pode ser catalítica, ocorrendo na presença de óxidos semicondutores tais como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  ou sulfetos como  $CdS$ ,  $ZnS$  e degradação por oxidação fotossensibilizada por meio da radiação visível [65].

### 2.4.1 Fotodegradação catalítica de corante

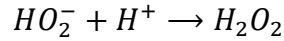
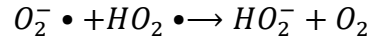
Os corantes podem ser degradados por processos de oxidação avançados, pelo fato de se tratar de um processo de degradação que pode proporcionar a mineralização de compostos orgânicos. Para além disto, estes processos são caracterizados pela versatilidade, alto grau de eficiência e não seletividade [62] [63].

Os processos de oxidação avançados constituem uma oxidação completa ou parcial de moléculas do corante a partir da formação de radicais livres, muito reativos, como é o caso de radicais hidroxilos ( $OH \bullet$ ), que podem ser promovidos por uma fonte de radiação [64] [65].

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

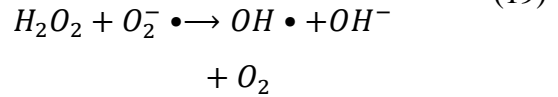
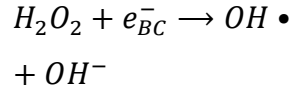
**Tabela 3:** Principais reações envolvidas nos processos de fotodegradação catalítica

| Processos  | Reações  |
|--|--|
| Fotoativação da partícula do semicondutor                                      | $TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2(e_{BC}^- + h_{BV}^+)$ (14)   |
| Reação entre a lacuna e água adsorvida   | $TiO_2(h_{BV}^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH$ (15)   |
| Reação entre a lacuna e os grupos $OH^-$ na superfície da partícula do $TiO_2$ | $TiO_2(h_{BV}^+) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH \bullet$ (16)   |
| Formação de ião radical superóxido   | $TiO_2(e_{BC}^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^- \bullet$ (17)   |
| A formação de peróxido   | $O_2^- \bullet + H^+ \rightarrow HO_2 \bullet$<br>$HO_2 \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ |



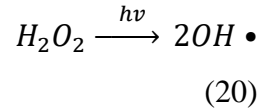
(18)

Formação de radicais hidroxilos pela quebra de peróxido de hidrogénio



(19)

Quebra da molécula de peróxido de hidrogénio sob irradiação e produção de radicais hidroxilos

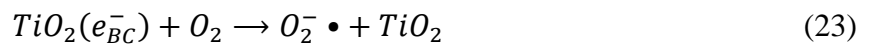
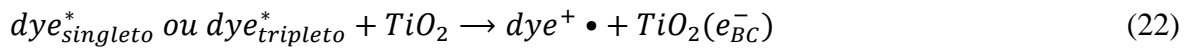
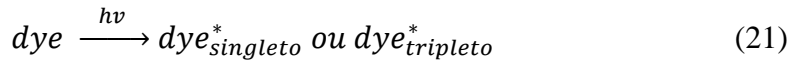


(20)

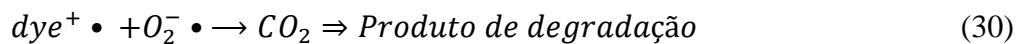
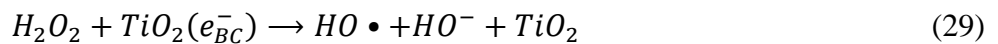
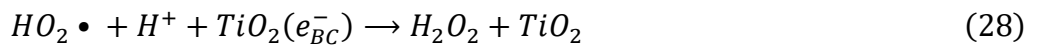
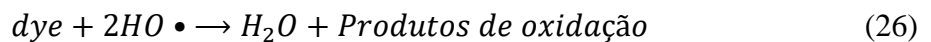
#### 2.4.2 Fotodegradação por meio de oxidação fotossensibilizada

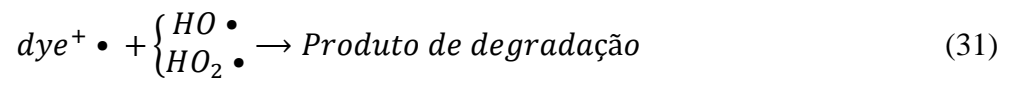
Esta Fotodegradação ocorre quando a excitação do corante é feita por absorção da luz visível, primeiramente no seu estado singleto ou tripleto e, posteriormente, por injeção de eletrões a partir do corante excitado para a banda de condução das partículas de TiO<sub>2</sub>. [70]

Admitindo que o corante é convertido para o radical catiónico ( $dye^+ \cdot$ ), que sofre a seguir degradação para produzir produtos, segundo mostram as equações 21 a 24.



O radical catiónico resultante da conversão do corante interagirá com os iões hidroxilos, provocando assim a oxidação, segundo as equações 25 e 26 ou poderão interagir com  $O_2^- \cdot$ ,  $HO_2 \cdot$  ou  $HO \cdot$ , gerando compostos intermediários, que por último levam à formação de CO<sub>2</sub>, equações 27 a 31.





### 3. Descrição Experimental

#### 3.1 Reagentes e Instrumentos

O corante 3,4',4'',4'''-tetra-sulfônico-ftalocianina de cobre (CuPcTs) foi obtido na Sigma-Aldrich® com pureza de 85% e utilizado sem nenhum procedimento adicional de purificação. Em contrapartida, o corante 5,10,15,20-tetraquis (2,6-difluoro-3-sulfofenil) porfirina (TPFFS<sub>4</sub>) foi doado pela investigadora Dra Sara Pinto do Laboratório de Catálise e Química Fina do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. O produto natural bixina (Bix) e seus dois derivados semissintéticos: dímero diácido da bixina (ABix) e dímero diéster da bixina (EBix) foram doados pelo Prof. Dr. Marco Edilson Freire de Lima do Laboratório de Química Medicinal do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil. Os corantes alimentares de origem natural, nomeadamente, *Annatto* (NB 1289), *Copper chlorophyllin* (NB 5006), *Red beet* (NB 3027), e *Black carrot* (NB 2212) foram doados pela empresa DDW, *The Color House*, sediada em Nova York, E.U.A. O solvente orgânico tetraidrofurano (THF) grau HPLC, ferricianeto de potássio (K<sub>3</sub>[Fe](CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O), ferroceno, NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram adquiridos pela Sigma-Aldrich®. A água utilizada em todos os experimentos foi do nível Milli-Q (condutividade ≤ 10 μS/cm). A pasta de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foi adquirida da Solaronix (Ti-Nanoxide HT/SP, partículas de 8–10 nm) e as lâminas de microscópio de vidro (26 × 76 mm) usadas para estudos de adsorção e fotoestabilidade foram obtidas da Labbox Labware S.L. Os espectros UV-vis foram obtidos em espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 25, enquanto as medidas voltamétricas cíclicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 rodando com o software NOVA 2.1 (Figura 6).

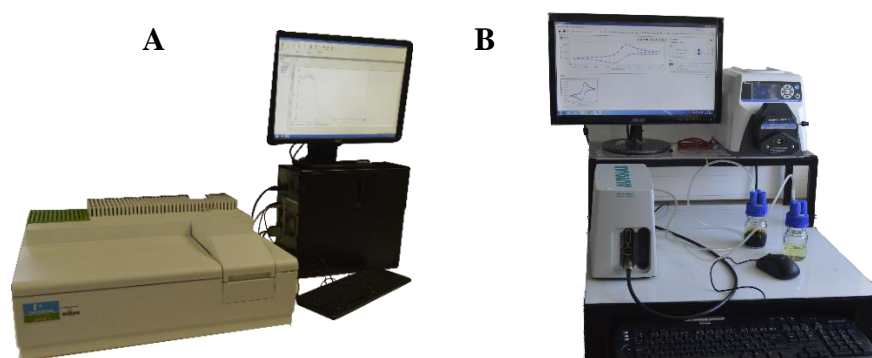


Figura 6: (A) Espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 25 e (B) sistema para obtenção de voltamogramas pelo potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204.

### 3.2 Preparo das soluções de corantes e cálculo do coeficiente de extinção molar

Os corantes CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> ( $5 \times 10^{-5}$  M cada) foram preparadas em água de nível Milli-Q e já os corantes Bix, ABix e EBix ( $1 \times 10^{-5}$  M cada) foram preparados em THF (ANEXO 1)

Os corantes comerciais NB 1289, NB 5006, NB 2212 ( $5.6 \times 10^{-5}$  M cada) e NB 3027 ( $2.37 \times 10^{-5}$  M) foram diluídos em água de nível Milli-Q a partir das soluções aquosas concentradas fornecidas pelo fabricante. Para determinar o coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) pela equação de Lambert-Beer (equação 32) [71], foram adicionados 3 mL do respectivo solvente para os compostos CuPcTs, TPFFS<sub>4</sub>, Bix, ABix e EBix em célula de quartzo de 1 cm de percurso ótico e através do uso de microseringa foram adicionadas sucessivas alíquotas de cada composto e acompanhado o aumento progressivo do espectro na região de maior absorção. (ANEXO 2) Para os corantes NB 1289, NB 5006, NB 2212 e NB 3027 não foi necessário determinar os valores de  $\epsilon$  devido a presença de dados na literatura para o mesmo tipo de solvente empregado nos experimentos [26]-[28].

$$A = \epsilon l C \quad (32)$$

### 3.3 Preparação de Filmes de TiO<sub>2</sub>

Os filmes de TiO<sub>2</sub> foram preparados pela técnica de *doctor blade* [71] [72], a qual consiste em utilizar uma fita-cola para delimitar a área ativa dos filmes (deposição da pasta contendo TiO<sub>2</sub>), que nesse caso corresponde a 1 cm<sup>2</sup>. Depois de colocada a fita-cola nas lâminas de microscópio de vidro depositou-se uma ou mais gotas de pasta imediatamente antes do espaço delimitado. De seguida com o auxílio de uma barra de vidro, espalhou-se as gotas empurrando-as em direção à zona delimitada, fazendo duas passagens consecutivas. O filme foi deixado ao ar para permitir a secagem da pasta depositada, e em seguida retirou-se a fita-cola.

Os filmes resultantes foram colocados em forno para sinterização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, com aquecimento gradual conforme descrição: 125°C por 10 min, 325°C por 5 min, 375°C por 10 min, 450°C por 10 min e 500°C por 15 min. A morfologia e espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub> (1,2  $\mu$ m) por esse método foi medida anteriormente pela microscópio eletrônico de varredura (MEV) em trabalho previamente publicado pelo grupo [77].

### 3.4 Estudo de Cinética de Adsorção

Os filmes de TiO<sub>2</sub> foram mergulhados em placas de Petri contendo a solução de cada corante nas concentrações descritas na sessão 3.2 e o tempo de exposição de cada filme a solução foi controlado pelo uso de um cronômetro analógico. Em tempos pré-determinados retirava-se o filme, e passava seu respectivo solvente para remover o excesso não adsorvido para posterior medida do espectro de absorção. Depois de tirado o espectro, o filme era novamente mergulhado na solução correspondente e repetia-se o procedimento anterior até que o máximo de absorção não variasse, indicando que o filme já estava saturado de moléculas do corante.

Os dados de absorção foram convertidos em função do número de mols de corante adsorvido por área de TiO<sub>2</sub> através das relações previamente descritas em trabalho anterior [78].

### 3.5 Estudo da Dessorção

Após a saturação do filme pelos corantes, adicionaram-se 2 gotas de solução de NaOH 0,1 M para a dessorção seletiva de cada corante e não retirar o TiO<sub>2</sub> da superfície da lâmina de vidro. Em seguida, mergulhou-se o filme em 3 mL de água de nível Milli-Q e determinou o espectro de absorção na região do UV-vis (200-700 nm). A partir do valor do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de cada composto (sessão 3.2) e o valor de absorção no correspondente comprimento de onda do  $\epsilon$  calculou-se a concentração de corante (mol/L) adsorvido na superfície do filme de TiO<sub>2</sub> pela equação de Lambert-Beer (equação 32).

Com o conhecimento da concentração da solução (C) e do volume da solução (V), foi aplicada a equação 34 para determinar o número de mols do corante adsorvido no filme.

$$n = C * V \quad (34)$$

### 3.6 Estudo da Fotodegradação

O comportamento do corante quando exposto ao sol é de extrema importância pois em uma certa intensidade de luz, o corante pode degradar e como resultado ter baixa estabilidade para aplicação em DSSC. Neste caso, para verificar este comportamento foi utilizado um simulador solar de marca *Newport, modelo 67005*, com lâmpada de potência entre 50 à

500W. equipado com filtro UV, que minimiza a passagem da radiação ultravioleta como mostrado na figura 7:



Figura 7: Simulador solar usado para os experimentos.

Para a lâmpada foi usada a potência de 150W fornecida pela fonte de energia de modelo *power supply* 69907A (Figura 8B) e o filme sensibilizado foi atingida por uma potência de 0.1 W, determinada pelo medidor ótico, modelo 1916-R (Figura 8A), isto baseado em condição padrão de teste. O corante adsorvido no filme de TiO<sub>2</sub> foi exposto ao simulador solar, em tempos pré-determinados para posterior medida do espectro de absorção no UV-vis. Após a determinação do espectro, repetia-se o procedimento anterior até que não houvesse variações no valor de absorção máxima do corante. Para todos os corantes, os estudos de fotodegradação foram realizados em filme de TiO<sub>2</sub> após a saturação da superfície do semicondutor pelos corantes, entretanto para os compostos Bix, ABix e EBix, foram também realizados estudos de fotodegradação em solução de THF ( $1 \times 10^{-5}$  M cada).



Figura 8: Aparelhos usados para controlo de potência.

