Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Fotodegradação de corantes naturais em fotoeletrodos de dióxido de Titânio - TiO_2

Ana Beatriz G. de Farias[1], José F. Julião[2],Antinous de Souza Carvalho

Abstract

In this work was analyzed the photodegradation of solar cells sensitized with dye (Dye Cells) using the ethanolic extract of the coconut shell of the minilacre fruit. For the study were plotted curves of optical absorption of the photoelectrode (system film/dye), in three different situations: i) just after adsorption of the dye; ii) after the photoelectrode remains immersed in one electrolyte containing the oxi-reducer pair iodite/tri-iodite and illuminated with polychromatic radiation UV-Vis of a solar simulator, for 1h and for 2h; iii) in the same situation of the item ii), but illuminated just with radiation VIS. The spectrums of the items (ii) and (iii) were obtained in two different conditions: with and without aeration of the electrolyte. The equipment used was a spectrophotometer Hewlett-Packard, model 8453 Diode-Array, coupled to a computer Pentium 166 MHz with the aid of a rectangular quartz cell of optical path of 1.0 cm. The analysis of the spectrograms concluded that the presence of UV causes significant degradation of the photoelectrode and that this degradation is attenuated when the electrolyte is without aeration.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a fotodegradação de células solares sensibilizadas com corante (Dye Cells) utilizando o extrato etanólico do epicarpo do fruto do minilacre. Para o estudo foram levantadas curvas de absorção ótica do fotoeletrodo (sistema *filme/corante*), em três situações distintas: i) logo depois da adsorção do corante; ii) depois de o fotoeletrodo permanecer imerso num eletrólito contendo o par oxi-redutor iodeto/tri-iodeto e iluminado com radiação policromática UV-Vis de um simulador solar, por 1h e por 2h; iii) na mesma situação do item (ii) porém iluminada apenas com radiação VIS. Os espectros dos itens (ii) e (iii) foram obtidos em duas condições distintas: com e sem aeração do eletrólito. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 Diode-Array, acoplado a um computador Pentium 166 MHz com auxilio de célula de quartzo retangular de caminho ótico de 1,0 cm. Da análise dos espectrogramas conclui-se que a presença do UV causa forte degradação do fotoeletrodo e que essa degradação é atenuada quando o eletrólito é dearificado.

Palavras-chave: fotodegradação, célula solar, dióxido de titânio

[1] Estudante de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará - Natucel / PADETEC
[2] PHD, Física – Natucel / PADETEC
[3] Graduado, Engenheiro Elétrico – Natucel / PADETEC

Introdução

A modernidade cria muitos produtos, mas também causa muitos impactos negativos ao meio ambiente. Em nenhum outro tempo, o homem vivia numa situação de preocupação ambiental igual à de hoje. Atualmente, com a valorização do desenvolvimento sustentável (1), impõe-se a necessidade de geração de energia elétrica por processos que não produzam a emissão de gases poluentes para não interferir no efeito estufa. Um desses processos é o uso de células solares fotovoltaicas, especialmente as células solares a corantes ou "Dye Cells", que tem ganhado destaque em comparação com fontes tradicionais de geração de energia elétrica.

Gratzel (2) foi o primeiro a estudar o desenvolvimento de células solares, usando corantes fotoexcitáveis adsorvidos na superfície de filmes de dióxido de titânio (TiO_2). Em particular, ele usou corantes naturais, com resultados animadores. A simplicidade dos materiais empregados, fabricação, técnica de construção e baixo custo envolvido, quando comparado com os dispositivos fotovoltaicos tradicionais, tornam economicamente viável este tipo de célula solar fotoeletroquímica sensibilizada com corante natural, elevando seu potencial de aplicação em escala comercial.

O dióxido de titânio é um semicondutor de redução de grande "gap" (em torno de 3,0 eV) de baixo custo, insolúvel em água, fotoestável, com estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Quando alguns tipos de corantes, fotoexcitáveis na região visível, são adsorvidos na superfície do TiO_2 ocorre a criação de estados de superfície na região do *band gap* deste material, fazendo com que o sistema *filme de TiO_2/corante* apresente fotoresposta na região visível do espectro solar (3). Sabe-se, entretanto, que o TiO_2 tem sido utilizado, eficientemente, em processos de fotocatálise heterogênea para degradação de corantes e poluentes orgânicos em soluções aquosas, segundo Nogueira (4) e Ziolli (5). Assim sendo, torna-se necessário que se estude o processo de fotodegradação que pode haver nas células a corante, usando o TiO_2 como fotoeletrodo, a fim de que seja possível inibí-lo, de modo a obter-se células com melhor estabilidade.

