



## Síntese de corantes azo para aplicação em dispositivos fotovoltaicos

### Synthesis of azo dyes for application in photovoltaic devices

Ana Clara dos Santos Camargo<sup>1</sup>, Renato Márcio Ribeiro Viana<sup>2</sup>

Os corantes tipo azo são provenientes do processo de diazotização e representam, em sua grande maioria, corantes sintéticos. A síntese destes compostos pode resultar em moléculas e polímeros condutores. O presente trabalho aborda a preparação desses materiais para uso em dispositivo de células fotovoltaicas. A reação de polimerização foi feita com dois diferentes reagentes de partida, sendo o 1,3,5-hidróxi-benzeno e derivados de anilina. A coloração vermelha presente no meio reacional se deu pela reação entre anilina e os reagentes de partida. O objetivo dos experimentos realizados neste estudo é a sintetização de corantes azo para agirem na liberação prótons, elétrons e nêutrons no dispositivo fotovoltaico. Os polímeros condutores têm uma alta capacidade de conduzir corrente elétrica, sendo amplamente explorados para dispositivos modernos de elétrica e eletrônica. Os reagentes utilizados nestas reações foram submetidos a temperaturas baixas e constante agitação. A caracterização e sintetização dos polímeros formados ocorreram através de placas de cromatografia e análises de <sup>1</sup>H RMN, sendo possível obter seu grau de polimerização e sua estrutura.

**PALAVRAS-CHAVE:** corante; dispositivo; polímeros condutores.

#### ABSTRACT

Azo dyes come from the diazotization process and represent, for the most part, synthetic dyes. The synthesis of these compounds can result in conductive molecules and polymers. The present work addresses the preparation of these materials for use in photovoltaic cell devices. The polymerization reaction was carried out with two different starting reagents, 1,3,5-hydroxy-benzene and aniline derivatives. The red color present in the reaction medium was caused by the reaction between aniline and the starting reagents. The objective of the experiments carried out in this study is the synthesis of azo dyes to act on the release of protons, electrons and neutrons in the photovoltaic device. Conductive polymers have a high capacity to conduct electrical current, being widely exploited for modern electrical and electronic devices. The reagents used in these reactions were subjected to low temperatures and constant stirring. The characterization and synthesis of the polymers formed occurred through chromatography plates and <sup>1</sup>H NMR analyses, making it possible to obtain their degree of polymerization and their structure.

**KEYWORDS:** conductive polymers; device; dye.

## INTRODUÇÃO

Uma das técnicas fundamentais na fabricação de corantes, amplamente utilizada para produzir uma variedade de cores vibrantes, é conhecida como o processo de diazotização, que é a base para a criação dos corantes "azo".

O processo de diazotização começa com uma amina aromática, também chamada de componente diazo. Esta amina passa por uma transformação quando tratada com ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) em condições controladas. O ácido nitroso converte o grupo amino (NH<sub>2</sub>) da amina em um grupo diazônio (N<sub>2</sub><sup>+</sup>), criando assim o componente diazônio. Apesar de ser altamente reativo e instável, o componente diazônio é o bloco de construção essencial para a produção de corantes "azo" (ASEEM, 2017).

<sup>1</sup> Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: annacamarggo@gmail.com. ID Lattes: 4191591203606865.

<sup>2</sup> Docente do Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: rmvribeiro@gmail.com. ID Lattes: 4407972768988975.



A produção de eletricidade por meio de células fotovoltaicas representa uma importante alternativa na busca por fontes de energia limpa e sustentável em todo o mundo. Uma abordagem promissora envolve a utilização de semicondutores orgânicos, como polímeros conjugados, que podem ser dissolvidos em solventes comuns e aplicados de maneira eficiente em substratos. Esse processo é semelhante à deposição de eletrodos e semicondutores em folhas de plástico ou metais, utilizando máquinas semelhantes às usadas na indústria de filmes fotográficos ou impressão de jornais (AOKI, 2019).

Os polímeros condutores representam uma classe de materiais verdadeiramente notável que desafia as convenções tradicionais no mundo da eletricidade e da eletrônica. Enquanto os polímeros são conhecidos por suas propriedades de isolamento elétrico, os polímeros condutores destacam-se pela capacidade extraordinária de conduzir corrente elétrica. Essa característica singular torna esses materiais altamente atraentes e versáteis em uma ampla variedade de aplicações, abrindo novos horizontes na tecnologia moderna e sendo usados em dispositivos de segurança (FERNANDES FILHO, 2020).