### 3.7 Voltametria cíclica

Os valores experimentais dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para os corantes CuPcTs, TPFFS<sub>4</sub>, Bix, ABix, e EBix foram determinados por voltametria cíclica em célula eletroquímica com capacidade de 10 mL. Para as soluções aquosas foram utilizados um

elétrodo de carbono vítreo (GCE,  $d = 3,0$  mm, como elétrodo de trabalho), um bastão de carbono vítreo (GC,  $d = 1,6$  mm, como contra elétrodo) e Ag/AgCl (3 M KCl, como elétrodo de referência). Em contrapartida, para soluções orgânicas foram utilizados os dois primeiros sistemas citados anteriormente e trocando o elétrodo de referência para Ag/AgNO<sub>3</sub> (0,01 M de nitrato de prata e 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>NP) em acetonitrile). Para soluções aquosas e orgânicas o ferricianeto de potássio (K<sub>3</sub>[Fe](CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, 1 mM) e ferroceno (0,5 mM) foram usados como referência, respetivamente. A referência aquosa e as amostras TPFFS<sub>4</sub> e CuPcTs (1 mM) foram dissolvidas em solução 1 M de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e já a referência orgânica e as amostras Bix e ABix (0,5 mM) foram dissolvidas em THF. Os voltamogramas cíclicos (VC) foram obtidos na faixa de varredura de 50 mV/s.

Antes de cada experimento eletroquímico, o GCE foi polido com almofadas de polimento apropriadas usando primeiro tamanho de partícula de óxido de alumínio 0,3 μm e, em seguida, tamanho de partícula de óxido de alumínio 0,075 μm (polimento em um movimento de oito). Após o polimento, o elétrodo foi enxaguado abundantemente com água de nível Milli-Q e o elétrodo foi sonicado em um recipiente com água nível Milli-Q e etanol (50:50 v/v) por 5 min.

Na célula eletroquímica, soluções saturadas de nitrogênio foram obtidas borbulhando gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) de alta pureza por um mínimo de 5 min na solução e fluxo contínuo de gás puro sobre a solução durante os experimentos voltamétricos. Todos os ensaios foram feitos à temperatura ambiente (~20°C).

Os valores de HOMO e LUMO foram determinados pelas equações 35 e 36 [79], [80]:

$$E_{HOMO} = -(E_{Ox}^{onset} + 4,8) - E_{FOC} \quad (35)$$

$$E_{LUMO} = -(E_{red} + 4,8) \quad (36)$$

Onde  $E_{Ox}^{onset}$  é o potencial no início da oxidação e  $E_{FOC}$  corresponde a razão entre o potencial de oxidação e redução de cada padrão (K<sub>3</sub>[Fe](CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O e ferroceno para soluções aquosas e orgânicas, respetivamente).



### 3.8 Cálculos computacionais

A estrutura química para CuPcTs, TPFFS<sub>4</sub>, Bix, ABix, EBix, NB 1299, NB 5006, NB 2212 e NB 3027 foi construída e minimizada em termos de energia com programa Spartan' 14 [81] através da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês *density functional theory*, DFT) pelo método Becke-3-Lee Yang Parr (B3LYP) e conjunto de base padrão 6-31G\* sob o respectivo solvente usado nos ensaios experimentais. Para cada composto, o valor e representação do orbital molecular ocupado mais alto e o orbital molecular desocupado mais baixo (HOMO e LUMO, respetivamente) foram obtidos pelo mesmo método descrito acima.

## 4. Resultado e discussão

### 4.1 Ftalocianina CuPcTs e porfirina TPFFS<sub>4</sub>

#### 4.1.1 Propriedades ópticas e perfil de adsorção

Os espectros UV-vis obtidos para CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> em solução aquosa são mostrados na Figura 9A e exibiram comportamento típico encontrado para macrociclos tetrapirrólicos, por exemplo para CuPcTs as duas bandas intensas que surgem na região do visível (665 e 630 nm) em meio aquoso são atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mais especificamente as de monômero 0-0 e agregados, respectivamente, e são geralmente referidas como bandas *Q*, enquanto a outra banda característica em 337 nm, é referida como a banda *Soret* [77] [78]. A agregação de CuPcTs em água já foi acompanhada experimentalmente por Camp e co-autores, indicando o surgimento do pico de absorção em 630 nm é devido à interação cooperativa entre o momento de dipolo de transição de um *cluster*, que tem maior energia do que a transição eletrônica do monômero [83]. Por outro lado, de acordo com o modelo Gouterman [84], o TPFFS<sub>4</sub> apresenta cinco bandas de absorção características para esta classe de porfirina: uma banda *Soret* intensa em 410 nm e outras quatro bandas *Q* menos intensas ( $Q_{y(0,1)}$ ,  $Q_{y(0,0)}$ ,  $Q_{x(0,1)}$  e  $Q_{x(0,0)}$ ) de menor energia (intervalo entre 500-700 nm) [80] [81].

Nos filmes de TiO<sub>2</sub> (Figura 9B), os picos máximos de absorção de TPFFS<sub>4</sub> são preservados, porém, no caso de CuPcTs os picos máximos nas bandas *Q* mudaram, indicando que apesar da ftalocianina em estudo carecer de grupos axiais coordenados ao metal central (inibidores de agregação), a interação CuPcTs com o filme nanoestruturado de TiO<sub>2</sub> inibe as interações  $\pi$ - $\pi$  entre as estruturas planares das CuPcTs, não tendo maior quantidade de agregados colunares comparado aos monômeros [69], [73]. O processo de agregação não foi observado para a TPFFS<sub>4</sub> tanto em filmes de TiO<sub>2</sub> quanto em solução aquosa. Isso deve-se ao efeito estérico entre os átomos de halogênio dos grupos fenil e os átomos de hidrogênio nas posições  $\beta$  dos anéis pirrólicos, aumentando o ângulo entre o macrociclo e o grupo fenil [71], [72], [74]. A agregação da ftalocianina é um problema comum em DSSCs impactando negativamente em sua eficiência de conversão de energia [87], portanto espera-se que a TPFFS<sub>4</sub> consiga ter melhor injeção de elétrons no sistema condutor do que a CuPcTs.

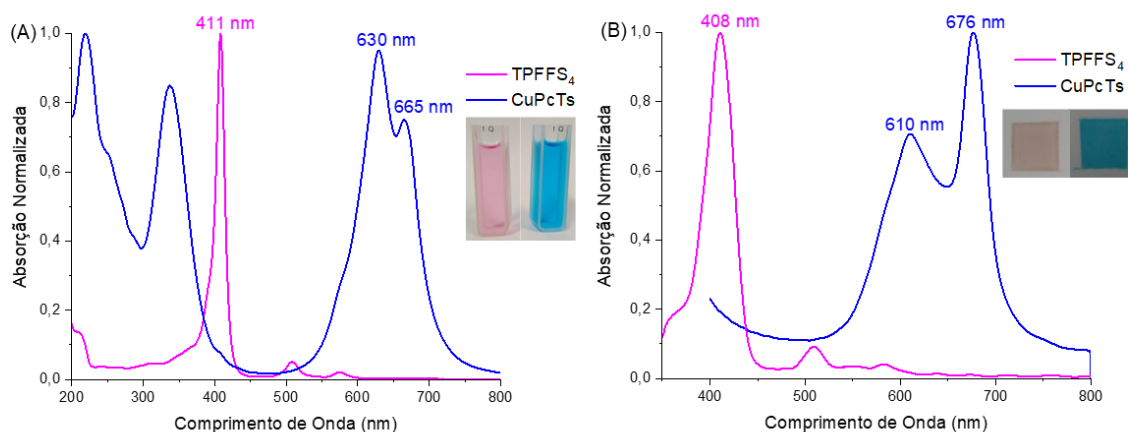


Figura 9: Espectros UV-vis normalizados para CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> em (A) meio aquoso e (B) filmes de TiO<sub>2</sub>. Para cada caso é mostrado como inset as correspondentes figuras do sistema avaliado.

Figura 10 mostra a tendência de saturação dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> após a imersão em cada solução aquosa de ftalocianina e porfirina. Os dados cinéticos são apresentados na forma de Tabela 4. Os compostos CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> atingem a saturação de cobertura de superfície de TiO<sub>2</sub> após 200 e 20 min, respectivamente, portanto a cinética de adsorção da ftalocianina é dez vezes mais lenta do que para a porfirina em estudo. Essa tendência pode ser comprovada a partir do valor da constante de taxa de pseudo-primeira ordem ( $K_1$ ) para ambos os compostos. Dessa forma, apesar do coeficiente de determinação do ajuste da curva ( $R^2$ ) ser levemente melhor para a espécie CuPcTs na equação de pseudo-segunda ordem, pela comparação da tendência qualitativa e quantitativa, ambos macrociclos tetrapirrólicos possuem cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem, portanto a cinética de adsorção da CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração da substância adsorvida[89]

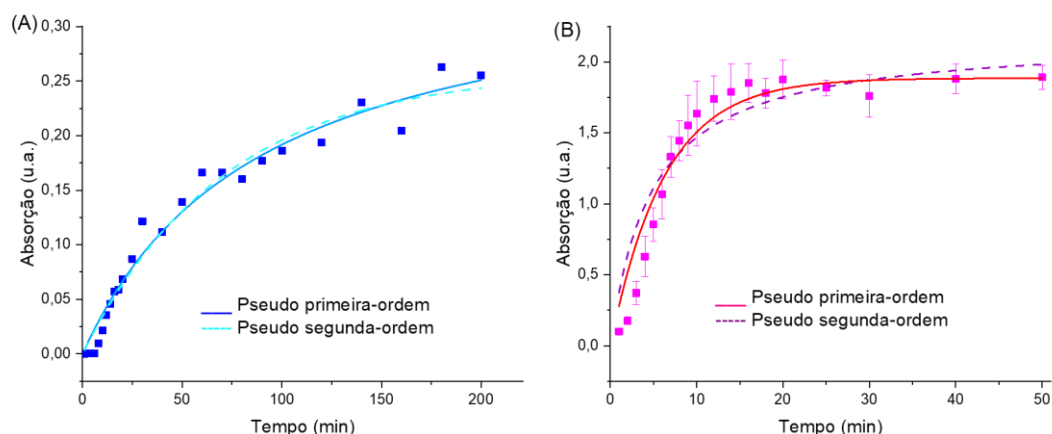


Figura 10: Cinética de adsorção das soluções aquosas de (A) CuPcTs e (B) TPFFS<sub>4</sub> em filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>. Concentração da solução de CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub>:  $5 \times 10^{-5}$  M.

**Tabela 4:** Parâmetros cinéticos da adsorção dos compostos CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> em filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>.

| Parâmetros            | CuPcTs                           | TPFFS <sub>4</sub> |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------|
| Pseudo-primeira ordem |                                  |                    |
| $q_1$                 | $0,259 \pm 0,013$                | $1,89 \pm 0,04$    |
| $K_1$                 | $0,0141 \pm 0,0015$              | $0,160 \pm 0,016$  |
| $R^2_{ajust.}$        | 0,9718                           | 0,9989             |
| Pseudo-segunda ordem  |                                  |                    |
| $q_2$                 | $0,363 \pm 0,026$                | $2,17 \pm 0,09$    |
| $K_2$                 | $(5,35 \pm 0,46) \times 10^{-4}$ | $2,14 \pm 0,25$    |
| $R^2_{ajust.}$        | 0,9729                           | 0,9979             |

Após a saturação do filme por cada corante, fez-se a dessorção e leitura do espectro de UV-vis em solução aquosa. Ao correlacionar o valor da absorção máxima com seu correspondente coeficiente de extinção molar experimental ( $\epsilon_{CuPcTs}$  e  $\epsilon_{TPFFS_4}$  de  $37309 \pm 248$  e  $245421 \pm 6131 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, ANEXO 2) pela equação de Lambert-Beer, determinou-se a concentração adsorvida final de CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> de  $0,89 \pm 0,09$  e  $7,13 \pm 0,63 \mu\text{M}$ , respectivamente, indicando que além das porfirinas terem maior cinética de

adsorção há maior quantidade desse fotossensibilizador por área de filme do que a ftalocianina.

#### 4.1.2 Ensaios de fotoestabilidade

Para estabelecer a taxa de fotodegradação de CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub>, e identificar se os fotossensibilizadores são estáveis sob incidência solar, foram realizados ensaios de fotoestabilidade até 60 min de exposição à luz solar simulada com potência de 0,1 W/cm<sup>2</sup>. Para ambos os compostos, há uma diminuição no valor de absorção após diferentes tempos de irradiação (Figuras 11A e 11B) e de acordo com a Figura 11C, CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> apresentam diferente velocidade de degradação, provavelmente devido as diferenças estruturais no núcleo tetrapirrólico [90]. Geralmente, as porfirinas são menos fotoestáveis do que as ftalocianinas sob incidência solar [91], no entanto, TPFFS<sub>4</sub> foi mais fotoestável do que outras porfirinas usadas em DSSCs [92] devido à incorporação de átomos de flúor e grupos sulfônicos nos anéis fenil que além de inibir o fenômeno de agregação também aumentam a fotoestabilidade [86]. Curiosamente, para CuPcTs há uma diminuição significativa no pico de absorção do monômero (676 nm) em comparação com o pico do dímero (610 nm) mostrando maior fotoestabilidade para os agregados colunares (Figura 11C). Provavelmente, a maior diminuição de monômeros do que agregados acima de 5 min de irradiação solar afetará negativamente o desempenho como DSSC [93].

