

**JULIANNNO PIZZANO AYOUB**



**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES CORANTES  
NATURAIS EM CÉLULAS SOLARES**

**MESTRADO EM  
BIOENERGIA**

**GUARAPUAVA-PR**

**2020**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA  
ÁREA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES CORANTES NATURAIS EM  
CÉLULAS SOLARES**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Julianno Pizzano Ayoub

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues (orientador)

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek (coorientador)

GUARAPUAVA-PR

2020

# TERMO DE APROVAÇÃO

**JULIANO PIZZANO AYOUB**

## **ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES CORANTES NATUAIS EM CELULAS SOLARES**

Aprovada em \_\_\_\_ de \_\_\_\_ de \_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
(PRESIDENTE/ORIENTADOR)

\_\_\_\_\_  
Profa.Dra.Cynthia Beatriz Furstenberger / Prof. Dr. Edson Cezar Grzebielucka

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Guilherme José Alves Turcatel / Prof. Dra. Sandra Regina Masetto Antunes[PR1]

GUARAPUAVA-PR

2020

**Dedico este trabalho a Deus, meu Pai Celestial**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecimento é a palavra que melhor expressa o meu sentimento por esse trabalho.

Primeiro à Deus, meu maior pilar em momentos difíceis.

Seguido ao mais que meu Orientador, meu querido amigo Paulo, por toda a dedicação, ajuda, conselhos muito valiosos e liberdade que sempre me deu.

Ao meu coorientador professor Everson pela calma e ensinamentos.

A minha família pelo apoio.

Ao Gideã por ser tão prestativo, sempre com paciência me ensinando tanto e me ajudando em incontáveis momentos.

Ao meu grande amigo Marcel por estar sempre junto comigo.

Aos professores os quais passaram pela minha vida ao longo de anos dentro de sala de aula e que contribuíram ao meu conhecimento.

A todos os colegas que de alguma forma me ajudaram e alguns que se tornaram grandes amigos.

Ao programa de Pós Graduação em Bioenergia e a UNICENTRO que permitiram que este trabalho fosse realizado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que diretamente ou indiretamente influenciaram nesse trabalho.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>11</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>12</b>
<b>I - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>II - OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>III METODOLOGIA</b> .....	<b>22</b>
III. I – Montagem das células solares .....	22
III. II - Caracterização das células solares .....	23
<b>IV RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>V CONCLUSÕES</b> .....	<b>34</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>35</b>
<b>VI – CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS DURANTE O MESTRADO</b> .....	<b>40</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rutilo, broquita e anatase.....	16
<b>Figura 2.</b> Esquema de montagem em formato sanduíche das CSSC.....	17
<b>Figura 3.</b> Estrutura do corante N719.....	18
<b>Figura 4.</b> Estrutura química das moléculas da capsantina, da curcumina, da betalaína, e da antocianina.....	19
<b>Figura 5.</b> Produtos Naturais utilizados para extração do Corante.....	21
<b>Figura 6.</b> Sistemas montados em formato sanduíche.....	23
<b>Figura 7.</b> Equipamento utilizado para realizar as medidas eletroquímicas.....	24
<b>Figura 8.</b> Espectros de absorção na região do UV VIS para os corantes analisados.....	25
<b>Figura 9.</b> Curvas de Potencial de circuito aberto em função do tempo para as células analisadas.....	26
<b>Figura 10.</b> Curvas de fotocronoamperometria para as células analisadas.....	27
<b>Figura 11.</b> Eficiência fotocronoamperométrica obtida para o a célula de TiO <sub>2</sub> com corantes extraídos.....	28
<b>Figura 12.</b> Curvas de densidade de corrente em função do potencial para as células analisadas.....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Opções de corantes naturais.....	19
<b>Tabela 2-</b> Parâmetros fotovoltaicos para os sistemas analisados.....	31
<b>Tabela 3-</b> Eficiência das Células produzidas em relação à célula com apenas o TiO <sub>2</sub> ....	32
<b>Tabela 4-</b> Custo dos corantes utilizados.....	33

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Eficiência global de conversão energética da célula solar.....	24
<b>Equação 2.</b> Eficiência fotocronoamperométrica da célula solar.....	32

## LISTA DE SIGLAS

CSSC	Célula solar sensibilizada por corante
E	Potencial
$E_{ca}$	Potencial de circuito aberto
FCA	Fotocronoamperometria
FF	Fator de preenchimento
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
j	Densidade de fotocorrente
t	Tempo
UV-VIS	Ultravioleta visível
$\eta$	Eficiência em aproveitamento de energia
$\eta_{FCA}$	Eficiência fotocronoamperométrica

## RESUMO

AYOUB, Julianno Pizzano. **Análise da eficiência de diferentes corantes naturais em células solares.** 2020. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2020.

A energia solar vem se destacando como uma fonte de energia renovável, sendo uma solução para redução de impactos ambientais causados por combustíveis fósseis, além de apresentar um baixo custo. As células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) apresentam diversas vantagens. Muitos corantes naturais podem ser aplicados nas CSSC, pois apresentam em sua composição metabólitos secundários, os quais são fotossensíveis, e podem ser extraídos de diversas espécies de flores e frutos. Entre eles, flavonóides, carotenóides, curcuminóides e betalaínas são classes distintas de metabólitos que apresentam na composição diversos grupos cromóforos, que absorvem energia oriunda do sol e podem gerar células com parâmetros distintos, devido a estrutura química da molécula. O objetivo desse trabalho é produzir e caracterizar células solares de  $\text{TiO}_2$  sensibilizadas com corantes naturais ricos em antocianinas, betanina, capsantina e curcuminas, verificando assim, qual é mais produtivo para uso em sistemas fotovoltaicos. As técnicas de caracterização empregadas são: Espectroscopia no UV - VIS, medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo (Eca), medidas de fotocronoamperometria (j-t), curvas de densidade de corrente em função do potencial (j-V). Entre os dispositivos produzidos, a célula produzida com o corante extraído da páprica apresentou maior eficiência. Todos os sistemas produzidos com corantes naturais foram economicamente viáveis em relação ao sistema com o corante N719.

**Palavras-Chave:** Energia Solar; Sustentabilidade; Fotovoltaica; Bioenergia.

## ABSTRACT

AYOUB, Julianno Pizzano. **Analysis of the efficiency of different natural dyes in solar cells**. 2019. Dissertation (Master in Bioenergy) – University of the Central West, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2020.

Solar energy has emerged as a source of renewable energy, being a solution to reduce environmental impacts caused by fossil fuels, in addition to presenting a low cost. Dye-sensitized solar cells (DSSC) have several advantages. Many natural dyes can be applied in DSSC, since they have secondary metabolites, which are photosensitive, and can be extracted from various species of flowers and fruits. Among them, flavonoids, carotenoids, curcuminoids and betalains are distinct classes of metabolites that present in the composition several groups chromophores, that absorb energy from the sun and can generate cells with different parameters, due to the chemical structure of the molecule. The objective of this work is to produce and characterize solar cells of  $\text{TiO}_2$ , with natural dyes rich in anthocyanins, betanin, capsanthin and curcumins, thus verifying which is productive for use in photovoltaic systems. The characterization techniques employed are: UV - VIS spectroscopy, open circuit potential as a function of time ( $E_{oc}$ ), photocurrent measurements ( $j-t$ ), current density curves as a function of potential ( $j-V$ ) and impedance spectroscopy electrochemistry (EIS). Among the devices produced, the cell produced with capsanthin was less resistive to current passing and with greater coating under the  $\text{TiO}_2$  surface. All systems used with natural dyes were economically viable compared to the system with N719 dye.

**Key Words:** Solar Energy; Sustainability; Photovoltaic; Bioenergy.



## I - INTRODUÇÃO

O sistema energético atual, baseado em combustíveis fósseis, é responsável por grandes impactos ambientais, como chuvas ácidas, perda de biodiversidade e poluição. A dependência de combustíveis fósseis como energia, é um grande problema, visto que eles são finitos (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Na sociedade está sendo crescente o desafio para desenvolver ações que garantam simultaneamente a manutenção dos ecossistemas ao redor do mundo e a oferta de energia e de insumos à população, necessitando de soluções em um prazo relativamente curto para combater as mudanças climáticas e o acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera, promovendo assim o desenvolvimento sustentável e o aumento da contribuição das fontes renováveis de energia, como energia solar, eólica e biomassa (ARMAROLI; BALZANI, 2007; GRATZEL, 2001; VICHI; MANSOR, 2009; COUNCIL, 2007).

Sabe-se que muitos países, inclusive o Brasil, visam nas energias eólica e solar alternativas para o problema energético, uma vez que a demanda energética mundial precisa quase que totalmente (cerca de 80%) dos combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural). Além do mais, o uso de tais combustíveis está associado a riscos ambientais ainda não completamente avaliados, porém preocupantes (NOGUEIRA, 2001).

O uso do sol tanto como fonte de calor quanto de luz, é uma das alternativas energéticas mais favoráveis para enfrentar os desafios do novo milênio, pois esta energia possui características únicas como a disponibilidade, abundância e custo zero na fonte primária. Além do que, sua conversão é vista como limpa, não poluindo na obtenção de energia e contribuindo para minimizar os problemas do meio ambiente (ALVES FILHO, 2003).

Células solares são dispositivos capazes de converter energia solar, em energia elétrica, oriunda do efeito fotovoltaico (GRATZEL, 2001).

### **Células Solares**

As células solares podem ser produzidas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada qual com suas próprias vantagens e desvantagens. De acordo com a forma em que os átomos do semicondutor estão estruturados, as células podem ser divididas em três grandes categorias de acordo com os materiais utilizados, sendo: Células solares de silício; Células solares de filmes finos e células solares orgânicas (VITORETTI *et*

*al.*, 2017).

As células mais comuns encontradas no mercado são baseadas em pastilhas de silício monocristalino do tipo p, onde átomos de fósforo são difundidos em sua superfície pelo aquecimento das pastilhas em um forno contendo fósforo gasoso, originando uma camada de silício tipo n (HECKTHEUR; KREZRENZINGER; PRIEL, 2002).

A partir dos anos 80, novos materiais para a composição de células solares, bem como dispositivos inovadores tem evoluído para um estágio de produção em escalas maiores. Em laboratório, já foram produzidas células solares de silício monocristalino com rendimento de 24,7% e células solares com até 40% de eficiência já foram obtidas usando multi-junções de GaInP/GaInAs/Ge (KING *et al.*, 2007).

Essas células de alta eficiência são um dispositivo que requer uma tecnologia muito complexa como, por exemplo, processos especiais de texturização da superfície, para reduzir a refletividade da célula, ou a criação de campos elétricos na parte posterior da célula para reduzir a recombinação (um dos responsáveis pela redução de eficiência na célula) (FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004).

O alto custo de produção das células solares de silício, juntamente com o objetivo de aumentar a eficiência de conversão de energia solar das células, fez com que crescesse o interesse na preparação de células solares de filmes finos com outros materiais. Um semiconductor bastante estudado é o Arseneto de Gálio (GaAs), que tem registrado eficiência de conversão em torno de 30%. As aplicações têm sido limitadas, pois o gálio é mais raro que o ouro e o arsênio, que apresentam alta toxicidade. Além disso, as células deste material são caras e apresentam difícil manufatura em larga escala, o que desencadeia a pesquisa de dispositivos de custo reduzido, entre esses as células solares híbridas (MATSUBARA *et al.*, 1998).

As células baseadas em silício cristalino, conhecidas como de 1ª geração, tem alto custo de produção e de instalação; as de 2ª geração possuem baixo custo, porem a eficiência ainda não alcançou níveis satisfatórios, além disso muitas células de 2ª geração são compostas por materiais tóxicos ou raros. As células de 3ª geração compreendem as tecnologias emergentes, são a possibilidade de associar baixo custo com eficiência, como as células orgânicas e as células solares sensibilizadas por corantes (MACHADO; MIRANDA, 2015).

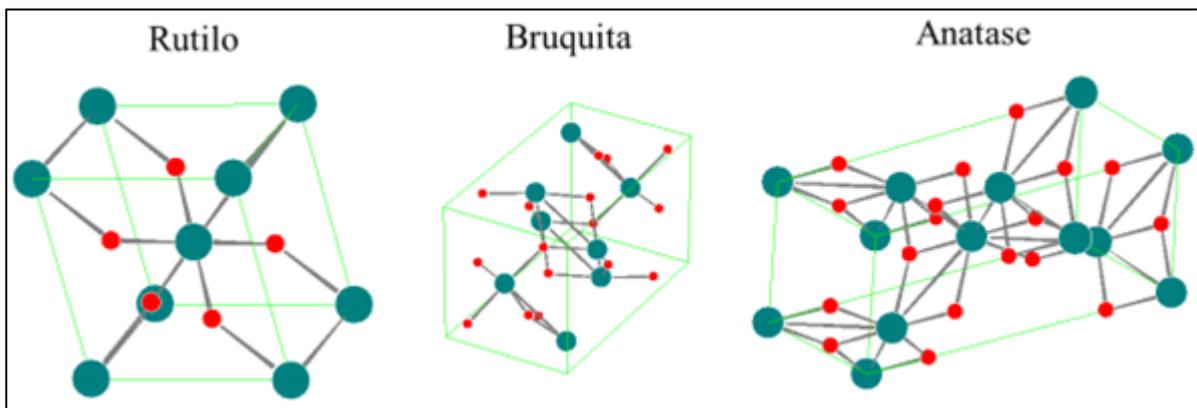
### **Células solares Sensibilizadas por Corante**

Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC) são mais baratas, principalmente

quando sensibilizadas por corantes como uma promissora fonte de energia renovável capaz de substituir as células existentes, devido à sua tecnologia de fabricação de baixo custo em comparação com as células solares de silício. As CSSC são constituídas por um filme nanoporoso de material semicondutor, em geral o  $\text{TiO}_2$ , um contraeletrodo de material catalítico (platina ou carvão ativado), um eletrólito com um par oxirredutor (em geral iodo/triiodeto) e um corante foto-excitável, que pode ser natural ou artificial. (ROBERTSON, 2006; WONGCHAREE *et al.*, 2006).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um óxido semicondutor, que vem sendo muito estudado devido sua abundância, baixa toxicidade, alta fotossensibilidade com irradiação, resistência a corrosão, boa fotoestabilidade e baixo custo. Ele pode ser encontrado na natureza sob a forma de três diferentes polimorfos: rutilo (estrutura tetragonal), bruquita (estrutura ortorrômbica) e anatase (PENA, 2015).