A escolha como potenciais materiais condutores está intrinsecamente ligada a uma característica-chave: a capacidade desses polímeros de sofrerem processos de oxidação ou redução de forma relativamente simples. Essa peculiaridade se deve à estrutura das ligações presentes em suas cadeias moleculares, permitindo que elétrons  $\pi$  sejam adicionados ou removidos sem que seja necessário romper as ligações químicas. É exatamente essa capacidade que torna os polímeros com insaturações conjugadas candidatas ideais para exibirem propriedades semicondutoras (MATTOSO, 1995 apud. FERNANDES FILHO 2020).

## METODOLOGIA

Em um balão de fundo redondo de 25 mL, 433  $\mu$ L de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) foram solubilizados em 1,5 mL de ácido clorídrico (HCl) de concentração 0,5 mol/L. Após resfriamento em banho de gelo, 1,4 mL de solução aquosa de  $NaNO_2$  foram gotejados à mistura sob agitação por 15 minutos. Em seguida, também gota a gota, adicionou-se 4 mL de tetraidrofurano, ou THF ( $C_6H_5NH_2$ ), em solução 100 mg/L de 1,3,5-hidróxi-benzeno ( $(CH_2)_4O$ ). O processo foi realizado à  $0^\circ C$  sob agitação durante 25 minutos e, posteriormente a mistura reacional foi mantida na temperatura por mais 30 minutos.

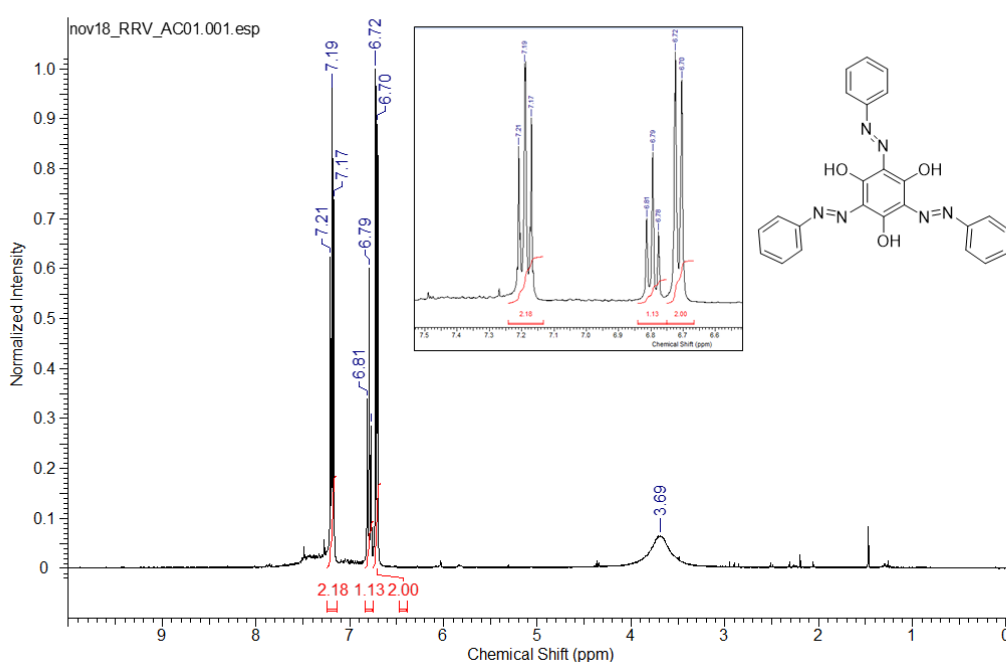
Decorrido o repouso, a solução foi levada para o rotaevaporador, à pressão reduzida de 500 mmHg e temperatura de  $40^\circ C$ , a fim de evaporar a água e eliminar o THF. Ao final, o líquido vermelho escuro obtido foi deixado sob agitação por sete dias, resultando na formação de precipitado. Em um funil de separação, o processo de extração do produto sedimentado se deu a partir de três lavagens consecutivas do mesmo com acetato de etila, sempre descartando a fase orgânica sobrenadante, e recolhendo o material desejado em um Erlenmeyer. De maneira semelhante, foram realizadas mais três lavagens na sequência, dessa vez com água destilada.

O produto colhido da última lavagem foi levado para o dessecador, onde permaneceu por uma semana. O produto final sólido foi coletado para realização de placas de cromatografia e análise de  $^1H$  RMN. O mesmo processo foi realizado, desta vez utilizando como material de partida o ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) e com as devidas proporções.

## RESULTADOS

A solução de 1,3,5-hidróxi-benzeno é o material de partida desta reação. A reação foi submetida à análise de  $^1\text{H}$  RMN somente após constatar, por meio da placa de cromatografia, o consumo completo deste material. A placa de cromatografia também nos permite ver a anilina presente em toda a reação.

