

ESTUDO DO EFEITO FOTOGALVÂNICO EM SISTEMAS CONTENDO CORANTES BÁSICOS

Leonardo PEZZA*

Miguel Guilherme NEUMANN**

Fergus GESSNER**

RESUMO: Neste trabalho foram determinadas as fotovoltagens e fotocorrentes em células fotogalvânicas contendo corantes básicos (fionina, safraína-1 e laranja de acridina) e agentes redutores (Fe^{2+} , EDTA, trietanolamina e dilitiurêta). Os resultados indicam que os sistemas fotogalvânicos constituídos por agentes redutores amino-alifáticos dão valores mais elevados de fotocorrentes e fotopotenciais que aqueles que empregavam o Fe^{2+} como agente redutor. A energia desses sistemas foi qualitativamente discutida, tendo em conta a sua viabilidade como transformadores de energia.

UNTERMOS: Célula fotogalvânica; fotopotencial; fotocorrente; corantes básicos; redutores amino-alifáticos.

INTRODUÇÃO

As células fotogalvânicas constituídas por corantes fenotiazínicos e íons ferrosos têm sido objeto de inúmeras investigações^{1 a 7}, já que as mesmas apresentam a possibilidade de converter diretamente energia solar em elétrica por meios químicos.

ALBERY & ARCHER⁸ propuseram algumas condições para que a eficiência teórica máxima de uma célula fotogalvânica possa atingir valores da ordem de 5-9%. Dentre as suas principais sugestões teóricas para aumento de eficiência estão a sele-

* Departamento de Geociências - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - 13100 - São José do Rio Preto - SP.

** Departamento de Química e Física Molecular - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - 13560 - São Carlos - SP.

tividade dos eletrodos a um ou ambos pares redox da célula, bem como a exigência que um dos pares redox seja constituído por um agente redutor irreversível.

EISENBERG & SILVERMAN⁹, em 1961, sugeriram uma série de agentes redutores para células fotogalvânicas e, entre estes, o EDTA e algumas aminas têm merecido considerável atenção.

KANEKO & YAMADA¹⁰ obtiveram elevados fotopotenciais e fotocorrentes em eletrodos de platina para o sistema safranina T-EDTA.

Mais recentemente MURTH & REDDY¹¹, utilizando eletrodos de platina, observaram que células contendo EDTA, trietanolamina e trietilamina como agentes redutores dão fotopotenciais e fotocorrentes muito maiores que Fe^{2+} , quando usados com o corante azul de toluidina.

Neste trabalho estudou-se o comportamento, em função do tempo, das fotovoltagens e fotocorrentes geradas por células fotogalvânicas contendo um corante (safranina-T, tionina e laranja de acridina) e um agente redutor (Fe^{2+} , EDTA, trietanolamina e alitiuréia). Tal estudo permitiu uma discussão da energética das células fotogalvânicas envolvidas tendo em conta a sua viabilidade como transformadores de energia.

PARTE EXPERIMENTAL

a. Reagentes

a.1. Corantes

Os corantes empregados neste trabalho eram de procedência Merck (grau de pureza 99%) e suas estruturas já foram divulgadas anteriormente⁶.

a.2. Compostos Inorgânicos e Orgânicos

Tais reagentes abaixo relacionados apresentavam pureza analítica, sendo usados sem purificações adicionais.

Reagentes	Procedência
sulfato ferroso heptahidratado	Merck
hidróxido de sódio	Merck
ácido sulfúrico	Merck
ácido nítrico	Merck
etileno-diamino-tetraacetato dissódico (EDTA)	Queel
trietanolamina (TEA)	B. Herzog
alitiuréia (ATU)	Aldrich

a.3. Solvente

A água empregada no preparo das soluções sofreu tratamento similar ao escrito por PEZZA *et alii*⁶.