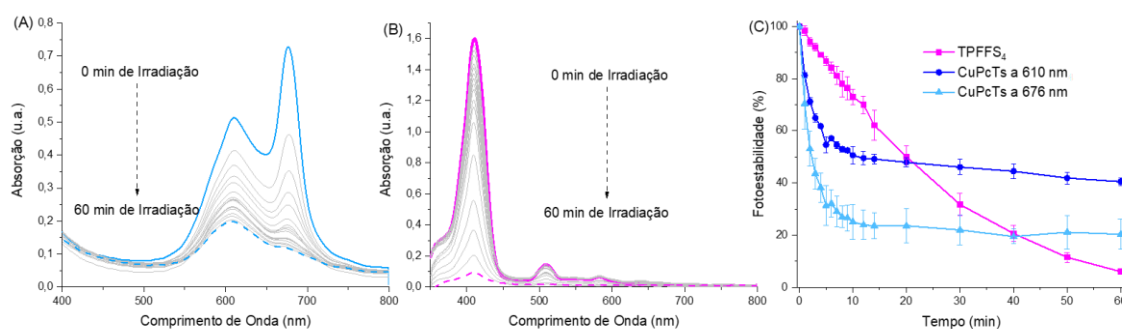


Figura 11: Espectros UV-vis para filmes de TiO<sub>2</sub> na presença de uma concentração saturada de (A) CuPcTs e (B) TPFFS<sub>4</sub> antes e após diferentes tempos de irradiação de uma lâmpada de luz solar simulada sob uma potência de 0,1 W/cm<sup>2</sup>. (C) Gráfico de fotoestabilidade para CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub>. Concentração da solução de CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub>:  $5 \times 10^{-5}$  M.

A Figura 12 mostra os espectros UV-vis de cada porfirinoide em estudo após a desorção do corante do filme, antes e depois de 60 min de irradiação solar simulada. Uma vez que as formas dos espectros de absorção permanecem os mesmos após a irradiação é indicativo de

que não houve um rearranjo fotoquímico nos corantes que poderia produzir novos compostos que absorvam luz UV-vis.

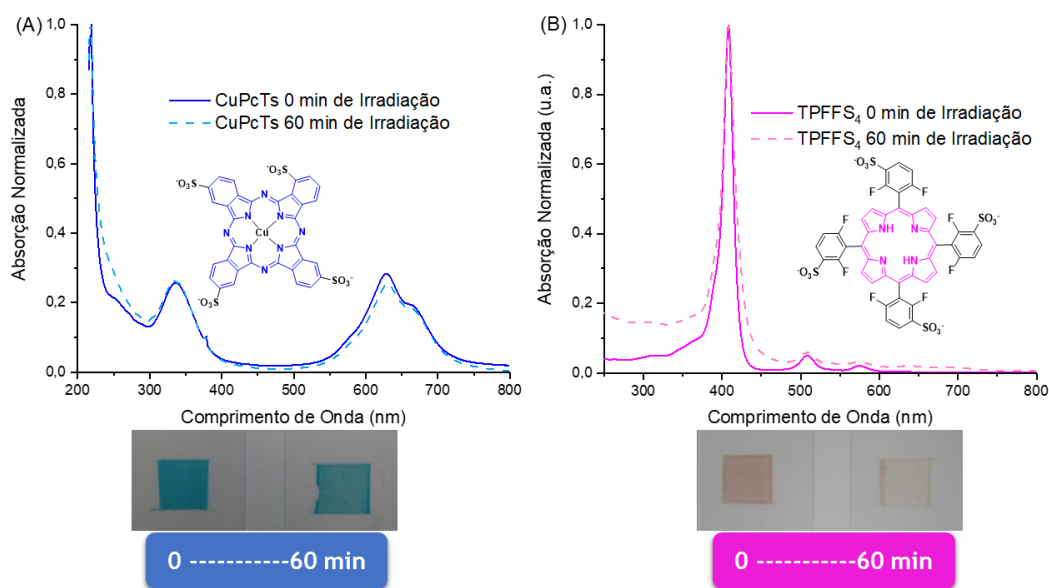


Figura 12: Espectros UV-vis normalizados em meio aquoso para (A) CuPcTs e (B) TPFFS<sub>4</sub> sem e após 60 min de irradiação solar simulada sob a potência de 0,1 W/cm<sup>2</sup> em filmes de corante-TiO<sub>2</sub>. Abaixo dos espectros são representadas as imagens dos corantes nos filmes de TiO<sub>2</sub> antes e após 60 min de irradiação.

#### 4.1.3 Estudo eletroquímico e cálculos computacionais

O alinhamento dos níveis de energia do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) e do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) em relação ao semicondutor inorgânico e eletrólito é crucial para a avaliação da eficiência do corante em injetar os elétrons na banda de condução (BC) do TiO<sub>2</sub> e do corante ser regenerado rapidamente, respectivamente. Basicamente, para garantir a injeção eficiente de elétrons na BC do TiO<sub>2</sub>, a energia LUMO do corante deve ser maior do que -4,0 eV (TiO<sub>2</sub> anatase), enquanto a energia de HOMO deve ser menor do que o potencial redox do par 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (-4,6 eV) para regeneração eficiente do corante oxidado [94]. Os valores de LUMO e HOMO foram experimentalmente obtidos a partir de voltamogramas cíclicos (Figura 13). A análise qualitativa dos voltamogramas indicam que os dois picos de oxidação e redução para CuPcTs são característicos de capacidade de autoregeneração, o que não é observado para TPFFS<sub>4</sub> [95], [96]. Visto que uma das problemáticas da construção de DSSC é a compatibilidade do par redox 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> com os demais compartimentos da célula para garantir sua durabilidade [97], os dados qualitativos da voltametria cíclica sugerem ser interessante

a construção de células solares com o corante CuPcTs na ausência e presença do par redox para avaliar o impacto do  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  na eficiência de conversão de energia solar em elétrica.

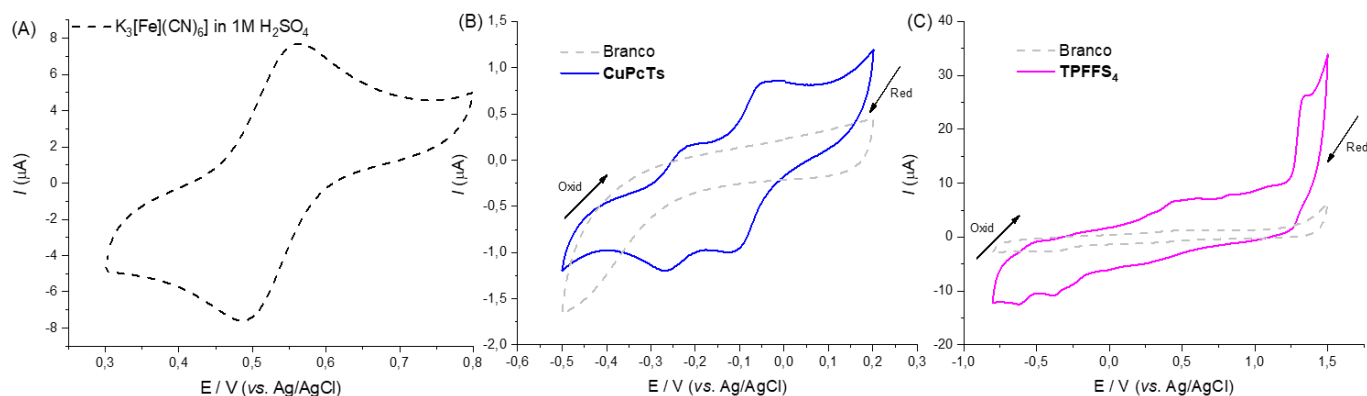


Figura 13: Voltamogramas cíclicos para os compostos (A) ferricianeto de potássio (padrão), (B) CuPcTs e (C) TPFFS<sub>4</sub> obtidos em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Concentração de K<sub>3</sub>[Fe](CN)<sub>6</sub>, CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub>: 1 mM.

Conforme observado na Figura 14, a energia experimental LUMO para TPFFS<sub>4</sub> é um pouco inferior ao da BC do TiO<sub>2</sub>, e já o valor para CuPcTs é muito mais inferior, indicando que a ftalocianina terá menor eficiência na injeção dos elétrons na BC do suporte sólido do que a porfirina. Além do mais, o valor de HOMO para ambos corantes é menor do que o do eletrólito, indicando a tendência de ambos os compostos em regenerarem-se rapidamente através do  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  após a injeção dos elétrons na BC do TiO<sub>2</sub>. Os valores de HOMO teóricos foram compatíveis com a tendência experimental, e em contrapartida, os valores de LUMO teórico foram opostos a tendência experimental, ao sugerir que os compostos avaliados podem injetar elétrons favoravelmente na BC do TiO<sub>2</sub>. Uma vez que o valor padrão da BC do TiO<sub>2</sub> também foi obtido por cálculos teóricos [94], considera que a tendência via DFT suporta a viabilidade de estudos futuros da eficiência de CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> em DSSCs. A representação teórica dos orbitais de fronteira é apresentada na Figura 15, sendo que para esse caso nota-se que tanto o LUMO e HOMO estão localizados no núcleo tetrapirrólico. Visto que a região LUMO teórica não está localizada no grupo de ancoramento ao TiO<sub>2</sub> possivelmente mesmo que ocorra a injeção de elétrons dos corantes para a BC do TiO<sub>2</sub>, essa injeção não será tão eficiente.

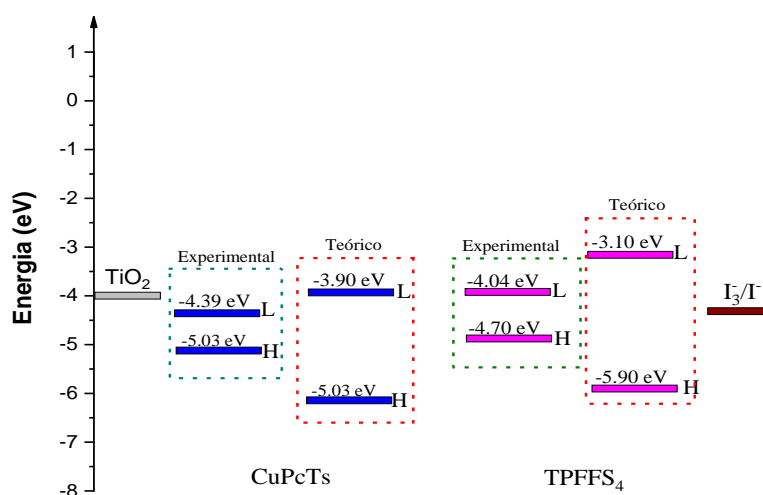


Figura 14: Gráfico para os valores experimentais (por voltametria cíclica) e teóricos (por cálculos de DFT) dos orbitais moleculares de fronteira LUMO (L) e HOMO (H) dos corantes sintéticos CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub>. O valor energético (eV) da BC de TiO<sub>2</sub> anatase e potencial redox do 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> foram obtidos da literatura[94]

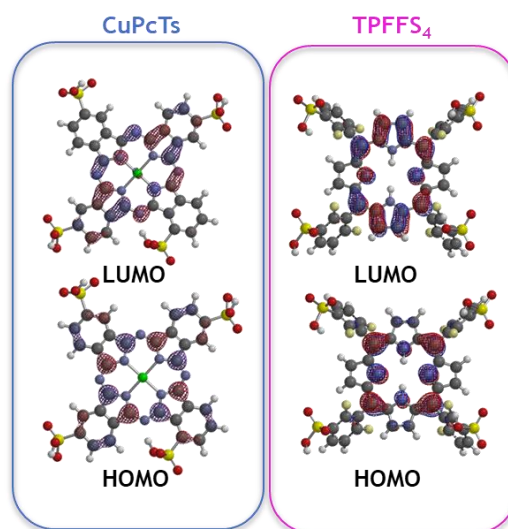


Figura 15: Representação gráfica dos orbitais de fronteira LUMO e HOMO para CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> obtidas por cálculos teóricos via DFT pelo programa Spartan'14.

## 4.2 Corante natural bixina (Bix) e semissintéticos ABix e EBix

### 4.2.1 Propriedades ópticas e perfil de adsorção

Os espectros UV-vis obtidos para Bix e seus dois derivados semissintéticos em THF são mostrados na Figura 16 e exibiram comportamento típico para compostos da família dos carotenoides. O sistema de dupla ligação conjugada da Bix, que constitui o cromóforo da molécula, resulta em uma forte banda de absorção entre 420 e 510 nm. A forma típica dos



três picos da banda de absorção principal surge das transições desde o nível vibratório mais baixo do estado eletrônico fundamental até os níveis vibratórios mais baixos dos estados excitados eletrônicos [98]. Métodos de resolução de vibração permitiriam obter espectros precisos da Bix, ABix e EBix, mas não é o objetivo principal deste estudo. Curiosamente, apesar do acoplamento de duas unidades da Bix por intermédio de um heterociclo, não houve deslocamento na região de absorção, indicando que não há um aumento dos estados de ressonância para os derivados semissintéticos.

Em filmes de  $\text{TiO}_2$  não há resolução suficiente para ter os três picos de absorção bem definidos para Bix e ABix e a ausência de absorção da EBix no suporte sólido indica que esse composto não interage com  $\text{TiO}_2$ . Esse fenômeno ocorre devido a ausência da função ácido carboxílico (grupo de ancoramento) [99], sendo portanto EBix um bom controle negativo para os ensaios envolvendo compostos da classe dos carotenóides.

