UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DAVID ESTEBAN QUINTERO JIMENEZ

**Síntese e estudo de membranas condutoras iônicas a base de DNA-CTMA e
DNA-DODA para aplicação em células solares**

São Carlos

2013

DAVID ESTEBAN QUINTERO JIMENEZ

Síntese e estudo de membranas condutoras iônicas a base de DNA-CTMA e DNA-DODA para aplicação em células solares.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.

São Carlos

2013

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE
TRABALHO, POR**

**QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E
PESQUISA,**

DESDE QUE CITADA A FONTE.

*A Deus pela sabedoria e meus pais Juvenal
e Miriam pelo incentivo, confiança e amor
incondicionais.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu o dom da vida, saúde e força para vencer mais esta etapa, que sempre me guiou e esteve ao meu lado nos momentos difíceis e que colocou em meu caminho pessoas maravilhosas que fizeram parte em tudo que conquistei.

Aos meus pais Juvenal Quintero e Miriam Jimenez Martinez, pelo apoio, incentivo, dedicação, carinho e amor durante toda a minha vida.

A Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka, pela orientação, colaboração, amizade e paciência sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

A Prof. Dr. Rodolfo Moreno e Juan Carlos pela colaboração e amizade.

Aos grandes colegas de laboratório: Lucas P, o Sr Rodrigo, Cristiano, Juliana, Hyrla, e Franciani, pela ajuda que sempre me prestaram, pela amizade e companheirismo que neles encontrei.

Os amigos, Lucas, O Sr Rodrigo e Cristiano pela ajuda recebida.

Aos grandes colegas de IQSC: A turma da aula de termodinâmica: Lilian, Gustavo, Nayane, Rafael. A turma dos colombianos da química, pela ajuda que sempre me prestaram, pela amizade e companheirismo que neles encontrei.

A Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira e seus alunos pela ajuda nos experimentos de células solares.

A todos os técnicos do IQSC e IFSC.

Aos secretários da Pós-graduação pelas orientações burocráticas.

A todos os professores do IQSC, do IFSC que de alguma maneira ajudaram na minha formação.

A todos os que não constam nesta nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Nunca dejes que nadie te diga que no puedes hacer algo. Si tienes um sueño tienes que protegerlo, si quieres algo ve por ello y punto.”

derteriom

RESUMO

Quintero, D.E. **Síntese e estudo de membranas condutoras iônicas a base de DNA-CTMA e DNA-DODA para aplicação em células solares.** 2013. 110p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Este trabalho apresenta os resultados da preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos a partir de DNA-CTMA e DNA-DODA com adição de 7, 9, 10 e 11% (m/m) de LiClO_4 e/ou LiI/I_2 . O objetivo é usar estes eletrólitos poliméricos em pequenas células solares sensibilizadas com corante (DSSC). O DNA com a massa molecular de $5,41 \times 10^8 \pm 1179,6$ g/mol foi usado para a síntese de complexos de DNA-CTMA e DNA-DODA através da reação de substituição de DNA com os agentes surfactantes: CTMA e DODA. As amostras na forma de filmes foram caracterizadas por espectroscopia de impedância, difração de raios-X, UV-Vis, FT-IR e análises térmicas (DSC e TGA). Os espectros de FT-IR confirmaram a obtenção dos complexos de DNA-CTMA e DNA-DODA. A espectroscopia no UV/Vis revelou a presença de absorção em 260 nm atribuída às transições eletrônicas π - π^* das bases nitrogenadas do DNA. As análises térmicas dos complexos de DNA-CTMA e DNA-DODA mostraram a estabilidade térmica de 226°C e 232°C e a transição vítrea de -67°C e -40,0°C, respectivamente. A difração de raios-X das amostras permitiu a determinação da porcentagem de cristalinidade sendo entre 43,74 e 63,20% para DNA-CTMA e entre 49,4 e 76,25% para DNA-DODA. Os filmes foram submetidos às medidas de condutividade iônica revelando os melhores resultados de $8,21 \times 10^{-4}$ S/cm a 25°C para as amostras de DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiClO_4 e $2,87 \times 10^{-4}$ S/cm para o DNA-DODA com 10% (m/m) de LiClO_4 . Os eletrólitos de DNA-CTMA com 9 e 10 % (m/m) de LiI/I_2 e DNA-DODA com 9 e 10% (m/m) de LiI/I_2 foram aplicados em pequenas células solares mostrando a eficiência de 0,14, 0,31, 0,177 e 0,66% respectivamente, valores considerados promissores para futuros estudos.

Palavras-chave: DNA, Surfactantes, Condutividade, Células Solares.

ABSTRACT

Quintero, D.E. **Synthesis and study of ionic conductive membranes based on DNA-CTMA and DNA-DODA for application in solar cells.** 2013. 110p. Dissertation (Master)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

The present work describes the preparation and characterization of polymeric electrolytes of DNA-CTMA and DNA-DODA with addition of 7, 9, 10 and 11% (m/m) LiClO_4 and/or LiI/I_2 . The objective is use of these polymer electrolytes in dye sensitized solar cells (DSSC). The DNA with molecular weight of $5,41 \times 10^8 \pm 1179,6$ g/mol was used to synthesize DNA-CTMA and DNA-DODA complexes by substitution reaction. The obtained samples in the film form were then characterized by impedance spectroscopy, X-ray diffraction, UV-Vis, FT-IR and thermal analyses (DSC and TGA). The FT-IR spectra confirmed both, DNA-CTMA and DNA-DODA complexes obtaining. The UV-Vis spectroscopy of the samples evidenced an absorption band at 260 nm attributed to electronic transitions $\pi-\pi^*$ of DNA nitrogenous bases. The TGA and DSC analyses showed a thermal stability of the DNA-CTMA and DNA-DODA samples of 226°C and 232°C and, glass transition of -67°C and -40°C, respectively. The X-ray diffraction allowed determining the crystallinity of 43.74 to 63.20% for the samples of DNA-CTMA and 49.4 to 76.25% for the DNA-DODA. The films were subjected to ionic conductivity measurements showing the best results of 8.21×10^{-4} S/cm at 25°C for the DNA-CTMA with 10% (w/w) of LiClO_4 and of 2.87×10^{-4} S/cm for DNA-DODA with 10% (w/w) of LiClO_4 . Finally the electrolytes of DNA-CTMA with 9 and 10% (m/m) of LiI/I_2 and of DNA-DODA 9 and 10% (m/m) of LiI/I_2 were applied in small solar cells exhibiting the efficiency of 0,14, 0,31, 0,177 and 0,66%, respectively. The obtained results are promising for future investigations.

Keywords: DNA, Surfactants, Ionic Conductivity, Solar Cell.

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Circuito para uma célula solar sob iluminação, onde I_L é a corrente gerada pela luz, I_{SAT} é a corrente de saturação, R_s é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência Shunt e V é o potencial gerado.	20
Figura 2. Efeito das resistências em série (R_s) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente-potencial (I-V) de células solares do tipo DSSC.	21
Figura 3. Representação gráfica de uma curva I-V ideal. Sendo I_{max} a intensidade de corrente máxima do circuito, P_{max} a potencia máxima e V_{max} o potencial máximo.	22
Figura 4. Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão de energia de uma célula foto eletroquímica de TiO_2 sensibilizada por corante. Onde S_0 , S^* e S^+ representam o corante (S) no estado fundamental, no estado excitado e na forma oxidada	26
Figura 5. Estrutura do corante cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato (II) de bis(tetrabutilamônio).	28
Figura 6. Modelo esquemático para condução iônica de Li^+ em PEO.	31
Figura 7. Representação esquemática do transporte iônico em um eletrólito polimérico de acordo com o conceito de volume livre.	32
Figura 8. Estrutura química das unidades repetitivas do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina), onde n e m são iguais a 0,84 e 0,16, respectivamente.	34
Figura 9. Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietóxi)-etil-glicidil-éter), P(EO-EM). Sendo m e n o número de monômeros de óxido de etileno e 2-(2-metoxietóxi)-etil-glicidil-éter, respectivamente.	34
Figura 10. Estrutura da dupla hélice do DNA (esquerda) e corte transversal da molécula do DNA (direita).	38
Figura 11. Ilustração do salmão como comestível e como fonte de biomaterial natural (esperma do salmão como fonte do DNA)	39
Figura 12. Ilustração das etapas de purificação de esperma do salmão e obtenção de sal de sódio de DNA.	40
Figura 13. Estrutura representativa do CTMA (a) e DODA (b).	41
Figura 14. Estrutura esquemática do docecil sulfato de sódio, DSS.	42
Figura 15. Estruturas esquemáticas: a) laurato de potássio, b) decil sulfonato de sódio, c) hexadecilsulfonato de sódio.	42
Figura 16. Estruturas esquemáticas: a) brometo de hexadeciltrimetilamônio, b) cloreto de dodecilamina.	43
Figura 17. Bluecar exibido na feria do automóvel de Genebra em Março de 2009.	44
Figura 18. Visualização e esquema de funcionamento de uma janela eletrocromica.	46
Figura 19. Membrana de DNA-CTMA com 10% (m/m) de $LiClO_4$.	50
Figura 20. Membrana de DNA-DODA com 10% (m/m) de $LiClO_4$.	51
Figura 21. Célula porta amostra, utilizada na realização da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica.	53
Figura 22. Imagem do sistema utilizado na realização de medidas de impedância eletroquímica constituído por célula de Teflon® inserida dentro do forno-EDG 5P.	54
Figura 23Esquema representativo do diagrama de Nyquis para um filme de eletrólito polimérico. P eixo Z'' representa a impedância imaginaria, o eixo Z' representa a impedância real, o valor R_b representa a resistência do eletrólito e ω é frequência de perturbação	55
Figura 24. Grafico do Nyquist para o filme DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiI/I_2 na temperatura de 25°C.	56

Figura 25. Ajuste da curva do plano complexo de Nyquist para o DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiI/I ₂ na temperatura de 25°C.	56
Figura 26. Gráfico de viscosidade relativa (η_{red}) versus concentração do DNA.	66
Figura 27. Estrutura representativa do DNA (a) e DNA-CTMA (b).	68
Figura 28. Espectros UV para as soluções de DNA-CTMA com 10% (m/m) dos sais LiClO ₄ (a) e LiI/I ₂ (b).	70
Figura 29. Espectro de IR dos filmes de DNA, CTMA e DNA-CTMA.	71
Figura 30. Diagrama de Nyquist do filme de DNA-CTMA com 7 (a), 9(b), 10(c) e 11 (d) % (m/m) de LiClO ₄ .	73
Figura 31. Diagrama de Nyquist do filme de DNA-CTMA com 7(a), 9(b), 10(c) e 11(d) % (m/m) de LiI/I ₂ .	74
Figura 32. Log de condutividade iônica em função do inverso da temperatura para os sistemas DNA-CTMA com 7, 9, 10, 11% (m/m) de (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	76
Figura 33. Gráfico do log σ versus inverso da temperatura com ajuste linear (linha vermelha) para membrana de DNA-CTMA com 11% (m/m) de LiClO ₄ .	79
Figura 34. Valores das energias de ativação para as amostras de DNA-CTMA com as diferentes concentrações de (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	80
Figura 35. Primeira corrida do DSC para as amostras DNA-CTMA com 7, 9 10 e 11% (m/m) de (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	82
Figura 36. Segunda corrida do DSC para as amostras de DNA-CTMA com 7, 9 e 10% (m/m) de (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	83
Figura 37. TGA para a amostra do filme de DNA-CTMA.	85
Figura 38. TGA para os filmes de DNA-CTMA contendo 7, 9, 10 e 11 % de (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	86
Figura 39. Difração de raios-X para os filmes de DNA-CTMA contendo 7, 9 e 10% (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	88
Figura 40. Difratoograma de raios-X e sua deconvolução relativa para a amostra de DNA-CTMA com 9% (m/m) LiI/I ₂ .	89
Figura 41. Curva da intensidade de corrente em função da voltagem para a célula solar FTO/TiO ₂ - RuL ₂ (NCS) ₂ (RBA) ₂ /DNA-CTMA-sal de lítio/Pt iluminada com uma potencia de 100 mW/cm ² .	93
Figura 42. Espectros UV para as soluções de DNA-DODA com os LiClO ₄ (a) e LiI/I ₂ (b).	95
Figura 43. Espectros de FTIR dos filmes de DNA, DODA e DNA-DODA.	96
Figura 44. Diagrama de Nyquist do filme de DNA-DODA com 7(a), 9(b), 10(c) e 11(d) % (m/m) de LiClO ₄ .	98
Figura 45. Diagrama de Nyquist do sistema de DNA-DODA com 7(a), 9(b), 10(c) e 11(d) % (m/m) de LiI/I ₂ a 25°C.	99
Figura 46. Condutividade iônica em função do inverso da temperatura para as membranas de DNA-DODA com 7, 9, 10 e 11% (m/m) de (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	101
Figura 47. Gráfico do log σ em função do inverso da temperatura com o ajuste linear para o cálculo da energia de ativação da amostra de DNA-DODA com 11% (m/m) LiClO ₄ .	103
Figura 48. Valores das energias de ativação para as amostras de DNA-DODA com (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	104
Figura 49. Primeira corrida do DSC para as amostras de DNA-DODA com (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	106
Figura 50. Segunda corrida do DSC para as amostras de DNA-DODA com (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	107
Figura 51. TGA para os filmes de DNA-DODA com sais de (a) LiClO ₄ e (b) LiI/I ₂ .	110

Figura 52. Difração de raios-X para os filmes de DNA-DODA contendo 7, 9 e 10 % de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 . 112

Figura 53. Curva da intensidade de corrente em função da voltagem para a célula solar com configuração $\text{FTO/TiO}_2\text{-RuL}_2(\text{NCS})_2(\text{TBA})_2/\text{DNA-DODA-sal de lítio/Pt}$, iluminada com uma potencia de 100 mW/cm^2 . 115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Reações de transferência eletrônica em células sensibilizadas por um complexo de rutênio (III), onde S, S* e S+ representam o corante no estado fundamental, no estado excitado e na forma oxidada, respectivamente.	27
Tabela 2. Valores de tempo de escoamento da solução de NaCl 0,15M para o viscosímetro Ubbelohde modelo 0C.....	62
Tabela 3. Viscosidades relativas para amostra do DNA em diferentes concentrações.	63
Tabela 4. Viscosidades específicas para as soluções de DNA.	64
Tabela 5. Viscosidades específicas reduzidas para soluções de DNA.	65
Tabela 6. Valores de condutividade iônica para as amostras de DNA-CTMA com LiClO_4 a 25°C	77
Tabela 7. Valores de condutividade iônica para sistemas de amostras DNA-CTMA com LiI/I_2 a 25°C	77
Tabela 8. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-CTMA com LiClO_4	79
Tabela 9. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I_2	80
Tabela 10. Dados das análises do DSC para as amostras de DNA-CTMA com LiClO_4	84
Tabela 11. Dados das análises do DSC para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I_2	84
Tabela 12. Dados das análises do TGA para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I_2	87
Tabela 13. Dados das análises do DSC para as amostras de DNA-CTMA com LiClO_4	87
Tabela 14. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-CTMA com LiClO_4	90
Tabela 15. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I_2	90
Tabela 16. Valores do $\langle R \rangle$ e FWHM para as amostras de DNA-CTMA com 7, 9 e 10 % (m/m) de LiClO_4 e LiI/I_2	92
Tabela 17. Gráfico de intensidade de corrente em função da voltagem para as células solares com a configuração $\text{FTO/TiO}_2\text{-RuL}_2(\text{NCS})_2(\text{RBA})_2/\text{DNA-CTMA-sal de lítio/Pt}$; DNA-CTMA com 9 e 10 % (m/m) de LiClO_4 e LiI/I_2 ; iluminação de 100 mW/cm^2	93
Tabela 18. Valores de condutividade iônica para as membranas de DNA-DODA com LiClO_4	102
Tabela 19. Valores de condutividade iônica para as membranas de DNA-DODA com LiI/I_2	102
Tabela 20. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-DODA com LiClO_4	103
Tabela 21. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-DODA com LiI/I_2	104
Tabela 22. Dados das análises por DSC das amostras de DNA-DODA com LiClO_4	108
Tabela 23. Dados das análises por DSC das amostras de DNA-DODA com LiI/I_2	108
Tabela 24. Dados dos análises do TGA para as amostras de DNA-DODA com LiClO_4	111
Tabela 25. Dados dos análises do TGA para o sistema DNA-DODA com LiI/I_2	111
Tabela 26. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-DODA com LiClO_4	113
Tabela 27. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-DODA com LiI/I_2	113

Tabela 28. Valores do R e HW para as amostras de DNA-DODA com 9 e 10% (m/m) de LiClO ₄ e LiI/I ₂	114
Tabela 29. Parâmetros de células solares com configuração FTO/TiO ₂ – RuL ₂ (NCS) ₂ (TBA) ₂ /DNA-DODA-sal de lítio/Pt, iluminada com a luz com a intensidade de 100 mW/cm ²	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ECDs: dispositivos eletrocrômicos

ITO: óxido de estanho dopado com índio

FTO: óxido de estanho dopado com flúor

CT: condutor transparente

CE: filme eletrocrômico

CI: condutor iônico

RI: filme reservatório dos íons ou contra eletrodo

SPE: eletrólitos sólidos poliméricos

PEO: poli(óxido de etileno)

PMMA: poli(metil metacrilato)

PEMA: poli(metacrilato de etila)

PVDF-HFP: poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)
(LiCF₃SO₃): trifluorometanossulfonato de lítio

DSSC: células solares com corante.

LIs: líquidos iônicos

DNA: ácido desoxirribonucléico

LB: Langmuir-Blodgett

OLEDs: diodos emissores de luz

PEDOT: poli(etileno dioxitiofeno)

PEDOT:PSS: poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)

DODA: cloreto de dodeciltrimetilamônio

CTMA: cloreto de hexadeciltrimetilamônio.

SUMÁRIO

1-Introdução	18
1.1 Células Solares.	21
1.1.1 Células solares de TiO_2 com corante (DSSC)	25
1.1.2 Par redox	31
1.2 Eletrólito polimérico	33
1.3 Ácido Desoxirribonucléico (DNA)	38
1.4 Agentes surfactantes	43
1.4.1 Tipos de surfactantes	44
1.5 Aplicações dos eletrólitos sólidos poliméricos	45
1.5.1 Baterias	45
1.5.2 Células Solares	46
1.5.3 Dispositivos Eletrocromáticos	46
2-Objetivo	50
3-Materiais e métodos	51
3.1 Preparação das amostras	51
3.1.1 Síntese do complexo DNA-CTMA	51
3.1.2 Obtenção de filmes a partir de complexo DNA-CTMA com LiClO_4 e/ou LiI/I_2	51
3.1.3 Síntese do complexo DNA-DODA	52
3.1.4 Obtenção de filmes a partir do complexo DNA-DODA usando LiClO_4 e/ou LiI/I_2	52
3.2 Caracterização das mostras	53
3.2.1 Análise viscosimétrica	53
3.2.2 Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis)	54

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho	54
3.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	54
3.2.5 Análises Térmicas	59
3.2.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	59
3.2.5.2 Termogravimetria (TGA)	60
3.2.6 Caracterizações de células solares	60
3.2.6.1 Preparação dos eletrodos	61
3.2.6.2 Montagem e caracterização das células solares	61
3.2.7 Difração de Raios X	62
4- Resultados e discussão	63
4.1 Determinação da massa molar do DNA por viscosimetria	63
4.2- Amostras de DNA-CTMA	69
4.2.1 UV-vis	70
4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho	73
4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	74
4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	83
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	87
4.2.6 Raios X	89
4.2.7- Caracterizações das células solares contendo o DNA-CTMA	94
4.3- Eletrólitos a base de DNA-DODA	96
4.3.1 UV-Vis	96
4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho	98
4.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	99
4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	108
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	112

4.3.6 Raios-X	112
4.3.7 Caracterizações das células solares com o DNA-DODA	117
Conclusões	120
Referências	123

1-Introdução.