Este trabalho teve como objetivo fazer um estudo sobre a fotodegradação de fotoeletrodos de TiO_2 (sistema *filme de TiO_2/corante de minilacre*) Para tal os fotoeletrodos foram imersos num eletrólito que continha o par oxi-redutor iodeto/tri-iodeto, como acontece numa célula solar a corante, e submetido ao processo de iluminação com radiação policromática UV-Vis, proveniente de um simulador solar. Depois de serem iluminados por 1h e por 2h foram levantados os espectros de absorção ótica dos referidos fotoeletrodos. As análises desses espectros revelaram que a presença do UV causa forte degradação do fotoeletrodo e que essa degradação é atenuada quando o eletrólito é dearificado.

Princípios teóricos sobre o funcionamento da célula

O mecanismo de funcionamento de uma célula solar a corante baseia-se no fato desses dispositivos semicondutores converterem luz solar em eletricidade, devido ao efeito fotovoltaico. Este efeito ocorre conforme descrito a seguir. Sob incidência da radiação visível, a molécula do corante é excitada e passa a injetar elétrons na banda de condução do TiO_2, ficando, por conseguinte, oxidada. Após um curto período de tempo, os íons de iodeto (I^-) doam elétrons à molécula oxidada do corante, ficando no estado oxidado I^{3-}. No contra-eletrodo, depois de os elétrons fazerem um percurso no circuito externo, reagem com os íons I^{3-} transformando-os em 3 íons iodeto (3 I^-) completando, desta forma, o ciclo de óxido-redução do eletrólito ou o processo de regeneração da célula. Ocorre, porém, que se fótons

com energia igual ou superior a energia da *band gap*, Eg, do semicondutor são absorvidos por este há a formação de um par elétron-lacuna, sendo que o elétron é injetado na banda de condução do semicondutor e a lacuna migra para a superfície do semicondutor. Ali a lacuna pode interagir com a molécula oxidada do corante, provocando uma fotodegradação da célula. No caso do TiO_2 o *band gap* fica na faixa do UV, em torno de 3,1 eV. Assim sendo, um filtro de UV, colocado sobre a superfície externa de uma célula a corante, à base de TiO_2, constitui-se numa solução para reduzir a possível fotodegradação da célula, causada pela incidência da radiação UV e a conseqüente formação do par elétron-lacuna.