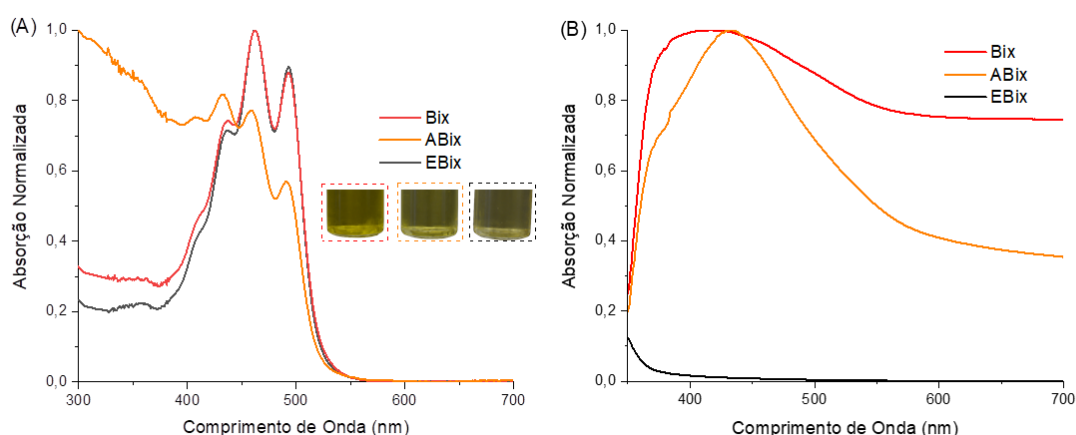


Figura 16: Espectros UV-vis normalizados para Bix, ABix e EBix em (A) THF e (B) filmes de  $\text{TiO}_2$ . A cor da solução de cada composto avaliado está representada como *inset* da figura à esquerda.

A Figura 17 mostra a tendência de saturação dos filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  após a imersão em cada solução orgânica de Bix e ABix. Os dados cinéticos são apresentados na forma de Tabela 5. Os compostos Bix e ABix saturam a superfície do  $\text{TiO}_2$  após aproximadamente 10 e 6 min de exposição em solução orgânica ( $1 \times 10^{-5}$  M), respectivamente, portanto a cinética de adsorção do derivado semissintético é quase o dobro superior ao do produto natural, possivelmente pela possibilidade das duas extremidades de ABix em ancorar simultaneamente ao  $\text{TiO}_2$ . Essa tendência pode ser comprovada a partir do valor da constante de taxa de pseudo-primeira ordem ( $K_1$ ) para ambos os compostos. Dessa

forma, apesar do coeficiente de determinação do ajuste da curva ( $R^2$ ) ser levemente melhor para a espécie ABix na equação de pseudo-segunda ordem, pela comparação da tendência qualitativa e quantitativa, tanto o produto natural quanto o semissintético possuem cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem, sendo, portanto, prioritariamente controlada por difusão externa, e independente da concentração da substância adsorvida [89].

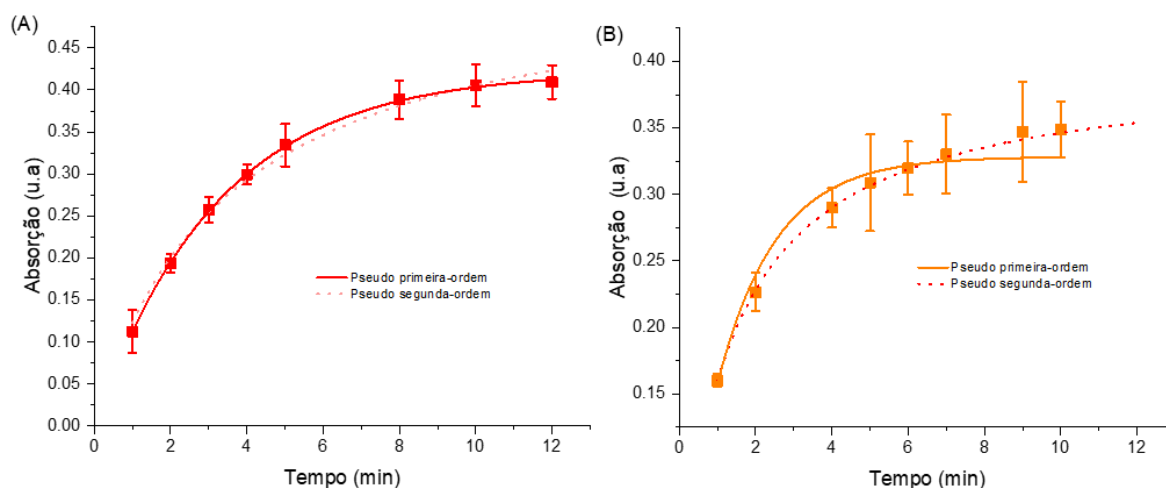


Figura 17: Cinética de adsorção dos compostos (A) Bix e (B) ABix em filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$ . Concentração da solução de Bix e ABix:  $1 \times 10^{-5}$  M.

**Tabela 5:** Parâmetros cinéticos da adsorção dos compostos Bix e ABix em filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$ .

| Parâmetros            | Bix                | ABix                |
|-----------------------|--------------------|---------------------|
| Pseudo-primeira ordem |                    |                     |
| $q_1$                 | $0,422 \pm 0,002$  | $0,328 \pm 0,008$   |
| $K_1$                 | $0,310 \pm 0,003$  | $0,655 \pm 0,034$   |
| $R^2_{ajust.}$        | 0,9997             | 0,9856              |
| Pseudo-segunda ordem  |                    |                     |
| $q_2$                 | $0,544 \pm 0,017$  | $0,398 \pm 0,002$   |
| $K_2$                 | $0,0470 \pm 0,002$ | $0,0423 \pm 0,0004$ |
| $R^2_{ajust.}$        | 0,9919             | 0,9994              |

Após a saturação do filme por cada corante, fez-se a dessorção e leitura do espectro de UV-vis em solução aquosa. Ao correlacionar o valor da absorção máxima com seu correspondente coeficiente de extinção molar ( $\epsilon_{\text{Bix}}$  e  $\epsilon_{\text{ABix}}$  de  $120401 \pm 1907$  e  $22273 \pm 503$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, ANEXO 2) pela equação de Lambert-Beer, determinou-se a concentração adsorvida final de Bix e ABix de  $3,40 \pm 0,16$  e  $15,7 \pm 0,24$   $\mu\text{M}$ , respectivamente. Visto que os dados anteriores indicam que o derivado semissintético pode ancorar pelas duas extremidades e saturar a superfície do  $\text{TiO}_2$  mais rápido do que o produto natural, não era esperado maior concentração de ABix em comparação a Bix. Uma vez que a concentração final dos compostos ancorados ao semicondutor foi determinada levando em consideração o valor experimental de  $\epsilon$  e o composto ABix utilizado nos ensaios tem 80% de pureza, será necessário estudos futuros de quantificação e cinética do ABix com pureza maior ou igual a 95% para verificar se realmente os dados gerados são compatíveis ou não com a tendência esperada.

#### 4.2.2 Ensaios de fotoestabilidade

Figura 18 mostra que após determinados tempos de irradiação solar simulada em laboratório, tanto Bix quanto ABix ancorados na superfície de  $\text{TiO}_2$  fotodegradam com cinética semelhante - a partir de 1 minuto de irradiação até os 12 min de ensaio os compostos atingem valores constantes. Entretanto, ABix é cerca de 10% mais fotoestável do que Bix, provavelmente devido a fotoestabilidade gerada pelo heterociclo central. Em solução orgânica, o produto natural Bix é mais fotoestável do que na superfície de  $\text{TiO}_2$ , isso provavelmente devido a geração de espécies radiculares mais proeminentes na presença do semicondutor que está totalmente exposto ao ar atmosférico. Curiosamente, o EBix em solução apresentou fotoestabilidade intermediária entre ABix e Bix e já ABix em THF têm fotoestabilidade muito semelhante ao ancorado em  $\text{TiO}_2$ , indicando que o heterociclo central fornece maior estabilidade aos compostos estudados quando estão ancorados ao semicondutor e não em solução e além do mais, a presença do ácido carboxílico livre no dímero faz com que diminua a sua fotoestabilidade em solução aquosa, possivelmente devido a sua maior susceptibilidade para espécies reativas.

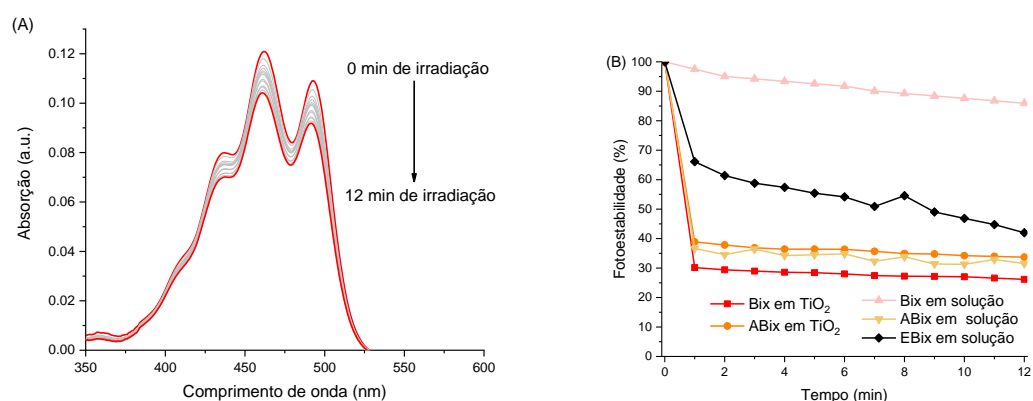


Figura 18: (A) Espectro UV-vis para Bix em THF antes e após diferentes tempos de irradiação. (B) Gráfico de fotoestabilidade de Bix, ABix saturadas em filmes de TiO<sub>2</sub>; e Bix, ABix e EBix em solução de THF na concentração de  $1 \times 10^{-5}$  M.

### 4.2.3 Estudo eletroquímico e cálculos computacionais

Análise qualitativa dos voltamogramas na Figura 19, mostra que os corantes Bix e ABix não apresentam formato de autoregeneração como apresentado para o controle ferroceno, mas apresentam regiões pouco acentuadas de oxidação e redução que podem ser exploradas para determinar o valor experimental de HOMO e LUMO, respectivamente.

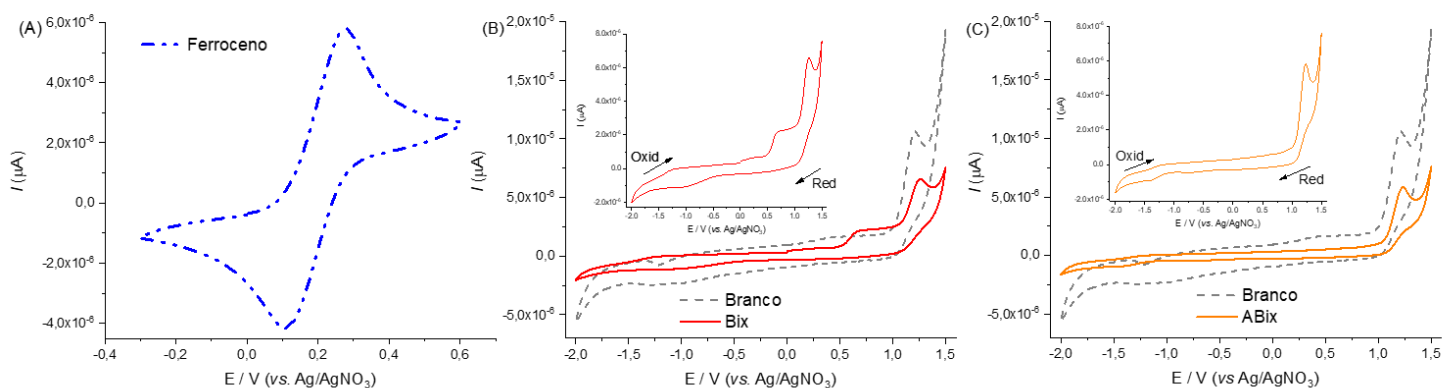


Figura 19: Voltamogramas cíclicos para os compostos (A) ferroceno (padrão), (B) Bix e (C) ABix obtidos em solução de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio 0,1 M. Concentração de ferroceno, Bix e ABix: 0,5 mM.

Ao observarmos a Figura 20, a energia experimental e teórica no nível LUMO para Bix e ABix são superiores ao da BC do TiO<sub>2</sub>, indicando que ambos os corantes têm capacidade para injeção de elétrons na BC do TiO<sub>2</sub>. Comparando os dados experimentais e teóricos entre Bix e ABix notamos que ABix terá uma eficiência maior do que Bix na injeção dos elétrons na BC do TiO<sub>2</sub>.

Os valores teóricos de HOMO para as amostras Bix e ABix por serem inferiores ao do par  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  indicam que os corantes podem ser reduzidos rapidamente após a injeção dos electrões na BC do  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, o valor experimental de HOMO não condiz com tal aproximação, isso porque o valor do potencial redox de  $-4,6 \text{ eV}$  para o par  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  é teórico e ao utilizar o valor experimental reportado na literatura pela técnica de voltametria cíclica ( $0,26 \text{ eV}$ ) [77] observa a tendência de regeneração esperada para Bix e ABix [36].