A população mundial está crescendo rapidamente, consequentemente, a demanda energética tem aumentado para um patamar onde os principais meios de produção energética, baseados em combustíveis fósseis e hidroelétricas, não serão mais suficientes. Isso se deve também ao fato dos combustíveis fósseis serem finitos. Então, há décadas vem se pesquisando e desenvolvendo novos materiais, que venham contribuir para aproveitamento de fontes inesgotáveis de energia alternativa, como a energia solar e a eólica ¹.

Das diversas fontes de energia, o petróleo é a mais importante, sendo responsável por 39 % da produção de energia no mundo (17,9 % do gás natural, 21,1 % do carvão mineral, 11,2 % da biomassa, 6,4 % de energia nuclear e 4,4% de energia elétrica) ¹. Porém, a crescente resistência mundial ao uso de combustíveis e tecnologias poluentes, o receio em relação ao efeito estufa e a permanente instabilidade das principais regiões produtoras de petróleo são aspectos que reforçam cada vez mais o processo de diversificação da matriz energética e a redução da importância do petróleo ¹.

A associação entre consumo energético e níveis de gases na atmosfera pode ser ilustrada através da quantidade de energia consumida a partir de combustíveis fósseis. Por exemplo, no ano de 1998, 80 % da energia global consumida foi gerada a partir da queima de combustíveis fósseis, responsável pela emissão de quase 7×10^{12} quilos de carbono para a atmosfera ². Com a manutenção da média de desenvolvimento industrial atual, no ano de 2100 estima-se que o consumo energético seria responsável por um aumento de aproximadamente 43 % destas emissões, se mantido o combustível fóssil como recurso energético principal ². Tais perspectivas geraram discussões mundiais diante das possíveis consequências sociais, econômicas e ambientais, culminando em um tratado internacional conhecido como Protocolo de Quioto ³. Que estabelece compromissos para a redução de emissão de gases, considerados a principal causa do aquecimento global.

Diante deste cenário, a aposta na utilização de uma energia segura, renovável e limpa, como a energia solar, mostra-se totalmente indispensável. Além de ser responsável pela manutenção da vida na Terra, a energia solar é derivada de uma reação de fusão nuclear que ocorre no interior do sol; a cada segundo cerca de 6×10^{11} kg de

hidrogênio é convertido em hélio, com uma perda de massa de 4×10^3 kg que, convertido em energia de acordo com a relação de Einstein ($E=mc^2$), equivale a 4×10^{20} J. Considerando a massa do sol de 2×10^{30} kg, este é uma fonte de energia estável para os próximos 10 bilhões de anos. Podendo fazer a conversão da energia solar em outras formas de energia, como térmica ou elétrica ⁴.

1.1 Células Solares

A transformação de luz solar em energia elétrica é compreendida como um processo de transferência de energia. A absorção dos fótons causada por uma excitação dos elétrons em alguns materiais ajuda a promover os elétrons a estados energéticos maiores com a geração de portadores de carga. Depois, a energia que foi absorvida é coletada por um circuito externo, gerando a corrente elétrica ⁵. Tal processo ocorre em materiais semicondutores e é explicado em termos de efeito fotovoltaico, descrito por Becquerel em 1893 ⁶.

No funcionamento de uma célula sob iluminação e em condições de curto-circuito, a corrente depende de dois fatores:

- foto corrente gerada (I_L) originada pelos portadores de carga induzidos pela luz e
- corrente de saturação (I_{SAT}) gerada pelos portadores minoritários (elétrons do semicondutor).

A diferença entre as correntes resulta em corrente medida (I), como descrito pela equação 1:

$$I = I_L - I_{SAT} \quad (1)$$

A atribuição de um circuito para a célula solar (Figura 1) permite uma melhor definição da I_{SAT} em função da resistência em série (R_s) e da resistência Shunt (R_{SHUNT} resistência de desvio em circuito paralelo) conforme é mostrado na Figura 1 ⁷.

Figura 1. Circuito para uma célula solar sob iluminação, onde I_L é a corrente gerada pela luz, I_{SAT} é a corrente de saturação, R_s é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência Shunt e V é o potencial gerado.

Fonte: LORENZO, E.; ARAUIJO, G. **Electricidad solar: ingenieria de los sistemas fotovoltaicos**. Madrid: Universidad Politecnica de Madrid, 1994. 512p. (redesenhada com autorização do autor).

Um aumento da R_s indica um problema maior na captação de elétrons para o circuito externo, aumentando as perdas de corrente e, de tal maneira, incrementando a I_{SAT} . Por outro lado, o aumento na R_{SHUNT} gera a diminuição da I_{SAT} , devido a que representa um incremento na resistência relativa ao fluxo oposto das cargas geradas, direcionando a corrente elétrica para uma captação mais competente. O efeito de cada uma das resistências presentes no circuito pode ser melhor visualizado na Figura 2 ⁷.

Figura 2. Efeito das resistências em série (R_s) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente- potencial (I-V) de células solares do tipo DSSC.

Fonte: LORENZO, E.; ARAUIJO, G. **Electricidad solar: ingenieria de los sistemas fotovoltaicos**. Madrid: Univerdad Politecnica de Madrid, 1994. 512p. (redesenhada com autorização do autor).

A partir destas considerações, é possível escrever a equação 2, considerando o R_s e R_{SHUNT} assim:

$$I = I_L - I_o \left[\exp \frac{e(V + IR_s)}{mkT} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{SHUNT}} \quad (2)$$

Onde I_o é a corrente no escuro, e é a carga do elétron, V potencial gerado, m é fator de não linearidade ($1 < m < 2$), k é constante de Boltzmann e T é a temperatura. Como foi observado na equação anterior, o valor máximo de foto-corrente é obtido em condições para o curto-circuito (potencial gerado, $V = 0$).

$$I_{SC} = I(V = 0) = I_L \quad (3)$$

De forma contrária, se a célula solar fosse mantida em condições de circuito aberto, o I seria igual a zero e a maior voltagem seria verificada no dispositivo. Este valor é denominado de potencial de circuito aberto (V_{oc}) é definido a partir da equação 4:

$$V_{OC} = m \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{I_L}{I_o} + 1 \right] \quad (4)$$

Considerando as definições de I_{sc} e V_{oc} definidas pelas equações 3 e 4, foi possível descrever uma curva de corrente versus potencial (I-V) com a equação 5:

$$I = I_{SC} \left[1 - \exp \left(-\frac{e(V_{oc}-V)}{mkT} \right) \right] \quad (5)$$

A Figura 3 mostra uma curva I-V, na qual o dispositivo solar exibe uma geração de energia somente na região da curva entre os pontos característicos a I_{sc} e V_{oc} . Isso devido a que em condições de curto-circuito e circuito aberto ($V=0$, $I=0$ respectivamente), o dispositivo não gera nenhum potencial ^{5,6}.

Figura 3. Representação gráfica de uma curva I-V ideal. Sendo I_{max} a intensidade de corrente máxima do circuito, P_{max} a potencia máxima e V_{max} o potencial máximo.

Fonte: Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 1, p. 338, 2001. (adaptada com permissão da revista).

A potência teórica (P_t) gerada pela célula solar é calculada por meio do produto da corrente (I_{sc}) com o potencial de circuito aberto (V_{oc}), como mostra a equação 6:

$$P_t = V_{oc} \times I_{sc} \quad (6)$$

A potência máxima (P_{max}) pode ser alcançada quando o valor da resistência externa se iguala ao valor da resistência interna da célula, sendo o valor calculado por meio do maior produto entre os pares de corrente e potencial correspondentes, i.e., o produto da corrente de ponto máximo (I_{max}) pelo potencial de ponto máximo (V_{max}), expressado pela equação 7:

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \quad (7)$$

A semelhança entre a P_t e a P_{max} obtidas estão descritas por meio de um parâmetro conhecido como a relação entre a área do retângulo formada pelo produto de (I_{max})x(V_{max}) e o produto de (V_{oc})x(I_{sc}). O fator de preenchimento (FF) dá uma medição quantitativa da forma da curva I-V, indicando que quanto mais ela se aproxima da forma retangular, maior é a P_{max} e a eficiência (η).

$$FF = \frac{P_{max}}{P_t} \quad (8)$$

A eficiência de conversão da energia para um dispositivo solar é definida como a potencia gerada no ponto máximo, P_{max} , em condições usadas na realização do experimento, dividida pela potência da radiação incidente, equação 9. As condições mais frequentes são de irradiância $100\text{mW}/\text{cm}^2$ e temperatura de 25°C .

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{\text{Irradiância} \times \text{área}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Os parâmetros mostrados são determinados de forma idêntica tanto para dispositivos como células solares de silício (tradicionais) como para células solares de TiO_2 com corante (DSSC). A obtenção das curvas I-V permite fazer uma análise do comportamento dos dispositivos em diferentes condições de luminosidade e características de eletrólitos, como por exemplo, aceitando a otimização dos componentes antes de aplicação da luz solar.

Os dispositivos que transformam a energia solar em energia elétrica podem ser divididos em 4 tipos:

- Células Solares de Silício Cristalino;
- Células Solares de Filmes Finos;
- Células Solares Orgânicas;
- Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC).

Os módulos construídos a partir de células solares de silício exibem a maior eficiência de conversão de energia em torno de 24% quando comparadas com outras células ⁵, permitindo sua aplicação prática.

1.1.1 Células solares de TiO₂ com corante (DSSC)

Analistas afirmam que as células solares com 10% de eficiência seriam capazes de prover toda a demanda energética atual no mundo, se fosse coberta uma área correspondente a 0.1 % da superfície do planeta com células solares ⁸. Entretanto, embora os dispositivos solares a base de silício apresentem elevados valores de eficiência de conversão de luz solar em corrente elétrica, quando comparados com outros sistemas revelam problema do alto custo de fabricação. Esse fator principalmente estimula o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em conversão de energia solar. O uso de novos materiais em substituição ao silício promete a possível diminuição de custos nos processos e matérias primas, mas tropeça na baixa conversão energética obtida (1%) com matérias como dióxido de titânio (TiO₂) ^{5,6}. As pesquisas sobre a utilização de TiO₂ como material para dispositivos solares foram iniciados a partir de fotólise da água com eletrodos desse semicondutor reportado por Honda e Fujishima ⁹. O experimento obtido apresentou baixa conversão energética devido à limitação na absorção de luz (região de ultravioleta) ocasionada pelo alto valor de afastamento energético entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) do óxido de titânio (3.2 eV). Esse trabalho foi observado pelo Grätzel ⁵, quem iniciou estudos sobre células solares a base de TiO₂ sensibilizado pelo corante dando o nome de DSSC, hoje também conhecidas pelas células de Grätzel.

Dentre os semicondutores economicamente viáveis ⁵, destacam-se também o dióxido de estanho (SnO₂), o trióxido de tungstênio (WO₃) e o óxido de zinco (ZnO). Porém, o uso destes semicondutores é dificultado pelo alto *band gap* que proporcionam

(3,8, 2,6 e 3,2 eV, respectivamente), limitando o aproveitamento de a luz solar porque eles só absorverem somente na região do ultravioleta.

Com o problema de achar materiais para os dispositivos fotovoltaicos com menor *band gap* do que 3,2V, estabilidade fotoquímica e absorção da luz visível, foi necessário o uso de um composto sensibilizador também conhecido como corante. A finalidade da utilização de um sensibilizador era de injetar elétrons no semicondutor aproveitando os fótons em vários comprimentos de onda do espectro visível (400 a 700 nm), sendo que o TiO_2 só absorve num comprimento de onde de 380 nm ¹⁰; melhorar o desempenho das células solares, aumentar a radiação absorvida e gerando uma corrente anódica ¹¹.

Assim, dois pesquisadores, Grätzel e O'Regan propuseram uma célula solar usando um eletrodo nano cristalino de TiO_2 que foi sensibilizado com uma monocamada de um complexo de rutênio obtendo uma eficiência de conversão energética próxima de 8% ⁵. Foi constatado que tanto a maior área superficial do filme quanto a melhor transferência de carga conferida pelo corante resultaram em uma maior absorção da luz. Isso chamou a atenção da comunidade científica promovendo um aumento significativo em pesquisas sobre as células solares sensibilizadas por corantes. Atualmente, os dispositivos solares de TiO_2 com corante apresentam eficiências em torno de 11% para áreas menores de 0.2 cm² e contendo eletrólitos líquidos ¹². Esses resultados parecem ser promissores e podem ser comparados com os primeiros trabalhos de células fotovoltaicas que, mostravam eficiência na conversão da energia abaixo de 1% ¹³.

Analisando a estrutura de um dispositivo solar de TiO_2 com corante destaca-se um eletrodo de nanopartículas do um semicondutor (TiO_2) colocado sobre uma superfície de um substrato condutor (ITO – *indium tin oxide*) com um corante concentrado na superfície do óxido (Figura 4). O filme de TiO_2 poroso e sensibilizado é preenchido com um eletrólito contendo um par redox (normalmente um solvente orgânico contendo um sistemas redox, tal como o par iodeto/tri-iodeto), permitindo a interpenetração e o aumento do contato entre o óxido de titânio e o eletrólito. O contra eletrodo constituído usualmente de platina (Pt) completa o montagem da célula solar, formando uma célula fotovoltaica regenerativa ¹⁴. A Figura 4 é uma representação

esquemática de uma célula solar do tipo Grätzel com a visualização das reações envolvidas.

Figura 4. Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão de energia de uma célula foto eletroquímica de TiO_2 sensibilizada por corante. Onde S_0 , S^* e S^+ representam o corante (S) no estado fundamental, no estado excitado e na forma oxida.

Fonte: Grätzel, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Photobiol. A Chem**, v. 164, n.1, p. 3, 2004 (adaptada com permissão da revista).

A injeção eletrônica na banda de condução do óxido de titânio é eficiente e muito mais rápida do que o decaimento do estado excitado do composto sensibilizador para o estado fundamental e é admitida pela ligação entre o grupo carboxílico do ligante presente no corante e a superfície do óxido metálico ^{15,16}. Estes elétrons são

transportadores até o substrato condutor e depois recolhidos por um circuito externo, gerando a corrente elétrica. O composto sensibilizador é reduzido pelos íons iodeto I^- , por enquanto no contra-eletródo de Pt, os íons tri-iodeto I_3^- são também reduzidos. Estas reações e cinéticas destes processos que ocorrem durante o funcionamento dos dispositivos solares sob iluminação estão apresentadas na Tabela 1

Tabela 1. Reações de transferência eletrônica em células sensibilizadas por um complexo de rutênio (III), onde S, S^* e S^+ representam o corante no estado fundamental, no estado excitado e na forma oxidada, respectivamente.

Fenômeno	Reação	Tempo
Decaimento do estado excitado (corante)	$S^* \rightarrow S$	30 ns
Injeção de elétrons (do corante para o TiO_2)	$S^* + TiO_2 \rightarrow S^+ + TiO_2(e^-)$	200 fs
Recombinação do TiO_2 com o corante oxidado	$S^+ + TiO_2(e^-) \rightarrow S + TiO_2$	800µs
Regeneração do corante	$S^+ + 3I^- \rightarrow S + I_3^-$	20 ns
Recombinação dos elétrons livres com íons triíodeto	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	10 ms

Analisando que o corante somente absorve fótons de energia igual ou maior que a diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO) em condições ideais acredita-se que o se o corante absorvesse a luz em todos os comprimentos de onda, possuiria um maior aproveitamento do espectro solar ¹⁵. Por tanto, o corante a ser empregado, além de possuir espectro de absorção compatível com a irradiação AM 1,5 (do inglês Air Mass, correspondendo á radiação solar difusa e direita com ângulo de 48,2° incidente acima da atmosfera e ao nível do mar), deve possuir três propriedades fundamentais como:

-Absorver de forma eficiente, deixando a injeção de elétrons da banda de condução.

-Ter níveis energéticos que ajudem a regeneração eficaz e rápida pelos elétrons do eletrólito ou condutor de buracos.

-Executar no mínimo 10^8 ciclos sob iluminação, correspondendo a uns 20 anos de irradiação solar¹⁵.

Atualmente, os complexos de rutênio (II) com ligantes do tipo bipyridínicos carboxilados proporcionam maior eficiência e estabilidade na aplicação como corantes (com objetivo de melhorar a eficiência das células solares)¹⁶, sendo o cis-bis(tetrabutilamonio) ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2(\text{TBA})_2$, onde $\text{L}=2,2$ -bipiridina-4,4-dicarboxilato), cuja estrutura é representada na Figura 5, é o mais usado para sensibilizar os dispositivos solares. A extensa utilização deste sensibilizador se deve a sua disponibilidade comercial, estabilidade, além de seu elevado coeficiente de absorvidade molar (ϵ) e seu rendimento quântico de injeção eletrônica suficiente.

Figura 5. Estrutura do corante cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato (II) de bis(tetrabutilamônio).

Fonte: FINNIE, K. S.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. Vibrational spectroscopic study of the coordination of (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II) complexes to the surface of nanocrystalline titania. **Langmuir**, v. 14, n. 10, p. 2744-2749, 1998 (redesenhada com autorização da revista).

1.1.2 Par redox

O par redox empregado nos eletrólitos exerce um papel essencial para o funcionamento das células solares de TiO_2 com o corante, adequando o transporte de carga entre o contra-eletrodo e o foto-eletrodo. Todas as propriedades devem ser analisadas para a seleção de um sistema de par redox efetivo, que deve conter um potencial redox adequado para a redução do sensibilizador oxidado.

Normalmente, o par redox mais usado e reportado na literatura é o I^-/I_3^- e, ainda que seja o mais eficiente por proporcionar potencial redox adequado para a redução de vários corantes, a corrosão gerada no contato com diversos materiais, em especial metais, provocam problemas na hora da montagem do dispositivo, principalmente dispositivos solares com grandes áreas ativas¹⁷. As possíveis soluções para o problema é o emprego de outros tipos de pares redox como Br^-/Br_2 ¹⁸, $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$, $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$ ¹⁹, e complexos de cobalto (III/II) com ligantes bipyridínicos²⁰. Porém, por apresentarem potenciais mais positivos, a eficiência de conversão de energia é baixa, com parâmetros de V_{oc} e I_{sc} muito menores quando comparados com o par redox I^-/I_3^- .

Um único trabalho relatou o uso de DNA como condutor de buracos em DSSC foi Loureiro²¹. Neste trabalho, utilizou-se DNA (esperma do salmão) em células de TiO_2 sensibilizadas pelo corante $(\text{RuL}_2(\text{NCS})_2)$, onde $\text{L}=2,2'$ -bipyridina-4,4-dicarboxilato. O dispositivo sem o DNA apresentou uma foto corrente de $3,35 \text{ mA/cm}^2$ e uma eficiência de 1,28%. Com adição do DNA, houve um aumento na foto corrente para $3,81 \text{ mA/cm}^2$ e uma eficiência 1,37 %. Demonstrando que os DSSCs montados com DNA apresentam um aumento na fotocorrente e a capacidade de condução por via de buracos do DNA.