Metodologia e Resultados

A técnica *doctor blade* foi utilizada para a síntese de filmes de dióxido de Titânio, em vidros previamente limpos, espalhando uniformemente com o auxílio de um bastão de vidro, uma emulsão alcoólica necessária para dispersar o pó de TiO_2 e Triton X-100 sobre um substrato de vidro condutor. A emulsão é então homogeneizada com o auxílio de um ultrassom.
Após a deposição uniforme da emulsão, os filmes foram levados para uma mufla, submetidos a um tratamento térmico por 30 min. a 350°C. Após retirados os filmes da mufla, fez-se a análise microscópica, figura 1. O objetivo desta análise é confirmar se ocorreu uma deposição uniforme da emulsão de dióxido de Titânio.
O epicarpo do fruto do minilacre foi usado para extrair o corante natural. Após macerar este epicarpo, uma determinada quantidade de álcool etílico é adicionada ao extrato obtido. A mistura foi mantida em frasco âmbar devido à fotodegradação da solução. Em seguida, o frasco foi deixado em repouso sob refrigeração por 24 horas. Após esse período, foi efetuada uma filtração a vácuo e medido o pH do filtrado. Obteve-se um corante com coloração púrpura.
Um procedimento foi efetuado para efetivar a adsorção do corante sobre a superfície do filme de dióxido de Titânio. Os fotoeletrodos (*filme de TiO_2 /corante de minilacre*) assim preparados foram submetidos a uma análise de absorção ótica na faixa UV-Vis. A seguir os fotoeletrodos foram imersos no eletrólito contendo o par oxi-redutor iodeto/tri-iodeto e submetidos a uma radiação policromática UV-Vis, proveniente de um simulador solar com filtro AM 1,5. Foram analisados os espectros de absorção ótica de dois fotoeletrodos em três situações distintas: i) logo depois da adsorção do corante; ii) depois de o fotoeletrodo permanecer imerso no eletrólito sob iluminação UV-Vis por1h e por 2h; iii) na mesma situação do item (ii) porém iluminada apenas com radiação VIS. Os espectros dos itens ii e iii foram obtidos em duas condições distintas: com e sem aeração do eletrólito. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 Diode-Array, acoplado a um computador Pentium 166 MHz com auxilio de célula de quartzo retangular de caminho ótico de 1,0 cm.
Na etapa com aeração, um ensaio foi realizado com um filtro de TiO_2 que não permite a passagem de radiação ultravioleta, enquanto que outro ensaio foi realizado sem este filtro de dióxido de Titânio para verificar o efeito da radiação ultravioleta.
Na etapa sem aeração, utilizou-se uma célula hermeticamente fechada, com abertura apenas para inserção de nitrogênio. O filme absorvido com corante era colocado nesta célula, e nitrogênio era inserido por dez minutos antes de ligar o simulador solar. O objetivo desse processo era criar uma camada uniforme de nitrogênio sob o filme. Em seguida, o simulador solar foi ligado por sessenta minutos, com contínua inserção de nitrogênio no sistema. O procedimento foi repetido, mas utilizando um filtro de dióxido de titânio sobre a célula.

Os espectros de absorção ótica do eletrólito e dos fotoeletrodos nas várias situações em que foram caracterizados encontram-se nas Figuras de 2 a 8. Examinando as figuras 2, 3 e 4, referente aos espectros de absorção do eletrólito, no qual estavam mergulhados os fotoeletrodos, vê-se que os picos de absorção na região UV são bastante reduzidos, quando a presença de oxigênio é diminuída (eletrólito dearificado). Na Figura 5 são apresentados espectros de absorção ótica do filme 1(fotoeletrodo 1) em diferentes estágios de iluminação, com radiação UV-Vis, mergulhado em eletrólito não dearificado, enquanto na Figura 6 são apresentados espectros de absorção ótica do filme 2(fotoeletrodo 2) em diferentes estágios de iluminação, com radiação Vis, mergulhado em eletrólito também não dearificado. Note-se que os filmes, denominados 1 e 2, foram crescidos num mesmo substrato e depois separados e sensibilizados pelo corante nas mesmas condições. A análise dos espectros dessas duas figuras mostra que a fotodegradação do corante no fotoeletrodo, causada pela presença de UV na radiação incidente, é mais acentuada quando a iluminação é feita por 2 h. Nas Figuras 7 e 8 são apresentados espectros comparativos de absorção ótica entre os dois filmes (fotoeletrodos), quando submetidos ao mesmo processo de iluminação já discutido, porém imersos em eletrólito dearificado pelo borbulhamento de Nitrogênio. A análise desses espectros mostra que, quando iluminados por 1 h ou por 2 h o fotoeletrodo iluminado com radiação UV-Vis sofreu uma maior fotodegradação do que aquele iluminado apenas com radiação Vis.

Conclusões

As variáveis deste estudo foram a presença ou não do componente UV no feixe luminoso incidente sobre o filme e a presença ou não de oxigênio no eletrólito no qual o fotoeletrodo estava imerso, bem como a presença ou não de oxigênio dissolvido no eletrólito. Dos resultados obtidos concluiu-se que, de fato, a presença de UV no feixe luminoso causa forte degradação do corante e que esta fotodegradação é atenuada pela deaeração do eletrólito, mediante o borbulhamento de Nitrogênio (N_2) no mesmo.
Considerando que as células a corante funcionam com o tipo de fotoeletrodo examinado neste trabalho de pesquisa, conclui-se que para evitar a fotodegradação das mesmas é necessário que se elimine a incidência de radiação UV sobre as mesmas e que elas sejam montadas de modo a evitar a presença de oxigênio dissolvido em seu eletrólito.