**Figura 1.** Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rutilo, bruquita e anatase



Fonte: MONTOYA (2014)

A estrutura que mais se encaixa para a produção de células solares que utilizam o dióxido de titânio como semicondutor, é a fase anatase, pelo fato dela apresentar uma maior área de superfície por unidade de volume e maior densidade de agrupamento, quando comparada as outras duas fases, aumentando sua aplicação como um bom aceptor de elétrons (MUNIZ *et al.*, 2011).

Estudos mostram que um percentual de rutilo adicionado aos finos filmes de anatase, são interessantes para o rendimento das células solares, principalmente as sensibilizadas por corantes. Essa composição ficou conhecida como P-25 (25% rutilo e 75% anatase) (MUNIZ *et al.*, 2011).

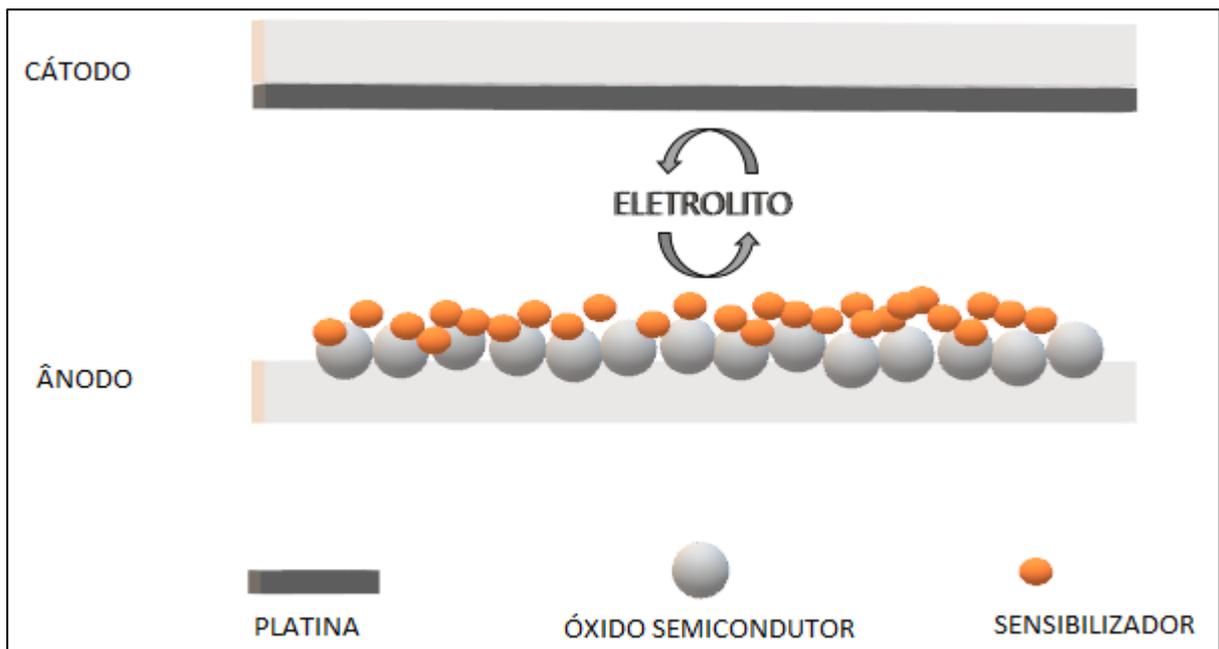
O P-25 tem afinidade superficial por vários substratos orgânicos, maior que a forma

anatase pura, devido a sua microestrutura que promove uma melhor separação de cargas inibindo a recombinação dentro de células solares (SUN *et al.*, 2015).

Dentro deste contexto, as células solares sensibilizadas por corante surgem como uma inovação na área de células fotovoltaicas convencionais, principalmente pela possibilidade de redução de custos de fabricação com a variação do óxido semiconductor e do material fotossensibilizante (HANGFELDT *et al.*, 2010).

O funcionamento de uma CSSC, se assemelha ao processo de conversão de energia, realizado pelas plantas, a fotossíntese, que também envolve a absorção da luz por um corante, a clorofila. Na CSSC sob iluminação, o corante (Dye) absorve a luz e no estado de excitação transfere elétrons para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . O sensibilizador oxidado é então reduzido por um mediador ( $\text{I}_2/\text{I}_3^-$ ), esse mediador oxidado difunde-se em direção ao contra eletrodo, onde volta a reduzir e finaliza o processo (SONAI *et al.*, 2015).

**Figura 2.** Esquema de montagem em formato sanduíche das CSSC



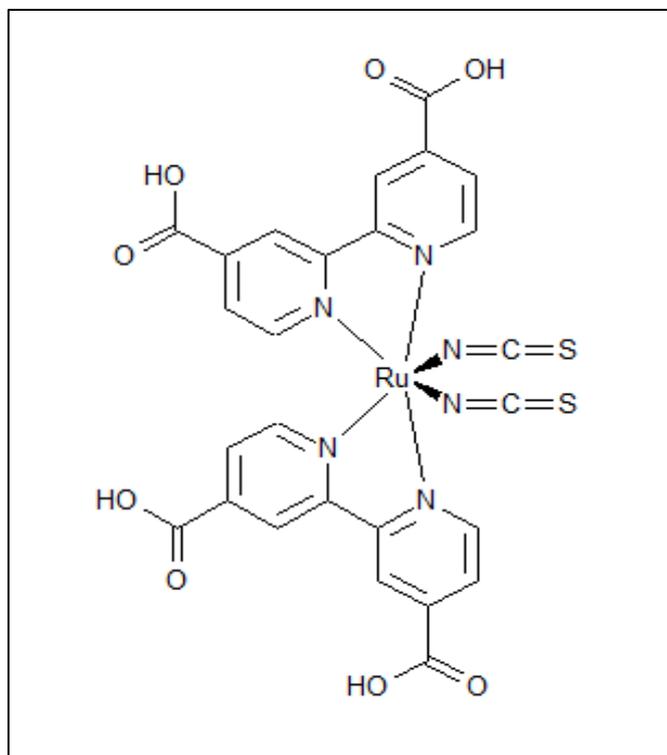
Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

Os corantes desempenham um papel de suma importância para o funcionamento do dispositivo, pois eles são os responsáveis por fornecer os elétrons necessários para que haja a formação de corrente elétrica (O'REGAN; GRATZEL, 1991).

Dispositivos mais eficientes, são produzidos com corantes que apresentam rutênio na composição, como exemplo o (Di- tetrabutilamônio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-

4,4' dicarboxilato) rutênio (II)) comercialmente conhecido como N719 sendo sua estrutura mostrada na Figura 1 (HANGFELDT *et al.*, 2010).

**Figura 3.** Estrutura do corante N719



Fonte: Elaborado pelo autor com base em GERIBABU (2012)

O corante sintético possui uma boa absorção, porém seu custo pode chegar até R\$ 9000,00 por grama, tornando atrativo o estudo de novos corantes (SIGMA ALDRICH, 2018). Uma boa alternativa é o uso de corantes naturais, pois o Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo, ficando atrás apenas da Índia e China (ANDRIGUETO; KOSOSKI, 2004).

Segundo FAO (2015), estima-se que o nível de desperdício de toda produção de vegetais pode atingir 50%, além de possibilitar a redução desse valor com seu uso, seria possível a extração do corante utilizando seus resíduos naturais, pois alguns são ricos em moléculas fotossensíveis como mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1-** Opções de corantes naturais

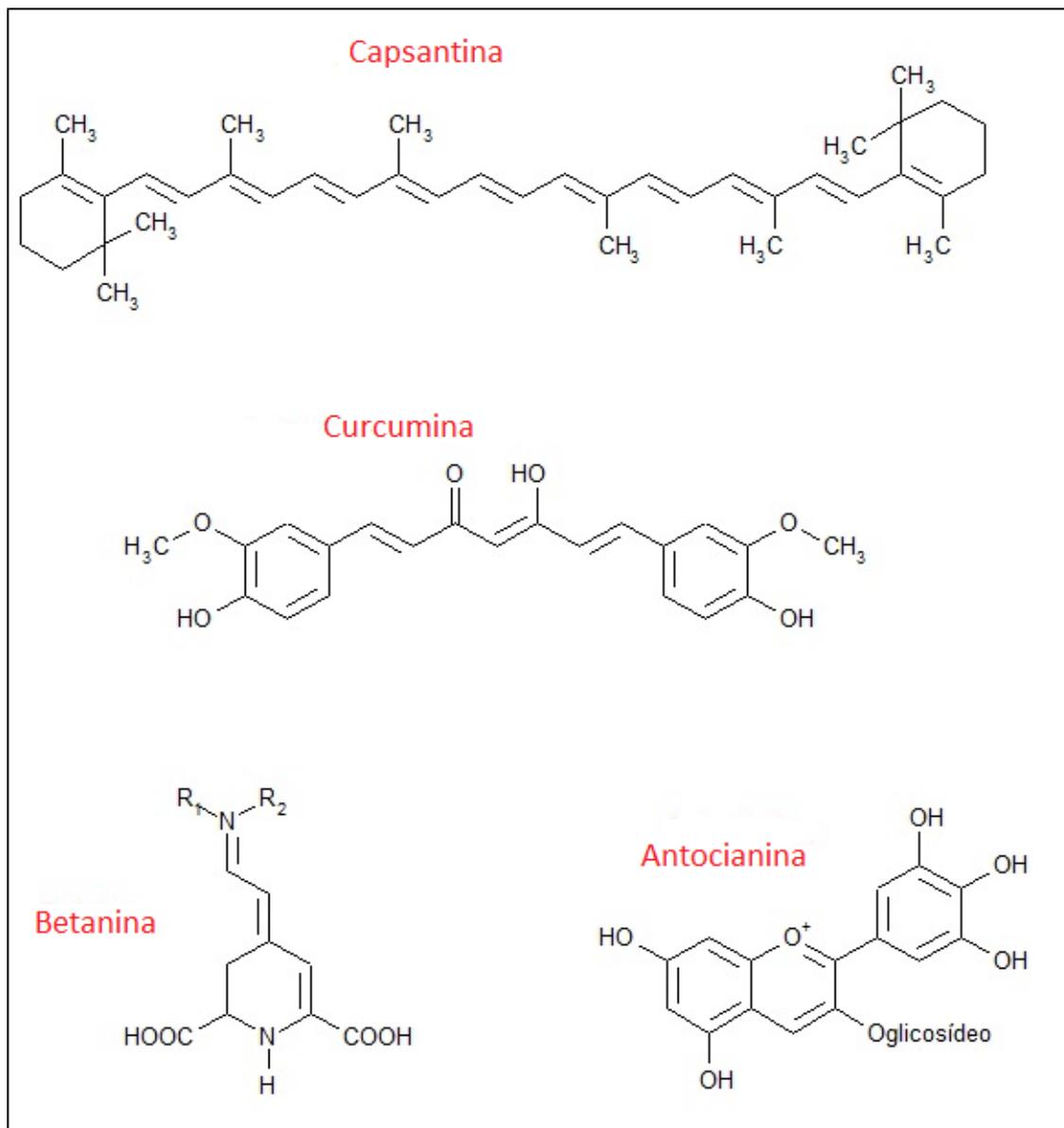
	<b>Fonte</b>	<b>Pigmentos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Cor</b>
	Páprica	Capsantina	Carotenóide	Vermelho/Laranja
	Ameixa preta	Antocianina	Flavonóide	Roxo
	Batata Roxa	Antocianina	Flavonóide	Roxo
	Curcuma	Curcumina	Curcuminóide	Amarelo/Laranja
	Beterraba	Betanina	Betalaína	Vermelho/Roxo
	Tomate	Licomeno	Carotenóide	Vermelho
	Urucum	Bixina	Carotenóide	Vermelho/Laranja
	Vegetais verdes	Clorofila	Porfírina	Verde

Fonte: Elaborado pelo autor com base em FURTADO (2003)

Metabólitos como os flavonóides, carotenóides, betalainas realizam proteção de plantas de raios ultravioletas absorvendo a luz solar. Essas moléculas por apresentarem em suas estruturas grupos cromóforos e auxocromos, e também duplas ligações conjugadas apresentam caráter de fotossensibilidade, o que permite sua utilização nestes dispositivos (WONGCHAREE *et al.*, 2007; RICHHRARIYA; KUMAR, 2009; SHALINI *et al.*, 2018).

Antocianinas e betaninas, geralmente presentes em compostos de coloração escura, pertencem a classe dos flavonoides e betalainas, já a curcumina e a capsantina encontrados em compostos de coloração mais clara, fazem parte da classe dos curcuminóides e carotenóides (KUMARA *et al.*, 2017; SANTIAGO *et al.*, 2015). Suas estruturas químicas estão representadas na figura 4 a seguir.

**Figura 4.** Estrutura química das moléculas da capsantina, da curcumina, da betanina, e da antocianina

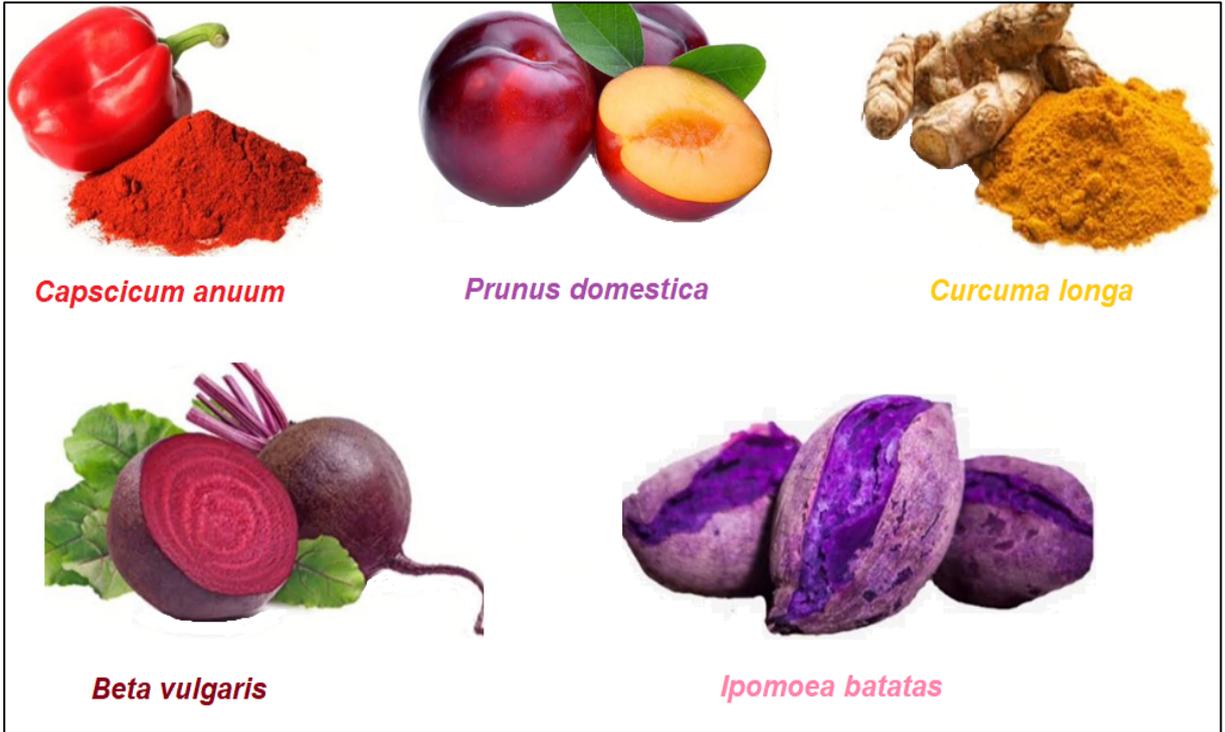


Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

É possível verificar que os metabólitos apresentam estruturas bem distintas, sendo duas ricas em grupos OH e outras com elevado número de ligações conjugadas e grupos CH<sub>3</sub>, que como demonstrando por Kumara *et al.* (2017), pode ser um fator de extrema importância para a boa resposta fotoquímica destas moléculas (KUMARA *et al.*, 2017).

