



Síntese e caracterização de Yariv Neutro para aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos

Synthesis and characterization of Neutral Yariv for application in Photovoltaic Devices

Calebe Kaiki Oliveira Bati¹, Renato Márcio Ribeiro Viana², Rafael Guiotti de Pádua³,
Marco Aurélio Toledo da Silva⁴

RESUMO

O Yariv Neutro foi sintetizado e caracterizado óptica e estruturalmente nesse trabalho, para substituir o Yariv comercial que não é solúvel em solventes apolares, no qual são muito utilizados por serem voláteis e produzirem filmes mais homogêneos. A rota da síntese se inicia pelo preparo do ácido clorídrico, no qual a amostra final é sintetizada em forma de pó. As caracterizações foram feitas por FTIR e RMN as ópticas por Absorção UV-Vis e fotoluminescência (PL). Para testar uma possível aplicação em dispositivos fotovoltaicos, o Yariv Neutro foi misturado com PCBM (ácido butírico-metil éster) para melhorar a extração de cargas, diminuindo a luminescência do material. As caracterizações ópticas mostraram larga banda de absorção. E quando misturado com PCBM a intensidade de PL diminuiu consideravelmente. Por fim, foi possível observar que houve resultados satisfatórios, como a molécula apresentando uma larga banda de absorção e uma baixa intensidade de luminescência indícios que favorecem a aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

PALVRAS CHAVES: absorção; dispositivos fotovoltaicos; Yariv Neutro.

ABSTRACT

Neutral Yariv was synthesized and optically and structurally characterized in this work, to replace commercial Yariv, which is not soluble in non-polar solvents, in which they are widely used because they are volatile and produce more homogeneous films. The synthesis route begins with the preparation of hydrochloric acid, in which the final sample is synthesized in powder form. Characterizations were carried out using FTIR and NMR, as well as optical UV-Vis Absorption and photoluminescence (PL). To test a possible application in photovoltaic devices, Yariv Neutro was mixed with PCBM (butiric acid-methyl ester) to improve charge extraction, reducing the luminescence of the material. Optical characterizations showed a broad absorption band. And when mixed with PCBM the PL content decreased considerably. Finally, it was possible to observe that there were satisfactory results, such as the molecule presenting a wide absorption band and a low luminescence intensity, signs that favor its application in photovoltaic devices.

KEYWORDS: absorption; photovoltaic devices; neutral Yariv.

INTRODUÇÃO

¹ Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico– Af. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: calebeikaiki@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4884237616083093.

² Docente no Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: renatoviana@utfpr.edu.br. ID Lattes: 440797276898975.

²³ Mestrando em Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: rpadua@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6190027415291032.

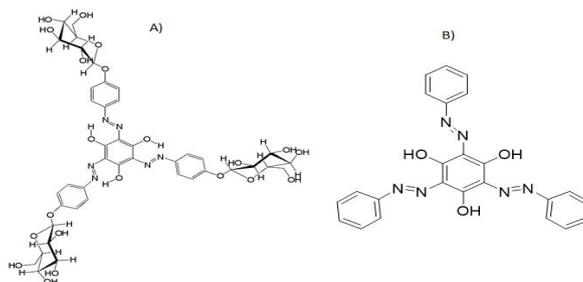
⁴ Docente no Departamento de Física. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: marcosilva@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8128138689305916.

O reagente de Yariv é um corante que apresenta alta especificidade para arabinogalactoproteínas (AGP). Essas proteínas estão presentes em gomas vegetais, como a goma arábica, assim como na parede celular das células vegetais. O modo de ação e a especificidade deste composto têm despertado interesse atualmente [1], bem como uma das principais aplicações do Yariv Neutro, é na parte de blendas comerciais a camada ativa de dispositivos fotovoltaicos, além de ter uma aplicação comumente utilizada na parte de corantes.

O objetivo deste estudo foi realizar a síntese e caracterização do reagente Yariv neutro, com a finalidade de investigar sua viabilidade como uma camada ativa adequada para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos [2].

Analisando a estrutura do reagente Yariv, mostrada na Figura 1 A), é possível subdividi-la em dois fragmentos principais, mais externamente constituído por uma porção glicosídica e internamente seu núcleo é formado por uma porção alifática “tris(fenilazo)floroglucinol”. Este núcleo é o responsável pela coloração do corante [3].

Figura 1 - A) Molécula Yariv Comercial. B) Molécula Yariv Neutro



Fonte: Elaborado por autores (2023).