Baseados nesses resultados promissores sobre o DNA como condutor de buracos, no nosso grupo de pesquisa foi proposto o estudo para avaliar o comportamento do DNA e DNA modificado com agentes surfactantes como eletrólitos poliméricos em dispositivos do tipo de DSSC.

1.2 Eletrólito polimérico

A capacidade de aliar propriedades condutoras de eletrólitos com a versatilidade dos materiais poliméricos foi possibilitada através da descoberta de condutividade iônica em complexos formados com poli (óxido de etileno) (PEO) e tiocianato de potássio apresentada no início dos anos 70 por Wright ^{22,23}. Só a partir do 1978, que Armand, Chabagno e Duclot ²⁴ divulgaram para a comunidade científica as possibilidades versáteis que possuem o PEO para ser usado como eletrólito polimérico e 1998, foi apresentada a aplicação de PEO como matriz para baterias recarregáveis de íons lítio por Wakihara e Yamamoto ²⁵.

Um eletrólito polimérico é definido como um polímero constituído de heteroátomos doadores de elétrons ao longo da cadeia (-O-, -S-, -N-) com um sal dissociado em sua matriz ²⁶. O polímero deve possuir baixas barreiras de rotação das ligações na cadeia polimérica e possuir distância adequada entre os centros de coordenação ²⁷. A solubilização do sal é então possibilitada através de interações ácido-base de Lewis entre o cátion e os heteroátomos do polímero, produzindo um complexo com característica mais cristalina ou mais amorfa do que a estrutura inicial do polímero ²⁶. A entalpia de solvatação dos íons depende da maior força de interação íon-dipolo, superando a energia de rede do retículo cristalino do sal e promovendo a dissolução na matriz polimérica ²⁸.

A princípio acreditava-se que o transporte iônico ocorria na fase cristalina da matriz polimérica analogamente aos cristais inorgânicos como Li_3N e AgI ($\sigma = 200 \text{ S/cm}$) e a β -alumina ($\sigma = 10^{-3}$ a 1 S/cm) ²⁷, onde a condutividade iônica se origina da presença de defeitos na rede cristalina. Acreditava-se que o transporte iônico era devido ao mecanismo de hopping dentro das hélices da cadeia do PEO. Em 1983, Berthier ²⁹ e colaboradores, utilizaram a técnica de ressonância nuclear magnética para sólidos (NMR), para demonstrar que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre maiormente na fase amorfa da matriz polimérica ²⁹. Esse trabalho explicava o aumento na condutividade iônica de 10^{-8} S/cm a 25°C para até 10^{-4} S/cm a 100°C , correspondendo a fusão da fase cristalina do PEO que ocorre em temperatura de $65\text{-}70^\circ\text{C}$.

O processo de transporte iônico pode ser visto como um mecanismo *roll-on*, em que um cátion é inicialmente coordenado a vários átomos de oxigênio (no caso de poliésteres), essas ligações se quebram e novas são formadas na direção do movimento do cátion. Na Figura 6 ²⁷ é mostrado um esquema do mecanismo de transporte iônico de um sal de lítio em uma matriz de PEO. Deste modo, para que os íons sejam transportados em um eletrólito sólido polimérico, as cadeias poliméricas também devem se mover com a finalidade de criar novos sítios de coordenação ou volumes livres onde os cátions possam migrar. O movimento segmental da cadeia se dá através do movimento de reptação (deslize e agrupamento de partículas umas em relação às outras)

30

Figura 6. Modelo esquemático para condução iônica de Li^+ em PEO.

Fonte: SILVA, V.; CALIMAN, G. Polímeros com condutividade iônica: Desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005 (com permissão da revista).

A mobilidade e, portanto, a condutividade dependem da probabilidade em se criar sítios adequados adjacentes aos sítios previamente ocupados (Figura 8). A necessidade das cadeias poliméricas apresentarem flexibilidade e uma reestruturação a curta distância explica por que o transporte iônico neste tipo de sistema está confinado aos sistemas amorfos do polímero-sal a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, T_g ³¹ (em baixo da T_g , o polímero torna-se rígido e as cadeias não poderão movimentar-se a outras posições) ³².

Figura 7. Representação esquemática do transporte iônico em um eletrólito polimérico de acordo com o conceito de volume livre.

Fonte: SILVA, V.; CALIMAN, G. Polímeros com condutividade iônica: Desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005 (com permissão da revista).

Em conclusão, devido ao transporte iônico ser acoplado ao movimento segmental das cadeias poliméricas acima da T_g , a condutividade iônica depende da flexibilidade e da densidade de volume livre do polímero. Podemos acrescentar mais um fator necessário à formação de uma solução sólida de um sal com uma condutividade iônica apreciável: a matriz polimérica deve apresentar um baixo grau de cristalinidade e cadeias poliméricas com alta flexibilidade para permitir a reorganização do polímero e a solvatação do cátion ³³.

Os eletrólitos poliméricos clássicos formados por PEO e sais como LiI, NaI, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiSCN, NaSCN, NaClO₄ ou LiPF₆ apresentam condutividade iônica na ordem de 10^{-8} S/cm a 10^{-4} S/cm em temperaturas acima 40°C devido ao alto grau de cristalinidade do PEO ³⁴. Isto inviabiliza a aplicação destes eletrólitos em dispositivos de estado sólido que operam à temperatura ambiente ³³. Muitas alternativas têm sido propostas com a finalidade de diminuir a cristalinidade do PEO e melhorar a condutividade destes eletrólitos a temperatura ambiente (25°C) ³⁵. Entre elas destaca se a:

Modificação de poli (óxido de etileno) com (i) plastificação através da adição de polietileno glicol e seus derivados ³⁶;(ii) adição de compostos inorgânicos como a

adição de 10% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ao eletrólito de $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ e, mais recentemente, ZrO_2 e TiO_2 ³⁷; (iii) preparação de blendas de PEO com outros polímeros de menor grau de cristalinidade ³⁸ e (iv) formação de copolímeros de PEO. Os eletrólitos preparados com blendas que foram obtidas pela mistura de PEO com diferentes polímeros acrílicos mostraram maiores valores de condutividade iônica em comparação aos eletrólitos contendo apenas o PEO ^{39,40}. Este efeito foi atribuído à diminuição da cristalinidade do PEO nas blendas devido à presença de uma fase amorfa altamente flexível e ao efeito cooperativo dos grupos polares no transporte iônico ^{41,42}. Os copolímeros elastoméricos de óxido de etileno e epicloridrina P(EO-EPI) ⁴³ foram introduzidos como um novo eletrólito polimérico devido a sua capacidade de solvatar cátions metálicos, Scott e colaboradores ⁴³, estudaram alguns destes eletrólitos com LiClO_4 , obtendo valor de condutividade iônica de 10^{-6} S/cm a 30°C. Esses copolímeros são amorfos a temperatura ambiente e apresentam T_g que varia de -50 a -40 °C. Além disso, apresentam características, tais como, elevada estabilidade térmica em uma faixa de temperatura de -40 a 280°C e elevada elasticidade ⁴³.

As primeiras aplicações de PEO como eletrólito polimérico em células solares do tipo de DSSC (Células Solares Sensibilizadas por Corante) resultaram em baixos valores de eficiência conversão de energia (0,1-0,2%) ^{44,45}, em parte justificados pelo uso do polímero condutor poli (3-metiltiofeno) com uma eficiência de 0,15%. A utilização do copolímero de poli (óxido de etileno-*co*-epicloridrina) (P(EO-EPI)) como eletrólito em DSSC, também resultou em baixos valores de eficiência de 0,2-0,28% de células estudadas ⁴⁶. No ano 2000, a introdução do corante (cis-bis-(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato))-rutênio (II) aplicando no eletrólito, constituído de poli(óxido de etileno-*co*-epicloridrina) (P(EO-EPI)) (Figura 8) complexado com NaI/I_2 , possibilitou um aumento para 0,53% da eficiência do dispositivo ⁴⁷.

Figura 8. Estrutura química das unidades repetitivas do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina), onde n e m são iguais a 0,84 e 0,16, respectivamente.

Fonte: NOGUEIRA, V. C. **Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli (epicloroidrina-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante.** 2005. 120f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, 2005 (redesenhado com permissão da universidade).

A condutividade iônica de eletrólitos poliméricos baseados em P(EO-EPI) foi estudada amplamente ^{46,48} alcançando valores na ordem de 10⁻⁴ S/cm para sistemas contendo NaI/I₂ ⁴⁸, alcançando valores na ordem de 10⁻⁴ S/cm para sistemas contendo NaI/I₂ ⁴⁹.

Os estudos dos copolímeros com diferentes proporções de monômeros de óxido de etileno e epicloridrina revelaram também que as condutividades iônicas e propriedades térmicas desses eletrólitos poliméricos são diretamente dependentes tanto da concentração do sal como da proporção entre os monômeros ^{46,50}. As análises de copolímero de 2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter-co-óxido de etileno (Figura 9) e trifluorometanosulfonimida de lítio (LiTFSI) também mostrou os valores de condutividade iônica na ordem de 10⁻⁴ S/cm ⁵¹.

Figura 9. Estrutura do copolímero poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietóxi)-etil-glicidil-éter), P(EO-EM). Sendo m e n o número de monômeros de óxido de etileno e 2-(2-metoxietóxi)-etil-glicidil-éter, respectivamente.

Fonte: MAGISTRIS, A. M., P. QUARTARONE, E. Transport and thermal properties of (PEO)(n)-LiPF₆ electrolytes for super-ambient applications. **Solid State Ionics**, v. 136-137, n.1, p. 1241-1247, 2000 (imagem redesenhada com permissão da revista).

Uma das características mais citadas para eletrólitos sólidos poliméricos é o comportamento da condutividade iônica das amostras em função da temperatura. Essa dependência providencia as informações sobre os mecanismos que regem a condutividade iônica, seja do tipo Arrhenius ou Vogel-Tamman-Fulcher (VFT). O primeiro ocorre quando a movimentação dos íons é devida aos saltos de um sítio de solvatação para outro. O modelo Arrhenius pode ser expresso através da equação 10⁵²:

$$\text{Log } \sigma = \log A + \left(\frac{-E_a}{2,303RT} \right) \quad (10)$$

Onde E_a é a energia de ativação, A um fator pré-exponencial e R é a constante dos gases ideais (8,3144 J/ (mol K)). Tendo os valores de condutividade para distintas temperaturas é possível obter a energia de ativação do sistema estudado.

O segundo mecanismo de condutividade iônica, VTF ocorre quando o transporte dos íons acontece com o auxílio dos movimentos das cadeias poliméricas da matriz onde o sal é dissolvido^{52,53}.

Nesse modelo a temperatura de transição vítrea está fortemente relacionada com a mobilidade conformacional das cadeias poliméricas. O modelo VTF é descrito pela equação 11⁵⁴:

$$\sigma(T) = A/T^{0,5} \exp \left(\frac{-\Delta E}{(T-T_0)} \right) \quad (11)$$

Onde, A é o fator pré-exponencial referente ao número de transporte iônico a dada temperatura T , ΔE é a pseudo energia de ativação e T_0 é um valor característico do condutor iônico, ou seja, $T_0 = T_g - 50K$, onde T_g é a temperatura de transição vítrea, determinada pela técnica de análise térmica. Neste modelo assume-se que os movimentos moleculares em um líquido são termicamente ativados e ocorrem como resultado da redistribuição do volume livre do sistema, desta forma, T_0 é a temperatura na qual o volume livre desaparece, ou seja, quando cessam os movimentos translacionais⁵⁵. Segundo este mecanismo, as partículas dissolvidas na matriz possuem taxa de difusão igual á dos segmentos poliméricos, movendo-se livremente (sem energia de ativação) enquanto houver volume livre disponível. Outra consideração baseia-se no

modelo de entropia configuracional, onde o transporte é visualizado como consequência dos arranjos cooperativos entre as cadeias ⁵⁶. Se os íons estiverem fortemente associados ao polímero, os movimentos iônicos podem ser correlacionados aos dos segmentos poliméricos.

Furtado e colaboradores ⁵⁷, pesquisaram um eletrólito polimérico a base de um copolímero de poli (tetrametileno glicol) (PTMG) com poli (etileno glicol) (PEG), obtendo valores de condutividade de 10^{-7} S/cm á temperatura ambiente. Gazotti e colaboradores ⁵⁸, analisaram a condutividade iônica de copolímeros de óxido de etileno-epicloridina com LiClO₄. Conseguiram valores de condutividade aproximadamente de $4,1 \times 10^{-5}$ S/cm á 30°C além de uma estabilidade eletroquímica de 4,0 V.

Também foram estudados os SPEs híbridos, denominados de eletrólitos organicamente modificados (ORMOSIL). Munro e colaboradores ⁵⁹, estudaram dispositivos eletrocromicos com eletrólitos obtidos da hidrólise de silanos organicamente modificados com glicidopropiltrimetóxisilano (GPTS). Esses condutores iônicos são constituídos por uma mistura de fases orgânicas e inorgânicas e exibem além de boa condutividade de $2,3 \times 10^{-5}$ S/cm a 25°C também elevada transparência ⁵⁹. Foi constatado que neste sistema, ambas as fases contribuem para estas boas propriedades. Assim, a condução iônica e a flexibilidade são induzidas pela fase polimérica e as propriedades mecânicas deste eletrólito são melhoradas devido à presença da rede inorgânica.

1.3 Ácido Desoxirribonucléico (DNA)

Ácido desoxirribonucléico (DNA) é uma das mais importantes biomacromoléculas cuja estrutura foi desvendada por Watson e Crick em 1954 ⁶⁰. A sua importância se deve ao fato de conter a informação genética de todos os organismos vivos, necessária para a construção de proteínas e ácido ribonucléico (RNA). Desde então estão sendo feitas muitas pesquisas com o DNA chamado também de ADN no sentido de seu melhor conhecimento. Entre essas pesquisas um relato de Schönenberger e colaboradores ⁶¹ sobre o fato do que o DNA pode conduzir a corrente elétrica tão eficiente como os bons semicondutores como nitreto de gálio e sulfeto de cádmio.

Em particular, esse artigo abriu uma nova janela na pesquisa científica sobre essa macromolécula, principalmente sobre sua utilidade em nanotecnologia para criação

de circuitos elétricos, podendo assim ajudar a superar as limitações (elevados custos, dissipação de potência, estabilidade térmica) dos elementos eletrônicos clássicos baseados em silício. Matsumoto e colaboradores ⁶² observaram que a intercalação de alguns corantes em filmes Langmuir-Blodgett de DNA também leva a obtenção de materiais com boas propriedades foto condutoras. Hagen ⁶³ mostrou resultados de propriedades eletroluminescentes dos Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) usando DNA modificado com agentes surfactantes como CTMA em solventes orgânicos. Foi sugerido que o uso de moléculas individuais de DNA pode levar a obtenção de uma nova gama de dispositivos eletrônicos que podem ser muito menores, mais rápidos e energeticamente mais eficientes do que atuais dispositivos eletrônicos com semicondutores ⁶⁴.

O DNA como já foi mencionado nos parágrafos acima, apresenta a propriedade de condução elétrica, isto é devido a que na estrutura do DNA existe um conjunto de pares de bases nitrogenadas ⁶⁵, no interior da dupla hélice com uma distância 3,4 Å ⁶⁰. O fator importante que governa o transporte de cargas no DNA é a sobreposição dos orbitais π das bases nitrogenadas o que proporciona ao sistema uma via para a movimentação das cargas.

Figura 10. Estrutura da dupla hélice do DNA (esquerda) e corte transversal da molécula do DNA (direita).

Fonte: SINGH, T.; GROTE, J. Bio-Organic optoelectronic devices using DNA. **Advances in polymer science**, v. 223, n. 1, p. 189-190, 2010 (com permissão da revista).

Um avanço importante na ciência de DNA que está tornando as aplicações práticas possíveis foi à obtenção de filmes finos de DNA com excelente qualidade óptica por Wang ⁶⁴, Pawlicka ⁶⁶ e Misoska ⁶⁷. Dispositivos tais como sensores de DNA podem ser usados para a identificação rápida de patógenos em humanos, animais e vegetais mais especificamente na detecção de genes específicos em animais, no melhoramento fitológico de plantas e no diagnóstico de doenças genéticas humanas ⁶⁸. Este tipo de aplicações do DNA mencionados acima tem grande interesse devido à sua simplicidade e rapidez de fabricação, biodegradabilidade e baixo custo ⁶⁸. O DNA que foi usado para nossos estudos foi do esperma do salmão (rejeito na indústria pesqueira), mas o DNA pode ser obtido de frutas ⁶⁹, animais ⁷⁰ e humanos ⁷¹. As Figuras 11 e 12 mostram o procedimento para a obtenção de DNA a partir de esperma do salmão.

Figura 11. Ilustração do salmão como comestível e como fonte de biomaterial natural (esperma do salmão como fonte do DNA).

Fonte: SINGH, T.; GROTE, J. Bio-Organic optoelectronic devices using DNA. **Advances in Polymer Science**, v. 223, n. 1, p. 189-190, 2010 (com permissão da revista).

Figura 12. Ilustração das etapas de purificação de esperma do salmão e obtenção de sal de sódio de DNA.

Fonte: SINGH, T.; GROTE, J. Bio-Organic optoelectronic devices using DNA. **Advances in Polymer Science**, v. 223, n. 1, p. 189-190, 2010 (com permissão da revista).

Como as outras proteínas o DNA desnatura-se em um intervalo de temperaturas de 50-70°C, ocorrendo a perda da estrutura da dupla hélice e formando as cadeias simples de aminoácidos ⁶⁵. O DNA e/ou seus sais apresentam boa solubilidade em água e compostos afins, sendo necessária sua modificação para alterar a solubilidade para solventes orgânicos como butanol e acetona ⁶⁸. A alteração das propriedades físico-químicas de vários polímeros e melhoramento das características funcionais podem ser efetuados através de reações químicas tais como esterificação, esterificação, enxertia, reações cruzadas ou modificações físicas *via* processos de plastificação ⁶⁸. Essas modificações também começaram a ser investigadas para as moléculas de PEO e outros polímeros, tais como poli (metil metacrilato) (PMMA) ou poli(álcool vinílico) (PVA) com possibilidades a serem usados como eletrólitos sólidos. Também nos anos 90 começaram a serem investigados polímeros naturais como possíveis eletrólitos sólidos poliméricos, devido à presença de oxigênios e/ou outros heteroátomos em suas

estruturas químicas ⁶⁵. Como comentado acima, também foi demonstrada a possibilidade de efetuar as modificações na estrutura química do DNA no sentido de alterar a sua solubilização de água para solventes orgânicos como alcoóis, acetona, clorofórmio, tetrahidrofurano, etc. Trata se de funcionalização do DNA com surfactantes como o cloreto de dioctadecildimetil amônia (DODA) ⁷² ou cloreto de hexadeciltrimetil amônia (CTMA) ⁷³. Essa modificação também confere novas propriedades físico-químicas para o DNA como, por exemplo, maior estabilidade térmica (120-200°C) a possibilidade de obter filmes finos com boas propriedades ópticas ⁷⁴ e de condutividade (10^{-5} a 10^{-5} S/cm) ⁶⁶.

Figura 13. Estrutura representativa do CTMA (a) e DODA (b).