Figura 1 –  $^1\text{H}$  RMN 1,3,5-hidróxi-benzeno

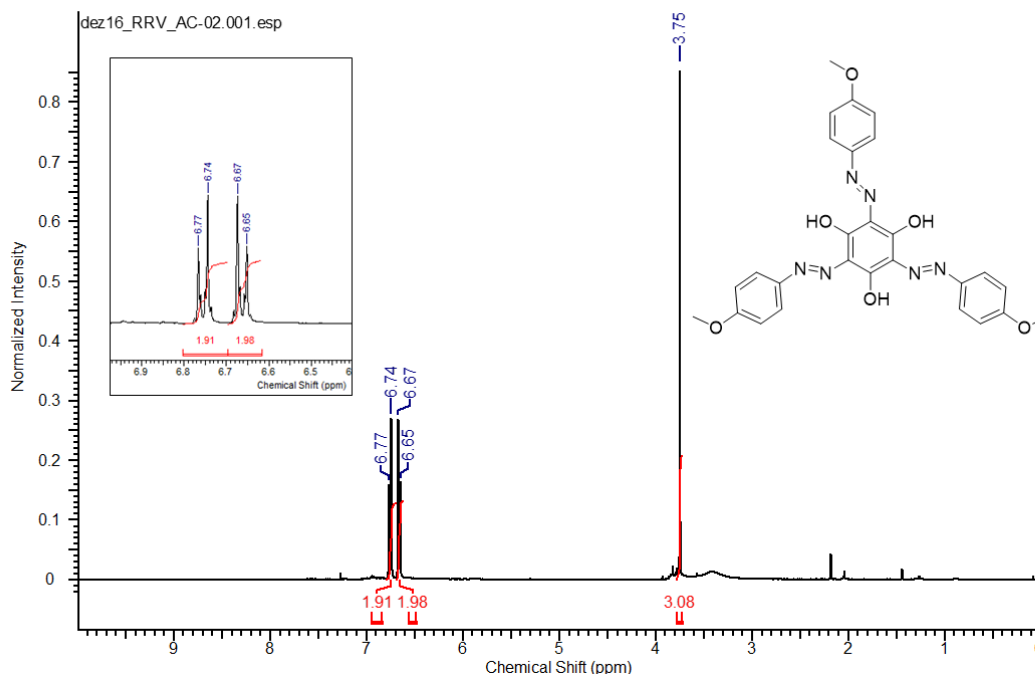


Fonte: Autoria própria.

Analisando o gráfico de  $^1\text{H}$  RMN desta reação e o mecanismo representado, pode-se observar a formação da molécula. Em 7,19 ppm temos o tripleto referente aos hidrogênios *meta* dos anéis externos. Em 6,79 ppm também apresenta um tripleto referente aos hidrogênios *para* dos anéis externos. Em 6,72 ppm existe um duplete correspondente aos hidrogênios *orto* dos anéis externos.

A reação que utiliza a solução de *p*-metoxianilina como material de partida apresentou comportamento muito semelhante a anterior. O precipitado formado ficou com uma coloração mais avermelhada e o produto obteve um maior número de rendimento.

Figura 2 –  $^1\text{H}$  RMN ácido oxálico



Fonte: Autoria própria.

Fazendo a análise do gráfico de  $^1\text{H}$  RMN desta reação e do mecanismo representado, podemos observar a formação do polímero. Em 6,75 ppm temos o duplete referente aos hidrogênios *orto* ao grupo metoxila e em 6,76 ppm temos outro duplete referente aos hidrogênios *meta* em relação à metoxila. Em 3,75 ppm o gráfico apresenta um simpleto correspondente aos hidrogênios metílicos da metoxila.

## CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar os dois corantes azos e confirmar sua estrutura por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ . Estas substâncias serão testadas futuramente em sistemas de placa fotovoltaicas orgânicas e terão sua eficiência avaliada.

## Agradecimentos

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao laboratório multiusuário da UTFPR-LD (LABMULT-LD) e Laboratório multiusuário da Universidade Estadual de Londrina (Espec).

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.



## REFERÊNCIAS

AOKI, R. M. **Síntese e aplicação de nanopartículas de CdS/ZnS** como camada em dispositivo fotovoltaico orgânico. Londrina [s.n.], 2019.

ASSEM, A. A. M. Análise da degradação de diferentes corantes azoicos a partir do crescimento do fungo *Pleurotus ostreatus florida*. Presidente Prudente, 2017.

FERNANDES FILHO, Jorge. **Polímeros condutores**: uma breve introdução ao assunto. Universidade Federal de São Carlos, 2020.

MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades**. Química Nova, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.

SEMONIN, O. E. Semonin, J. M. Luther, J. M. and BEARD, M. C. **“Quantum dots for next-generation photovoltaics,”** Mater. Today, vol. 15, no. 11, pp. 508–515, 2012.