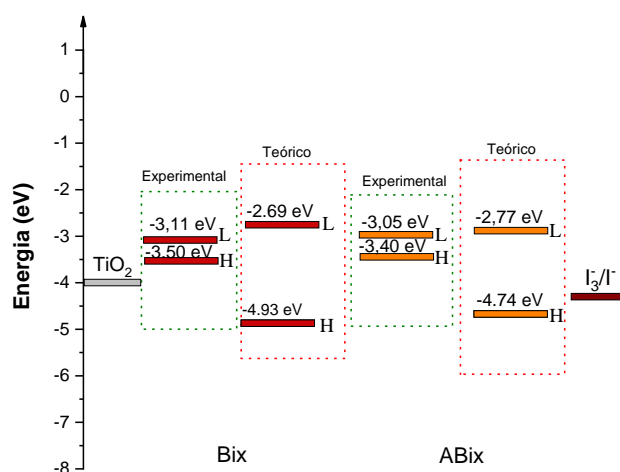


Figura 20: Gráfico para os valores experimentais (por voltametria cíclica) e teóricos (por cálculos de DFT) dos orbitais moleculares de fronteira LUMO (L) e HOMO (H) dos corantes Bix e ABix. O valor energético (eV) da BC de  $\text{TiO}_2$  anatase e potencial redox do  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  foram obtidos da literatura[94]

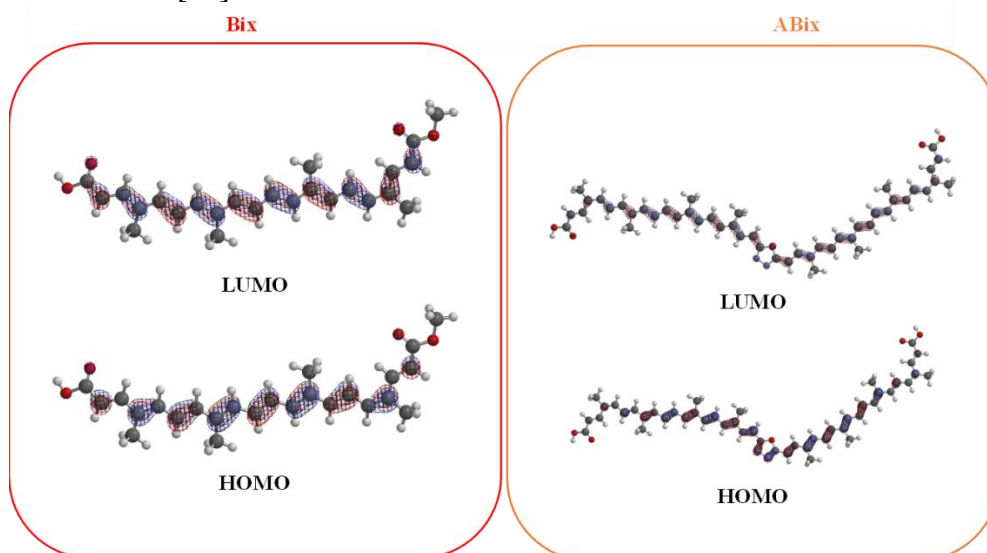


Figura 21: Representação dos orbitais de fronteira LUMO e HOMO para Bix e ABix obtidas por cálculos teóricos via DFT pelo programa Spartan'14.

A análise qualitativa dos orbitais de fronteira (Figura 21) mostra que Bix apresenta o HOMO com uma conjugação ao longo da cadeia de polietileno, com exceção dos substituintes dos

terminais principalmente no grupo carboxilo. Na distribuição eletrônica do LUMO, há maior densidade de orbitais moleculares, que chegam a atingir a terminal carboxílica. Com isto, pode-se presumir que a excitação eletrônica fará com que a distribuição eletrônica se mova do centro da molécula em direção a terminal carboxílica, favorecendo assim a injeção no semiconductor. Para ABix a densidade do HOMO se encontra localizado na parte central incluindo o heterocíclico de acoplamento dos monómero e observa-se uma pequena região LUMO localizada próxima ao grupo de ancoramento do corante, indicando que apesar de ABix ter melhores valores para injeção de elétrons na BC do TiO<sub>2</sub>, a possível ausência efetiva de interação orbitalar com o semiconductor poderá dificultar tal injeção.

### 4.3 Corantes naturais NB 1289, NB 5006, NB 3027 e NB 2212

#### 4.3.1 Propriedades ópticas e perfil de adsorção

Os espectros de absorção normalizados dos corantes NB 1289, NB 5006, NB 3027 e NB 2212, dissolvidos em água e adsorvidos na superfície de TiO<sub>2</sub>, são apresentados na Figura 22. Na faixa de luz visível, para o NB 1289 observou-se três picos majoritários correspondentes a compostos da classe dos carotenoides [100]. Uma vez que o composto NB1289 é norbixina, tendo semelhança estrutural com Bix, as transições eletrônicas para NB1289 são compatíveis com as descritas anteriormente na sessão 4.2.1.

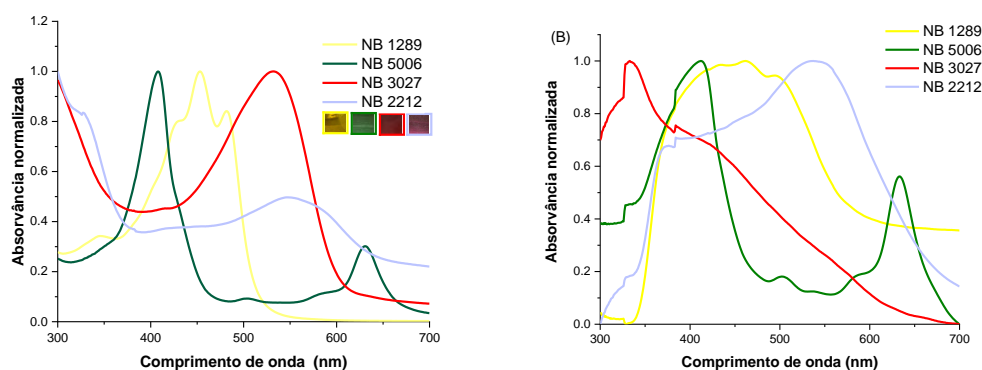


Figura 22: Espectros UV-vis normalizados para NB 1289, NB5006, NB 3027 e NB 2212 em (A) meio aquoso e em (B) filmes de TiO<sub>2</sub> adsorvidos com os respectivos corantes.

Para a metaloclorina natural NB 5006 estão presentes dois notáveis picos de absorção na região visível, mais especificamente um em 412 e outro em 634 nm, correspondente às transições eletrônicas de Soret (transferência de carga do HOMO para o LUMO de alta

energia) e banda  $Q$  (de menor energia) respetivamente [74]. O composto NB5006 é estruturalmente análogo à clorofila, tendo transições eletrónicas semelhantes entre eles [101].

NB 2212 absorve fortemente a luz na faixa ultravioleta e ligeiramente na faixa visível, tendo transições eletrónicas do tipo  $n-\pi^*$  em 550 nm característico de compostos da classe das antocianinas [102][Ref]. Em termos de propriedades óticas, o espectro de absorção do corante pertencente à classe das betalainas NB 3027 é mais largo do que os demais corantes naturais em estudo, o que significa que absorve fótons do espectro solar numa gama mais abrangente, e é de esperar que a célula solar sensibilizada com NB 3027 produza mais corrente em relação às células sensibilizadas com NB 1289, 5006 e 2212.

Em filme de  $\text{TiO}_2$  (Figura 22B) observa-se a expansão dos picos e seu deslocamento, resultante da interação dos corantes com a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Esta interação faz com que a posição dos seus níveis de energia HOMO e LUMO sejam alterados a fim de permitir a sobreposição destes orbitais com a BC de  $\text{TiO}_2$ .

Na figura 23, estão representados os gráficos de cinética de adsorção para cada corante natural nos filmes de  $\text{TiO}_2$  e os dados quantitativos são apresentados na Tabela 6. Interessantemente o composto NB 1289 satura a superfície do  $\text{TiO}_2$  após 10 min, mesmo tempo detectado previamente para a bixina (sessão 4.2.1), contudo a solução de NB 1289 está cinco vezes mais concentrada do que a solução de Bix. Além do mais a cinética de pseudo-segunda ordem é o melhor modelo que se adequa para NB 1289, sendo o oposto detectado para Bix. Visto que a bixina possui um único grupo de ancoramento (COOH) e em contrapartida NB 1289 possui dois grupos de ancoramento (COOH), há indícios que a norbixina consegue assumir uma geometria favorável para interagir pelos seus dois pontos de ancoramento com o  $\text{TiO}_2$ .

A saturação da superfície do  $\text{TiO}_2$  pelos corantes NB 5006, 3027 e 2212 ocorre após 60, 30 e 12,5 min, respetivamente e o melhor modelo de cinética de adsorção é de pseudo-segunda ordem, portanto a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no estado de equilíbrio [89][Ref].

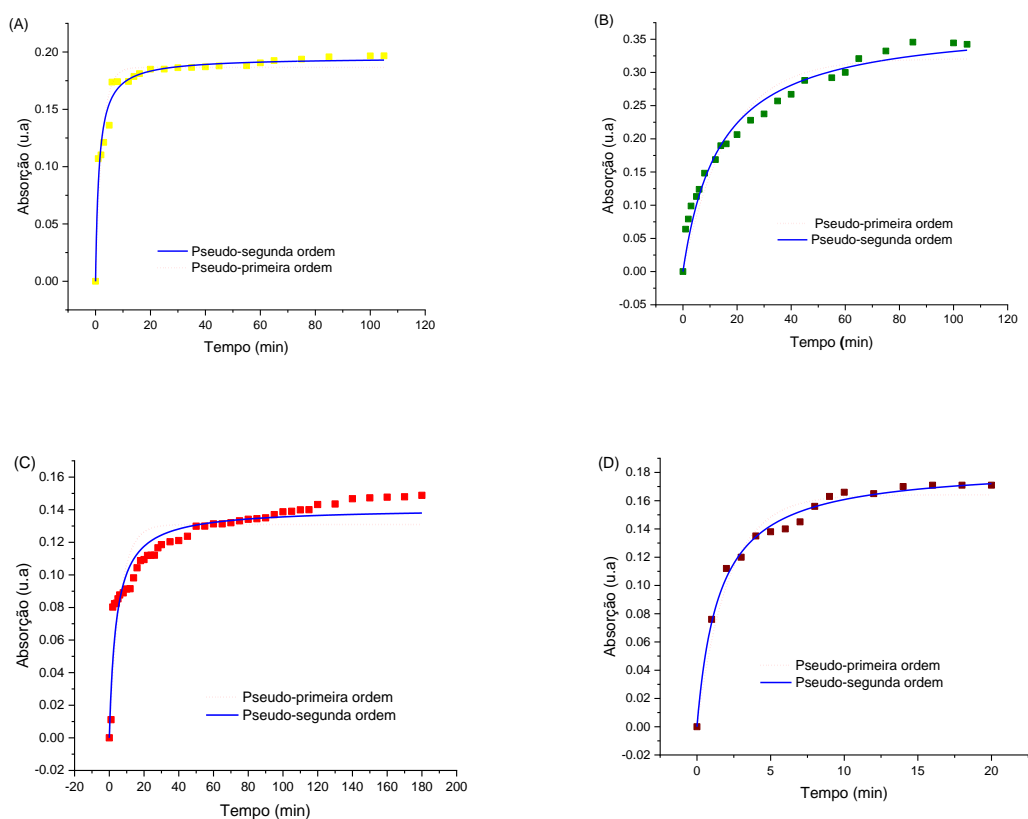


Figura 23: Cinética de adsorção dos compostos (A) NB1289, (B) NB 5006, (C) NB 3027 e (D) NB 2212 em filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>. Concentração da solução de NB 1289, NB 5006 e NB 2212:  $5,6 \times 10^{-5}$  M e NB 3027:  $2,37 \times 10^{-5}$  M.

**Tabela 6:** Parâmetros cinéticos da adsorção dos compostos NB 1289, NB 5006, NB 3027 e NB 2212 em filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>.

| Corante               | NB 1289           | NB 5006            | NB 3027           | NB 2212            |
|-----------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Pseudo-primeira ordem |                   |                    |                   |                    |
| $q_1$                 | $0,186 \pm 0,003$ | $0,321 \pm 0,010$  | $0,31 \pm 0,003$  | $0,164 \pm 0,003$  |
| $K_1$                 | $0,427 \pm 0,427$ | $0,0601 \pm 0,006$ | $0,168 \pm 0,021$ | $0,465 \pm 0,432$  |
| $R^2_{ajust.}$        | 0,92115           | 0,9356             | 0,7948            | 0,9624             |
| Pseudo-segunda ordem  |                   |                    |                   |                    |
| $q_2$                 | $0,195 \pm 0,002$ | $0,377 \pm 0,011$  | $0,141 \pm 0,002$ | $0,1851 \pm 0,003$ |
| $K_2$                 | $3,91 \pm 0,445$  | $0,193 \pm 0,026$  | $1,77 \pm 0,224$  | $3,59 \pm 0,301$   |
| $R^2_{ajust.}$        | 0,9672            | 0,9705             | 0,9112            | 0,9912             |

Após a saturação do filme por cada corante natural, fez-se a dessorção e leitura do espectro de UV-vis em solução aquosa. Ao correlacionar o valor da absorção máxima com seu



correspondente coeficiente de extinção molar obtido da literatura [72], [72] (Tabela 7) pela equação de Lambert-Beer, determinou-se a concentração adsorvida final dos compostos. Entre os corantes naturais, o NB 1289 foi o que adsorveu em menor quantidade no filme de TiO<sub>2</sub>. Além do mais, é importante salientar que se torna difícil comparar de forma fidedigna os valores de concentração adsorvidos dos corantes NB 1289 e Bix, uma vez que foram utilizadas soluções para adsorção em diferentes concentrações.