1.4 Agentes surfactantes

Surfactantes são compostos que possuem atividade na superfície da interface entre duas fases, como por exemplo, óleo - água, interagindo com ambas. Outro nome pelo qual são conhecidos é agentes tenso-ativos. Estes compostos tem a característica de possuir duas regiões diferentes na sua estrutura molecular: uma parte polar (hidrofílica) e outra parte não polar (hidrofóbica). O dodecil sulfato de sódio (DSS) (Figura 14) é o exemplo mais conhecido dos compostos tenso-ativos. De modo geral estes compostos são constituídos por uma longa cadeia alifática, praticamente insolúvel em água que está ligada covalentemente a um grupo iônico, o sulfato de sódio, solúvel em água ⁷⁵.

Figura 14. Estrutura esquemática do docecil sulfato de sódio, DSS.

Esta característica na estrutura química dos surfactantes é responsável pelos fenômenos de atividade na tensão superficial de interfaces, pela formação de micelas e solubilização.

1.4.1 Tipos de Surfactantes

Os compostos tenso ativos podem ser iônicos ou neutros. Alguns são encontrados na natureza, mas outros são sintetizados ⁷⁵. Os surfactantes aniônicos são surfactantes onde os ânions da molécula são a espécie tenso-ativa, como mostrado na Figura 15.

Figura 15. Estruturas esquemáticas: a) laurato de potássio, b) decil sulfonato de sódio, c) hexadecilsulfonato de sódio.

Nos surfactantes catiônicos, os cátions da molécula são a espécie tenso-ativa, por exemplo:

Figura 16. Estruturas esquemáticas: a) brometo de hexadeciltrimetilamônio, b) cloreto de dodecilamina.

1.5 Aplicações dos eletrólitos sólidos poliméricos

Os eletrólitos sólidos poliméricos são uma classe de materiais condutores de íons passíveis de ser aplicados numa ampla variedade de dispositivos eletroquímicos como, baterias, dispositivos eletrocromáticos e células solares. Desta forma, os SPEs podem ser prontamente produzidos como filmes finos, flexíveis e com grandes áreas superficiais, podendo suprir assim os eletrólitos líquidos e sólidos convencionais. Nesta seção serão mencionadas algumas das aplicações dos eletrólitos sólidos poliméricos.

1.5.1 Baterias

Os eletrólitos sólidos poliméricos estão sendo desenvolvidos para aplicação em células integradas em veículos e dispositivos portáteis. Nos últimos anos, numerosos projetos têm sido financiados por agências mundiais como a United States Advanced Batteries Consortium (USABC), os Japanese Lithium Battery Energy Storage Technology Research Association (LIBES) e programas governamentais, no sentido de serem desenvolvidas células íon-polímero para o aproveitamento em veículos elétricos. A 3M Company financiada pela USABC tem desenvolvido eletrólitos sólidos poliméricos a base de PEO para aplicação em baterias. As baterias desenvolvidas com PEO como eletrólito polimérico, designadas de 3M/HQ, exibem valores de condutividade iônica entre 10^{-4} - 10^{-3} S/cm para temperaturas de operação entre 60-80°C⁷⁶. Alguns exemplares de veículos elétricos, com propriedades e preços bastante competitivos, estão sendo distribuídos no mercado, como é o caso do modelo BlueCar resultante de uma sociedade entre as empresas Pinifarina e Bollore e com o financiamento da empresa Electricité de France⁷⁷ (Figura 17).

Figura 17. Bluecar exibido na feria do automóvel de Genebra em Março de 2009.

Mitsubishi Heavy Industries Europe, 2012. Disponível em: www.mhie.com/mhie_intro. Acesso em: 30/11/2012.

1.5.2 Células Solares

Ver seção 1.1 - células solares.

1.2.3 Dispositivos Eletrocrômicos

Presentemente, tem crescido o interesse por parte dos pesquisadores em materiais eletrocrômicos para aplicação em dispositivos eletro - ópticos em diferentes áreas: no ramo automóvel, vidros e espelhos de refletâncias variáveis, em dispositivos de informação, como por exemplo, mostradores e moduladores ópticos, papel eletrônico, na indústria aéreo espacial, em visores e janelas para controle do brilho e no ramo arquitetônico, em janelas inteligentes (“Smart Windows”) que permitem controlar a passagem de energia em edifícios (Figura 18) ⁷⁸. De uma forma geral, o eletrocrômismo é definido como uma mudança de coloração do material, originada pela aplicação de corrente ou potencial elétrico. Entre os materiais eletrocrômicos mais estudados podem-se mencionar os filmes de óxidos de metais de transição, o azul da Prússia, alguns

derivados de cianinas, viologenos e os polímeros condutores. Por exemplo, no caso do óxido de tungstênio ocorre a mudança de coloração de transparente para o azul, causada pela aplicação de corrente ou potencial elétrico ⁷⁸.

Os dispositivos eletrocromicos vêm sendo muito estudados por exibirem varias vantagens em relação às janelas ou visores de cristais líquidos. Estas vantagens são: alto contraste óptico com variação continua de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, estabilidade aos raios ultravioleta, memória óptica alem de ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura ⁷⁹.

Os dispositivos eletrocromicos típicos são constituídos por cinco camadas denominadas na sequencia: vidro/CT/CE/CI/RI/vidro, como é mostrado na Figura 18. As abreviações significam: CT condutor transparente, geralmente filmes finos de ITO (óxido de estanho dopado com índio), CE filme eletrocromico (eletrodo de trabalho constituído por filme fino de WO₃), CI condutor iônico e RI filme reservatório dos íons ou contra eletrodo. A montagem destes dispositivos é feita geralmente através da deposição separada das camadas CE e RI sobre os substratos que são constituídos de vidro recoberto com CT. No final as duas partes são unidas através de um condutor iônico, e seladas a fim de isolar do ambiente e umidade externa. A mudança de coloração de dispositivo ocorre quando é aplicada a diferençia do potencial ao mesmo. Assim, a camada eletrocromica muda de coloração de transparente para geralmente azul devido á dupla injeção no seu interior de íons de lítio e elétrons ⁷⁸.

Figura 18. Visualização e esquema de funcionamento de uma janela eletrocrômica.

Fonte: OLIVEIRA., S.; TORRESI., R. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000 (com autorização da revista).

Dependendo dos materiais usados os dispositivos eletrocromicos podem trabalhar no modo de reflexão, como no caso de displays ou espelhos retrovisores ou no modo de transmissão como as janelas o que é assunto de pesquisa de vários laboratórios tanto industriais como científicos⁸⁰. Um exemplo pode ser citado o trabalho de Munro e colaboradores⁵⁹ que desenvolveram uma janela eletrocrômica constituída por ITO- WO_3 -Li-eletrólito- CeO_2 - TiO_2 -ITO. Esta janela apresentou uma ótima variação na transmitância, de 60% entre o estado colorido e transparente.

As janelas eletrocrômicas, também chamadas de janelas inteligentes por permitem alterações da transmissão e reflexão da luz, tem ampla variedade de aplicações. Os primeiros produtos comercializados foram espelhos retrovisores eletrocrômicos para automóveis, os quais automaticamente diminuem a reflexão da luz quando uma luz de alta intensidade incide sobre os olhos do motorista. Indústrias japonesas estão produzindo óculos eletrocrômicos que atuam tanto em ambientes claros como em escuros, graças a um sistema de baterias embutido na haste dos óculos ⁸¹. No campo da arquitetura, há possibilidade da aplicação das janelas eletrocrômicas para regulação da luminosidade e calor em ambientes fechados, diminuindo assim, o consumo de energia gasto por lâmpadas e aparelhos de ar-condicionado. Nos meses de verão, a janela eletrocrômica pode minimizar a passagem dos raios ultravioleta e infravermelho diminuindo assim o aquecimento dos ambientes internos sendo que no inverno acontece o inverso. Isso demonstra que as pesquisas no campo de desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos além de ser interessante do ponto de vista científico, também, podem ser benéficas à população.

2-OBJETIVO.

O principal objetivo desta pesquisa foi a síntese de derivados de DNA e sua aplicação em células solares. Pretendeu-se alcançar este objetivo através de objetivos específicos, tais como:

- i) Síntese e caracterização de complexos DNA-DODA e DNA-CTMA;
- ii) Obtenção de filmes de DNA-DODA, DNA-CTMA com LiClO_4 e LiI/I_2 e sua caracterização por impedância complexa;
- iii) Análise de pequenas células solares com as membranas de DNA-DODA e DNA-CTMA com sais de lítio.

3-MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o DNA na forma de sal de sódio, adquirido do Ogata-Inc (lote: 05087), Japão. O CTMA, DODA, H_2PtCl_6 , LiClO_4 e LiI (99% de pureza) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O butanol (99,4%), metanol (99,8%), acetona (99,5%), clorofórmio (99,8%) e etanol (99,5 % pureza) foram adquiridos do Cromoline e usados como solventes, também foi usada a água Milli-Q da Millipore®.

3.1 Preparação das amostras

3.1.1 Síntese do complexo DNA-CTMA

O complexo DNA-CTMA foi obtido como se segue: 0,83 g de DNA foi dissolvido na mistura etanol (99,5 %)/água (25/25) (v/v) e mantido sob agitação magnética por 5 horas. Em seguida foi adicionado 0,87 g de CTMA em 25 mL de água através de gotejamento lento. Após a formação do complexo a solução foi mantida sob agitação durante a noite. O produto foi filtrado lavado com água excessivamente e finalmente seco na estufa de vácuo.

3.1.2 Obtenção de filmes a partir de complexo DNA-CTMA com LiClO_4 ou LiI/I_2

Dissolveu-se 0,30 g do complexo DNA-CTMA na mistura etanol (99,5%)/metanol (99,8%) (20/20) (v/v) por 1 hora. Após a dissolução da amostra, adicionou-se LiClO_4 ou LiI (usando 0,021, 0,027, 0,030 e 0,033 g do sal) e I_2 (0,0021, 0,0027, 0,0030 e 0,0033 g), previamente dissolvido no etanol 99,5 % (15 mL). Evaporou-se um pouco do solvente em estufa de vácuo e colocou na placa de Petri plástica ou de Teflon®. Com a secagem da amostra pode-se conferir a formação de membranas.

Figura 19. Membrana de DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiClO_4 .

3.1.3 Síntese do complexo DNA-DODA

O complexo DNA-DODA foi obtido como se segue: 0,83 g de DNA foi dissolvido na mistura clorofórmio (99,8%)-acetona (99,5%) (25/25) (v/v) e mantido sob agitação magnética por 5 horas, depois foi adicionado 0,87 g de DODA em 25 mL de etanol (99,5%) por gotejamento lento. Após a formação do complexo a solução foi mantida sob agitação durante a noite. O produto foi filtrado lavado excessivamente com a água e a finalmente seco na estufa de vácuo (25°C e 1 atm de pressão)

3.1.4 Obtenção de Filmes a partir de complexo DNA-DODA usando LiClO_4 e LiI/I_2

Dissolveu-se 0,3 g do complexo DNA-DODA na mistura acetona (99,5%)/clorofórmio (99,8%) (20/20) (v/v) por 1 hora. Após a dissolução da amostra, adicionou-se LiClO_4 ou LiI (usando 0,021, 0,027, 0,030 e 0,033 g do sal) e I_2 (0,0021, 0,0027, 0,0030 e 0,0033 g). Evaporou-se um pouco do solvente na estufa de vácuo e colocou na placa de Petri plástica ou de Teflon®. Com a secagem da amostra pode-se conferir a formação de membranas.

Figura 20. Membrana de DNA-DODA com 10% (m/m) de LiClO_4 .

3.2 Caracterização das mostras

3.2.1 Análise viscosimétrica

A massa molar viscosimétrica do DNA usado foi determinada através da medida de viscosidade de soluções de DNA. As soluções do DNA foram preparadas: foi dissolvido 7,0 g de DNA em 1000 ml de uma solução 0,15 M de NaCl. A partir da diluição da solução estoque de DNA preparada ($7,0 \times 10^{-3}$ M) em NaCl 0,15 M, oito soluções foram preparadas com seguintes concentrações: $5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3}$, $2,5 \times 10^{-3}$, $3,0 \times 10^{-3}$, $3,7 \times 10^{-3}$, $4,5 \times 10^{-3}$, e $5,0 \times 10^{-3}$ M. As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde modelo 0C submerso em banho termostático a temperatura ambiente (25°C).

3.2.2 Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis)

A técnica de espectroscopia de UV-Vis opera basicamente em duas faixas de luz, no ultravioleta de 190 a 400 nm e, no visível de 400 a 800 nm, mas em alguns aparelhos. Também existe numa faixa do infravermelho próximo, na região de 800 a 1100 até 2500 nm, dependendo do equipamento. Os espectros foram obtidos em solução, empregando-se o espectrômetro da marca Hewlett Packard da Agilent Instruments, HITACHI modelo U-3501, ou Varian 5G.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

Absorção na região do infravermelho (FTIR) é devida a movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. Essencialmente, existem duas vibrações fundamentais: estiramento, quando os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta ou diminui, e deformação angular, quando as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação ortogonal. Se a luz infravermelha de mesma frequência de vibração, de estiramento ou de deformação angular da ligação existente na molécula, incide na amostra, a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido à energia de absorção na frequência de ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele número de onda. Vibrações de deformação angular geralmente requerem energias menores e são encontradas em frequências menores do que as vibrações de estiramento⁸².

Os espectros de FT-IR foram obtidos com um espectrofotômetro Nexus 4700 FTIR da modelo Thunder Dome da Thermo Nicolet, usando a técnica de refletância total atenuada horizontal (ATR de contato) com 32 repetições de leitura no intervalo de 4000 a 750 cm^{-1} .

3.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O sistema empregado para determinar a condutividade iônica pode ser observado nas Figuras 21 e 22. A amostra foi prensada entre dois eletrodos de aço inoxidáveis 304 polidos que estão contidos dentro de um cilindro de Teflon®. O contato elétrico inferior possui uma haste de aço inox com um fio elétrico soldado. O contato

elétrico superior possui uma haste de aço inoxidável vazada. Ambos os contatos elétricos e a amostra ficam num compartimento isolado do ambiente e sob vácuo. Um termopar foi colocado dentro da haste superior (perto da amostra), no interior do cilindro, permitindo a leitura direta da temperatura do sistema. Os eletrodos possuem um diâmetro de 15 mm. O aquecimento da célula da temperatura ambiente até 90°C, foi realizado com auxílio de um forno EDG 5P.

Figura 21. Célula porta amostra, utilizada na realização da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 22. Imagem do sistema utilizado na realização de medidas de impedância eletroquímica constituído por célula de Teflon® inserida dentro do forno-EDG 5P.

As medidas de impedância foram efetuadas com o equipamento Solatron modelo SI 1260, em um intervalo de frequência de 0,1 Hz até 10^7 Hz, com voltagem aplicada em amplitude de 5 mV. As medidas foram realizadas sob vácuo para evitar a influencia de umidade e para manter a pressão constante dos eletrodos de aço sobre o filme. Extraíu-se o valor da resistência (R_b) pela extrapolação do semicírculo do gráfico de impedância (Figura 23) até o eixo x.

Figura 23. Esquema representativo do diagrama de Nyquis para um filme de eletrólito polimérico. P eixo Z'' representa a impedância imaginária, o eixo Z' representa a impedância real, o valor R_b representa a resistência do eletrólito e ω é frequência de perturbação ⁸³.

Fonte: PONEZ, L. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos á base de gelatina comercial para aplicação em células solares**. 2010. 87p. Mestrado -Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Para extrapolação foi utilizado o ajuste efetuado pelo programa do equipamento Solartron modelo 1260. O valor da resistência da amostra (R_b) foi obtido como é mostrado a seguir nas Figuras 24 e 25.

Figura 24. Grafico do Nyquist para o filme DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiI/I2 na temperatura de 25°C.

Figura 25. Ajuste da curva do plano complexo de Nyquist para o DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiI/I2 na temperatura de 25°C.

Para a amostra da Figura 25, é possível calcular a condutividade iônica através da equação 12:

$$\sigma = l / (R \cdot s) \quad (12)$$

Onde:

l: é espessura do filme,

s: é área superficial,

R: é a resistência do material.

Com o ajuste do semicírculo (Figura 25), forneceu um valor de resistência igual a:

$$R = 5529,6 \, \Omega$$

Tendo, a área da amostra $s = 1,54 \, \text{cm}^2$;

E a espessura $l = 0,041 \, \text{cm}$

O valor da condutividade iônica calculado usando a equação 12 é:

$$\sigma = 4,81 \times 10^{-6} \, \text{S/cm}^2.$$

3.2.5 Análises Térmicas

Os métodos térmicos de análise de polímeros auxiliam na obtenção de informação sobre a estabilidade térmica, transição de fases e efeitos decorrentes da incorporação de aditivos na estrutura polimérica ⁸⁴. Dentre as técnicas de análise térmica usadas encontram-se a calorimetria diferencial exploratória (DSC) e a termogravimetria (TGA).

3.2.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de análise por calorimetria diferencial exploratória tem como objetivo registrar temperaturas de transição como a temperatura vítrea ou, fusão através da comparação de temperaturas da amostra e de uma referência que é totalmente inerte dentro da faixa de temperatura ensaiada. Observando como esta diferença de temperatura varia com o aquecimento a uma taxa constante é possível registrar as transições importantes como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de degradação. Algumas transições como, fusão, cristalização resultam em picos endotérmicos outras como a cristalização, em picos exotérmicos no gráfico de quantidade de calor *versus* temperatura ⁸⁴. As análises são feitas com base na quantificação do calor envolvido nestas transições.

Nas análises de calorimetria diferencial (DSC) foram realizadas duas corridas para cada amostra, com objetivo principal de verificar a existência da temperatura de transição vítrea (T_g). A primeira corrida foi realizada da temperatura ambiente (25°C) até 120°C com a taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com o objetivo de ambientar termicamente a amostra e eliminar a umidade, se ainda presente. A segunda corrida foi realizada em um intervalo de temperatura de -120°C até 200°C , com uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A quantidade de amostra usada foi de 10 mg aproximadamente. Para esta análise foi utilizado um equipamento SHIMADZU DSC-50, atmosfera dinâmica de N_2 com fluxo de 10 mL/min, colocando-se a amostra em panela de alumínio perfurada, para permitir a saída de produtos de decomposição.

3.2.5.2 Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite observar a perda de massa da amostra em função da temperatura. Nem todas as transições da amostra resultam em perda de massa, como fusão, cristalização, e transição vítrea, mas fenômenos como dessorção, absorção, sublimação e decomposição podem ser observados. Esta técnica é utilizada para caracterizar a estabilidade térmica de polímeros. As curvas de TGA são gráficos de porcentagem de massa *versus* temperatura. A interpretação dos dados é facilitada com o auxílio da técnica de DSC ⁸⁴.

As análises de TGA foram realizadas no equipamento da TA Instruments, modelo Q20 com fluxo de nitrogênio de 30 mL/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 980°C com aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, colocando-se a amostra em panela de platina aberta.

3.2.6 Caracterizações das células solares

Os experimentos de montagem e caracterização de pequenas células solares com eletrólitos poliméricos de DNA-DODA e DNA-CTMA contendo sais de lítio foram efetuados em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Ana Flávia Nogueira, no Laboratório de Nano Nanotecnologia e Energia Solar (LNES-UNICAMP).