Frente ao exposto, este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar células solares com corantes extraídos de produtos naturais, ricos em capsantina, betalainas, curcuminas e antocianinas, mostrados a seguir na Figura 5, verificando qual das estruturas geram células solares mais eficientes.

**Figura 5.** Produtos Naturais utilizados para extração do Corante



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

## II - OBJETIVOS

Caracterizar eletroquimicamente dispositivos fotovoltaicos baseados em TiO<sub>2</sub> com corantes naturais.

Verificar a capacidade de carregamento/descarregamento dos dispositivos empregando-se a técnica de fotocronoamperometria.

Verificar qual o corante possui uma maior eficiência para as CSSCs produzidas.

Determinar a relação custo/eficiência entre os corantes naturais e o N719.

## III METODOLOGIA

### III. I – Montagem das células solares

A pasta de TiO<sub>2</sub> foi preparada de acordo com a metodologia descrita por Paurussulo (2013), utilizou-se 3g de TiO<sub>2</sub> anatase, 0,1mL de acetil acetona, 0,1mL de triton X, 1mL de Polietileno glicol 200 e 4 mL de água bidestilada, seguidos de 30 minutos de maceração.

O substrato condutor FTO (*fluorine doped tin oxide*), foi imerso em uma solução de acetona (P.A), álcool etílico (P.A) e água destilada em banho ultrassônico por 10 minutos.

Os filmes foram depositados em uma camada sob substrato condutor FTO, via *Doctor Blading*, sendo calcinados a 450 °C por 30 minutos para garantir a completa decomposição da matéria orgânica (VITORETTI *et al.*, 2017).

As soluções dos corantes naturais foram extraídas em 75mL etanol 99,3 %. (BRILHANTE *et al.*, 2013). Foram testados os corantes produzidos a partir de 10 gramas de cada produto natural utilizado (açafraão, da pàprica, da beterraba, da ameixa e da batata doce roxa). O tempo de impregnação utilizado foi de 24 horas, a fim de garantir uma máxima adsorção do corante na superfície do óxido (TRACTZ *et al.*, 2018b).

Como contra eletrodo foi usado a Platina depositada sob FTO utilizando-se uma célula composta de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho, o de vidro FTO, o eletrodo de referência prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra eletrodo uma placa de platina (VIOMAR *et al.*, 2016).

O eletrólito foi preparado com o par redox iodeto/triodeto (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>), consistindo de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de terc butil piridina, 0,6 mol L<sup>-1</sup> de iodeto de tetrabutílamônio, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de iodeto de lítio e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de iodo ressublimado, solubilizado em metoxipropionitrila

(PAURUSSULO, 2013).

A célula foi montada em formato sanduíche com área de  $0,2 \text{ cm}^2$ , sendo o ânodo o FTO recoberto com o filme de dióxido de titânio e o cátodo a placa de FTO depositada com platina.

**Figura 6.** Sistemas montados em formato sanduíche



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

### III. II - Caracterização das células solares

Para verificação de qual faixa de absorção do corante no espectro eletromagnético e qual deles possui maior capacidade de absorção de energia nessa região, as soluções dos corantes foram diluídas em uma proporção de 50% de corante e 50% de etanol 99,3% e analisadas em uma cubeta de quartzo com duas faces polidas, volume de 3,5 ml e largura interna de 10mm, por UV-VIS, em um espectrofotômetro UV-Vis- 320G, Gehaka, a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com faixa de 400 a 700 nm, com velocidade de varredura de  $1 \text{ nm s}^{-1}$ . As medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato Zahner simulador solar, com lâmpada de Xenônio e diâmetro do feixe de 25 mm. Foi utilizada a potência solar de  $60 \text{ mW cm}^{-2}$ , sob temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  em uma área da célula delimitada de  $0,2 \text{ cm}^2$ , com um espectro solar padrão a AM1.5G (O'REGAN; GRATZEL, 1991).

**Figura 7.** Equipamento utilizado para realizar as medidas eletroquímicas.



Fonte: Registro feito pelo autor (2019)

As células foram caracterizadas por técnicas eletroquímicas, como medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo ( $E_{ca}$ ), fotocronoamperometria, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e fotovoltáicos necessários para cálculo da eficiência energética da célula, empregando-se a Equação 1 (VIOMAR *et al.*, 2016; TRACTZ *et al.*, 2018a).

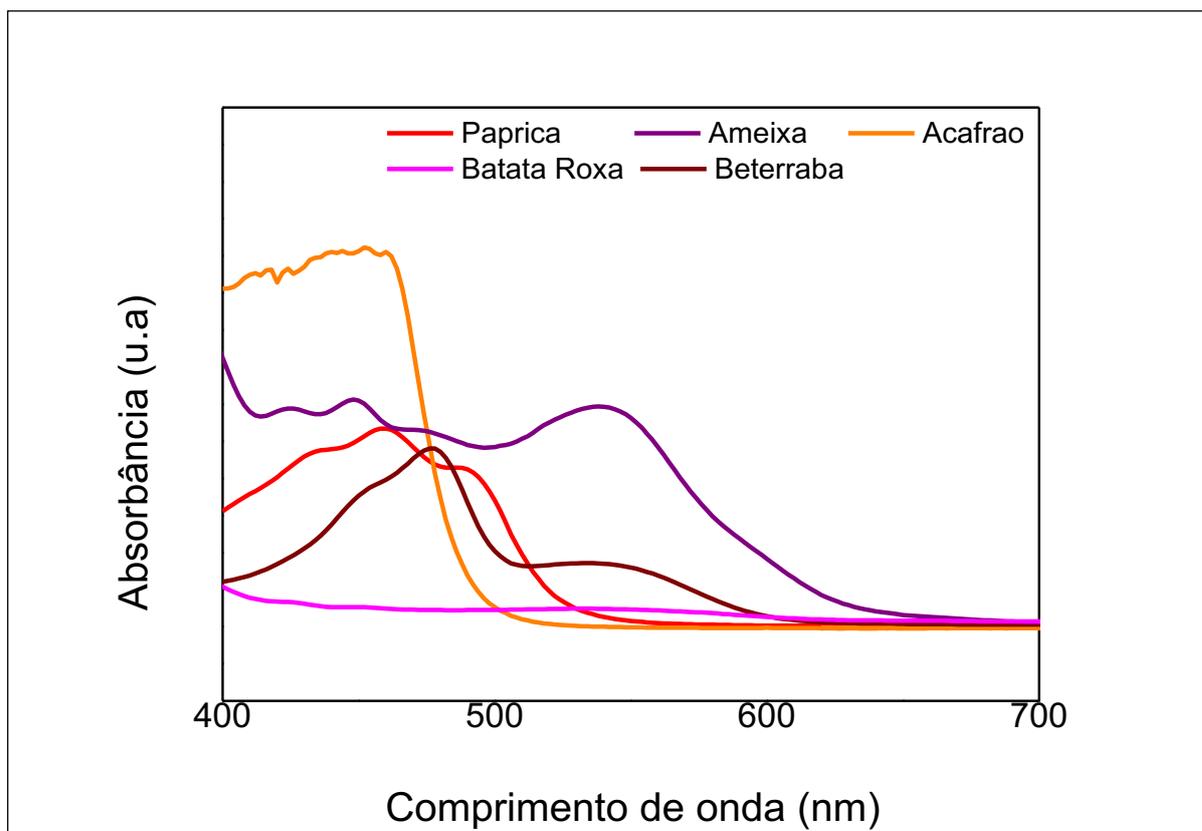
$$\eta = \frac{J_{cc} \cdot E_{ca} \cdot FF \cdot 100\%}{P_{in}} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que  $J_{cc}$  representa a densidade de curto circuito,  $E_{ca}$  o potencial de circuito aberto, FF o fator de preenchimento e  $P_{in}$  a potência incidente; e tensão de circuito aberto, é a tensão medida entre os terminais da célula solar, quando  $I=0$ . Como a potência é o produto da tensão e corrente, nenhuma potência é realmente produzida. (ITO *et al.*, 2007)

## IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

É de grande importância avaliar a região espectral de absorção de luz dos corantes usados.

**Figura 8.** Espectros de absorção na região do UV VIS para os corantes analisados



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Conforme a Figura 8, os corantes extraídos da beterraba e da ameixa apresentaram uma absorção mais ampla no espectro eletromagnético (~600 nm), quando comparados ao corante da paprica e do açafrão (~450 nm). Corantes sintéticos derivados de rutênio apresentam a capacidade de absorção em comprimentos de onda bastante elevados, em até mesmo regiões do infravermelho (~1100 nm), como é o caso do corante N719, porém esse comportamento não é para corantes extraídos de produtos naturais (HANGFELDT *et al.*, 2010).

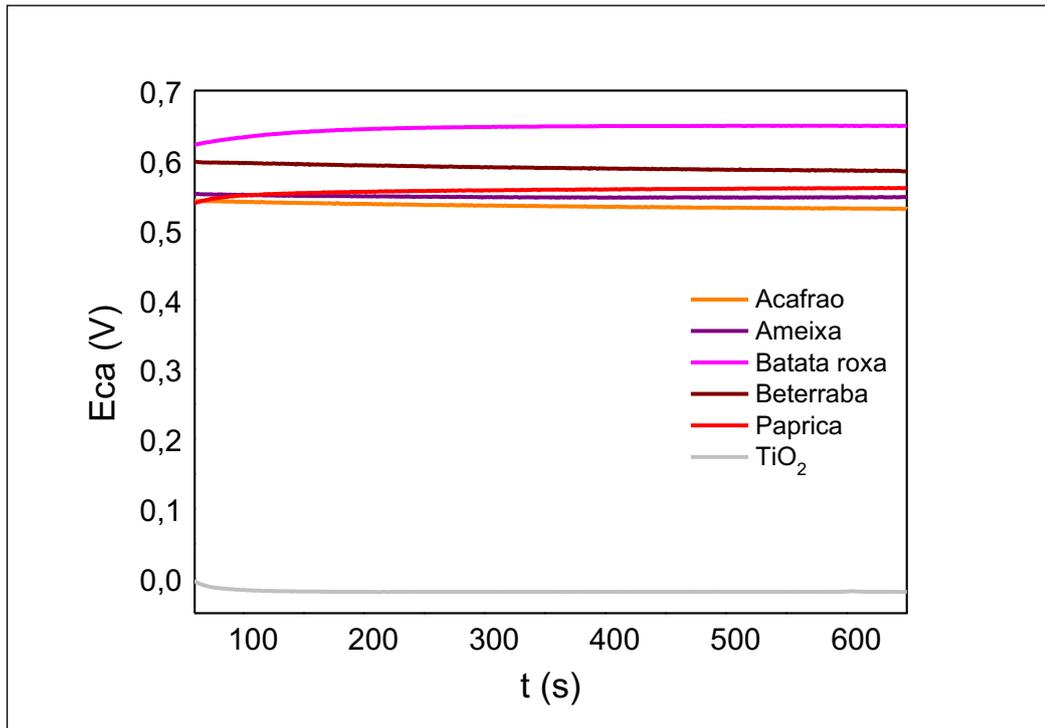
Segundo Lopes *et al.* (2007), antocianinas apresentam um pico de absorção da região de 540 nm, facilmente observável no corante da beterraba, característico da presença do grupo pirano na molécula, como mostra a Figura 4. Para o corante extraído da pprica e do açafrão, a própria colorao mais clara  um indicativo da elevada presença de curcuminóides e carotenóides, sendo confirmada pelo seu espectro, visto que esta última classe de metabólitos absorve em regiões de 430 nm, não atingindo o comprimento de 500 nm (LACZKOWSK; LACZKOWSKI, 2013).

O fato de que corantes derivados de produtos naturais possuem uma pequena absoro no espectro eletromagnético, quando comparada a corantes comerciais, limita a conversão em energia destes dispositivos, porém a sua produo e disponibilizao passa a ser viável devido ao custo reduzido (PATROCÍNIO; ILHA, 2010). Para a verificao da capacidade máxima de potencial gerada pelas células, a técnica seguinte foi utilizada.

A técnica do potencial de circuito aberto em funo do tempo fornece o valor de potencial (E) que a célula  capaz de gerar (TRACTZ, *et al.*, 2018c). Como no potencial de circuito aberto a corrente do dispositivo  nula, assume-se que todo elétron ejetado se recombina com o eletrólito, e devido a essa assimilao  extremamente utilizado na análise dos efeitos de recombinao de cargas no interior do dispositivo, sendo esse fator que limita a conversão em eletricidade, gerando perdas por calor (BOSCHLOO; HANGFELDT, 2005; DUFFY *et al.*, 2000).

Na Figura 9 são apresentadas as curvas representativas do potencial de circuito aberto em funo do tempo, mantendo temperatura e iluminao constante.