**Tabela 7:** Parâmetros de dessorção dos compostos NB 1289, NB 5006, NB 3027 e NB 2212 em filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>.

| Corante | $\epsilon (M^{-1}cm^{-1})$ | $\lambda_{\epsilon}(nm)$ | $C_0 (molL^{-1})$     | $Abs_0$ | $Abs_f$ | $V_f(mL)$            | $C_f(molL^{-1})$      | $n(mol)$             |
|---------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|---------|---------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| NB 1289 | $2,87 \times 10^3$         | 456                      | $5,60 \times 10^{-4}$ | 1,616   | 0,216   | $3,0 \times 10^{-3}$ | $7,54 \times 10^{-5}$ | $2,3 \times 10^{-7}$ |
| NB 5006 | $2,83 \times 10^3$         | 628                      | $5,60 \times 10^{-4}$ | 1,678   | 0,334   | $3,0 \times 10^{-3}$ | $1,18 \times 10^{-4}$ | $3,5 \times 10^{-7}$ |
| NB 3027 | $6,00 \times 10^4$         | 538                      | $2,37 \times 10^{-5}$ | 1,424   | 0,149   | $3,0 \times 10^{-3}$ | $2,48 \times 10^{-5}$ | $7,4 \times 10^{-8}$ |
| NB 2212 | $3,60 \times 10^2$         | 522                      | $5,60 \times 10^{-4}$ | 0,202   | 0,176   | $3,0 \times 10^{-3}$ | $4,89 \times 10^{-5}$ | $1,5 \times 10^{-7}$ |

$\epsilon$ : absorvidade molar da literatura [72], [72],  $\lambda_{\epsilon}$ : comprimento de onda correspondente a absorvidade molar,  $C_0$  e  $C_f$ : concentração inicial e final do corante, respetivamente.  $V_f$ : volume final.  $n$ : número de mols.

### 4.3.2 Ensaios de fotoestabilidade

Durante os ensaios de fotoestabilidade, observou-se visualmente o descoramento dos filmes contendo cada corante em função do tempo e conseqüente o valor máximo de absorção dos corantes diminuía. A figura 24, representa o gráfico da fotoestabilidade para os quatro corantes naturais. Nesse caso, o NB 2212 e 3027 apresentaram fotoestabilidade semelhante até os 12 min de irradiação, sendo que após esse tempo o composto pertencente às betalaínas (NB 3027) é o mais fotoestável. Ao comparar NB 1289 com Bix (sessão 4.2.2) a norbixina é mais fotoestável (45% e 30% para NB 1289 e Bix, respetivamente após 12 min de irradiação). Em contrapartida a metaloclorina NB 5006 é fotodegradada mais rapidamente

do que a porfirina TPFFS<sub>4</sub> e ftalocianina CuPcTs, entretanto o perfil de estabilidade para NB 5006 é diferente comparado à TPFFS<sub>4</sub>, visto que após 12 min de irradiação a metaloclorina atinge uma constância na estabilidade e já a TPFFS<sub>4</sub> tem uma queda linear.

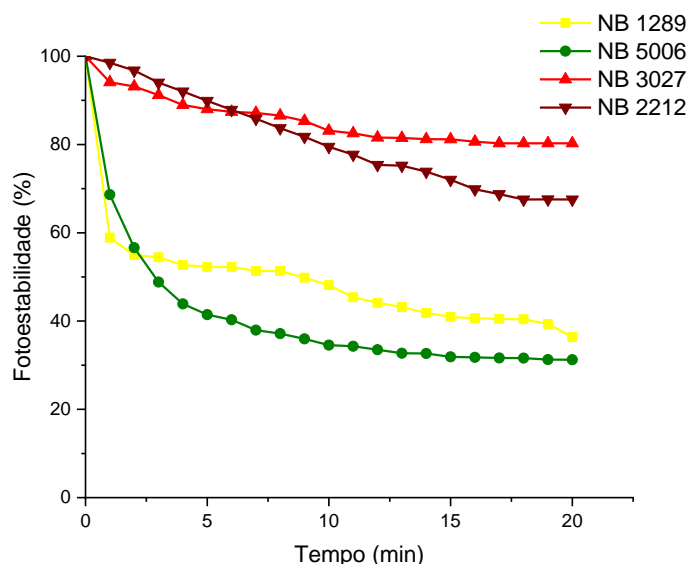


Figura 24: Fotoestabilidade de NB 1289, NB 5006, NB3027 e NB 2212 nos filmes de TiO<sub>2</sub> na presença de uma concentração saturada de cada corante antes e após diferentes tempos de irradiação de uma lâmpada de luz solar simulada sob uma potência de 0,1 W/cm<sup>2</sup>

### 4.3.3 Cálculos computacionais

Para os corantes naturais não foram realizados ensaios eletroquímicos, contudo cálculos teóricos foram feitos com o intuito de obter parâmetros iniciais sobre a tendência desses corantes em injetar os elétrons na BC do TiO<sub>2</sub> e de serem regenerados pelo par 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Tendo em conta os dados da Figura 25, os valores de LUMO para os compostos NB 1289, 5006 e 3027 são maiores do que o valor da BC do TiO<sub>2</sub>, indicando que esses corantes conseguem injetar os elétrons de forma eficiente na BC do semiconductor [98]. A antocianina NB 2212 não apresentou valor de LUMO compatível com o esperado provavelmente devido à presença de carga pontual no oxigênio central que não é um parâmetro normalizado no método Becke-3-Lee Yang Parr (B3LYP) e conjunto de base padrão 6-31G\*, sendo necessário por exemplo, utilizar em cálculos futuros o nível de teoria (TD)CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) como relatado por Marcano, E. (2017) [103][Ref]. Em contrapartida, os valores de HOMO de todos os corantes naturais são inferiores ao do par 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, indicando que os compostos estudados conseguem se regenerar pelo eletrólito na DSSC.

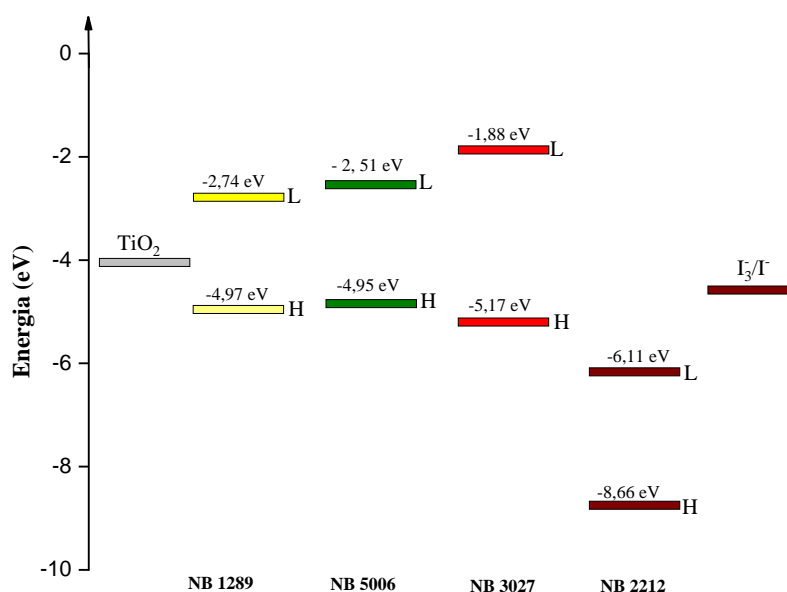


Figura 25: Níveis de energia dos orbitais moleculares dos corantes NB 1289, NB 5006, NB3027 e NB 2212. O valor energético (eV) da BC de TiO<sub>2</sub> anatase e potencial redox do 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> foram obtidos da literatura [94].

Ao comparar os resultados deste cálculo, percebemos que a injeção de elétrons na BC de TiO<sub>2</sub> deverá ser mais favorecida quando o corante adsorvido é NB 3027, seguido por NB 5006 e NB 1289.

Ao analisar a capacidade de transferência de carga nas moléculas dos corantes através da variação da densidade eletrônica nos orbitais moleculares de fronteira no estado fundamental (Figura 26), observa-se que o NB 1289 tem a região HOMO conjugada ao longo da cadeia de polietileno, com exceção nos terminais com ácidos carboxílicos. Em contrapartida, na distribuição eletrônica do LUMO, há densidade nas terminações carboxílicas, indicando que a excitação eletrônica fará com que a distribuição dos elétrons se mova do centro da molécula em direção as terminais, favorecendo assim a injeção através das terminais carboxílicas para a BC do semiconductor [104], [105].

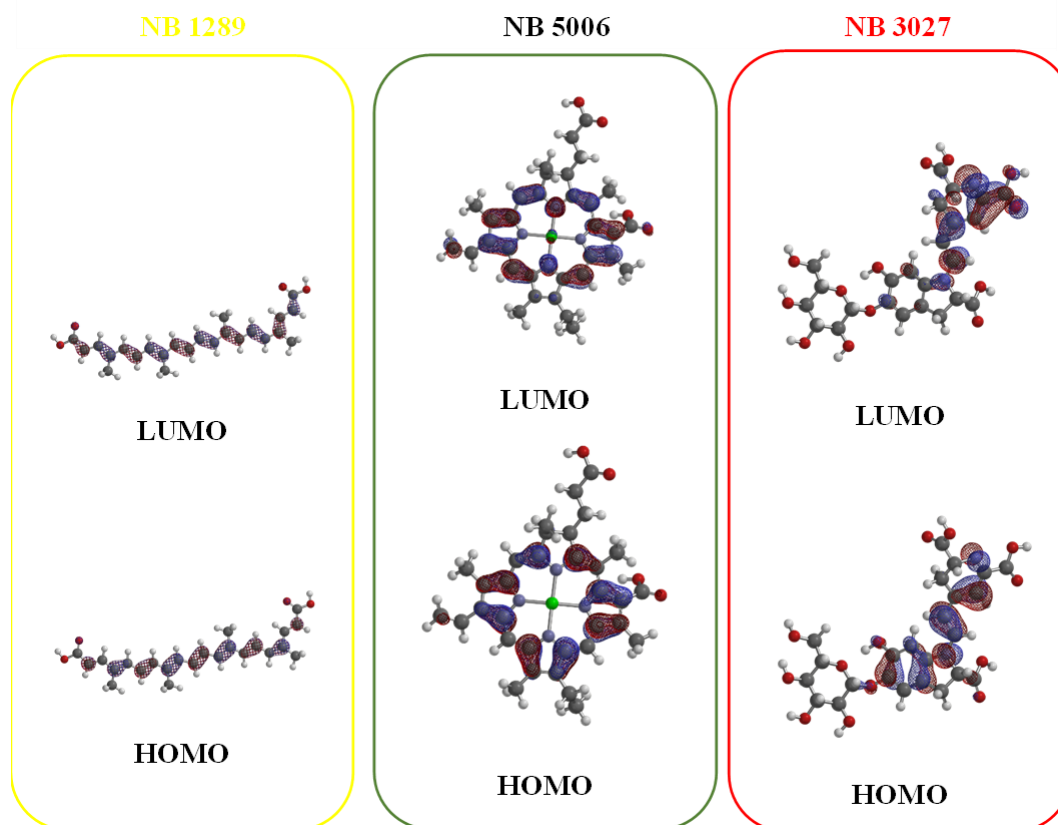


Figura 26: Representação dos orbitais de fronteira LUMO e HOMO para NB 1289, NB 5006 e NB 3027 obtidas por cálculos teóricos via DFT pelo programa Spartan'14. Uma vez que o método B3LYP/6-31G\* não seria o ideal para simular os orbitais do NB 2212, não foram representados os orbitais de fronteira para esse composto.

Para o corante NB 5006 uma vez que o HOMO e LUMO estão localizados no núcleo tetrapirrólico possivelmente mesmo que ocorra a injeção de elétrons do corante para a BC do  $\text{TiO}_2$ , essa injeção não será tão eficiente. No entanto, em uma análise mais detalhada observa-se que há uma região com densidade LUMO no ácido carboxílico diretamente conectado ao anel tetrapirrólico, portanto teoricamente a eficiência de transferência de elétrons do NB 5006 para a BC do semiconductor dependerá de qual dos dois ácidos carboxílicos irá preferencialmente interagir com  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, para NB 3027, nota-se que o HOMO está localizado em toda a molécula do corante exceto na unidade do glicosídica e há pouca densidade LUMO na unidade do ácido carboxílico, indicando que a betalaína terá menor capacidade de injeção de elétrons no semiconductor comparado a norbixina e clorina, conforme descrito acima.

## 5. Conclusões

Todos os corantes apresentaram parâmetros químico-físicos viáveis para futuro estudo de desempenho fotovoltaico. Apesar do CuPcTs ter a tendência de agregar, esse corante possui fotoestabilidade maior do que TPFFS<sub>4</sub>, portanto a ftalocianina poderá continuar a gerar energia elétrica mesmo após grandes períodos de incidência solar. Curiosamente, a forma dimérica da ftalocianina tem maior fotoestabilidade do que a forma monomérica e uma vez que o dímero pode dificultar a condução de elétrons no sistema fotovoltaico, espera-se que para tempos iniciais de irradiação, a porfirina tenha maior eficiência de conversão fotovoltaica do que a ftalocianina.

O corante natural Bix e seu derivado semissintético ABix são menos fotoestáveis do que os macrociclos tetrapirrólicos avaliados, portanto a cinética rápida de fotodegradação do Bix e ABix poderá ser um limitante para sua aplicação em DSSCs. Vale ressaltar que no caso da ABix, a inserção do heterociclo para o acoplamento das duas unidades de Bix não deslocou a região de absorção para o vermelho, sendo um vestígio de que os porfirinóides poderão ter maior conversão de energia elétrica do que os dois compostos da classe dos carotenóides avaliados nesse trabalho.

O NB 3027, foi o mais fotoestável entre os corantes naturais analisados neste trabalho e o mesmo também se destaca nas outras classes abordadas. Dos quatro corantes naturais, o NB 2212 foi o que demonstrou menor capacidade de injeção de elétrons para BC de TiO<sub>2</sub>

### 5.1 Perspetivas Futuras

Uma vez que os compostos tetrapirrólicos CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> apresentaram diferentes regiões de absorção máxima no espectro do visível, como perspectiva futura para essas classes seria determinar a cinética de adsorção e fotoestabilidade em filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> para misturas CuPcTs e TPFFS<sub>4</sub> nas proporções 1:1, 1:0,5 e 1:0,25. O mesmo raciocínio poderá ser aplicado para os corantes naturais NB5006 e NB3027.