3.2.6.1 Preparação dos eletrodos

Para preparação dos filmes de TiO_2 foi utilizada uma solução coloidal (Solaronix) espalhada pelo método *doctor blading* em um vidro recoberto com um substrato transparente condutor FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com resistividade $\sim 10\Omega/\text{cm}^2$, usando uma, duas e três camadas de fitas adesiva (Scotch Magic Tape 3M; espessura de 50 μm) como espaçador para controlar a espessura dos filmes.

Após secos, esses filmes receberam tratamento térmico de 350°C por 10 minutos e 450°C por 30 minutos com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em um forno EDG3P-S. Após o tratamento térmico, os filmes de TiO_2 foram imersos em uma solução 1.5×10^{-4} mol/L de cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-a,a-dicarboxilato) rutenato (II) de bis(tretabutílamônio) ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2(\text{TBA})_2$, onde $\text{L} = 2,2'$ -bipiridina-4,4-dicarboxilato) em etanol (99,5 %) durante 18 horas. Posteriormente, os eletrodos foram lavados em etanol para remover o excesso de corante deixados em atmosfera ambiente por 5 minutos para a evaporação do solvente e depois foram depositados os eletrólitos poliméricos em base de complexos de DNA (será explicado na seção 3.2.6.2)

Os filmes de platina foram preparados por deposição de uma alíquota da solução $5,0 \times 10^{-2}$ M de H_2PtCl_6 em isopropanol (99,6%) sobre FTO, seguido de tratamento térmico a 350°C por 20 minutos.

3.2.6.2 Montagem e caracterização das células solares

Os filmes de TiO_2 sensibilizados por corante com área ativa de $0,25\text{ cm}^2$ foram colocados sobre uma placa de aquecimento a 80°C . Em seguida, depositou-se 200 μL em alíquotas de 40 μL de eletrólito polimérico a base de complexos de DNA-CTMA com sais de LiClO_4 e LiI/I_2 (9 e 10 % (m/m)), para recobrimento total do filme, aguardando 5 minutos após a última deposição para evaporação do solvente. A célula foi então montada em “sanduiche” com o contra eletrodo transparente de platina utilizando filme de Scotch como espaçador (espessura de 30 μm) As células solares foram então caracterizadas por curvas Intensidade-Voltagem utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 10 com velocidade de varredura de 10 mV/s . As caracterizações foram feitas com irradiação de luz cromática com intensidades de $100\text{ mW}/\text{cm}^2$. O banco ótico foi constituído de uma lâmpada de Xenônio-Mercúrio, lentes de colimação de feixe e filtro AM 1,5. A intensidade de luz foi calibrada utilizando um

radiômetro Newport Optical Power Meter 1830-C. Todas as medidas foram efetuadas após um tempo de estabilização de 15 minutos.

3.2.7 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios-X é usada na investigação da estrutura do material. No princípio foi usada para a determinação das propriedades cristalinas da amostra. Também podem ser calculadas porcentagens de cristalinidade da amostra. Raios-X, é radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 0,5 e 2,5 Å, produzidos quando elétrons com alta velocidade colidem com uma placa de metal liberando este tipo de radiação em todas as direções. Esses raios ao incidirem sobre os planos cristalográficos da amostra serão difratados com determinado ângulo, que é definido pela forma e tamanho da cela cristalográfica do composto. A radiação é incidida na amostra em determinado ângulo, de maneira que se mede o ângulo formado entre os planos hkl (índices de Muller) e a radiação incidente. Utiliza-se a Lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (13)$$

Na qual:

θ : ângulo entre o raio incidido e os planos hkl (graus)

n: Ordem de difração

λ : Comprimento de onda (nm)

d: Distância interplanar (nm).

A intensidade indicada no gráfico de intensidade *versus* ângulo de Bragg é a soma das intensidades de todos os raios difratados na mesma direção⁸². Os estudos de raios-X foram realizados com o Difratorômetro Universal de Raios-X URD-6, CARL ZEISS JENA, a potência de 40 kV/20 mA e λ (CuK α)= 1,540Å usando o Si *wafer* como porta amostra.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da massa molar do DNA por viscosimetria

A viscosidade de uma solução polimérica é essencialmente uma medida do volume hidrodinâmico do polímero em solução, estando empiricamente relacionada à massa molar de polímeros lineares ⁸⁵. A medida de viscosidade de soluções poliméricas é resultado da comparação entre o tempo de escoamento do solvente num capilar calibrado (t_0) e da solução com uma determinada concentração (t_s). As medidas de viscosidade das distintas soluções de DNA foram feitas analisando a viscosidade da água que é $8,903 \times 10^{-3}$ P, onde 1P (Poise) é igual à 1 g/cm.s. A partir da calibração do viscosímetro, com uma solução de NaCl 0,15 M, é obtida a constante de trabalho B. Utilizando a densidade da água $1,000 \text{ g/cm}^3$ (para uma temperatura de 25°C), tempo de caída da solução de NaCl de 426 s e aplicando a equação 13, determinou-se a constante de trabalho do viscosímetro, como mostrado na Tabela 2. Para a determinação da viscosidade intrínseca e a massa molar viscosimétrica média (M_v) foram usadas as equações de Huggins e Mark Houwink Sakurada ⁸⁵:

Para a determinação da constante B do viscosímetro, foi empregada a equação 13:

$$B = \frac{\eta}{\rho t} \quad (13)$$

Onde: B é a constante do viscosímetro, η a viscosidade da água, ρ a densidade da água, e t o tempo de escoamento médio.

Tabela 2. Valores de tempo de escoamento da solução de NaCl 0,15M para o viscosímetro Ubbelohde modelo 0C.

Medida	Tempo de escoamento (s)
1	429,0
2	425,0
3	424,0
Tempo médio	426,0 ± 2

Tendo o valor do tempo da Tabela 2 e os valores das constantes da água de $\rho = 1,009 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ e $\eta = 8,91 \times 10^{-3} \text{ (g/cm.s)}$ foi calculado o valor da constante do viscosímetro sendo, $B = 2,0915 \times 10^{-5} \pm 1,33 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2/\text{s}^2\text{)}$.

A viscosidade relativa (parâmetro adimensional) das soluções do DNA foi calculada conforme a Equação 14:

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_o = Bt\rho/Bt_o\rho \quad (14)$$

Onde η_o ($8,91 \times 10^{-3} \text{ g/cm.s}$) e t_o ($426,0 \pm 2 \text{ s}$) são os valores do solvente usado neste caso NaCl 0,15 M, como a constante do viscosímetro e a densidade são as mesmas a equação pode ser escrita da seguinte maneira (Equação 15):

$$\eta_{rel} = t/t_o \quad (15)$$

Onde t é o tempo de escoamento da solução do DNA e t_o o tempo de escoamento da solução de NaCl, em seguida obteve-se a equação da viscosidade relativa para uma solução de DNA com uma concentração de $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ e com um tempo médio de caída de 449,5 s :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} = \frac{449,5}{426} = 1,0552$$

Em seguida foram medidos os tempos de escoamento das amostras de DNA em oito concentrações diferentes e depois foram calculados os valores das viscosidades relativas dessas amostras de DNA, usando a equação 15. As medidas de escoamento foram efetuadas em triplicata e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Viscosidades relativas para amostra do DNA em diferentes concentrações.

Concentração (M)	Tempo médio de escoamento (s)	Viscosidade relativa
$5,0 \times 10^{-4}$	$449,5 \pm 1,1$	$1,055 \pm 0,008$
$1,0 \times 10^{-3}$	$485,3 \pm 1,1$	$1,139 \pm 0,008$
$2,0 \times 10^{-3}$	$585,0 \pm 1,1$	$1,373 \pm 0,008$
$2,5 \times 10^{-3}$	$648,0 \pm 1,1$	$1,521 \pm 0,008$
$3,0 \times 10^{-3}$	$723,0 \pm 1,1$	$1,697 \pm 0,008$
$3,7 \times 10^{-3}$	$840,2 \pm 1,1$	$1,972 \pm 0,008$
$4,5 \times 10^{-3}$	$988,0 \pm 1,1$	$2,319 \pm 0,008$
$5,0 \times 10^{-3}$	$1134 \pm 1,1$	$2,662 \pm 0,008$

Depois, tendo a viscosidade relativa das soluções de DNA, determinou-se a viscosidade específica (η_{esp}) que é também um parâmetro adimensional, usando a Equação 16. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 4.

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (16)$$

Tabela 4. Viscosidades específicas para as soluções de DNA.

Concentração de DNA (M)	Viscosidade Específica calculada
$5,0 \times 10^{-4}$	$0,0552 \pm 0,008$
$1,0 \times 10^{-3}$	$0,1392 \pm 0,008$
$2,0 \times 10^{-3}$	$0,3732 \pm 0,008$
$2,5 \times 10^{-3}$	$0,5211 \pm 0,008$
$3,0 \times 10^{-3}$	$0,6972 \pm 0,008$
$3,7 \times 10^{-3}$	$0,9723 \pm 0,008$
$4,5 \times 10^{-3}$	$1,3190 \pm 0,008$
$5,0 \times 10^{-3}$	$1,6620 \pm 0,008$

Em seguida foram calculadas as viscosidades específicas reduzidas (η_{red}) com o objetivo de obter um gráfico de concentração das soluções do DNA e a viscosidade específica reduzida, necessário para determinação de massa molecular da macromolécula estudada. A η_{red} pode ser determinada usando Equação (17):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{Concentração} \quad (17)$$

Mediante a equação 17 foi calculada a η_{red} para a primeira concentração do DNA como pode-se observar:

$$\eta_{red} = \frac{0,0552}{5,0 \times 10^{-4} M} = 110,4 M^{-1}$$

Da mesma maneira foram calculadas todas as η_{red} para as soluções de DNA e seus resultados estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Viscosidades específicas reduzidas para soluções de DNA.

Concentração de DNA (M)	Viscosidades específicas reduzidas calculadas (M^{-1})
$5,0 \times 10^{-4}$	$110,7 \pm 0,3$
$1,0 \times 10^{-3}$	$139,2 \pm 0,3$
$2,0 \times 10^{-3}$	$186,6 \pm 0,3$
$2,5 \times 10^{-3}$	$206,7 \pm 0,3$
$3,0 \times 10^{-3}$	$232,3 \pm 0,3$
$3,7 \times 10^{-3}$	$262,7 \pm 0,3$
$4,5 \times 10^{-3}$	$293,1 \pm 0,3$
$5,0 \times 10^{-3}$	$332,4 \pm 0,3$

Conhecendo os valores η_{red} das soluções do DNA plotou-se o gráfico da concentração das soluções de DNA *vs* η_{red} , a fim de determinar o peso molecular viscosimétrico (Mv) do DNA.

Figura 26. Gráfico de viscosidade relativa (η_{red}) versus concentração do DNA.

Aplicando a regressão linear aos dados mostrados na Figura 26, obteve-se a Equação 19:

$$y = 89,639 + 47117,5x \quad (18)$$

$$\eta_{red} = [\eta] = k[\eta]^2 C \quad (19)$$

Assim, pela intercepção do gráfico da Figura 26, em $x=0$ obtivemos o coeficiente de viscosidade intrínseca $[\eta]$, com um valor de para DNA de 89,639 L/mol.

Sendo que

$$\eta_{red} = [\eta] = k[\eta]^2 C$$

Em seguida o valor de viscosidade intrínseca foi aplicado na equação de Mark-Howink (Equação 20):

$$[\eta] = K \left(\frac{M_B}{M^o} \right)^a \quad (20)$$

Onde M_B é a massa molar do DNA, M^o a massa molar padrão da amostra (g/mol), $K = 6.9 \times 10^{-5} \text{ L/g}$ é a constante de medida a 25°C , $\alpha=0,70$ é a constante medida a 25°C 85.

Então o valor de M_B , pode ser calculado transformando a Equação 21 em a Equação 23. A seguir:

$$M_B = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a} \times M^o \quad (21)$$

Que após a substituição dos valores revelou o valor do peso molecular de DNA usado neste estudo, sendo:

$$M_B = 5,41 \times 10^8 \pm 1179,6 \text{ g/mol.}$$

Após a determinação indireta da massa (peso) molecular do DNA, procedeu-se para a obtenção de complexos do DNA com surfactantes iônicos CTMA e DODA. Foram preparados filmes a partir destes complexos e caracterizados por várias técnicas espectroscópicas que serão apresentadas na continuação. As análises de caracterização das amostras foram divididas em dois capítulos respectivos aos sistemas DNA-CTMA e DNA-DODA.

4.2- Amostras DNA-CTMA

Foram preparados filmes de DNA-CTMA adicionado sais de lítio com diferentes concentrações (% em massa), sendo LiClO_4 (7, 9, 10, 11% m/m) e LiI/I_2 (7, 9, 10, 11% m/m).

Figura 27. Estrutura representativa do DNA (a) e DNA-CTMA (b).

(a)

(b)

4.2.1 UV-vis

Foi realizada a análise por UV-Vis do CTMA em forma líquida, i.e, diluído em butanol (99,4%), confirmando que este composto não apresenta nenhuma banda de absorção por não ter elétrons π . Os espectros do UV do complexo do DNA-CTMA com o sal de lítio em solução líquida, contudo evidenciaram banda de absorção como mostrado na Figura 28.

Figura 28. Espectros UV para as soluções de DNA-CTMA com 10% (m/m) dos sais LiClO_4 (a) e LiI/I_2 (b).

(a)

(b)

Os espectros de UV observados para os filmes de DNA-CTMA com 10% (m/m) de sais de lítio apresentaram uma banda de absorção em 202 nm que é atribuída às absorções do grupo amino das bases nitrogenadas e uma banda forte na região próxima de 260 nm que é característica das transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ das ligações C=C próprias

das bases nitrogenadas presentes no DNA. Os resultados indicam que a estrutura química do DNA não foi modificada com a adição do CTMA ⁸⁶.

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

As amostras, na forma de filmes do DNA e CTMA sem modificações assim como o complexo DNA-CTMA foram caracterizados por FTIR. Os resultados dessas análises estão mostrados na Figura 29.

Figura 29. Espectro de IR dos filmes de DNA, CTMA e DNA-CTMA.

Pode-se observar que no espectro do FTIR do filme do DNA existe uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} característica de vibrações simétricas e assimétricas do OH. Essa banda é sobreposta com a banda de estiramento de grupos N-H que aparecem na região de $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Observa-se também uma série de bandas na região do $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ compreendendo vários modos de vibração como: uma banda de C=O em 1750 cm^{-1} proveniente das bases nitrogenadas; banda de vibração em 1630 cm^{-1} relativa às vibrações simétricas de ligações C=C; uma banda em 1486 cm^{-1} atribuída á deformação angular assimétrica e simétrica da ligação CH₃. Bandas de vibração antissimétricas e simétricas aparecem em 1235 e 1091 cm^{-1} respectivamente e são próprias dos ácidos nucleicos, por último, podem ser identificadas as bandas de vibração em 900 e 800 cm^{-1} correspondentes ao esqueleto dos grupos açúcar-fosfato.

Analizando o espectro de FTIR do agente surfactante CTMA (Figura 13a), foram observadas bandas de vibração simétrica e assimétrica dos grupos CH_2 e CH_3 em 2942 e 2853 cm^{-1} respectivamente, além disso, bandas de deformação dos grupos CH_2 e CH_3 na faixa de 1454-1350 cm^{-1} próprias das cadeias alifáticas do agente surfactante (Figura 14a).

Por último, foi analisado o complexo do DNA-CTMA, o qual envolve vários componentes de vibrações moleculares como: bandas na região de 3500-3000 cm^{-1} atribuídas aos carbonos aromáticos e grupos N-H presentes nas bases nitrogenadas do DNA. Uma banda muito importante entre 3000-2765 cm^{-1} que corresponde aos carbonos do tipo alifáticos presentes no CTMA confirmando a formação do complexo DNA-CTMA; uma banda em 1750 cm^{-1} atribuída a C=O das bases nitrogenadas; banda em 1630 cm^{-1} própria de vibrações simétricas dos grupos aromáticos C=C; banda forte em 1200-1110 cm^{-1} atribuída aos grupos P=O e bandas em torno de 1350 e 1420 cm^{-1} assinadas para os grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A análise dos espectros confirmou a formação do complexo do DNA-CTMA. O resultado da análise dos FTIR dos complexos de DNA-CTMA permitiu concluir que a sua síntese foi bem sucedida.

4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 30 e 31 mostra os gráficos de impedância complexa (gráficos de Nyquist) que foram usados para obter os valores de condutividade iônica do eletrólito polimérico a base de DNA-CTMA contendo 7, 9, 10 e 11 % (m/m) de LiClO_4 e LiI/I_2 medido em diferentes temperaturas. Analisando a Figura 30(a-d) e 31(a-d), com resultados referentes obtidos em temperaturas entre ambiente (25°C) e 80°C, é possível observar a região do semicírculo em altas frequências no plano complexo, onde o intercepto do semicírculo com o eixo real dá o valor da resistência do eletrólito (R_b), e a partir do qual pode-se calcular a condutividade iônica, como foi descrito na seção 3.2.4. No gráfico de impedância complexa (Figura 30, 31), a perda do semicírculo em temperaturas mais elevadas pode ser observado, indicando o desaparecimento de qualquer regime capacitivo e iniciando um processo de difusão⁸⁷. Os valores de R_b diminuem com o aumento da temperatura da membrana, devido que neste caso o aumento da temperatura promove uma diminuição da resistência da membrana, portanto, um aumento na condutividade iônica⁸⁷. Desta maneira foram feitas as análises para todas as amostras de DNA-CTMA.

Figura 30. Diagrama de Nyquist do filme de DNA-CTMA com 7 (a), 9(b), 10(c) e 11 (d) % (m/m) de LiClO_4 .

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 31. Diagrama de Nyquist do filme de DNA-CTMA com 7(a), 9(b), 10(c) e 11(d) % (m/m) de LiI/I₂.

(a)

(b)

(c)

(d)

A condutividade iônica pode variar com os seguintes fatores: tipo de carga, iônica ou catiônica, temperatura e concentração do sal ^{88,54}. Observa-se na Figura 32, que a condutividade iônica dos complexos DNA-CTMA aumenta ao incrementar a concentração do sal de lítio até um valor máximo de 10% (m/m) do sal. Acima desta

concentração a condutividade começa a diminuir devido ao limite máximo de inserção de prótons (Li^+) no sistema ⁸⁷. Quando isto acontece há um decréscimo na condutividade iônica causada provavelmente pela formação de agregados iônicos, que prejudicaram a mobilidade dos íons na matriz polimérica ⁸⁷.

Na Figura 34 estão mostrados os resultados de log da condutividade iônica em função do inverso da temperatura para os eletrólitos a base de DNA-CTMA contendo diferentes concentrações de LiClO_4 (Figura 32a) e LiI/I_2 (Figura 32b). Essas análises foram feitas em triplicata determinando os valores das condutividades médias para todas as amostras. As Tabelas 6 e 7 apresentam os valores das condutividades iônicas a 25°C.

Figura 32. Log de condutividade iônica em função do inverso da temperatura para os sistemas DNA-CTMA com 7, 9, 10, 11% (m/m) de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

Tabela 6. Valores de condutividade iônica para as amostras de DNA-CTMA com LiClO₄ a 25°C.