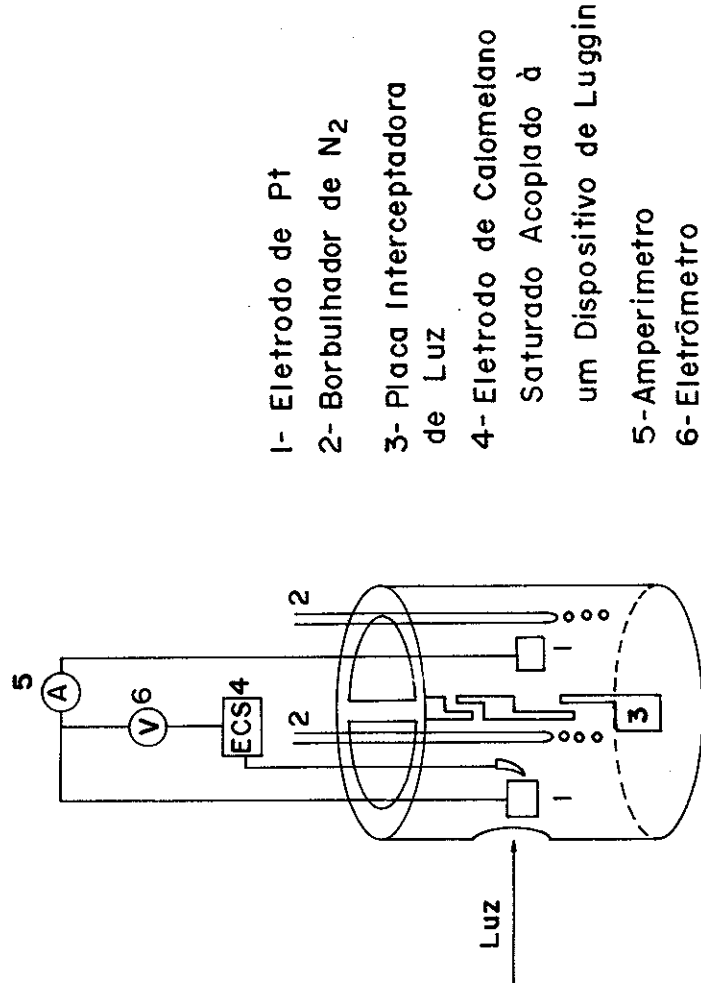
a.4. Nitrogênio

As soluções fotogalvânicas foram borbulhadas com nitrogênio comercial superseco (White Martins).

Os traços de oxigênio nele contidos foram eliminados segundo procedimento já descrito⁶.

b. Célula Fotogalvânica

Uma célula com área iluminada de 0,7 cm² foi totalmente construída de teflon. Ela era constituída por dois compartimentos, sendo um iluminado e outro não iluminado, separados por uma placa de teflon interceptadora de luz, que foi elaborada de modo a permitir um livre fluxo da solução entre os dois compartimentos. Atrás da placa de teflon, foi colocada uma chapa de aço inoxidável (permitindo livre fluxo da solução) para evitar alguma luz residual no compartimento escuro, provocada pela natureza translúcida do teflon. A Figura 1 ilustra de forma adequada a célula utilizada, juntamente com seus componentes de medida.



1- Eletrodo de Pt

2- Borbulhador de N₂

3- Placa Interceptadora de Luz

4- Eletrodo de Calomelano Saturado Acoplado à um Dispositivo de Luggin

5- Amperímetro

6- Eletrodo

Fig. 1 - Célula fotogalvânica e seus componentes

c. Eletrodos

c.1. Eletrodo de referência

Foi construído um eletrodo de calomelano saturado, adaptado às dimensões da célula empregada.

Após sua construção, o eletrodo foi mantido numa solução saturada da KCl, juntamente com outros dois eletrodos de calomelano saturado tipo comercial, com o intuito de verificar se o seu potencial não estava sofrendo variações com o tempo. Constatou-se que o eletrodo de referência utilizado manteve o potencial dentro de $\pm 1,0$ mV, durante a realização das medidas experimentais deste trabalho. Nesse eletrodo foi adaptado um capilar de Luggin, a fim de minimizar a queda ôhmica existente entre a solução e o eletrodo de trabalho.

c.2. Eletrodos de platina

As medidas de fotocorrente foram feitas com auxílio de dois eletrodos constituídos por duas lâminas de platina. Cada lâmina foi soldada num fio de platina ($\varnothing = 1,0$ mm) e devidamente montada em um tubo de vidro pyrex de 5 mm de diâmetro, sendo feito contato com o circuito externo através de um fio de cobre soldado ao fio de platina.