**Figura 9.** Curvas de Potencial de circuito aberto em funo do tempo para as células analisadas.



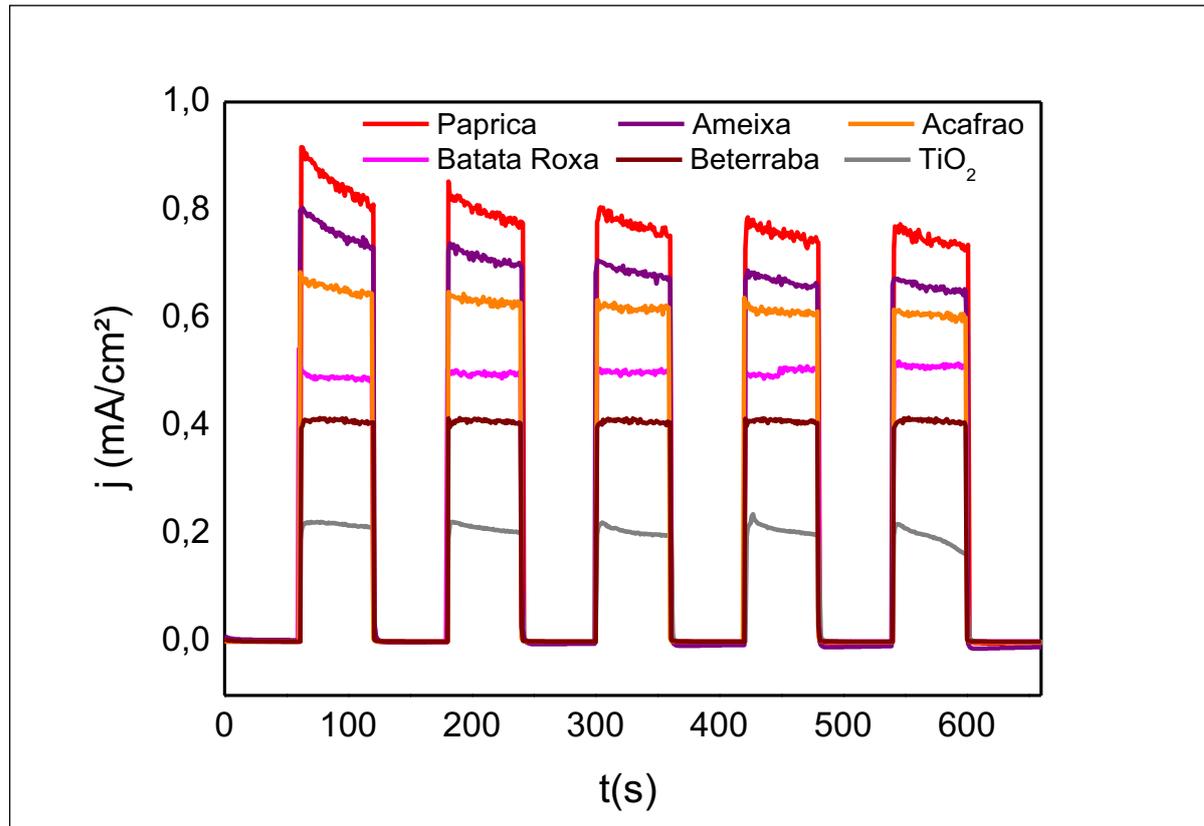
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Nota-se na Figura 9 que ambos os sistemas analisados por medidas de E-t, apresentaram um potencial constante em um tempo próximo à 200 segundos, tempo esse necessário para que a temperatura do dispositivo se estabilize devido a incidência luminosa utilizada. Nota-se também que os sistemas com maiores potenciais foram com corantes extraídos da batata roxa e beterraba, chegando próximo aos valores de potenciais encontrados para células que utiliza o N719 como sensibilizador (VIOMAR *et al.*, 2016).

O corante extraído da batata doce, apresentou um Eca próximo a 0,65 V, sugerindo efeitos de recombinação mais pronunciáveis, porém com maior densidade de corrente, pois como demonstrado por Calogero e Santiago, valores altos de fotocorrente, são obtidos em potenciais mais baixos (CALOGERO; DI MARCO, 2010).

Nas curvas fotocronoamperométricas, os sistemas são inseridos em condições de luz, sendo a mesma interrompida em pequenos intervalos de tempo, com objetivo de verificar a capacidade de carregamento/descarregamento do dispositivo, e também os valores de corrente obtidos (TRACTZ, *et al.*, 2018b). Na Figura 10, encontra-se os resultados para esta técnica.

**Figura 10.** Curvas de fotocronoamperometria para as células analisadas



Fonte: Elaborados pelo autor (2019)

Como mostrado na Figura 10, todos os sistemas formados TiO<sub>2</sub> foram sensibilizados com a presença do corante natural, pois maiores valores de fotocorrente foram obtidos, quando comparados apenas ao sistema TiO<sub>2</sub>/eletrólito (DIAS *et al.*, 2018). A célula com corante da paprica, apresentou o valor mais elevado, próximo a  $j=0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ , seguido, da ameixa, do açafrão, da batata roxa, e por último da beterraba com  $j=0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , confirmando a técnica de potencial de circuito aberto em funcao do tempo, onde menores valores de potenciais tentem a gerar células com correntes maiores.

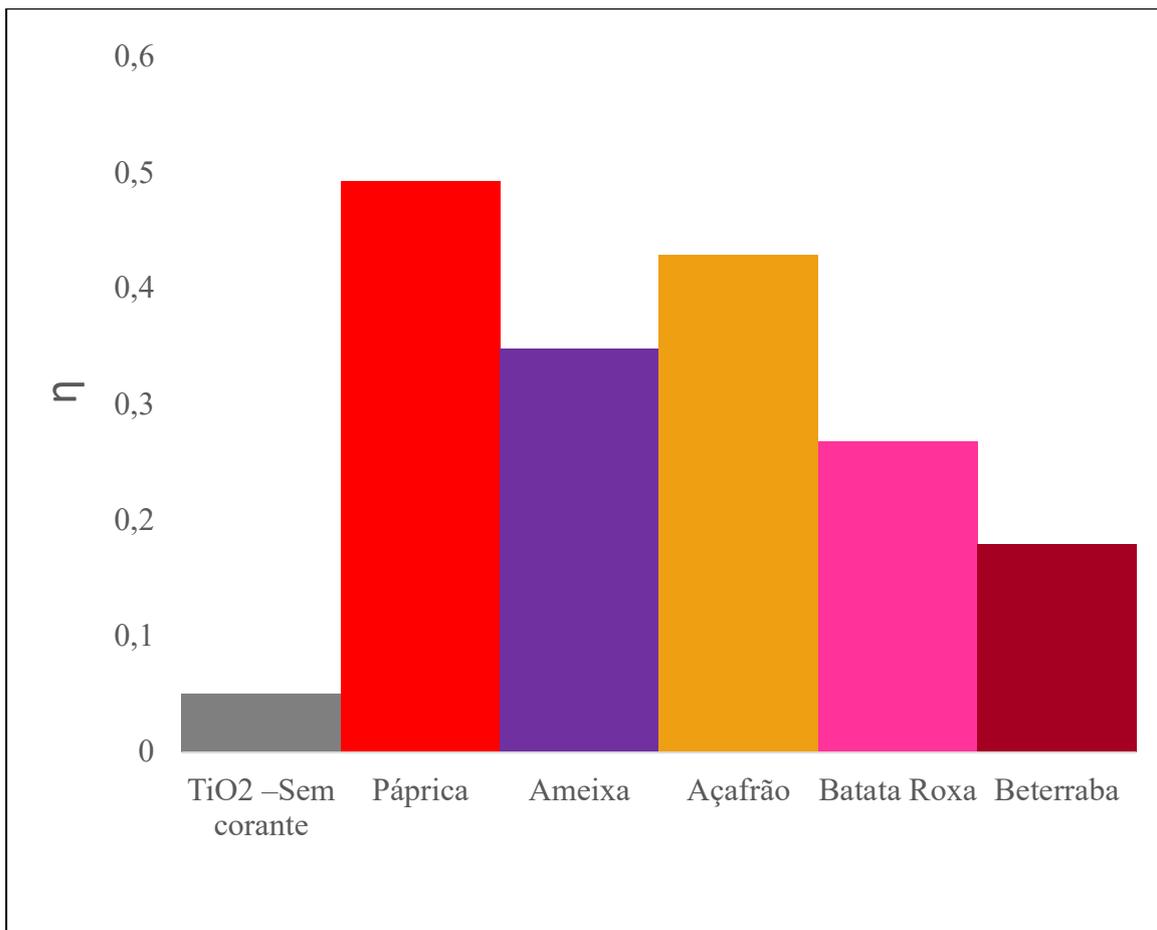
Com relaçao a capacidade de carregamento e descarregamento, verifica-se que todos os sistemas tiveram êxito, pois quando a luz incide no dispositivo a corrente cresce instantaneamente e quando a luz  interrompida, correntes próximas a  $0 \text{ mA cm}^{-2}$  são encontradas (TRACTZ, *et al.*, 2018b; MAIA *et al.*, 2016).

Apesar da capsantina gerar células com melhores valores de corrente, nota-se na curva fotocronoamperométrica que a mesma apresenta uma elevada velocidade de degradaao, visto que próximo a 100 segundos a corrente decai (DIAS *et al.*, 2018; TRACTZ *et al.*, 2018b). Este resultado pode estar relacionado com as duplas ligacoes conjugadas na estrutura do corante, pois o TiO<sub>2</sub> em estrutura anatase  capaz de reagir com essas regiões com alta facilidade, degradando a molécula (DALPONTE, 2018).

Como demonstrado por Tractz *et al.* (2018A), é possível calcular a eficiência fotocronoamperométrica ( $\eta_{fca}$ ) do corante utilizado, comparando com uma célula solar produzida sem corante e empregando-se a Equação 1 que diz respeito a capacidade de recobrimento do corante na superfície do  $TiO_2$ , fornecendo estimativas básicas para uma análise adsortiva. Na fórmula  $j_{TiO_2+corante}$  representa a corrente da célula sensibilizada e  $j_{TiO_2}$  com ausência de sensibilização.

$$\eta = \frac{J_{cc}.E_{ca}.FF.100\%}{P_{in}} \quad (\text{Equação 1})$$

**Figura 11.** Eficiência obtida para o a célula de  $TiO_2$  com corantes extraídos.

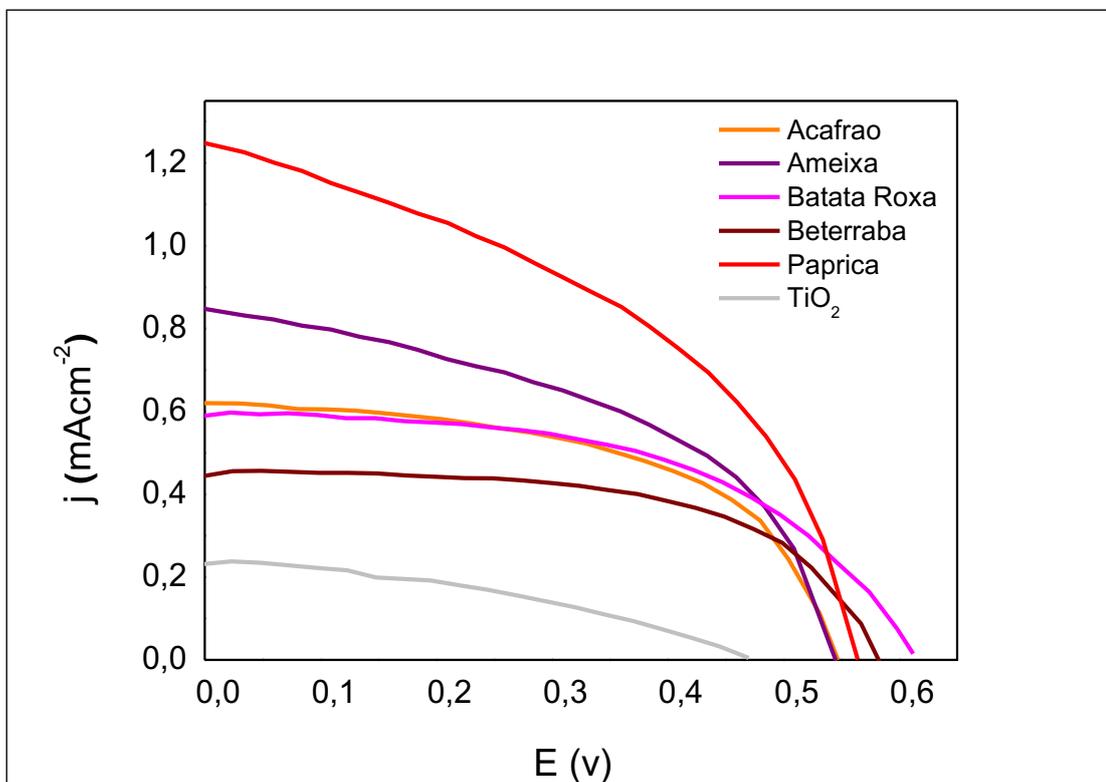


Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 11, observa-se que o corante extraído da páprica ( $\eta = 0,436$ ) apresentou maior eficiência em produção de fotocorrente, indicando que no devido sistema, há uma maior concentração de grupos orgânicos responsáveis por absorverem a luz solar (HANGFELDT *et al.*, 2010; TRACTZ *et al.*, 2018c). A eficiência também está relacionada com a questão do recobrimento do  $\text{TiO}_2$  pelas moléculas do corante, sugere-se que a capsantina presente na páprica e a curcumina, presente no açafrão, se adsorvem com maior facilidade, na superfície do semicondutor, devido a presença das duplas ligações conjugadas, como demonstrado por Santiago *et al.*, e também pela presença de grupos auxocromos  $\text{OCH}_3$  (SANTIAGO *et al.*, 2015). Este fator faz com que este sistema seja mais eficiente na ejeção de elétrons pela luz solar, quando comparada aos sistemas de  $\text{TiO}_2$  adsorvidas com antocianinas.

Na Figura 12, encontram-se as curvas de densidade de corrente em função do potencial que é uma técnica extremamente utilizada por ser rica em informações capazes de fornecerem parâmetros mais significativos para uma análise detalhada do sistema (KUMARA *et al.*, 2013).

**Figura 12.** Curvas de densidade de corrente em função do potencial para as células analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

As curvas j-E, fornecem todos os parâmetros fotovoltaicos para cálculo da eficiência em conversão energética ( $\eta$ ), empregando-se a Equação 1, em que  $j_{cc}$  corresponde a corrente de curto circuito (onde o potencial é nulo),  $E_{ca}$  o potencial de circuito aberto (onde a corrente é nula),  $P_{in}$  a potência incidente e FF o fator de preenchimento (GUIMARAES *et al.*, 2008; BAREA *et al.*, 2010; WONGCHAREE; MEEYOO; CHAVADEJ, 2007). Na Tabela 2, encontram-se os parâmetros fotoeletroquímicos extraídos das curvas.