Neste trabalho foi sintetizada a molécula do reagente Yariv modificada, mostrada na figura 1 B). Esta molécula foi sintetizada pois o Yariv comercial não é solúvel em solventes apolares, como clorofórmio, diclorobenzeno, etc... Utiliza-se soluções com estes solventes por serem mais voláteis e produzirem filmes mais homogêneos.

Para a caracterização estrutural, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com o objetivo de identificar os grupos funcionais mais proeminentes na molécula. Em seguida, para a análise óptica, foram empregadas as técnicas de espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência. Essas técnicas permitem identificar picos de absorção em comprimentos de onda específicos. É importante destacar que os comprimentos de onda devem estar dentro da faixa do espectro visível para obter resultados confiáveis.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A síntese do Yariv Neutro segue a seguinte rota:

1º passo, preparo do ácido clorídrico, no qual o procedimento prepara a amostra de ácido clorídrico a uma concentração de 0,5 mol/L. A quantidade que queria obter era de 4,0 mL. Logo, a solução inicial era de 11 mol/L, foi pipetado 180 µL da solução e adicionado 3,8 mL de água em um béquer.



2º passo, é o preparo da anilina, no qual foi misturado 430 μL de anilina a 1,5 mL de ácido clorídrico. A mistura foi em seguida transferida para um balão de destilação e colocado em banho de gelo em um agitador térmico, com um agitador magnético.

3º passo, se trata do preparo do nitrato de sódio. Em seguida, foi pesado 225 mg de nitrito de sódio em 1,5 mL de água. Essa mistura foi colocada em uma seringa com agulha e misturada a solução que estava em banho térmico por gotejamento em 15 minutos. A solução é mantida dentro da seringa gotejando lentamente já que as soluções não podem ser misturadas de forma rápida. 4º passo, é o preparo da Tetrahidrofurano (THF) com Floroglucinol, que dá continuação ao processo que altera a coloração da solução principal. Para preparo da substância a ser misturada com a solução principal foi adicionado 4 mL de THF a 100mg (que devem ser pesados na balança anteriormente) de Floroglucinol. Essa mistura é adicionada a solução principal da mesma forma que no terceiro passo, por gotejamento. Porém, deve ser adicionada em 25 minutos. Assim, depois de colocada na seringa deve-se manter o gotejamento em uma frequência baixa para que a mistura não seja feita de forma rápida demais.

5º passo, quando acabado todo o processo de misturas de substâncias, quando todas as amostras preparadas já estiverem dentro do mesmo recipiente, o mesmo deve ser mantido no banho de gelo a 0°C, fazendo-se uso do agitador térmico (com aquecimento desligado), durante 30 minutos. Ao final desse processo, o Yariv foi formado e a continuação do processo envolve a evaporação do solvente e a extração.

Para que ocorra a evaporação do THF, a solução foi colocada em um evaporador rotativo a vácuo, de 15 a 20 min até que não se visse mais evaporação dentro do condensador. Deve-se tomar cuidado com o vácuo formado dentro, já que as vidrarias podem estourar se expostas a um vácuo muito grande. O balão deve ser conectado à evaporadora e em seguida ligada a bomba de vácuo. A figura 2 representa um evaporador rotativo a vácuo.