DNA-CTMA com LiClO ₄ (% de m/m)	σ_1 (S/cm)	σ_2 (S/cm)	σ_3 (S/cm)	σ_m (S/cm)
7	$5,7 \times 10^{-6}$	$5,71 \times 10^{-6}$	$5,73 \times 10^{-6}$	$5,71 \times 10^{-6} \pm 1,18 \times 10^{-8}$
9	$4,67 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-5}$	$4,67 \times 10^{-5} \pm 1,56 \times 10^{-7}$
10	$8,21 \times 10^{-4}$	$8,20 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-4}$	$8,21 \times 10^{-4} \pm 1,11 \times 10^{-6}$
11	$1,60 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5}$	$1,62 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5} \pm 6,67 \times 10^{-8}$

Tabela 7. Valores de condutividade iônica para sistemas de amostras DNA-CTMA com LiI/I₂ a 25°C.

DNA-CTMA com LiI/I ₂ (% de m/m)	σ_1 (S/cm)	σ_2 (S/cm)	σ_3 (S/cm)	σ_m (S/cm)
7	$1,65 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-6} \pm 8,89 \times 10^{-9}$
9	$3,39 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$	$3,38 \times 10^{-4}$	$3,38 \times 10^{-4} \pm 4,44 \times 10^{-7}$
10	$5,38 \times 10^{-4}$	$5,39 \times 10^{-4}$	$5,40 \times 10^{-4}$	$5,38 \times 10^{-4} \pm 6,67 \times 10^{-7}$
11	$2,69 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-4} \pm 1,78 \times 10^{-6}$

Para elevadas temperaturas é favorecida a movimentação dos segmentos poliméricos e a dissociação do sal ⁸⁷, portanto os filmes apresentaram um aumento na condutividade iônica. As medidas de impedância em função da temperatura foram realizadas com objetivo de analisar o possível mecanismo de condução iônica dos sistemas DNA-CTMA contendo os sais de lítio. Analisando o comportamento das amostras de sistema DNA-CTMA estudadas, o mecanismo mais provável de condução seja é Arrhenius, explicado pelo fato de condutividade do eletrólito aumentar linearmente com a temperatura, podendo ser, portanto ajustado com os parâmetros da equação 10 (Arrhenius) ^{87,54}.

Isto é evidenciado na Figura 32 para todos os eletrólitos de DNA-CTMA. Segundo este mecanismo ⁸⁷, não há participação de movimentos da cadeia polimérica assim, como não existem transições de fase no sistema e nem na matriz formada pela adição dos sais de lítio. Quando ocorre o aumento da temperatura pode-se observar um aumento na condutividade iônica, fato explicado como um mecanismo de *hopping* entre os sítios de coordenação local normalmente acompanhado pelas movimentações segmentares das cadeias poliméricas ⁸⁷. Os dados de condutividade obtidos podem ser ajustados com a equação de Arrhenius (equação 10).

$$\text{Log } \sigma = \log A + \left(\frac{-E_a}{2,303RT} \right) \quad (10)$$

Calculando-se os coeficientes angulares da reta apresentada no gráfico de condutividade, pode ser determinada a energia de ativação para cada amostra de DNA-CTMA com 11% de LiClO₄ (m/m) como pode-se ver na Figura 33.

Figura 33. Gráfico do $\log \sigma$ versus inverso da temperatura com ajuste linear (linha vermelha) para membrana de DNA-CTMA com 11% (m/m) de LiClO_4 .

A Figura 33 mostra a maneira de calcular a E_a para o sistema DNA-CTMA com 11%(m/m) de LiClO_4 , do mesmo jeito foram realizadas as análises para obtenção das energia de ativação para as demais amostras, cujos valores estão nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-CTMA com LiClO_4 .

DNA-CTMA com LiClO_4 (% de m/m)	E_a (kJ/mol)
7	$51,7 \pm 0,07$
9	$30,4 \pm 0.05$
10	$23,4 \pm 0,04$
11	$30,6 \pm 0,03$

Tabela 9. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I₂.

DNA-CTMA com LiI/I ₂ (% de m/m)	Ea (kJ/mol)
7	58,8 ± 0,1
9	35,5 ± 0,08
10	32,2 ± 0,06
11	33,7 ± 0,04

Figura 34. Valores das energias de ativação para as amostras de DNA-CTMA com as diferentes concentrações de (a) LiClO₄ e (b) LiI/I₂.

(a)

(b)

Observando-se que a energia de ativação para os sistemas geralmente diminui gradualmente com o aumento na concentração do sal de lítio, significando que há um aumento do número de portadores de carga no sistema e também que as barreiras de energia são reduzidas ⁸⁸. Pode-se dizer que menos energia é necessária para a movimentação dos íons e portanto, existe uma maior facilidade do deslocamento iônico. Para as amostras do DNA-CTMA observa-se que acima do 10 % (m/m) de LiClO_4 com relação da massa da matriz, ocorre uma diminuição no valor da energia de ativação, o que significa que a movimentação de cargas foi afetada pela quantidade do sal através de uma possível formação de agregados iônicos ⁸⁸.

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram efetuadas com o objetivo de analisar o comportamento térmico das amostras e principalmente observar a possível existência da temperatura de transição vítrea (T_g).

Figura 35. Primeira corrida do DSC para as amostras DNA-CTMA com 7, 9 10 e 11% (m/m) de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

Figura 36. Segunda corrida do DSC para as amostras de DNA-CTMA com 7, 9 e 10% (m/m) de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

A primeira medida foi feita com o objetivo de eliminar a possível presença da água na amostra, e a segunda medida foram analisadas as curvas de DSC para os sistemas do DNA, e foram observadas pequenas mudanças na linha de base (típicas de transição vítrea (T_g)) das amostras de DNA-CTMA com o LiClO_4 e LiI/I_2 que variam

entre -67°C e $-64,5^{\circ}\text{C}$ com pode observar-se na Figura 36 e seus valores estão reportados nas Tabelas 10 e 11. Também foram visto picos endotérmicos em torno de 120°C , estando em concordância com a literatura ⁸⁹.

Tabela 10. Dados das análises do DSC para as amostras de DNA-CTMA com LiClO_4 .

DNA-CTMA com LiClO_4 (% de m/m)	Pico endotermico ($^{\circ}\text{C}$)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
7	120,16	Não apresentou
9	120,25	-65,7
10	122,36	-67,0
11	121,30	Não apresentou

Tabela 11. Dados das análises do DSC para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I_2 .

DNA-CTMA com LiI/I_2 (% de m/m)	Pico endotermico ($^{\circ}\text{C}$)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
7	119,32	Não apresentou
9	120,12	-64,5
10	122,12	-65,1
11	121,20	Não apresentou

4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O eletrólito de DNA-CTMA foi submetido às análises termogravimétricas (TGA), cujo resultado está mostrado na Figura 37.

Figura 37. TGA para a amostra do filme de DNA-CTMA.

Através dos resultados obtidos pode-se observar uma primeira perda de massa de 9,0 %, que possivelmente é a água presente na amostra, e a qual é eliminada no intervalo de aquecimento de 25 a 120°C. A partir de 226°C até 400°C, o resultado revela ainda uma brusca perda de massa aproximadamente de 70,6 % cuja causa é a degradação da amostra. Entre 400°C e 879°C acontece mais uma perda de 14,8 % devido a pirólise da matéria orgânica ainda presente e por último observa-se a presença de um resíduo de 5,6 % de massa.

Foram feitas as análises de TGA para os filmes obtidos dos complexos DNA-CTMA com os sais do lítio (Figura 38a e 38b) e os valores de perda de massa estão apresentados nas Tabelas 12 e 13. Os resultados dessas análises revelaram que a adição

dos sais de lítio influenciou muito pouco nas propriedades térmicas do composto, mostrando uma estabilidade térmica até 226°C.

Figura 38. TGA para os filmes de DNA-CTMA contendo 7, 9, 10 e 11 % de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

Tabela 12. Dados das análises do TGA para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I₂.

DNA-CTMA com LiI/I₂ (% de m/m)	Perda de massa (%), de 25 até 120°C	Perda de massa (%), de 226 até 400°C	Perda de massa (%), de 400 até 879°C	Resíduo (%)
7	7,2	66,7	15,8	10,3
9	7,4	68,0	16,4	8,2
10	7,3	65,7	20,0	7,0
11	7,5	69,7	13,4	9,4

Tabela 13. Dados das análises do DSC para as amostras de DNA-CTMA com LiClO₄.

DNA-CTMA com LiClO₄ (% de m/m)	Perdida de massa (%), de 25 até 120°C	Perdida de massa (%), de 226 até 400°C	Perdida de massa (%), de 400 até 879°C	Resíduo (%)
7	7,1	70,4	15,9	6,6
9	6,8	69,3	17,2	6,7
10	7,2	70,6	16,6	5,6
11	7,6	69,4	13,8	9,2

4.2.6 Raios X

Com o objetivo de analisar as estruturas e determinar o grau de cristalinidade dos complexos de DNA foram realizadas as análises por difração de raios X como foi mostrado na Figura 39.

Figura 39. Difração de raios-X para os filmes de DNA-CTMA contendo 7, 9 e 10% (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

O método de Ruland ⁹⁰ foi utilizado para determinar a cristalinidade das amostras de DNA-CTMA. Este método consiste numa quantificação das áreas atribuídas às regiões cristalinas da amostra e da área da região amorfa de um

difratograma de raios X. Desta maneira se faz as deconvoluções dos difratogramas com a ajuda de *software* para separar essas regiões por meio de ajuste com as curvas gaussianas. Uma vez obtido o valor da soma das áreas amorfas e cristalinas, o cálculo de cristalinidade é realizado usando a Equação 22. A determinação e os cálculos das áreas nos difratogramas foram realizadas empregando os programas MagicPlotPro e Origin 8.

$$\%C = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \quad (22)$$

Onde: %C é a fração cristalina,

I_c é o resultado da integração dos picos de difração das regiões cristalinas,

I_a é o resultado da integração do halo amorfo,

K é uma constante de proporcionalidade, característica de cada polímero ⁹⁰.

Figura 40. Difratograma de raios-X e sua deconvolução relativa para a amostra de DNA-CTMA com 9% (m/m) LiI/I₂.

Como pode ser observado na Figura 40, o resultado experimental foi ajustado com a soma (linha vermelha sobre o resultado experimental em preto) de quatro curvas.

A curva violeta representa o halo amorfo (área: $1978,95 \pm 6,48$), as outras três curvas coloridas representam as regiões cristalinas. Usando por convenção o valor da constante de proporcionalidade K igual a 1, os valores obtidos foram introduzidos na equação 22, determinando o grau de cristalinidade da amostra como segue abaixo.

$$\%C = \frac{3402,9}{(3402,9+1978,95)} = 63,2 \%$$

Desta maneira foram calculados os valores de grau de cristalinidade das amostras de DNA-CTMA com os sais de lítio. Os resultados dessas análises estão mostrados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-CTMA com LiClO₄.

DNA-CTMA com LiClO ₄ (% de m/m)	I _a	I _c	Cristalinidade (%)
7	3526,4±1,7	3589,6 ±3,2	50,44
9	2507,3 ±3,5	3224,1 ±5,6	43,74
10	1741,6 ±2,9	2094,9 ± 4,7	54,60

Tabela 15. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-CTMA com LiI/I₂.

DNA-CTMA com LiI/I ₂ (% de m/m)	I _a	I _c	Cristalinidade (%)
7	1875,6 ±2,2	1789,4±1,8	51,11
9	1978,9 ± 6,5	3402,9 ± 8,3	63,20
10	1264,7 ± 2,6	1730,7 ± 3,7	57,11

Também, os difratogramas dos raios X mostraram banda em $2\theta=32.5$ característico do DNA-CTMA ⁸⁹, além disso para as amostras mais cristalinas foram observados os padrões de difração dos sais de lítio: LiClO_4 ($2\theta= 13, 21, 23, 27, 31, 33, 35, 39, 42, 47$ e 49 graus) e LiI ($2\theta= 20, 24, 27, 33, 41, 45$ e 50 graus) ⁹¹. A presença desses picos confirmou a presença dos sais não dissolvidos e/ou recristalizados na matriz do complexo do DNA-CTMA.

Nesse ponto precisa-se também mencionar, que apesar de boa condutividade as amostras se tornam opacas após algum tempo de exposição ao ar. Isso é devido possivelmente ao caráter higroscópico dos sais de lítio presentes nas membranas de DNA-CTMA. A aparência opaca, não é interessante para aplicação em janelas eletrocrômicas com modo de transmissão, mas por outro lado não é problema em células solares.

Os resultados de difração de raio-X das amostras também permitiu determinar a separação e/ou a distância entre as cadeias poliméricas ($\langle R \rangle$) das amostras estudadas. Para isso, aplicou se a equação 23 ⁹²:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right) \quad (23)$$

Onde:

R é a separação das cadeias poliméricas,

λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($1,540 \text{ \AA}$),

θ é o ângulo de difração da fase amorfa.

O fator FWHW (largura do pico no meio de altura) pode ser utilizado para verificação de cristalinidade nos sistemas, os maiores valores de FWHM resultam em amostras menos cristalinas, logo, mais amorfas. Para o cálculo da FWHM foi usado o método de Rietveld ⁹³ com a ajuda do o programa **WinPLOTR** ⁹⁴ devido a complexidade matemática do método.

Tabela 16. Valores do $\langle R \rangle$ e FWHM para as amostras de DNA-CTMA com 7, 9 e 10 % (m/m) de LiClO_4 e LiI/I_2 .

Amostra	$2\theta (^{\circ})$	$\langle R \rangle (\text{\AA})$	FWHM ($\text{\AA}$)
DNA	$22,84 \pm 0,3$	$4,79 \pm 0,02$	$1,82 \pm 0,1$
DNA-CTMA com LiI/I_2 7%	$20,75 \pm 0,3$	$5,32 \pm 0,05$	$1,81 \pm 0,25$
DNA-CTMA com LiI/I_2 9%	$20,61 \pm 0,3$	$5,37 \pm 0,05$	$1,585 \pm 0,2$
DNA-CTMA com LiI/I_2 10%	$20,70 \pm 0,3$	$5,29 \pm 0,04$	$1,79 \pm 0,15$
DNA-CTMA com LiClO_4 7%	$20,65 \pm 0,3$	$5,30 \pm 0,07$	$1,64 \pm 0,21$
DNA-CTMA com LiClO_4 9%	$20,59 \pm 0,3$	$5,33 \pm 0,09$	$1,70 \pm 0,18$
DNA-CTMA com LiClO_4 10%	$20,79 \pm 0,3$	$5,35 \pm 0,05$	$1,68 \pm 0,13$

Lembrando que o $\langle R \rangle$ determina a separação das cadeias poliméricas pode-se analisar que o $\langle R \rangle$ mudou consideravelmente entre DNA-CTMA e o DNA. Esse fato pode ser explicado pela presença das cadeias alifáticas adicionais características do CTMA o que faz que se produzam fortes repulsões entre as cadeias alifáticas, além de um impedimento estérico entre elas causando assim um afastamento ou uma maior separação das mesmas.

4.2.7- Caracterizações das células solares contendo o DNA-CTMA

Para os eletrólitos poliméricos baseados em DNA-CTMA com 9 e 10% (m/m) de LiClO_4 e LiI/I_2 , os valores de condutividade iônica mostraram-se bastante favoráveis para aplicação em células solares do tipo DSSC. As curvas I-V de dispositivos com eletrólitos contendo as amostras DNA-CTMA com sais do lítio estão apresentadas na Figura 41, e os parâmetros obtidos estão na Tabela 17.

Figura 41. Curva da intensidade de corrente em função da voltagem para a célula solar FTO/TiO₂-RuL₂(NCS)₂(RBA)₂/DNA-CTMA-sal de lítio/Pt iluminada com uma potencia de 100 mW/cm².

Tabela 17. Gráfico de intensidade de corrente em função da voltagem para as células solares com a configuração FTO/TiO₂-RuL₂(NCS)₂(RBA)₂/DNA-CTMA-sal de lítio/Pt; DNA-CTMA com 9 e 10 % (m/m) de LiClO₄ e LiI/I₂; iluminação de 100 mW/cm².

Amostra de DNA-CTMA com sais de lítio (% de m/m)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(Volts)	FF	P _{Max} (mW/cm ²)	Eficiência (%)
LiClO ₄ (9%)	0,092 ± 0,0003	0,80 ± 0,002	0,063 ± 0,001	0,0046 ± 0,001	0,0046 ± 0,001
LiClO ₄ (10%)	0,175 ± 0,00025	0,671 ± 0,005	0,303 ± 0,005	0,0358 ± 0,005	0,0358 ± 0,005
LiI/I ₂ (9%)	0,92 ± 0,0001	0,68 ± 0,006	0,23 ± 0,003	0,14 ± 0,004	0,14 ± 0,004
LiI/I ₂ (10%)	1,09 ± 0,00045	0,69 ± 0,004	0,405 ± 0,002	0,31 ± 0,007	0,31 ± 0,007

Os melhores resultados foram obtidos para os eletrólitos que tinham o par redox I/I_3 , ou seja, continham o sal LiI/I_2 (seção 1.1, Células solares). Os eletrólitos de DNA-CTMA com 9 e 10 % (m/m) de LiI/I_2 apresentam resultados de eficiência de 0,14 e 0,31 % considerados satisfatórios (em comparação com os resultados de Majid e colaboradores ⁹⁵, que obtiveram resultados de eficiência de 0,23% para eletrólitos poliméricos baseados em quitosana com o NH_4I/I_2 . Os eletrólitos a base de DNA-CTMA com o $LiClO_4$ apresentaram uma eficiência de 0,0358, considerada muito baixa. Essa baixa eficiência se justifica pelo fato da ausência do par redox portanto, o seu uso em eventuais dispositivos práticos de conversão de luz solar não parecem ser possíveis.

4.3- Eletrólitos a base de Sistema DNA-DODA

Foram preparados e caracterizados filmes de DNA-DODA contendo 7, 9, 10, 11% (m/m) de $LiClO_4$ e/ou LiI/I_2 .

A estrutura química dessas amostras é parecida a estrutura das amostras de DNA-CTMA, visualizada na Figura 27, com a modificação do surfactante de CTMA para o DODA (Figura 13b).

4.3.1 UV-Vis

Como o surfactante DODA tem uma estrutura similar ao seu análogo o CTMA esperava-se que ele apresentasse as propriedades similares. Efetivamente quando foi realizada a espectroscopia no UV-vis para o DODA, foi observado que esse composto não apresenta banda de absorção por causa de presença de uma grande quantidade de grupos alifáticos sem elétrons π . A análise espectroscópica na região UV das soluções líquidas (em butanol) do DNA-DODA com $LiClO_4$ e LiI/I_2 é similar às amostras análogas de DNA-CTMA. Nos espectros obtidos e apresentados na Figura 42 foram observadas bandas de absorção em 205 nm, relativa aos grupos amino e uma banda forte em 260 nm atribuída às transições eletrônicas π - π^* das bases nitrogenadas do DNA.

Figura 42. Espectros UV para as soluções de DNA-DODA com os LiClO_4 (a) e LiI/I_2 (b).

(a)

(b)

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de Infravermelho dos filmes de DNA, DODA e DNA-DODA foram obtidos e comparados e seus resultados estão mostrados na Figura 43.

Figura 43. Espectros de FTIR dos filmes de DNA, DODA e DNA-DODA.