Referências bibliográficas

(1) CRAVEIRO, P. M. **Energia Solar para Produção de Eletricidade.** Anais do 1o Seminário de Tecnologia da Coelce, v.1, p. 460, 1995.

(2) KAY, A. and GRÄTZEL, M. **Dye - sensitized solar cell**. J. Phys. Chem, v. 97, p. 6272, 1993.

(3) JULIÃO, J. F., CRAVEIRO, A. A., CARVALHO, A. S. E CRAVEIRO, P. M. A..*1º. Congresso Brasileiro de Energia Solar (I CBENS)*, Fortaleza, 8 a 11 de abril de 2007

(4) Nogueira R. F. P., Jardim W. F.,Quim. Nova, 21 (1997) 69-71.

(5) Ziolli R. L., e Jardim W. F., Química Nova 21 (1998) 319.

Ilustrações

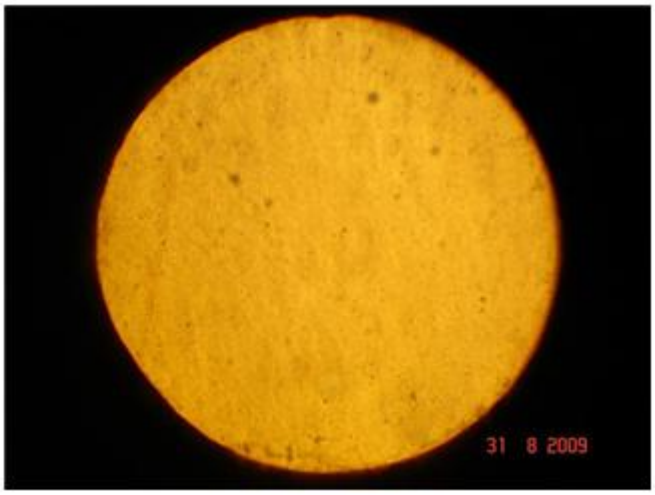

Figura 1 – Análise do filme no microscópio ótico com resolução de 40X

Comportamento do Eletrólito

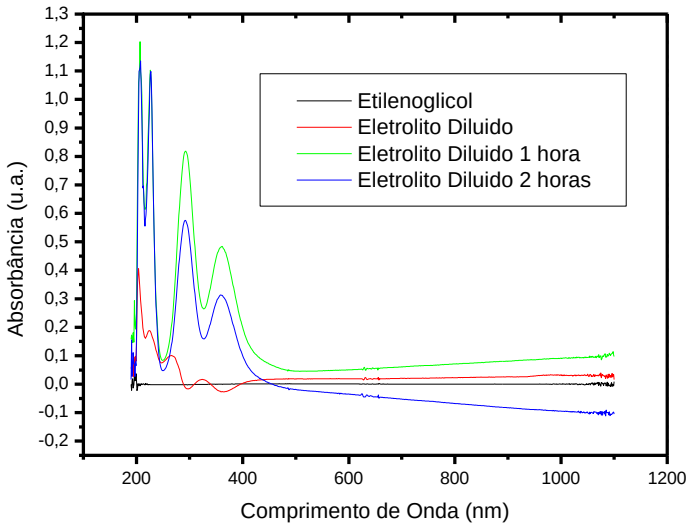

Figura 2 - Eletrólito diluído com aeração na região de 200 à 1200 nm.

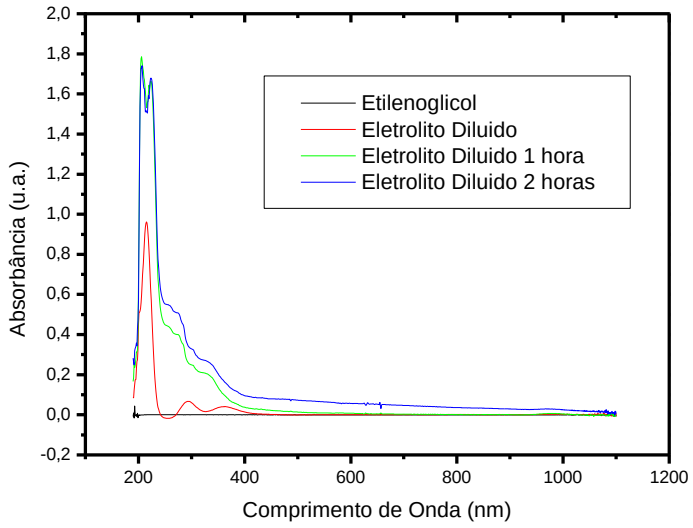

Figura 3 - Eletrólito diluído sem aeração na região de 200 à 1200 nm com filtro de TiO2.