Antes de serem utilizados, os eletrodos foram submetidos a polimento mecânico com alumina, a tratamento químico através da imersão dos mesmos em HNO₃ 50% (V/V), a quente e, finalmente, a tratamento eletroquímico que consistia em polarização anódica e catódica, ou vice-versa, em uma solução aquosa de HNO₃ 50% (V/V).

Esses tratamentos sofridos pelos eletrodos permitiram a obtenção de medidas reprodutíveis. Para os experimentos com tionina e laranja de acridina, um eletrodo de platina com 1,0 cm² de área foi usado como eletrodo de trabalho, enquanto outro eletrodo de platina de 0,5 cm² de área exercia o papel de eletrodo auxiliar. Nos experimentos com a safranina-T, utilizou-se a situação inversa.

d. Equipamentos

Os fotopotenciais foram medidos com auxílio de um eletrômetro digital Keithley - modelo 616 com 10¹⁴ Ω de impedância de entrada.

As fotocorrentes geradas pelas células foram monitoradas com um microamperímetro Fluke 8050 A (resistência interna da ordem de 10⁻³ Ω na escala de microampère).

A resistência interna da célula, utilizando distintas soluções fotogalvânicas, foi medida com uma ponte de Wheatstone. O valor médio da resistência interna foi em torno de 10⁶ Ω .

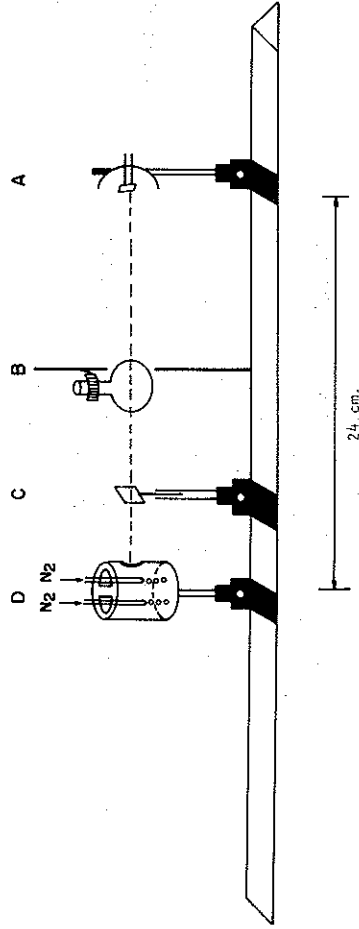
O comportamento do fotopotencial em função do tempo, para os diversos sistemas fotogalvânicos empregados, foi observado com auxílio de um registrador CG-25, acoplado ao eletrômetro Keithley, 616. Já o da fotocorrente foi observado graficamente utilizando um cronômetro para marcar o tempo.

Acertou-se o pH das soluções fotogalvânicas com um pHmetro digital Orion - modelo 801A.

e. Sistema Experimental

Nesse sistema utilizou-se uma fonte de luz, um balão volumétrico de 250 ml e um filtro de radiação infravermelha, na frente da célula, que por sua vez estava adequadamente montada sobre um banco óptico. A célula fotogalvânica foi deaerada com nitrogênio superseco, antes e durante a realização dos experimentos.

As características e a finalidade dos componentes desse sistema já foram abordadas num trabalho anterior⁶, e um esquema completo do mesmo é mostrado pela Figura 2.



Disposição do Sistema

- A) Fonte de Luz, B) Filtro e Focalizador da Luz, C) Filtro de Radiação Infravermelha
D) Célula Fotogalvânica

Fig. 2. Sistema utilizado nas medidas experimentais

f. Procedimento

Após tratamento adequado dos eletrodos de platina e do eletrodo de referência, acoplou-se a este um capilar de Luggin e juntamente com os anteriores foi inserido no sistema de medidas (Figura 2).

Introduziu-se na célula cerca de 30 ml de solução fotogalvânica constituída por um corante, um agente redutor, KCl como eletrólito suporte (exceto para o sistema safranina - EDTA), sendo que o valor da concentração desses componentes nas distintas soluções fotogalvânicas empregadas aparece na Tabela 1.