Observa-se no espectro do FTIR para o DNA existência de uma banda na região de 3400 cm^{-1} característica das vibrações simétricas e assimétricas do OH e modos de estiramento de N-H entre $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. A banda de C=O das bases nitrogenadas do DNA aparece em 1750 cm^{-1} , banda em 1630 cm^{-1} é característica para as vibrações simétricas de ligações C=C , banda intensa em 1486 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento dos anéis da purina, i.e, bases nitrogenadas de adenina e guanina. Banda dos estiramentos assimétricos dos grupos fosfatos, PO_2 está em 1236 cm^{-1} e simétricos está em 1088 cm^{-1} . O espectro de FTIR da Figura 36 para o agente surfactante DODA cuja estrutura foi apresentada na Figura 14 mostra uma banda de vibração simétrica e assimétrica dos grupos CH_2 e CH_3 em 2942 e 2853 cm^{-1} respectivamente, além de bandas de deformação de CH_2 e CH_3 na faixa entre 1454 e 1350 cm^{-1} .

Também, foi analisado por FTIR o complexo do DNA-DODA na forma de filme, revelando vários componentes de vibrações moleculares como: bandas na região de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ atribuídas aos carbonos aromáticos e grupos N-H presentes nas bases nitrogenadas do DNA. Uma banda muito importante que foi observada está na

região entre 3000 e 2765 cm^{-1} e corresponde aos carbonos alifáticos presentes no DODA confirmando a reação entre o DNA e o DODA. Além disso, foi observada a banda de C=O em 1750 cm^{-1} proveniente das bases nitrogenadas, a banda em 1630 cm^{-1} própria de vibrações simétricas de ligações aromáticas C=C, a banda forte em 1200-1110 cm^{-1} própria dos grupos fosfato, P=O e bandas em torno de 1350 e 1420 cm^{-1} próprias de carbonos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Com a análise por FTIR dos complexos de DNA-DODA pode-se concluir que a síntese desses complexos foi bem sucedida.

4.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As Figuras 44(a-d) e 45(a-d) mostram os gráficos de impedância complexa (gráficos de Nyquist) que dos quais foram obtidos os valores de condutividade iônica do eletrólito polimérico a base de DNA-DODA contendo LiClO_4 e LiI/I_2 . Analisando as Figuras 44 e 45, cujos resultados foram obtidos a temperatura ambiente (25°C) até 80°C, é possível observar o desaparecimento do semicírculo referente á parte resistiva do eletrólito, desta forma, o cálculo de resistência (R) é feito pela extrapolação da parte capacitiva no eixo x ou Z' ⁸⁷. A partir do valor de R obtido pela extrapolação pode-se calcular a condutividade iônica.

Figura 44. Diagrama de Nyquist do filme de DNA-DODA com 7(a), 9(b), 10(c) e 11(d) % (m/m) de LiClO_4 .

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 45. Diagrama de Nyquist do sistema de DNA-DODA com 7(a), 9(b), 10(c) e 11(d) % (m/m) de LiI/I₂ a 25°C.

(a)

(b)

(c)

(d)

Segundo Wright ⁹⁶, um eletrólito polimérico para poder ser aplicado em dispositivos eletroquímicos deve apresentar um valor de condutividade iônica acima de 10^{-5} S/cm a temperatura ambiente ⁹⁶. A técnica de EIE foi então usada para caracterizar

as membranas de DNA-DODA contendo os sais de lítio e seus resultados estão mostrados na Figura 46

Figura 46. Condutividade iônica em função do inverso da temperatura para as membranas de DNA-DODA com 7, 9, 10 e 11% (m/m) de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

As análises foram feitas em triplicata determinando-se as condutividades médias para todas as amostras. Os resultados dessas medidas estão apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18. Valores de condutividade iônica para as membranas de DNA-DODA com LiClO₄.

DNA-DODA com LiClO ₄ (% de m/m)	σ_1 (S/cm)	σ_2 (S/cm)	σ_3 (S/cm)	σ_m (S/cm)
7	$4,6 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-6} \pm 1,33 \times 10^{-7}$
9	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5} \pm 8,89 \times 10^{-8}$
10	$2,87 \times 10^{-4}$	$2,89 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-4} \pm 4,67 \times 10^{-7}$
11	$9,1 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-6} \pm 4,44 \times 10^{-8}$

Tabela 19. Valores de condutividade iônica para as membranas de DNA-DODA com LiI/I₂.

DNA-DODA com LiI/I ₂ (% de m/m)	σ_1 (S/cm)	σ_2 (S/cm)	σ_3 (S/cm)	σ_m (S/cm)
7	$1,35 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-6} \pm 7,84 \times 10^{-9}$
9	$7,05 \times 10^{-6}$	$7,07 \times 10^{-6}$	$7,03 \times 10^{-6}$	$7,05 \times 10^{-6} \pm 1,56 \times 10^{-8}$
10	$2,26 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-5}$	$2,26 \times 10^{-5} \pm 1,33 \times 10^{-7}$
11	$5,30 \times 10^{-6}$	$5,37 \times 10^{-6}$	$5,32 \times 10^{-6}$	$5,33 \times 10^{-6} \pm 2,67 \times 10^{-8}$

A análise dos resultados de condutividade das amostras de DNA-DODA com os sais de lítio, revela, que as mesmas apresentaram comportamentos similares as amostras de DNA-CTMA apresentados na seção 4.2.3. É possível observar, na Figura 46, que a condutividade do eletrólito varia linearmente com a temperatura, podendo ser portanto ajustado com os parâmetros da equação 10, chamada de Arrhenius.

Desta maneira, foi calculado o coeficiente angular da reta que melhor ajustou os dados experimentais de condutividade, como mostrado na Figura 47 para amostra de DNA-DODA com 11% (m/m) de LiClO_4 . Os valores da energia de ativação para cada amostra foram então, obtidos combinando a equação 1, de Arrhenius com a equação da reta. Os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 20 e 21.

Figura 47. Gráfico do $\log \sigma$ em função do inverso da temperatura com o ajuste linear para o cálculo da energia de ativação da amostra de DNA-DODA com 11% (m/m) LiClO_4 .

Tabela 20. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-DODA com LiClO_4 .

DNA-DODA com LiClO_4 (% de m/m)	Ea (kJ/mol)
7	$48,2 \pm 0,1$
9	$42,0 \pm 0,1$
10	$32,7 \pm 0,1$
11	$41,3 \pm 0,1$

Tabela 21. Valores de energia de ativação para as amostras de DNA-DODA com LiI/I₂.

DNA-DODA com LiI/I ₂ (% de m/m)	Ea (kJ/mol)
7	60,1 ± 0,3
9	59,6 ± 0,1
10	37,1 ± 0,2
11	40,0 ± 0,3

Figura 48. Valores das energias de ativação para as amostras de DNA-DODA com (a) LiClO₄ e (b) LiI/I₂.

(a)

(b)

Observando-se que a energia de ativação para as amostras estudadas geralmente diminui gradualmente com o aumento na concentração do sal de lítio até chegar à concentração de 10% (m/m) para os dois sais de lítio. O fenômeno de aumento na energia de ativação a partir de 10% de LiClO₄ e LiI/I₂ significa que a movimentação de cargas nestas amostras vai ser afetada pela quantidade do sal na matriz polimérica como foi observado para as amostras de DNA-CTMA (seção 4.2.3).

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram efetuadas também para analisar as amostras DNA-DODA, com o objetivo de observar a possível existência da temperatura de transição vítrea.

Figura 49. Primeira corrida do DSC para as amostras de DNA-DODA com (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

Figura 50. Segunda corrida do DSC para as amostras de DNA-DODA com (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

A segunda medida foram analisadas as curvas de DSC para os sistemas do DNA, e foram observadas pequenas temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras de DNA-DODA com o sal de lítio (LiI/I_2) que variam entre -40°C e $-39,5^\circ\text{C}$ com pode observar-se na Figura 50 e seus valores estão reportados nas Tabelas 22 e 23. Também

foram visto picos endotérmicos em 73°C até 79°C , encontram-se em concordância com a literatura ⁸⁹.

Tabela 22. Dados das análises por DSC das amostras de DNA-DODA com LiClO₄.

DNA-DODA com LiClO ₄ (% de m/m)	Pico Endotermico (°C)	Tg (°C)
7	73,8	Não apresentou
9	74,7	Não apresentou
10	78,9	Não apresentou
11	75,4	Não apresentou

Tabela 23. Dados das análises por DSC das amostras de DNA-DODA com LiI/I₂.

DNA-DODA com LiI/I ₂ (% de m/m)	Pico Endotermico (°C)	Tg (°C)
7	73,7	Não apresentou
9	75,1	-40,0
10	77,9	-40,0
11	76,4	Não apresentou

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O eletrólito de DNA-DODA foi submetido a análise termogravimétrica (TGA), cujo resultado está mostrado na Figura 51.

Figura 51. TGA para o filme de DNA-DODA.

Através dos resultados obtidos pode se observar que a amostra de DNA-DODA possui uma quantidade de água retida de aproximadamente 10,7 %, a qual é eliminada no intervalo de aquecimento de 25 a 120°C. Entre 232°C e 400°C observou-se uma brusca perda de 67,1 % cuja causa é a degradação da amostra. Entre 400°C e 890°C houve mais uma perda de 14,5 % devido a pirólise da matéria orgânica, sobrando 7,7 % de massa do resíduo.

Foram feitas as análises de TGA para todos os eletrólitos obtidos dos complexos de DNA-DODA com os sais de lítio (Figura 52) e os resultados dessas análises estão mostradas nas Tabelas 24 e 25. Os resultados dessas análises revelou que a adição dos sais de lítio influencia muito pouco nas propriedades térmicas do composto, mostrando uma estabilidade térmica das amostras até uma temperatura de 232°C.

Figura 51. TGA para os filmes de DNA-DODA com sais de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

Tabela 24. Dados dos análises do TGA para as amostras de DNA-DODA com LiClO_4 .

DNA-DODA com LiClO_4 (% de m/m)	Perda de massa (%), de 25 a 120°C	Perda de massa (%), de 232 a 400°C	Perda de massa (%), de 400 a 890°C	Resíduo (%)
7	9,8	68,1	15,3	6,8
9	9,3	66,4	14,8	9,5
10	10,3	67,7	15,9	6,1
11	9,0	57,5	26,8	6,3

Tabela 25. Dados dos análises do TGA para o sistema DNA-DODA com LiI/I_2 .

DNA-DODA com LiI/I_2 (% de m/m)	Perda de massa (%), de 25 a 120°C	Perda de massa (%), de 232 a 400°C	Perda de massa (%), de 400 a 890°C	Resíduo (%)
7	9,2	65,8	14,3	10,7
9	8,5	69,7	15,8	6,0
10	9,5	66,9	15,1	8,5
11	9,4	58,1	27,6	5,3

4.3.6 Raios X

Foram analisadas as amostras dos complexos de DNA-DODA por difração de raios X para determinar o grau de cristalinidade.

Figura 52. Difração de raios-X para os filmes de DNA-DODA contendo 7, 9 e 10 % de (a) LiClO_4 e (b) LiI/I_2 .

(a)

(b)

Foi empregado o método de Ruland⁹⁰ da mesma maneira como descrito na seção 4.2.6. Foram submetidas às essas análises as amostras de DNA-DODA e os resultados estão mostrados nas Tabelas 26 e 27.

Tabela 26. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-DODA com LiClO₄.

DNA-DODA com LiClO ₄ (% de m/m)	I _a	I _c	Cristalinidade (%)
7	2015,17 ±2,8	2198,58 ±1,4	52,17
9	4717,38 ±1,5	4830,9 ±4,9	49,4
10	972,89 ±3,8	1295,95 ±3,05	57,10

Tabela 27. Dados de grau de cristalinidade para as amostras de DNA-DODA com LiI/I₂.

DNA-DODA com LiI/I ₂ (% de m/m)	I _a	I _c	Cristalinidade (%)
7	1289,1 ±1,4	3545,9 ±3,9	73,3
9	1351,4 ±2,8	3946,6 ±4,2	74,5
10	1176,41 ±3,4	3778,65 ±4,7	76,25

Os difratogramas dos raios X das amostras estudadas mostraram bandas em $2\theta=32,5^\circ$ características do complexo DNA-DODA ⁹⁷. Além disso, para as amostras mais cristalinas foram observados os padrões de difração dos sais de lítio: LiClO₄ ($2\theta=$ 13, 21, 23, 27, 31, 33, 35, 39, 42, 47 e 49 graus) e LiI ($2\theta=$ 20, 24, 27, 33, 41, 45 e 50 graus) ⁹¹, ratificando a presença dos sais não dissolvidos e/ou recristalizados na matriz do complexo do DNA-DODA.

Da mesma maneira como foi apresentado na seção 4.2.6 foram calculados os valores de $\langle R \rangle$, pela equação 23 e o FWHM usando o método de Rietveld para as amostras de DNA-DODA. Os resultados estão mostrados na Tabela 28.

Tabela 28. Valores do R e HW para as amostras de DNA-DODA com 9 e 10% (m/m) de LiClO₄ e LiI/I₂.

Amostra (% m/m)	2 θ (graus)	<R> (Å)	FWHM (Å)
DNA	22,84 $\pm$ 0,3	4,79 $\pm$ 0,02	1,82 $\pm$ 0,12
DNA-DODA com 7% de LiI/I ₂	17,15 $\pm$ 0,3	6,40 $\pm$ 0,02	6,10 $\pm$ 0,11
DNA-DODA com 9% de LiI/I ₂	17,21 $\pm$ 0,3	6,43 $\pm$ 0,02	6,13 $\pm$ 0,15
DNA-DODA com 10% de LiI/I ₂	17,10 $\pm$ 0,3	6,47 $\pm$ 0,02	6,04 $\pm$ 0,17
DNA-DODA com 7% de LiClO ₄	17,61 $\pm$ 0,3	6,35 $\pm$ 0,02	6,45 $\pm$ 0,12
DNA-DODA com 9% de LiClO ₄	17,57 $\pm$ 0,3	6,30 $\pm$ 0,02	6,50 $\pm$ 0,16
DNA-DODA com 10% de LiClO ₄	17,80 $\pm$ 0,3	6,19 $\pm$ 0,02	6,78 $\pm$ 0,10

Foram analisados os resultados para essas amostras de DNA-DODA observando-se que o <R> que é a separação das cadeias poliméricas é muito maior do que DNA e do DNA-CTMA. Isto pode ser explicado pelo fato de presença de duas cadeias alifáticas na estrutura do DODA ligada ao DNA, como foi discutido na seção 4.2.6.

4.3.7 Caracterizações das células solares com o DNA-DODA

Os eletrólitos poliméricos de DNA-DODA com sais de lítio foram aplicados em células solares do tipo DSSC. As curvas I-V dessas células solares estão apresentadas na Figura 54 e os, parâmetros obtidos estão mostrados na Tabela 29.

Figura 53. Curva da intensidade de corrente em função da voltagem para a célula solar com configuração FTO/TiO₂-RuL₂(NCS)₂(TBA)₂/DNA-DODA-sal de lítio/Pt, iluminada com uma potencia de 100 mW/cm².

Tabela 29. Parâmetros de células solares com configuração FTO/TiO₂-RuL₂(NCS)₂(TBA)₂/DNA-DODA-sal de lítio/Pt, iluminada com a luz com a intensidade de 100 mW/cm².

DSSC com DNA- DODA com (m/m)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(Volts)	FF	Pot Max (mW/cm ²)	Eficiência (%)
10% de LiClO ₄	0,00039 ± 0,00002	0,0064 ± 0,00004	0,117 ± 0,03	0,0	0,0
9% de LiI/I ₂	0,636 ± 0,009	0,75 ± 0,0009	0,370 ± 0,09	0,177 ± 0,001	0,177 ± 0,001
10% de LiI/I ₂	1,81 ± 0,0003	0,72 ± 0,0006	0,510 ± 0,05	0,66 ± 0,008	0,66 ± 0,008

Como já foi observado na seção 4.2.7 os eletrólitos mais favoráveis para funcionar em células solares e que possuem resultados de eficiência ótimos são aqueles eletrólitos poliméricos que contem o par redox I^-/I_3^- . Nesta análise observou-se que para a amostra de DNA-DODA com 10% de $LiClO_4$ sua eficiência foi nula, devido a ausência do par redox da mesma maneira como no caso das amostras de DNA-CTMA com $LiClO_4$ apresentadas na seção 4.2.7. O sistema de DNA-DODA com LiI/I_2 apresentou valores de eficiência de 0,66, superando os valores para as amostras de DNA-CTMA e tornando-se um candidato promissor para uso em células solares. Novamente o resultado obtido no presente trabalho demonstrou ser superior a eficiência de 0,23% para DSSC com eletrólito a base de quitosana com o NH_4I/I_2 .

O bom desempenho das amostras de DNA-DODA pode ser atribuído ao maior número de cadeias alifáticas o que promove maior afastamento das cadeias macromoleculares e, portanto melhor percolação dos íons de iodo.

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo síntese e estudo dos eletrólitos poliméricos a base de complexos de DNA com surfactantes CTMA e DODA contendo sais LiClO_4 e/ou LiI/I_2 e sua aplicação em células solares. Em base nos resultados obtidos pode se concluir que o DNA usado para este estudo teve a massa molecular de $5,41 \times 10^8 \pm 1179,6$ g/mol e que ocorreu a sua modificação por meio das reações de substituição simples formando complexos DNA-CTMA e DNA-DODA. A formação desses complexos foi comprovada através de análises espectrais.

As análises espectroscópicas na região do infravermelho das amostras de DNA-CTMA e DNA-DODA permitiram verificar a presença de bandas de estiramentos assimétrico e simétrico do grupo CH_2 e CH_3 em 2990 e 2859 cm^{-1} , características das cadeias alifáticas dos surfactantes e, portanto comprovando a sua incorporação na estrutura do DNA.

Para a obtenção de propriedades de condução iônica foram adicionados LiClO_4 e LiI/I_2 aos complexos de DNA-CTMA e DNA-DODA. Essas amostras foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas, térmicas e difração de raios X.

As amostras de DNA-CTMA e DNA-DODA preparadas apresentam uma estabilidade térmica até 226°C e 232°C , respectivamente. A perda de massa inicial a essas temperaturas foi de 6,8-7,4 % para as amostras de DNA-CTMA e 8,5-10,3 % para as amostras de DNA-DODA é atribuída a perda de umidade absorvida. As análises de DSC revelaram que os eletrólitos poliméricos apresentam T_g de $(-65,7$ e $-67,0^\circ\text{C})$ para os eletrólitos de DNA-CTMA contendo 9 e 10 % de LiClO_4 , uns T_g de $(-64,5$ e $-65,1^\circ\text{C})$ para os eletrólitos de DNA-CTMA contendo 9 e 10 % de LiI/I_2 e T_g de $(-39,5$ e $-40,0^\circ\text{C})$ para eletrólitos de DNA-DODA contendo 9 e 10 % de LiI/I_2 . Os eletrólitos de DNA-DODA contendo o sal de LiClO_4 não apresentaram T_g .

A análise dos difratogramas dos raios X revelou que as amostras são semicristalinas. A deconvolução dos difratogramas experimentais permitiu o cálculo de cristalinidade das amostras, usando o método de Ruland. Foi verificado que as amostras de DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiI/I_2 e DNA-DODA com 10% (m/m) de LiI/I_2 apresentaram maiores valores de cristalinidade de 63,20 e 76,25 respectivamente, entre as amostras estudadas. O método de Rietveld e o programa WinPLOTR foi usado para o

cálculo dos valores de espaçamento entre as cadeias e a largura do pico no meio de altura (FWHW), mostrando que as amostras de DNA-CTMA com 9% (m/m) de LiI/I_2 e DNA-DODA com 10% (m/m) de LiI/I_2 apresentaram os menores valores de FWHM, i.e., de 1,58 e 6,04 respectivamente, o que indica seu maior caráter cristalino, quando comparados com os resultados das outras amostras estudadas.