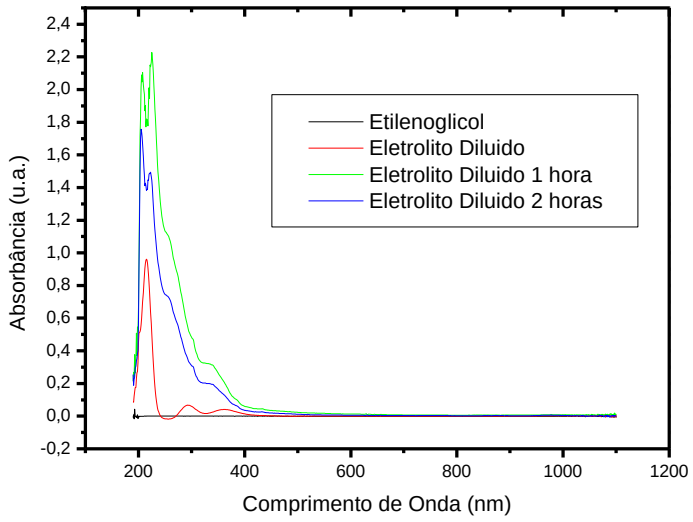

Figura4 - Eletrólito diluído sem aeração na região de 200 à 1200 nm sem filtro de TiO2.

Comportamento dos Filmes

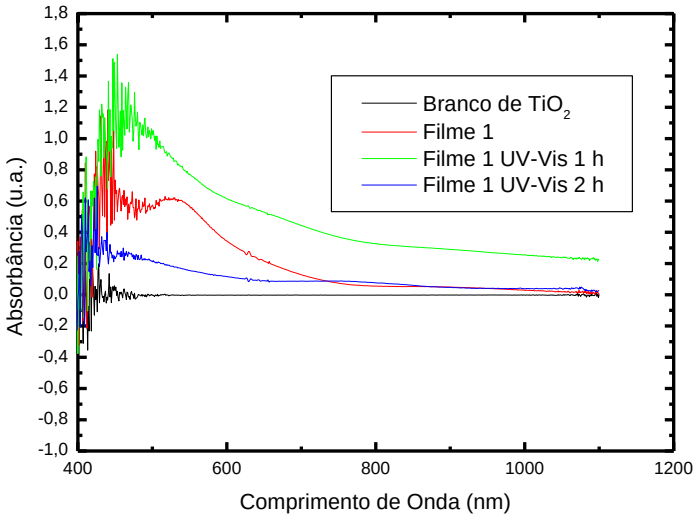

Figura 5 – Espectros de absorção ótica na região de 400 à 1200 nm do filme de TiO2 sensibilizado pelo corante de minilacre, imerso em eletrólito não dearificado.

(Filme 1: filme com corante, antes de ser iluminado; Filme 1 UV-Vis 1h: o mesmo filme após ser iluminado por 1h com radiação UV-Vis;

Filme 1 UV-Vis 2h: o mesmo filme após ser iluminado por duas horas com radiação UV-Vis.)