TABELA 1 - Fotopotencial e fotocorrente dos diversos sistemas fotogalvânicos estudados

Corante (D)	Agente Redutor (AgR)	[D] [AgR] pH	Fotopotencial (mV)	Fotocorrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
TIONINA	Fe+2(a)	[D] = $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 2,3 [KCl] = 1,0M	+ 128	4,23
	EDTA(a)	[D] = $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 6,05 [KCl] = 1,0M	+ 368	17,80
	Trietanolamina(a) (TEA)	[D] = $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 9,0 [KCl] = 1,0M	+ 398	25,50
SAFRANINA-T	Fe+2(a)	[D] = 10^{-4}M [AgR] = 10^{-2}M pH = 3,5 [KCl] = 0,5M	- 12	- 0,05
	EDTA(a)	[D] = 10^{-5}M [AgR] = $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ pH = 6,0	- 773	[C] = 10^{-4}M pH = 6,0 [AgR] = 10^{-2}M 22,26
	TEA(b)	[D] = 10^{-3}M [AgR] = $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ pH = 8,0 [KCl] = 0,5M	+ 204	2,50
LARANJA DE ACRIDINA	Alitúria(a)(b) (ATU)	[D] = $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 6,0 [KCl] = 0,5M	+ 258	1,34
	Fe+2(b)	[D] = $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 2,9 [KCl] = 0,2M	- 8	0,04
	EDTA(b)	[D] = $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 11,1	+ 239	1,12
LARANJA DE ACRIDINA	TEA(b)	[D] = $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 12,8 [KCl] = 0,5M	+ 53	0,19
	ATU(b)	[D] = $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ [AgR] = 10^{-2}M pH = 12,2 [KCl] = 0,5M	+ 128	0,16

(a) - sistemas encontrados na literatura (b) - sistemas inéditos

Nitrogênio superseco, purificado, foi borbulhado na célula, vinte minutos antes do início e durante a realização das medidas dos fotopotenciais e fotocorrentes em função do tempo.

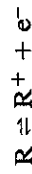
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra o comportamento do fotopotencial e da fotocorrente em função do tempo para os sistemas tionina- Fe^{2+} e tionina-EDTA. No sistema tionina- Fe^{2+} , tanto a fotocorrente como o fotopotencial aparecem e desaparecem instantaneamente com o início e o término da iluminação. Por outro lado, no sistema constituído pela tionina-EDTA, o potencial sofre alteração logo após o início da iluminação e após alguns minutos atinge um valor de equilíbrio. Depois que a iluminação é interrompida, o potencial sofre gradual alteração, sem contudo atingir o seu valor inicial. A corrente gerada por esse sistema aumenta logo após o início da iluminação, atinge um máximo dentro de alguns minutos, e então decresce gradualmente até um valor de equilíbrio. Após a interrupção da iluminação, a corrente decresce até atingir um valor estável, porém sem retornar ao seu valor inicial. Um comportamento semelhante foi observado para os sistemas constituídos por: (tionina-trietanolamina, alitúria); (safranina-EDTA, trietanolamina, alitúria) e (laranja de acridina-EDTA, trietanolamina, alitúria).

Os valores de fotopotencial e fotocorrentes para as várias combinações de corantes e agentes redutores mencionadas podem ser visualizadas na Tabela 1.

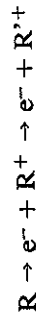
Como pode ser observado na Tabela 1 e na Figura 3, as fotocorrentes e fotovoltagens obtidas quando se usa Fe^{2+} como agente redutor são pequenas e suas respostas são rápidas. Quando se utilizam compostos amino-alifáticos como agentes redutores, obtêm-se fotocorrentes e fotovoltagens maiores e uma resposta lenta.