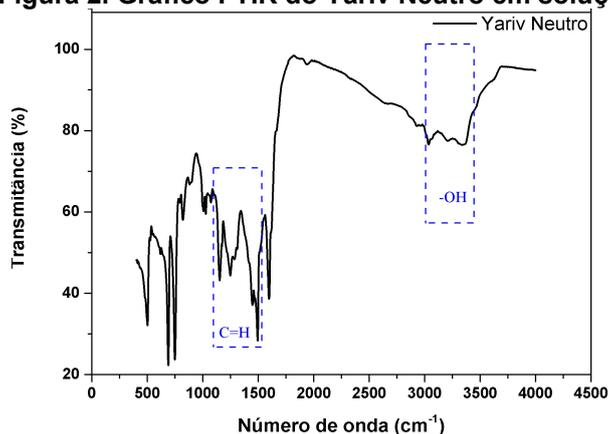
Em seguida foi adicionado Diclorometano ao Yariv para que houvesse a separação entre fase orgânica e fase aquosa. Posteriormente, foi colocada a solução em um funil de decantação para que pudesse separar as fases aquosa e orgânica. Depois de realizada a separação, é adicionado a fase orgânica sulfato de sódio anidro na tentativa de retirar o resto de água que não saiu com o processo anterior. Assim que adicionado, o sulfato de sódio reage com a água que ainda está presente na solução e forma um pó branco, que decanta e fica no fundo do balão. Posteriormente, a solução é filtrada, para remover o pó. Na última parte do processo de extração, é realizada a evaporação do diclorometano exatamente da mesma forma que foi realizada a evaporação do THF. Por fim, amostra está sintetizada em forma de pó.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A camada ativa desempenha o papel crucial de absorver a luz solar, onde os fótons incidentes são convertidos em pares de elétron-buraco. Esses pares de elétron-buraco devem ser separados e transportados para seus respectivos eletrodos (cátodo e ânodo) a fim de gerar tensão e corrente. A composição da camada ativa consiste nos materiais Yariv Neutro, éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM), derivado de fulereno. O processo de obtenção dessa camada envolveu a preparação de soluções de Yariv Neutro a uma concentração de 14,8 mg/mL, soluções de PCBM a uma concentração de 11,17 mg/mL. Em seguida, ocorreu a mistura desses componentes.

O espectro de transmitância feito por FTIR. Foram identificadas as bandas na região $1100-1500\text{ cm}^{-1}$, que indica a presença de C=H do grupo aromático, enquanto de $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ foi observada, indicando a presença de hidroxila, conforme a figura 2.

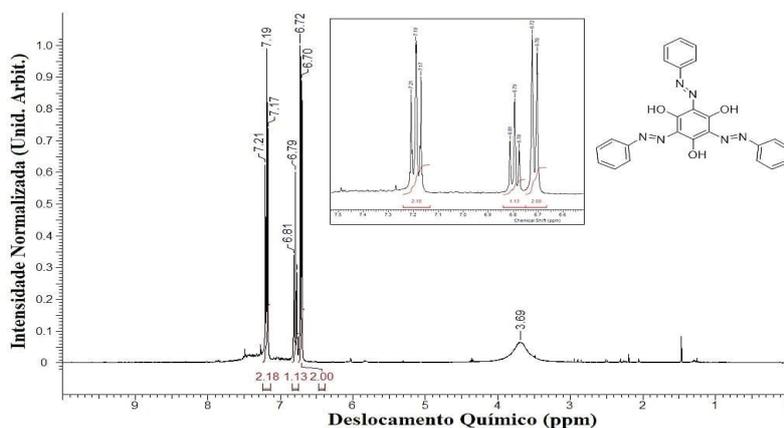
Figura 2. Gráfico FTIR do Yariv Neutro em solução.



Fonte: Elaborado por autores (2023).

A caracterização das moléculas de Yariv por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) envolveu a análise da molécula neutra. No espectro, observou-se que a integral de referência, marcada como 2,00 ppm, está localizada a 6,70 ppm. Os picos na faixa de 6,5 a 7,5 ppm correspondem aos hidrogênios aromáticos, situados na parte mais externa da molécula e afastados do TMS (Tetrametilsilano, usado como referência). Ao analisar de perto esses picos na figura ampliada, notou-se a presença de hidrogênios em tripletos e dupletos. Utilizando a faixa de integração, multiplicou-se o valor de 2,00 por 3, obtendo 1,13 e 2,18. Isso indica seis hidrogênios em dupletos com deslocamento químico de 6,72, três hidrogênios com deslocamento de 6,79 e mais seis com deslocamento de 7,19. Assim, concluímos que há um total de 15 hidrogênios nos grupos aromáticos localizados nas bordas da molécula. Além disso, identificou-se um pico em 3,28 ppm, que corresponde aos hidrogênios das hidroxilas. Esse pico está mais próximo do TMS, indicando uma maior blindagem eletrônica nessa região, conforme a figura 3.

Figura 3. Gráfico RMN da amostra Yariv Neutro em solução.

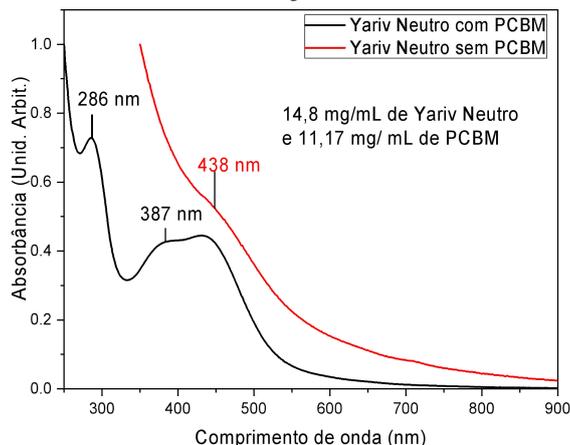


Fonte: Elaborado por autores (2023).