**Tabela 2-** Parâmetros fotovoltaicos e eficiência para os sistemas analisados

Corante	$J_{cc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$E_{ca}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Páprica	0,985	0,535	0,562	0,493
Ameixa preta	0,813	0,545	0,472	0,348
Açafrão	0,860	0,535	0,560	0,429
Batata roxa	0,582	0,503	0,551	0,268
Beterraba	0,402	0,582	0,460	0,179
TiO <sub>2</sub>	0,201	0,402	0,377	0,050

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Tabela 2, observa-se que ambos os sistemas produzidos apresentaram parâmetros inferiores ao uso de corantes comerciais, cuja eficiência atinge 1,93% (VIOMAR *et al.*, 2016). Este resultado poderia ser inferido, visto que como observado nos espectros UV VIS, os corantes apresentaram a característica de absorver energia apenas na região da luz visível (HANGFELDT *et al.*, 2010).

Com relação ao fator de preenchimento, percebe-se que o maior valor encontrado foi de FF= 0,562 para o sistema com corante extraído da páprica. Esse valor é um resultado bastante promissor, visto que em trabalhos com uso do corante N719 o fator de preenchimento foi inferior (VIOMAR *et al.*, 2016). Este dado implica também na eficiência em conversão energética do dispositivo.

Percebe-se que a célula que apresentou maior eficiência na conversão energética foi a produzida com a molécula da capsantina presente na páprica, fornecendo um sistema com  $\eta=0,493$ , próximas aos valores literários encontrados, sendo que raramente eficiências maiores que 1% são encontradas para estes dispositivos (NARAYAN, 2012; WONGCHAREE *et al.*, 2007; RICHHRARIY; KUMAR, 2009). Este valor está extremamente relacionado com a densidade de fotocorrente gerada pelos sistemas, visto que pequenos valores de  $j_{cc}$  geram células pouco eficientes (HANGFELDT *et al.*, 2010).

Os valores de potencial e corrente aqui obtidos, se aproximaram dos resultados extraídos das técnicas anteriores, sendo que o sistema que apresenta moléculas de capsantina presentes na páprica, apresentou maior densidade de fotocorrente, seguido pelo produzido com curcumina, quando comparados aos produzidos com betalaína e antocianina.

Com os valores de Corrente apontados na Tabela 2, é possível calcular o aumento na eficiência fotocronoamperométrica dos corantes utilizados em cada sistema, comparando-os com o sistema não sensibilizado contendo apenas o TiO<sub>2</sub>, através da Equação 2 (RODRIGUES, *et al.*, 1996; ABODURIN; OLUGBUYIRO; BOYO, 2016), os valores do aumento na eficiência estão dispostos na Tabela 3.

$$\eta_{FCA} = \frac{J_{TiO_2+corante} - J_{TiO_2}}{J_{TiO_2+corante}} \quad (\text{Equação 2})$$

**Tabela 3** – Eficiência das Células produzidas em relação à célula com apenas o TiO<sub>2</sub>

Corante	Jcc	Aumento da eficiência em relação ao TiO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> – Sem corante	0,201	0%
Páprica	0,985	796%
Ameixa	0,813	752%
Açafrão	0,860	766%
Batata Roxa	0,582	654%
Beterraba	0,402	501%

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

De acordo com os valores obtidos na Tabela 3, o maior aumento na eficiência em produção de corrente foram dos corantes da páprica e do açafrão contendo valores de 796% e 766% respectivamente, ainda menores do que o valor de 960% para o corante do N719 encontrados na literatura (VIOMAR *et al.*, 2016)

Estudos recentes demonstram que diferentes soluções extratoras podem ser utilizadas para a fabricação do sensibilizador e consequentemente da célula solar, o que pode gerar parâmetros fotoeletroquímicos diferenciados, porém, outras soluções que pudessem gerar espécies ativas mais concentradas e consequentemente ampliar o espectro de absorção e/ou se adsorver com maior facilidade na superfície do TiO<sub>2</sub> não foram analisados (KUMARA *et al.*, 2017; TRACTZ *et al.*, 2018c).

Utilizando-se do preço por grama de cada produto, foi possível comparar os custos das

matérias primas principais na obtenção do corante para cada sistema.

**Tabela 4** – Custo dos corantes utilizados

<b>Corante</b>	<b>Preço (R\$/g)</b>	<b>Preço (R\$/mL) do corante *desconsiderando o preço do etanol</b>	<b><math>\eta</math>(%)</b>
N719	9000	1,06	1,930
Páprica	0	0	0,493
Ameixa	0	0	0,348
Açafrão	0	0	0,429
Batata Roxa	0	0	0,268
Beterraba	0	0	0,179

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Como mostrado na Tabela 4, o custo dos produtos naturais, para a extração do corante foi zero, pois foram utilizados resíduos descartados de um depósito de frutas na cidade de Guarapuava-PR.

## V CONCLUSÕES

Todos os dispositivos produzidos foram fotossensíveis, como comprovado nas curvas fotocronoamperométricas, com um bom tempo de carregamento/descarregamento, apresentando para a célula com corante da betalaína e da capsantina uma densidade com o menor valor de corrente média de  $0,402 \text{ mA cm}^{-2}$  e o maior valor de  $0,985 \text{ mA cm}^{-2}$  respectivamente.

Os corantes extraídos da pimenta e do açafrão com grupos cromóforos como OH e OCH<sub>3</sub> geram células com correntes mais altas e com maior recobrimento na superfície do TiO<sub>2</sub>.

Entre os sistemas produzidos, o que apresenta maior parâmetro fotoeletroquímico é o produzido com molécula da capsantina oriunda da pimenta.

O custo com os corantes naturais foi nulo, uma vez que houve o aproveitamento de resíduos, e o valor do etanol foi desconsiderado.

Com relação aos trabalhos futuros, propõem-se estudar efeitos sinérgicos ou antagônicos entre corantes em novos dispositivos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES FILHO, J. *Matriz energética brasileira*. Janeiro: Mauad. 188 p. 79. 2003.
- ANDRIGUETO, J.R.; KOSOSKI, A. R. *Desenvolvimento e Conquistas da Produção Integrada de Frutas no Brasil*. Instituto Nacional de Metrologia. Brasília. P.10, 2004.
- ARMAROLI, N.; BALZANI, V.; *The future of energy supply: Challenges and opportunities*. Angew. Chem., Int. Ed. 46, 2007.
- ABODURIN, T. J.; BOYO, A. A. O.; OLUGBUYIRO, J. A. Photo degradation in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering Process*, 2016.
- BAREA, E. M.; ZAFER, C., GULTEKIN, B.; AYDIN, B.; KOYUNEU, S.; ECLI, S.; SANTIAGO, F. F.; BISQUERT, J. Quantification of the effects of recombination reaction and injection in the performance of dye-sensitized solar cells based on N-substituted carbazole dyes. *Journal of physical chemistry*, v. 114, n.01, p.19840-19848, 2010.
- BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Activation energy of electron transport in dye sensitized solar cells. *Journal of physical chemistry Chemistry*, v. 109, n.1, p. 12093-12098, 2005.
- BRILHANTE, S. E. T; NETO, O.; ALCANTARA, L. A; BERTINI, L. M. *Determinação do teor de antocianinas e sua influência na variação da coloração dos extratos de flores do oeste potiguar*. IX congresso de iniciação científica do IFRN. Tecnologia e inovação para o semi árido. 2013.
- CALOGERO, G; DI MARCO, G. Red sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye – sensitized solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, v. 92, n.11, p. 1341 - 1346, 2010.
- COUNCIL, W. E.; *Survey of energy resources*. Disponível em: [http://www.worldenergy.org/documents/ser2007\\_final\\_online\\_version\\_1.pdf](http://www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf) Acesso em: 20 Jan. de 2018.
- DALPONTE, I R. D. *Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginata*. 97f. Dissertação. (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- DIAS, B.V.; TRACTZ, G. T.; VIOMAR, A.; MAIA, G. A. R.; DA CUNHA, M.; RODRIGUES, P. R. P. Photoelectrochemical behavior of the cell FTO/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/N719 obtained from the pechini and precipitation of cerium oxide methods. *Journal of electronic materials*, v. 47, n. 9, p. 5556-5563, 2018.
- DUFFY, N. W.; PETER, L. M.; RAJAPAKSE, R. M. G.; WIJAYANTHA, K. G. U., Investigation of the kinetics of the back reaction of electrons with tri-iodide in dye sensitized nanocrystalline photovoltaic cells. *Journal of the physical chemistry B*, v. 104, n. 01, p. 8916-8919, 2000.
- FRANK, A; KOPIDAKIS, N; LAGEMAAT, J. V. Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 248, p. 1165-1179, 2004.

- GERIBABU, L., KANAPARTHI R. K., VELKANNAN, V. Molecular engineering of sensitizers for dye-sensitized solar cell applications. *The Chemical Record*, 12(3), 306–328, 2012.
- GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. *Revista USP*, v. 72, p. 6-15, 2007.
- GRATZEL, M. Photoelectrochemical Cells. *Letters to Nature*, v. 414, n. 15, p. 338-344, 2001.
- GUIMARAES, R. R; PARUSSULO, A. L. A; MATIAS, T. A; TOMA, H. E; ARAKI, K., Electrostatic blocking barrier as an effective strategy to inhibit electron recombination in DSSCs, *Eletrochimica Acta*, v. 255, p. 92-98, 2008.
- HANGFELDT, A. BOSCHLOO, G. Sun, L; KLOO, L; PETTERSSON, H. Dye sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.
- HECKTHEUR, L.; KREZRENZINGER, A.; PRIEB, C. W. M. Methodology for photovoltaic modules characterization and shading effects analysis. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences*. v. 24, n. 1, 2002.
- KUMAR, S.; SINGH, P. K; CHILANA, G. S. Study of Silicon Solar Cell at Different Intensities of Illumination and Wavelengths Using Impedance Spectroscopy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 93, p. 1881-1884, 2009.
- KUMARA, N.T.R.N.; EKANAYAKE, P.; LIM, A.; ISKANDAR, M.; MING, L. C. Study of the enhancement of cell performance of dye sensitized solar cells sensitized with Naphelium Iappaceum. *Journal of solar energy engineering*, v.135, n.01, p. 1-5, 2013.
- KUMARA, N. T. R. N; LIM, A; LIM, C. M; PETRA, M. I; EKANAYAKE, P. Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: *A review Renewable and sustainable energy reviews*, v. 78, p. 301 - 317, 2017.
- KING, R. R.; LAW, D. C.; EDMONDSON, K. M.; FETXER, C. M.; KINSEY, G. S.; YOON, H.; SHERIF, R. A.; KARAM, N. H. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 1-3. 2007.
- LACZKOWSKI, M. S.; LACZKOWSKI, I. M. Microencapsulação de curcumina com maltodextrina, avaliação da estabilidade e aplicação em alimentos. *VIII Encontro de Produção científica e tecnológica*, 2013.
- LOPES, T. J.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Antocianinas, uma breve revisão das características estruturais e estabilidade. *Revista brasileira de Agrociência*, v. 13, n.3, p. 291-297, 2007.
- MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v.7, n.1, p.126-143, 2015.

MAIA, G. A. R; LARSSON, L. F. G; VIOMAR, A; MAIA, E. C. R; SANTANA, H; RODRIGUES, P. R. P. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. *Revista Cerâmica*, v. 62, n. 361, p. 91-97, 2016.

FAO, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction, 2015.

FURTADO, M. Corantes: indústria de alimentos adere aos corantes naturais. *Revista Química e Derivados*, v. 421, n. 1, 2003.

MATSUBARA, H.; TANABE, T.; MOTO, A.; MINE, Y.; TAKAGISHI, S. Over 27% efficiency GaAs/InGaAs mechanically stacked solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 50, p.177-184, 1998.

MONTOYA, A. C. A.; Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, 2014.

MUNIZ, E. C.; GÓES, M. S.; SILVA, J. J.; VARELA, J. A.; JOANNI, E.; PARRA, R.; BUENO, P. R. Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. *Ceramics International*, v.37, p. 1017-1024, 2011.

NARAYAN, M. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 16 , n. 1, p. 208-215, 2012.

NOGUEIRA, A. F. *Células solares de "Grätzel" com eletrólito polimérico*. 185 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001 .

O'REGAN, B; GRATZEL, M; A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, v. 353, n. 24, 1991

PARUSSULO, A. L. A. *Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células solares de TiO<sub>2</sub>*. 166 f. Tese. (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

PATROCÍNIO, A. O.; IHA, M. N. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas com extratos naturais. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 574-578, 2010.

PENA, A. L. *Dioxido de titânio para aplicação em células solares*. 134 f. Monografia. (Graduação em Química). Universidade Federal de São Joao del-Rei, São João Del-Rei, 2015.

RICHHRARIYA, G.; KUMAR, A. Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye. *Optical Materials*, v.79, n.01, p.296-301, 2018.

ROBERTSON, N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angewante Chemie International Edition*, v. 45, n. 15, p. 2338-2345, 2006.

RODRIGUES, P. R. P.; AOKI, I. V.; ANDRADE, A. H. P.; OLIVEIRA, E.; AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on electrochemical and corrosion behavior of type 304 stainless steel in 2M sulfuric acid solution. *British corrosion*, v.31, n.4, 1996.

SANTIAGO, S. V.; SILVA, G. P. M.; RICARDO, D. D.; LIMA, M. E. F. Curcumina. O pó dourado do açafraão da terra: instrospecções sobre química e atividades biológica. *Química Nova*, v.38, n. 4, p. 538-552, 2015.

SIGMA ALDRICH. Corante Black Dye. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=black+dye&interface=All&N=0&mode=atch+partialmax&lang=pt&region=BR&focus=product>. Acesso dia 15 de agosto de 2019.

SONAI, G. M. A. M.; JULIA, H. B.; NUNES, J. D.; NOGUEIRA, A. F. Celulas solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. *Química Nova*, v. 38, n. 10, 2015.

ITO, S.; CHEN, P.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M. K., LISKA, P.; PÉCHY, P.; GRÄTZEL, M. Fabrication of screen-printing pastes from TiO<sub>2</sub> powders for dye-sensitised solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 15, n. 7. p. 603-612, 2007.