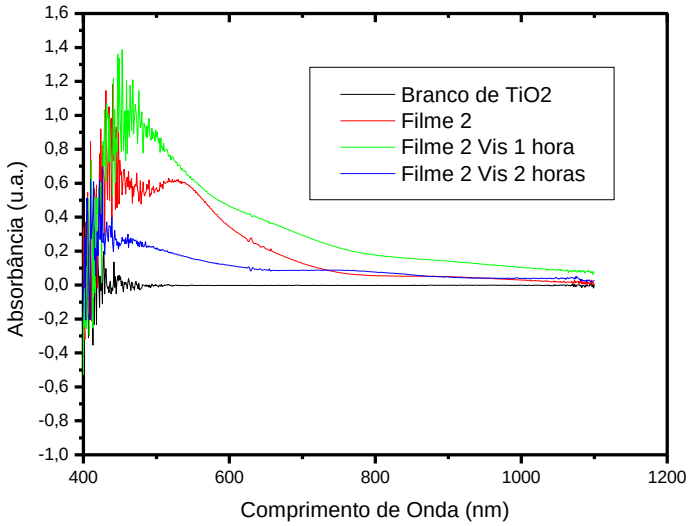

Figura 6 - Espectros de absorção ótica na região de 400 à 1200 nm do filme de TiO2 sensibilizado pelo corante de minilacre, imerso em eletrólito não dearificado.

(Filme 2: filme com corante, antes de ser iluminado; Filme 2 Vis 1h: o mesmo filme após ser iluminado por 1h com radiação apenas visível (Vis);

Filme 2 Vis 2h: o mesmo filme após ser iluminado por duas horas com radiação apenas visível (Vis.).

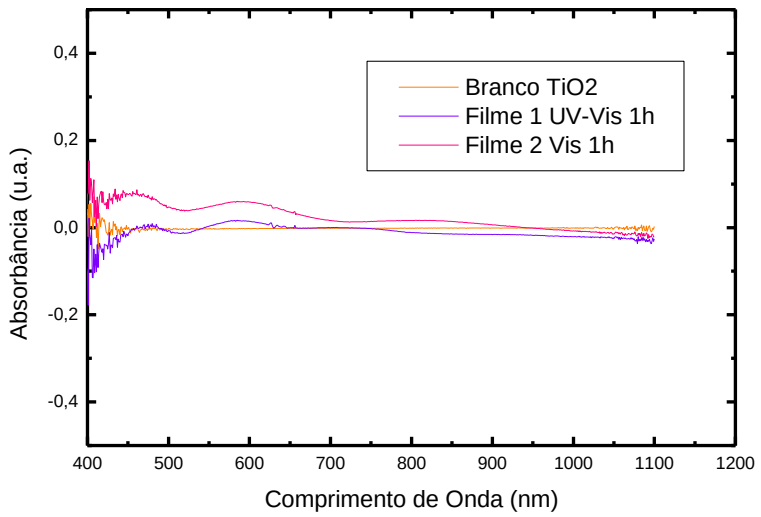

Figura 7 – Comparação entre os espectros de absorção ótica na região de 400 à 1200 nm , referentes ao filme 1 UV-Vis 1h (eletrólito não dearificado) e ao filme 2 Vis 1h (eletrólito dearificado), apresentados nas figuras 5 e 6.

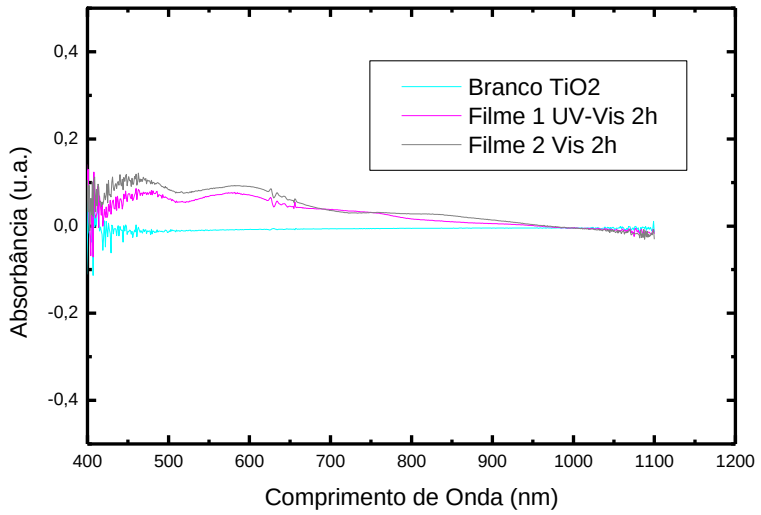

Figura 8 – Comparação entre os espectros de absorção ótica na região de 400 à 1200 nm do filme 1UV-Vis 2h (eletrólito não dearificado) e filme 2 Vis 2h (eletrólito dearificado) ,apresentados nas das figuras 5 e 6.