Os resultados experimentais deste trabalho, bem como os resultados obtidos anteriormente por alguns autores^{11 a 13}, mostram que o Fe^{2+} é um agente redutor (R) reversível:



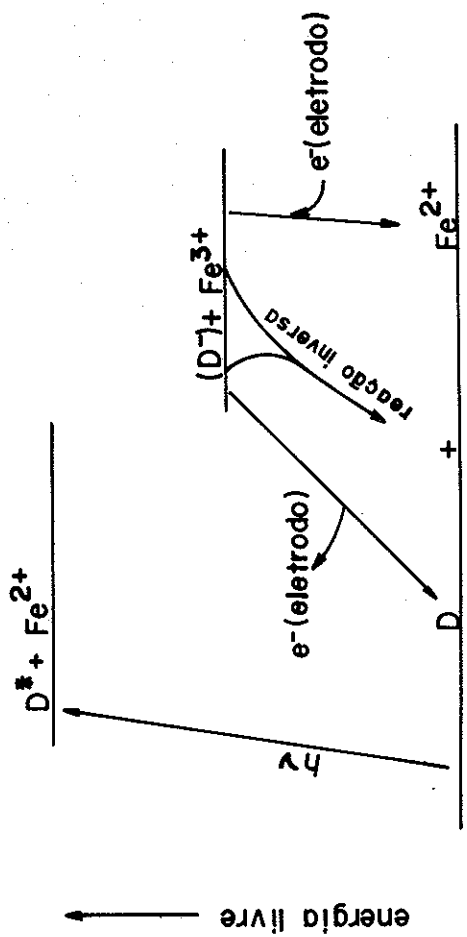
A forma oxidada (R^+) é suficientemente estável de modo a retornar reversivelmente à forma reduzida.

Os agentes redutores, como o EDTA, trietanolamina (TEA) e alitúria (ATU), são irreversíveis, ou seja, a forma oxidada passa rapidamente por uma reação e não retorna à forma reduzida.



Segundo POTTER & THALER¹⁴ e GOMER¹⁵ a debilidade das fotocorrentes no

A) Agente redutor reversível



B) Agente redutor irreversível

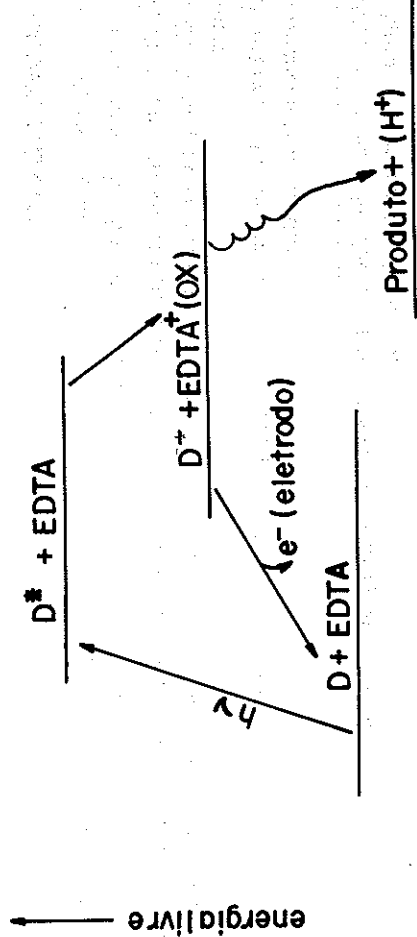


Fig. 4. Diagrama de energia para as células fotogalvânicas

A Figura 4 mostra um diagrama típico de energia proposto para as células fotogalvânicas contendo (D) e um agente redutor, onde o Fe^{2+} representa o reversível e o EDTA o agente redutor irreversível. No primeiro caso, a energia do fóton ($h\nu$) absorvida pelo sistema é parcialmente convertida em energia química de $D^* + Fe^{2+}$, e uma pequena fração dessa energia química é convertida em energia elétrica pela reação eletroquímica.