SHALINI, S.; BALASUNDARAPRABHU, R.; KUMAR, T.S.; SIVAKUMARAN, T.S.; KANNAN, M.D. Synergistic effect of sodium and yeast in improving the efficiency of DSSC sensitized with extract from peals of Kigelia Africana. *Optical Materials*, v. 79, n. 1, p. 210-219, 2018.

SUN, X.; ZHOU, X.; XU, Y.; SUN, P.; HUANG, N.; SUN, Y. Mixed P25 nanoparticles and large rutile particles as a top scattering layer to enhance performance of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> based dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, v. 337, p. 188–194, 2015.

TRACTZ, G. T.; MAIA, G. A. R.; DIAS, B. V.; BANCZECK, E. P.; MOLINARES, M. A.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R.P. Influence of deposition methodology and heating treatment on dye sensitized solar cells with natural extract. *Orbital: The electronic Journal of Chemistry*, v. 10, n. 3, p. 204-210, 2018a.

TRACTZ, G. T.; MAIA, G. A. R.; DIAS, B. V.; BANCZECK, E.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo de células solares híbridas de TiO<sub>2</sub> com corantes naturais. *Revista virtual de química*, v. 10, n.4, p. 1074-1086, 2018b.

TRACTZ, G. T.; MAIA, G. A. R.; DIAS, B. V.; IGNACHWSKI, F.; RODRIGUES, P. R. P. Avaliação da adsorção e estudo eletroquímico de células solares produzidas com TiO<sub>2</sub> e corante extraído do hibiscus. *Química Nova*, v. 41, n. 5, 2018c.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Sintéticas alternativas para prevenção a poluição. *Química Nova*, v. 32, n. 757, 2009.

VIOMAR, A; MAIA, G. A. R; SCREMIN, F. R; KHALIL, N. M; CUNHA, M. T; Antunes, A. C; Rodrigues, P. R. P. Influência do método de obtenção de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO<sub>2</sub>/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 3, p. 889-900, 2016.

VITORETTI, A. B. F; VAZ, R; PENA, A. L; FERRARI, J. L; SHIAVON, M. A. Aplicação de dióxido de titânio em células solares. *Revista virtual de química*, v. 9, n. 4, p. 1-30 2017.

WONGCHAREE, K.; MEEYOO, V; CHAVADEJ, S. Dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from rosella and blue pea flowers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 9, p. 566-571, 2007.

## VI – CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS DURANTE O MESTRADO

### ARTIGO 1- CAPÍTULO DE LIVRO

## CAPÍTULO 8

### PRODUÇÃO DE CÉLULA SOLAR COM CORANTE DA *Beta vulgaris*

**Juliano Pizzano Ayoub**

UNICENTRO, Programa de Pós Graduação em Bioenergia  
Guarapuava - PR

**Gideã Taques Tractz**

UNICENTRO, Programa de Pós Graduação em Química  
Guarapuava - PR

**Marcel Ricardo Nogueira de Oliveira**

UNICENTRO  
Irati - PR

**Cynthia Beatriz Furstenberger**

UNICENTRO, Programa de Pós Graduação em Bioenergia  
Guarapuava - PR

**Everson do Prado Banczek**

UNICENTRO, Programa de Pós Graduação em Bioenergia  
Guarapuava - PR

**Paulo Rogerio Pinto Rodrigues**

UNICENTRO, Programa de Pós Graduação em Bioenergia  
Guarapuava - PR

produzidas por diversos tipos de semicondutores, e os corantes podem ser sintéticos ou naturais. A substituição dos corantes sintéticos por naturais contendo antocianinas ou betacianinas que se adsorverem à superfície do semicondutor podem ser viáveis devido ao baixo custo de produção. Este trabalho tem o objetivo desenvolver uma célula solar sensibilizada por corantes naturais obtidos de extratos de beterraba e utiliza-lo para produzir e caracterizar eletroquimicamente dispositivos fotovoltaicos baseados em  $TiO_2$  com interface FTO/ $TiO_2$ /Corante Natural/Eletrólito/Platina. As técnicas utilizadas foram espectroscopia na região UV-VIS, medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo, fotocronoamperometria e curvas de densidade de corrente em função do potencial. Dentre os sistemas produzidos, todos foram fotossensíveis, com um ótimo tempo de carregamento e descarregamento, sendo que o produzido com o corante extraído da beterraba crua apresentou uma eficiência de  $\eta = 0,16\%$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Energia, energias renováveis, célula fotovoltaica

**RESUMO:** A energia solar vem se destacando como uma fonte de energia renovável, sendo uma solução para redução de impactos ambientais causados por combustíveis fósseis, além de apresentar um baixo custo. As células solares sensibilizadas por corante podem ser

**SOLAR CELL PRODUCTION WITH DYE *Beta vulgaris***

**ABSTRACT:** A Solar energy comes to stand out as a source of renewable energy, being a



## EM BUSCA DA SUSTENTABILIDADE: CÉLULA SOLAR PRODUZIDA COM CORANTE EXTRAÍDO DA *MORUS NIGRA*

### IN PURSUIT OF SUSTAINABILITY: SOLAR CELL PRODUCED WITH DYE EXTRACTED FROM *MORUS NIGRA*

JULIANO PIZZANO AYOUB<sup>1</sup>; GIDEÁ TAQUES TRACTZ<sup>1</sup>; EVERSON P. BANCZEK<sup>1</sup>; PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>

1 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE.

*juliannopj@hotmail.com; gida.tractz@hotmail.com; edopradobanczek@yahoo.com.br; prprodrigues@gmail.com*

**RESUMO** - Energia solar é uma alternativa para reduzir a emissão de gases poluentes. Corantes naturais, podem ser aplicados em células solares sensibilizadas por corantes (CSCC) para a redução de custos. Este trabalho tem como objetivo caracterizar uma célula solar de TiO<sub>2</sub> sensibilizada com o corante extraído da amora, rica em antocianinas. As técnicas de caracterização empregadas são: Espectroscopia no UV-VIS, medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo ( $E_{oc}$ ), medidas de fotocorrente ( $j$ - $t$ ) e curvas de densidade de corrente em função do potencial ( $j$ - $E$ ).

**Palavras-chave:** Energia renovável. Corante natural. CSCC.

**ABSTRACT** - Solar energy is an alternative to reduce the emission of polluting gases. Natural dyes can be applied to dye-sensitized solar cells (DSSC) to reduce costs. This work aims to characterize a solar cell of TiO<sub>2</sub> sensitized with the dye extracted from the blackberry, rich in anthocyanins. The characterization techniques used are: UV-VIS spectroscopy, open-circuit potential as a function of time ( $V_{oc}$ ), photocurrent ( $j$ - $t$ ) and measurements and current density curves as a function of potential ( $j$ - $V$ ).

**Keywords:** Renewable energy. Natural dye. DSSC.

#### I. INTRODUÇÃO

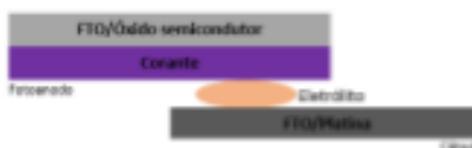
Em busca da sustentabilidade, novas metodologias energéticas surgem, frente como forma alternativa, para a redução da emissão de gases poluentes e também para suprir a demanda mundial. Dentre essas, pode-se citar a energia solar [1].

A célula fotovoltaica, é a responsável por captar a energia solar e transformar esta em corrente elétrica e, dentre as várias classes de sistemas sendo desenvolvidos e produzidos, as células de terceira geração são aquelas definidas teoricamente como as capazes de ultrapassarem o limite de Shockley Queisser [2].

Sua produção baseia-se no uso de um óxido semicondutor nanocristalino em tamanho nanométrico, sensibilizada por um corante, sendo este último impregnado na superfície do óxido. Quando a luz solar incide no dispositivo, elétrons do corante são ejetados para a banda de

condução do semicondutor, gerando assim um fluxo de elétrons e consequentemente uma corrente elétrica [3].

Figura 1. Esquema de montagem da célula solar em formato sanduíche.



Fonte: O autor (2018)

Os corantes mais utilizados hoje, são os derivados de rutênio, que como demonstrado por Hangfeldt e colaboradores (2010), são capazes de absorverem em um amplo espectro eletromagnético [4]. Apesar de apresentarem características bastante promissoras, seu custo é bastante elevado, o que acarreta na pesquisa por novos fotossensibilizadores, dentre esses, os produtos naturais.

Este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar uma célula solar de TiO<sub>2</sub> com corante extraído da amora.

#### II. METODOLOGIA

Óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em morfologia anátase foi utilizado como óxido semicondutor, e como fotossensibilizante, o corante extraído da amora (*Morus Nigra*) em solução etanoica acidificada com ácido cítrico (3% m/m) durante 24 horas à 5 °C. O anodo de TiO<sub>2</sub> foi produzida com FTO (óxido de estanho dopado com flúor) através da metodologia descrita por Tractz e colaboradores (2018), e a impregnação do corante foi realizada pela submersão do FTO na devida solução por 24 horas [5]. Platina eletrodepositada foi utilizada como cátodo e o par redox de triodeto como intermediador de cargas [5]. A célula foi montada em formato sanduíche do fotocátodo e do cátodo como representado na Figura 1, com área ativa de 0,2 cm<sup>2</sup> e com intermediador de cargas contendo par redox I<sup>3</sup>/I<sub>2</sub>.



## ANÁLISE DA ACIDEZ DA SOLUÇÃO EXTRATORA PARA PRODUÇÃO DE CORANTES EMPREGADOS EM CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO

### ANALYZE OF DYE ACIDIFIED SOLUTION USED IN THIRD GENERATION OF SOLAR CELLS PRODUCTION

JULIANNINO PIZZANO AYOUB<sup>1</sup>; GIDEÃO TAQUES TRACTZ<sup>1</sup>; DOUGLAS KAIS SILVA<sup>1</sup>; PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>

1 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE.

*juliannoga@hotmail.com; gide.tractz@hotmail.com; douglaszk@gmail.com; prprodriguas@gmail.com*

**RESUMO** – Células solares sensibilizadas por corante, são uma alternativa para a redução de gases poluentes e a diminuição dos custos de conversão energética. Este trabalho tem como objetivo caracterizar uma célula solar de TiO<sub>2</sub> sensibilizada com o corante extraído da batata doce rosa, sob solução etanoica acidificada a diferentes valores de pH. As técnicas de caracterização empregadas são: Espectroscopia no UV-VIS, medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo ( $E_{oc}$ ), medidas de fotocorrente versus potencial ( $j$ - $V$ ), curvas de densidade de corrente em função do potencial ( $j$ - $V$ ), e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

**Palavras-chave:** Sustentabilidade, Células de Gratzel, Antocianinas.

**ABSTRACT** – Dye sensitized solar cells (DSSC) are an alternative method to reduce pollutant gas and the production costs of energy conversion. This work aims to characterize a solar cell of TiO<sub>2</sub> sensitized with the dye extracted from the purple sweet potato, extracted in different pH values. The characterization techniques used are: UV-VIS spectroscopy, open-circuit potential as a function of time ( $E_{oc}$ ), photocurrent versus potential ( $j$ - $V$ ) measurements, current density curves as a function of potential ( $j$ - $V$ ) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

**Keywords:** Sustainability, Gratzel Cell, Anthocyanins.

depositado um material fotossensibilizador. Quando a luz solar incide no dispositivo, elétrons do corante são ejetados para a banda de condução do óxido, e as espécies oxidadas/reduzidas, são regeneradas pelo uso de um intermediador de cargas (eletrólito), propiciando assim um fluxo de elétrons, ou seja, uma corrente elétrica [4].

Devido ao custo elevado dos corantes utilizados, novas pesquisas surgem, com o intuito de viabilizar a produção destes dispositivos em larga escala. Os corantes extraídos de produtos naturais, podem ser aplicados nestes dispositivos, e os mais utilizados são os ricos em antocianinas, moléculas capazes de absorver na região do visível, como a berinjela, beterraba, uva, entre outros [5].

As antocianinas, são facilmente extraídas em solução etanoica, e segundo Lopes (2007) a acidificação da solução facilita a extração de espécies ativas, porém o pH da solução, pode vir a interferir na degradação da interface TiO<sub>2</sub>/corante [6].

Este trabalho tem como objetivo, produzir e caracterizar eletroquimicamente, uma célula solar de terceira geração, composta de TiO<sub>2</sub> e corante natural extraído da beterraba rosa, sob solução etanoica acidificada com ácido cítrico e ácido clorídrico, verificando assim, qual metodologia de extração gera células mais eficientes.

#### I. INTRODUÇÃO

Os dispositivos fotovoltaicos desempenham a função de captar a luz solar e gerar corrente elétrica, através do efeito fotoelétrico [1] [2]. Dentre as classes de dispositivos solares produzidas hoje no mercado, encontram-se as células solares de terceira geração, pertencentes a esta classe as chamadas células solares híbridas, as células de perovskitas, as células solares por sensibilizadas por pontos quânticos e as células solares sensibilizadas por corante (CSSC), foco deste trabalho [3].

Descobertas em 1991 por Gratzel, baseiam-se no uso de um semicondutor de elevada porosidade, sendo nele

Anais do XI. International Sodebras Congress

#### II. METODOLOGIA

O fotoanodo foi produzido com TiO<sub>2</sub> depositado via *Doctor Blading* em FTO (óxido de estanho dopado com flúor) e calcinadas a 450°C [7]. As soluções do corante foram produzidas sob solução etanoica acidificada em ácido clorídrico (pH=1,2) e ácido cítrico (pH=5,3) da batata doce rosa (*Ipomoea Batata*). Para a preparação do fotoanodo, a placa de TiO<sub>2</sub> foi mergulhada na solução do corante, por 24 horas para garantir uma perfeita adsorção das espécies ativas na superfície do óxido, como mostra a Figura 1 [8].



## PRODUÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR DE BAIXO CUSTO UTILIZANDO A *Garcinia mangostana*

### LOW COST SOLAR CELL PRODUCTION USING THE *Garcinia mangostana*

JULIANO P. AYOUB<sup>1</sup>; GIDEÃO T. TRACTZ<sup>1</sup>; MARCEL R. N. DE OLIVEIRA<sup>1</sup>;  
 FABRÍCIO H. DE FREITAS<sup>2</sup>; DANIEL L. FERNANDES<sup>3</sup>; JULIANA A. C. S. FERNANDES<sup>3</sup>;  
 PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>

1 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE; 2 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ;  
 3 – UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

juliannopa@hotmail.com; gide.tractz@hotmail.com; eng.mdeoliveira@gmail.com; brizola26@hotmail.com;  
 daniel@bieival.com.br; ju-acs@hotmail.com; prpredruiguas@gmail.com

**Resumo** – Das classes de sistemas fotovoltaicos pesquisados, as de terceira geração apresentam alternativas promissoras de utilização, como baixo custo e boa eficiência. É possível realizar a aplicação de corantes naturais naturais, devido a capacidade de absorção no espectro eletromagnético. Este trabalho tem como objetivo realizar a extração e a aplicação de uma célula solar de  $\text{TiO}_2$  com corante natural extraído da *Garcinia mangostana*, caracterizando-o eletroquimicamente. O dispositivo foi montado em formato sanduíche de ânodo de  $\text{TiO}_2$ -corante com o cátodo (eletrodo de referência). Como intermediador de carga foi utilizada a por redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . As técnicas empregadas foram: Espectroscopia na região UV-Vis, curvas J-E, potencial em circuito aberto em função do tempo e fotocronoamperometria. A célula solar produzida foi fotossensível, com absorção máxima da região de 330 nm e um  $\eta = 0,461\%$ ,  $V_{oc} = 0,524\text{ V}$ ,  $J_{sc} = 0,882\text{ mA cm}^{-2}$  e  $FF = 0,620$  como parâmetros fotoeletroquímicos.

**Palavras-chave:** Mangostão. DSSC. Sustentabilidade.

**Abstract** – Among the photovoltaic systems searched, the third generation show promising alternatives of use, at low production cost and significant efficiency. It is possible to apply natural dyes in these devices, due the absorption capability in solar spectra. This work aims to accomplish a natural dye extraction and an electrochemical characterization of a low cost solar cell, using *Garcinia mangostana* as natural product. The device was assembled in sandwich format of anode ( $\text{TiO}_2$ -dye) and cathode (reference).  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  was used as a redox couple. The techniques employed were: UV-Vis spectra; Open circuit potential, photocronoamperometric curves and J-V curves. The system produced was photosensitive, with a maximum of absorption in 330 nm and  $\eta = 0,461\%$ ,  $V_{oc} = 0,524\text{ V}$ ,  $J_{sc} = 0,882\text{ mA cm}^{-2}$  e  $FF = 0,620$  as photoelectrochemical parameters.

**Keywords:** Mangosteen. DSSC. Sustainability.

#### 1. INTRODUÇÃO

Células solares são dispositivos promissores para suprir a demanda energética, fazendo uso de metodologias limpas de energia.

Atualmente no mercado, três são as classes de sistemas fotovoltaicos sendo produzidos e desenvolvidos (VICOMAR, 2019):

- Células de primeira geração (silício monocristalino e policristalino)
- Células de segunda geração (filmes finos e silício amorfo)
- Células de terceira geração (células sensibilizadas por corante, orgânicas, sensibilizadas por pontos quânticos e células de perovskitas).

Os sistemas de terceira geração vem apresentando grande foco de estudo, devido a possibilidade de extrapolar o limite termodinâmico de ~30% de eficiência em conversão de energia, relatado por Shockley e Queisser (SHOCKLEY, QUEISSER, 1961; SONAI *et al.*, 2015).

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC), por necessarem da presença de um corante, como o nome já infirma, propiciam uma extensa gama de aplicação de materiais, com as mais diversas características. Na literatura há relatos da aplicação de fitossensibilizadores derivados de rutênio (DIAS *et al.*, 2018), com moléculas orgânicas derivadas do enxofre (LARSSON *et al.*, 2019), e com corantes naturais (TRACTZ *et al.*, 2018).

Os produtos naturais, por apresentarem moléculas com grupos benzênicos, e grupos coordenantes como, COOH e OH, podem ser aplicados em CSSC, pois apresentam uma faixa de absorção no região do visível e as "ancoras" facilmente na superfície do óxido semicondutor, promovendo uma célula com excelente extração de carga e eficiente em conversão de energia solar para energia elétrica (HAGFELDT *et al.*, 2010; TRACTZ *et al.*, 2019).

Este trabalho tem como objetivo, realizar a avaliação de uma célula solar de terceira geração, produzida com  $\text{TiO}_2$  como óxido semicondutor e corante extraído do mangostão, cientificamente conhecido como *Garcinia mangostana*.

#### II. MÉTODOS

Para extração do corante, foram adicionados 10 g da casca do mangostão (*Garcinia mangostana*) em 70 ml de etanol acidificado com ácido cítrico (3% em m) a 5°C por 24 horas, vide Figura 1. O ânodo do sistema foi preparado pela deposição da pasta de  $\text{TiO}_2$  anóxido comercial, com o corante adsorvido na superfície (TRACTZ *et al.*, 2018).

## ARTIGO 5- QUALIS B3 INTERDISCIPLINAR



Revista SODEBRAS – Volume 14  
Nº 168 – DEZEMBRO/ 2019

UMA ABORDAGEM NA APLICAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS EM  
SISTEMAS FOTOVOLTAICOS: O USO DA *Musa paradisiaca*

AN APPROACH IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS WITH NATURAL PRODUCTS:  
THE USE OF *Musa paradisiaca*

JULIANO P. AYOUB<sup>1</sup>; GIDEÁ T. TRACTZ<sup>2</sup>; MARCEL R. N. DE OLIVEIRA<sup>3</sup>; FABRÍCIO H. DE FREITAS<sup>2</sup>;  
DANIEL L. FERNANDES<sup>1</sup>; JULIANA A. C. S. FERNANDES<sup>1</sup>; PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>

1 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE; 2 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ;  
3 – UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

Julianopa@hotmail.com; gideatractz@hotmail.com; eng.mdeoliveira@gmail.com; brtracia26@hotmail.com;  
daniel@biovital.com.br; lu-acs@hotmail.com; pprrodrigues@gmail.com

**Resumo** – Células solares têm apresentando grande demanda frente as metodologias de conversão energética utilizadas hoje, devido a boa eficiência e por serem fontes alternativas ao uso dos combustíveis fósseis. O uso de produtos naturais nesse sistema é possível, devido a presença de moléculas capazes de absorverem energia no espectro eletromagnético. Este trabalho tem como objetivo abordar e realizar a aplicação de corante natural extraído da casca de banana (*Musa paradisiaca*) em células solares de  $\text{TiO}_2$ . Para isso os sistemas foram montados em formato sanduíche com  $\text{ITO}$  como perfluorometilado redez e platina como contra eletrodo. As técnicas empregadas foram: Espectroscopia na Região UV-VIS, potencial de circuito aberto em função de tempo, fotocorrensoanagem e curvas J-V. A célula solar produzida apresentou uma absorção na região máxima de 670 nm, foi fotocorrensoativa, e apresentou como parâmetros fotocorrensoativos  $\eta = 0,22\%$ ,  $E_{oc} = 0,54\text{ V}$ ,  $j_{sc} = 0,52\text{ mA cm}^{-2}$  e  $FF = 0,50$ .

**Palavras-chave:** Sustentabilidade. Produtos Naturais. Metodologias Alternativas.

**Abstract** – Solar cells have presented a significant importance when compared to others energy methodologies, due good efficiency and to be an alternative material to fossil fuel application. Using natural products is possible, because it present molecules which are able to absorb in a broad range of solar spectra. This work aims to realize an application with a literature approach of natural dye in  $\text{TiO}_2$  solar cells, and an application of from *Musa paradisiaca* extracted dye. The solar cells were assembled in sandwich format, with  $\text{ITO}$  as perfluoromethylated network and platinum as counter electrode. The techniques performed were: UV-VIS Spectra; Open circuit potential, photocurrent measurement curves and J-V curves. The produced solar cell, presented an maximum of absorption in 670 nm, was photocurrentive and presented  $\eta = 0,22\%$ ,  $E_{oc} = 0,54\text{ V}$ ,  $j_{sc} = 0,52\text{ mA cm}^{-2}$  e  $FF = 0,50$  as photovoltaic parameters.

**Keywords:** Sustainability. Natural Products. Alternative Methodologies.

## I. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental atingiu hoje patamares elevadíssimos. Fato este que mostra a real necessidade da pesquisa e desenvolvimento de novas metodologias alternativas para conversão de energia menos poluentes. Uma destas, é a célula solar (AL-ALWANI *et al.*, 2016).

Células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são produzidas pela utilização de um óxido semicondutor nanocristalino e um corante com absorção na região do espectro eletromagnético (TRACTZ *et al.*, 2019).

O corante mais empregado hoje em células solares sensibilizadas por corante é o corante Di- tetrabutylamônio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio (II) conhecido comercialmente como N719, um organometálico contendo rutênio e, que apresenta grupos coordenantes que se ancoram facilmente na superfície do óxido semicondutor e promovem o transporte de cargas para o óxido com êxito (HAGFELDT *et al.*, 2010).

Devido o elevado custo do N719, ocorre a aplicação de produtos naturais nesses sistemas, que são menos eficientes quando comparados aos derivados de rutênio, no entanto, devido ao custo, podem tornar a comercialização destes sistemas em larga escala, viável (PATROCÍNIO; MURAKAMI IHA, 2010).

A presença de metabólitos secundários, como amocianinas, clorofila e taninos, que são compostos que apresentam na sua estrutura grupos OH, COOH, propicia essa absorção na faixa de 400 a 600 nm, característico da região visível (KUMARA *et al.*, 2013). Como o material mais utilizado em CSSC apresenta absorção máxima na região de 400 nm, a junção da interface  $\text{TiO}_2$ +corante amplia a absorção do espectro, conduzindo a uma célula eficiente em conversão de energia.

Kabir e colaboradores demonstraram a aplicação do espirafre em CSSC, obtendo uma eficiência próxima 0,4 % (KABER; SAKIB; MATIN, 2019). Godibo e colaboradores estudam a aplicação da Beponia nesses sistemas, alcançando uma eficiência máxima de energia de 0,24 % (GODIBO; ANSHEBO; ANSHEBO, 2015).

Este trabalho tem como objetivo aplicar uma planta alimentícia não convencional, conhecida como, "casca da banana" cientificamente chamada de subproduto da *Musa paradisiaca* e verificar sua capacidade de conversão solar em elétrica.

## II. MÉTODOS

Para extração do corante, foram adicionados 10 g da casca do coração da banana (subproduto da *Musa*



## INFLUÊNCIA DA PERMEABILIDADE DO ELETRÓLITO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS COM CORANTE DA *Myrciaria cauliflora*

### INFLUENCE OF ELECTROLYTE PERMEABILITY IN SOLAR CELLS WITH DYE EXTRACTED FROM *Myrciaria cauliflora*

JULIANO P. AYOUB<sup>1</sup>; GIDEÃO T. TRACTZ<sup>1</sup>; MARCEL R. N. DE OLIVEIRA<sup>1</sup>; FABRÍCIO H. DE FREITAS<sup>2</sup>; DANIEL L. FERNANDES<sup>1</sup>; JULIANA A. C. S. FERNANDES<sup>1</sup>; PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>  
 1 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE; 2 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ;  
 3 – UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

julianoa@hoi.com.br; gide@tractz@hoi.com.br; eng.mdeoliveira@gmail.com; brtolo16@hoi.com.br; daniel@hoi.com.br; ju-acs@hoi.com.br; ppprodruigues@gmail.com

**Resumo** – Corantes naturais vem se mostrando materiais promissores para células solares, devido ao baixo custo e simples método de extração. Neste trabalho foi investigado os parâmetros eletroquímicos, durante 144 horas (6 dias) da célula de TiO<sub>2</sub> com corante extraído da *Myrciaria Cauliflora* em solução eletrolítica acidificada, em células solares sensibilizadas por corante (CSSC). As células solares foram montadas em formato sandwich com  $\text{I}^0/\text{I}^+$  como par intermediador redox e platina como contra eletrodo. As técnicas empregadas foram: Espectroscopia na Região UV-VIS, curvas  $j$ - $E$  e extração de carga ( $Q$ ). A célula solar produzida apresentou após 144 horas melhora na permeabilidade, e parâmetros fotoeletroquímicos, com  $\eta = 0,166\%$ ,  $V_{oc} = 0,507\text{ V}$ ,  $FF=0,559$ ,  $j_{sc} = 0,716\text{ mA cm}^{-2}$ , e carga extraída de  $110\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ .

**Keywords:** Célula de Granel. Sustentabilidade. Energias Renováveis.

**Abstract** - Natural dyes have been shown to be promising materials to solar dyes due mainly to their low cost and simple extraction methods. In this work, we investigated the electrochemical properties during 144 hours (6 days) of the TiO<sub>2</sub> solar cell with extracted *Myrciaria Cauliflora* in acidified electrolyte solution in dye-sensitized solar cells (DSSCs). The solar cells were assembled in sandwich format, with  $\text{I}^0/\text{I}^+$  couple as redox intermediate and platinum as counter electrode. The techniques employed were: UV-Vis Spectroscopy,  $j$ - $E$  Curves, and Charge Extraction (CE). The cell produced after 144 hours presented a better permeability of electrolyte in TiO<sub>2</sub> nanopores, and showed the best efficiency,  $\eta = 0.166\%$ , with  $V_{oc} = 0.507\text{ V}$ ,  $FF=0.559$ ,  $j_{sc} = 0.716\text{ mA cm}^{-2}$ , and charge extracted of  $110\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ .

**Keywords:** Granel Cells. Sustainability. Renewable Energy.

#### 1. INTRODUÇÃO

A alta demanda energética mundial conduz ao desenvolvimento de novas metodologias de conversão energética. Uma das soluções promissoras para tal, são as células fotovoltaicas, que fazem uso da energia solar.

Entre os dispositivos solares produzidos e desenvolvidos hoje, as células solares sensibilizadas por corante (CSSC) vêm tendo ênfase frente aos demais sistemas, devido ao baixo custo de produção e elevada estabilidade fotoeletroquímica.

O principal material utilizado em CSSC é o TiO<sub>2</sub> nanocristalino, que apresenta uma série de propriedades positivas para ser aplicado em dispositivos de terceira geração, como “*good*” adequado, estabilidade química e termodinâmica, alto comprimento de formação de éxcitons, etc.

A utilização de corantes se faz necessário em CSSC para estender a faixa de absorção do material. Por isso, diferentes fotosensibilizadores vem sendo aplicados e estudados, tais quais corantes com base em rutênio e corantes extraídos de produtos naturais. Antocianinas apresentam a capacidade de absorção na região visível do espectro eletromagnético. Podem ser extraídas por uma gama de materiais por metodologias simples e de custo reduzido (KUMARA *et al.*).