Ensaio de desempenho fotovoltaico devem ser futuramente realizados para cada tipo de corante e na forma de mistura previamente descrito acima. O protocolo de montagem das DSSCs será o mesmo previamente descrito por Serpa, C. e colaboradores [98]. Dessa forma, determinarão parâmetros físicos relevantes para complementar os dados químico-físicos

descritos nesse trabalho. Entre os parâmetros de desempenho fotovoltaico a serem futuramente determinados, destacam-se: densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e eficiência de conversão ( $\eta$ ) e eficiência do dispositivo normalizada para cobertura de superfície - eficiência molecular ( $\eta_{rel}$ ). Uma vez, que o perfil eletroquímico para CuPcTs foi de autoregeneração, serão avaliados dois modelos de DSSCs para esse corante: um ao considerar o par  $3I^-/I_3^-$  e outro na ausência dessas espécies.

Vale ressaltar, que como descrito anteriormente, para ter a certeza da cinética e modo de ancoramento de ABix na superfície do  $TiO_2$  serão refeitos os ensaios após a purificação desse composto, por exemplo pela cromatografia semi-preparativa. Finalmente, após a realização dos novos ensaios complementares, pretende-se fazer a compilação e discussão aprofundada dos dados para divulgá-los através de publicação científica.

## 6. Bibliografia

- [1] I. C. Maurya, Neetu, A. K. Gupta, P. Srivastava, and L. Bahadur, “Callindra haematocephata and Peltophorum pterocarpum flowers as natural sensitizers for TiO<sub>2</sub> thin film based dye-sensitized solar cells,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 60, pp. 270–276, 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.07.041.
- [2] M. A.M. Al-Alwani, A. H. Hassimi, N. Kaid Nasser Al-Shorgani, and A. B. Abu, “Natural dye extracted from Areca catechu fruits as a new sensitiser for dye-sensitised solar cell fabrication: Optimisation using D-Optimal design,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. September 2019, p. 122204, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122204.
- [3] N. Ananthi, M. S. P. Subathra, S. C. Emmanuel, and N. M. Kumar, “Preparation and characterization of two dye-sensitized solar cells using acalypha godseffia and epipremnum aureum dyes as sensitizers.,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, pp. 1662–1673, 2019.
- [4] T. Higashino and H. Imahori, “Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments and insights,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 2, pp. 448–463, 2015, doi: 10.1039/c4dt02756f.
- [5] M. Urbani, M. E. Ragoussi, M. K. Nazeeruddin, and T. Torres, “Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 381, pp. 1–64, 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2018.10.007.
- [6] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, and B. Gupta, “Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, no. November 2016, pp. 705–718, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.198.
- [7] A. Zekry, A. Shaker, and M. Salem, “Chapter 1 - Solar Cells and Arrays: Principles, Analysis, and Design,” *Im. Yahyaoui, Adv. Renew. Energies Power Technol. Elsevier*, pp. 3–56, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812959-3.00001-0>.
- [8] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, “Solar Cells: In Research and Applications—A Review,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 06, no. 12, pp. 1145–1155, 2015, doi: 10.4236/msa.2015.612113.
- [9] K. Sharma, V. Sharma, and S. S. Sharma, “Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2760-6.
- [10] T. Tumolo and U. M. Lanfer-Marquez, “Copper chlorophyllin: A food colorant with

- bioactive properties?,” *Food Res. Int.*, vol. 46, no. 2, pp. 451–459, 2012, doi: 10.1016/j.foodres.2011.10.031.
- [11] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, “Dye-sensitized solar cells,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, 2010, doi: 10.1021/cr900356p.
- [12] L. S. SANTANA, “Introdução aos Sistemas fotovoltaicos,” *BlueSol*, vol. 1, p. 88, 2017.
- [13] F. C. Batistel, *Materiais Elétricos e Semicondutores*. 2017.
- [14] G. Fryer, “The Royal Society is collaborating with JSTOR to digitize, preserve, and extend access to Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. @ www.jstor.org,” *Society*, vol. 308, no. 795, pp. 379–430, 1985, [Online]. Available: <http://www.jstor.org/stable/2418233>.
- [15] M. Bellis, “History and Definition of a Solar Cell,” pp. 1–2, 2019, [Online]. Available: [thoughtco.com/history-of-solar-cells-1992435](http://thoughtco.com/history-of-solar-cells-1992435).
- [16] Z. Li *et al.*, “Wide-Bandgap Perovskite/Gallium Arsenide Tandem Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 554–587, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903085.
- [17] S. Gall *et al.*, “Polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 1004–1008, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.11.029.
- [18] L. L. Tobin, T. O’Reilly, D. Zerulla, and J. T. Sheridan, “Characterising dye-sensitised solar cells,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 122, no. 14, pp. 1225–1230, 2011, doi: 10.1016/j.ijleo.2010.07.028.
- [19] A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 4, pp. 1184–1191, 2013, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2270351.
- [20] Solar Power Europe (SPE), “Global Market Outlook for Solar Power: 2019-2023,” *Glob. Mark. Outlook*, p. 92, 2019, [Online]. Available: <http://www.solarpowereurope.org/wp-content/uploads/2019/05/SolarPower-Europe-Global-Market-Outlook-2019-2023.pdf>.
- [21] X. Yang, J. Kang, X. Zhang, and S. Wolf De, “Solution-Doped Polysilicon Passivating Contacts for Silicon Solar Cells,” *Acs Appl Mater Inter*, vol. 13, no. 7, pp. 8455–8460, 2021, doi: 10.1021/acsami.0c22127.
- [22] J. Yang, B. Yan, and S. Guha, “Amorphous and nanocrystalline silicon-based multi-



- junction solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 487, no. 1–2, pp. 162–169, 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.01.058.
- [23] A. Luque and S. Hegedus, “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering,” *Wiley*, vol. second Edi, p. 1168, 2011, [Online]. Available: <https://books.google.pt/books?id=sLMkCsde1u4C>.
- [24] R. Crandall and W. Luft, “The Future of Amorphous Silicon Photovoltaic Technology,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 3, no. 5, pp. 315–332, 1995, doi: 10.1002/pip.4670030506.
- [25] A. Gupta, V. Parikh, and A. D. Compaan, “High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2263–2271, 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2006.02.029.
- [26] Y. Osman, M. Fedawy, M. Abaza, and M. H. Aly, “Optimized CIGS based solar cell towards an efficient solar cell: impact of layers thickness and doping,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 53, no. 5, pp. 1–16, 2021, doi: 10.1007/s11082-021-02873-4.
- [27] H. Heriche, Z. Rouabah, and N. Bouarissa, “New ultra thin CIGS structure solar cells using SCAPS simulation program,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 9524–9532, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.099.
- [28] Z. Li *et al.*, “Wide-Bandgap Perovskite/Gallium Arsenide Tandem Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 554–587, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903085.
- [29] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001.
- [30] S. H. Kim, H. J. Son, S. H. Park, J. S. Hahn, and D. H. Kim, “A study for degradation of flexible organic photovoltaic modules via damp-heat test: By accessing individual layers of the module,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, pp. 187–193, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.08.037.
- [31] N. Jamalullail, I. S. Mohamad, M. N. Norizan, N. A. Baharum, and N. Mahmed, “Short review: Natural pigments photosensitizer for dye-sensitized solar cell (DSSC),” *IEEE Student Conf. Res. Dev. Inspiring Technol. Humanit. SCORED 2017 - Proc.*, vol. 2018-Janua, pp. 344–349, 2018, doi: 10.1109/SCORED.2017.8305367.
- [32] A. Jena *et al.*, “Dye sensitized solar cells: A review,” *Trans. Indian Ceram. Soc.*,

- vol. 71, no. 1, pp. 1–16, 2012, doi: 10.1080/0371750X.2012.689503.
- [33] V. Shanmugam, S. Manoharan, S. Anandan, and R. Murugan, “Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 104, pp. 35–40, 2013, doi: 10.1016/j.saa.2012.11.098.
- [34] S. Mathew *et al.*, “Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers,” *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247, 2014, doi: 10.1038/nchem.1861.
- [35] P. E. Marchezi, “Eletrólito polimérico gel contendo óxido de grafeno reduzido para aplicação em células solares sensibilizadas por corante,” *Diss. - Univ. Estadual Campinas, Inst. Química, Campinas, SP.*, p. 105, 2015, [Online]. Available: [repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/248386](http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/248386).
- [36] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, “Dye-Sensitized Solar Cells,” pp. 6595–6663, 2010.
- [37] A. Carella, F. Borbone, and R. Centore, “Research progress on photosensitizers for DSSC,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. SEP, pp. 1–24, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00481.
- [38] Y. Jiao, F. Zhang, and S. Meng, “Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design,” *Sol. Cells - Dye. Devices*, no. November, 2011, doi: 10.5772/21393.
- [39] I. N. Obotowo, I. B. Obot, and U. J. Ekpe, “Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1122, pp. 80–87, 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.05.080.
- [40] M. A. M. Al-Alwani, A. B. Mohamad, N. A. Ludin, A. A. H. Kadhum, and K. Sopian, “Dye-sensitized solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, pp. 183–213, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.06.045.
- [41] A. Kay and M. Grätzel, “Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 23, pp. 6272–6277, 1993, doi: 10.1021/j100125a029.
- [42] J. A. Castillo-Robles, E. Rocha-Rangel, J. A. Ramírez-De-león, F. C. Caballero-Rico, and E. N. Armendáriz-Mireles, “Advances on dye-sensitized solar cells (DSSCs) nanostructures and natural colorants: A review,” *J. Compos. Sci.*, vol. 5,

- no. 11, pp. 1–25, 2021, doi: 10.3390/jcs5110288.
- [43] J. Lim, M. Lee, Sd. K. Balasingan, J. Kim, D. Kim, and Y. Jun, “Fabrication of panchromatic dye-sensitized solar cells using pre-dye coated TiO<sub>2</sub>nanoparticles by a simple dip coating technique,” *R. Soc. Chem.*, no. 14, 2013, 2013, doi: DOI: 10.1039/c3ra40339d.
- [44] R. M. De Souza, “CORANTES NATURAIS ALIMENTÍCIOS E SEUS Rosilane Moreth de Souza Aluna do curso de Farmácia,” 2012.
- [45] H. Bashar *et al.*, “Study on combination of natural red and green dyes to improve the power conversion efficiency of dye sensitized solar cells,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 185, no. March, pp. 620–625, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.03.043.
- [46] M. M. Noor, M. H. Buraidah, M. A. Careem, S. R. Majid, and A. K. Arof, “An optimized poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-NaI gel polymer electrolyte and its application in natural dye sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 121, pp. 159–167, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.136.
- [47] S. Suyitno, T. J. Saputra, A. Supriyanto, and Z. Arifin, “Stability and efficiency of dye-sensitized solar cells based on papaya-leaf dye,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 99–104, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.03.107.
- [48] W. Maiaugree *et al.*, “A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. October, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1038/srep15230.
- [49] M. Alhamed, A. Issa, and A. Doubal, “Studying of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells (DSSC),” *J. Electron Devices*, vol. 16, pp. 1370–1383, 2012, [Online]. Available: [http://www.jeldev.org/16\\_Mounir.pdf](http://www.jeldev.org/16_Mounir.pdf).
- [50] S. N. Kane, A. Mishra, and A. K. Dutta, “Preface: International Conference on Recent Trends in Physics (ICRTP 2016),” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, no. 1, pp. 8–14, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/755/1/011001.
- [51] A. M. Ammar, H. S. H. Mohamed, M. M. K. Yousef, G. M. Abdel-Hafez, A. S. Hassanien, and A. S. G. Khalil, “Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) based on extracted natural dyes,” *J. Nanomater.*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/1867271.
- [52] C. Cari, K. Khairuddin, T. Y. Septiawan, P. M. Suci atmoko, D. Kurniawan, and A. Supriyanto, “The preparation of natural dye for dye-sensitized solar cell (DSSC),”

- AIP Conf. Proc.*, vol. 2014, no. September, 2018, doi: 10.1063/1.5054510.
- [53] L. Mauri, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, and F. Fagnani, “Recent Investigations on Thiocyanate-Free Ruthenium(II) 2,2’-Bipyridyl Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells.,” *Natl. Libr. Med.*, 2021, doi: 10.3390/molecules26247638.
- [54] Z. Iqbal, W.-Q. Wu, L. Kuang, H. Meier, and D. Cao, “Phenothiazine-based dyes with bilateral extension of p -conjugation for efficient dye-sensitized solar cells,” vol. 96722–31, 2013, doi: 10.1016/j.dyepig.2012.11.010.
- [55] M. G. Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md.Khaja Nazeeruddin, Eric Wei-Guang Diao, Chen-Yu Yeh, Shaik M Zakeeruddin, “Porphyrin-Sensitized Solar Cells with yield shorter electron lifetimes when used in the DSC. This faster interfacial charge recombina- Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte tion, when compared with iodide/triiodide–based redox electrolytes (12–18), lowe,” *Science (80-. )*, vol. 334, no. December, pp. 629–633, 2011.
- [56] M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, and T. Torres, “Meso-substituted porphyrins for dye-sensitized solar cells,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 24, pp. 12330–12396, 2014, doi: 10.1021/cr5001964.
- [57] A. Jena *et al.*, “Transactions of the Indian Ceramic Society,” no. April, pp. 1–16, 2013.
- [58] M. Čolović, J. Volavšek, E. Stathatos, N. Čelan Korošin, M. Šobak, and I. Jerman, “Amphiphilic POSS-based ionic liquid electrolyte additives as a boost for dye-sensitized solar cell performance,” *Sol. Energy*, vol. 183, no. November 2018, pp. 619–631, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.03.070.
- [59] Q. A. Hanif, S. Wahyuningsih, and A. H. Ramelan, “RGO-NiCo2S4 composite as a counter electrode for solid-state DSSC system with CuI as an electrolyte,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2237, no. June, 2020, doi: 10.1063/5.0009131.
- [60] J. K. Lee and M. Yang, “Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 15, pp. 1142–1160, 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2011.06.018.
- [61] S. J. Formosinho and L. G. Arnaut, “Cinética química: estrutura molecular e reatividade química,” *Imprensa da Univ. Coimbra/Coimbra Univ. Press*, no. 9728704119, 2003, doi: 10.14195/978-989-26-0415-2.