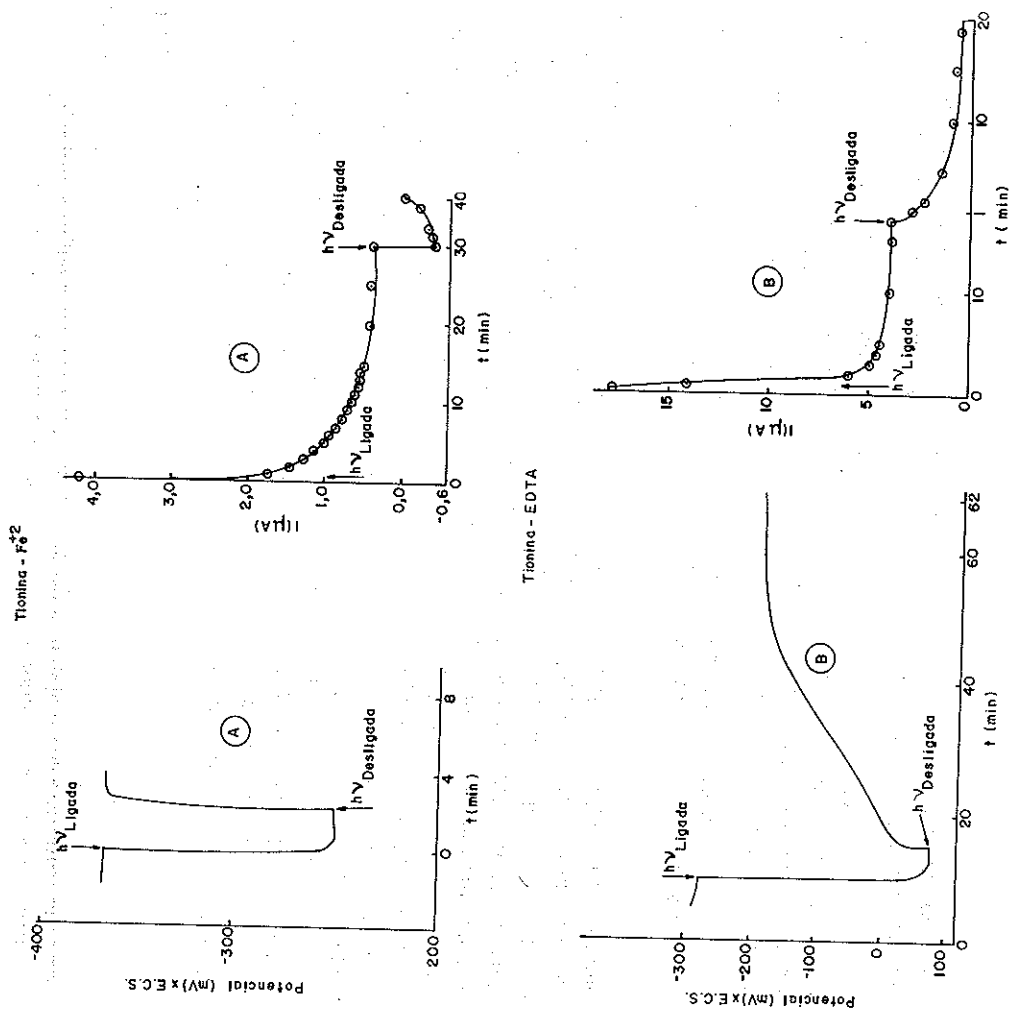


Fig. 3. Comportamento do fotopotencial e da fotocorrente em função do tempo

A - tionina - Fe^{2+}
B - tionina - EDTA

sistema tionina- Fe^{2+} é devida principalmente à recombinação das espécies ativas produzidas fotoquimicamente. Isto é fatal em sistemas que utilizam agentes redutores reversíveis.

No caso de agentes redutores irreversíveis, a forma oxidada deve passar por uma rápida mudança química irreversível, convertendo-se em materiais eletroquimicamente inativos. Com o decorrer da iluminação, a concentração do corante reduzido nas vizinhanças do eletrodo aumentará e a fotovoltagem e a fotocorrente deverão aumentar gradualmente com o tempo.

A eficiência dessa conversão é baixa, devido à reação inversa que dissipa a maior parte da energia livre em calor.

Para o sistema do tipo corante-EDTA a energia luminosa é parcialmente convertida em energia química de $D^- + \text{EDTA}(\text{ox})$. O fon EDTA^+ (ox) sofre reações posteriores, perdendo energia livre e formando produtos estáveis, os quais são eletrodicamente inativos.

Os fons D^- acumulam-se nas proximidades do eletrodo iluminado dando uma elevada fotocorrente e fotovoltagem.

A natureza dos produtos oxidados provenientes da oxidação irreversível do EDTA ou aminas não é muito bem conhecida. Recentemente, MURTHY & REDDY¹¹ mostraram que no sistema azul de toluidina-EDTA este último sofre oxidação irreversível convertendo-se em materiais eletroquimicamente inativos, que os autores identificaram como sendo o ácido glicoxálico e formaldeído.