Quando a luz solar incide no sistema, elétrons do corante são ejetados para a banda de condução do óxido semicondutor, que percorrem um circuito externo até encontrarem o contra eletrodo. A injeção das cargas é realizada por um eletrólito, usualmente aplicado a por  $\text{I}^0/\text{I}^+$ .

A solução eletrolítica desempenha papel fundamental, no sistema e o entendimento do seu funcionamento é fundamental para o desenvolvimento do estudo de sistemas fotovoltaicos.

Este trabalho tem como objetivo estudar a permeabilidade do eletrólito  $\text{I}^0/\text{I}^+$  em células de TiO<sub>2</sub> com corante extraído da *Myrciaria Cauliflora*.

#### II. PROCEDIMENTOS

Para extração do corante, foram adicionados 6,25 g da casca da jaboticaba (*Myrciaria Cauliflora*) em 70 ml de etanol acidificado com ácido clorídrico (3%am/m) a 5°C por 24 horas (KUMARA *et al.*; GHAN *et al.*). O ânodo do sistema foi preparado com 3g de TiO<sub>2</sub> anatase <25nm, acetil acetona, polietileno glicol, trion X e água deionizada (DIAS *et al.*).

A pasta foi depositada via *Doctor Blading* em vidro FTO. O filme produzido foi sinterizado a 450 °C por 30 minutos (VILORETTI *et al.*). O corante foi impregnado no óxido pela imersão do ânodo na solução fotosensibilizadora por 24 horas (AYOUB *et al.*2018; TRACTZ *et al.*).



## CÉLULA SOLAR PRODUZIDA COM CORANTE EXTRAÍDO DA *CAPSICUM ANNUM*

### PRODUCTION SOLAR CELL WITH DYE EXTRACTED FROM *CAPSICUM ANNUM*

JULIANO PIZZANO AYOUB<sup>1</sup>; GIDEA T. TRACTZ<sup>2</sup>; EVERSON P. BANCZEK<sup>1</sup>; LUANA E. N. KORÓCSOKI<sup>1</sup>; PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>

1 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE

*julianopaz@hotmail.com; gide.tractz@hotmail.com;  
 edopradobanczek@yahoo.com.br; luanaatstcha@yahoo.com.br; prpdriguez@gmail.com*

**Resumo** – O uso de efeito fotovoltaico para conversão de energia solar em elétrica é uma alternativa para diminuir a emissão de gases poluentes. As células solares sensibilizadas por corante (CISC) utilizam um dióxido de titânio, e um fotocorante, que absorve energia e gera elétrons, formando corrente elétrica. Este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar uma célula solar de  $\text{TiO}_2$  sensibilizada com o corante extraído da pimenta. As técnicas de caracterização empregadas foram a Espectroscopia no UV-VIS, medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo ( $E_{oc}$ ), medidas de fotocorrente-parâmetro ( $I_{sc}$ ) e curvas de densidade de corrente em função do potencial ( $I-V$ ).

**Palavras-chave:** Sustentabilidade, Energia Renovável, Células de Granel.

**Abstract** – The use of photovoltaic solar energy for solar energy conversion is an alternative to reduce the emission of polluting gases. The Dye Sensitized Solar Cell, a methodology that has been studied, uses a semiconductor oxide and a photosensitizer, which absorb energy and generate electrons, create electric current extracted from pigments. The characterization techniques used are: UV-VIS spectroscopy, measurements of open circuit potential as a function of time ( $E_{oc}$ ), photocurrent-parameter measurements ( $I_{sc}$ ) and curves of current density as a function of potential ( $I-V$ ).

**Keywords:** Sustainability, Renewable energy, Gravel cells.

#### 1. INTRODUÇÃO

As reservas mundiais de combustíveis fósseis, não acompanham a crescente demanda mundial, além desse tipo de energia estar associado a problemas ambientais (COSTA, 2011).

Novas alternativas energéticas vem sendo estudadas, entre elas a energia solar (PAURUSSULO, 2013). As células solares, através do efeito fotovoltaico, são capazes de transformar energia solar em corrente elétrica, entre várias classes de dispositivos que vem sendo desenvolvidas, tem-se as CISC, células solares sensibilizadas por corante (GRATZEL, 2001)

Na produção de uma CISC o corante, que atua como fotocorante sensibilizador é impregnado na superfície de um óxido semicondutor. A corrente elétrica é gerada, quando há

incidência de luz solar no dispositivo, permitindo que elétrons do corante sejam ejetados para uma banda de maior energia, e posteriormente à banda de condução do semicondutor (GRATZEL,2003)

Os corantes mais utilizados nesses sistemas, possuem elevado custo, tornando atrativa a pesquisa por novos fotocorantes naturais, como os corantes extraídos de produtos naturais (PATROCENJO,2010)

Nos corantes naturais, os principais compostos responsáveis pela transferência de carga, são, antocianina, betalaina, clorofila, e carotenóides, esse último, encontrado em produtos como, cenoura, tomate e pimenta. (GÓMEZ-ORTIZ et al., 2010; HERNANDEZ-MARTINEZ et al., 2011; KURZ et al.,2008.)

Este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar eletroquimicamente a célula solar de  $\text{TiO}_2$  com corante extraído da pimenta.

#### II. METODOLOGIA

Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi utilizado na preparação do fotoânodo, depositado via Doctor Blading em um substrato condutor FTO (óxido de estanho dopado com flúor) calcinadas a 450°C durante 30 minutos. (TRACTZ et al.,2018)

A solução do corante foi extraído de 10 gramas de pimenta em 60mL de etanol 70% e o tempo de impregnação utilizado foi de 24 horas garantindo a adsorção do corante no óxido. (TRACTZ et al.,2018). Como contra eletrodo foi utilizada a platina eletrodepositada sobre o FTO e a o par redox  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  como intermediador de carga. (GRATZEL,2003)

A célula foi montada em formato sanduíche com anodo e catodo com área de 0,2 cm<sup>2</sup>, unidos pela presença do eletrólito, como mostra a Figura 1.



## INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DO CORANTE N719 EM CÉLULAS SOLARES DE $TiO_2$ , UMA ANÁLISE ELETROQUÍMICA

### N719 DYE PREPARATION INFLUENCE IN $TiO_2$ SOLAR CELLS: AN ELECTROCHEMICAL ANALYSE

JULIANO P. AYOUB<sup>1</sup>; GIDEA T. TRACTZ<sup>2</sup>; EVERSON P. BANCZEK<sup>3</sup>; PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE

*juliannopa@hotmail.com; gide.tractz@hotmail.com; edegradobanczek@uaco.com.br; prrodrigues@gmail.com*

**Resumo** – Devido ao crescimento populacional e a necessidade de demanda energética, as células solares são dispositivos promissoras para suprir esta demanda. Dentro estas sistemas, as sensibilizadas por corante (CSC) apresentam baixo custo de produção e boa eficiência em conversão de energia. A escolha da solução para preparação do corante é de suma importância para garantir uma funcionalidade de elétrons eficiente. Este trabalho tem como objetivo analisar eletroquimicamente uma CSC de  $TiO_2$ , com corante N719 em etanol e *tert*-butanol/acetona. As técnicas utilizadas foram: fotocronoamperometria, curvas j-V, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada e extração de carga. Os resultados mostram que a célula com *tert*-butanol/acetona apresenta melhores parâmetros fotoeletrolíticos com  $E_{oc} = 0,825$  V;  $j = 6,97$  mA  $cm^{-2}$ ;  $FF = 0,639$ ;  $\eta = 2,79\%$  e  $Q = 944$   $\mu C$   $cm^{-2}$ . No entanto com menor tempo de recombinção e maior tempo de coleta que a etanol com N719 como solução de corante ( $T_c = 53,02$  ms e  $T_r = 0,103$  s).

**Palavras-chave:** eletroquímica, IMPS, Espectroscopia de impedância eletroquímica, célula de graxo.

**Abstract** – Due to population growth and the need for energy demand, solar cells are promising devices to meet this demand. In these systems, dye sensitized solar cells (DSSC), present low cost production and good photoconversion energy efficiency. Choosing the solution to dye preparation is essential to efficiency electron injection. This work aims to produce a  $TiO_2$  solar cell using ethanol and *tert*-butanol/acetone as solvent in N719 dye. The techniques used were: Photocurrentamperometry, curves j-V, electrochemical impedance spectroscopy, intensity modulated photocurrent spectroscopy and charge extraction. The results show *tert*-butanol/acetone dye presented better photoelectric parameters with  $E_{oc} = 0,825$  V;  $j = 6,97$  mA  $cm^{-2}$ ;  $FF = 0,639$ ;  $\eta = 2,79\%$  and  $Q = 944$   $\mu C$   $cm^{-2}$ . However, with low recombination time and higher collection time than ethanol as dye N719 solution ( $T_c = 53,02$  ms e  $T_r = 0,103$  s).

**Keywords:** electrochemistry, IMPS, Electrochemical impedance spectroscopy, graxo cell.

#### 1. INTRODUÇÃO

A alta demanda energética mundial, oriunda do crescimento populacional conduz a pesquisa e o desenvolvimento de novas metodologias de conversão energética. Atrelado aos problemas ambientais, rotas

alternativas e sustentáveis são bastante promissoras para suprir o consumo de energia e entre essas, pode-se citar as células fotovoltaicas (Soni et al., 2015).

A célula solar ou fotovoltaica é o dispositivo capaz de converter energia solar em energia elétrica, devido ao efeito fotovoltaico. Dentro as classes de sistemas solares desenvolvidos e comercializados, os de terceira geração vêm apresentando grande foco de estudo, devido a boa eficiência e baixo custo de produção (Vitorci et al., 2017).

As células solares sensibilizadas por corante (CSC) são sistemas produzidos pela junção de um óxido semicondutor e um corante fotosensível. Quando a luz solar incide no sistema, elétrons do corante são excitados para a banda de condução do óxido semicondutor, que por sua vez percorrem o circuito externo, até encontrarem o contra eletrodo (Tractz et al., 2019). O corante oxidado é reduzido pelo uso de um eletrólito, propiciando assim um fluxo de injeção e consequentemente a formação de uma corrente elétrica (Alwani et al., 2016).

Os corantes mais utilizados são sintéticos, em grande parte baseados em rutênio, que formam moléculas de alto coeficiente de extinção molar e alta capacidade de ancoragem na superfície do óxido semicondutor. O corante (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio (II), comercializado como N719 foi primeiramente utilizado por Grätzel e ainda apresenta destaque devido a sua alta performance fotoeletroquímica (Grätzel 2001) (Tractz et al., 2018).

Soluções desses organometálicos para posterior impregnação ao óxido semicondutor necessitam ser estudadas, pois influenciam nas propriedades dos mesmos e consequentemente na eficiência/propropriedades dos sistemas solares. Esse trabalho tem como objetivo verificar as propriedades de células solares de  $TiO_2$  produzidas pela metodologia Pechini, em soluções de corante preparadas com etanol 99,5 % e mistura 50:50 (v/v) *tert*-butanol/acetona.

#### II. PROCEDIMENTOS

$TiO_2$  foi produzido pela metodologia Pechini, utilizando isopropóxido de titânio, ácido nítrico e etileno glicol, como demonstrado por Ribeiro e colaboradores, na proporção 2:1 ácido nítrico: cátion metálico (Ribeiro et al.,



## Artigo

## Comparative Study of Curcuma Longa and Beta Extracted Dye Applied on Dye Sensitized Solar Cells

Ayoub, J. P.; Tractz, G. T.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; Rodrigues, P. R. P.\*

Rev. Virtual Quím., 2019, 11 (6), 1908-1919. Data de publicação na Web: 2 de janeiro de 2020

<http://rvq.sbq.org.br>

### Estudo Comparativo Corante Extraído de Curcuma Longa e Beta Aplicado em Células Solares Sensibilizadas por Corantes

**Resumo:** As células solares sensibilizadas por corante (DSSC) mostraram vantagens, como um método alternativo para reduzir a emissão de gases poluentes e baixos custos de produção. Alguns corantes naturais podem ser aplicados em DSSC, uma vez que possuem moléculas fotossensíveis, como flavonóides e terpenos, presentes na composição cromofórica e nos grupos auxocromos. Esses grupos podem absorver energia do sol gerando células com diferentes parâmetros, devido à estrutura química da molécula. O objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar células solares de  $\text{TiO}_2$ , com corantes naturais extraídos de Curcuma Longa e Beta, verificando quais apresentam melhores parâmetros fotoquímicos. As técnicas de caracterização empregadas foram: Espectroscopia UV - VIS, Potencial Circuito Aberto em função do tempo (Voc), Fotocronoamperometria (j - t), Curvas de densidade de corrente em função do potencial (j - V) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os resultados indicaram que a célula produzida com Curcuma Longa é menos resistente ao fluxo de corrente e com maior revestimento sob a superfície do  $\text{TiO}_2$ , com parâmetros fotovoltaicos de  $j = 0,860 \text{ mA cm}^{-2}$ ; Voc = 0,535 V; FF = 0,560 e  $\eta = 0,260 \%$ .

**Palavras-chave:** Antocianina; célula de Gratzel; energia renovável; corante natural.

### Abstract

Dye sensitized solar cells (DSSC) has shown advantages, as an alternative method to reduce the emission of polluting gases, and low production costs. Some natural dyes can be applied in DSSC, since they have photosensitive molecules, as flavonoids and terpenes that present in the composition chromophoric and auxochrome groups. These groups might absorb energy from the sun generating cells with different parameters, due to the chemical structure of the molecule. The aim of this paper is produce and characterize solar cells of  $\text{TiO}_2$ , with natural dyes extracted from Curcuma Longa and Beta, verifying which present better photochemical parameters. The characterization techniques employed were: UV - VIS Spectroscopy, Open Circuit Potential as a function of time (Voc), Photocronoamperometry (j-t), Current density curves as a function of potential (j-V) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results indicated that the cell produced with Curcuma Longa is less resistive to current flow and with higher coating under the surface of  $\text{TiO}_2$ , with photovoltaic parameters of  $j = 0.860 \text{ mA cm}^{-2}$ ; Voc = 0.535 V; FF = 0.560 and  $\eta = 0.260 \%$ .

**Keywords:** Anthocyanin; Gratzel cell; renewable energy; natural dyes

\* Universidade Estadual do Centro Oeste, Programa de pós-graduação em Bioenergia, Rua Simeão Camargo Varela de Sá 3, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

✉ [prrodrigues@gmail.com](mailto:prrodrigues@gmail.com)

DOI: [10.21577/1984-6835.20190133](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190133)