Os melhores valores de condutividade iônica de $8,21 \times 10^{-4}$ S/cm a 25°C foram obtidas para as membranas de DNA-CTMA com 10% (m/m) de LiClO_4 e $2,87 \times 10^{-4}$ S/cm para o DNA-DODA com 10% (m/m) de LiClO_4 . Os estudos experimentais revelaram também que o aumento da concentração do sal de lítio influencia a condutividade iônica dos eletrólitos tendo um valor máximo para as amostras contendo 10% de sal.

Além disso, foi verificado que o aumento da temperatura até 90°C promove o aumento linear da condutividade iônica para todas as amostras estudadas indicando a predominância do deslocamento iônico do tipo Arrhenius.

Durante o desenvolvimento deste projeto foi observado que apesar da boa condutividade das amostras se tornavam opacas após algum tempo de exposição ao ar. Isso pode se tornar um problema em aplicação em janelas eletrocrômicas com modo de transmissão, não prejudica outras aplicações como, por exemplo, células solares.

As amostras de DNA-CTMA com 9 e 10% (m/m) de LiClO_4 e DNA-DODA com 10% de LiClO_4 foram aplicadas em pequenas células solares do tipo DSSC. Essas células solares apresentaram valores de eficiência de conversão da luz solar em corrente elétrica de 0,0046, 0,035 e 0,00 respectivamente, valores considerados baixos quando são comparados com alguns dados da literatura.

Já as DSSCs com os eletrólitos de DNA-CTMA com 9 e 10 % (m/m) de LiI/I_2 e DNA-DODA com 9 e 10% (m/m) de LiI/I_2 , onde estava presente o par redox I^-/I_3^- revelaram uma eficiência de 0,14, 0,31, 0,177 e 0,66 respectivamente, valores considerados promissores para futuras aplicações.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que os complexos de DNA-CTMA e DNA-DODA representam uma nova classe de materiais de grande interesse para a obtenção de eletrólitos poliméricos que possam ser usados em células solares. Além disso, estes eletrólitos apresentam valores de condutividade iônica de ordem de

10^{-5} a 10^{-4} S/cm, qualificando como bons candidatos para outras aplicações tecnológicas.

Perspectivas de trabalhos futuros

No sentido de melhorar os valores de condutividade iônica e evitar que os filmes fiquem opacos devido à exposição ao ar, deve-se encontrar o adequado plastificante para os SPEs baseados nos complexos de DNA com surfactantes. Possíveis plastificantes a serem usados podem ser trietilamina (TEA), gamma butil lactona (GBL), entre outros. Além disso, poder usar este tipo de eletrólitos poliméricos de complexos de DNA em janelas eletrocromicas. Visando aplicações tanto em dispositivos eletrocromicos como em células solares, está sendo estudada também a possibilidade da incorporação do poli(etileno dioxitiofeno) (PEDOT) e azul da Prússia no eletrólito polimérico de compostos de DNA com surfactante. Já foi observada a formação de filmes dos compostos mencionados. No futuro poderiam ser estudadas a estabilidade ao longo do tempo de operação das células solares e as variações ocorridas no eletrólito polimérico com o aumento da temperatura. Isto poderia fornecer informações sobre as características dos sistemas numa situação real, de exposição direta ao sol.

Referências

- [1] PIRES, A. **As alternativas ao petróleo**. 2012. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/revista/exame/edicoes/0856/economia/m0080223.html>>. Acesso em: 23 nov. 2012.
- [2] EISENBERG, D. Overview of the forum on solar and renewable energy. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 6799, 2005.
- [3] TECNOLOGIA, M. E. **Protocolo de Quioto traduzido**. 2012. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br>>. Acesso em: 15 dez. 2012.
- [4] BRITO, C. **Tutorial de energia solar-princípios e aplicações**. 2012. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br/tutorial>>. Acesso em: 16 dez. 2012.
- [5] GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 1, p. 338, 2001.
- [6] BEQUEREL, E. Studies of the effect of actinic radiation of sunlight by means of electrical currents. **Academic Science**., v. 9, n. 1, p. 145, 1839.
- [7] LORENZO, E.; ARAUJO, G. **Electricidad solar: ingeniería de los sistemas fotovoltaicos**. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, 1994. 510 p.
- [8] OREGAN, M. G. B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 2, p. 737-740, 1991.
- [9] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.
- [10] HAGFELDTT, M. G. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Review**, v. 95, p. 49, 1995.
- [11] CRAIG A. KELLY, G. J. M. Excited state processes at sensitized nanocrystalline thin film semiconductor interfaces. **Chemical Review**., v. 211, p. 295-315, 2001.
- [12] KROON, N. J.; GRÄTZEL, M. Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance. **Research and Applications**, v. 15, p. 1-18, 2007.
- [13] PERLI, J. **From space to Earth: the story of solar electricity**. Ann Arbor: Actea Publications, 1999. 223 p.

[14] GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Photobiology American Chemistry**, v. 164, p. 3, 2004.

[15] VITTADINI, A.; SELLONI, A.; ROTZINGER, F. P.; GRATZEL, M. Formic acid adsorption on dry and hydrated TiO₂ anatase (101) surfaces by DFT calculations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 6, p. 1300-1306, 2000.

[16] FINNIE, K. S.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. Vibrational spectroscopic study of the coordination of (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) complexes to the surface of nanocrystalline titania. **Langmuir**, v. 14, n. 10, p. 2744-2749, 1998.

[17] GRÄTZEL, M. Engineering of a novel ruthenium sensitizer and its application in dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 6841, 2005.

[18] WANG, Z.; HARA, K. Photophysical and (Photo)electrochemical properties of a coumarin dye. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 9, p. 3907-3914, 2005.

[19] OSKAM, G.; BERGERON, B. Pseudohalogens for dye-sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 29, p. 6867-6873, 2001.

[20] SAPP, S.; ELLIOTT, C. Substituted polypyridine complexes of cobalt (II/III) as efficient electron-transfer mediators in dye-sensitized solar cells. **Journal American Chemical Society**, v. 124, n. 37, p. 11215-11222, 2002.

[21] LOUREIRO, H. C. **Células solares sensibilizadas por corante utilizando DNA como material transportador de buracos**. 2010. 50 f. Monografia (Graduação)- Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2010.

[22] FENTON, J. M.; WRIGHT, V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 14, p. 589, 1973.

[23] WRIGHT, V. Ionic conductivity and organization of macromolecular polyether-alkali-metal salt complexes. **British Polymer Journal**, v. 7, n. 5, p. 319-327, 1975.

[24] WRIGHT, V. Aspects of some crystalline complexes of poly(ethylene oxide) with alkali ions. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF POLYMER ELECTROLITES, 1., 1973, St. Andrews. **Proceedings...** Sheffield: Royal Society of Chemistry, 1973. p. 82-85.

[25] WAKIHARA, M.; YAMAMOTO, O. Lithium ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 159, n. 1, p. 97-109, 1998.

- [26] GRAY, F. M. **Solid polymer electrolyte**: fundamentals and technological applications. London: Wiley, 1991. p. 100-105.
- [27] SILVA, V.; CALIMAN, G. Polimeros com condutividade iônica: Desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polimeros: Ciência e tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.
- [28] GRAY, F. M. Polymer electrolytes. **Royal Society of Chemistry**, v. 25, p. 1-5, 1997.
- [29] BERTHIER., C.; MINIER, M. Thermal analysis and NMR study of a poly(ethylene oxide) complex electrolyte. **Journal Physique**, v. 61, n. 2, p. 739-744, 1984.
- [30] OWEN, J. Superionic solids and solid electrolytes-recent trends. **Polymer Science**, v. 2, p. 123, 1989.
- [31] STOLWIJK, N. Mass and charge transport in a crosslinked polyether-bases eletrolyte. **Macromolecules**, v. 38, p. 10750-10756, 2005.
- [32] M. FORSYTH, V. A. P., M.A. RATNHER, D.F. SHRIVER. Molecular dynamics simulations of structure and transport: Highly concentrated salt solutions. **Solid State Ionics**, v. 53-56, p. 1011, 1992.
- [33] FAUTEUX, M.; ROBITAILLE, D. Phase diagram, conductivity and transference number of PEO-NaI electrolytes. **Electrochemical Society**, v. 134, p. 2761, 1987.
- [34] FREITAS, F. S.; DE FREITAS, J. N.; ITO, B. I.; DE PAOLI, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Electrochemical and structural characterization of polymer gel electrolytes based on a PEO copolymer and an imidazolium-based ionic liquid for dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Mater Interfaces**, v. 1, n. 12, p. 2870-2877, 2009.
- [35] MATSUMOTO, M. Grafting of acrylonitrile onto PEO films by a preirradiation method. **Polymer**, v. 37, p. 625, 1996.
- [36] TAKEOTA, T.; OHNO, H.; TSUCHIDA, E. POE incorporation into ionic clusters of ionomer and ion-conduction behaviors. **Polymer for advanced technologies**, v. 2, p. 69-74, 1991.
- [37] WESTON., J. E.; STEELE., B. C. Effects of preparation method on properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 7, n. 1, p. 81-88, 1982.
- [38] LI., J.; KHAN, M. Highly conductive solid polymer electrolytes prepared by blending high molecular weight poly(ethylene oxide), poly(2- or 4-vinylpyridine), and lithium perchlorate. **Macromolecules**, v. 26, n. 1, p. 4544-4550, 1993.

- [39] ANDREI, M. C.; PROSPERI, P. Polymer electrolytes based on poly-phosphazene with 12-crown-4 groups and monovalent salts. **Research Gateway**, v. 37, n. 9, p. 1545-1549, 1992.
- [40] J. BENEDETTI, M. A. D.-P., A. F. NOGUEIRA. Enhancement of photocurrent generation and open circuit voltage in dye-sensitized solar cells using Li trapping species in the gel electrolyte. **Chemical Communication**, v. 1, n. 2, p. 1121, 2008.
- [41] FREITAS, J.; DURRANT, A.; NOGUEIRA, A. The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7166, 2008.
- [42] OLIVER, B.; YOUNG, B. Performance limitations of polymer electrolytes based on ethylene oxide polymers. **Journal of Power Sources**, v. 89, p. 149-155, 1999.
- [43] SCOTT, A.; GREGORY, M. Salt diffusion coefficients in block copolymer electrolytes. **Journal Electrochemical Society**, v. 158, p. 6, 2011.
- [44] YOHANNES, T.; SOLOMON, T. Polymer-electrolyte-based photoelectrochemical solar energy conversion with poly (3-methylthiophene) photoactive electrode. **Synthetic Methods**, v. 82, p. 215, 1996.
- [45] YOHANNES, T.; INGANAS, O. Solid-state photoelectrochemical device using poly(o-methoxyaniline) as sensitizer and an ionic conductive elastomer as electrolyte. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 51, p. 193, 1998.
- [46] NOGUEIRA, A.; ALONSO-VANTE, N. Enhanced photoresponse of poly(3-methylthiophene) supported on TiO₂. **Synthetic Methods**, v. 105, p. 23, 1999.
- [47] NOGUEIRA, A.; DE PAOLI, M. A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 61, p. 135, 2000.
- [48] NOGUEIRA, V. **Otimização do eletrólito polimérico baseado no complexo poli (epicloridiba-co-óxido de etileno) com NaI/I₂ para células solares de TiO₂/corante**. 2005. 150 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.
- [49] NOGUEIRA, A. **Células solares de Gratzel com eletrolito polimérico**. 2001. 250 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2001.
- [50] GAZOTTI, W.; SPINACE, M. Poly[3-(alkyl) thiophene] derivatives as promising materials for assembling an electrochromic device. **Solar Energy Mater Solar Cells**, v. 130, p. 281, 2000.
- [51] MAGISTRIS, A.; MUSTARELLI, P. Transport and thermal properties of (PEO)(n)-LiPF₆ electrolytes for super-ambient applications. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p. 1241-1247, 2000.

- [52] NEYERTZ, S.; BRWON, D. Local structure and mobility of ions in polymer electrolytes: a molecular dynamic simulation study of the amorphous PEOxNaI system. **Chemical Physics**, v. 104, n. 10, p. 3797-3809, 1996.
- [53] GOULART, G.; LEMES, N. Solid state polymeric electrolytes based on poly (epychlorhydrin). **Solid State Ionics**, v. 43, p. 139-146, 1996.
- [54] RATNER, M. A. Aspects on theoretical treatment of polymer solid electrolytes: transport theory and models. **Polymer Electrolytes Reviews**, v. 2, p. 173-236, 1987.
- [55] VICENT, C. A. Progress in solid state chemistry. **Polymer Electrolytes**, v. 17, n. 3, p. 145-261, 1987.
- [56] REGIANI, A. M. **Eletrólitos sólidos poliméricos á base de polissacarídeos: sínteses e caracterização**. 2000. 200 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- [57] FURTADO, C.; SILVA, G. G. Conductivities, thermal properties and Raman studies of poly(tetramethylene glycol) bases polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 10-11, p. 1477-1480, 1998.
- [58] GAZOTTI, W.; SPINACE, M. Polymer electrolytes based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers. **Solid State Ionics**, v. 130, n. 3-4, p. 281-291, 2000.
- [59] MUNRO, B.; CONRAD, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy and Materials Solar Cells**, v. 54, n. 1-4, p. 131-137, 1998.
- [60] CRICK, H.; WATSON, J. The complementary structure of deoxyribonucleic acid. **Proceedings of the Royal Society**, v. 223, n. 7, p. 80-96, 1954.
- [61] FINK, H. W.; SCHÖNENBERGER, C. Electrical conduction through DNA molecules. **Nature**, v. 398, n. 1, p. 407-410, 1999.
- [62] WEISSER, M.; MENGES, B.; MATSUMOTO, J. Adenine-uridine base pairing at the water-solid-interface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 1, p. 87-95, 2000.
- [63] HAGEN, J.; GROTE, G. Enhanced emission efficiency in organic light-emitting diodes using deoxyribonucleic acid complex as an electron blocking layer. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 17, p. 3-5, 2006.
- [64] WANG, L.; YOSHIDA, J.; OGATA, N. Stability improvements of DNA photonic devices. **Chemical Materials**, v. 13, p. 1273-1281, 2001.

[65] SINGH, T.; GROTE, J. Bio-organic optoelectronic devices using DNA. **Advances in Polymer Science**, v. 223, n. 1, p. 189-190, 2010.

[66] PAWLICKA, A.; SENTANIN, F.; FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for eletrochromic devices. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21-22, p. 2329-2334, 2011.

[67] MISOSKA, V.; PRICE, W.; OGATA, N. Synthesis, characterisation and ion transport studies on polypyrrole/deoxyribonucleic acid conducting polymer membranes. **Synthetic Metals**, v. 120, p. 279-286, 2001.

[68] KAWABE, Y.; WANG, L.; OGATA, N. Amplified spontaneous emission from fluorescent-dye-doped DNA–surfactant complex films. **Advanced Mater ABS**, v. 12, p. 1281-1283, 2000.

[69] MUHAMMAD., A.; NING., Y. A simple and efficient method for DNA extraction from grapevine cultivars and vitis species. **Plant Molecular Biology Reporter**, v. 12, n. 1, p. 6-13, 1994.

[70] YUE, G.; ORBAN, W. A simple and affordable method for high-throughput DNA extraction from animal tissues for polymerase chain reaction. **Electrophoresis**, v. 26, n. 16, p. 3081-3083, 2005.

[71] GUSTINCICH, S.; MANFIOLETTI, G. A fast method for high-quality genomic DNA extraction from whole human blood. **Europe Pubmed Central**, v. 11, n. 2, p. 298-300, 1991.

[72] SERGEYV, W.; PYSHKINA, A.; KABANOV, V. DNA Complexed with oppositely charged amphiphile in low-polar organic solvents. **Langmuir American Chemical Society**, v. 15, p. 4434, 1999.

[73] WANG, L.; YOSHIDA, J.; OGATA, N. Self-assembled supramolecular films derived from marine deoxyribonucleic acid (DNA)–cationic surfactant complexes: large-scale preparation and optical and thermal properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 1273, 2001.

[74] RAU, I.; CZAPLICKI, R.; DERWSKA, B.; GROTE, J.; KAJZAR, F. Nonlinear optical properties of functionalized DNA-CTMA complexes. **Nonlinear Optics, Quantum Optics**, v. 42, p. 283-323, 2011.

[75] RATNER, M.; SHIVER, D. Ion transport in solvent-free polymers. **Chemical Review**, v. 88, p. 109, 1988.

[76] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1-2, p. 10-26, 2005.

[77] MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES EUROPE. **The blue car**. 2012. Disponível em: <www.mhie.com/mhie_intro>. Acesso em: 30 nov. 2012.

[78] OLIVEIRA, S.; TORRESI, R. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.

[79] MACEDO, M. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos**. 1994. 274 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo São Carlos, 1994.

[80] AVELLANEDA, C. **Desenvolvimento de janelas eletrocromicas preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 235 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

[81] OLIVEIRA, S. **Estudo espectroeletroquímico da decomposição de bismuto em meio geleificado: construção de dispositivos de transmitância variável**. 2003. 142 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

[82] SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley, 1974. p. 52.

[83] PONEZ, L. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos à base de gelatina comercial para aplicação em células solares**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

[84] HATAKEYAMA, T. Q. **Thermal analysis**. New York: John Wiley, 1994. p. 45.

[85] BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley, 1984. p. 129-131.

[86] KRUPKA, O.; EL-GHAYOURY, A.; RAU, I.; SAHRAOUI, B.; GROTE, J.; KAJZAR, F. NLO properties of functionalized DNA thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 24, p. 8932-8936, 2008.

[87] ALBINSSON, L.; MELLANDER, N. Ion association effects and ionic conductivity in polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 60, n. 1, p. 63-66, 1993.

[88] DILLIP, K.; PRADHAN, R.; CHOUDHARY, K. Studies of dielectric relaxation and ac conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. **International Journal Electrochemical Science**, v. 3, p. 597, 2008.

[89] EDYTA, H.; JACK, P. Properties of DNA complexes with new cationic surfactants. **Chemistry & Chemical Technology**, v. 5, n. 4, p. 397, 2011.

[90] CANEVAROLO, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 55p.

[91] VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1489-1494, 2010.

[92] HALASA, A. F.; WATHEN, G. D.; HSU, W. L.; MATRANA, B. A.; MASSIE, J. M. Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle x-ray-scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43, n. 1, p. 183-190, 1991.

[93] RIETVELD, H. M. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-66, 1969.

[94] WINPLOTR. **WinPLOTR a graphic tool for powder diffraction**. Version 4.1. University of Rennes, 2009. Programa de computador.

[95] AVELLANEDA, C.; MAJID, R.; AROF, K.; BURAI DAH, H. TiO₂/Chitosan-NH₄I/(I₂)-BMII based dye sensitized solar cells with anthocyanin dyes extracted from black rice and red cabbage. **Solar Energy Materials**, v. 91, n. 1, p. 1194-1198, 2007.

[96] WRIGHT, P. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, n., p. 319-327, 1975.

[97] WANG, L.; OGATA, N. Self-assembled supramolecular films derived from marine DNA-cationic surfactant complexes. **Chemical Materials**, v. 13, p. 1273-1281, 2001.