- [62] J. P. Simonin, “On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 300, pp. 254–263, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.04.079.
- [63] Y. S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 34, no. 6, pp. 451–465, 1998, doi: 10.1021/acs.oprd.7b00090.
- [64] Y. S. Ho and G. McKay, “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat,” *Water Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 735–742, 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00232-8.
- [65] R. P. Cavalcante *et al.*, “Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with 5% B: Primary active species and intermediates,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 111–122, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.054.
- [66] M. Brienza *et al.*, “Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity,” *Chemosphere*, vol. 148, pp. 473–480, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.070.
- [67] P. Navarro, J. A. Gabaldón, and V. M. Gómez-López, “Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process,” *Dye. Pigment.*, vol. 136, pp. 887–892, 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2016.09.053.
- [68] P. Kaoien, W. Dechapanya, A. Khamwichit, and K. Suwannahong, “Natural rubber modification as a pre-vulcanized latex impregnated with TiO<sub>2</sub> for photo-catalytic degradation of gaseous benzene,” *Heliyon*, vol. 6, no. 5, p. e03912, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03912.
- [69] I. C. M’Bra, P. García-Muñoz, P. Drogui, N. Keller, A. Trokourey, and D. Robert, “Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO<sub>2</sub> immobilized on SiC foams,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 368, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.09.007.
- [70] L. Maria and C. Bernardes, “Células Solares Sensibilizadas por Corantes AZO: eficiência e fotodegradação,” 2015.
- [71] L. Spencer Lima, “Lei de Lambert–Beer,” *Rev. Ciência Elem.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–2, 2013, doi: 10.24927/rce2013.047.
- [72] S. Suparmi, U. Islam, S. Agung, and L. Limantara, “Stability Characterization of

- Norbixin Pigment from Kesumba Keling ( *Bixa orellana* L .) Seeds . STABILITY CHARACTERIZATION OF NORBIXIN PIGMENT FROM KESUMBAKELING ( *Bixa orellana* L .) SEEDS,” no. May 2020, 2008.
- [73] W. Zhan *et al.*, “The effects of blueberry anthocyanins on histone acetylation in rat liver fibrosis,” *Oncotarget*, vol. 8, no. 57, pp. 96761–96773, 2017, doi: 10.18632/oncotarget.17842.
- [74] L. F. Sciuti, L. H. Z. Cocca, A. R. L. Caires, P. J. Gonçalves, and L. de Boni, “Picosecond dynamic of aqueous sodium-copper chlorophyllin solution: An excited state absorption study,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 706, pp. 652–657, 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.07.016.
- [75] C. E. Díaz Uribe, “Fabricación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> utilizando el método Doctor Blade y Spin Coating,” *Elementos*, vol. 5, no. 5, 2015, doi: 10.15765/e.v5i5.611.
- [76] S. Santhaveesuk, “I-SEEC 2014 Synthesis TiO<sub>2</sub> with doctor blade technique for dye sensitized solar cell,” 2014, [Online]. Available: <http://iseec2014.udru.ac.th>.
- [77] C. J. P. Monteiro *et al.*, “Control of the distance between porphyrin sensitizers and the TiO<sub>2</sub> surface in solar cells by designed anchoring groups,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1196, pp. 444–454, 2019, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.06.074.
- [78] M. L. Davies, P. Douglas, R. C. Evans, and H. D. Burrows, *Photochemical materials: Absorbers, emitters, displays, sensitizers, acceptors, traps and photochromics*, vol. 9789048138. 2013.
- [79] S. S. Fernandes *et al.*, “Push-Pull N, N-Diphenylhydrazones Bearing Bithiophene or Thienothiophene Spacers as Nonlinear Optical Second Harmonic Generators and as Photosensitizers for Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Dye-Sensitized Solar Cells,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 10, pp. 12893–12904, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b01045.
- [80] A. C. B. Rodrigues, A. Eckert, J. Pina, U. Scherf, and J. S. Seixas De Melo, “Polymeric near infrared emitters with bay-annulated indigo moieties,” *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 11, pp. 3736–3743, 2021, doi: 10.1039/d1ma00260k.
- [81] “[www.wavefun.com/research](http://www.wavefun.com/research),” 2022.
- [82] M. A. Rauf, S. Hisaindee, J. P. Graham, and M. Nawaz, “Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations,” *J. Mol. Liq.*, vol. 168, pp. 102–109, 2012, doi: 10.1016/j.molliq.2012.01.008.

- [83] P. J. Camp, A. C. Jones, R. K. Neely, and N. M. Speirs, "Aggregation of copper(II) tetrasulfonated phthalocyanine in aqueous salt solutions," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 44, pp. 10725–10732, 2002, doi: 10.1021/jp026551o.
- [84] M. Gouterman, "Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 1139–1161, 1959, doi: 10.1063/1.1730148.
- [85] J. M. Dąbrowski *et al.*, *Engineering of relevant photodynamic processes through structural modifications of metallotetrapyrrolic photosensitizers*, vol. 325. 2016.
- [86] B. Pucelik, R. Paczyński, G. Dubin, M. M. Pereira, L. G. Arnaut, and J. M. Dąbrowski, "Properties of halogenated and sulfonated porphyrins relevant for the selection of photosensitizers in anticancer and antimicrobial therapies," *PLoS One*, vol. 12, no. 10, pp. 1–22, 2017, doi: 10.1371/journal.pone.0185984.
- [87] M. G. Walter, A. B. Rudine, and C. C. Wamser, "Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells," *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 14, no. 9, pp. 759–792, 2010, doi: 10.1142/S1088424610002689.
- [88] T. Goslinski and J. Piskorz, "Fluorinated porphyrinoids and their biomedical applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, no. 4, pp. 304–321, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.005.
- [89] P. K. Malik, "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: A case study of acid yellow 36," *Dye. Pigment.*, vol. 56, no. 3, pp. 239–249, 2003, doi: 10.1016/S0143-7208(02)00159-6.
- [90] R. Słota and G. Dyrda, "UV photostability of metal phthalocyanines in organic solvents," *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 18, pp. 5743–5750, 2003, doi: 10.1021/ic0260217.
- [91] R.-M. Ion, "Porphyrins and Phthalocyanines: Photosensitizers and Photocatalysts," *Phthalocyanines Some Curr. Appl.*, 2017, doi: 10.5772/intechopen.68654.
- [92] A. K. Sobbi, D. Wöhrie, and D. Schlottwein, "Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin film electrodes," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 3, pp. 481–488, 1993, doi: 10.1039/p29930000481.
- [93] J. He *et al.*, "Modified phthalocyanines for efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 17, pp. 4922–4932, 2002, doi: 10.1021/ja0178012.
- [94] S. S. M. Fernandes *et al.*, "Optical and Photovoltaic Properties of Thieno[3,2-

- b]thiophene-Based Push-Pull Organic Dyes with Different Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 12, pp. 9268–9279, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01195.
- [95] R. C. Pereira, A. D. R. Pontinha, M. Pineiro, and J. S. Seixas de Melo, “A comprehensive spectral, photophysical and electrochemical study of synthetic water-soluble acridones. A new class of pH and polarity sensitive fluorescent probes,” *Dye. Pigment.*, vol. 166, no. December 2018, pp. 203–210, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.03.028.
- [96] D. Pinheiro, M. Pineiro, and J. S. S. de Melo, “Sulfonated tryptanthrin anolyte increases performance in pH neutral aqueous redox flow batteries,” *Commun. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1038/s42004-021-00523-0.
- [97] F. Bella *et al.*, “Unveiling iodine-based electrolytes chemistry in aqueous dye-sensitized solar cells,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 4880–4890, 2016, doi: 10.1039/c6sc01145d.
- [98] A. A. Huamán, M. R. Celestino, and M. E. Quintana, “Theoretical and experimental study of solar cells based on nanostructured films of TiO<sub>2</sub> sensitized with natural dyes extracted from *Zea mays* and *Bixa orellana*,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 16, pp. 9086–9097, 2021, doi: 10.1039/d1ra01043c.
- [99] L. Zhang and J. M. Cole, “Anchoring groups for dye-sensitized solar cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 6, pp. 3427–3455, 2015, doi: 10.1021/am507334m.
- [100] V. M. Dias, V. Pilla, L. P. Alves, H. P. M. Oliveira, and E. Munin, “Optical characterization in annatto and commercial colorific,” *J. Fluoresc.*, vol. 21, no. 1, pp. 415–421, 2011, doi: 10.1007/s10895-010-0730-1.
- [101] M. M. Noor, M. H. Buraidah, S. N. F. Yusuf, M. A. Careem, S. R. Majid, and A. K. Arof, “Performance of dye-sensitized solar cells with (PVDF-HFP)-KI-EC-PC electrolyte and different dye materials,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/960487.
- [102] J. H. Kim, D. H. Kim, J. H. So, and H. J. Koo, “Toward eco-friendly dye-sensitized solar cells (DSSCs): Natural dyes and aqueous electrolytes,” *Energies*, vol. 15, no. 1, pp. 1–18, 2022, doi: 10.3390/en15010219.
- [103] E. Marcano, “DFT study of anthocyanidin and anthocyanin pigments for Dye-Sensitized Solar Cells: Electron injecting from the excited states and adsorption onto



TiO<sub>2</sub> (anatase) surface,” *Phys. Sci. Rev.*, vol. 2, no. 6, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1515/psr-2017-0008.

- [104] A. J. Garza, G. E. Scuseria, A. Ruzsinszky, J. Sun, and J. P. Perdew, “The two pillars: Density and spin-density functional theories,” *Mol. Phys.*, vol. 114, no. 7–8, pp. 928–931, 2016, doi: 10.1080/00268976.2015.1114165.
- [105] K. Burke, J. Werschnik, and E. K. U. Gross, “Time-dependent density functional theory: Past, present, and future,” *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 6, 2005, doi: 10.1063/1.1904586.

## 7. Anexos

### Anexo 1: Preparação de solução de Bix, ABix e EBix $1 \times 10^{-5}$ M cada

#### Bix

$$M_m = 394 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = 1.11 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$V = 2 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$\text{pureza} = 90\%$$

#### Solução estoque

$$M = \frac{m}{M_m \cdot V} \Rightarrow M = \frac{1.11 \times 10^{-3} \text{ g}}{394 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2 \times 10^{-2} \text{ L}} \Rightarrow M = 1.41 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Como temos um grau de pureza de 90%, logo teremos uma concentração de bixina correspondente a  $1.269 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , determinados da seguinte maneira:

$$\frac{1.41 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}{x} = \frac{100\%}{90\%} \Rightarrow x = 1.269 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

#### Solução pretendida

Foi preparada através da técnica de diluição:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \Rightarrow 1.269 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot V_i = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot 2.5 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$V_i = 1.97 \times 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow 1970 \mu\text{L}$$

Isto quer dizer, 1970  $\mu\text{L}$  da solução estoque foi adicionada 23030  $\mu\text{L}$  de solvente e assim se obteve uma solução de bixina  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os mesmos procedimentos foram usados para preparar as outras soluções como mostra a seguir:

**ABix**

$$Mm = 738 \text{ gmol}^{-1}$$

$$m = 2.66 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$V = 2 * 10^{-2} \text{ L}$$

$$\text{pureza} = 80\%$$

$$M = \frac{m}{Mm * V} \Rightarrow M = \frac{2.66 * 10^{-3} \text{ g}}{738 \text{ gmol}^{-1} * 2 * 10^{-2} \text{ L}} \Rightarrow M = 1.8 * 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

$$\frac{1.8 * 10^{-4} \text{ molL}^{-1}}{x} = \frac{100\%}{80\%} \Rightarrow x = 1.44 * 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

$$C_i * V_i = C_f * V_f \Rightarrow 1.44 * 10^{-4} \text{ molL}^{-1} * V_i = 1 * 10^{-5} \text{ molL}^{-1} * 2.5 * 10^{-2} \text{ L}$$

$$V_i = 1.74 * 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow 1740 \mu\text{L}$$

**EBix**

$$Mm = 766 \text{ gmol}^{-1}$$

$$m = 1.52 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$V = 2 * 10^{-2} \text{ L}$$

$$\text{pureza} = 95\%$$

$$M = \frac{m}{Mm * V} \Rightarrow M = \frac{1.52 * 10^{-3} \text{ g}}{766 \text{ gmol}^{-1} * 2 * 10^{-2} \text{ L}} \Rightarrow M = 9.92 * 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

$$\frac{9.92 * 10^{-5} \text{ molL}^{-1}}{x} = \frac{100\%}{95\%} \Rightarrow x = 9.424 * 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

$$C_i * V_i = C_f * V_f \Rightarrow 9.424 * 10^{-5} \text{ molL}^{-1} * V_i = 1 * 10^{-5} \text{ molL}^{-1} * 2.5 * 10^{-2} \text{ L}$$

$$V_i = 2.65 * 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow 2650 \mu\text{L}$$

Anexo 2: Coeficiente de extinção molar