A absorção de luz por parte do Yariv neutro na presença e ausência de PCBM, ao passo que sem PCBM houve uma maior absorção: Uma de maior energia em 286 nm devido aos seus monômeros e uma de menor energia em 387 nm devido aos seus agregados formados por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas [6]. O Yariv neutro com PCBM obteve uma maior energia em 438 nm, como é ilustrado na figura 4.

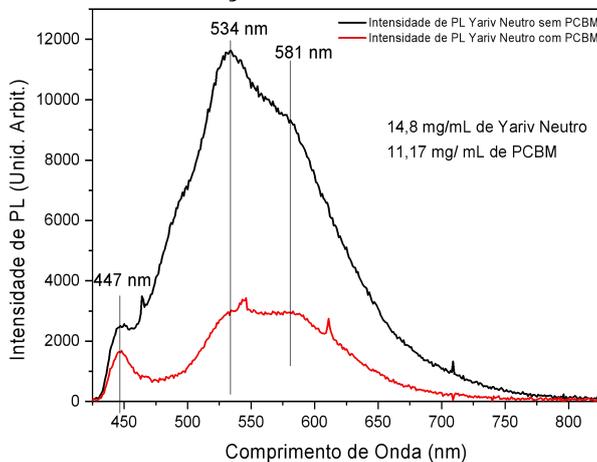
Figura 4. Gráfico UV-VIS da amostra Yariv neutro em solução sem PCBM e com PCBM ambos em solução.



Fonte: Elaborado por autores (2023).

O espectro de fotoluminescência apresenta 447 nm, relativo às transições devidos aos monômeros, e em 534 nm e 578 nm, devido à presença de formados por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas [6]. Comparando os espectros de PL das soluções sem e com PCBM, pode-se observar a diminuição da intensidade de PL, na solução com PCBM. Este resultado é o esperado pois o PCBM facilita a separação das cargas positivas e negativas causando uma diminuição na intensidade de luminescência, como é evidenciado na figura 5.

Figura 5. Espectro de PL da solução de Yariv Neutro com PCBM e sem PCBM.



Fonte: Elaborado por autores (2023).



CONCLUSÃO

A molécula apresentou uma larga banda de absorção e uma baixa intensidade de luminescência indícios que favorecem a aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Foi possível encontrar as energias de vibração presentes na molécula através das técnicas de FTIR. Além disso, os dispositivos fotovoltaicos híbridos têm se destacado por ter uma capacidade de fornecer uma fonte de energia limpa, não poluente e renovável e que no Brasil, essa tecnologia é muito viável devido a sua extensão territorial, maior parte localizada em regiões de clima tropical, o que resulta em uma ampla disponibilidade de luz solar durante todo o ano.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da universidade tecnológica federal do Paraná (UTFPR) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento e Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas.

Conflito de Interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- [1] ZHOU, L. H. et al. Structures formed by a cell membrane-associated arabinogalactan-protein on graphite or mica alone and with Yariv phenylglycosides. *ANNALS OF BOTANY*, p. mcu172–, 27 ago. 2014.
- [2] TAYEBEH, A. et al. Organism Tandem Cells: A review. *Energy & Environmental Science*. 2009.
- [3] LEE, H. Y. et al. Torsionally responsive C3-symmetric azo dyes: azo-hydrazone tautomerism, conformational switching, and application for chemical sensing. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 132, n. 34, p. 12133–44, 1 set. 2010.
- [4] CLEEG, R. M. Förster resonance energy transfer-FRET what is, why do it, and how it's done. *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*, v. 33, 2009.
- [5] RODRIGUES, A. D. G; GALZERANI, J. C. "Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades", *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 34, n o 4, p. 4309, 2012.
- [6] PAULSEN, B. S., Craik, D. J., Dunstan, D. E., Stone, B. A., & Bacic, A. (2014). "The Yariv reagent: Behaviour in different solvents and interaction with a gum arabic arabinogalactanprotein." *Carbohydrate Polymers*, 106, 460-468.