As evidências experimentais acerca da oxidação irreversível dos compostos nitrogenados estudados nesse trabalho estão coerentes com a previsão teórica de ALBERY & ARCHER⁸, que previram um aumento da potência fornecida por células fotogalvânicas quando um dos pares redox na solução for irreversível.

Tais evidências podem também fornecer informações adicionais importantes para pesquisadores^{16 a 18} cujo objetivo principal é tornar tais dispositivos fotogalvânicos comercialmente viáveis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho do Grupo de Eletroquímica do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, pelas oportunas sugestões.

À Prof^a Dr^a. Sílvia Braslavsky do Max-Planck Institut für Strahlenchemie, Alemanha Ocidental, pelas valiosas discussões e sugestões fornecidas no campo da fotoquímica.

À FIPIC - Fundo de Incentivo à Pesquisa Científica e Tecnológica, pelos auxílios financeiros concedidos.

PEZZA, L. *et alii* - Studies on photogalvanic effect in systems containing basic dyes. *Ecl. Quím.*, São Paulo, **14**: 27-38, 1989.

ABSTRACT: Photovoltages and photocurrents in photogalvanic cells containing basic dyes (thionine, I-safranine and acridine orange) and a reducing agent (Fe^{2+} , EDTA, triethanolamine and allylthiourea) were determined. The results suggested that the photogalvanic systems employing amino-aliphatic reducing agents yield higher values of photovoltages and photocurrents than those employing Fe^{2+} as reducing agent. The energetics in these systems was discussed qualitatively in connection with their feasibility as energy transformers.

KEY-WORDS: Photogalvanic cell; photopotential; photocurrent; basic dyes; amino-aliphatic reducing agents.

Ecl. Quím., São Paulo, **14**: 27-38, 1989.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARCHER, M.D. - *Photochemistry*, **6**, 737 (1975).
2. CLARK, W.D & ECKERT, J.A. - *Sol. Energy*, **17**, 147 (1975).
3. WILDES, P.D. & LICHTIN, N.N. - *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6568 (1978).
4. HALL, D.E.; ECKERT, J.A.; LICHTIN, N.N. & WILDES, P.D. - *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1705 (1976).
5. ALBERY, W.J. & FOULDS, A.W. - *J. Photochem.*, **10**, 41 (1979).
6. PEZZA, L.; NEUMANN, M.G. & GESSNER, F. - *Ecl. Quím.*, **13**, 127 (1988).
7. HOFFMAN, M.Z. & LICHTIN, N.N. - *Solar Energy Chemical Conversion and Storage*, Humana Press, Chifton, p. 153 (1979).
8. ALBERY, W.J. & ARCHER, M.D. - *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 688 (1977).
9. EISENBERG, M. & SILVERMAN, H.P. - *Electrochim. Acta*, **5**, 1 (1961).
10. KANEKO, M. & YAMADA, A. - *J. Phys. Chem.*, **81**, 1213 (1977).
11. MURTHY, A.S.N. & REDDY, K.S. - *Sol. Energy*, **30**, 39 (1983).
12. KAMIYA, N. & OKAWARA, M. - *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **37**, 81 (1969).
13. SHIGEHARA, K.; NISHIMURA, M. & TSUCHIDA, E. - *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3397 (1977).
14. POTTER, A.E. & THALER, L.H. - *Sol. Energy*, **3**, 1 (1957).
15. GOMER, R. - *Electrochim. Acta*, **20**, 13 (1975).
16. SUDA, Y.; SHIMOURA, Y.; SAKATA, T. & TSUBOMURA, H. - *J. Phys. Chem.*, **82**, 268 (1978).
17. ROHATGI-MUKHERJEE, K.K.; BACHI, M. & BHOWMIK, B.B. - *Electrochim. Acta*, **28**, 293 (1983).
18. ROHATGI-MUKHERJEE, K.K.; ROY, M. & BHOWMIK, B.B. - *Sol. Energy*, **31**, 417 (1983).

Recebido em 21.04.89
Aceito em 27.06.89

Ecl. Quím., São Paulo, **14**: 27-38, 1989.